

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO HİDROKSİT KAPLI AKTİF KARBON İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ
GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Simge ÇABUKÇU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Ocak 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO HİDROKSİT KAPLI AKTİF KARBON İLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ
GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Simge ÇABUKÇU

Enstitü Anabilim Dalı

:

KİMYA

Bu tez 25.01.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Jüri Başkanı

DOÇ. Dr.
Gülnur ARABACI
Üye

Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Simge Çabukçu

25.01.2021

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tecrübelerini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Her konuda araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen aynı zamanda titizlikle beni yönlendiren çalışmalarım sırasında yardımcı olan yüksek lisans çalışma arkadaşım Merve YENİGÜN'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamda manevi katkılarını hep yanımda hissettiğim aileme eşim Göktuğ ÇABUKÇU'ya teşekkür eder, destek ve emeklerinden dolayı sonsuz saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Önceki Çalışmalar	3
BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBON	5
2.1. Tanımı	5
2.2. Tarihçesi	6
2.3. Aktif Karbonun Özellikleri	7
2.3.1. Fiziksel Özellikler	7
2.3.1.1. Yüzey alanı	7
2.3.1.2. Gözenek büyüklüğü	8
2.3.2. Aktif karbonun kimyasal özellikleri	9
2.4. Aktif Karbon Üretimi	9
2.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	10
2.6. Aktif Karbon Türleri	11
2.7. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	12

BÖLÜM 3.

BOYAR MADDE	13
3.1. Boyar Maddeler	13
3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	14
3.3. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri	15
3.4. Ultrases ve Ultrasonik Banyo	16
3.5. Deneyde Kullanılan Boyar Madde Özellikleri	17
3.5.1. Metilen mavisi	17

BÖLÜM 4.

ADSORPSİYON	18
4.1. Adsorpsiyon	18
4.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	19
4.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	19
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	19
4.2.1. Sıcaklık	20
4.2.2. pH	20
4.2.3. Yüzey alanı	20
4.2.4. Karıştırma hızı	20
4.2.5. Konsantrasyon	21
4.2.6. Aktif karbonun adsorplama özellikleri	21
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	21
4.3.1. Freundlich izotermi	21
4.3.2. Langmuir izotermi	22
4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) izotermi	23

BÖLÜM 5.

MATERYAL METOT	25
5.1. Aktif Karbon Eldesi	25
5.2. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler	25
5.3. Nanomateryalin Hazırlanması	26
5.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	26
5.5. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	27

BÖLÜM 3.	
DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	29
6.1. SEM Görüntüleri	29
6.2. FTIR Sonuçları	31
6.3. XRD Görüntüleri	32
6.4. SEM/EDS Görüntüleri.....	33
6.4. Metilen Mavisinin Adsorpsiyona pH Etkisi	35
6.5. Temas Yüzeyi Etkisi.....	36
6.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi	37
6.7. Termodinamik Parametreler	39
6.8. Adsorpsiyon İzotermi	41
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	50
 KAYNAKÇA.....	51
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
AK	: Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared)
g	: Gram
K	: Kelvin
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MM	: Metilen Mavisi
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir kısım
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1. Gibbs Enerji Değerleri.....	40
Tablo 6.2. 298 K için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri.....	41
Tablo 6.3. 308 K için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri.....	43
Tablo 6.4. 318 K için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri.....	44
Tablo 6.5. MM adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir izoterm sabitleri	46
Tablo 6.6. 25 C° de MM' nin Zn(OH) ₂ ile adsorpsiyonun verileri	47
Tablo 6.7. MM Adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. Dereceden Denklem Parametreleri	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Aktif karbon yüzey alanı.....	8
Şekil 3.1.	Metilen Mavisı Yapısı.....	17
Şekil 6.1.	Meşe Palamuduna ait SEM görüntüleri	29
Şekil 6.2.	Aktif karbon (AK) na ait SEM görüntüleri.....	30
Şekil 6.3.	SEM Görüntüsü	31
Şekil 6.4.	a)AK, b)Zn(OH) ₂ -AK, c)Adsorpsiyon sonrası Zn(OH) ₂ -AK'nin XRD Spektrumu.....	33
Şekil 6.5.	Zn(OH) ₂ -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.....	34
Şekil 6.6.	EDS Analizi	34
Şekil 6.7.	Çözelti pH'nın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi	35
Şekil 6.8.	Adsorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisi.....	37
Şekil 6.9.	Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 6.10.	Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi 25, 50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorbent miktarı: 0,1 g/mL	38
Şekil 6.11.	Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi	39
Şekil 6.12.	$\ln (q_e / C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi	40
Şekil 6.13.	298. K'deki Langmiur izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği.....	42
Şekil 6.14.	298. K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği	42
Şekil 6.15.	308. K'deki Langmiur izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği.....	43
Şekil 6.16.	308. K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği	44
Şekil 6.17.	318. K'deki Langmiur izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği.....	45
Şekil 6.18.	318. K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği	45
Şekil 6.19.	298. K'deki MM'nin ZnO-AK ile adsorpsiyonunun Yalancı 1. Dereceden Kinetiği.....	48

Şekil 6.20. 298 K de MM'nin ZnO-AK ile adsorpsiyonunun Yalancı 2.

Dereceden Kinetiği..... 48



ÖZET

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, meşe palamudu, boyar madde, metilen mavisi, çinko oksit

Atık sularda kirliliği kontrol amacıyla en yaygın kullanılan adsorbanların başında aktif karbon gelir. İnsan sağlığına zararsızdırlar. Yüksek gözeneklilikleri sayesinde iyi adsorblama yaparlar. Bu nedenle boyar madde giderimi için kullanıma oldukça elverişlidirler.

Nano yapıdaki çinko oksit, geniş iletim bandı, kimyasal ve termal kararlılığı, çeşitli gazlara karşı yüksek duyarlılığı ve yüksek bağlanma enerjisi gibi özellikler çinko oksit nano partiküllerinin kullanımını arttırmaktadır. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nano partiküllerin üretimi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir.

Bu çalışmada öncelikle meşe palamutu bazlı aktif karbon çinko hidroksit ile ultrasonik metotla kaplanmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında elde edilen ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında çinkohidroksit kaplı meşe palamudu aktif karbonunun metilen mavisini sulu çözeltisinden adsorpsiyonu tekniği ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla başlangıç konsantrasyonları (25-150 mg/L), sıcaklık (298- 318 K) de, temas süresi (5-180 dk), adsorbent miktarı (0,1-0,3 g), pH (3-10) gibi farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ardından çinkohidroksit kaplı aktif karbonunun adsorpsiyon termodinamiği, dengesi ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH ZINC HYDROXIDE COATED ACTIVATED CARBON

SUMMARY

Keywords: Adsorption, acorn, dyestuff, methylene blue

Activated carbon comes at the top of the adsorbents, which are the most widely used for the control of pollution in waste water. They're harmless to human health. Thanks to their high porosity, they adsorb well. Therefore, they are very suitable for dye removal.

Features such as zinc oxide in the nanostructure, wide transmission band, chemical and thermal stability, high sensitivity to various gases and high binding energy increase the use of zinc oxide nanoparticles. Many different methods have been developed for the production of nanoparticles, which constitute the starting point of nanotechnological materials.

In this study, firstly, acorn-based activated carbon was coated with zinc hydroxide by ultrasonic method. In the first stage of the study, the characterization of the product obtained was made. In the second stage of the study, it was aimed to remove the activated carbon of zinc-hydroxide coated acorn from its methylene blue aqueous solution by adsorption technique. For this purpose, initial concentrations (25-150 mg / L), temperature (298- 318 K), contact time (5-180 min), amount of adsorbent (0.1-0.3 g), pH (3-10) The effects of different parameters such as. Then, adsorption thermodynamics, balance and adsorption kinetics of zinc hydroxide coated activated carbon were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile birlikte sanayi oldukça gelişmiştir. Bununla beraber çevre kirliliğine neden olan boyar maddelerin giderilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır [1]. Son yıllarda su kirliliğine karşı yapılan araştırmalar neticesinde insanların ihtiyacı olan temiz ve sağlıklı içme, kullanma suları elde edilerek, atık suların çevreye ve insana zarar vermeden uzaklaştırılması gereklidir. [2].

