PİROLİZ YÖNTEMİYLE FISTIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNÜZERİNE NAFTALİNİN ADSORPSİYONU

Ayşenur CUMURCU

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Gülşad USLU

MAYIS-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YÖNTEMİYLE FISTIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNÜZERİNE NAFTALİNİN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur CUMURCU

(091112108)

Anabilim Dalı:Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Teknolojisi

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Gülşad USLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

MAYIS-2013

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROLİZ YÖNTEMİYLE FISTIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNÜZERİNE NAFTALİNİN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur CUMURCU

(091112108)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.05.2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 19.04.2013

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr.Gülşad USLU

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

Yrd. Doç. Dr. Özge KAYA HANAY

MAYIS-2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU'ya:

Çalışmalarımın yürütülmesinde bana her türlü imkanı sağlayan Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ve değerli öğretim üyelerine;

Benim bugünlere gelmemde emek sarf eden kıymetli aileme teşekkür ederim.

Ayşenur CUMURCU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **i**

İÇİNDEKİLER ..... **ii**

ÖZET ..... **v**

ABSTRACT ..... **vii**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **viii**

TABLOLAR LİSTESİ ..... **x**

SEMBOLLER LİSTESİ ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1. PAH'ların Genel Özellikleri 3

2.1.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5

2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Kullanım Alanları 6

2.2.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Dağılımı 7

2.3. Naftalin 9

2.3.1. Naftalinin Kullanım Alanları 10

2.3.2. Naftalinin Absorbsiyonu ve Dağılımı 10

2.3.3. Naftalinin Eliminasyonu 11

2.3.4.1. Akut Toksisite 12

2.3.4.2. Kronik Toksisite 13

2.3.4.3. Karsinojenik Etkileri 13

2.3.5. Naftalinin Canlılar Üzerine Etkileri 13

2.3.6. PAH'ların Tayininde Kullanılan Yöntemler 14

2.4. Adsorpsiyon 15

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri 19

2.4.1.1. Değişim Adsorpsiyonu 19

2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon 19

2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon 20

2.4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon) 21
2.4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 22
2.4.2.1. Yüzey Alanı 22
2.4.2.2. Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri 23
2.4.2.3. pH 23
2.4.2.4. Sıcaklık 24
2.4.2.5. Adsorbentin Yapısı ve Parçacık Boyutu 24
2.4.2.6. Yabancı Çözünenlerin Etkisi 24
2.4.2.7. Karıştırma Hızı 25
2.4.2.8. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Büyüklüğü 25
2.4.2.9. Temas Süresi 26
2.4.3. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması 26
2.4.3.1. Adsorpsiyon Hızı 26
2.4.3.2. Adsorpsiyon Verimi 27
2.4.3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması 27
2.4.3.3.1. Langmuir Adsorpiyon İzotermi 29
2.4.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 30
2.4.3.3.3. Temkin İzotermi 31
2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği 32
2.4.4.1. Pseudo I. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi 34
2.4.4.2. Pseudo II. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi 35
2.4.5. Termodinamik Parametreler 36
2.5. Literatür Özeti 39
3. MATERYAL ve METOT 43
3.1. Naftalin Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması 44
3.2. Naftalin Analizi 44
3.4. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kapta Adsorpsiyon Çalışmaları 44
3.5. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları 46
3.6. Tepki Yüzey Metodu (RSM) 46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
4.1. Piroliz Ürününün Üretimi ve Karakterizasyonu 48

4.1.1. Fıstık Kabuğundan H_2SO_4 ileAktifleştirildikten Sonra Karbonizasyon Yöntemiyle500°C Sıcaklıkda Üretilen Piroliz Ürününün Nem, Kül, Uçucu Madde Miktarları ve Karbonizasyon Verimleri 48

4.1.2. FTIR Spektrumları 49

4.1.3. Fıstık Kabuğundan Üretilen Piroliz ÜrünününBET Yüzey Alanı, Por Özellikleri veOrtalama TaneBoyutu 51

4.2. H_2SO_4 ile Aktifleştirilerek 500^oC Sıcaklıkda PirolizleElde Edilen Piroliz ÜrünüyleAdsorpsiyon Çalışmaları 52

4.2.1. Naftalin Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH' ının Etkisi 54

4.2.2. Adsorbent Dozunun Etkisi 56

4.2.3. Sıcaklığın Naftalin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 58

4.2.3.1. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermleri 59

4.2.4. Termodinamik Parametreler 66

4.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği 67

4.2.5.1. Sınır Tabakası Difüzyon Modeli 70

4.2.5.2. Tanecik İçi Difüzyon Modeli 72

5. SONUÇ ve ÖNERİLER 79

KAYNAKLAR 84

EKLER 90

ÖZGEÇMİŞ 91

ÖZET

PİROLİZ YÖNTEMİYLE FISTIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNÜZERİNE NAFTALİNİN ADSORPSİYONU

Bu çalışmada kullanılan fıstık kabuğu Çevre Yüksek Mühendisi Evren ÇAKIROĞLU'ndan temin edilmiş olup naftalinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta başlangıç pH'ı, adsorbent dozu derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında optimum pH çalışmaları yapılmış olup naftalinin giderim veriminin pH ile nasıl değişmekte olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. İkinci aşamadaadsorbent derişimi 0,1 – 1,5g/L aralığında değişen dört farklı adsorbent dozu değerinde naftalinin giderim verimi incelenerek naftalin giderimin de adorbent dozunun etkisi tespit edilmiştir. Üçüncü aşamadabaşlangıç naftalin derişiminin15^{o}C–30^{o}C arasında değişen dört farklı sıcaklık değerinde adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri incelenmiş olup naftalin giderimi için optimum sıcaklık değeri tespit edilmiştir.Yapılan deneysel çalışmalara Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermleri uygulanmıştır.Bu izotermlere ait izoterm sabitleri hesaplanmıştır.Ayrıca Langmuir izoterm sabitlerinden faydalanılarak termodinamik parametreler (ΔH^{o}, ΔG^{o}, ΔS^{o}) hesaplanmış ve adsorpsiyon prosesi için sınır tabakası difüzyonu ve iç difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır.Adsorpsiyon işleminin uyumluluğu için RL değerleri belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında da Pseudo I. ve II. Mertebeden kinetik modeller uygulanarak prosesin hangi tür kinetik modele uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmaların sonunda istatistiksel analiz yapılmıştır. Bunun için RSM metodu olan Box-Behnken modeli uygulanmıştır. RSM'nin kısa sürede sonuç vermesi ve bazı çoklu düzey ve komplex analizlerinin optimizasyonunda başarıyla uygulanmaya elverişli bir yöntem olması çalışmalarımız esnasında yararlandığımız bir uygulama olmuştur. Box-Behnken metodunun en önemli özelliği kenarda kalan kısımları orta noktada ve yüzeyin merkezinde birleştiren bir metot olmasının yanında genel olarak Box-Behnken tasarımının her bir faktör için minimum, maksimum ve orta değerlerinin birleştirilmesiyle oluşturulabilmesinin yanında az sayıda data verileri kullanılarak model dizaynı uygulamaya elverişli olması da bu modelin seçiminde etkili olmuştur.

Yapmış olduğumuz bu istatistiki metotla en uygun başlangıç konsantrasyonu, pH, adsorbent dozu ve sıcaklık belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde ettiğimiz veriler de en uygun başlangıç konsantrasyonunun 20 mg/L, pH'ın 7,5, adsorbent dozunun 0,8 g/L ve sıcaklığın 22,5^{o}C'de olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon esnasında bulmuş olduğumuzoptimum değerlere uyum sağlaması adsorpsiyon prosesi deneylerin uniform olarak dizayınını sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Naftalin, PAH, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Adsorpsiyon İzotermleri, Termodinamik Parametreler, Kinetik Modeller, RSM

ABSTRACT

NAPHTHALENE ADSORPTION METHOD OF PEANUT PRODUCTS FROM PYROLYSIS BARK

Peanut shell is used in this study was obtained from environmentalcertificated engineer Evren ÇAKIROĞLU, naphthalene adsorption on activited carbon were examined as functions such as initial pH, adsorbent dosage and temperature in a stirred reactor.

In the experimental study, the first stage is made to determine first the naphthalene removal efficiency with pH optimum pH studies that tried to determine how changing. In the second stage, adsorbent concentration from 0.1 to 1,5 g / L was examined to determine the naphthalene removal efficiency.

The third stage the naphthalene adsorption capacities were investigated at ranging from 15^{o}C and 30^{o}C were investigated adsorption capacity value. All the work done for the Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm constants have been calculated and applied Langmuir isotherm constants for temperature test. At the same time utilizing the thermodynamic parameters (ΔH^{o},ΔG^{o}, ΔS^{o}) for the adsorption process is then calculated RL values of diffusion boundary layer. At the final stage of the study, the pseudo-order kinetic models I and II were applied to find the compatibility of process.

At the end of the experimental studystatistic alanalysiswas done. This method is RSM Box-Behnken model we have utilized this method which provided to short time and succesfull with applicationfor optimization of multiple level and complex analysis. From the RSM method the optimal conditions such as initial concentration, pH, adsorbent dosage and temperature were determined to be 20 mg/L, pH of 7,5, 0,8 mg/L 22,5^{o}C, respectively. The RSM was explained for the optimization of adsorption process through approval experiments.

Key Words: Napthalene, PAH, Adsorption, Active Carbon, Adsorption İsotherms, Thermodinamics Parameters, KineticModels, RSM.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. İki ve üç halkalı düşük mol kütleli PAH'lar 4

Şekil 2.2. Dört ve daha fazla halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar..... 4

Şekil2.3. Naftalinin Kimyasal Yapısı..... 9

Şekil 2.4. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu 17

Şekil 2.5. Adsorpsiyon Mekanizması..... 33

Şekil 4.1. Fıstık kabuğunun 500^{o}C'de H_2SO_4 ile karbonizasyonuyla üretilen piroliz ürünününFTIR spektrumları 50

Şekil 4.2. 30 mg/L başlangıç konsantrayonundaki naftalin çözeltisinin pH=7 ve 25^{o}C sıcaklıktaki konsantrasyonunun değişimi……. 52

Şekil4.3. Farklı başlangıç Naftalin konsantrasyonlarındaadsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği (pH=7; T= 25^{o}C; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm) 54

Şekil 4.4. Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü üzerinenaftalinin adsorpsiyonuna başlangıç pH' sının etkisi (X_n= 0,5 g/L; T= 25°C; KH= 150 rpm) 55

Şekil 4.5. Farklı adsorbent dozu miktarlarında, sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilenpiroliz ürünü üzerine naftalin adsorpsiyonunda, başlangıç naftalin derişiminin naftalin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (pH= 7.0; T=25^{o}C; KH= 150 rpm) 57

Şekil 4.6. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe naftalin adsorpsiyonunda, farkı sıcaklıklarda başlangıç naftalin derişiminin naftalin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (pH= 7.0; T=25^{o}C; X_o= 0,5 g/L; KH= 150 rpm) 58

Şekil 4.7. 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi (X_o=0.5 g/L; pH=7.0; KH=150 rpm) 60

Şekil 4.8. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi (pH=7.0; X_o=0,5 g/L; KH=150 rpm) 61

Şekil 4.9. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi (pH=7.0; X_o=0,5 g/L; KH=150 rpm) 64

Şekil 4.10. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonu için hesaplanan lnK değerlerinin sıcaklıkla değişimi 67

Şekil 4.11. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model (pH= 7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm) 68

Şekil 4.12. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model (pH=7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm). 69

Şekil 4.13. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Sınır Tabakası Difüzyonu (pH= 7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm) 71

Şekil 4.14. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik İçi Difüzyonu (pH= 7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm) 72

Şekil.4.15. Deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimi..... 74

Şekil.4.16. Sıcaklık, pH ve Adsorplanan Naftalinin Sabit konsantrasyon ve Adsorbent Dozundaki Birleşik Etkisi..... 75

Şekil.4.17. Sabit pH ve Adsorbent Dozunda Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunun Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi..... 75

Şekil.4.18. Sabit pH ve Başlangıç Naftalin Konsatrasyonunda Sıcaklık ve Adsorbent Dozunun Naftalin Adasorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.. 76

Şekil.4.19. Sabit pH ve Sıcaklıkta Başlangıç Konsantrasyonu ve Adsorbent DozununNaftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi..... 76

Şekil.4.20. Sabit Adsorbent Dozu ve Sıcaklıkta Başlangıç Konsantrasyonu ve pH'ın Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi..... 77

Şekil.4.21. Sait Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunda pH ve Adsorbent Dozunun Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi..... 78

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı PAH'ların sudaki çözünürlükleri 6

Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 21

Tablo 4.1. Üretilen piroliz ürününün ve hammaddesinin bazı özellikleri 49

Tablo 4.2. Selüloz hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlendiği FTIRspektrum dalga sayıları. 51

Tablo 4.3. Üretilen piroliz ürününün BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu.....51

Tablo 4.4. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe naftalin adsorpsiyonunda farklı pH'larda ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri (T= 25^{o}C;X_n= 0,5 g/L;KH= 150 rpm) 56

Tablo 4.5. Farklı adsorbent dozlarında ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri (pH= 7.0; T=25^{o}C; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm) 57

Tablo 4.6. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri (pH= 7.0; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm) 59

Tablo 4.7. Fıstık kabuğunun 500°C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.....60

Tablo 4.8. Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuğunun 500°C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.....62

Tablo4.9. Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuğunun 500°C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Temkin izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri 64

Tablo 4.10. RLdeğerleri ve izoterm tipleri.....65

Tablo 4.11. Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ilenaftalin adsorbsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için R_L uyumluluk hesaplamaları.....65

Tablo 4.12. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler 67

Tablo 4.13. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri 69

Tablo 4.14. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri 70

Tablo 4.15. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Sınır Tabakası Difüzyon Model Denklemi ve Sabitleri 71

Tablo 4.16. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik İçi Difüzyon Model Denklemi ve Sabitleri 73

SEMBOLLER LİSTESİ

%Ads : Adsorpsiyon verimi
C_{den} : Dengede adsorplanmadan kalan adsorplanan derişimi (mg/L)
C_o : Adsorplanan kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
DMK : Düşük mol kütlesi
K : Adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)
$k_{1, ads}$: Pseudo I. mertabaden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
$k_{2, ads}$: Pseudo II. mertabaden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk.)
K_f : Freundlich sabiti (mg/g)
KH : Karıştırma hızı kirletici miktarı (mg/g)
L : Litre
n : Adsorpsiyon derecesi
PAH : Poliaromatik hidrokarbon
q_{den} : Dengede birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbent birim ağırlığında adsorplanan miktarı
R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk.)
rpm : Devir/dk.
T : Sıcaklık (^oC, K)
t : Zaman (dk.)
X_o : Kuru ağırlık olarak çözeltideki adsorbent miktarı (g/L)
YMK : Yüksek mol kütlesi
ΔG^o : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^o : Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^o : Entropi değişimi (kJ/mol)
RL : Dağılma Sabiti
RSM : Response Surfaca Methodology

1. GİRİŞ

Doğal kaynaklarınınsanlar tarafından aşırı derecede kullanılması sonucunda doğal dengenin bozulması çok önemli çevre sorunlarını ortaya çıkarmıştır. Ekolojik, ekonomik, sosyolojik veya politik kökenli çevre sorunları hayati açıdan son derece önemlidir.

Su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Son zamanlarda ülkemizde kentlerin hem sayısının hem de nüfuslarının hızlı bir şekilde artış göstermesi, bu kentlerin su ihtiyaçlarının sadece kaynak ve yeraltı sularından karşılanması durumunu imkansız hale getirmekle beraber hızlı bir şekilde büyüyen bu kentlerin su ihtiyaçları, kaynak ve yeraltı sularının yanı sıra, büyük bir kısmı akarsu, baraj ve göllerden arıtma yapılarak temin edilmeye çalışılmaktadır (Özgüler, 1997).

Petrol ve türevleri olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) , petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tam yanmaması sonucu çevreye yayılanorganik kirleticilerdendir. PAH'lar doğada uzun süre kalmaları ve birikimleri sonucu, çevre kirliliğine sebep olurlar ve biyolojik dengeyi önemli ölçüde etkilerler. Kirletici özelliklerinden dolayı biyolojik dengeyi etkileyen polisiklik aromatik hidrokarbonlardan çevrenin temizlenmesi, çevre ve mikrobiyolojik denge bakımından oldukça önemlidir. PAH'lar, hidrofobik özelliklere sahip olduğundan suda çözünmeyip sadece dağılır ve süspanse olmuş partikülleriyle suyu sararlar. Su ortamlarında çökelmelerinin bir sonucu olarak göl, nehir, nehir ağzı ve okyanuslarda büyük PAH sedimentlerini oluştururlar. Deniz sedimentlerindeki PAH konsantrasyonları 100 ng/g'dan 100.000 ng/g sedimente kadar ulaşabilmektedir (Demir ve Demirbağ, 1998).

Naftalin, polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerisinde (PAH) suda en çok çözünen bileşiktir. Ayrıca naftalin iki zincirli aromatiklerin birleşmesinden oluşan aynı zamanda parçalanbilir bir PAH bileşiğidir.

PAH'lar biyolojik uygulamaylakolaylıkla giderilemeyen ve çoğu biyolojik proseslerde inhibe edenbileşiklerdir. Adsorpsiyon yöntemi naftalin gideriminde yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde, aktif karbon en çok kullanılan adsorbent olmasına karşın yüksek maliyetinden dolayı daha ucuz, kolay ve yaygın olarak temin edilebilen doğal maddelerin alternatif kullanımı son yıllarda yoğun araştırma konularını oluşturmaktadır.

Aktif karbon organik atıklardaki mevcut bazı bileşiklerle oluşturulabilinir. Ayrıca aktif karbon üzerine adsorpsiyon uygulamaları düşük enerjili proses gereksinimi, rejenerasyon

imkanı veya adsorbentlerin geniş kullanılabilirliği bakımından pek çok avantaj sağlar. Tüm bunlar aktif karbon üzerinde sıvı fazdan PAH'ların adsorpsiyonunda farklı bir uygulama alanı oluşturmuştur. Kapsamlı araştırmaların aksine aktif karbon uygulamaları çevresel iyileştirmede özellikle organik bileşikler ve metalik kirleticilerin adsorpsiyonu üzerinde uygulanmıştır. Şu ana kadar yapılan araştırmaların çoğu, PAH kirleticilerinin gaz fazı için olan çalışmalar iken sulu çözeltilerdeki araştırmalar çok az ilerleme kaydetmiştir (Ania ve diğ., 2007).

Bu çalışmada; tarımsal bir artık olan fıstık kabuğu aktifleştirilerek, endüstriyel atık sularda sıklıkla gözlenen naftalinin, elde edilen piroloz ürününe adsorpsiyon kinetiği kesikli sistemde incelenmiş, adsorpsiyon hız ve verimlilikleri karşılaştırılmış ve adsorpsiyon sabitleri saptanmıştır.

Naftalinin piroliz ürünü üzerine adsorpsiyonu başlangıç pH'sı, adsorbent derişimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiş, adsorpsiyon izotermlerinden faydalanılarak adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, pseudo I. ve II. mertebeden adsorpsiyon hız ifadelerine uygulanmış ve naftalinin fıstık kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için en uygun adsorpsiyon hız denklemi bulunmuş ve adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Son aşamada ise adsorpsiyon prosesi için entalpi, Gibbs serbest enerji ve entropi değişimi değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca sınır tabakası difüzyonu ve iç difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Bu çalışma FÜBAP tarafından 2008 no'lu münferit projenin bir bölümü şeklinde desteklenmiştir.

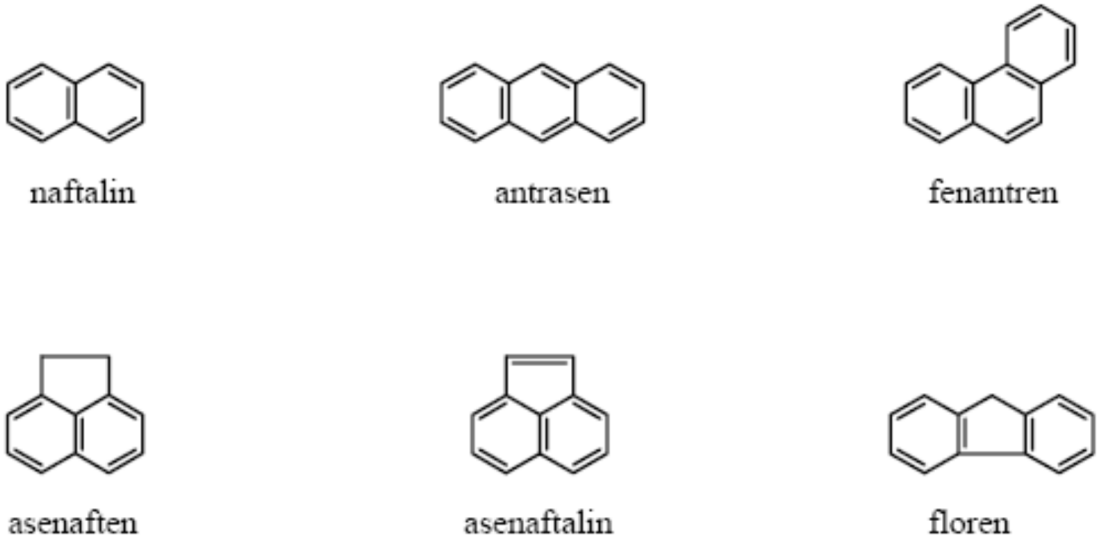
2. GENEL BİLGİLER

2.1.PAH'ların Genel Özellikleri

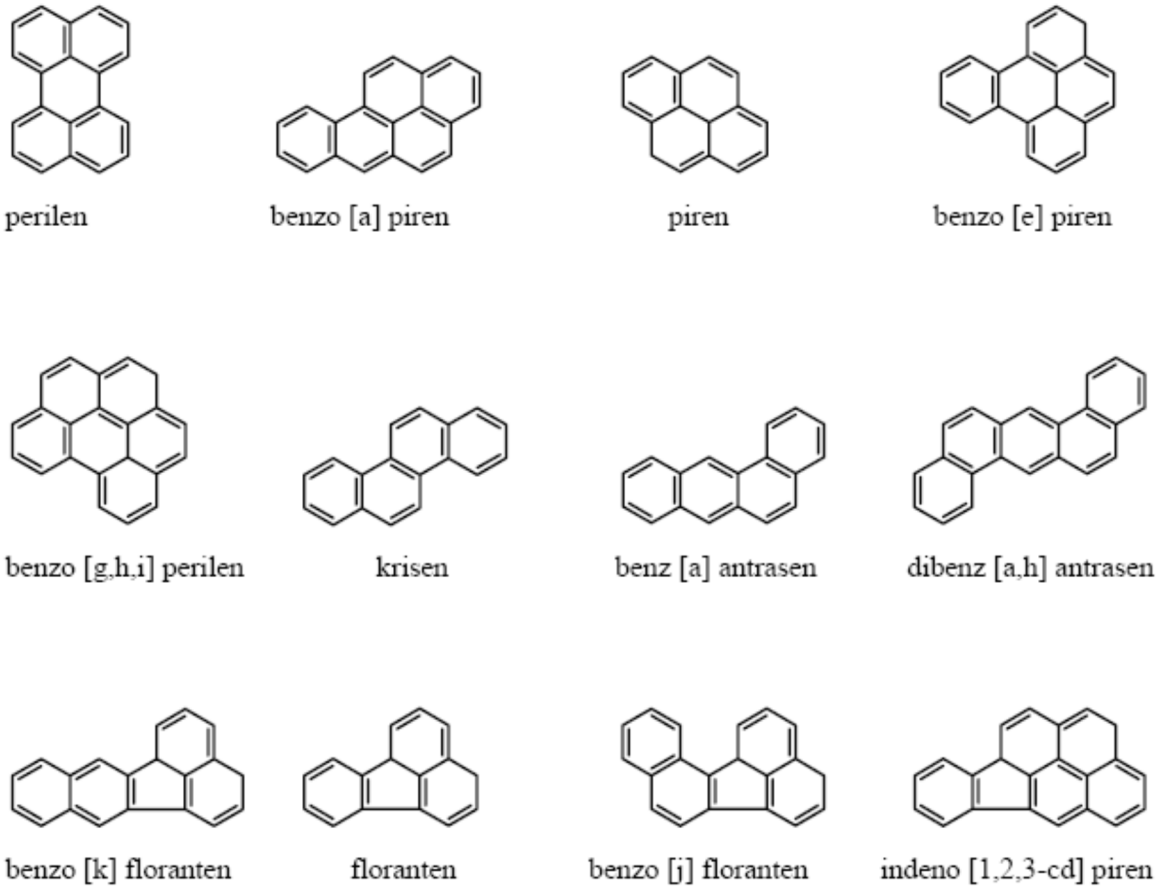
İki ya da daha fazla benzen halkasının birleşmesiyle meydana gelen bileşikler poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak adlandırılırlar. Bunlardan iki halkalı olanı naftalin, üç halkalı olanları antrasen, fenantren ve halka sayısı daha fazla olan poliaromatik hidrokarbonlar da kendilerine özgü adlarla ifade edilirler (İdeli, 2007). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) büyük ve çok halkalı aromatikhidrokarbonlar olup oldukça tehlikelidir. Çevresel anlamda bu kirletici maddeler, yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşur. Yılda 230.000 tondan daha fazla PAH'ınglobal çevreyi petrol, endüstriyel atıklar ve biyosentez ile kirlettiği tahmin edilmektedir. PAH'ların kirlettiği ilk çevresel ortamlar hava, su, toprak ve sedimentlerdir. Bu kirletici maddeler kanserojenik ve mutajenik etkisi olan kirleticiler sınıfında yer almaktadır (Yalaki, 2005). Atmosfer PAH' ların ana taşınma ve depolanma yeridir. Her ne kadar kuru yada yaş çökelme, foto oksidasyon ve maruz kaldıkları kimyasal tepkimeler ile atmosferde PAH'lar azalsa da bu kirleticiler kentsel olmayan bölgelere de taşınabilmektedir (Sivaslıgil, 2007). PAH'lar atmosfere ulaştıklarında, gaz ve partikül olarak dağılırlar veya oksitlenme, fotolitik reaksiyonlara maruz kalırlar ve çökelme ile ortamdan uzaklaşırlar. Çökeldiklerinde meteorolojik etkilere bağlı olarak tekrar atmosfere karışabilirler ve uzak mesafelere kara ve su yüzeylerinin üzerine çökelebilirler (Esen,2006).

PAH'lar yüzyılı aşkın bir süredir bilinmekte ve bu süre boyunca da pek çok yeni bileşik türevleri bulunmuştur. Bazı bileşikleri elde edildiği kaynağın başlangıç izolasyonlarına göre (floranten ve krisen) bazıları da molekül şekillerine göre (koronen, ovalen) adlandırılmıştır. Son zamanlarda IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) PAH'ların diğer bileşenlerinin isimlerini ana zincir sisteminin adına ön ek getirerek isimlendirme yapmaktadır.

PAH'lar, düşük mol kütleli (DMK) (Şekil 2.1) ve yüksek mol kütleli (YMK) (Şekil 2.2.) olmak üzere iki şekilde adlandırılmaktadır. DMK'li PAH'lar genellikle üç ya da daha az halkalı bileşikler olarak belirtilmiştir (Öncü,2006).



Şekil 2.1.İki ve üç halkalı düşük mol kütleli PAH'lar (Öncü, 2006).



Şekil 2.2. Dört ve daha fazla halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar (Öncü, 2006).