Birçok sanayi tesisinin kozmetik, boya, metal, tekstil gibi çalışmaları sonucu oluşan endüstriyel atık suları yer altı ve yer üstü kaynaklarının kirliliğine, istenmeyen zararlı maddelerin çevrede yaşayan canlı mikroorganizmalar tarafından adsorbe edilmesi sonucu biyoçeşitliliğin azalmasına sebep olur [3]. Yaşam kaynağımız olan su, sanayi faaliyetleri sonucu çok yoğun bir kirlenmeye uğramaktadır [4]. Sanayide sentetik boyaların kullanımının artması, bu boyaların eldesinin kolay ve ucuz olmasıdır [5]. Bu boyar maddelerin oldukça dayanıklı olması ve suda parçalanmaya karşı direnç gösterdikleri de bilinmektedir [6]. Renkli atık sular ekosisteme çok büyük ölçüde zararlar vermektedir. Bu nedenle boyar madde üreten veya kullanan endüstrilerden kaynaklı atık suların renksizleştirilmesi için yapılan çalışmalar hızlanmıştır [7].

Boyar madde bulunan atık suları arıtmada çeşitli yöntemlere başvurulur. Bu yöntemler adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon ve elektrokimyasal arıtım yöntemleridir. Fakat bu belirtilen yöntemler arasında en uygun ve en kolay uygulanan yöntem adsorpsiyon yöntemidir [8].

Adsorpsiyon yönteminden kullanılan aktif karbon çok iyi tanımlanmış, yaygın ve çok yönlü bir adsorbandır. Geniş yüzey alanı, uygun gözenek boyutu gibi özellikleri aktif karbonu diğer adsorbanlardan çok daha farklı kılar [9].

Bunun yanı sıra zeolit, odun külü gibi üretimi kolay ve uygun olan maddeler de adsorban olarak renk gideriminde kullanılır [10]. Aktif karbon kullanılan adsorpsiyon işlemi ile atık su giderimi suyu iyileştirme de uygulanan diğer tekniklere göre maliyet bakımından daha düşük ve çalışma açısından kolaylık sağladığından tercih edilemsi önemli özelliklerindendir [11].

Aktif karbonlar sadece atık suların adsorblanmasında değil birçok alanda kullanılır. Kapasiteleri, geniş adsorblama etkileri, yüksek dereceli gözeneklilikleri ve yüzey alanları sayesinde kimya, gıda, tekstil ve birçok endüstride renk gideriminde, koku gideriminde, saflaştırma, toksiklikgideriminde, klor giderimi ve hava saflaştırma gibi işlemlerde kullanılmaktadır [12]. Bu yüzden aktif karbon sadece kimya değil birçok ekonomik sektörün kullandığı önemli adsorbandır [12].

Aktif karbonlar çeşitli karbon bulunduran hammaddelerden sentezlenebilir. Maliyet açısından uygun, bol miktarda karbon içeren ve düşük kül miktarına sahip ekonomik aktif karbonlar üretilebilir [8].

Aktif karbonun yapısında karbon oranı dışında az oranda kükürt, azot, oksijen ve hidrojen bulunabilir. Bunun dışında bünyesinde çok az oranda yabancı madde bulundurabilir. Ancak bu maddelerin aktif karbon kullanılmadan önce uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilir ve adsorban olarak kullanılmak istenen aktif karbonun kül içeriğinin %0,1-0,2 oranında olması istenilmektedir [13].

Aktif karbonla boyar madde gideriminde yapılan çalışmalarda ultrases dalgalarından da yararlanır. Ultrasonik ses dalgaları 20 kHz-20 MHz arasındaki frekanslara sahiptir. Ses dalgaları içinden geçmekte olduğu ortamın molekül yapısında ve sıkışma ve gevşeme oluştururlar. Sıvıya yeteri kadar negatif basınç uygulandığında sıvıda parçalanma meydana gelir ve baloncuklar oluşur. Bu baloncuklar birbirine çarparak büyük boyutta bir enerji açığa çıkmasına sebep olur. Böylelikle ultrasonik ses dalgaları ile daha fazla boya adsorpsiyonu gerçekleştirilir [14].

Bu çalışmada öncelikle çinko hidroksit ($Zn(OH)_2$) ultrasonik kaviteasyon yöntemi ile sentezlendi ardından meşe palumutu kabuklarından elde edilen aktif karbon ile kaplandı. Ardından çeşitli analitik teknikler ile karakterizasyonu yapıldı. Elde edilen

Zn(OH)_2 -AK nanomateryal ile Metilen Mavisi giderimi yapılmıştır. Giderim performansını belirlemek için farklı başlangıç konsantrasyonları, sıcaklık, süre, miktar tayini, pH, gibi parametrelere bakılmıştır. Bunlara ek olarak termodinamiği incelenerek, adsorpsiyon kinetiği denklemlerine uygunluğu saptanmıştır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Rhoda Habor Gumus (2014) ile çalışma arkadaşları salyangoz kabuğunu 500°C ile 800°C arasında farklı sıcaklıklarda 1:3 oranında ZnCl_2 ve 1:1 oranında CaCl_2 ile aktive edilerek aktif karbonu hazırlamışlardır. Elde ettikleri bu aktif karbon sıcaklığının kül içeriği, gözenek hacmi üzerinde oluşturduğu oluşumu inceleyerek metilen mavisi adsorpsiyonu ile çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmalarla ortaya çıkan deneysel verilerde Langmuir ve Freundlich modellerini kıyaslamışlardır. Sonuç olarak adsorpsiyon katsayıları Lagmuir izotermi için ZnCl_2 'de 0,996 mg/g ve CaCl_2 'de 0,957 mg/g bulunurken Freundlich izotermi için ise ZnCl_2 'de 0,962 mg/g ve CaCl_2 0,962 mg/g olarak bulunmuştur. Lagmuir izotermi faktörleri R_L 'nin değeri, CaCl_2 ve ZnCl_2 numuneleri için sırasıyla 0,75 ve 0,38 olarak hesaplanmıştır. R_L 'nin 0-1 arasında çıkması CaCl_2 ve ZnCl_2 ile emdirilen aktif karbonun, bu çalışmada kullanılmış metilen mavinin adsorpsiyonu için elverişli olduğunu göstermişlerdir [15].

Haluk Aydın ve arkadaşı Y. Bulut (2006) buğday kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisinde çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmalar neticesinde 60 dakikada adsorpsiyon işleminin dengeye gelip %95 civarında rengi giderebildiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon izotermilerinden kriterlere uyanı seçebilmek maksadıyla Langmuir ve Freundlich değerleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. İki arasında en çok Lagmuir izoterminin uygun olduğu uygun görülmüş ve adsorpsiyon kapasiteleri farklı sıcaklıklar için (303 K, 313, 323K) için sırasıyla 16,56, 20,83 ve 21,50 mg / g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalarda elde edilenlerle adsorpsiyon kinetiği grafikleri çizilip yalancı 2. mertebe kinetik modeline uygunluğu anlaşılmış ve sistemin aktivasyon enerjisi (E_a) 16,62 kJ / mol olarak belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimleri bulunmuştur. Çıkan sonuçlarda entalpi değerinin pozitif bulunması sistemin endotermik olarak oluştuğunu ve entropi değerinin pozitif bulunması düzensizliğin arttığını belirtmektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin farklı sıcaklıklar için sırayla negatif değerlerde çıkması

adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. Buna göre ucuz ve rahatlıkla bulunabilen bir malzeme olan buğday kabuğu, atıksularda boya gideriminde kullanışlı olacağı tespit edilmiştir [14].

Ali H. Jawad arkadaşları (2019) ile hindistan cevizi kabuğuna Sülfürik asit kullanarak aktif karbon elde etmişlerdir. Metilen mavisi adsorpsiyonu pH (3-11), başlangıçtaki boya konsantrasyonu (30-400 mg / L) temas süresi (0-180 dakika) ve sıcaklıklar (303-323 K) için çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıklar için sırasıyla 126,9 mg/g, 137,0 mg/g, 149,3 mg/g olarak sıcaklıkla artabildiği gözlemlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanıp ikisi arasında Lagmuir izoterminin uygunluğu görülmüştür. Kinetik çalışmaları yapıp modelin yalancı ikinci derece olduğu tespit edilip aktivasyon enerjisi olarak hesaplama yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışması içinde uygun termodinamik değerler (ΔS° , ΔH° , ve ΔG°) hesaplanmıştır [16].

Duclaux ve arkadaşları (2002) enginar yapraklarına H_3PO_4 kullanarak aktif karbonu elde etmiş adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon kapasitesini bulmak için metilen mavisi adsorpsiyonunu tercih etmişlerdir. Aktif karbonun karakteristik kriterlerini FTIR ve Elementel analiz ile tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları 24 saat boyunca 300 rpm karıştırıcı ile oda ısısında 0 ile 1000 mg/L derişimlerde metilen mavisi ile kinetik ve adsorpsiyon kapasiteleri bulmuşlardır. Sonucunda ise 2:1 oranında H_3PO_4 ile elde edilmiş olan aktif karbonun en büyük yüzey alanı $2038 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $2.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve adsorpsiyon kapasitesi 780 mg/g olduğu görülmüştür [18].

Önal (2006), atık kayısıdan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon sentezlemiş ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini belirlemiştir. Aktif karbonun 1:1 emdirme oranında azot atmosferinde 500°C 'de üretildiği söylenmiştir. Yüzey alanının $1060 \text{ m}^2/\text{g}$ gözenek hacminin ise $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ bulunduğu ve mezo gözenek boyutunun mikro gözenek boyutundan büyük olduğu gözlenmiştir. Çalışmada, sentezlenmiş olan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artması ile arttığı bulunmuştur [17].

BÖLÜM 2. AKTİF KARBON

2.1. Tanımı

Aktif karbon, büyük kristal forma sahip oldukça geniş gözenekli ve iç yüzeye sahip olan çevre kirliliğini kontrol amacıyla kullanılan ve çözeltideki molekül ve iyonları kendine çekeabilen adsorban maddelerdir. İstenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında çokça kullanılan karbon içerikli yapılardır [17].

Aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasının ve çok tercih edilmesinin sebebi çeşitli aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde oluşturulan değişik fonksiyonel grupların etkisiyle organik, inorganik maddeleri seçerek tutabilmesidir. İçme ve kullanma sularında bulunan evsel atıklar, tarım ilaçları, sanayi atıkları ve diğer istenmeyen tehlikeli maddelerin giderimi için aktif karbonun adsorban olarak su arıtımında kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir [18]. Aktif karbon adsorpsiyonu su ve atık sulardan organiklerin uzaklaştırılmasında çok etkin bir prosesdir [19].

Aktif karbon yüksek oranda karbon bulunduran maddelere uygulanan aktive etme süreci ile iç yüzey alanı ve geniş gözenekliliği oldukça geliştirilmiş adsorban madde olarak da tanımlanabilir. Bu geniş yüzey alanı, çeşitli gözenek yapısı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi de adsorban olarak kullanılmasını etkiler. Aktif karbonların gözenek hacmi genelde 0,2 mg/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m² den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin Angstrom arasında değişmektedir [20].

2.2. Tarihçesi

Aktif karbonun tarihi M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Bronz üretimi ve kalay ile çinkonun indirgenmesi işleminde Mısırlılar ve Sümerler, bilinen en eski aktif karbon olan ağaç kömürünü kullanmışlardır. Hipocrates ve Pliny ağaç kömürü kullanarak kötü kokuların ortamdan giderilebileceğini öne sürmüştür. Epilepsi gibi hastalıkların tedavisinde de ağaç kömürü kullanılmıştır. 1784 yılında Rus akademisyen Lovits, organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü kullanmıştır [21].

Endüstriyel anlamda sanayide ilk aktif karbon kullanımı 18.yy'da olmuştur. İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele gazların odun kömürü ile adsorbe edilmesini ileri sürmüştür. 1811 yılında İngiltere'de az miktar karbon içeren kemik külü ise şeker çözeltisi ağartılmasında kullanılmıştır. 1856-1863 yılları sürecinde İngiltere'de odun kömürü bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılmıştır [22].

1900'lü yıllarda ise aktif karbonun üretimi ve daha çok geliştirilmesi için iki önemli proses patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti adında 1909 yılında ağaç esansı bulunan başlangıç malzemesi, 1911 yılında turba esansı bulunan başlangıç malzemesi ortaya konulmuştur. Amerika'da aktif karbonun ilk üretimi 1913 yılında gerçekleşmiştir. Bu ilk ticari üretimi WestvacoCoop. Filteher adıyla kağıt üretiminde yan ürün olarak yapmıştır [23]. 1.Dünya Savaşı'nın başlaması aktif karbonun gelişmesine katkı sağlamıştır. Gaz ve koku giderici özelliği olan aktif karbon gaz maskelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu gaz maskelerinde Hindistan cevizi kabuğundan ilk defa sert ve granül halinde aktif karbon sentezlenmiştir. Savaşın bitmesi sonucunda ortaya koyulan aktif karbonlar suların saflaştırılması ve şeker pancarının rafine işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1940'lı yıllarda kömürden aktif karbon sentezlenmeye başlanmış ve ilerleyen yıllarda aktifleşmiş karbon üretimi artarak gelişim gözlenmiştir [23].

2.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Bir aktif karbonun iyi adsorban olabilmesi onun belirli özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler;

- Geniş yüzey alanı
- Gözenek boyutu
- Adsorpsiyon özelliği
- Yüksek dereceli yüzey reaktivitesi

Aktif karbon, karbon içeren maddelerden aktive yöntemi ile yüzey özellikleri ve gözenek boyutu elde edilerek oluşan adsorban madde olarak tanımlanabilir [24]. Aktif karbonun yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek boyutu ise $0,2 \text{ ml/g}$ ' dan fazladır [25]. Aktif karbonun sanayide ve birçok alanda kullanımını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikler vardır.

2.3.1. Fiziksel Özellikler

2.3.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonlar çoğunlukla çok yüksek olan yüzey alanına göre karakterize edilirler. Aktif karbon hammadde seçiminde yüzey alanı önemli bir parametredir. Kullanılan hammaddeye göre yüzey alanları farklılık gösterebilmektedir. Aktif karbonun aktifleştirilmiş yüzeyi genellikle BET yüzeyi şeklinde ifade edilir. BET(Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi yüzey alanını belirlemede sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin esası; azot gazının aktif karbonun yüzeyine tutunmasıdır [26].

BET yöntemi gazların katı ürünlerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon özelliğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi verir. Gazlar katı madde yüzeyinde oluşan fiziksel şekilde adsorbe olmuş mono tabaka prensibini ele alır. Değişik basınçlarda katı madde yüzeyine adsorbe olmuş gaz karışımı miktarlarından netice elde edilir [27].