PAH'lar, DNA'nın yapısına katılarak, canlı bünyesinde kansorojenik ve mutajenik özellik göstererek çeşitli organizmalarda enzim oksidasyonunu aktif hale getiren biyodönüşüme neden olmaktadırlar. Bu nedenle de PAH'lar cevresel kirleticilerden sayılmaktadırlar. PAH' lar Çevre Koruma Birliği tarafından başlıca kirleticiler olarak tanımlanmıştır. Kanserojen ve mutajen oldukları kanıtlanmış olan PAH' lar içerisinde canlıların en çok maruz kaldıkları benzo (a) pirendir. Bu bileşiğin doğada oksitlenmiş türevleri de mevcuttur.

Yüksek mol kütleli PAH'lar genellikle dört ya da daha fazla halka içeren bileşiklerdir. Yüksek mol kütleli PAH'lar, düşük mol kütleli PAH'lara göre daha zor bozunurlar. Naftalin gibi düşük mol kütleli PAH'lar yüksek uçuculuğa sahip olup, kısa süreli toksik problemlere yol açarlar ve kanserojen değildir (Öncü, 2006).

2.1.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kentsel büyüme ve endüstriyel aktivitelerdeki artış, fosil yakıtlar ve onların türevlerinin de artışını beraberinde getirmektedir. Çok halkalı aromatik bileşikler VOC'ler arasındaki en önemli gruplardan biridir. Düşük buhar basıncı ile birçok PAH partikül yüzeyine adsorplanır. Atmosferde PAH'lar ozon, azot oksitler ve sülfürdioksit gibi kirleticilerle reaksiyona girebilir (Sivaslıgil, 2007). PAH'ların fiziksel ve spektroskopik özellikleri konjuge π-elektron sistemleritarafından belirlenir. Ayrıca bu π-elektronları, PAH'ların kimyasal kararlılıklarınıda belirler. PAH'ların polarize π-elektron sistemleri arasındaki etkileşimler PAH'ların CH_3NO_2 ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücülerde çözünmesine neden olur. Diğer taraftan yüksek mol kütleli olan ve polar sübstitüye grupların yokluğu bu bileşikleri suda çok az çözünür hale getirir. Mol kütlesinin artmasıyla çözünürlüğün azalması arasında basit bir ilişki vardır. PAH'ların mol kütlesinin artmasıyla sudaki çözünürlüklerinin azalması Tablo 2.1'de verilmiştir.

PAH'ların hidrojenle zenginleştirilmiş bazı türevleri dışında diğer türleri oda sıcaklığındakatı olup uçuculukları düşüktür. PAH'ların kaynama noktaları, aynı sayıda karbon içeren alkanlardan daha yüksektir. PAH'ların sudaki çözünürlükleri düşüktür yani hidrofobiktirler. Buyüksek hidrofobikliklerinden ötürü askıdaki partikülleri ve topraktakiorganik molekülleri adsorbe ederler (Öncü, 2006).

Tablo 2.1. Bazı PAH'ların sudaki çözünürlükleri (Öncü, 2006).

Bileşik	Sudaki çözünürlük (mg/L, 25°C)
Naftalin	31,7
2-Metilnaftalin	25,4
Fenantren	1,3
Antrasen	0,07
1-Metilnaftalin	28,5
Bifenil	7,5
Floren	2,0
2,3-Dimetilnaftalin	3,0
2,6-Dimetilnaftalin	2,0
Asenaften	3,9
Floranten	0,26
Piren	0,14
Antrakinon	-
2-Metilantrasen	0,04
2,3-Benzo [b] floren	0,002
Benzo [a] piren	0,003

2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Kullanım Alanları

PAH'lar pek çok yakıt karışımı içerisinde en çok rastlanılan kirleticiler arasında olup, US EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde verilmiştir. PAH'ların toksik,mutajenik ve karsinojenik etkileri bulunmaktadır (Zeinali vediğ., 2010). PAH'ların, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan veya karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Arı, 2008). PAH'ların doğada bilinen en yaygın kaynakları biyomas ve fosil yakıtların tam yanmaması sonucu açığa çıkarken ayrıca prolitik prosesler sonucundada açığa çıkmaktadır. Özellikle de endüstriyel ve insan aktiviteleri sırasında organik materyallerin tam yanması, kömür veya ham petrol prosesleri, doğal gaz yanması, kontrolsüz yanmalar, motorlu taşıtlardan çıkan emisyonlar, sigara tütünü, pişirme doğal prosesler kadar karbonizasyon da etki etmektedir. Buna ilaveten PAH'ların muhafaza, saklama ve pişirme tekniğine bağlı olarak bazı gıdalarda tespit edilmesine ilaveten ayrıca et, balık, sebze veya meyvelerde de önemli ölçüde tespit edilmiştir.

PAH'lar sudaki organik kirleticilerden biridir. Her ne kadar EPA, PAH'ların oluşum ve karsinojenik etkilerini baz alarak sadece 16 tanesini öncelikli kirletici olarak ayırsa da

doğada 100'den daha fazla PAH bulunmaktadır. Bunlardan en iyi bilineni benzo (a) pyrene'dir (Akdoğan, 2011).

2.2.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Dağılımı

Çevre kirliliği özellikle son 20 yılda dünyanın pek çok yerinde güncelliğini korumuş ve acilen çözüm bekleyen bir sorun olmuştur. Ormanların tahribi ve erozyon, yeşil alanların azalması, kıyıların bozulması, düzensizşehirleşme, endüstride kullanılan kimyasal maddelerin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, nükleer enerjili termik santraller ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) 'ların ekolojik dengede vermiş oldukları zarar sadece Türkiye'de değil, global alanda sorun haline gelmekle beraber kısa vadede çözüm bekleyen konular arsında üst sıralarda yer almıştır. Petrol ve petrol türevi olan PAH'ların, kullanımları sırasındaki ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulaşan; sucul ve karasal ekosistemlerde uzun süre kalabilen bileşikler arasındadırlar. Çoğu antropojenik kaynaklardan olmak üzere yılda l,7–8,8 milyon ton petrol üretildiği ve bunun önemli bir miktarının da zararlı olarak ya kullanım sonucu ya da kullanılmadan çevreye verildiği bilinmektedir.

Çeşitli kaynaklardan doğaya verilen ve sonunda okyanus ve denizlere ulaşanPAH'ların bir kısmı, çeşitli olaylar sonucu zamanla gözden kaybolur ki bu durum, kirlenmenin sona erdiğini göstermez. Hidrofobik özelliklere sahip olan PAH'lar suda çözünmeyip sadece dağılır ve süspanse olmuş partikülleriyle suyu sararlar. Sulu ortamlarda çökmelerinin bir sonucu olarak göl, nehir, nehir ağzı veya okyanuslarda büyük PAH sedimenterlerini oluştururlar.

Deniz yüzeyine düşen PAH'ların yaklaşık %25'i bir gün içinde buharlaşır. Kalanın büyük bir kısmı emülsiyon haline dönüşür ve küçük tanecikler halinde suya karışır. Denizlerdeki mikroorganizmalar, kuvvetli PAH parçalayıcılardır. PAH'lar fotooksidasyon ve kimyasal oksidasyon yollarıylaparçalanırlar (Öncü, 2006). PAH'ların çevreden gideriminde kullanılanbir diğer yol da bakteriyel degredasyondur (Zeinali, 2010). Desorpsiyon ve biyodegredasyon proseslerinin karşılıklı olarak biyoelverişliliğinin kontrolü söz konusu olduğunda biyodegrade olan materyaller iki orantısal prosese dayanır. Desorpsiyon, konsantrasyon gradyantine karşılık katı-sıvı arafazı tarafından kontrol edilirken biyodegredasyon, sıvı fazdaki kirletici tarafından sürdürülür; ancak farklı

organizma ve konsantrasyon söz konusu olduğunda farklı formülasyon oranları söz konusu olur (Park, 2001). PAH'ların çevredeki dağılımı aşağıdaki şekildedir.

1. Havadaki en önemli PAH kaynakları endüstriyel tesislerdir. Havaya geçen PAH'lar hem doğal hem de farklı nitelikteki aerosollerle bağlantılıdır. Doğal aerosol kaynakları rüzgâr, orman yangınları, çeşitli bitkiler, volkanik tozlar, meteor tozları, deniz püskürmesi sayılabilir (Öncü, 2006). PAH emisyonları yüksek uçuculuk ve reaktiflik özelliklerinden dolayı sadece partiküler maddelerden (PM) değil aynı zamanda gaz fazındaki maddelerden de ileri gelir. Atmosferik PAH emisyonlarını kontrol altına almak zor olduğundan PAH'lar partiküler madde (PM) üzerinde tutulurken siklonlar, elektrostatik filtreler, fabrika filtreleri gibi sistemler kullanılarak tutulabilir (Garcia ve. diğ., 2004).

2. PAH'larsulara hampetrolün ya da rafine edilmiş ürünlerin tankerle nakliyesi esnasında meydana gelen kazalarla dökülerek ya da petrol çıkarılan alanlar veya bunların depolama alanlarından karışır. Ayrıca yağış esnasında; PAH'lar topraktan, asfalttan, çöplüklerden, kömürlerden süzülerek yüzey akışa geçen bu atık sular göl veya denizlerde birikmelere neden olur. Kirletilmemiş yeraltı sularında 0,001-0,10 μg/L kanserojen PAHbulunurken, kirletilmiş tatlı sularda yaklaşık 10 kat daha yüksek derişimde (0,010-0,025 μg/L) PAH bulunmaktadır. Buna karşın atık sular 0,05'den 1 μg/L'ye kadar kanserojen PAH içerirler.

3. Killer, asbest, karbonat çamurlarıve mineral filizleri gibi basitkarışımlar PAH içerirler. Daha kompleks karışımlar olan antik kayalar ve fosiller de PAH içerirler. Toprakta bulunan PAH'ların en önemli kaynağı toprakkirliliği ve orman yangınlarıdır.

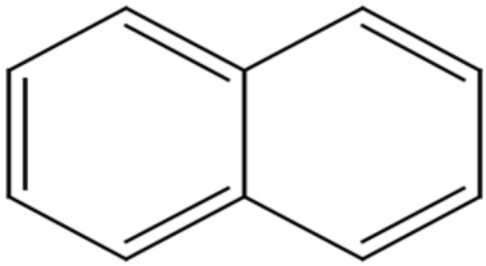
4. PAH'ların gıdalarda bulunma durumlarıkirlenmiş toprak, hava ve su, gıda katkı maddeleri, gıda işlemleri, pişirme biçimi gibi durumlardır. Ayrıcatütsülenmiş yiyecekler, bütün diyet bileşikleri, yüksek proteinli yiyecekler, yağlar, bitkiler, sebzeler ve deniz ürünleri ile ızgara ve kızartma sonucunda dagıdalara PAH'ların geçtiği belirlenmiştir.

5. **Sigara Tütünü:** Sigara tütününde 150'den fazla farklı PAH bulunmaktadır. Sigara tütününün tipive nemi, sigara kâğıdının geçirgenliği ve filtre, PAH'ların yayılmasına katkıda bulunur.

6. **Fosil Yakıtlar:** Fosil yakıtlardaki PAH'ların özellikleri diğerkaynaklardan elde edilenlerden çok daha karmaşıktır. Genel olarak kömür ve katran türevi yağların petrolden daha yüksek miktarda alkillenmiş PAH, heteroaromatik bileşenler ve hidroaromatikler içerdiği düşünülmektedir (Öncü, 2006).

2.3. Naftalin

Naftalin, polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerisinde (PAH) suda en çok çözünen bileşiktir. Disiklik aromatik hidrokarbon olup molekül ağırlığı 129,19 gr, kaynama noktası 218^{o}C, erime noktası 80,5^{o}C, 20^{o}C'deki çözünürlüğü 32 mg/L veya özgül ağırlığı 1,145'tir. Naftalinin kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir (Arslan, 2008).



Şekil 2.3. Naftalinin Kimyasal Yapısı (Arslan, 2008).

Naftalin, çevreye endüstriyel kaynaklardan, evlerde güve savar olarak kullanımından, odun veya sigara yanmasından ya da istenmeyen bulaşmalarla yayılır. Yağca kirlenmiş sedimentlerde hem evsel hem de endüstriyel atık sularda kalıntılarına rastlanmıştır.

Naftalin, toksisitesi ve kataratojenik aktivitesi laboratuar hayvanlarınca tespit edilmiş olup; petrolün suda çözünür fraksiyonu içinde akut toksik etkisi olan bileşiklerinden biri sayılır .Poliklorlu bifeniller (PCB) ve poliklorlu naftalinler (PCN) fiziko kimyasal işlemler içerisinde geniş yer tutan iki grup bileşiklerdir (Ishaq ve diğ., 2000). Naftalin, iki zincirli aromatiklerin birleşmesinden oluşan aynı zamanda biyodegrede olabilen bir PAH bileşiğidir.

Basit yağlar, katran ve kok kömürü içerisinde bulunan çoğu kompleks PAH bileşikleri doğal degredasyon sonucu oluşmuştur. Suda çözünebilir PAH molekülü en fazla 32mg/L civarında olan naftalin, katılar üzerinde endüstriyel veya nakliye esnasındaki dökülmeler sırasında kirlenmiş ıslak alanlara adsorbe olabilirler ve burada onlarca sene kalıcılık gösterebilirler. Naftalin doğal bileşen olarak kömür katranı ve ağaç katkı maddesi olarak, güve kovucu ve metilantarilin, pitiyalit esterleri, kloronaftalin ve sentetik reçinelerin üretiminde kullanılır. Atmosferdeki naftalin kaynakları çoğunlukla kömür ve yağlardan, toz halinde kullanımından ve kömür katranı üretiminden kaynaklanır. Naftalinin de diğer PAH türlerindeki gibi oluşumu karşılaştırıldığında basit PAH oluşumu, düşük toksisitite ve doğada kolaylıkla bulunma imkanına sahiptir (Chang ve diğ., 2004).

2.3.1.Naftalinin Kullanım Alanları

Evlerde olduğu kadar ticari ve endüstriyel alanlarda da geniş bir kullanım alanı olan naftalin, ftalikanhidrit ve antranilik asitlerin, naftollerin, naftil-aminlerin, sülfonik asitin, sentetik reçinelerin ve hidronaftalenlerin ara sentezinde kullanılmaktadır. Ftalikanhidrit; ftalik plastizerlerin, reçinelerin, boyaların ve böcek kovucuların üretiminde; antrakinon, indigo, salisilik asit ve 1-naftil-N-metilkarbamat insektisitlerininhazırlanmasında kullanılmaktadır. Naftalin, antiseptiklerin bileşiminde hayvan yaralarının yıkanmasında ve kümes hayvanlarında biti kontrol altına almak amacıyla dışarıdan uygulanmaktadır. Sanayide tekstil boya maddelerinin imalinde önemli bir madde olarak yer alan naftol'ün üretiminde bir ara madde olan naftalin sülfonik asit de önemli bir maddedir. Boya sanayinin değişiklik ve yeniliklerine bağlı olarak naftalin sülfonik asit ve naftalin üretimi 1940-1945 yılları boyunca naftole olan istek dolayısıyla çok yüksek miktarlarda üretilmiştir. Proses sülfonasyon ve alkali eritiş yöntemleriyle çalışmaktadır. Yapılan çalışmalar ve araştırmalar bu prosese canlılık kazandırmıştır (Erçağ,1985).

2.3.2. Naftalinin Absorbsiyonu ve Dağılımı

Naftaline maruz kalınması kronik inhalasyona, dermal temas veya besin zinciri yolu ile alım şeklinde gerçekleşmektedir. Naftalinin gıda içinde alımı yerine yağdaki çözeltisinde ya da suyla alımında oral absorbsiyonu artar. Naftalinin oral, inhalasyon ve dermal yollarla absorbsiyonu insanlarda sistemik toksik etkilere yol açmaktadır. Toksik

açıdan en çok etkilenen organlar akciğerler ve gözlerdir. Bunların dışında diğer dokular, karaciğer, beyin ve böbrekte biyokimyasal açıdan toksik etkilere maruz kalmıştır.

Absorbe edilen naftalin ve/veya metabolitlerinin tüm vücuda kan yoluyla dağıldığı bildirilmiştir. İnsanlardaki doku dağılımı ile ilgili veri çok sınırlıdır. Oral ve i.p. hayvan çalışmaları naftalinin farklı dokulara dağıldığını göstermiştir. 31 gün boyunca radyoaktif işaretli naftalin dozları verilen domuzlarda, akciğerde 0.15, karaciğerde 0.11, kalpte 0.11, böbrekte 0.09, dalakta 0.09, yağda 0.03 radyoaktivite tespit edilmiştir (birimler % doz/g doku10^{-3}'dür). Enjeksiyondan 2-4 saat sonra maksimuma erişen düzeyler için, en yüksek bağlanma akciğerde, karaciğerde ve böbrekte olmuştur. Domuzlarda adipöz dokudaki naftalin miktarı zamanla değişir. 0.123mg/kg tek doz uygulamadan 24 saat sonra adipöz doku en yüksek konsantrasyona sahip dokudur. Tavuklar için böbrekte 2.40, akciğerde 1.24, karaciğerde 0.74, dalakta 0.71, kalpte 0.44, yağda 0.37 radyoaktivite ve inekte ise karaciğerde 0.006, kalpte 0.004, dalakta 0.004, akciğerde 0.003, böbrekte 0.002 ve yağda 0.001 radyoaktivite tespit edilmiştir (Beyoğlu, 2006). Farede radyoaktif işaretli naftalinin i.p. enjeksiyonu radyoaktivitenin doku makromoleküllerine kovalent bağlanması ilesonuçlanmaktadır.Tümöre neden olan etmenler üzerinde yapılan kapsamlı ve sistematik çalışmalar, hayvanlarda PAH metabolitlerinin PAH'ların mutajenik ve karsinojenik çeşitlerinin kıyı bölgesi diol epoksisi veya buna yakın olan sonuçlar çıkardığı gözlemlenmiştir (Akdoğan ve diğ., 2011).

2.3.3. Naftalinin Eliminasyonu

Absorbe edilen naftalinin çoğu, metabolitleri şeklinde idrarla elimine edilir ve az bir miktarda feçeste bulunur. Radyoaktif olarak işaretlenmiş naftalininsıçanlara oral olarak uygulanmasını takiben, radyoaktivitenin 24 saat içinde %77-93 oranındaidrarda ve %6-7 oranında da feçeste bulunduğu tespit edilmiştir. 1-Naftol, glukronil transferazın glukronik asit ile konjugasyona tabi tutulması sırasında; naftalinin önemli bir üriner metaboliti olan glukronid konjugatı belirlenmiştir.

Radyoaktif işaretli naftalininuygulanması sonrasında kemirgenlerde üriner radyoaktivitenin %12'sinin glukronidkonjugatı olduğu bildirilmiştir. Naftalin- glutatyon konjugatları idrar ya da safrada salınımından önce premerkapturik ve merkapturik aside katabolize olurlar (Beyoğlu, 2006).

2.3.4. Naftalinin Toksik Etkileri

Naftalinin işçi sağlığı ve iş güvenliği yönünden havadaki sınır değeri 10 ppm (50mg/m^3) 'dir. Naftalin maruziyetinin insanlarda ve deney hayvanlarında bronşiyal hasar, katarakt, hemolitik anemi, letarji ve kansergelişimi ile sonuçlandığı bildirilmiştir. Naftalin maruziyeti sonucunda insanlarda ve köpeklerde anemi, farelerde karaciğer dokularında ciddi nekrozlara sebep olmaktadır. Naftalin tavşan, fare ve sıçanların oküler lenslerinde katarakt oluşumuna neden olmaktadır (Beyoğlu, 2006).

2.3.4.1. Akut Toksisite

Naftalin deri, göz, burun ve boğazı irrite edebilir. Karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemini etkileyebilir, ciddi vakalarda komaya ve ölüme neden olabilir, sarılık, dermatit ve damarlarda hemoliz meydana getirebilir. Naftalinin solunum sistemi için akut değeri 200 μg/m^3, kronik değeri ise 9μg/m^3 olarak bildirilmiştir. Uzun süre naftaline maruz kalma kırmızı kan hücrelerine zarar verebilir veya tahrip edebilir. Böylece hemolitik anemi meydana gelir.

Naftalinden meydana gelen ölümlerin çoğunun oral yolla alım sonucu olduğu tespit edilmiştir. 5 g naftalini oral yoldan alan bir yetişkinde bilateral katarakt ve körlük oluşmuştur. G6PD enzimi eksikliğine sahip bireylerde naftalin maruziyeti sonrası özellikle hemolitik anemi oluşabilir. G6PD, okside glutatyonun indirgenmesi için gerekli NADPH'i sağlanması bakımından önem taşır:

$$GSSG \xrightarrow[\text{redüktaz}]{} GSSG + NADP^+ + H^+ \; 2\,GSH + NADP^+ \qquad (2.1)$$

$$G6P-D \longrightarrow Glukoz-6-fosfat + NADP^+ \; 6-fosfoglukonikasit + NADPH \qquad (2.2)$$

G6PD eksikliğinde, ikinci reaksiyon normal hızda oluşamayacağından yeterli miktarda NADPH sağlanamayacaktır. Naftalinin, akut oral maruziyet sonrası oluşan diğer etkileri; gastrointestinal bozukluklar (bulantı, kusma, karın ağrısı ve diyare), renal etkiler (yüksek kreatin ve kandaki yüksek üre azotu, hematüri, tübüler nekroz ve renal yetmezlik gibi), nörolojik etkiler; konfüzyon, letarji, baş dönmesi, kas seğirmesi, konvülsiyonlar, serebral ödem ve koma) , hepatik etkiler (sarılık, hepatomegali, yükselen serum enzim düzeyleri) ve oküler etkilerdir (görsel alanda azalma, optik atrofi ve bilateral katarakt) (Beyoğlu, 2006).

2.3.4.2. Kronik Toksisite

Naftalin cilt, göz mukozası ve solunum yolları için iritandır. Perkütan ve solunumyollarından iyi absorbe olur. Uzun süre naftaline maruz kalınması sonucunda baş ağrısı, bulantı, ortoerjik ve alerjik dermatoz, göz ve solunum yolu iritasyonu, optik nevrit ve katarakt oluşabildiği gözlemlenmiştir. Ciltle teması esnasında veya uzun süreli inhalasyonlarda sistemik zehirlenmeler veya optik nevrit oluşabilmektedir. Naftalinin plasental bariyeri geçtiği ve fetüs üzerinde toksik etki oluşturduğu yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır. Naftalinin son trimesterde hamile kadınlar tarafından kaza sonucu oral veya inhalasyon ile alınması bebeklerde hemolitik anemiye neden olduğu gözlemlenmiştir (Beyoğlu, 2006).

2.3.4.3. Karsinojenik Etkileri

Naftalin, EPA tarafından muhtemel insan karsinojeni olarak kabul edilmiştir. 2001 Ocak ayında Ulusal Toksikoloji Programı (National Toxicology Program) tarafından yayınlanan 2000 yılında yapılmış bir çalışma olan naftalin üzerine iki senelik rodent kimyasal güvenlik testi çalışmasında, insanlarda ana maruziyet yolu olan inhalasyonile naftaline maruz kalan erkek ve dişi sıçanlarda naftalinin kansere neden olduğuna ilişkin açık kanıt bulunduğu rapor edilmiştir. Pek çok çalışmada, naftalin toksisitesinin, süperoksit ve hidroksil radikali gibi aktif oksijen türlerinin oluşması, GSH azalması, lipid peroksidasyonu ve DNA fragmentasyonu gibi değişikliklerle kanıtlanan oksidan hasar ile meydana çıkabileceği bildirilmiştir.

İşleri dolayısıyla naftaline inhalasyon yolu ile maruz kalmış işçilerde larenks karsinomları ya da pilor ve çekum neoplazmaları geliştiği bildirilmiştir (Beyoğlu, 2006).

2.3.5. Naftalinin Canlılar Üzerine Etkileri

Naftalinin retinotoksik etkisi, naftalin buharının sistemik absorbsiyonu sonucunda tek başına veya kombinasyon şeklinde hücrede zarar ve katarakta neden olmaktadır. Naftalinin neden olduğu katarakt, yaşlılık kataraktına benzerliğinden dolayı yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Boya ve kimya fabrikalarında çalışanlarda naftalinin neden olduğu katarakt tanımlanmıştır.

Hayvanda naftalinin neden olduğu katarakt evreleri insandaki yaşlılık katarakt gelişimine benzemektedir. Naftalin göze dışarıdan direkt temas ettiğinde belirli ölçüde rahatsızlık meydana getirmektedir. Naftalin maruziyeti sonucunda insanlarda sistemik olarak inhalasyon, sindirim yoluyla veya deriden absorbe olma şeklinde zehirlenme; mide bulantısı, kusma, akut hemolize bağlı hematüri, hemolitik anemi, karaciğer hasarı, konvülsiyon ve koma meydana gelmektedir. Naftalinin, fenol ve reaktif arenoksitinin glukronit, sülfat ve GSH ile konjugasyon yaptığı da bilinmektedir.

Araştırmalara göre aynı miktardanaftalin, çocuk akciğerine yetişkin akciğerine göre daha fazla zarar verebilir Naftaline maruz kalan ineklerin sütlerine ve tavukların yumurtalarına naftalin kalıntısı geçebilir. Naftalin bazı hücrelerde sitotoksisiteye neden olur ve insan lymphoblastoid hücre sınırlarında glastojeniteye neden olur (Beyoğlu, 2006).

2.3.6. PAH'ların Tayininde Kullanılan Yöntemler

PAH'ların degradasyonutoprakta ve yeraltı sularında karsinojenik özelliklerinin yanında, düşük çözünürlük ve biyo özelliklerinden dolayı büyük çevresel problemlere neden olmuştur. Toprakta ve yeraltı sularında biyoremidasyon metotları son on yıldan bu yana dikkatleri üzerine toplamıştır. Mikroorganizmalar, PAH'ların mineralizasyonunda kullanılan önemli ajanlardır. Ayrıca büyüme için substrat olarak kullanıldığında karbon kaynağı veya co-metabolizma olarak yer alırlar (Leglize vediğ., 2007).

Bu kirleticilerin söz konusu gideriminde biyodegradasyon, adsorpsiyon, ozonlama ve katalitik yakma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya kimyasal yükseltgenme vb. yöntemler kullanılabilir. Bunlar içerisinde en ekonomik ve uygulanabilir olanı adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorban aktif karbondur (Öncü, 2006). Aktif karbon pek çok adsorpsiyon prosesinde kullanılan geniş yüzey alanlı ve por hacmindeki sıvı ve gaz fazındaki hidrofobik bileşiklerin gideriminde kullanılmaktadır. Aktif karbon, PAH'lar gibi yüksek hidrofobik özellikler içeren noniyonik surfanktanların katı yıkama proseslerinde kullanılan en iyi adsorbenttir (Chi ve diğ., 2007). Aktif karbonlar, PAH adsorpsiyon prosesleri için uygun bir adsorbent madde olmuştur. Yüksek hacimlerdeki gaz akımlarına uygulanabilmesi,düşük maliyetli olması ayrica dönüşüm rejenerasyonlarına uyum sağlaması bu prosesin kullanımını yaygınlaştırmıştır (Garcia ve diğ., 2012).

Önceki çalışmalarda çoğunlukla yer altı sularındaki kalıntı organik kirleticilerine biyodegredasyon prosesi uygulanarak giderimi söz konusu olmuşsa da farklı standart

teknikler kirleticilerin biyodegredasyonunda uygulanmış da olsa fiziko-kimyasal prosesler hala yetersizdir (Blum ve diğ., 2008). Son zamanlarda yapılan çeşitli çalışmalarda naftalinin biyodönüşümünde ve biyodegredasyon proseslerinin genetik kontrolünde tamamen metabolik yolların kullanımı uygun olmuştur (Mrozik, 2004). Yakın zamanda yapılan araştırmalar arasında floresans analiz silodekstrini ve moleküllerini içine alma ve katı yüzeylere adsorbe olmuş organik bileşiklerin fiziko-kimyasal değişimlerindeki etkileşimlerini belirlemek amacıyla uygulanmaktadır. Naftalinin floresans emisyonu çoğunlukla floresans probu olarak belirtilmiş naftalin grupları naftalin zincirleriyle paralel bir biçimde çakışması halinde uyarılmış ikili tekiz flor ışıması gösterdiği belirtilmiştir (Tozuka vediğ., 2002). Elektrokimyasal metotlar kararlı indirgenebilir maddeler olması durumunda solventin yüksek dielektrik sabiti tamamen iyi-tanımlı polarograma dönüşür ki bu durumda pek çok araştırmacı iyi-tanımlı polarogramların elde edilişinde yüksek dielektrik sabitli solvent ile ekstraksiyonundan sonra organik faza karıştırmışlardır (Taher, 2000).