Aktif karbondaki yüzey alanı ne kadar büyükse adsorplama sayısı da o kadar büyüktür [28]. Ticari ürün olarak kullanılanların yüzey alanı $500\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır. Bunun yanı sıra sentetik olarak kullanılan aktif karbonların ise yüzey alanı $3500\text{-}5000$

m^2/g arasındadır ve bu geniş aralık nedeniyle özel amaçlı olarak kullanılırlar [29]. Uygulanan BET yönteminde aktif yüzey alanı, gözenek hacminin boyutu, porozitesi hakkında bilgiler elde edilir [27].



Şekil 2.1. Aktif karbon yüzey alanı

2.3.1.2. Gözenek büyüklüğü

Aktif karbon tercih edilmesinin en önemli etkenlerinden birisi de gözenek boyutudur [30]. Aktif karbonlar çözeltide bulunan iyon ve molekülleri gözenekleri sayesinde kendilerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorben olarak tercih edilirler [31]. Aktif karbon oluşum sırasında meydana gelen karbonizasyon ve aktivasyon boyunca kristaller arası boşluktan bir takım karbonil grupları temizlenir ve bazı kristallerin tabakalarında bulunan karbon uzaklaştırılır ve farklı karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır [32].

Gözenek boyutu adsorplanacak maddenin tanecik çapına uygun olmalıdır. Aktif karbonlarda gözenek büyüklüğü moleküler boyuttan büyük granül halinde nm boyutuna kadar değişebilmektedir. Mikro gözenekli aktif karbonlar daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkı sağlarken gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler küçük boyutlu moleküller içinse yüksek adsorpsiyon özelliği sağlamaktadır. Bu durumda gaz karışımında küçük molekülleri filtre etmek mümkün olur. Mezo gözenek aktif karbon

yapısında oldukça fazla bulunmaktadır. Mezo gözenekler renkli ve geniş yapıya sahip maddeleri adsorplama da önemlidir. Makro gözenekli aktif karbonlar ise adsorplanan moleküllerin geçişini sağlar [33].

1. Makro Gözenekler ($r > 25$)
2. Mezo Gözenekler ($1\text{nm} < r < 25\text{nm}$)
3. Mikro Gözenekler ($0.4\text{nm} < r < 1\text{nm}$)

2.3.2. Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece fiziksel özellikleri ile değil, yüzeyin kimyasal durumu ile de tanımlanmaktadır [18]. Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar bünyesinde %1-20 aralığında mineral madde bulundurabilir. Aktif karbon mineral madde içeriğini silikatlar ve az da olsa magnezyum, demir, sodyum, potasyum, kalsiyum, çinko, bakır gibi maddeler oluşturmaktadır. Oluşan bu mineral maddelerden bazıları aktivasyon sırasında katalizör görevi görürken bazıları dar ve uzun boyutlu mikropor oluşumunu arttırmaktadır. Aynı zamanda bu minerallerin mezo gözeneklilik oluşumunu zenginleştirdiği de bilinmektedir [34].

Hammadde içeriğinde bulunan bu mineraller aktif karbonun kimyasal özelliğini etkilemektedir. Elektrolit olmayan maddelerin adsorplanmasında da az miktar dahi olsa mineral bulunması büyük önem taşır [23].

Aktif karbonun en bilinen önemli kimyasal özellikleri; ekstrakte edilebilen anyonlar ve katyonlar, su içeriği, kükürt içeriği, pH ve nötralizasyonu, tutuşma sıcaklığı ve miktarlardır [32]. Aktif karbonun kimyasal doğası gereği yapısındaki grafit kristallerinin belli bölgelerinde doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar aktif karbonu polar kılar. Başlıca bağlı olan fonksiyonel gruplar; fenolik, karboksil, lakton, karboksilik, kinon ve siklik peroksitlerdir [18].

2.4. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde bir sınırlama olmamasına rağmen, yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip ucuz ve bol hammaddelerden üretilmektedir.

Kullanılan hammadde çeşidine göre de üretilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Seçilen hammadde elde edilen aktif karbonun gözenek boyutunu belirleyen en önemli etkidir.

Yapılan ilk çalışmalarda karbon içeriği yüksek olan hammadde olarak kömür kökenli maddeler olan turba, antrasit, taş kömürü ve linyit kullanılmıştır; fakat ilerleyen zamanlarda ortaya çıkan kül miktarının fazla olması aktif karbon eldesinde yenilenebilir hammadde kaynaklarına yönelmiştir. Yenilenebilir hammadde kaynakları ise; meşe palamudu, Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, kestane kabuğu, zeytin çekirdeği, odun gibi atıkların değerlendirilmesi bakımından tercih edilen kaynaklar haline gelerek aktif karbon üretim maliyetini azaltmıştır [35].

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar karbonizasyon ve aktivasyon yöntemidir. Karbonizasyon işlemi sonunda hammadde içerisinde bulunan nem ve uçucu maddeler gaz akışı ile ortamdan ayrılarak ürünün kül içeriğini arttırmaktadır. Bu durumda gözenekli yapıya sahip karbon yapısı oluşmuş olur. Aktivasyon işlemi ise belli aşamaya kadar karbon miktarı artırılmış ürünün yani kömürleşmiş malzemenin oksijenle ortamdan uzaklaşarak gözenek hacmi ve yüzey alanının geliştirmesini içerir [36].

2.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbon içeren birçok madde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Hammadde olarak;

1. Anorganik madde içeriğinin düşük olması,
2. Kolay elde edilebilmesi
3. Ucuz olması,
4. Aktif karbon veriminin yüksek olması,
5. Depolamaya uygun olması
6. Kolay aktive olması

Kriterlerine uygun olanlar seçilmelidir [37].

Aktif karbon üretiminde düşük kül miktarı, yüksek yoğunluk ve az miktar uçucu madde hammadde seçiminde önemli faktördür. Odundan yüksek yoğunluğa ve yüksek uçucu maddeye sahip meyve çekirdekleri ve Hindistan cevizden elde edilen aktif karbonların dayanıklılığı yüksek, gözenek boyutları büyük olduğundan gaz ve sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılırlar [38]. Kullanılan hammaddeye göre aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik gösterir. Odun, talaş gibi maddelerden genellikle kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilir. Odun kömürü, fındık kabuğu, turba ve linyit kömüründen üretilen aktif karbon gaz aktivasyonu için en ideal hammaddelerdir [29].

2.6. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonlar tek bir formda üretilmezler. Bunun sebebi, her uygulama alanının farklı gereksinimlere ihtiyaç duymasıdır. Aktif karbonların iyi birer adsorbent olduğu bilinmektedir. Bu nedenle her adsorbenin adsorplayacağı maddelerin özelliklerine göre farklı niteliklere sahip olmaları istenir. Aktif karbonun farklı türlere sahip olması bu nedendendir.

Günümüzde kullanılan aktif karbon türleri; granüle haldeki aktif karbonlar, toz haldeki aktif karbonlar, küresel aktif karbonlar ve pelet aktif karbonlardır [39].

Toz halindeki aktif karbonlar 0,18 mm'den küçük tanecikler halindedirler. Sıvı ve baca gazı faz uygulamalarında kullanılırlar. Toz aktif karbonlar çözeltide iyi bir süspansiyon oluştururlar ve giderilmesi gereken maddeyi çok iyi şekilde adsorplarlar [39]. Granüle halde bulunan aktif karbonlar 0,2-5 mm çapında olup toz aktif karbonlara göre daha büyük taneciğe sahiptirler. Düzensiz şekillere sahip taneciklerdir ve sıvı, gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar [18].

Pelet aktif karbonlar ise tanecik çapları 0,5-0,8 arasında olan aktif karbon türleridir. Silindirik yapıya sahiptirler. Mekanik açıdan oldukça dayanıklı olup basınç düşüşüne karşı duyarsız olduğundan çoğunlukla gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar [20]. Küresel formda ki aktif karbonlar katranın naftalin içerisinde çözünmesi ve oluşan çözeltinin oksijen ve daha sonra amonyak atmosferinde ısıtılması sonucu elde edilir. Bu aktif karbon NO_x ve SO_x gazlarının adsorpsiyonunda kullanılır [39].