PAH'ların tayini; UV, HPLC, GC, TLC, MS, boyut seçicilik kromatografisi, FTIR, süperkritik akışkan kromatografisi, luminesans ve fosforesans ile yapılabilmektedir. PAH'ların UV absorpsiyonlarının benzen ile ilgili olduğu bilinmektedir çünkü PAH'ların delokalize π-orbitalleri vardır ve bu yüzden de bunlar çok güçlü absorpsiyon bantları verirler.

PAH'ların UV'deki molar absorptiviteleri yüksektir (10^4–10^5). PAH'ların derişimlerini belirlemede absorpsiyon bantlarının enerjileri son derece önemlidir. PAH'ların UV spektrofotometresi ile tayin limiti mikrogram düzeyindedir. Genel olarak daha düşük miktarlarda çalışılmak istenildiğinde luminesans yöntemleri veya HPLC yöntemi kullanılmaktadır (Öncü, 2006).

GC-MS ile yapılan çalışmada atmosferde PAH'ların buhar fazında veya partikül olarak uzak mesafelere taşınarak ve buradayetiştirilen sebze ve meyveler üzerine depolanabildikleri hususuna değinilmiştir.

2.4.Adsorpsiyon

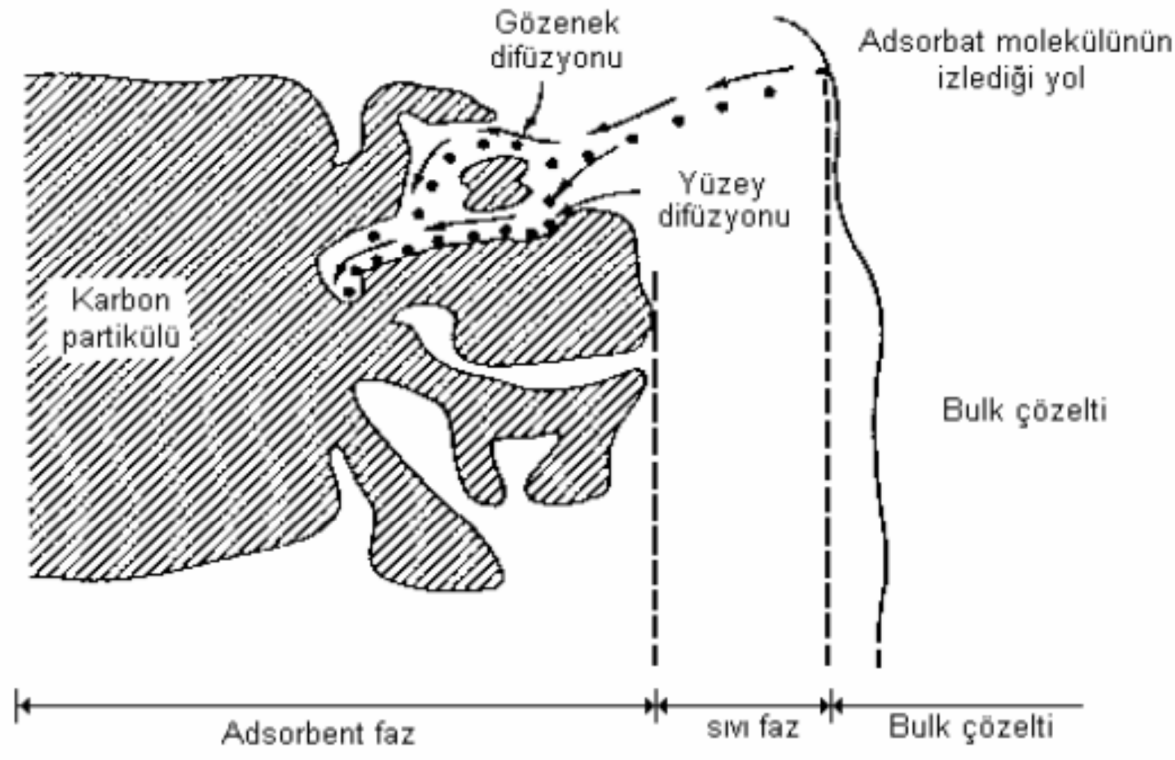
Gaz, buhar ya da sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denilmektedir

(Öncü, 2006). Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbentin yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir. Adsorpsiyon terimi dağılmış molekülleri ara yüzeyde toplama prosesi olarak da tanımlanabilir (Cheng, 2003). Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki ara yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi, bir başka deyişle de ara yüzeyde konsantrasyon değişmesidir. Ortak yüzeyde artış varsa "pozitif adsorpsiyon",konsantrasyon azalması varsa "negatif adsorpsiyon"olarak tanımlanır (Sözüdoğru, 1992). Yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye (gaz veya çözünen madde) "adsorplanmış madde", bunları adsorplayan madde katı veya sıvıyada "adsorbent" (adsorplayıcı) denir (Öncü, 2006).

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorbent yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbentin yüzey özelliklerinden ileri gelir. Adsorbent yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler, adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısısı, adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Gündüzoğlu, 2008).

Kirletici maddelerin, adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katıyüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikroporlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamadaise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir (Şekil 2.4). Eğer adsorpsiyon hızıartırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınırtabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır (Yılmaz, 2007). Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak

ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Başıbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskinkan ve diğ., 2003).



Şekil 2.4. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu (Yılmaz, 2007)

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başıbüyük ve Forster, 2003).

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla da taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası) su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneğine geçişi ise; adsorbant hidrodinamik sınır tabakasından geçtikten sonra adsorpsiyona elverişli adsorbant gözeneklerine geçer. Çözeltinin tamamında moleküler difüzyona bağlı olarakpartiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) ya da adsorpsiyondan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu oluşur (Yılmaz, 2007)

Bütün katıları, az veya çok adsorplama gücüne sahip olduklarından dolayıadsorban olarak kabul edebiliriz. Kuvvetli adsorbanlara örnek olarak silisilik asit, magnezyum

silikat, alümina, silikajel, aktif kömür, MgO, kaolin, bentonit ve kilverilebilir. İyi bir adsorbentte olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli,
- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsabu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir.

Adsorpsiyon ile tutulabilen kimyasal maddeler kolay ve zor adsorplananlarşeklinde sınıflandırılabilirler:

Kolay adsorplanan maddeler;

- Aromatik çözücüler: benzen, toluen, nitrobenzenler,
- Klorlu aromatikler: PCB'ler, klorobenzenler, kloronaftalin, fenol ve klorofenoller,
- Çok halkalı aromatikler: Asenaften, benzopiren, vb.,
- Pestisit ve herbisitler: DDT, eldrin, klordan, BHC'ler, hepklor, vb.,
- Aromatik olmayan klorlu maddeler: Karbon tetraklorür, kloroalkileterler, hekzaklorobutadien vb.,
- Yüksek mol kütleli hidrokarbonlar: Boyalar, benzin, aminler, vb.'dir.

Zor adsorplanan maddeler,

- Alkoller,
- Düşük mol kütleli ketonlar, asitler ve aldehitler,
- Şekerler ve nişastalar,
- Çok yüksek mol kütleli veya kolloidal organik maddeler,
- Düşük mol kütleli alifatik bileşiklerdir.

Kolay adsorplanan metaller; antimon, arsenik, bizmut, krom, kalay, gümüş, civa, kobalt ve zirkonyumdur. Zor adsorplanan metaller ise; kurşun, nikel, titanyum, vanadyum, demir, bakır, kadmiyum, çinko, baryum, selenyum, molibden, mangan, tungsten ve radyumdur.

Kolay adsorplanan inorganik bileşikler; klorlu, bromlu, iyotlu ve florürlü bileşiklerdir. Zor adsorplanan inorganik bileşikler ise; nitrat, fosfat, klorür, bromür ve iyodür'dür (Öncü, 2006).

2.4.1.Adsorpsiyon Türleri

Maddenin çözelti içerisindeki çözünürlük derecesi, iki etkin kuvvetin birincisinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde, çözücü sistemini ne kadar çok severse yani hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der walls çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Yılmaz, 2007).

2.4.1.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi olan iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Başka bir ifadeyle bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeydebirikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbant için iyonun sahip olduğu yük değişim adsorpsiyonu içinbelirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyonadsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde geçecektir (Yılmaz, 2007).

2.4.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmesiyle beraber dengenin kolaylıkla sağlandığı bir adsorpsiyon metodudur. Su ve atık sulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tipadsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetin Van Der Walls kuvvetleriyleaynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonlaadsorbant

yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kj/mol'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı birşekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekülyüzeyden ayrılır (Yılmaz, 2007).

2.4.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsordbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu bağ genelliklekovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitinceadsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifikolup, fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikletersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır ve kimyasal adsorpsiyonungerçekleştiği yaklaşık 200°C' nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veyayeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, çevre mühendisliği'nde çok önemlideğildir.

Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşumenerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisikimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır.

Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür (Tablo 3.1) çünkü kimyasal hızlagelişmektedir (Yılmaz, 2007).

Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Yılmaz, 2007).

Parametre	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma Mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyonısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutununtayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif

2.4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar (Karakaya, 2008). Biyosorpsiyon, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade hücreduvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme ve mikroçökelme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıcatercih sebepleri arasında yüksek seçicilik ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon, atıksulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş tabii sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir uygulama yöntemi sayılabilir.

Hem canlı hem deölü biyokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeliorganiklerin gideriminde de kullanılabilen bir teknolojik uygulama biçimidir.

Pek çok araştırmacı hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptifproseslerde kullanılabileceğine dair yapılan çalışmalardan bahsetmiştir. Buna ilaveten, biyosorbent olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bolmiktarda hammadde veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyosorbent olarak

kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılabilecek düzeylerde performansgösterebilirler. Ağaç kabuğu, lignin ve yer fıstığı kabuğu gibi cansız biyosorbentlerin yanı sıramantar, bakteri, maya, yosun, sucul bitkiler ve alg gibi canlı biyokütleler de biyosorbent olarak da kullanılmıştır.

Suların arıtımında ve biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı daha avantajlıdır çünkü ölüorganizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, ilave besin maddesi ihtiyacı duymazlar ve rejenere edilippek çok kez kullanabilme imkanı sağlamaktadır. Ölü hücreler herhangibir kokma veya çürüme oluşmaması durumunda oda sıcaklığında depolanabilir ve uzun süre bu amaçlar için kullanılabilirler. Basit işletme ve rejenerasyona sahip olmaları tercih sebeplerindendir. Kirleticinin kimyasal özellikleri (tür, büyüklük, iyonik yük) , biyokütle türü, hazırlanışı ve spesifik yüzey özellikleri ve çevre koşullarına bağlı olarak değişen pH, sıcaklık, iyonik güç, çözeltideki yarışan organik veya inorganik ligandların bulunması inaktive edilmişbiyokütle tarafından bağlanma mekanizmasını etkilemektedir (Yılmaz, 2007).

2.4.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, pH, sıcaklık, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, yabancı çözünenlerin etkisi, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, karıştırma hızı, temas süresi gibi faktörler sıralanabilir.

2.4.2.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olayıdır. Dolayısıyla maksimum adsorpsiyon spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak belirtilir.

Bu nedenle belli ağırlıktaki katı adsorbentin yapacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Çünkü adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek zor olduğundanadsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artış gösterir (Yılmaz, 2007).

2.4.2.2. Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Adsorpsiyon dengesi için çözünürlük, adsorpsiyonu kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır (Çakıroğlu, 2005). Lundelius kuralına uyan sisteme örnekler gösterilebilmesine karşın, bu sistemin istisnaları da çoktur. Dolayısıyla bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir. Bazı durumlarda, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzerlik göstereceğinden, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı gösteren bir diğer temel ifadedir. Hidrokarbon yapı bakımından ağır bastıkça çözünenin maddenin hidrofobiklik özelliği artar. Bundan dolayı hidrofobik maddeler, öncelikli olarak adsorplanır. Adsorpsiyon, iyonlaşma arttıkçaazalır yani adsorpsiyon, yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyona olan etkisi şudur: polar çözünen, apolar çözücüden polar adsorban tarafından, daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Ancak bu durumda polar çözücüyü apolar adsorbana tercih eder (Gündüzoğlu, 2008).

2.4.2.3. pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir.

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Yılmaz, 2007).

2.4.2.4. Sıcaklık

Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyonişleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızıüzerine etkilidir. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalmasıile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarınıazaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan maddemiktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanantürün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arasıdifüzyon hızının artmasına bağlıdır (Gündüzoğlu, 2008).

2.4.2.5. Adsorbentin Yapısı ve Parçacık Boyutu

Bir karbon partikülününbüyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikülboyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimdeki büyük farklar, adsorpsyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Yılmaz, 2007).

2.4.2.6. Yabancı Çözünenlerin Etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerinetkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir (Gündüzoğlu, 2008).

2.4.2.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve filmdifüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, filmdifüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmenolan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Yılmaz, 2007).

2.4.2.8. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbentin çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdakiçözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbent-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbent-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsdiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler içinadsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbentin polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi seklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinden daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzdençözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

Molekülleri adsorplanmak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsyona elverişli hale

gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2'den 1500 m^2/g'a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbent tarafından kullanılmamaktadır. Porlar ortalama yarıçaplarına göre; makroporlar (d>50nm) , bunlar doğrudandoğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya gözenekleri (2<d<50nm), bunlarmakroporların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerininde yapılanmaları tamamlamalarıyla mikroporlar (d<2nm) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikroporların (d<2nm) hacminde adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçükmoleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbentte makroporların (d>50nm) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutluolarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun (2<d<50nm) adsorbentin küçük gözeneklere hızlıgeçişini sağladığı kabul edilmektedir. Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisinegirmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerindaha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözenekleregirmelerini sağlamaktadır (Yılmaz, 2007).

2.4.2.9. Temas Süresi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temasında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyonyönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbente ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbentkarakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Yılmaz, 2007).

2.4.3.Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması

2.4.3.1.Adsorpsiyon Hızı

Zamana karşı birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan kirletici (naftalin) miktarı (q) grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.1).

$$r_{ad} = \frac{1}{X_o} \cdot \frac{dC}{dt} \qquad (2.1)$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan kirletici/g adsorbent-dak)

t : Zaman (dak)

X_o : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g adsorbent/L çözelti)

C : Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg kirletici/L çözelti)

q (mg/g) , Eşitlik (2.2) ile tanımlanabilir:

$$q = \frac{C_o - C}{X_o} \qquad (2.2)$$

Burada;

q : Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan kirletici miktarı (mg kirletici/g adsorbent)

C_o : Başlangıç kirletici derişimi (mg kirletici/L çözelti)

2.4.3.2. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, dengede, adsorbentin adsorpladığı naftalin miktarının başlangıç naftalin derişimine oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.3).

$$\%Ad = \frac{q_{den} X_o}{C_o} \times 100 \qquad (2.3)$$

Burada;

q_{den}: Dengede birim ağırlıktaki adsorbentin adsorpladığı kirletici miktarı (mg kirletici/g adsorbent) ' dır.

2.4.3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları

çözeltide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan arasında belirgin bir dağılımı sözkonusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artışdoğrusal değildir. Adsorpsiyon izotermleri bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2'nin 0,95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Türkyılmaz, 2005, Gündüzoğlu, 2008).

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Erbil, 1983).

Adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon sistemleri temeli üzerine kurulmuştur. İzoterm eşitlikleri veriler spesifik adsorbat/adsorbant sisteminde belirli zaman aralıklarına göre kurulan adsorpsiyon sistemlerinde yapılan deneylerle elde edilir (Gökve diğ., 2007). Adsorbsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atık sularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışının tanımlamak da kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı ile su veya atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorbsiyon izotermi; adsorbentin verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorblayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılır (Yılmaz, 2007).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atık suyun sabit miktardaki sunumunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak maddemiktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbant

üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenindenge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorbsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbantın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemliölçüde etkileyebilir. Çevre Mühendisliği'nde farklı tipte izotermler mevcut olup, su ve atık su arıtımında en fazlakullanılan izotermler Langmuir izotermi, Freundlich izotermi veTemkin izotermi`dir.

2.4.3.3.1. Langmuir Adsorpiyon İzotermi

1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tektabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Börekçi, 1994).

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynıenerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediğidoygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonuve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır. Adsorbentin toplam yüzeyi S, herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri ile gösterildiğinde serbest yüzey (1-Q^o). S olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyonile orantılıdır.

Langmuir Modeli, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini, yüzeyde tutulan moleküllerin tek tabaka olarak tutulup, bu tabakanın doygunluğa ermesiyle maksimum adsorpsiyonun olacağını kabul eder (İleri ve diğ., 1993). Langmuir Modeli Eşitlik (2.4) ' de verildiği gibidir (Çalık ve diğ., 1998).

$$q_{den} = \frac{Q^o K C_{den}}{1 + K C_{den}} \qquad (2.4)$$

C_{den} : Dengede çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

K : Enerji (Adsorpsiyon net entalpisi) ile ilgili bir sabit (Adsorpsiyon Denge Sabiti)

Q^o : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır;

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{KQ^o} + \frac{C_{den}}{Q^o} \tag{2.5}$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{KQ^o}.\frac{1}{C_{den}} \tag{2.6}$$

(2.5) eşitliğinde C_{den}' e karşı C_{den}/q_{den} değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla Q^o ve K değerleri hesaplanabilir. Langmuir modelinin diğer bir doğrusal şekli olan (2.6) eşitliğinde ise $1/C_{den}$' e karşı $1/q_{den}$ değerleri grafiğe geçirilir. Bu doğrunun eğiminden $1/Q^o$, kesim noktasından $1/ (Q^oK)$ değerleri bulunur.

2.4.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich, çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için bir denklem geliştirmiştir (Özdemir, 2005).

Freundlich izotermi, yüzeyde aynı bağ enerjisinin esas alındığı, yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun olduğunu kabul ettiğimiz durumlar için Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiş bir eşitliktir (Dalkıran, 2011). Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich Modeli Eşitlik (2.7) ' de verildiği gibidir.

$$q_{den} = K_f . C_{den}^{\,1/n} \tag{2.7}$$

Burada q_{den} ve C_{den} Langmuir adsorpsiyon modelindeki q_{den} ve C_{den}' e eşdeğer olup, Freundlich adsorpsiyon modeli sabitleri olan K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sistem sabitleridir.

Bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Denklemin logaritmik şekli doğrusal olup, Eşitlik (2.8) ' deki gibidir.

$$\ln q_{den} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{den} \qquad (2.8)$$

$\ln C_{den}$'e karşı $\ln q_{den}$ grafiğinin eğiminden 1/n, y eksenini kesim noktasından ise K_f değerleri bulunur (Özer ve diğ., 2000). Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı, Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Harward ve diğ., 1964; Weber, 1972; Hassler, 1974).

2.4.3.3.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Bu model adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik olmadığını, lineer olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir.

Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$qe = (RT/b)\ \mathrm{In}\ (a_T Ce) \qquad (2.9)$$

(2.9) eşitliği lineerleştirilir $(R\ T)\ /b = K_T$şeklinde tanımlanırsaeşitlik 4.10 elde edilir.;

$$qe = K_T \mathrm{In}\ (a_T) + K_T \mathrm{In}\ (Ce) \qquad (2.10)$$

Bu eşitlikte R: gaz sabiti (J/mol K) , T: sıcaklık (K) ve a_T: Toth sabiti (dm^3/g) 'dir. Deneysel adsorpsiyonverileri (2.10) eşitliğine göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile qe, ln (C_e) 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilendoğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir (Yılmaz, 2007).

2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak tasarlanacak süreçlerin deneysel verilerinin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanacak madde-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır.

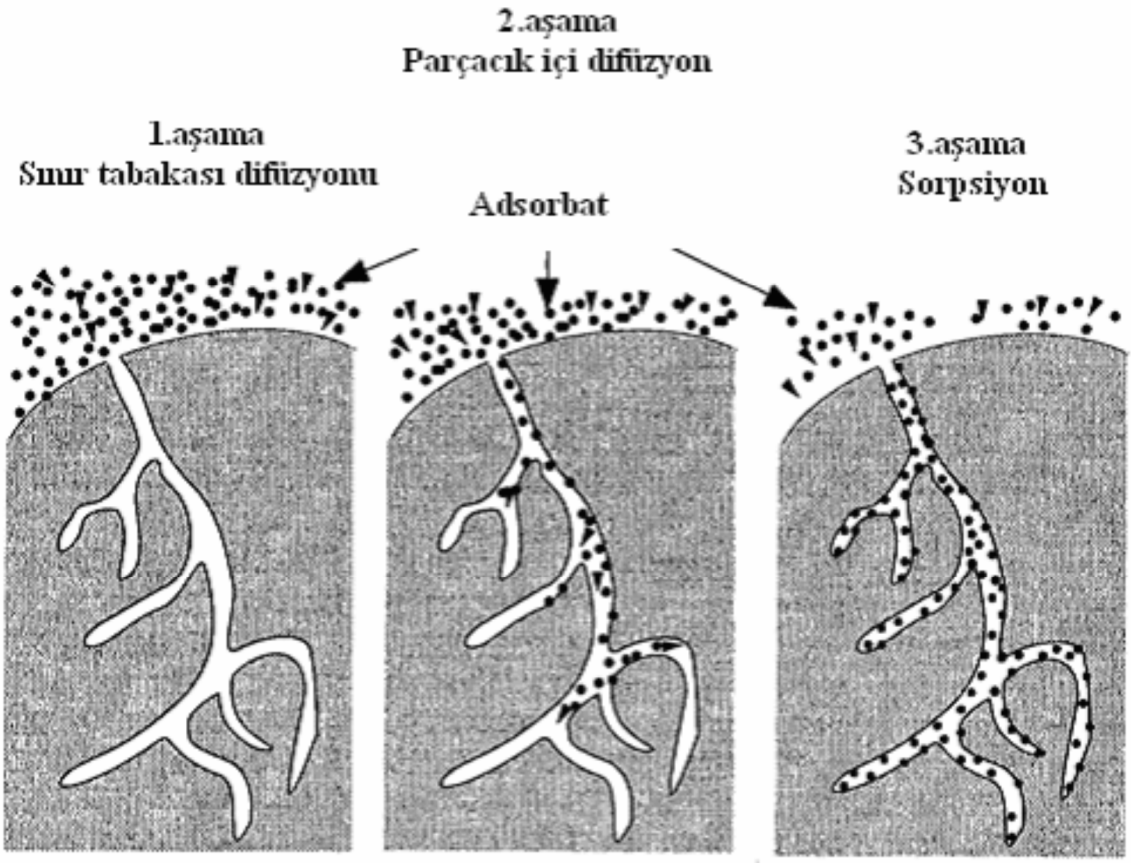
1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Şekil 2.5'te bir sulu çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon mekanizmasının ilk üç basamağı verilmiştir



Şekil 2.5. Adsorpsiyon Mekanizması (Aeresol & Particulate Research Lab.)

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2.ve 3. basamak hız belirleyicidir (Başıbüyük ve Forster, 2003; Keskinkan ve diğ., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, tanecik içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başıbüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin araştırmak için $-\log C_t/C_o$değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Oluşan eğrinin doğrusallığının 1'e yakınlık derecesi film difüzyonunun etksininin bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon işlemine tanecik içi difüzyonunun etkisinin

bulunması ise qt değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Burada eğim hız sabitini vermektedir (Waranusantigul ve diğ., 2003).

$-k_t=2.303\log C_t/C_o$ (2.11)

C_t: Her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/l)

C_o: Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

k: Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman^{-1})

$k_p= q_t/t^{0.5}$ (2.12)

q_t: t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

t: zaman (dk)

k_p: Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk$^{0.5}$)

2.4.4.1. Pseudo I. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi

Katı-sıvı faz sistemlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan pseudo I. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi ilk olarak Lagergren tarafından türetilmiştir. Katı faz konsantrasyonu esas alınarak mevcut proses için pseudo I. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q_t) \quad (2.13)$$

Bu eşitliğin,

t=0 için, q_t=0 ve t=t için, q_t=q_tsınır şartlarında integrali alınırsa,

$$\log\left(\frac{q_{den}}{q_{den} - q_t}\right) = \frac{k_{1,ad}}{2{,}303}t \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

q_{den}: Adsorplanan naftalinin dengedeki miktarı (mg/g)

q_t: Herhangi bir t anında adsorplanan naftalinin miktarı (mg/g)

$k_{1,ad}$: Pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}) ' dir.

(2.14) eşitliği yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\log(q_{den} - q_t) = \log(q_{den}) - \frac{k_{1,ad}}{2{,}303} t \qquad (2.15)$$

(2.15) eşitliği kullanılarak, birinci mertebeden hız sabitleri, zamana karşı log (q_{den}-q_t) değerleri grafiğe geçirilerek hesaplanmıştır. Çizilen doğrunun eğimi $k_{1,ad}$/2,303' e, kayma noktası ise log (q_{den}) ' e eşittir.

2.4.4.2. Pseudo II. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi

Pseudo ikinci mertebeden kinetik hız ifadesi,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q_t)^2 \qquad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$k_{2,ad}$: Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg.d) ' dir

(2.16) eşitliği,

$$\frac{dq_t}{(q_{den} - q_t)^2} = k_{2,ad} dt \qquad (2.17)$$

olarak yazılabilir. Pseudo birinci mertebeden hız ifadesinin integralini almak için verilen sınır şartları kullanılarak, (2.17) eşitliğinin integrali alınabilir.

$$\frac{1}{(q_{den} - q_t)} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad} t \qquad (2.18)$$

(2.18) eşitliğindeki q_t çekilirse,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad} q^2_{den}} + \frac{t}{q_{den}}} \tag{2.19}$$

ifadesi yazılabilir. (2.19) eşitliği yeniden düzenlenerek,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad} q^2_{den}} + \frac{1}{q_{den}} t \tag{2.20}$$

şeklinde yazılabilir.

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, (2.20) eşitliğinden yararlanılarak zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten çizilen doğrunun eğimi $1/q_{den}$' i, y ekseninin kesim noktası $1/ (k_{2,ad}.q^2_{den})$ ' i verir (Aksu ve Gülen, 2002; Chu, 2002; Aksu ve Kabasakal, 2004).

2.4.5. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon termodinamiğinin en önemli kullanım alanı adsorpsiyon ile ısı etkilerinin analizidir. Bu, adsorpsiyon ısısının tam bir tanımını farklı yollarla belirlenmiş adsorpsiyon ısıları arasındaki ilişkilerin incelenmesini ve dengedeki adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon ısılarının belirlenmesini içerir (Topaloğlu, 2000). Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Eşitlik (2. 21) ' de sunulan bağıntı ile verilir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \tag{2.21}$$

(2.21) denkleminin integrali alındığında, (2.22) denklemi elde edilir ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Eşitlik (2.4) ve (2.5) ' de açıklanan adsorpsiyon denge sabiti değerleri proses entalpisini hesaplamak amacıyla kullanılır.

$$\ln K = \ln K' - \frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.22}$$

Eşitlik (2.22) ' ye göre, (1/T) ' ye karşı lnK grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi belirlenir.

Adsorpsiyonun serbest enerji değişimi aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\Delta G^o = -RT \ln K \tag{2.23}$$

ΔG^o : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T : Sıcaklık (K)

K : Termodinamik denge sabitidir.