2.7. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların oldukça geniş kullanım alanı vardır. Aktif karbon kullanım alanları genel olarak gaz fazı ve sıvı fazıdır. Bu maddelerin genel kullanım amacı istenmeyen maddeleri uzaklaştırmaktır [18,20].

Aktif karbonların sıvı faz uygulamalarında kullanımı; içme suyunun ve atık suların arıtımında, renk ve koku gidermede, yağ üretiminde, çözelti zenginleştirmede, tıp ve eczacılık alanlarında olmaktadır. Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında kullanımı ilk sırada yer almaktadır [20]. Adsorpsiyon işlemi de su arıtımında; istenmeyen tat, koku ve bazı ağır metallerin giderilmesi ile tarım ilaçları, zehirli kimyasal atıkların giderimi için uygulanmaktadır [40].

Gaz fazı uygulamalarında 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip ve sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbondan daha iyi ve dayanıklı ayrıca daha yüksek yoğunluğa sahip granüle sahip aktif karbon çeşitleri kullanılmaktadır. Gaz fazı uygulamasında tercih edilen aktif karbonlar; çözücü geri kazanımı, koku giderici, ısıtma ve havalandırma, endüstriyel havalandırma, kompozitler, atık imha ve baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılması gibi işlemlerde kullanılmaktadır [41].

BÖLÜM 3. BOYAR MADDE

3.1. Boyar Maddeler

Cisimlerin görselliğini zenginleştirmek, renklerini arttırmak ve daha dayanıklı olması için uygulanan renklendirme işleminde kullanılan maddelere boyar madde adı verilmektedir. Boyar maddeler inorganik ve organik yapıda olabilirler. Tekstil alanında genellikle organik yapılu boyar madde kullanılmaktadır. Yapay organik boyar maddelerin üretimi 1800'lü yıllarda ortaya çıkmıştır. Eski zamanlarda boyar maddeler; bitki, mineral ve hayvanlardan elde edilmiş ve kullanılmıştır. Sentetik boya üretimi ise ilk defa 1856'da keşfedilmiştir [42].

Boyar maddeler 400-700 nm aralığında görünür ışığı adsorplamaları ile karakterize edilirler ve böylece renkli görünürler [43]. Günümüzde çok farklı formlarda olan boyar maddeler farklı amaçlarda kullanılmaktadır [44].

Boyar maddeler ve pigmentler renklendirici olarak kullanılır. Pigmentler sulu ortamda çözünmezler. Öte yandan sulu ortamda çözünebilen boyar maddeler ise deri, saç, tekstil, tırnak gibi uygulama alanlarında kullanılır. Boyar maddelerin pigmentlerinden en büyük farkı, boyaların kullanıldıkları maddelere özgü ilgi göstermeleridir [42].

Boyar maddeler çözünürlük, boyama ve kimyasal yapı özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırlar. Kimyasal yapı açısından büyük bir grubu azo boyar maddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflanmada her grupta yer alır [45].

Boyar maddeler noniyonik, katyonik ve anyonik özelliklere sahiptir. Anyonik boyar madde asit, direkt, reaktif, metal kompleks, suda çözünmüş küp ve kükürt boyar maddeleridir. Noniyonik boyar maddeler; OH, NH₂, SO₂ gruplarını içeren maddelerdir. Katyonik boyar maddeler ise bazik yapıda ki boyar maddelerdir [46]. Boyar maddeler çoğunlukla moleküllerinde suda çözünmeyi sağlayan grup barındırırlar [47].

3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılması doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılır. Sentetik boyar maddeler; doğal kaynaklardan elde edilmemiş, organik kimyasal maddelerden üretilirler. Sentetik boyar maddeleri ilk kez 1856 yılında kömür katranından elde edilmiştir. Bu boyar maddeler renk çeşitliliği açısından da oldukça gelişim göstermektedir. Doğal kaynaklı boyar maddeler ise doğal kaynaklardan üretilen boyalardır. Kullanılan doğal kaynaklar bitkisel ve hayvansal çeşitlidir. En çok kullanılan hayvansal boyar maddeler; mürekkep balığı, çeşitli böceklerden elde edilirler. Bitkisel boyar maddeler ise; safran, alizarin, sarı renk veren ağaç türleri ve çeşitli otlardır [48]. Boyar maddeleri şu şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- Asit Boyar Maddeler
- Bazik Boyar Maddeler
- Suda Çözünen Küp Boyar Maddeler
- Küp Boyar Maddeler
- Reaktif Boyar Maddeler
- Kükürt Boyar Maddeler
- Diazolama Boyar Maddeler
- Pigment Boyar Maddeler
- Oksidasyon Boyar Maddeler
- Naftol Boyar Maddeler

Şeklinde ayrılmaktadır. Bu boyar maddelerin her birinin yapısı, özellikleri ve uygulama alanı farklı olmaktadır [44].

3.3. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri

Tekstil ve boyar madde barındıran atık suların arıtılması çok zordur. Boyar maddelerin sentetik ve aromatik molekül yapısına sahip olmaları, boyar maddelerin daha kararlı halde olup direnç kazanmalarını sağlar [49].

Boyarlar günümüzde 700 bin tona yakın üretimi yapılan maddelerdir. Sentetik boyalar; tekstil, kağıt, boya, plastik, kozmetik ve endüstri alanında oldukça fazla kullanıma sahiptir [7]. Özellikle sentetik boyaların kullanımı bu boyar maddelerin eldesinin kolay, ucuz, dayanıklı ve üretilen doğal formda ki boyar maddelere göre renk çeşitliğinin çok olmasıdır [5].

Tekstilde üretimde tercih edilen boyalar arıtıma dayanıklı olan toksik etkiye sahip maddeler olup karışık yapıya sahiptirler. Tekstil boyaları parçalanmaya uğradığı halde oluşan renkli atık sular, ortamın kirlenmesine neden olurlar. Bu durumda ekosistemde ki tüm canlılar olumsuz yönde etkilenir [44,50].

Her sene dünyada 10 bine yakın farklı boyar madde üretilip, üretilen bu boyar maddeler birçok sektörde yaygın kullanılır. Boyar maddelerin yaklaşık %10'u endüstriyel olarak sularda atık olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durumda insan sağlığına ve çevreye oldukça büyük tehdit oluşturmaktadır [51].

Boyar maddelerin insan sağlığına ve çevreye olan etkileri üzerine Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi araştırmalar yapmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucu boyar maddeleri her açıdan ele almaktadır. Ortaya çıkan sonuçlar; zehirlilik, deri ve göz tahrişi, kansorejen etkiye sahip olmalıdır [52].