Prosesin entropi değişimi ise aşağıda verilen eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta S^o = \frac{(\Delta H^o - \Delta G^o)}{T} \tag{2.24}$$

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^o: Entropi değişimi (J/mol K)

Entalpi değişiminin pozitif işaretli olması prosesin endotermik olduğunu, negatif işaretli olması da prosesin ekzotermik olduğunu gösterir. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olacağını ifade etmektedir (Aksu ve Kabasakal, 2004; Özer ve diğ., 2004).

2.4.5. Tepki Yüzey Yöntemi (Respose Surface Model) (RSM)

Tepki yüzey yöntemi, "Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması" ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. RSM; tepki (response) değişkenine etki eden çok sayıda değişkenin olması durumunda; problemlerin analiz edilmesinde ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel tekniklerin ve matematiksel ifadelerin birleşimidir. RSM, modellemedeve optimizasyonda kullanılır veuygun deneysel dizayn verilerinin regresyon analizi temeline dayanır.

Genel olarak tepki yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Tepkiyüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek tepkifonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılır (Koç ve Kaymak-Ertekin, 2009).

Tepki yüzeyleri ve tasarımlarıproblemlerinde, bağımsız değişken ile tepkiarasındaki ilişki bilinmez.Bu nedenle tepki yüzeyleri ve tasarımlarıproblemlerindeilk adım, bağımsız değişkenler ve tepki arasındaki doğru fonksiyonel ilişkiler içinuygun bir yaklaşımın belirlenmesidir. Bu ilişkinin belirlenmesinde genellikle derecefonksiyon polinomlarından yararlanılır.Bağımsız değişkenler ile tepki arasındadoğrusal bir ilişki var ise, birinci derece modelin uygun olacağı, ancak sistemde bireğrilik söz konusu ise, ikinci ve daha yüksek derece bir modelin uygun olacağısöylenebilir.Tepki yüzeyleri ve tasarımlarıyaklaşımının esas konusu; optimumişlem koşullarının belirlenmesidir.Tepki yüzeyi metodunda amaç; bir çok değişkentarafından etkilenen tepkinin optimum yapılmasıve tepkiyi optimum yapan karardeğişkenlerinin değerinin belirlenmesidir.Temel ilkesi, başlangıç parametreleri ile ürün parametreleri arasındakiilişkileri tanımlayan regresyon denklemleri yardımıyla ürün özellikleri ile (mekanik,fonksiyonel, beslenme ve duyusal) proses değişkenleri (bağımsız değişkenler) arasındaki bağlantıyıbelirlemeye dayanır. Sonuçlar bir özelliğe karşıiki proses parametresi arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu grafikle verilerek, bağımsız değişkenin etkisinin nasıl olduğunu ve iki bağımsız değişkenin interaksiyonunu belirlemede kullanılır (Tayeb ve ark., 1988). Tepki yüzey yöntemi geleneksel deneyyöntemlerinden daha etkindir. Bunun nedeni, optimum ürün eldesi için gerekli maliyet ve zamanı azaltmasıdır (Mulvaney ve Rizvi, 1993). Tepki yüzey yöntemi deney düzeninin ekstrüderdeki değişimler için polinomial, özellikle ikinci derece polinomial eşitlikler kullanılmaktadır. İkinci derecede model;

$$y= \beta_0+\beta_1X_1+ \beta_2X_2+ \beta_3X_3+ \beta_4X_1\ X_2+ \beta_5X_1\ X_3+ \beta_6X_2\ X_3+ \beta_7X_1^2+ \beta_2X_2^2+ \beta_9X_3^3$$

Burada; X_1, X_2ve X_3girişdeğişkenleri ve β_0…..β_9 bilinmeyen parametrelerdir.Tepki yüzey yönteminin uygulanmasında başlıca 3 aşama vardır.Bunlar sırasıyla, deney tasarımı, verilerin analizi ve optimizasyon olarak adlandırılabilir.Tepki yüzeylerinin analiz edilmesi ve modellenmesi büyük ölçüde iyi bir deney tasarımına bağlıdır. Faktör seviye ve aralıklarıbelirlendikten sonra, deney tasarımı yapılabilir. İkinci derece modeller için, merkezi komposit tasarımı en yaygın kullanılan deneysel tasarımdır. Veri analizi aşamasında da elde edilen verilerin hangi modele uyduğu, ANOVA sonuçlarıve regresyon katsayılarıile bulunur. Seçilen eşitlik kullanılarak da tepkilerin faktörlere göre değişimi (tepki yüzeyi) iki (kontor) veya üç boyutlu (tepki yüzeyi) şekillerle gösterilir. Son aşama olan optimizasyonda ise, istenen tepkiyi elde edebilmek için gerekli olan optimim faktör seviyeleri belirlenir (Myers ve Montgomery, 2002).

2.5. Literatür Özeti

Ahn ve diğ., (2007) bir hidrofobik organik bileşik olan fenantrenin sulu çözeltisine aktif karbonla olan seçilmiş adsorpsiyon metodu uygulamışlar ve uygulama sonrasında kullandıkları aktif karbona katı yıkama prosesi uygulamışlardır. Uygulamada üç farklı boyutta aktif karbon (20-40 mesh, 12-20 mesh, 4-12 mesh) kullanmışlar, aktif karbon dozu 0-6 g/L ve 10-110 mg/L aralıklarında değişen başlangıç fenantren konsantrasyonlarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde düşük partikül boyutunda ve yüksek adsorbent dozlarında adsorpsiyonun artış gösterdiği yönünde oluştuğunu belirtmişlerdir.

Chang ve diğ., (2004) sulu çözeltide 20 ile 30 mesh aralığında değişen zeolit materyali kullanarak yaptıkları naftalin adsorpsiyon çalışmalarında naftalini bütanolde çözerek (37 mL bütanole 3668 mL distile su) bir stok çözelti elde etmişler ve UV spektrofotometrede (GBC UV-Visible Cintra 20 spectrofotometer) 276,3 nm dalga boyunda yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Lineer izotermleri hesap ederek pseudo 1 ve pseudo 2. mertebeden kinetik hesaplamalarınıyapmışlardır. Yaptıkları çalışmanın pseudo 2. Mertebedenkinetik modele daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Garcia ve diğ., (2004) fenantren adsorpsiyonunda aktif karbon yüzey kimyasının önemini araştırmışlardır. Çalışmalarında gaz fazındaki fenantrenin oksitlenmiş aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunda yüzey kimyasının etkisini 150^{o}C'deki sabit yataklı reaktörde incelemişlerdir. Oksitlenmiş aktif karbonlar farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 ve HNO_3 ile muamele etmişler ve bu şekilde oluşan yeni adsorbentler daha düşük poroziteye sahip

ancak farklı yüzey kimyasına sahip olan aktif karbonlar elde edilmiştir. Çalşmaları sonucunda adsorpsiyonun spesifik olmayan fenantren molekülleri ve adsorbent yüzeyi arasındaki bağdan değil aynı zamanda grafigin yüzeyleri arasındaki zengin elektron bölgelerindeki etkileşimler ve aromatik bileşiğin elektronlar ile de oluştuğunu belirtmişlerdir.

Gök ve diğ., (2008) farklı özellikte sepiyolit kullanarak naftalinin adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Deneylerde pH, bekleme süresi, adsorbent dozaj ve sıcaklık parametreleri incelenmiş olup analizler UV 'de (Shimadzu UV- 2101) 219 nm'de yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda optimumpH değeri 6 ve bekleme süresi 75 dk. olarak tespit edilmiş olup, en uygun adsorbent dozajının 1 g/dm^{3}olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarda 10^{o}C, 15^{o}C ve 20^{o}C'deki sıcaklıklariçin yapılmş olup pseudo 1 ve pseudo 2. mertebeden kinetik hesaplamalarıyapılan proseste sistemin pseudo 2. mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu belirtilmiştir.

Long ve diğ., (2007) yaptıklarıçalışmada karbon adsorbenti üzerinde iyon değişimine bağlı olarak naftalin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yöntemde birmiktarmetanolde çözündürülen naftalin distile su ile oluşturulan çözeltisinde 30 mg/L konsantrasyonunda stok çözeltisi hazırlamışlardr. Deneylerde aktif karbonun daha önceden karakterizasyon çalışmalar yapılarak proseste kullanma hazır hale getirilmiştir. Deneyler 15^{o}C, 25^{o}C ve 35^{o}C'deki sıcaklıklar ile 0,02 ile 0,1 g/L arasında değişen adsorbent dozajında aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon karakteristikleriincelenmiştir. Proses HPLC'de 219 nm'de yapılıp Langmuir, Freundlich, BET ve PDM izotermleri ile pseudo 1 ve pseudo 2. mertebeden kinetik hesaplamaları yapılmş olup sistemin pseudo 1. mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu belirtilmiştir.

Murillo ve diğ., (2012) yaptıkları çalışmada gaz fazındaki polisiklik aromatik hidrokarbonların, optimizasyonu yapılan aktif karbonlar ile giderimi çalışmalarında aktif karbon hazırlanış sabit yataklı reaktörde yapıldıktan sonra adsorpsiyon kapasitesinin uygulanabilirliliğini incelemişlerdir. Deneylerde aktif karbonun fiziksel özelliklerinin model üzerinde kesin olarak etken olduğu ve aktivasyon prosesinin optimizasyonunda sorbentlerin PAH adsorpsiyon kapasiteleriyle elverişli olduğu belirtilmiş ve aynızamanda aktifkarbon üretimi esnasında optimizasyonun PAH gideriminde spesifikuygulama olması için geliştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Özyılmaz (2005) yaptığı çalışmada ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kavitasyonun pirofilit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisi ve bunun

sonucunda hidrofobik organik bileşiklerin pirofilit minerali üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyonmodellerine uygunluğu araştırmıştır. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralleri için yapılan denge çalışmalarında da adsorsiyon dengesi en iyi Freundlich adsorpsiyon denge modeli ile ifade edilmiştir. Naftalin için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitminerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 628,32 mg /g, 1111,11 mg /g olarak bulmuştur. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralleri için yapılan kinetik çalışmalarında pseudo 1 ve pseudo 2. mertebeden kinetik hesaplamaları yapılmş olup sistemin pseudo 2. mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu belirtmiştir.

Tozuka ve diğ., (2002) yaptıkları çalışmada iki farklı boyutta kristal porlar kullanarak naftalin adsorpsiyonunun katıhal floresansuygulamalarında kullanılan adsorbent miktarı her iki materyal için 0,05 ile 0,024 g/L adsorbent dozajı aralığında değişmekte olup por büyüklüğünün naftalin adsorpsiyonundaki önemini iki farklımetot uygulayarak belirlemeye çalışmışlardır. Birinci metotta UV spektrofotometre 'de (Shimadzu UV-160) 275 nm'de ikinci metotda ise FloresansSpektrofotometre'de (An FP-770F) 262,7 nm dalga boyunda çalışma yapılarak uygun olan metot tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçta Floresans analizin bu tür moleküler etkileşimin söz konusu olduğu çalışmalarda daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir.

Zeinali ve diğ., (2010) yaptıkları çalışmada Nocardia *otitidiscaviarum* TSH1 türü bakterisini laboratuvar koşullarında geliştirerek petroendüstriyel atıksularıyla kirletilmiş olan alanlardan aldıkları topraktan izole ederek laboratuvar koşullarında geliştirmiş olup bu petroendüstriyel atıksularının bu bakteri türüyle biyodegredasyonla giderimini ve meydana gelen biyodönüşüm olayları ve izlenebilir enzim aktivitelerini araştırmışlardır. Çalışmalarında bakteri üretimini $50^{o}C$'de ve hidroaromatik karbonlarca zenginleştirilmiş maddelerle, karbon ve enerji kaynağı olarak iki zincirli poliaromatik hidokarbon olan naftalin ile sağlamışlardır. Biyodegredasyon çalışmalarında mikroorganizmaların ortamda benzoik asiti bir ara ürün olarak oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Enzim aktiviteler ve benzoik asit oluşumunun sonucunda ortamda oluşan ürünler benzoat ve β-katoadipate oluştuğunu ve bunun da biyodegredasyon metabolik yoldan kültür ekstrakları içinde güçlü etkiler oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Lin ve diğ., (2010) yaptıkları çalışmada petrol rafine atıksu çamurunda izole ettikleri Bacillus fusiformis türü bakterileri laboratuar koşullarında geliştirmişler ve biyodegredasyon uygulamalarında kullanmışlardır. Çalışmalarında 100 ile 450 mg/L

arasında değişen farklı atıksu konsantrasyonlarına 100 mg/L atıksu numunesi içinde 10 mg olacak şekilde atıksu çamuru ilave edilmiş olup biyodegredasyon üzerinde sıcaklık, pH, azot konsantrasyonu, tuzluluk, aşı miktarı farklı naftalin konsantrasyonu ve diğer hidrokarbonların varlığında incelemişlerdir. İnkübasyon sıcaklığı 20-40^{o}C aralığı belirlenmiş olup pH 5,5 ile 9,0 aralığında olacak şekilde 1M HCl ve 1M NaOH ile C/N oranı 0,7-20 arasında olacak şekilde naftalin veya $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak tuzluluk ise 0-15 g/L aralığında olacak şekilde NaCl ve naftalin ile ayarlayarak çalkalamalı inkübatörde 150 rpm karıştırma hızında 96 saat boyunca inkübasyona tabii tutmuşlardır. Bu süre sonunda biyodegredasyonla ortamda oluşan metabolitleri belirlemek için GC-MS ile 600 nm dalga boyunda yapılan ölçümlerde ortamda o-ftalik asit ve benzoik asit oluştuğunu ayrıca biyodegredasyon prosesinin pseudo birinci mertebeden kinetik modele uygunluk gösterdiğini tespit etmişelerdir. Ayrıca biyodegredasyonla oluşan bu metabolitler, suda çözünebilir ve toksik olmadığını belirmişler ve biyodegredayyon işleminde kullandıkları bu bakteri türünün 96 saat sonunda ortamdaki naftalin içeriğinin % 99,1 oranında giderdiğini tespit etmişlerdir.

Sahu ve diğ., (2009) yaptıkları çalışmada Tamarin ağacı küspesinden ürettikleri aktif karbon ile Cr^{+6}'nın sulu çözeltisi ile oluşturdukları kesikli bir çalışma sisteminde adsorpsiyonunu yaparak Cr^{+6}'nın giderim optimizasyonunu belirlemişlerdir. Çalışmaları sırasında 100 mL'lik çalışma hacminde sabit bir karıştırma hızında (120 rpm) adsorpsiyon işlemi yaparakCr^{+6}'nın başlangıç konsantrasyonları 10-50 mg/L arasında pH 2-10 aralığında sıcaklığın 10-50^{o}C ve adsorbent dozunun 0,1-0,5 g/Laralıklarında değişen değerlerle adsorpsiyon deneylerini yapmışlardır. Bu işlemin ardından RSM istatistiki modeli olan Box-Behnken modeli uygulayarak yaptıkları çalışmanın bu modele uyumluluğunu araştırmışlardır. Uygulama sonrasında en uygun adsorbent dozunun 4,3 g/L, sıcaklığın 32^{o}C, başlangıç konsantrasyonunun 20,15 mg/L ve pH'nın 5,4 olduğunu bulmuşlardır.

Wang ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada matbaa endüstrisinden aldıkları atıksuya koagülasyon-Folükülasyon işlemi uygulamışlar ve elde ettikleri değerleri RSM istatistiki modele uyarlayarak sistemin uniform tasarımını yapmışlardır. Çalışmalarında temin ettikleri atıksuyun başlangıç pH'ı 7,97 bulanıklığı 687 NTU'dur. 0,1M HCI ve 0,1M NaOH ile pH 2-10 değerleri arasında tutulmuş olup koagülasyon işlemi için jar testi uygulanmıştır. Ortama 0-2000 mg/L aralığında değişen miktarlarda ortama koagülant eklenmiş ve işlemin ardından flokülasyon işlemi için 0-32 mg/L aralığında değişen

floklaştırıcı kimyasalları sisteme ekleyerek önce 200 rpm'de 2 dakika ardından 40 rpm'de 10 dakika karıştırma işlemleri uyguladıktan sonra türbidimetrede bulanıklığın okunması için 5 dakika süre boyunca numuneleri bekleterek süpernatantın yüzeye çıkmasını beklemişlerdir. Bu işlemlerin ardından elde etikleri verilere, RSM istatistik metodu uygulamışlardır. Uygulama sonrasında en uygun koagülant dozunun 759 mg/L, flokülant dozunun 20,15 mg/L ve pH'ın 5,4 olduğunu yaptıkları metotla elde etmişlerdir.

Wang ve diğ., (2011) yaptıkları çalışmada selüloz fabrikası atıksuyuna uyguladıkları koagülasyon-flokülasyon prosesinin ardından uyguladıkları RSM istatistik metodu ile sistemin optimizasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında atıksuyun başlangıç pH'ı 6,99 KOİ'si 1358 mg/L ve bulanıklığı 1209 NTU olarak ölçmüşlerdir. Koagülasyon işleminde ortama 0-2100 mg/L'ye kadar değişen dozlarda koagülant eklemişler ve çözelti pH'ının 2,5 ile 11,5 aralığında olduğu değerlerde çalışmışlardır. Flokülasyon işleminde ise 0-48 mg/L'ye kadar değişen flokülant dozları çözeltiye vermişlerdir önce 2 dakika 200 rpm'de ardından 10 dakika 40 rpm'de karıştırma işlemi uygulamışlardır. İşlem sonrasında süpernatantın yüzeye çıkması için numuneleri 5 dakika bekleterek bulanıklık tayini yapmışlardır. Elde ettikleri verilerle RSM istatistiki metodu uygulayarak sistem için uygun olan değerleri belirlemişlerdir. İşlem sonrasında en uygun koagülant dozunun 871 mg/L, flokülant dozunun 22,3 mg/L ve pH'ın 8,35 olduğunu yaptıkları metotla elde etmişlerdir.

3.MATERYAL ve METOT

3.1. Naftalin Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması

Stok naftalin çözeltisi;30mg/L derişimde olacak şekilde, analitik saflıktaki kimyasalından (SIGMA) tartılıp, etanol+saf suiçinde (1:9) çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlananbu çözelti, mavi bantlı filtre kağıdından geçirilerek homojen bir çözelti elde edilmiş ve deneysel çalışmalarda süzüntü naftalin çözeltisi kullanılmıştır. Deney aşamasında belirlenen derişimlere uygun olacak şekilde, 30 mg/L derişiminde stok çözeltidenseyreltmeler yapılmıştır (Özyılmaz, 2007).

3.2. Naftalin Analizi

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan naftalin derişimi, mg/L cinsinden hazırlanan naftalin stok çözeltisi kullanılarak, Shimadzu Marka UV-1800 model UV spektrometrede yapılan ölçümlerle maksimum absorpsiyonun sağlandığı dalga boyu, 275 nm olarak belirlenmiş ve ölçümler spektrofotometrik olarak saptanmıştır (EK.1).

3.3. Naftalinin Standart Grafiğinin Çıkarılması

Naftalin stok çözeltisinden 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 75 mL ve 100 mL'lik 5 ayrı hacimde numuneler alınarak, distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır ve 4 mg/L, 8 mg/L, 16 mg/L, 24 mg/L ve 32 mg/L konsantrasyonlarda seyreltik naftalin çözeltileri elde edilmiştir. 275 nm de spektrofotometrede yapılan okumalarla naftalin çözeltisinin standart grafiği çıkarılmştır.

3.4. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kapta Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli düzende çalışılan adsorpsiyon çalışmaları;150 mL çalışma hacmindeki 250 mL' lik erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen orbital inkübatörde yapılmıştır. Adsorpsiyon çözeltisinin buharlaşmaması için erlenlerin ağzı parafilm bantla kapatılmıştır.

Naftalin çözeltisinin deneysel çalışmalar sırasındaki konsantrasyonu belirlemek amacıyla daha önce hazırlanmış olan stok çözeltiden Shimadzu marka UV-1800 model UV

spektrometrede maksimum absorpsiyonun sağlandığı 275 nm dalga boyunda yapılan okumalarda 30 mg/L lik derişimde naftalin çözeltisi elde edinceye kadar distile suyla seyreltme yapılmıştır. Maksimumnaftalin çözeltisi konsatrasyonunun 30 ppm olduğu belirlenmiş ve bu konsantrasyon üzerinden gerekli seyreltmeler yapılarak deneysel çalışmalar sürdürülmüştür.

Yapılan deneylerin ilk aşamasında öncelikle optimum pH'nın belirlenebilmesi için 30 ppm'lik stok naftalin çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda (10, 15, 20, 30 ppm) hazırlanan naftalin çözeltilerine adsorbent konsantrasyonu 0,5 g/L olacak şekilde aktif karbon eklenmiştir. Bu şekilde çalışma hacmi 150 mL olan ve istenilen naftalin konsantrasyonlarında adsorpsiyon ortamları elde edilmiştir. Her bir konsantrasyon değeri için pH 5, 6, 7, 8 ve10 aralıklarında 150rpm karıştırma hızındaki orbital inkübatörde ayrı ayrı denenmiş ve elde edilensonuçlaragöre optimum pH değeri belirlenmiştir.

İkinci aşamada da 30 ppm'lik stok naftalin çözeltisinden seyreltme ile hazırlanan konsantrasyon (10, 15, 20, 30 ppm) değerleri optimum pH'da $15^{o}C$ – $30^{o}C$ sıcaklık aralıklarında 150 rpm karıştırma hızında çalışılarak optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise 30 ppm'lik stok naftalin çözeltisinden seyreltme ile hazırlanan konsantrasyon (10, 15, 20, 30 ppm) değerlerinde optimum pH ve sıcaklık degerlerinde 150 rpm karıştırma hızında orbital inkübatörde 0,1-1,5gr'lık aktif karbon dozlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin her basamağında taze hazırlanan stok çözelti kullanılmış olup stoktan hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler ve standart çözeltiler taze stoktan hazırlanmıştır. Stok çözeltiden hazırlanan standart çözeltiler 1, 5, 10, 20, 30 ppm'lik konsantrasyonlar olup adsorpsiyon deneyinin tüm aşamalarında bu standart çözeltilere göre okunan absorbans değerlerine karşılık elde edilen denklem vasıtasıyla adsorpsiyon sırasında alınan numunelerin konsantrasyonlarının hesaplanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 0,5, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 dakika) örnekler alınmış alınan örneklerin her biri naftalinin uçucu olmasından dolayı parafilmle kapatılmış ve Shimadzu marka UV-1800 model UV spektrofotometrede 275 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur.

3.5. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışması için; nem miktarı, kül içeriği, BET yüzey alanı ve por boyut analizive FTIR (fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi – fourier transform infrared spectroscopy) analizleri yapılmıştır.

Çalışmada BET yüzey alanı ve por boyut analizi İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, FTIR analizi Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, kül ve uçucu madde analizleri Elazığ Çevre İl Kontrol Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

3.6. Tepki Yüzey Metodu (RSM)

3.6.1. Deneysel Tasarım

Bu çalışma bir deneysel tasarım yöntemi olan tepki yüzey yöntemi (RSM) 'ne göre tasarlanmıştır. Box-Behnken tepki yüzey metodu deneysel tasarımların dizaynında pek çok fayda sağlamıştır. Bu modelin özelliği kenarda kalan kısımları orta noktada ve yüzeyin merkezinde birleştirmeyi amaçlamasıdır. Box-Behnken tasarımı dört faktörlü onbeş datadan oluşurken tamamen faktöriyel tasarıma dayanmaktadır (4 faktör x 3 seviye x 3 eşitlik=36 uygulama). Genel olarak Box-Behnken tasarımı minimum, maksimum ve orta değerlerlerin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu metod kullanılarak az sayıdaki data verileriyle model sistemi oluşturubilinir. Bu çalışmada deneylerin dizaynında MINITAB® (version 16.0; Minitab Inc., State College, PA) istatistik programı kullanılmıştır. Çalışmada Yüzey Tepki Metoduna (RSM) bağlı olarak Merkezi Bileşen Desenine (Box Behenken Design) göre hazırlanan ve Tablo 3.1'de gösterilen deneme deseni kullanılmıştır.

Tablo 3.1.Yüzey Tepki Metoduna bağlı olarak Box Behenken Design - Merkezi Bileşen Desenine göre hazırlanan deneme deseni.

Run	pH	T (^{o}C)	Co (mg/L)	Xn (g/L)	Adsorpsiyon verimi (%)	Predict (%)
1	7.5	30.0	20	1.5	8.78	8.534
2	7.5	30.0	10	0.8	7.46	9.467
3	10.0	15.0	20	0.8	8.02	8.403
4	7.5	22.5	10	1.5	8.17	8.118
5	7.5	22.5	10	0.1	20.54	16.145
6	7.5	22.5	30	0.1	20.13	19.853
7	7.5	15.0	20	0.1	16.99	15.742
8	7.5	22.5	30	1.5	7.00	11.066
9	5.0	22.5	20	1.5	8.78	8.237
10	7.5	22.5	20	0.8	6.30	6.500
11	5.0	15.0	20	0.8	7.11	5.630
12	7.5	22.5	20	0.8	6.70	6.500
13	10.0	22.5	30	0.8	13.82	12.779
14	10.0	22.5	20	1.5	9.69	6.175
15	10.0	22.5	20	0.1	16.72	19.087
16	7.5	15.0	30	0.8	11.78	11.597
17	7.5	30.0	30	0.8	12.15	11.735
18	7.5	22.5	20	0.8	6.50	6.500
19	7.5	30.0	20	0.1	18.67	16.885
20	5.0	22.5	10	0.8	7.46	7.007
21	10.0	22.5	10	0.8	7.61	8.265
22	7.5	15.0	10	0.8	4.97	7.208
23	5.0	22.5	20	0.1	6.80	12.138
24	5.0	22.5	30	0.8	11.30	9.150
25	5.0	30.0	20	0.8	7.87	7.158
26	7.5	15.0	20	1.5	6.99	7.280
27	10.0	30.0	20	0.8	8.12	9.271

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Naftalin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde; başlangıç pH'sının, baslangıç naftalin konsantrasyonunun, başlangıçadsorbent konsantrasyonunun ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmış, pH, sıcaklık ve adsorbent dozu'na bağlı olarak elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm modellerine uygulanmıştır. Naftalin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere deneysel verilere, birinci ve ikinci mertebe pseudo kinetik modeller uygulanarak, her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik içi difüzyon (Weber Morris) modeli sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini hakkında bilgi sahibi olmak için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

4.1. Piroliz Ürününün Üretimi ve Karakterizasyonu

Fıstık kabuğundan H_2SO_4 ile aktifleştirildikten sonra karbonizasyon yöntemiyle 500°C sıcaklıkda 0,5 L/dk. N_2 gazı akımı altında bir saat süreyle piroloz işlemi ile elde edilen piroliz ürünü Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuarında Çevre Yüksek Mühendisi Evren ÇAKIROĞLU tarafindan üretilmiştir.

4.1.1. Fıstık Kabuğundan H_2SO_4 ileAktifleştirildikten Sonra Karbonizasyon Yöntemiyle500°C Sıcaklıkda Üretilen Piroliz Ürününün Nem, Kül, Uçucu Madde Miktarları ve Karbonizasyon Verimleri

Özellikle yapısında organik madde bulunan ürünlerin inorganik madde içeriğini belirlemek için kül miktarı tayinleri yapılmaktadır. Kül, bir organik maddenin 500-750^oC sıcaklıktaki kül fırınında sabit tartıma gelinceye kadar yanması sonucu geriye kalan grimsi atık maddedir. Kül bir derece daha oksitlenemeyen madde olarak da tanımlanmaktadır. Bitkilerde genel olarak yapraklarda % 10-20, kök ve yumrularda % 3-6, meyvelerde % 2-4 ve odunsu dokularda % 0,2-0,4 kül olduğu belirtilmektedir. Ayçiçeğinde yapılan bir analizde köklerde % 4-9, sapta % 4-8, yapraklarda % 25-28 ve tohumlarda % 9-10 kül bulunmuştur (Arslanoğlu Işık, 2012). Fıstık kabuğundan H_2SO_4 ile aktifleştirildikten sonra karbonizasyon yöntemiyleelde edilen piroliz ürününün sabit karbon içeriği % 60'ın

üzerindedir. Yüksek sıcaklıklarda karbon içeriği artarken, ağırlık kaybından dolayı kül miktarının da arttığı, buna karşın uçucu madde miktarının azaldığı Tablo 4.1'de görülmektedir. Karbonizasyon yüzde verimi; piroliz için reaktöre yerleştirilen 100 g ağırlığındaki fıstık kabuğu miktarının, piroliz sonrası ağırlığı olarak tanımlanabilir. Ürün verimi genel olarak sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır.

Tablo 4.1.Üretilen piroliz ürününün ve hammaddesinin bazı özellikleri.

	Nem Miktarı, %	**Kül Miktarı, %**	**Uçucu Madde, %**	**Sabit Karbon, %**
Fıstık Kabuğu (Ham Materyal)	2,00	5,00	72,00	21,00
PHC	2, 50	1,50	25,50	70,50

4.1.2. FTIR Spektrumları

Kızılötesi spektroskopisinden (IR) yararlanarak uygulanan FTIR spektroskopisi yöntemi, ara yüzeylerde, kolloidlerde, agregalarda ve bimoleküler filmlerde bulunan moleküllerin yapısını, fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekillerini ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır.

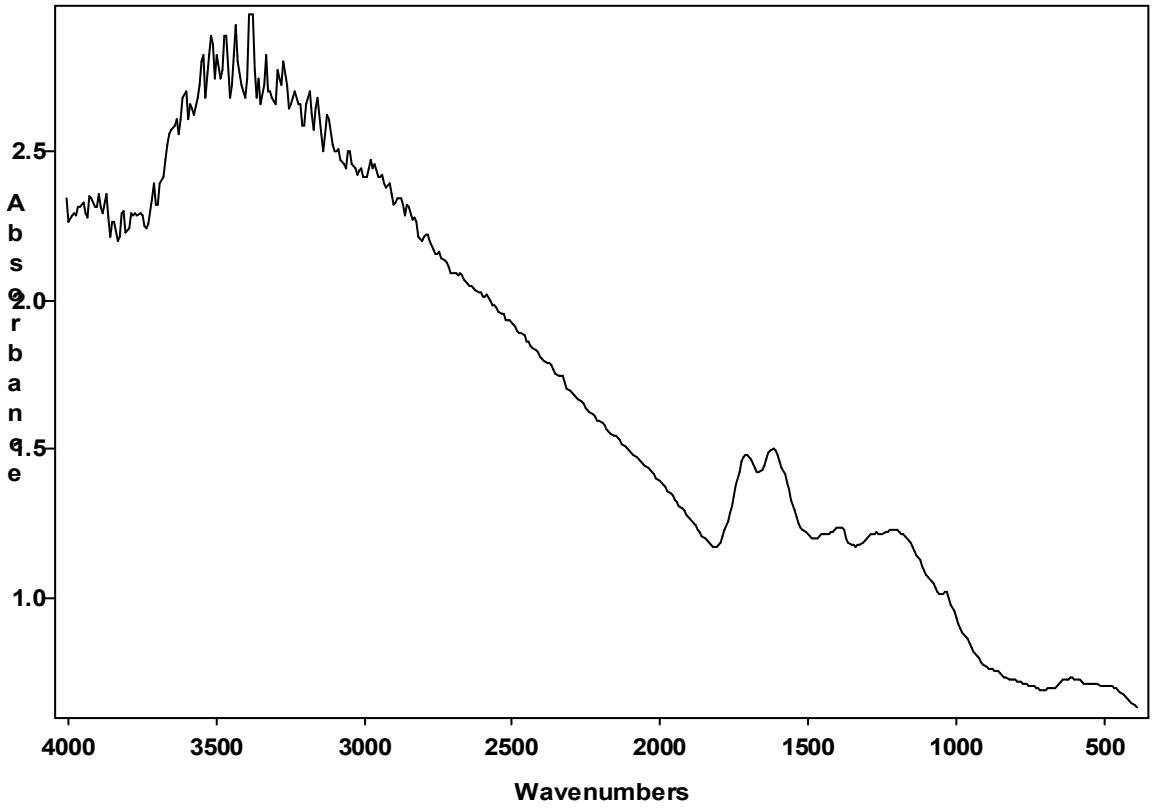
Fıstık kabuğundan üretilen aktif karbonun pirolizi sonrası yapısında meydana gelen değişimleri görebilmek amacıyla infrared spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumları incelenirken, spektrum iki ana bölgeye ayrılmaktadır. Öncelikle dalga sayısı 3.600-1.200 1/cm aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenmektedir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1.200-600 1/cm dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenmektedir. Şekil 4.1.'de fıstık kabuğunun 500^{o}C'de H_2SO_4 ile karbonizasyonundan sonra elde edilen aktif karbonunFTIR analizi verilmiştir.

Şekil 4.1.'e göre; parmak izi bölgesi olarak nitelendirilen 1.200-600 1/cm bölgesindeki karakteristik pikten selüloz içeren bir iskelete sahip olduğu görülmektedir. Bu spektruma göre 3.008-3.795 1/cm arasında yayvan -OH gerilme bandı görülmektedir. Burada -OH esnemesi ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla yapıda fenol ve alkollerin varlığından söz edebilir. Tablo 4.2'de selüloz, hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlendiği FTIR spektrum dalga sayıları görülmektedir.3.385 1/cm'deki yayvan pik fenollerin -OH gruplarını ve aynı zamanda alkollerin varlığını göstermektedir.

2.927 1/cm'deki pik alifatik CH_3, CH_2 gruplarının asimetrik CH gerilmesini, 1.742 1/cm'de C=O gerilmesi, laktonların titreşimlerini, 1.618 1/cm'deki pik ise aromatik C=C bağının gerilme titreşimini (fenil gibi) göstermektedir.

1.295-1.565 1/cm arasında aromatik CH grupları bulunmaktadır. 1.509 1/cm'de elde edilen band -CH_3 bükülme bandı, 1.454 1/cm'de elde edilen band ise C-C doymamış yapının (-CH_2, -CH_3) varlığını göstermektedir.

Aktivasyon işlemi sonucunda 3.008-3.795 1/cm bölgesinde bulunan -OH gerilme bandlarının şiddetleri bütün aktivasyon sıcaklıklarında tamamen yok olmuştur. Ayrıca 1.565 - 1.720 1/cm bölgesinde görülen C=O bandlarının şiddetleri ise sıcaklığın artmasıyla azalmıştır.



Şekil 4.1. Fıstık kabuğunun 500°C'de H_2SO_4 ile karbonizasyonuyla üretilen piroliz ürünününFTIR spektrumları.

Tablo 4.2. Selüloz hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlendiği FTIRspektrum dalga sayıları (Arslanoğlu Işık, 2012).

Dalga Sayısı, 1/cm	Fonksiyonel Grup	Yorum
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit, fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH_3 ve CH_2
2870-2850	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH_3 ve CH_2
1770-1700	C=O gerilme	Aldehit, keton, ester ve eter
1625-1590	C=C gerilme	Olefinik
1600, 1580, 1500, 1450	C=C gerilme	Aromatik
1465, 1450, 1380	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH_3 ve CH_2
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	C-O-C gerilme	Olifinik ve aromatik viniller
1150-1070	C-O-C gerilme	Alifatik eterler

4.1.3. Fıstık Kabuğundan Üretilen Piroliz ÜrünününBET Yüzey Alanı, Por Özellikleri veOrtalama TaneBoyutu

Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününün BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu Tablo 4.3'te görülmektedir. Fıstık kabuğundan elde edilenpiroliz ürününün toplam yüzey alanı 0,3131 m^2/g olarak bulunmuştur. İdeal bir aktif karbonun 300-2.000 m^2/g yüzey alanına sahip olması istenmektedir (Arslanoğlu, Işık, 2012). Dolayısıyla üretilen adsorbent ideal aktif karbon olarak tanımlanamamaktadır. Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününün ortalama tane mikropor alanı 2,02 m^2/g, mezopor alanı 1,7090 m^2/g olup adsorbentin toplam hacmi 0,000695 cc/g, mikropor hacmi 0,001126 cc/g olup ortalama por hacmi 8,8768 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3. Üretilen piroliz ürününün BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu.

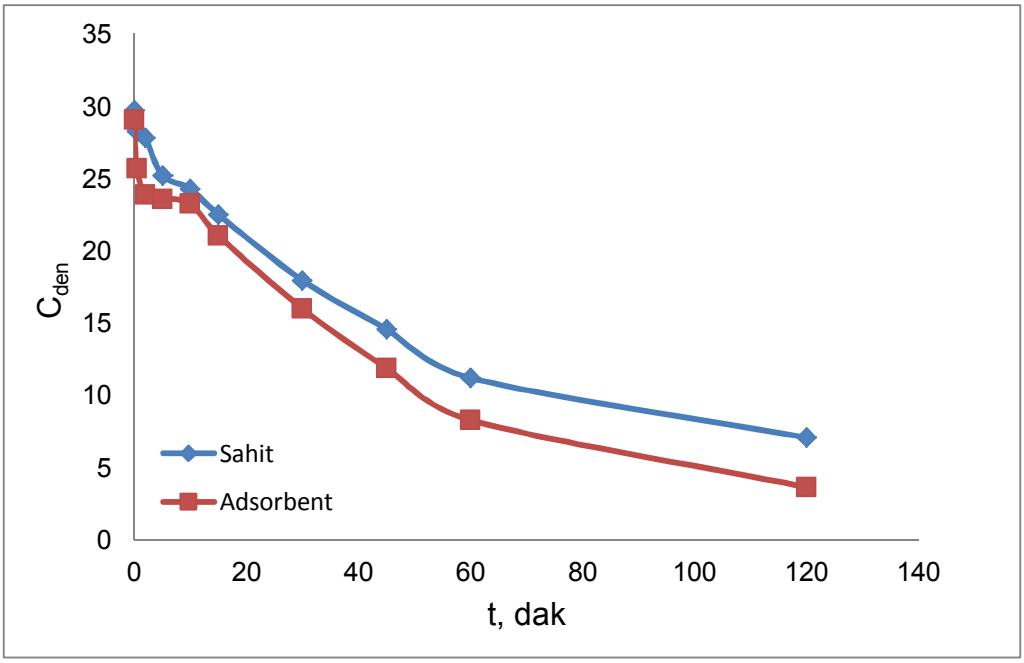
	BET ToplamYüzey Alanı, m^2/g	DR Metodu ileMikropor Alanı, m^2/g	DR Metodu ile Mezopor Alanı, m^2/g	BET Toplam Hacmi, cc/g	DR Metodu ile Mikropor Hacmi, cc/g	Ortalama Por Çapı, nm
Fıstık Kabuğu	0,3131	2,02	1,7090	0,000695	0,001126	8,8768

4.2. H_2SO_4 ile Aktifleştirilerek 500 ^oC Sıcaklıkda PirolizleElde Edilen Piroliz ÜrünüyleAdsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada, H_2SO_4 ile aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkda bir saat süreyle karbonizasyona tabii tutulan fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe naftalinin adsorpsiyonu, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kesikli karıştırmalı kapta incelenmiştir.

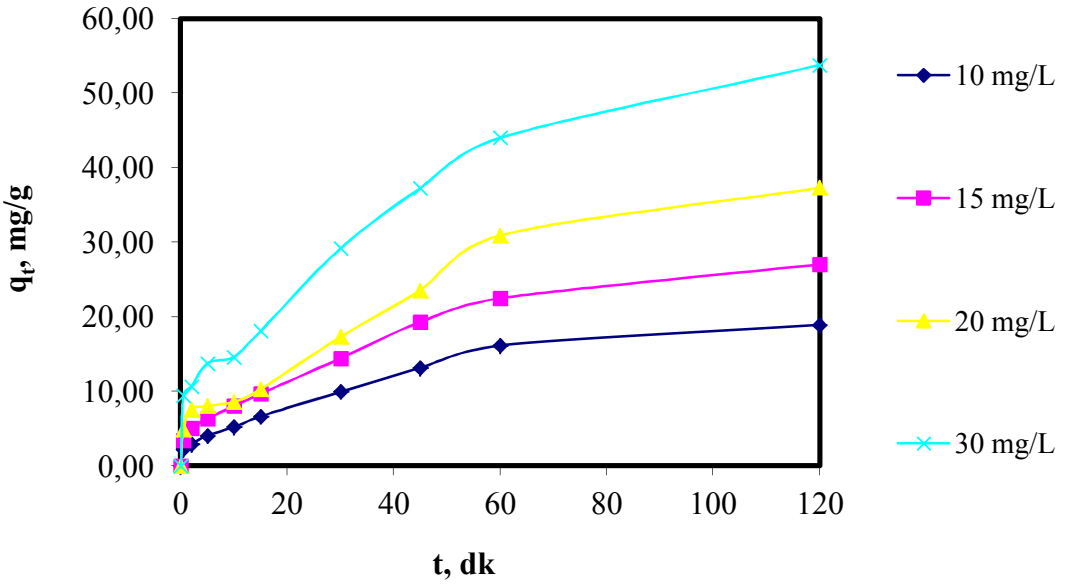
Deneysel çalışmaların ilk bölümünde, naftalinin piroliz urununе adsorpsiyonu, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç naftalin derişimi ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon sabitleri hesaplanmış ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra deney sonuçları pseudo I. ve II. mertebeden kinetik modellere uygulanmış, sistemi tanımlayan en uygun adsorpsiyon hız ifadesi belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik içi difüzyon (Weber Morris) modeli sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.

Yapılan optimum pH, adsorbent dozu ve sıcaklık deneylerinin ardından naftalin çözeltisinin maksimum konsantrasyonunda (30 mg/L) optimum pH ve sıcaklıkta naftalinin uçuculuk özelliğini tespit edebilmek amaciyla adsorbent ilave edilmeden ve ortamda adsorbent madde varken yapılan adsorpsiyon deneyinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekil 4.2`den de görülduğu gibi ortamda adsorbent madde olmadan 30 mg/L naftalin çözeltisi ihtiva eden ortamda yapilan deneylerde zamana bağlı olarak ucuculuğun arttığı görülmüştur. Özellikle ilk 15 dakikada uçuculuğun daha az olduğu ve zaman arttıkça uçuculuğun da arttığı gözlenmiştir. 30 mg/L'lik konsantrasyondaki naftalin çözeltisi optimum pH ve sıcaklıkta deneysel çalışmalar esnasında naftalin uçucu özellik göstermesi naftalinin kimyasal yapısının, ortam pH'sının ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çözelti ortamından ilk 15 dakikada yaklaşık %25`inin uçarak uzaklaştığını geri kalanının ise adsorpsiyona maruz kaldığını göstermiştir.



Şekil 4.2. 30 mg/L başlangıç konsantrayonundaki naftalin çözeltisinin optimum sartlarda ortama adsorbent madde ilave edilerek ve ortamda adsorbent madde olmadan C_{den} degerlerinin zamana bagli olarak değişimi

Deneylerde kullanılan naftalinin hidrofobik özellikte ve suda düşük çözünürlükte (maksimum 30 mg/L) olmasından dolayı yüksek konsantrasyonlarda çalışılamamıştır. Değişik başlangıç naftalin derişimleri için, sulu çözeltili ortamda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan naftalin miktarları, zamana paralel olarak arttığı Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil.4.3. Farklı başlangıç Naftalin konsantrasyonlarındaadsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği (pH=7; T= 25^{o}C; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm).

4.2.1. Naftalin Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH' ının Etkisi

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'sıdır. Aktif karbonların adsorbent olarak kullanıldığı kesikli karıştırmalı kap çalışmalarında, başlangıç pH' ının naftalin adsorpsiyon hızına etkisi, 10, 15, 20 ve 30 mg/L başlangıç naftalin derişimlerinde, pH= 5-10aralığında incelenmiştir. İstenilen pH değerini elde etmek için farklı derişimlerdeki 0,1MHCl veya 0,1M NaOH çözeltilerinden uygun miktarlarda damlatılarak bir saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

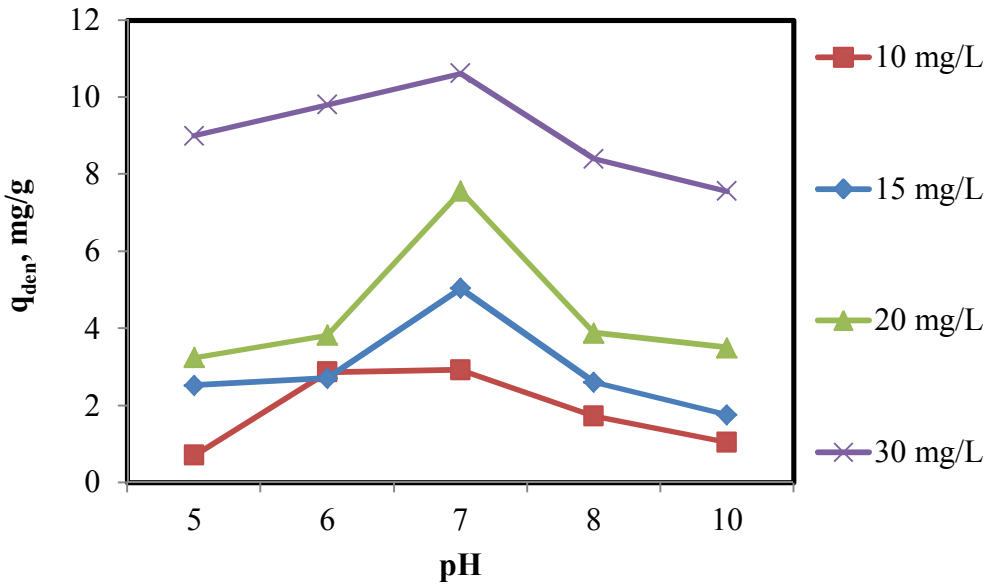
En yüksek adsorpsiyon hızının pH= 7.0 değerinde elde edildiği, daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon hızının azaldığı gözlenmiştir. Naftalinin aktif karbona adsorpsiyonunda başlangıç pH' sının ilk adsorpsiyon hızlarına etkisi Şekil 4.4' de verilmiştir. Sıvı fazda gerçekleştirilen giderme proseslerinde pH' ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve kullanılan adsorbentin yüzey özellikleri değişmektedir.

Zayıf asidik maddeler, çözeltide kısmen iyonize olurlar ve bu iyonlar negatif yükleneceğinden, pozitif yüklenmiş yüzeylerdeki elektrostatik kuvvetlerin etkisinden

dolayı, kolayca çekilebilirler. Aktif karbon yüzeyi, ortam pH' sına bağlı olarak düşük pH değerlerinde pozitif yüklü, yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklü hale geçer.

Ortam pH' sı yükseldikçe, adsorbent yüzeyi negatif yüklenir ve adsorpsiyon hızının azalması beklenir. Ancak piroliz ürünününnaftalinin adsorpsiyonunda optimum pH değeri 7.0 olarak bulunmuştur. Bu durum; ortam pH' sına göre aktif karbon adsorpsiyonunda farklı mekanizmaların baskın olmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon hızındaki düşüş ise, ortamdaki OH^- iyonları ile naftalinin yarışmalı adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Değişik başlangıç naftalin derişimleri için, dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri Tablo 4.4' de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi pH=7 ye kadar dengede adsorplanan naftalin miktarı ve adsorpsiyon verimi artmış, pH 7`den sonra ise azalmaya başlamıştır. Seçilen piroliz ürününün yüzey alanı dikkate alınırsaelde edilen adsorpsiyon verimi yetersiz değildir.



Şekil 4.4.Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü üzerinenaftalinin adsorpsiyonuna başlangıç pH' sının etkisi (X_n= 0,5 g/L; T= 25°C; KH= 150 rpm).

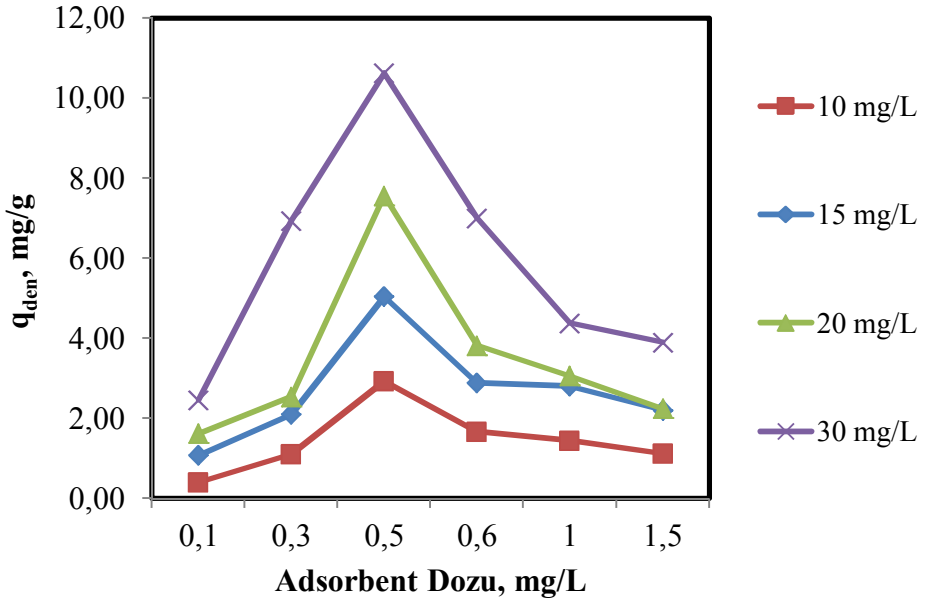
Tablo 4.4.Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe naftalin adsorpsiyonunda farklı pH'larda ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri.

C_o	pH=5		pH=6		pH=7		pH=8		pH=10	
(mg/L)	q_{den} (mg/g)	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g)	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g)	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g)	Adsorpsiyon %.	q_{den} (mg/g)	Adsorpsiyon %
10	0,7	4,53	2,86	5,58	2,92	13,77	1,72	10,58	1,04	7,05
15	2,52	8,18	2,7	8,68	5,04	16,26	2,6	13,92	1,76	6,05
20	3,24	6,76	3,82	10,58	7,56	16,89	3,88	13,46	3,50	9,48
30	9	15,25	9,8	16,23	10,62	23,73	8,4	14,95	7,56	13,98

(T= 25^{o}C;X_n= 0,5 g/L;KH= 150 rpm)

4.2.2. Adsorbent Dozunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 10-30 mg/L arasında değişen naftalin çözeltileri, fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile 0,1 - 1,5 g/L adsorbent dozlarında pH=7 ve 25^{o}C sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek, hem sıcaklığın hem de başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Çalışılan dört farklı adsorbent dozundabaşlangıç derişiminin değişimiyle elde edilen adsorpsiyon hızları Şekil 4.5' te, farklınaftalin başlangıç derişimleri için, dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri ise Tablo 4.5' te verilmiştir. Tablo 4.5'ten de görüldüğü gibi adsorbent dozu0,1 g/L'den 0,5 g/L'ye arttırıldığında dengede adsorplanan madde miktarları ve adsorpsiyon verim değerleriartmıştır. Ancak 0,5 g/L'den sonraki artan adsorbent dozunda adsorpsiyon verimi azaldığından optimum adsorbent dozaj miktar 0,5 g/L olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı adsorbent dozu miktarlarında, sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilenpiroliz ürünü üzerine naftalin adsorpsiyonunda, başlangıç naftalin derişiminin naftalin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (pH= 7.0; T=25°C; KH= 150 rpm).

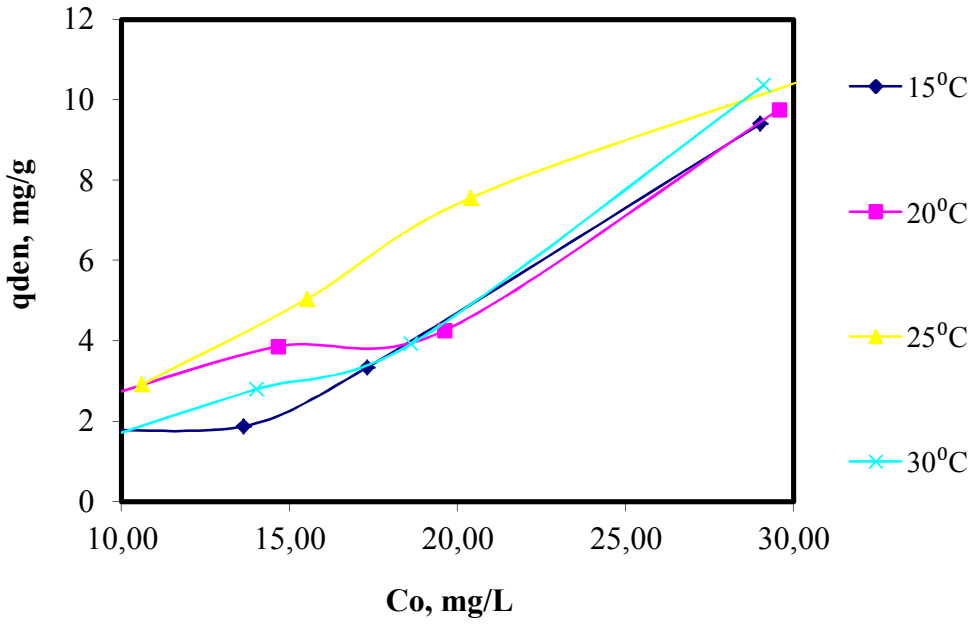
Tablo 4.5. Farklı adsorbent dozlarında ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri (pH= 7.0; T=25°C; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm).

Co (mg/L)	0,1g/L		0,3g/L		0,5g/L		0,6g/L		1,0g/L		1,5g/L	
	q_{den} (mg/	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g	Adsorpsiyon %	q_{den} (mg/g	Adsorpsiyon %
10	0,4	2,03	1,10	5,47	2,92	13,77	1,66	8,52	1,44	7,70	1,12	6,18
15	1,08	3,47	2,10	6,94	5,04	16,26	3,88	9,36	2,80	9,47	2,2	7,80
20	1,62	3,89	3,54	8,47	7,56	16,89	5,72	13,36	5,38	12,17	3,80	9,38
30	2,46	4,17	6,94	11,38	10,62	23,73	9,56	15,74	7,32	12,93	6,12	11,04

Elde edilenveriler, adsorbent-adsorbat etkileşiminin adsorbent dozu miktarının artışına bağlı olarak artığını yani adsorbe olan tüm moleküllerin sabit sıcaklık, karıştırma hızı ve pH'da (T=25°C, KH=150rpm, pH=7) adsorbentin miktarı arttıkça adsorbent yüzeyine daha iyi tutunduğunun göstergesidir.

4.2.3. Sıcaklığın Naftalin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 10-30 mg/L arasında değişen naftalin çözeltileri, fıstık kabuğundan üretilen piroliz ürünü ile 15, 20, 25 ve 30 °C sabit sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek, hem sıcaklığın hem de başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş ve farklı sıcaklıklarda başlangıç derişiminin değişimiyle elde edilen adsorpsiyon hızları Şekil 4.6' da verilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda, farklı baslangıçnaftalin derişimleri için, dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri Tablo 4.6' de verilmiştir. Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi sıcaklık 15^{o}C'den 30^{o}C'ye arttıldığında dengede adsorplanan madde miktarları ve adsorpsiyon verim değerleri artmıştır. Bu durum, naftalinin piroliz ürününeadsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6). Fıstık kabuğu yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri ile naftalin arasindaki etkileşimler çoğunlukla Van der Waals kuvvetleriyle meydana geldiğinden, sıcaklık artırıldığında da bu kuvvetlerin artması (25^{o}C'ye kadar) sonucu adsorpsiyon veriminiyükseltmektedir. Dört farklı sıcaklık aralığında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre25^{o}C bu prosese uygun sıcaklık olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe naftalin adsorpsiyonunda, farkı sıcaklıklarda başlangıç naftalin derişiminin naftalin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (pH= 7.0; T=25^{o}C; X_o= 0,5 g/L; KH= 150 rpm).