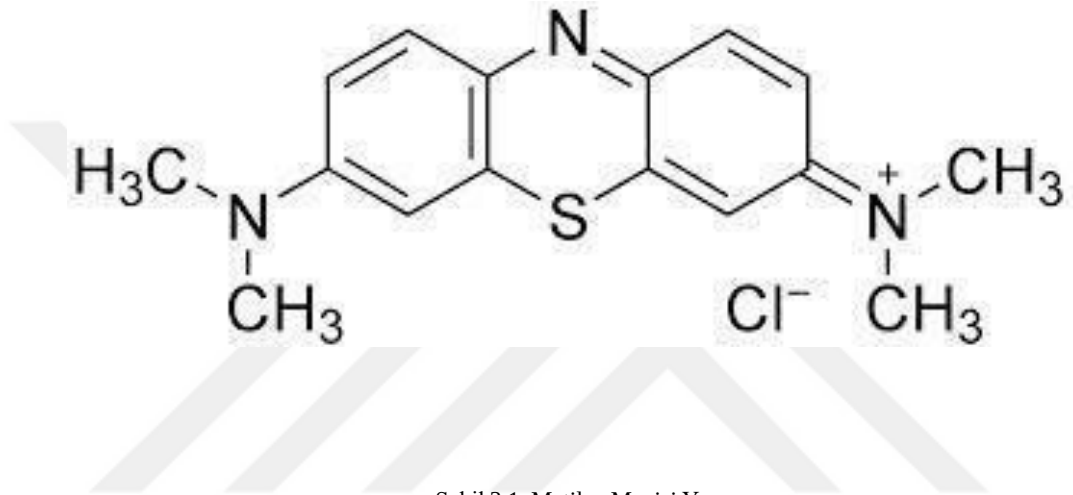
3.4. Ultrases ve Ultrasonik Banyo

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, adsorbentleri daha aktif hale getirebilmek için çeşitli yöntemler kullanmışlardır. Bu yöntemlerden bazıları, asit aktivasyonu, termal aktivasyon ve akustik kavitasyondur. Akustik kavitasyon temelinde, sıvı ortama ultrasonik ışınımın uygulanması yöntemi mevcuttur. Bir sıvı ortamda ultrases yayıldığı zaman, yüksek ultrasonik basınç ile sıvı ortamda kavitasyon kabarcıkları üretilmektedir. Oluşan bu kabarcıklar, dengesiz bir boyuta gelinceye kadar büyüyp sonunda hızla kendi içlerine geri çökerler. Bu durum, farklı şartların (520 K sıcaklık ve 500 bar basınç) oluşumuna neden olur. 20 kHz ve civarındaki düşük ultrasonik frekanslarda elde edilen kabarcıkların çapları daha büyük olduğundan, düşük ultrasonik frekanslarda kavitasyonel çöküşte elde edilen hidromekanik kesme kuvvetlerinin şiddeti en fazladır. Akustik kavitasyonun bu mekanizması, adsorbentlerin aktif hale getirilmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin büyütölmesi için kullanılabilir. Çinko oksit çok amaçlı anorganik yapıya sahip bir maddedir. Çinko oksit partikülleri son zamanlarda yüksek geçirgenlik, piezoelektrik özellik, yarıiletkenlikte geniş bant aralığı, kimyasal duyarlılık özellikleri ile özel yüzey, hacim ve kuantum boyut etkisine sahip olmasından sebep fazlasıyla dikkate alınmaya başlanmıştır [14]. Bu özelliklerden çinko oksitin yarı iletkenlikte 3,37 eV bant aralığına sahip olduğundan diğerk yüksek bant aralığına sahip farklı malzemelerle karşılaştırıldığında (ZnSe (20meV), GaN (21meV)) 60 meV gibi büyük bir bağlanma enerjisinde bulunması birçok uygulamada iyi seçenek olmasını sağlamaktadır [15]. Bu özelliklerin dışında, çinko oksit nanopartiküller fotokatalitik özellikte bulunup, güneş ışığında organik kirliliğı ayrıştırabilme yeteneğine sahiptir [14]. Çinko oksit partiküller piezoelektrik güç çeviricilerinin, geçirgen iletkenlerin, yeni iki katalizörlerin, sensörlerin ve yüzey dalga araçlarının üretiminde de çok büyük bir rol oynamaktadır [15].

3.5. Deneyde Kullanılan Boyar Madde Özellikleri

3.5.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) formülüne sahip maddedir [53]. Bazik (katyonik) olan metilen mavisinin kalınlığı 4.7 Å, boyu 16 Å ve eni 8.4 Å olan oldukça büyük bir molekül yapısına sahiptir [54].



Suda, kloroformda ve etanolde kolaylıkla çözünebilen ve su molekülünü sıkıca tutma özelliği olan bir boyar maddedir. Kolayca yükseltgenebilen bir maddedir [53].

BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon

Maddenin bir başka madde yüzeyinde ya da iki faz arasında ara yüzeyde konsantrasyonun artması ve temasta bulundukları yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak moleküllerin o yüzeyle bir araya gelmesine adsorpsiyon denir [52,55].

Sabit basınçta bir buhar ya da gaz, aktifleştirilmiş bir katı ile etkileşim sağladığında gazın hacim oranının düştüğü, aynı uygulama sabit hacimde gerçekleştirildiğinde ise gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz ve buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu şekilde adsorpsiyon işlemi gerçekleşir [54].

Adsorpsiyon öncelikli olarak Lowitz tarafından 1785 yılında keşfedilmiş, bunun ardından şeker arıtımında renk giderimi işleminde kullanılmıştır [55].

Kaynak bilgilerine göre ise, bulunan adsorpsiyon prosesi yüksek kalitede arıtım olanağı sunduğundan sıvı faz adsorpsiyonu atık sudan kirlilik giderimi işleminde en yaygın yöntem olarak kullanılan, özellikle de adsorbant maliyeti uygun ve ön işlem uygulaması gerektirmeyen atık su arıtımında kullanılan önemli bir uygulama yöntemi olduğu belirtilmektedir [56].

Adsorpsiyonda temel prensip adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiyle bağlantılıdır [57]. Adsorbe eden katı madde ne denli küçük parçalarda olursa yüzey alanı artar ve böylece adsorpsiyon yeteneğinde artmış olur [58].

Adsorpsiyon yöntemi ekonomik açıdan en ideal yöntem olup, büyük ölçüde boya giderimini sağlar. En büyük avantajı; atık sulardaki istenmeyen maddeleri, boyayı

parçalamadan ve bölmeden uzaklaştırmasıdır. Böylece boyar madde giderimi ile olumsuz etkenler ortadan kalkar [59].

Adsorben madde katı yüzeyine bağlı olduğu zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasında zayıf bir etkileşim ya da kimyasal reaksiyon gibi kuvvetli bir etkileşim oluşur. Oluşan bu zayıf etkileşime fiziksel adsorpsiyon, diğerine ise kimyasal reaksiyon denir [60].

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorban arasında Van Der Waals etkileşimleri ile oluşan adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol'ün altındadır. Bu adsorpsiyon türü oldukça hızlıdır ve sıcaklıkla azalmaktadır [60,61]. Van Der Waals etkileşimi olduğu için bağları zayıftır ve adsorpsiyon tersinirdir, rejenerasyon kolay olmaktadır [62].

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorban arasında kimyasal etkileşimlerin gerçekleştiği adsorpsiyondur. Yüksek enerjili adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den fazladır [60]. Sıcaklık artışı oldukça kuvvetlenen bir adsorpsiyondur [63]. Kimyasal adsorpsiyon sırasında oluşan ısı, reaksiyonun ısı derecesinde olmaktadır [64].

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen belli parametreler bulunmaktadır. Bunlar; sıcaklık, temas süresi, yüzey alanı, pH, karıştırma hızı, adsorban ve özellikleridir.

4.2.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon çoğunlukla ekzotermik bir işlemdir. Sıcaklığın azalması ile adsorpsiyonun kapasitesi artmaktadır [41]. Sıcaklığın çok önemli iki etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla çözeltinin durumuna göre adsorbant molekülleri, adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyon oranı artar. Bununla birlikte sıcaklığın değişimi adsorplama işleminin dengesini etkilemektedir [65].

Sıcaklık, adsorpsiyonun tipini belirlemede rol oynar. Genellikle oluşan ısı miktarı fiziksel adsorpsiyondakristallenme ve yoğunlaşma durumunda, kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyonun enerjisi mertebesinde oluşur [66].

4.2.2. pH

Ortamın pH'ıadsorpsiyonu etkiler. Organik asit maddeleri düşük pH'larda daha iyi adsorbe olurken, organik bazlar ise yüksek pH'larda daha fazla adsorbe olmaktadır [67]. Çoğunlukla pH azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır [41].