Tablo 4.6. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç naftalin derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent başına adsorplanan naftalin miktarları ve % adsorpsiyon verimleri (pH= 7.0; X_n= 0,5 g/L; KH= 150 rpm).

C_o (mg/L)	15°C		20°C		25°C		30°C	
	q_{den} (mg/g)	Adsorp. %	q_{den} (mg/g)	Adsorp. %	q_{den} (mg/g)	Adsorp. %	q_{den} (mg/g)	Adsorp. %
10	1,84	2,98	2,56	6,5	20,14	13,77	13,8	7,96
15	1,88	6,9	3,86	13,17	22,48	16,26	21,2	10
20	3,34	8,27	4,26	10,87	28,56	16,89	3,92	10,54
30	9,4	16,21	9,76	16,5	39,84	23,73	10,36	17,8

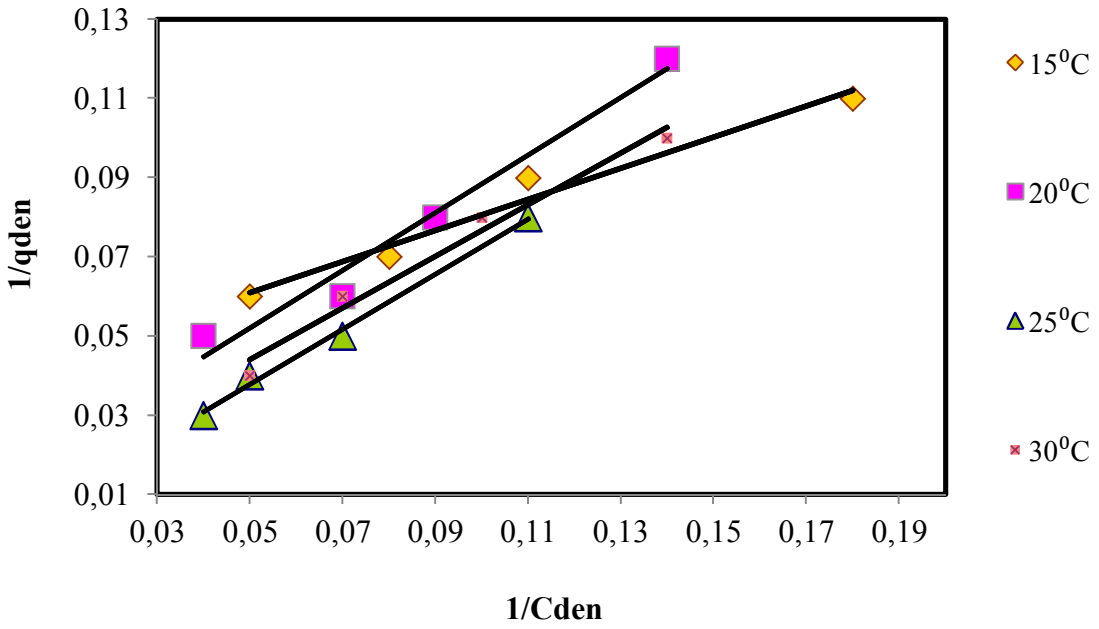
4.2.3.1. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermleri

Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler; farklı başlangıç naftalin derişimlerinde bulunan deneysel q_{den}-C_{den} değerlerinden faydalanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanarak prosese ilişkin denge sabitler belirlenmiştir.

a- Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

pH=7.0`de ve dört farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri, Şekil 4.7' de, Q^o ve K adsorpsiyon sabitleri ise, Tablo 4.7' de verilmiştir. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C' de karbonize edilen piroliz ürünü ile gerçekleştirilen deneylerde Q^o değerleri sıcaklıkla artmış, en yüksek Q^o değerleri 25°C' de 333,33mg/g en yüksek K değeri 25°C'de 0,0413L/mololarak saptanmıştır. Benzer sonuç, adsorpsiyon denge sabiti değerlerinde de gözlenmiştir. Q^o ve K değerlerinin sıcaklıkla değişkenlik göstermesi naftalinin yüksek uçuculuğa sahip olmasından aynı zamanda heterojen özellikli bir yapı göstermesinden kaynaklanmaktadır. Mastral ve diğ., (2002) yaptıkları çalışmadaPAH'ların uçuculuklarından dolayı sadece partiküler madde içerisinde değil aynı zamanda gaz faz içerisinde de ortamdan ayrıldıklarını bildirmişlerdir.

Gaz/katı arafazından sıyrılırken düşük buhar basıncı, sıcaklık, boyut, kimyasal içerik ve partikül maddenin yüzey özellikleri etkindir.İki ve üç karbonlu hidrokarbonların yüksek konsantrasyonlu adsorpsiyon çalışmalarının izoterm uygulamalarında asimptotoik davranışların görülmesi bu sebeplerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Mastral ve diğ.,2002).



Şekil 4.7. 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi (X_o=0.5 g/L; pH=7.0; KH=150 rpm).

Tablo 4.7.Fıstık kabuğunun 500 °C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.

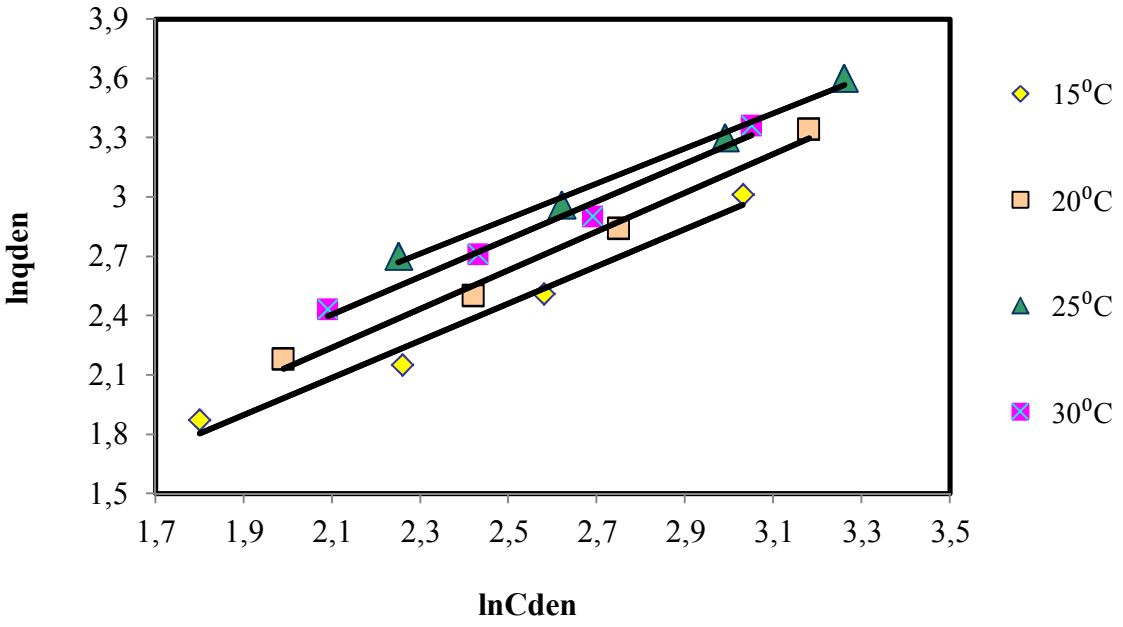
Sıcaklık (°C)	**Langmuir Sabitleri**		
	Q^o (mg/g)	**K (l/mg)**	**R^2**
15	24,21	0,0105	0,971
20	63,29	0,0218	0,973
25	333,33	0,0413	0,994
30	51,81	0,0173	0,978

b- Freundlich Adsorpsiyon izotermi

Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuklarının 500 °C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürününenaftalinin adsorpsiyonunda, pH= 7.0 için, dört farklı sıcaklıkta elde edilen Freundlich izotermleri Şekil 4.8' de, K_f ve n adsorpsiyon sabitleri ve regrasyon katsayıları ise, Tablo 4.8' de verilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde, sıcaklık artışına bağlı olarak K_f ve n değerlerinde kısmen azalış ve artışlar bu izotermde de görülmektedir. Bu

durum benzen türevi olan naftalinin adsorpsiyonu sırasında adsorbent-adsorban yüzeyi arasında meydana gelen CO_2 gruplarının etkili olduğu anlamına gelmektedir.

Literatüraraştırmalarına göre izoterm sabitlerinin sıcaklıkla bu yönlü değişim göstermesi; Freundlich izoterminin bilinen en önemli özelliklerinden biri olan adsorbentin yüzey özellikleri ile adsorpsiyon ısısına bağlı olarak logaritmik düşüş göstermesinden kaynaklanmaktadır. Farklı adsorpsiyon enerjisi ve farklı adsorpsiyon alanlarına göre değişen bu eşitlikhem yüzeye hem de por boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Phenethene adsorbsiyonu da bu bakımdan önemli olup Phenethene adsorbsiyonunda yüzey kimyasının etkili olması K_f değerinin negatif çıkmasına CO gruplarının oksijen kazanarak CO_2 gruplarını oluşturmasına dayandırılmıştır (Garcia ve diğ., 2004). Bu negatif etki benzen gibi aromatiklerin gaz fazındaki adsorpsiyonunda da etkisini göstermiştir. Ayrıca araştırmacılar yaptıkları çalışmada benzen adsorpsiyonunda CO_2 gruplarının etkili olduğunu ifade etmişlerdir (Garcia ve diğ., 2004).



Şekil 4.8. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi (pH=7.0; X_o=0,5 g/L; KH=150 rpm).

Tablo 4.8. Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuğunun 500 °C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich Sabitleri		
	K_f	n	R^2
15	1,12	1,07	0,979
20	1,20	1,02	0,989
25	1,13	1,95	0,991
30	1,05	1,50	0,982

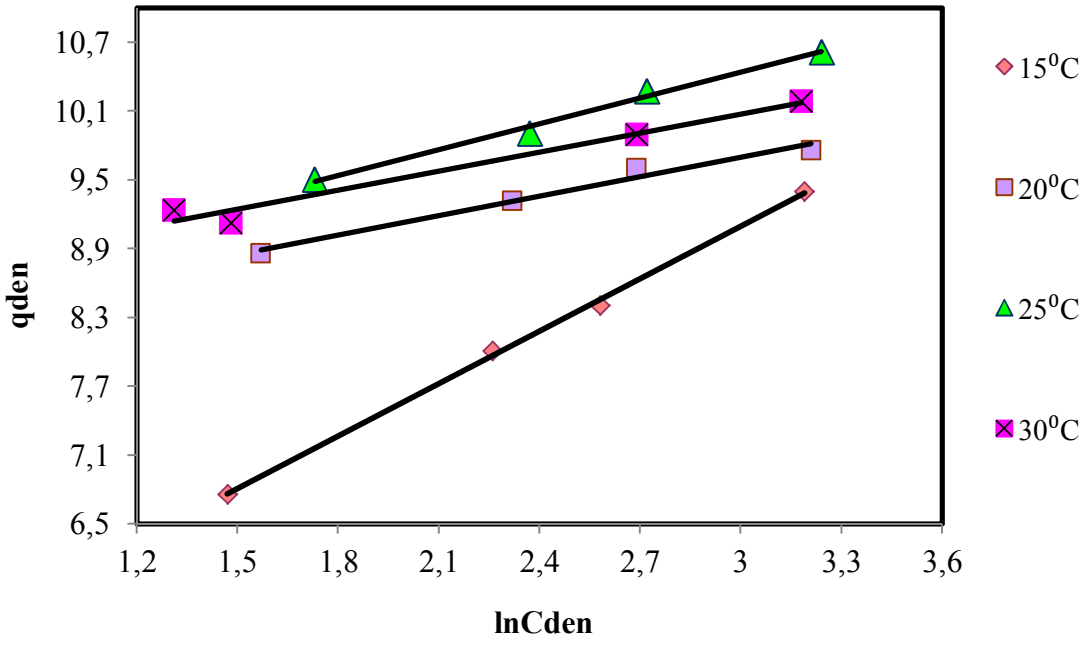
c- Temkin Adsorpsiyon izotermi

Temkin eşitliğindeki (Eşitlik 2.10) sabitleri hesaplamak amacıylaln (C_e) 'ye karşı q_e, değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenmiştir. Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuklarının 500 °C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürününe naftalinin adsorpsiyonunda, pH 7`de, dört farklı sıcaklıkdeğerlerinde elde edilen Temkin izotermleri Şekil 4.9' da, izotermlerden elde edilen K_T ve a_T adsorpsiyon sabitleri ile regrasyon katsayıları ise, Tablo 4.9' da verilmiştir. Tablo 4.9'dan da görüldüğü gibi sıcaklık artışına bağlı olarak (25^{o}C'ye kadar) K_T ve a_T değerleri kısmen artış ve azalışlar göstermiş olup 25^{o}C'de a_T sabiti 8,828 dm^3/golarak bulunmuştur. Bu durum literatür araştırmalarından yararlanılarak şöyle açıklanabilir; Temkin izotermi adsorbe olan türler ile adsorbent arasındaki etkileşimi içine alan izotermdir. Bu izoterm ısıya bağlı olarak adsorbent – adsorbat etkileşimyle lineer olarak yüzeydeki adsorbe olan moleküllerin azalışını ve aynı zamanda maksimum bağlanma enerjisindebağ enerjilerini uniform dağıtarak karakterize eden lineer bir izoterm olması bakımından adsorpsiyon esnasında adsorbet yüzeyindeki tüm moleküllerin adsorbent ısısını düşürmesi olayın lineerden uzaklaşıp algoritmikliğe kaydığını gösterir (Mahmoodi ve diğ., 2011).

Sekar ve diğ.,2004 yılında yaptıkları bir çalışmada, hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonundatemkin izotermi uygulamışlar ve sıcaklığa bağlı olarak bu izotermin sabitlerini negatif bulmuşlardır. Bunun sebebi olarak temkin izoterminin sıcaklık artmasıyla adsorbe olan tüm moleküllerin miktarının azalışının adsorpsiyon enerjisini lineer olarak düşürerek moleküller arasındaki etkileşimi azalttığını

ifade etmişlerdir. Bu izoterm adsorbent türleri arasındaki etkileşimden etkilenmez. Adsorbent türleri arasında etkileşim olmadığı varsayımı sadece adsorpsiyon alanlarında adsorbent ile adsorban arasında kısmen etkileşim olduğu durumlarda söz konusudur. Yüklü yüzeyler üzerindeki iyonların adsorpsiyonu nötral moleküllerin adsorpsiyonundan daha zorlu bir hal alır ki bu iyonlar arasındaki elektriksel kuvvetlerden ileri gelir.

Katyonların hidroksitler üzerindeki adsorpsiyonu yüzey protonlarının yer değiştirmesi sayesinde olur burada iç kısımdaki çift katlı elektriksel tabaka adsorpsiyona etki ederken yüzeyde adsorpsiyon daha pozitif hale dönüşür. Adsorbent –adsorban arasındaki kolomb düşmesi adsorpsiyon enerjisini de düşürmektedir. Organik veya inorganik maddeler arasındaki iyon değişimi mevcut olduğundan dolayı aynı alanda bulunan iyon türleri aktiviteyi etkilemektedir (Misak, 1994). Herne kadar yüksek olsa da adsorpsiyonun bu proses için uygunluk taşımamakla birlikte, bunun nedeni adsorbent – adsorban arasında iyon değişimi, kimyasalın molekül ağırlığı ve uçuculuğu, deneyin yapıldığı ortam koşulları, sıcaklık ve pH olabilir. Literatür araştırmalarıyla bu durum şöyle açıklanabilinir; Chi ve diğ., (2007) ,Temkin izoterminde a_T izoterm sabiti CO ve CO_2 gruplarının oluşumu adsorpsiyonda düşüşe neden olduğunu göstermiş olup π elektron bölgeleri arasındaki spesifik etkileşimlerin naftalinin aromatik zincirlerince oluşturduğunu bildirmişlerdir.Soto ve diğ., (2011) ,Temkin izotermi adsorbent – adsorbatetkileşimleri ile adsorbe olan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısına bağlı olarak lineer bir şekilde düşmesine dayandığından adsorpsiyonda sıcaklığında bu izoterme iki şekilde etki ettiğini kabul etmişlerdir.Bu etkiler; Sınır tabakasında ve çözelti vizkozitesinden ötürü porların geçiş oranını arttırarak, ve adsorbentin kapasitesini değiştirerek yüksek sıcaklıklarda tersinmez etki oluşturarak etkilediğinibildirmişlerdir.



Şekil 4.9. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi (pH=7.0; X_o=0,5 g/L; KH=150 rpm).

Tablo 4.9. Sülfürik asitle aktifleştirilen fıstık kabuğunun 500°C' de karbonizasyonuyla elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait Temkin izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Temkin Sabitleri		
	K_T	a_T	R^2
15	1,525	4,523	0,999
20	0,366	8,000	0,978
25	0,751	8,192	0,991
30	0,663	8,418	0,973

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde; bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma sabiti) değeri hesaplanır (Eşitlik 4.1). $R_L$sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işareteder (Aksu ve Yener, 2001; Başıbüyük ve Forster, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_o} \qquad (4.1)$$

burada;

b (a_L) : Langmuir sabiti (L/mg)

C_o: Maddenin çözeltideki başalangıç konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Tablo 4.10. RLdeğerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	**İzoterm Tipi**
$R_L>1$	Elverişli Olmayan
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L=0$	Tersinmez

Langmuir izoterminin temel karakteristiğiolan boyutsuz denge parametresi R_L değeri, eşitlik (4.1) ile tanımlanmaktadır. Bu parametrenin büyüklüğü adsorpsiyon prosesinin şeklini gösterir. Çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlariçin hesaplanan R_L değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Tablodan dagörüldüğü gibi R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır. $R_L$değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olmasınaftalin ve sülfürik asitle 500^{o}C'de karbonize edilerek elde edilen fıstık kabuğu arasındagerçekleştirilen adsorpsiyon prosesininuygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara dayanılarak naftalinin fıstık kabuğu üzerine olan adsorpsiyon çalışmasının elde edilen yüksek korelasyon ve hesaplanan R_L değerleri içinLangmuir izoterm sistemine uygun olduğu söylenebilinir.

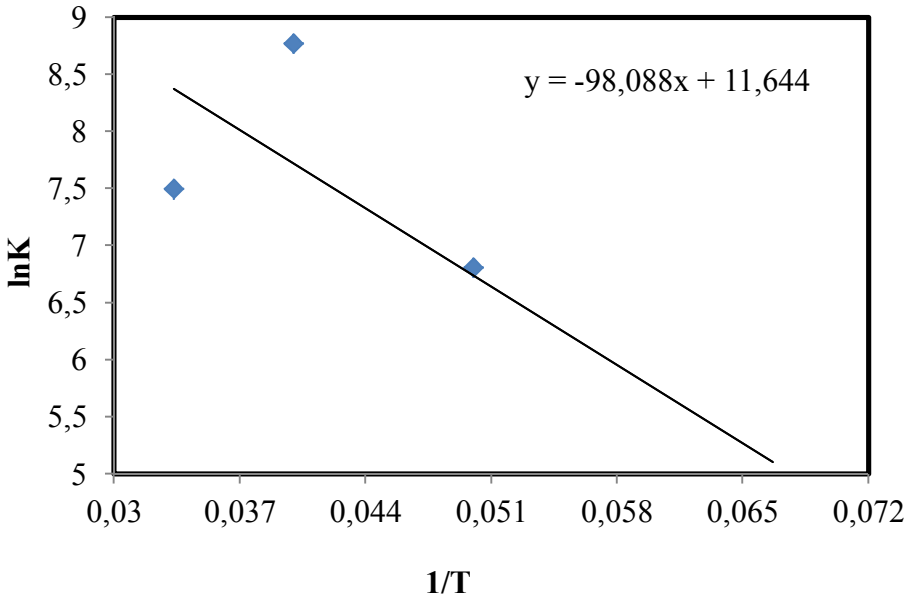
Tablo 4.11. Fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ilenaftalin adsorbsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için R_L uyumluluk hesaplamaları.

C_o, mg/L	**R_L**			
	15^{o}C	**20^{o}C**	**25^{o}C**	**30^{o}C**
10	0,99	0,94	0,65	0,89
15	0,99	0,91	0,56	0,84
20	0,98	0,88	0,50	0,79
30	0,97	0,83	0,39	0,71

4.2.4. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen (15, 20, 25 ve 30^{o}C) naftalinin piroliz ürününeadsorpsiyonu deneylerinde prosesin entalpisi (ΔH^{o}) , serbest enerji değişimi (ΔG^{o}) ve entropi değişimini (ΔS^{o}) hesaplamak için Tablo 4.12' de verilen Langmuir izoterm sabiti olan K değerleri kullanılmıştır. K değerleri L/mg birimi ile verildiğinden, naftalinin atom ağırlığı ile çarpılıp (129,19g/mol) L/mol'e dönüştürülerek K değerleri elde edilmiştir. Termodinamik parametrelerden ΔH^{o} ve ΔS^{o} degerleri, Eşitlik (2.20) 'ye göre 1/T'ye karşılık lnK grafiği çizilerek, sırasıyla grafiğin eğiminden ve ordinati kestiği noktadan hesaplanmıştır. ΔH^{o} değeri413,69 J/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.10). Hesaplanan ΔH^{o} değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik bir işlem olduğunu göstermiş olup bu sonuç sıcaklık arttıkça naftalin adsorpsiyonunun artmış olduğunu göstermiştir.

ΔS^{o} ve ΔG^{o} degerleri Tablo 4.12' de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi ΔS^{o} değerinin pozitif oluşu sistemindüzensizliğinin azalmasıyla açıklanabilir. Negatif ΔG^{o} ve pozitifΔH^{o} değerleri katı/sıvı arafazında rastgele oluşan adsorpsiyon işleminin iç kısımlara kadar ilerlediğini göstermektedir. Pozitif entropi değişiminin de naftalinin fıstık kabuğu üzerinde adsorpsiyon işlemi süresince adsorbanla adsorplananın karşılıklı etkileşiminin adsorban yüzeyinde meydana gelen değişikliklerden söz konusu olduğu varsayılabilinir. Görüldüğü gibi serbest enerji değişimi çalışılan her sıcaklıkta sıfırdan küçük değere sahip olmakta ancak mutlak değer sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Bu durum çalışılansıcaklık aralığında naftalinin piroliz ürünüyüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen istemli birolay olduğunu ancak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon prosesinin istemliliğinin azaldığınıgöstermektedir.



Şekil 4.10. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonu için hesaplanan lnK değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4.12. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler.

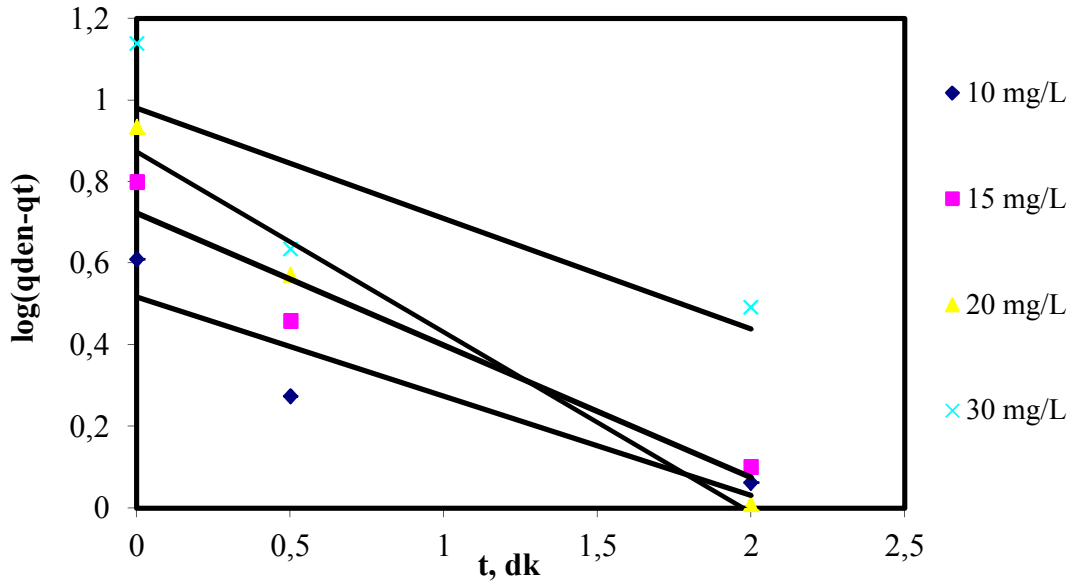
Sıcaklık (^oC)	Karbonizasyon ıcaklığı 500^oC	
	$-\Delta G^o$ (kj/mol)	ΔS^o (kj/molK)
15	13,75	1,48
20	16,42	1,47
25	18,53	1,45
30	17,58	1,42

4.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Naftalinin sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500°C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürününe adsorpsiyonunda, Eşitlik (2.13) yardımıyla elde edilen pseudo I. mertebeden hız sabitleri, regrasyon katsayıları ve Şekil 4.11' deçizilen doğruların kaymasından hesaplanan $q_{den,h}$ değerleri Tablo 4.13' de deneysel q_{den} değerleri ile birlikte verilmiştir.

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, Eşitlik (2.15) ' den yararlanılarak, zamana karşı t/qt değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12). Çizilen doğruların eğim ve kaymalarından hesaplanan hız sabitleri ve teorik olarak hesaplanan $q_{den,h}$ değerleri, pseudo ikinci mertebe kinetik model denklemi ile birlikte, Tablo 4.14' de verilmiştir.

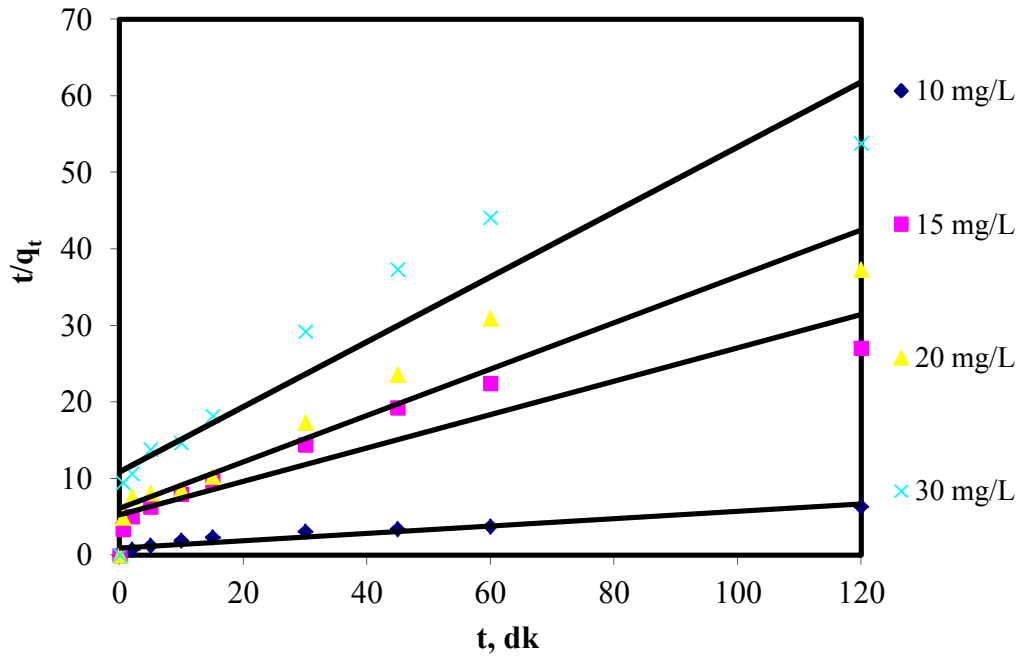
İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin, teorik olarak hesaplanan $q_{den,h}$ değerlerine eşit olması gerekir. Tablo 4.13' de, sözü edilen değerler arasında belirgin bir fark olmadığı, ayrıca pseudo II. mertebeden hız ifadesi için elde edilen doğruların regrasyon katsayılarının yüksek olduğu görülmüş ve adsorpsiyon prosesinin pseudo ikinci mertebeden hız ifadesine uyduğu kararına varılmıştır. Gök ve diğ., (2008) yaptıkları bir çalışmada farklı özellikte sepiyolit kullanarak, naftalinin adsorpsiyon kinetiğini incelemişler ve yaptıklarıkinetik çalışmalarda 10°C, 15°C ve 20°C'deki sıcaklıklar icin sistemin pseudo 2. mertebeden kinetik modele daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.11. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model (pH= 7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm).

Tablo 4.13. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri.

Konsantrasyonlar (mg/L, 25°C)	**Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model**				
	Denklem	**$k_{1,ad}$ (dak^{-1})**	**R^2**	**$q_{den,h}$ (mg/g)**	**q_{den} (mg/g)**
10	$\log (q_{den}-q_t) = -0,2435x+0,5176$	-0,561	0,842	3,29	4,06
15	$\log (q_{den}-q_t) = -0,3245x+0,7234$	-0,747	0,931	5,29	6,30
20	$\log (q_{den}-q_t) = -0,4422x+0,8732$	-1,018	0,975	7,47	8,04
30	$\log (q_{den}-q_t) = -0,2707x+0,9806$	-0,623	0,687	9,56	13,76



Şekil 4.12. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model (pH=7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm).

Tablo 4.14.Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model Denklemi ve Sabitleri.

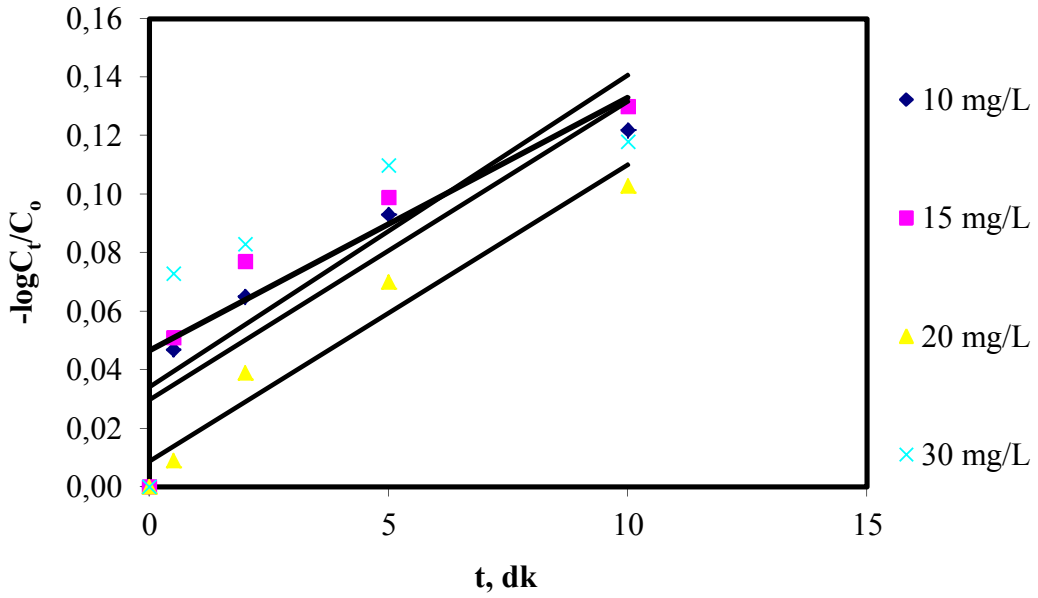
Konsantrasyonlar (mg/L, 25°C)	**Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model**				
	Denklem	**$k_{2,ad}$ (g/mg d)**	**R^2**	**$q_{den,h}$ (mg/g)**	**q_{den} (mg/g)**
10	$t/q_t = 0,0487x+0,8847$	20,53	0,917	0,0027	4,06
15	$t/q_t = 0,218x+5,2998$	4,59	0,867	0,0090	6,30
20	$t/q_t = 0,303x+6,13$	3,30	0,902	0,0150	8,04
30	$t/q_t = 0,4245+10,875$	2,36	0,876	0,0166	13,76

Deneysel veriler pseudo ikinci mertebeden hız ifadesine uyumluluk göstermiştir ve oldukça yüksek regrasyon katsayıları elde edilmiştir. Deneysel ve teorik q_{den} değerleri için ise, birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen aktif karbon örneğiile naftalinin adsorplandığı prosesin ikinci mertebeden bir adsorpsiyon prosesi olduğu ifade edilebilir.

4.2.5.1.Sınır Tabakası Difüzyon Modeli

Film difüzyonu basamağının etkisini incelemek için $-\log (C_t/C_o)$ değerinin zamana karşı grafiği çıkarılarak ilk 5-10 dakikalık kısmın doğrusallığına bakılır. Şekil4.13'te zamana karşılık $-\log C_t/C_o$ verileri kullanılarak farklı sıcaklıkta naftalinin sınır tabakası difüzyonu Tablo 4.15'de ise bu verilerden elde edilen denklemler ve denklem sabitleri verilmiştir.

Elde edilen denklem sabitleri sıcaklıkla artış göstermiş olup ve buna bağlı olarak korelasyon katsayılarının 1'eyakın olması iki zincirli bir poliaromatik hidrokarbon olan ve molekül ağırlığı nedeniyle yüksek uçuculuğa sahip naftalinin adsorbent–adsorban arasındaki etkileşimin sıcaklık artışı ile adsorbent yüzeyine tutunduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir.



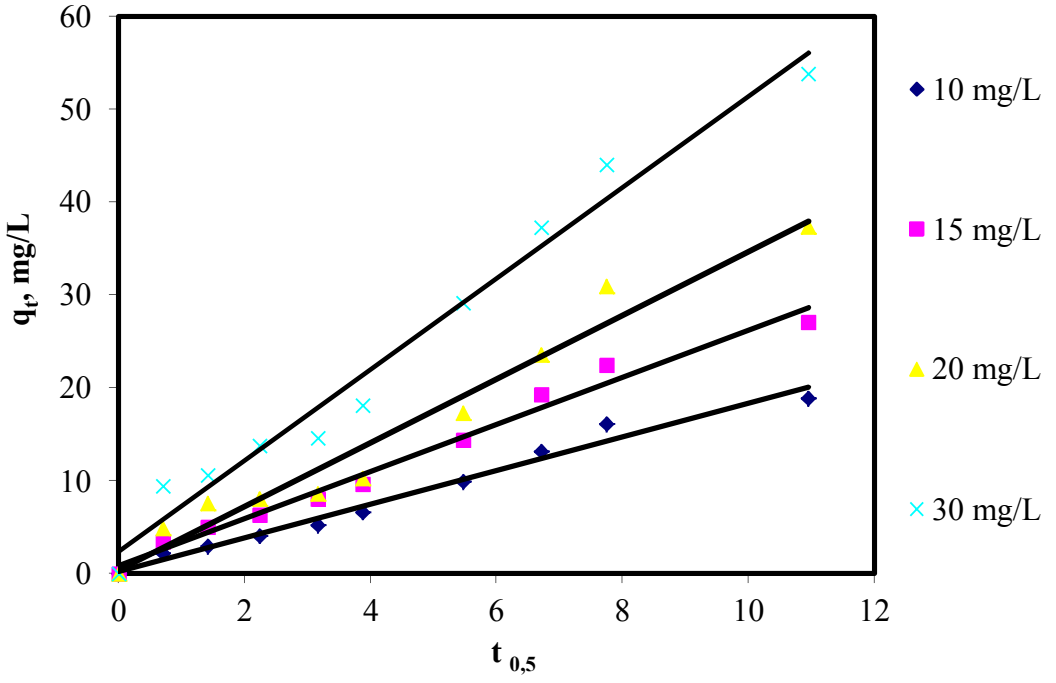
Şekil 4.13. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Sınır Tabakası Difüzyonu (pH= 7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm).

Tablo 4.15. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen piroliz ürünüile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Sınır Tabakası Difüzyon Model Denklemi ve Sabitleri.

Konsantrasyonlar (mg/L, 25°C)	**Denklem**	**k_t (g/mgd)**	**R^2**	**q_{den} (mg/gd)**
10	$-\log C_t/C_o$=0,0102x+0,0297	0,024	0,825	4,06
15	$-\log C_t/C_o$=0,017x+0,0341	0,039	0,794	6,30
20	$-\log C_t/C_o$=0,0101x+0,0087	0,023	0,951	8,04
30	$-\log C_t/C_o$=0,0087x+0,0465	0,020	0,582	13,76

4.2.5.2. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Tanecik içi difüzyonun etkisinin bulunmasında q_t değerlerinin zamanın karekökünе karşı grafiği çıkarılarak elde edilen grafiklerin regresyonu ve denklemin eğiminden tanecik içi difüzyon etkileri ve hız katsayıları hesaplanır. Şekil 4.14'te zamanın karekökünе karşılık q_t değerleri dört farklı sıcaklık değerleri için verilmiş olup Tablo 4.16'da bu değerlerden hesaplanan hız katsayıları verilmiştir. Denklem sabitleri ve korelasyon katsayılarının bu modelde daha yüksek çıkması tek tabakalı adsorbsiyon prosesi şeklindeki çalışmanın tanecik içi difüzyon modeline daha iyi uyum sağladığını göstermektedir. Bu durum adsorbe olan moleküllerin artan sıcaklık değerlerinde ve optimumpH'da naftalinin her ne kadar yüksek uçuculuğa sahip olsada adsorbent ile etkileşiminin bu prosestetanecik içi difüzyon modeline sınır tabakası difüzyon modelinden daha iyi uyduğunun göstergesi olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.14. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuğundan elde edilen piroliz ürünü ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik İçi Difüzyonu (pH=7.0; T=25 °C; X_o=0,5 g/L; KH= 150 rpm).

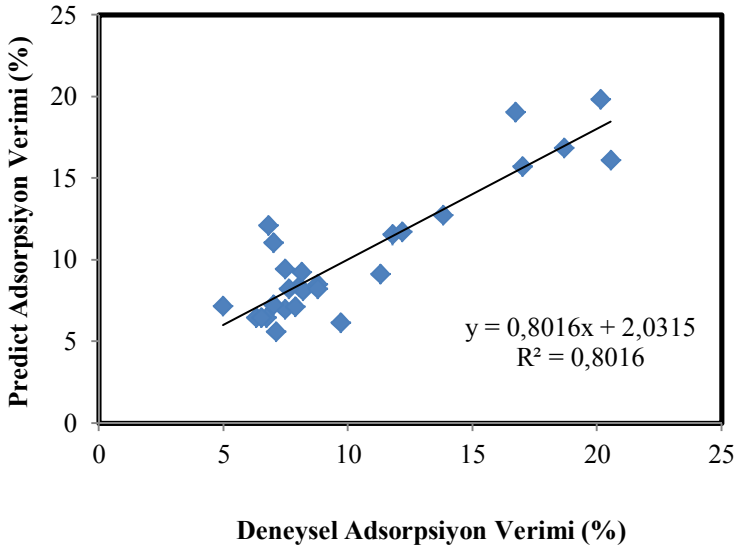
Tablo 4.16. Sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra 500 °C sıcaklıkta karbonize edilen fıstık kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile naftalinin adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik İçi Difüzyon Model Denklemi ve Sabitleri.

Konsantrasyonlar (mg/L, 25°C)	Denklem	K_p ($g/mgd^{0,5}$)	R^2	q_{den} (mg/g)
10	t/q_t=1,8121x+0,2487	1,82	0,981	4,06
15	t/q_t =2,5388x+0,8343	2,82	0,983	6,30
20	t/q_t =3,4267x+0,3545	3,60	0,964	8,04
30	t/q_t =4,9007x+2,361	6,15	0,976	13,76

4.2.6. RSM Metodu Kullanılarak Naftalin Adsorpsiyon Kapasitesinin İstatistiksel Analizi

Bu çalışmadaki deneysel veriler Eşitlik (4.2) ve Tablo 4.17'de verilmiştir. Tepki değişkeni üzerinde oluşturulan model bağımlı ve bağımsız değişkenler kullanılarak oluşturulmuştur. RSM, aktif karbon üzerine adsorbe olan naftalinin sulu çözelti içerisindeki değişkenlerinin adsorbe olan naftalin iyonları arasındaki korelasyonun bulunmasında kullanılmıştır. Ardışık kare alma modelinde önemli ve adlandırılmamış terimlerin yanısıra büyük ölçüde polinomal hesaplamalara dayanan bir model uygulamasına dayanır. Deneyler 2^4 denemeden oluşan karesel modelden en uygun konfigürasyon ($\alpha=\pm 2$) elde edilerek ve bunlar merkezde bir noktada bileştirilerek oluşturulmuştur. Deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimi Şekil 4.15` te verilmiştir. Mevcut değerler, tepki verilerinin özel bir işlemci vasıtasıyla hesaplanmasıyla hesaplanmış olup bu tahmini değerler model üzerinde oluşturulan benzer fonksiyonlar ile elde edilmiştir.

Mevcut veriler tepki verileri için hesaplanmış olup yaklaşık fonksiyon verileri elde edilmiştir.R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0,8016 ve 0,57 bulunmuş olup bu değerler, önem seviyesinin altındadır. Bu durum oluşmasındaki etken çoğunlukla birbirinden farklı dört değerin alınması ile deney sayısının az olmasının yanı sıra tepki yüzeyi üzerinde araştırılan parametrelerin lineer olmayan etkileri varsayılabilinir.



Şekil 4.15. Deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimi.

% Adsorpsiyon Verimi=$6.5+1.22X_1+0.599X_2+1.664X_3-4.203X_4+0.207X_1^2+0.908X_2^2+2.593X_3^2+4.702X_4^2-0.165X_1X_2+0.592X_1X_3-2.253X_1X_4-0.530X_2X_3+0.0275X_2X_4-0.190X_3X_4$ (4.1)

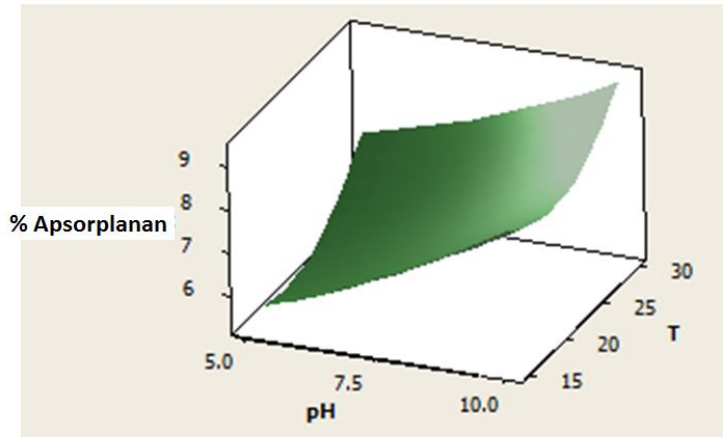
Burada;

Y= Adsorpsiyon Verimi, X_1=pH, X_2=sıcaklık, ^oC, X_3= başlangıç naftalin konsantrasyonu, mg/L,X_4= adsorbent dozu, mg/L

Çalışmadanaftalin adsorpsiyonunda dört faktörün etkisi araştırılmış olup, RSM metodu kullanılarak üç boyutlu yüzey üzerine tepki değerleri çizilmiştir. ANOVA'ya bağlı olarak elde edilen sonuçlarda adsorbent dozu ve pH naftalin adsorpsiyonu üzerine muhtemel etkileri belirlenmiş ve adsorbent dozunun naftalin adsorpsiyonunda büyük etkisi olduğu belirtilmiştir. Başlangıç naftalin konsantrasyonu ve sıcaklık da tepki yüzeyinde minimum etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Naftalin başlangıç konsantrasyonunun yanı sıra etkileşim etkileri arasında X_1X_2, X_1X_3, X_1X_4, X_2X_3, X_2X_4 ve X_3X_4 ile de nitelendirilmiştir (Sahu ve diğ., 2009). Naftalin adsorpsiyon yüzdesi tepki yüzey grafikleri ile gösterilmiştir.

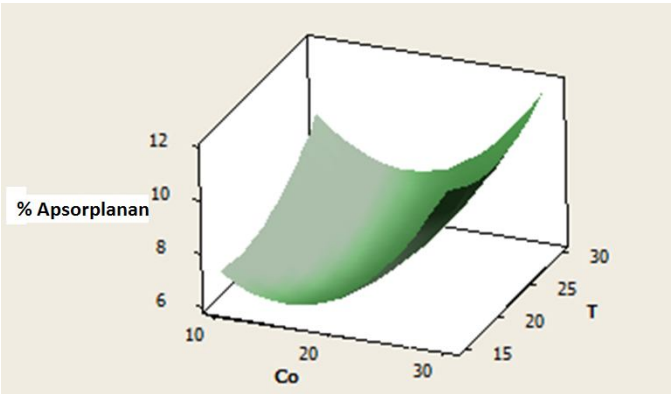
Şekil 4.16'daki üç boyutlu tepki yüzeyinde naftalin adsorpsiyonu üzerinde pH ve sıcaklığın birleşik etkisi sabit başlangıç naftalin konsantrasyonunda ve adsorbent dozunda gösterilmiştir. Sıcaklık 15^{o}C'den 30^{o}C'ye artarken naftalin giderimi de artmıştır. Artan sıcaklıkla naftalin alımındaki artış, aktif karbon üzerindeki naftalinin yüzey alanlarının

yüksek oranda yakınlık göstermesi veya bağlanma alanı sayısının yüksek olmasından oluşmuştur. Bu şekilde adsorpsiyon yüzdesinin pH= 5'ten pH=7,5'e kadar artmış pH=7,5'dan sonra tüm yüzeyde adsorpsiyon olmadığı gibi adsorpsiyon yüzdesi de düşmüştür. Tüm konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon pH=7,5'de elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarımızda ise optimum pH olarak pH 7 bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel çalışmayla istatistiki tahmin değerlerinin birbirleriyle uyum içinde olduğunu göstermektedir. Sabit başlangıç kosantrasyonunuda (20 mg/L) ve adsorbent dozunda (0,8 g/L) maksimum naftalin adsorpsiyonu >%6olarak elde edilmiştir.



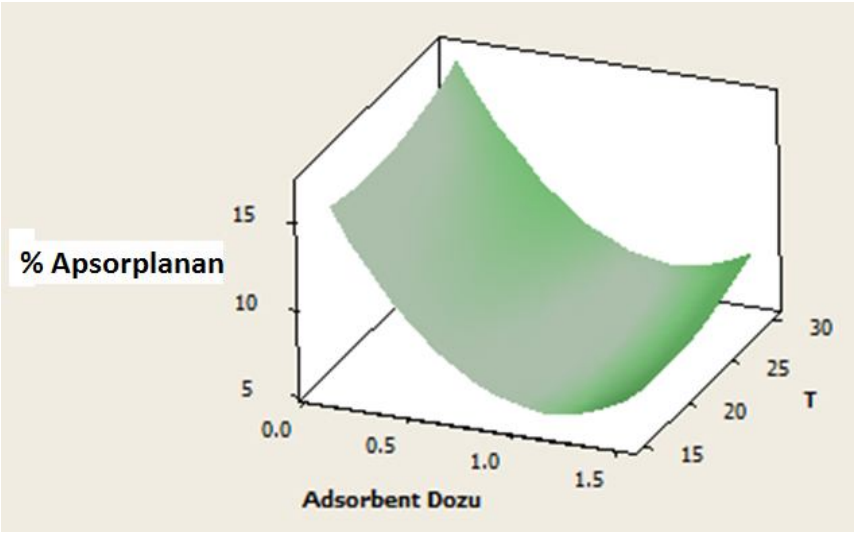
Şekil.4.16.Sıcaklık, pH ve Adsorplanan Naftalinin Sabit konsantrasyon ve Adsorbent Dozundaki Birleşik Etkisi.

Şekil 4.17'da aktif karbon üzerine sıcaklığın, başlangıç naftalin konsantrasyonu ve naftalinin konsantrasyon artışına bağlı olarak adsorpsiyonun 20mg/L ile 30 mg/L arasında değişen konsantrasyona bağlı olarak arttığı bu konsantrasyonun üzerindeki değerlerde ise adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir. pH=7,5 ve 0,8 g/L'lik adsorbent dozunda maksimum adsorpsiyon yüzdesi >%11olarak bulunmuştur.



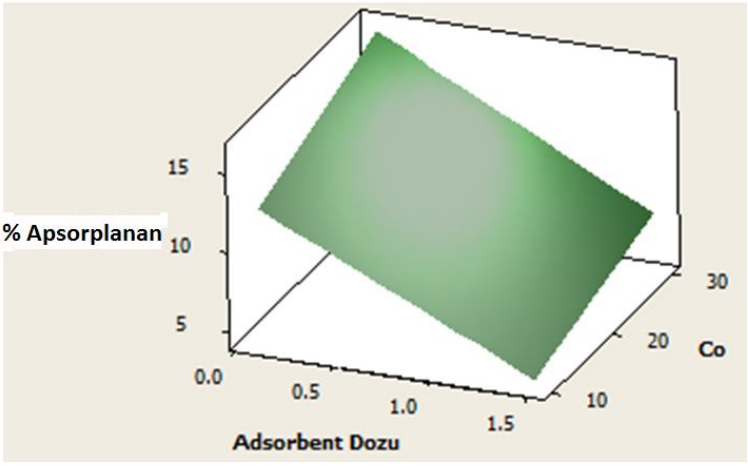
Şekil.4.17. Sabit pH ve Adsorbent Dozunda Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunun Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.

Sıcaklık ve başlangıç naftalin konsantrasyonunun aktif karbon üzerine naftalin adsorpsiyonunun sabit pH (7,5) ve adsorbent dozunda Şekil 4.18'de üç boyutlu tepki yüzeyinde gösterilmiştir. Bu şekilde de sabit pH'da (7,5) ve adsorbent dozunda (0,8 g/L) maksimum naftalin adsorpsiyonu >%15 olarak elde edilmiştir.



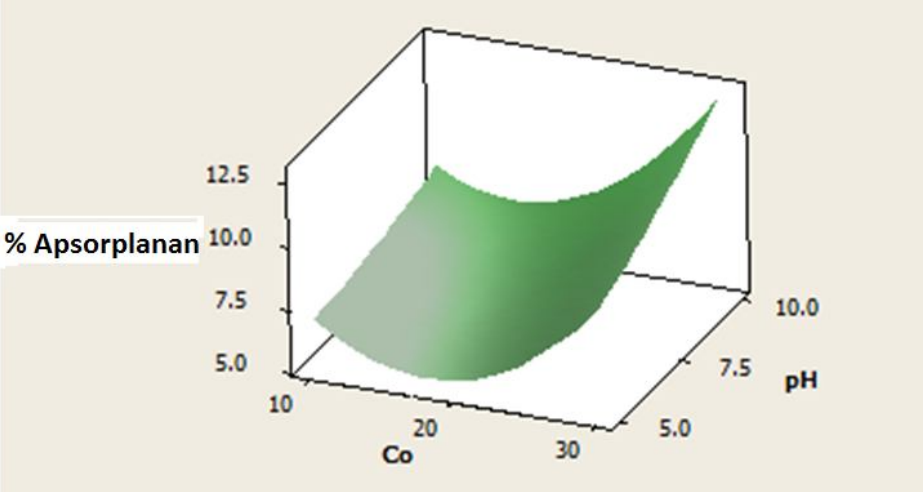
Şekil.4.18. Sabit pH ve Başlangıç Naftalin Konsatrasyonunda Sıcaklık ve Adsorbent Dozunun Naftalin Adasorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.

Şekil 4.19'da sabit pH ve sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent dozunun naftalin adsorpsiyonu üzerindeki birleşik etkisi üç boyutlu tepki yüzeyinde gösterilmiştir. Sabit pH (7,5) ve sıcaklıkta (20 mg/L) maksimum adsorpsiyon yüzdesi >%16 elde edilmiştir.



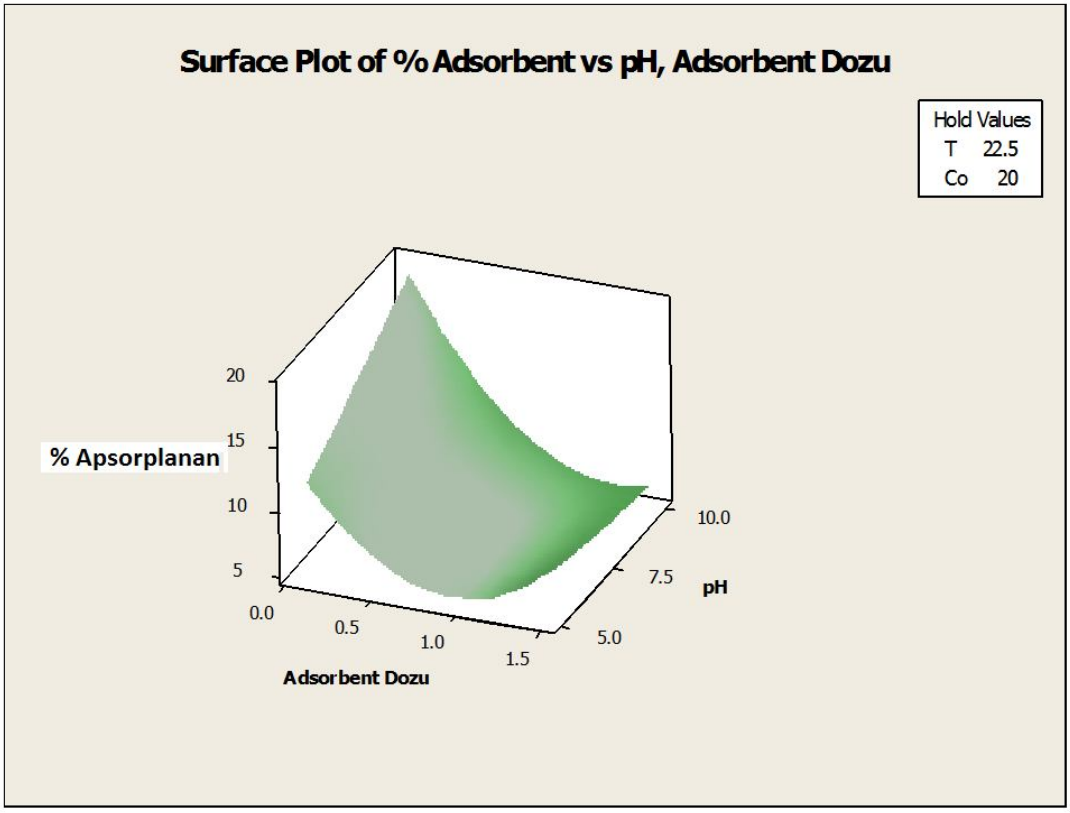
Şekil 4.19. Sabit pH ve Sıcaklıkta Başlangıç Konsantrasyonu ve Adsorbent Dozunun Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.

Başlangıç naftalin konsantrasyonu ve pH'nın naftalin adsorpsiyonu üzerine etkileri sabit adsorbent dozu (0,8 g/L) ve sıcaklıkta üç boyutlu tepki yüzeyinde Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Sabit adsorbent dozu (0,8 g/L) ve sıcaklıkta (22,5^{o}C) maksimum naftalin adsorpsiyonu >%12olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Sabit Adsorbent Dozu ve Sıcaklıkta Başlangıç Konsantrasyonu ve pH'ın Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.