4.2.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon işlemi bir yüzey alanıdır. Bu yüzden yüzey alanı büyüklüğü ile adsorpsiyon doğru orantılı olmaktadır. Yüzey alanın büyük ve gözenekli olması adsorpsiyonu arttırmaktadır [68].

4.2.4. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı arttıkça maddeler arası çarpışma artacağından adsorpsiyon hızı da artar. Karıştırma işlemi yapılırken belli bir hızın üzerine çıkmamak gereklidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda da karıştırma hızı etkisi farklı olmaktadır [68].

4.2.5. Konsantrasyon

Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon işlemi artar fakat bir süre sonra dengeye gelir [68].

4.2.6. Aktif karbonun adsorplama özellikleri

Arıtımda kirliliklerin uzaklaştırılması kirleticilerin karbon yüzeyine fiziksel şekilde adsorplanması ile olur. Adsorplama karbon yüzeyiyle çözeltideki moleküller arası etkileşim ile ortaya çıkar. Çekim gücü az ise fiziksel adsorplama çabuk olur. Aktif karbon yapısı oldukça gözeneklidir. Gözeneklerden kirletici maddeler, parçacığın %40 hacmini oluşturan adsorbe bölgelere geçer. Adsorplamada en küçük açıklıkta gerçekleşmektedir. En küçük açıklık birkaç molekül büyüklüğündedir. Aktif karbon yüzey reaksiyonu ile adsorplama işlemi gerçekleşir [69].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent yüzeyinde adsorplanacak olan adsorbant için denge şartını tanımlamaktadır [70].

Düşük miktarlarda ya da düşük basınçlarda bütün adsorpsiyon izotermi doğrusal olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, adsorbanın yüzeyinde adsorplanacak madde miktarını ve adsorplama olmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında denge oluşturana kadar devam eder [71].

En yaygın kullanılan izoterm; BET (Brauner-Emmett-Teller), Langmuir ve Freundlich izotermidir [72].

4.3.1. Freundlich izotermi

Freundlich bu denklemi, çözelti fazından farklı adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için türetmiştir. Bu denklemin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

q_e : Dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı(mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Deneyssel olarak hesaplanan Freundlichadsorpsiyon kapasitesi (mg/g.(1/mg)^{1/n})

n : Freundlichadsorpsiyon sabiti

K_F ve n sabitleri adsorbent ve adsorbanın yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Freundlichin denkleminin her iki tarafının da logaritması alınca;

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

formülü elde edilmiş olur. Böylece $\ln q_e$ 'nin, $\ln C_e$ 'ye karşılık ortaya çıkan eğri düz olur. Düz olan doğru eğiminden ise n ve K_F hesaplaması yapılır. $1/n$ değeri ise değişen 0-1 değer aralığındadır.

4.3.2. Langmuir izotermi

Özellikle kimyasal adsorpsiyonda belirli bir doymuşluğa ulaşılır. (x/m) oranı bir limit değere ulaşır ve bu değer tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın veya çözeltinin bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılık gelir. Oysa Freundlich bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir teorik düşüncelerden yola çıkarak, Langmuir izotermi denilen denklemi bulmuştur [16].

Adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşir ve reaksiyon tersinirdir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır [53]. Langmuir denklemi;

$$C_e/q_e = 1/bq_{\max} + C_e/q_{\max}$$

C_e : Dengede olan çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_{\max}$ ve b : Langmuir izotermi

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafikte oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/bq_{\max}$ ve $1/q_{\max}$ sabitlerinin değerini verir [70].

Langmuir izotermi; adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde kullanılır. Yüksek basınç ve yüksek derişimlerde adsorpsiyon maksimuma ulaşmaktadır. Freundlich; izoterminde ise adsorpsiyonun basınç ve derişim ile sürekli artması gerektiğini belirtir. Bu sebeple, Freundlich izotermi; adsorplanan miktar limiti olmayan ve çok tabakalı adsorpsiyon sistemleri için geçerlilik gösterir. Fakat çok tabakalı adsorpsiyon için en başarılı sayılan model B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modelidir [53].

4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) izotermi

Çok tabakalı gerçekleşen reaksiyonlar için 1938 yılında Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilen izoterm yöntemidir [15].

Başlangıçta adsorplanacak tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izotermin, yüksek basınçlarda belli bir doygunluk seviyesinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek şekilde büyümesi beklenebilir [72]. Bu denklem geliştirilirken birtakım gerekçeler ileri sürülerek, adsorpsiyon denge durumuna ulaşınca tabakalardan her biri için denge hali oluştuğunu ve katının yüzeyi mono moleküler tabaka tarafından kaplanmadan önce bazı multi moleküler tabaka oluştuğunu belirtmişlerdir [15]. B.E.T denklemi;

$$q_e/q_m = b + C_e / (C_s - C_e) * [1 + (b-1) * C_e / C_s]$$

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Adsorbantın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)

b : Yüzeyle adsorplanan arasında enerji alışverişi ile ilgili sabit

Bu denklem düzenlendiğinde;

$$C_e / q_e * (C_s - C_e) = (1/b * q_m) + (b-1/b * q_m) * (C_e / C_s)$$

Bağıntısı elde edilir. Buna göre, $C_e / [q_e * (C_s - C_e)]$ değerlerine karşılık, C_e / C_s değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek doğrunun kesim noktasından $1/b * q_m$, eğiminden

ise $(b-1)/(b \cdot q_m)$ değerleri bulunabilir. b ve q_m sabitleri grafik yardımıyla hesaplanır [15].



BÖLÜM 5. MATERYAL METOT

5.1. Aktif Karbon Eldesi

Bu çalışmada AK olarak meşe palamudu kullanılmıştır. Meşe palamudu 24 saat 105 °C'de etüve konulmuştur. Daha sonra 1: 1 oranında %85 V / V H₃P0₄ ile emprenye edilmiş ve AK haline gelmesi için 60 dakika boyunca 700 °C'de bir tüp fırına konulmuştur. Aktif karbon, filtratı nötr olana kadar birkaç kez damıtılmış su ile yıkanmıştır.

5.2. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılmak için oluşturulan aktif karbon numuneleri destiledeiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan elde edilerek yıkanmıştır. Çalışmalarda kullanılan Zn(CH₃COOH)₂, NaOH, HNO₃, HCl ve Metilen Mavisi katyonik boyası (MM) Merck (Darmsadt, Almanya) şirketinden temin edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmanın miktar analizi Precisa XB 220A marka cihaz ile belirlenerek, analizlerin kimyasal maddelerle karışımı IKA-WERKE GmbH&Co. Kg KS 501 digital marka magnetik karıştırıcıyla gerçekleştirilmiştir.

Deneydeki numunelerin analizi içinse numune tayarları ISOLAB LaborgerateGmbH (Vasiabie Volume) ve Smart Accumax elektronik pipet ile ölçüm yapıp süzme işlemleri de mavi bantlı süzgeç kağıdı (Macherey-Nagel) ile belirlenmiştir. Maddelerin kurutulması aşamasında ise Blulab marka etüv tercih edilmiştir.

Belirli noktaya odaklanıp elde edilen maddelerin SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kv'de gerçekleştirilmiştir. Toz yapıdaki numuneye iletkenlik sağlamak amacıyla ilk olarak altın kaplama

yapılmış ardından taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50 μm -200 nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. EDS analizleri gerçekleştirilirken numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile görüntülenmiştir. Elde edilen bulgular % elementel oranı olarak grafiğe aktarılmıştır.

FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri tespit edilerek bu aralıkta oluşan fonksiyonel grupların yapıları belirlenmeye çalışılmıştır. Metilen mavisi miktarı Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihaz ile pH ayarlaması Metter TOLEDO Seven Compact marka cihaz ve üretilen numunelerin nitel yapı analizinde X-Ray difraktometre (Rigaku) markalı XRD cihaz ile belirlenmiştir. Numune 10°-80° 2 θ açısı arasındaki konumlarda analiz yapılmıştır.