Şekil 4.21'de iki önemli değişkenin (pH ve adsorbent dozunun) sabit sıcaklık (22,5^{o}C) ve başlangıç naftalin konsantrasyonunda (20 mg/L) aktif karbon üzerine adsorpsiyonu üç boyutlu tepki yüzeyindeki şekli gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde başlangıç adsorbent dozuna bağlı olarak giderim yüzdesi azalmıştır ancak uygun değerin 0'1g/L ve pH'nın 10 olduğu yönündedir. Bu eğilim adsorbent dozu arttığında adsorbent partiküllerinin sayısının artışına ve böylece daha fazlanaftalinin yüzeyde tutunmasına imkan sağlamasıyla ifade edilebilir. Sabit sıcaklık ve başlangıç naftalin konsantrasyonunda maksimum naftalin adsorpsiyonu % 19olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20. Sabit Sıcaklık ve Başlangıç Konsantrasyonunda pH ve Adsorbent Dozunun Naftalin Adsorpsiyonu Üzerindeki Birleşik Etkisi.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada tarımsal bir atık olan fıstık kabuğunun aktifleştirilmesiyle elde edilen piroliz ürünüile bir poliaromatik hidrokarbon türevi olan naftalinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

Adsorpsiyon prosesisin hazırlık aşamasında naftalin kimyasalının stok çözeltisi hazırlanıp bu stok çözeltiden seyreltmelerle elde edilen konsantrasyonlar üzerinde çalışmalar yapılması hedeflenmiştir. Naftalinin kimyasal yapısı gereği suda en fazla 30 mg/L'lik konsantrasyonda çözünmesinden dolayı bu aşamayı hızlandırmak için naftalin bir miktar etanolde (1/9) çözündükten sonra kalan kısım saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti süspanse halde olduğundan filtre kağıdından geçirilerek süzüntü naftalin çözeltisiyle prosese devam edilmiş ve başlangıç konsantrasyonu olarak bu süzüntüden kalan çözeltinin konsantrasyonu alınarak işlem yapılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu 30 mg/L olduğundan proses boyunca maksimum çözünen konsantrasyonun bu değerde olduğu kabul edilmiştir. Deneysel çalışmanın ilk basamağında naftalin adsorpsiyonu için optimum pH değerini bulmaya yönelik olmuştur. Bunun için pH'ın 5-10 aralığında değişen dört farklı pH değerleri için stok çözeltiden seyreltmelerle 10, 15, 20 ve 30mg/L'lik dört farklı konsantrasyonlar için 120dk.'lık adsorpsiyon süresi sonunda elde edilen veriler bazında pH arttıkça (pH=7'ye kadar) adsorplanan naftalinin de artış gösterdiği gözlemlenmiş ve optimum pH değerinin pH=7 olduğu bulunmuştur. Elde edilen değerler bazında pH=7 değerine kadar adsorplama kapasitesinde bir artış olduğu ancak pH'ın yükselmesi durumunda adsorplama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiş ve sözü edilen pH aralıklarında naftalin ile adsorbant olarak kullanılan fıstık kabuğu arasında iyi bir etkileşimin olmadığını aynı zamanda iki zincirli poliaromatik hidrokarbon olan naftalinin yüksek uçucu özellik göstermesi bu sonuçların elde edilmesine neden olduğu varsayılabilir. Bu nedenlerden dolayı adsorsiyon prosesi, naftalinin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı, uçuculuğu gibi faktörlerinin yanı sıra elektrostatik etkileşim, kovalent bağ yapısı, iyon değişimi, ve fizikokimyasal etkileşimlerinde etkisi olduğu varsayılabilinir.

Deneysel çalışmaların ikinci basamağındaadsorbent dozu 0,1 ile 1,5g/L aralığında değişen altı farklı adsorbent dozunda 120dk'lık adsorpsiyon süresince elde edilenveriler bazında adsorpsiyon prosesinin adsorbent dozunun artmasına bağlı olarak arttığı optimum adsorbent dozunun 0,5g/L olduğu ve daha yüksek doz miktarlarında azalış olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmaların üçüncü aşamasında sıcaklık faktörünün naftalin

adsorpsiyonuna olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla başlangıç konsantrasyonu 30mg/Lolan stok naftalin çözeltisinden seyreltmelerle 10, 15,20 ve 30 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler 15^{o}C, 20^{o}C, 25^{o}C, 30^{o}C arasında değişen dört farklı sıcaklık ortamında 120dk'lık temas süresi boyunca adsorpsiyon süreci uygulanmış elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri uygulanarak prosese ilişkin sabitler belirlenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde 120 dakikalık temas süresi boyunca elde edilen optimum pH=7, 25^{o}C sıcaklık ve 0,5 g/L'lik adsorbent dozu değerlerinde çalışılan 10, 15, 20 ve 30 mg/L'lik başalngıç naftalin konsantrasyonlarındaki giderim yüzdeleri sırasıyla %13,77, %16,26, %16,89 ve %23,73 olmuştur. Bu değerlerin oldukça düşük olmasındaki olası sebepler çalışmada kullanılan naftalinin kimyasal yapısı gereği suda en fazla 30 mg/L'lik konsantrasyonda çözünmesi, iki zincirli poliaromatik hidrokarbon olan naftalinin yüksek uçucu özellik göstermesi gibi faktörlerinin yanı sıra elektrostatik etkileşim, kovalent bağ yapısı, iyon değişimi ve fizikokimyasal etkileşimlerinde etkisi olduğu varsayılabilir. Diğer taraftan adsorbent maddenin yüzey alanının çok düşük olmasına rağmen yine de verim elde edildiği ve yüzey alanı yüksek olan başka bir tarımsal atıktan elde edilecek aktif karbonla çok daha yüksek verim elde edilebileceği bu çalışmadan çıkarılacak sonuçlar arasında yer almaktadır.

Langmuir izoterm sabitlerinden faydalanılarak termodinamik parametreler hesaplanarak sistemin endotermik veya ekzotermik olduğu tespit edilmiş aynı zamanda sistemin sınır tabakası difüzyonu ve parçacık içi difüzyon modellerine ait hız sabitleri de hesaplanarak adsorpsiyonun nasıl oluştuğuna dair bilgi edinilmiştir. Her bir sıcaklık değerindeki konsantrasyona ait RL değerleri de hesaplanarak sistemin adsorpsiyona elverişliliği belirlenmiştir. Ardından Pseudo I. ve Pseudo II. mertebeden kinetik modellere uygulanmış, adsoprsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Bu aşamada elde edilen verilerden adsorpsiyon prosesi için sıcaklık arttıkça (25^{o}C'ye kadar) adsorplanan naftalin miktarının da artış gösterdiği ve optimum sıcaklığın 25^{o}C olduğu belirlenmiş, adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayılarının yüksek olmasından dolayı sistemin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ancak temkin izotermine bazı sıcaklık değerlerinde uygun olmadığı bulunmuştur. Bu uyumsuzluk temkin izoterminin sıcaklıkla adsorbe olan tüm moleküllerin adsorbent – adsorbat etkileşiminin tam sağlanamamasından ileri geldiği anlaşılmaktadır. Termodinamik

parametreler göz önüne alındığında sistemin entalpi değişiminin pozitif değerde olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.

Proses için hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi negatif olup bu durum adsorpsiyon işleminin yapıldığı sıcaklıklarda kendiliğinden oluşan bir sistem olduğu anlaşılmaktadır. Entropi değişiminin pozitif işaretli olması ise adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimden meydana geldiğini göstermektedir.

Elde edilen verilerden hesaplanan sınır tabakası difüzyonu ve parçacık içi difüzyon modellerinin hız sabitleri ve korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında sistemin iç difüzyona daha elverişli olduğu anlaşılmıştır. Sistemin adsorpsiyona elverişliliğini belirlemek amacıyla her sıcaklığa ait konsatrasyon değerlerinin R_L değerleri $0 < R_L < 1$ olarak bulunmuştur. Bu değerler sistemin adsorpsiyona elverişli olduğunu göstermiştir.

Pseudo I. ve Pseudo II. mertebeden hız sabitlerinden elde edilen sonuçlar adsorpsiyon prosesinin Pseudo II. mertebeden hız ifadesine daha iyi uyum sağladığı, kinetik modellerieyle ilgili regrasyon katsayıları karşılaştırılarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların son aşaması farklı miktarlardaki adsorbent dozu miktarının naftalin asdorpsiyonuna olan etkisini belirlemek için yapılmış olup daha önceki aşamalarda belirlenen optimum pH ve optimum sıcaklık verileri bu deneysel çalışmada kullanılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri uygulanarak sistemin bu izotermlere uyumu değerlendirilmiştir. Deney serilerinden elde edilen sonuçlar adsorbent dozu arttıkça adsorplanan naftalinin de buna paralel olarak artış göstermiştir. İzoterm sabitlerinden elde edilen sonuçlara göre prosesin Langmuir ve Freundlich izoterm tipine uygun olduğu ancak temkin izotermine uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu sonucun elde edilmesinin sebebi olarak adsorbent – adsorban arasında iyon değişimi, kimyasalın molekül ağırlığı ve uçuluğu, deneyin yapıldığı ortam koşulları, sıcaklık ve pH sayılabilir.

Deneysel çalışmaların sonunda istatistik analizi yapılmıştır. Bunun için RSM metodu olan Box-Behnken modeli uygulanmıştır. RSM, optimizasyon gibi çok yönlü etkilerin modellenmesi ve analizlenmesinde aynı zamanda bunların çözümlenmesinde ve proses optimizasyonunda başarıyla uygulanan etkili bir yöntemdir. RSM'nin uygulanışı deneysel verilerin artışına bağlı olarak bu verilerin merkezde toplanmasını sağlayan kübik bir model dizaynına dayanır. Kübik model dizaynı deney sayısının üç ve üç'ten fazla olması durumunda model eşitliği katsayılarının üssel artışı şekline dayanan bir modeldir. RSM'nin kısa sürede sonuç vermesi ve bazı çoklu düzey ve komplex analizlerinin optimizasyonunda başarıyla uygulanmaya elverişli bir yöntem olmuştur. Çalışmalarımız esnasında kullanmış

olduğumuz metot Box-Behnken metodu olup bu metodun en önemli özelliği kenarda kalan kısımları orta noktada ve yüzeyin merkezinde birleştiren bir metot olmasıdır. Genel olarak Box-Behnken tasarımının her bir faktör için minimum, maksimum ve orta değerlerinin birleştirilmesiyle oluşturulabilmesinin yanında az sayıda data verileri kullanılarak model dizaynı uygulamaya elverişli olması da bu modelin seçiminde etkili olmuştur. Yapmış olduğumuz bu istatistiki metotla en uygun başlangıç konsantrasyonu, pH, adsorbent dozu ve sıcaklık belirlenmesi amaçlanmış olup elde ettiğimiz verilerden en uygun başlangıç konsantrasyonunun 20 mg/L, pH'ın 7,5, adsorbent dozunun 0,8 g/L ve sıcaklığın 22,5 ^{o}C'de olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon esnasında bulmuş olduğumuzoptimum değerlere uyum sağlaması, adsorpsiyon prosesideneylerin uniform olarak dizaynı sağlanmış olundu.

Bu çalışmanın genel amacı ucuz ve kolay elde edilebilirliği bakımından tercih edilen bir fiziko-kimyasal metot olan adsorpsiyon uygulamasını öncelikli kirleticiler arasında yer alan ve daha önceüzerinde az sayıda çalışma yapılmış olmasından dolayı çift zincirli poliaromatik hidrokarbon olan naftalinin kesikli sistemde oluşturulan sulu çözeltisine uygulanarak farklı parametreler bakımından incelenmesi sağlanmıştır.

PAH'ların çoğunun yüksek kaynama noktası ve erime noktalarının olması, hidrofobik özellikleri, sudaki düşük çözünürlükleri, elektrokimyasal kararlılıkları ve biyolojik çözünürlüklerinin zorluğuna bağlı olarak doğada uzun süre bozunmadan kalabilirliği nedeniyle bugün hala üzerinde metotlar geliştirilen kimyasallardır ve gelecekte bu tür kimyasalların giderimi zorunlu hale getirilecektir.

Şimdiye kadar PAH'lara uygulanan metotlar arasında biyodegredasyon, yaş yıkamalı absorbsiyon, yüksek enerjili elektron nötron ışıması, ozonasyon ve katalitik yanma prosesleri olup bu metotlar sulu çözeltili ortamlara uygulanmasının yanı sıra gaz veya katı fazlar üzerinde de bu metotlar denenmiştir. Bu metotlar içerisinde en çok rastlanan metot biyodegredasyon olmuştur. Bu metot bileşiğin son ürünlere kadar dönüşümünü içeren gelecekte de sürekliliğini sürdürecek bir yöntem olmasına karşın uygulanabilirlik yönünden hem pahalı hem de ortam koşulların izlenebilirliliği açısından zor bir yöntem olmaktadır.

Adsorpsiyon metodu daha önce pek çok kimyasalın gideriminde kullanılmış olup hem günümüzde hem de orta vadede geçerliliğini koruyan bir metottur. Bu metotun PAH bileşiklerinin gideriminde az rastlanan bir çalışma olması bu konunun gelecekte incelenmesini sıklaştıracaktır çünkü metotun uygulanabilirliği, hem kolay hem de ucuz olması prosesin güncelliğini koruyacağını işaret etmektedir. Ancak prosesin uygulanması

sırasında kullanılan kimyasalın ve adsorbentin özellikleri çok iyi bilinmelidir ki bu yöntemin temelini oluşturmaktadır. Yüksek uçuculuğa sahip bu bileşikler yöntem esnasında sonuçların farklı seviyelerde çıkmasına neden olmaktadır.

Adsorpsiyon prosesine alternatif olarak gelecekte uygulanabilinecek bir metot olarak aktif karbonla katı yıkamalı seçici adsorpsiyon prosesi önerilebilinir. Yıkama prosesinde kirleticilerin giderimi bu kirleticilerin çevresel kontrolü açısından daha önemli olduğundan seçici adsorpsiyon prosesinin uygulanması çözelti içerisindeki kirleticilerin miktarı minimilize edilecektir. Bu sayede adsorpsiyon prosesinde uygulanan aktif karbon miktarı bu yöntemle kademeli bir şekilde düşecek ve adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Bunun yanında sistemin optimizasyonu ve aktif karbon miktarı seçici adsorpsiyon için hem çevresel hem de kirletici etkilerinin giderilmesi açısından başarılı bir şekilde uygulanacaktır.

KAYNAKLAR

Ahn, Chi K., Kim, Young M., Woo, Seung H., Park, Jong M., 2007, Selective Adsorption of Phenanthrene Dissolved in Surfactant Solution Using Activated Carbon, Chemosphere 69 (2007) 1681–1688.

Akdoğan, A. H., 2011, Simple Analysis of Naphthalene, Fluorene, and Anthracenein Whole Blood by Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Headspace-Solid Phase Microextraction, Journal of AOAC International, 94, 6, 1891-1896.

Aksu, Z., Gülen, H., 2002, Binary biosorption of iron (III) and iron (III) -cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus* : modeling of synergistic interaction, 38, 161-173.

Aksu, Z., Kabasakal, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, Separation and Purufication Technology, 35, 223-240.

Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J., 2007, Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions, Applied Surface Science 253 (2007) 5741–5746.

Aranda, A., Murillo, R., García, T., Mastral, A.M., 2012, Simulation and Optimization of Tyre-Based Steam Activated Carbons Production for Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Abatement, Chemical Engineering Journal 187 (2012) 123–132.

Arı, A.,2008, Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Arslan, İ., 2008,Kars ve Ardahan Yörelerinde Üretilen Ve Satışa Sunulan Ballarda Naftalin Kalıntısının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Anabilim Dalı, Kars.

Arslanoğlu, Işık, H., 2012, Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.

Başıbüyük, M., Forster, C.F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of Basic Dye On To Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.

Beyoğlu, D., 2006, Türkiye'nin Çeşitli Bölgelerinden Temin Edilen Bal Örneklerinde Naftalin Aranması ve Miktar Tayini, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı, İstanbul.

Blum, P., Hunkeler, D., Weede, M., Beyer, C., Grathwohl, P., Börekçi, B.M., 2009, Quantification of Biodegradation For O-Xylene and Naphthalene Using First Order

Decay Models, Michaelis–Menten Kinetics and Stable Carbon İsotopes, Journal of Contaminant Hydrology 105 (2009) 118–130.

Börekçi, A. A., 1994, Mezogözenekli Katılarda Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilimdalı, Eskişehir.

Chang, Chiung-Fen, Chang, Ching-Yuan, Chen, Ken-Hung, Tsai, Shie, 2004, Adsorption of Naphthalene on Zeolite from Aqueous Solution, Journal of Colloid and Interface Science 277 (2004) 29–34.

Cheng, X., 2003, Enviromental Impact of Carbonaceous Nanomaterials: Adsorption and Desorption of Naphthalene from Aqueous C60 Fullerence, Master Thesis, Rıce University, U.S.A.

Chi K., A, Young M., K, Seung H., W, Jong M., P., 2007, Selective Adsorption of Phenanthrene Dissolved in Surfactant Solution Using Activated Carbon, Chemosphere 69 (2007) 1681–1688.

Chu, H.C., Chen, K.M., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I.Removal of Basic Dyes on Biomass. Processbio, 37: 1129-1134.

Chu, K.H., 2002, Removal of Copper from Aqueous Solution by Chitosan in Prawn Shell: Adsorption Equilibrium and Kinetics, Journal of Hazardous Materials, B90, 77-95.

Çakıroğlu, E.,2005, Fenol İçeren Atık Suların Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.

Çalık, A., Dursun, A., Aksu, Z., 1998, Biyorpsiyonun atık sulardaki demir (III) -siyanür kompleks iyonlarının giderimine uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1335-1340.

Dalkıran,V.,2011,Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Demir,İ., Demirbağ, Z., 1999, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Biyolojik Olarak Parçalanması,Derleme Makale,Tr. J. of Biology 23 (1999) 293–302.

Erbil, C.,1983, Metilen Mavisisin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polorografik Olarak İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Diploma Çalışması, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Erçağ, E., 1985, Naftalinden Başlayarak 1- Naftol Üretimi, Yüksek Mühendislik Diploma Çalışması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Esen, F., 2006, Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökelme Miktarları, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa.

Garcia, T., Murillo, R., Cazorla-Amoros, D., Mastral, A.M., Linares-Solano, A., 2004, Role of The Activated Carbon Surface Chemistry in The Adsorption of Phenanthrene, Carbon 42 (2004) 1683–1689.

Gong, Z.,, Alef, K.,Wilke, B.-M., Li, P., 2007, Activated Carbon Adsorption of Pahs From Vegetable Oil Used İn Soil Remediation, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 372–378.

Gök, Ö., A. Safa Özcan, A. S., Özcan, A., 2008, Adsorption Kinetics of Naphthalene Onto Organo-Sepiolite from Aqueous Solutions, Desalination 220 (2008) 96–107.

Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi,Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Harward, D.O., Trapnel, B.M.W., 1964, Chemisorption, Butter Worths, 2nd Edition, U.S.A., 390 p.

Hassler, J.W.,1974, Purification With Activated Carbon, Chemical Publishing Co., USA., 390.

İdeli, C., 2007, Bazı Gıda Maddeleri ve Bitkisel Yağlarda Poliaromatik Hidrokarbonların (PAH) Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa.

İleri, R., Sümer, B., Şengörür, B., 1993, Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermlerinin araştırılması, Ekoloji Çevre Dergisi, Sayı:7, 39-45.

Ishaq, R., Karlson, K., Naf, C., 2000, Tissue Distribution of Polychlorinated Naphthalenes (PCSs) and Non-Ortho Chlorinated Biphenyls (Non-Ortho Cbs) in Harbour Porpoises (Phocoena Phocoena) from Swedish Waters, Chemosphere 41 (2000) 1913-1925.

Karakaya, G., 2008, Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kütahya.

Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başıbüyük, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllium spicatum*.). Process Biochem, 39 (2) :179-183.

Lin, C., Gan, L., Chen, Z.L., 2010, Biodegradation of naphthalene by strain *Bacillus fusiformis* (BFN) , Journal of Hazardous Materials 182 (2010) : 771-777.

Leglize, P., Alain, S., Jacques, B., Corinne, L., 2007, Adsorption of Phenanthrene on Activated Carbon İncreases Mineralization Rate By Specific Bacteria, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 339–347.

Long, C., Lua, J. D., Li, A., Hu, D., Liu, F., Zhang, Q., 2008, Adsorption of Naphthalene onto The Carbon Adsorbent from Waste İon Exchange Resin: Equilibrium And Kinetic Characteristics, Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 656–661.

Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C., 2011, Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone From Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies, Desalination 268 (2011) 117–125.

Mastral, A.M., T García, T., R Murillo,, R Callén, M.S., López, J.M., Navarro, M.V., 2002, Phenanthrene Adsorption on A Carbonaceous Material: Moisture and CO_2 İnfluence, Characterization of Porous Solids VI, Pages 283–290.

Misak, Nasr Z., 1995, Adsorption İsotherms in İon Exchange Reactions.Further Treatments And Remarks on The Application of The Langmuir İsotherm, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 97 (1995) 129-140.

Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., Sylwia Labuzek, S., 2004, Changes in Whole Cell-Derived Fatty Acids İnduced by Naphthalene in Bacteria from Genus Pseudomonas, Microbiological Research 159 (2004) 87–95.

Öncü, E.M.,2006, Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.

Özdemir, Y., 2005, Katyonik Boyar Madelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Özgüler, H., Su, Su Kaynakları ve Çeresel Konular, Meteroloji Mühendisliği, TMMOB Meteroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı, Sayı: 2; 57-63.

Özer, A., Özer, D., Dursun, G., 2000, Kadmiyum (II) ve çinko (II) iyon karışımlarından *Cladophora crispata'*ya metal iyonlarının adsorpsiyonu, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12, 1, 225-234.

Özyılmaz, A.,2007, Hidrofobik Organik Bileşiklerin (HOCs) Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit Minerali ÜzerineAdsorpsiyonu,Yükssek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

Park, J-H., Zhao, X., Voice, T. C., 2002, Development of A Kinetic Basis for Bioavailability of Sorbed Naphthalene in Soil Slurries, Water Research 36 (2002) 1620–1628.

Sahu, J.N., Acharya, J., Meikapa, B.C., 2009,Response Surface Modeling and Optimization of Chromium (VI) Removal fromAqueous Solution Using Tamarind Wood Activated Carbon in Batch Process, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 818–825.

Sivaslıgil,A., 2007, Gebze-Dilovası'nda Partikül Madde Kirliligi; Kirletici Kaynakların Dökümü ve Partikül Madde Kanserojenik Pah Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Soto, M.L., Andrés Moure, A., Domínguez, H., Parajo, J.C., 2011, Recovery, Concentration and Purification of Phenolic Compounds by Adsorption: A Review, Journal of Food Engineering 105 (2011) 1–27.

Sözüdoğru,S., 1992, Farklı İki Topraktan Ekstrakte Edilen Organik madde Fraksiyonlarının Atrazin ve İmazaquin Pestisitleri ile Adsorpsiyon İlişkileri Üzerine Bir Çalışma, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı,Ankara.

Taher, M.A., 2000, Differential Pulse Polarography Determination of İndium after ColumnPreconcentration with [1- (2-pyridylazo) -2-naphthol]-Naphthalene Adsorbent or its Complex on Microcrystalline Naphthalene, Talanta 52 (2000) 301–309.

Topaloğlu, D., 2000, Moleküler Eleklerde Adsorpsiyon Termodinamiğinin Gaz Kromatografik Yöntemle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Tozuka, Y., Tashiro, E.,Yonemochi, E.,Oguchi, T., Yamamoto, K., 2002, Solid-State Fluorescence Study of Naphthalene Adsorption on Porous Material, Journal of Colloid and Interface Science 248 (2002) , 239–243.

Türkyılmaz, A., 2005, Sepiyolitin Elektrokinetik Özellikleri ve Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

URL-1,www.çevreorman.org.tr.

Wang, J-P., Chen, Y-Z, Wang, Y., Yuan, S-J., Yu, H-Q., 2011, Optimization of The Coagulation-Flocculation Process for Pulp Mill Wastewater Treatment Using a Combination of Uniform Design and Response Surface Methodology, Water Research 45 (2011) 5633-5640.

Wang, J-P., Chen, Y-Z., Ge, X-W., Yu, H-Q., 2007, Optimization of Coagulation–Flocculation Process for A Paper-RecyclingWastewater Treatment Using Response Surface Methodology, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 204–210.

Waranusantıgul, P., Pokethıtıyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of Basic Dye Biosorption by GiantDuckweed. Environmental Pollution, 125:385-392.

Weber, J.R., 1972, Pyhsicochemical Processes for water Quality Control: Wiley- Interscience, U.S.A., 640 p.60-62.

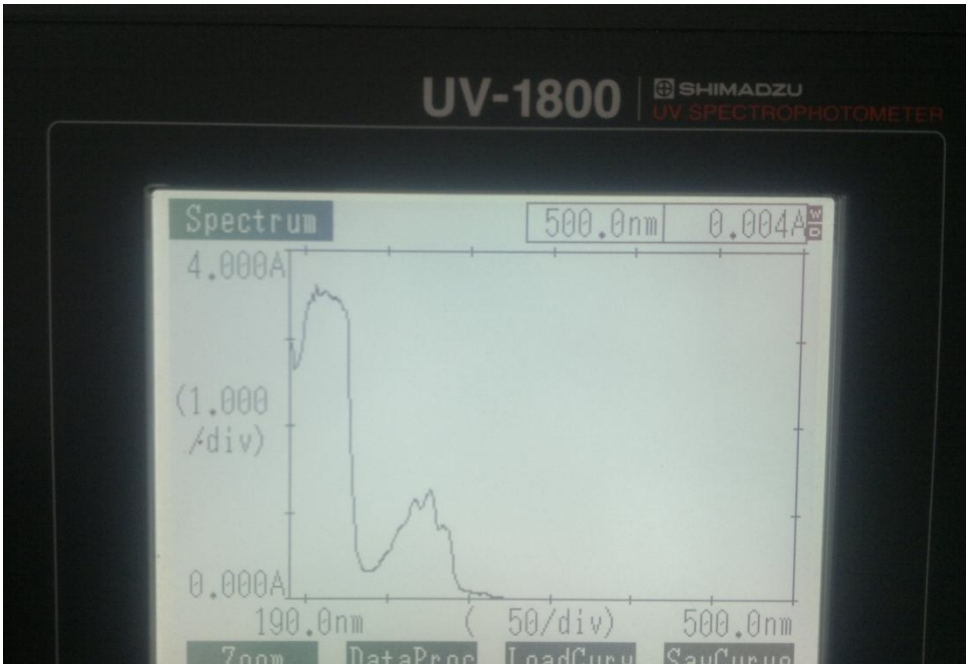
Xue, Y., Haobo Hou, H., Zhu, S., 2009, Adsorption Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Modified Basic Oxygen Furnace Slag: Isotherm and Kinetic Study, Chemical Engineering Journal 147 (2009) 272–279.

Yalaki, S., 2005, Adana Merkez Ve Kırsal Alanlarda Trafiksel Kaynaklı Organik Hava Kirleticileri ve Atmosferik Poliaromatik Hidrokarbonlar, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.

Yılmaz, N., 2007**,**Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.

Zeinali, M., Vossoughi, M., Ardestani, S. K., 2010, Naphthalene Metabolism in Nocardia Otitidiscaviarum Strain TSH1, A Moderately Thermophilic Microorganism, Chemosphere 72 (2008) 905–909.

EKLER



EK.1. Naftalinin spektrofotometrik olarak dalga boyu taramasından elde edilen absorbans eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ

23.10.1986 tarihinde İstanbul'da doğan Ayşenur CUMURCU, ilk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2004-2005 öğretim yılında Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başlamış, 2007-2008 öğretim yılında ise Çevre Mühendisi Ünvanını alarak mezun olmuştur. 2009-2010 öğretim yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

2011-2012 öğretim yılında Tunceli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atanmış olup, buradaki görevine halen devam etmektedir.