5.3. Nanomateryalin Hazırlanması

0,05 mol 50 ml 9,17 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (çinko asetat) çözelti ve 0,1 mol 50 mL 4 g NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler karıştırılarak içerisine 2 g aktif karbon (meşe palamudu) eklenmiştir. Oluşan bu karışım ultrasonik banyoda 15 dakika çöktürme yapılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti süzölmüştür. Karışımındaki safsızlıkların giderilmesi için etanol ve su (%50) su ile yıkanarak mavi bantlı süzgeç yardımıyla süzölmüştür. Elde edilen adsorban 80 °C etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlanınca adsorban toz haline getirilerek kullanıma hazır hale gelmiştir.

5.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneyde kullanılan MM (metilen mavisi) boyar madde çözeltisini hazırlamak için ilk olarak 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra kullanılacak konsantrasyonlarda standart çözeltiler (1-20 mg/L) ve boyar madde konsantrasyonları (25-300 mg/L) stok çözeltilerden deiyonize su ile (kimyasal direnci: 18 M Ω /cm) seyreltme işlemi yapılarak hazırlanmıştır. Boya çözeltisinin pH ayarlaması ise 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.

5.5. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen sonuçların sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama özellikleri için 1000 mg/L metilen mavisi stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Çinko asetat kaplı aktif karbonun adsorpsiyonun başlangıç pH' ı (3-10), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25-150 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-1.0 g/100 mL), sıcaklık (298-318 K) ve temas süresi (5-120 dk) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Denge, sıcaklık ve kinetik çalışmalarla 0,1 g adsorban tartılarak istenen konsantrasyon oluşturularak 100 mL MM ile karıştırılmıştır. İşlem bitiminde çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu Ultraviolet marka UV- Vis spektrofotometre cihazı ile nm dalga boyunda ölçüm yapılarak kaydedilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlara göre adsorpsiyon durumları önceden belirlenen şartlarda tekrarlanmıştır. Çözücü olarakta destile su ve 1cm'lik quartz küvetler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemi sırasında system dengeye geldiğinde adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorbanın birim kütlesi başına MM'nin giderilme verimi (%), adsorbe edilmiş miktarı ve sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıda verieln denkleme eşit olmaktadır.

$$qe = \frac{(Co - Ce)}{m} \times V$$

$$Giderim(\%) = 100 \times \frac{Co - Ce}{Co}$$

qe= Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

Co= Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

Ce= Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V= Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbentin ağırlığı (g)

faza ya da gaz faza doğru geçmesi olayıdır .

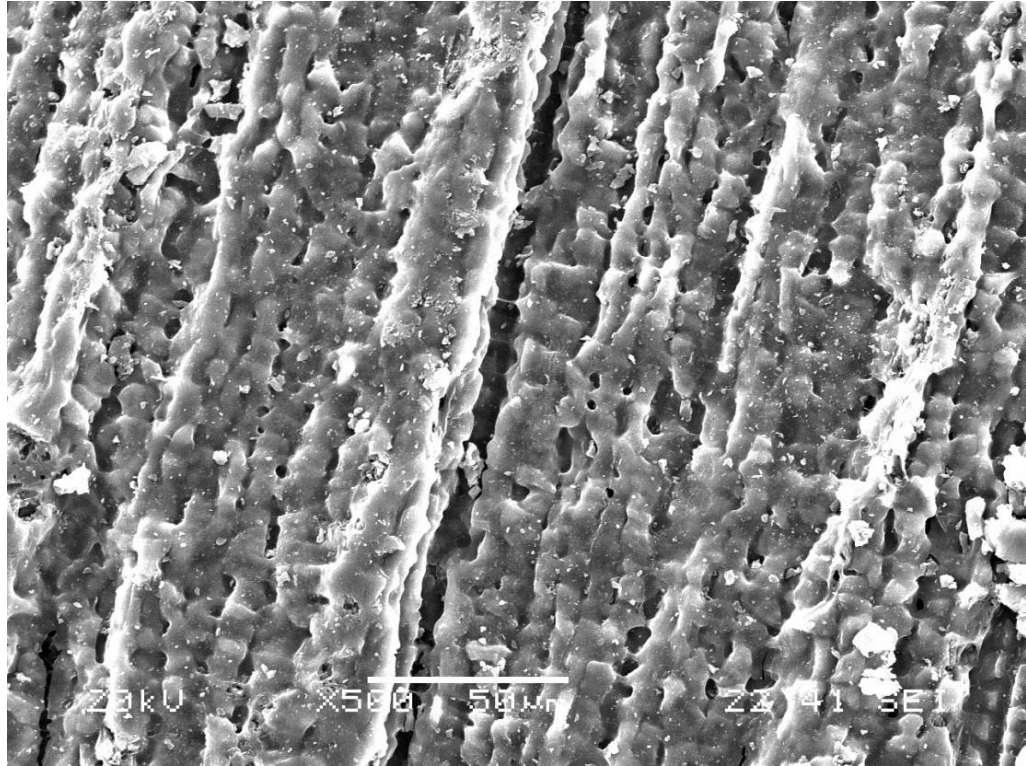
.



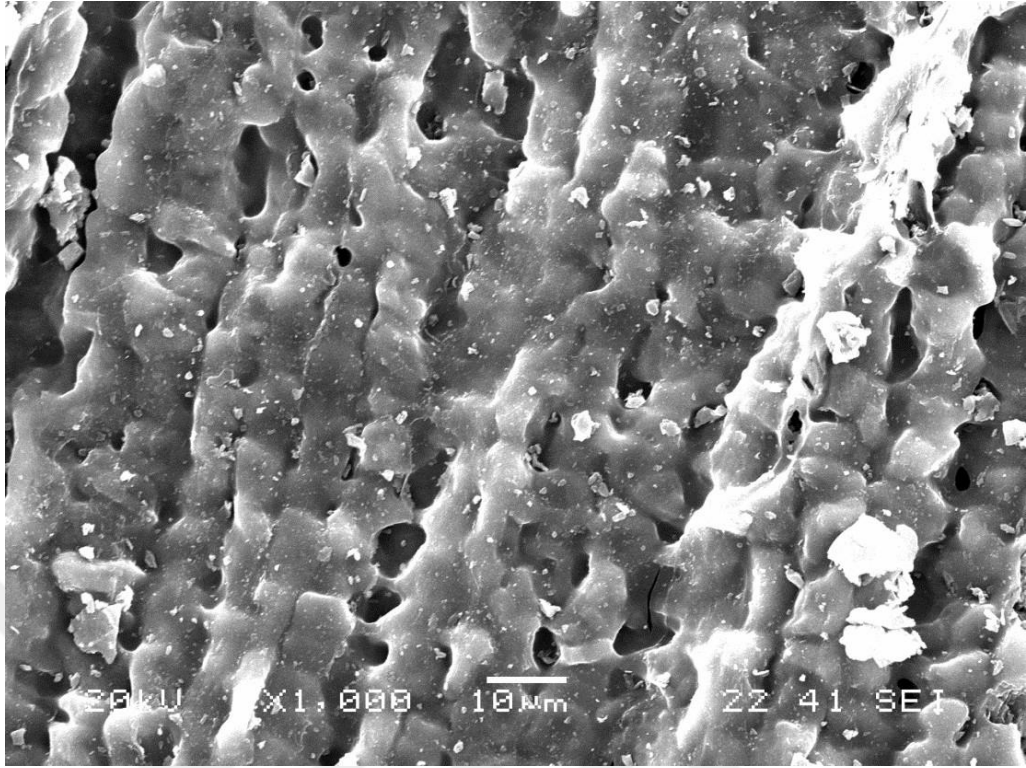
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

6.1. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile ham madde, aktif karbon, MM adsorpsiyonu öncesi ve ZnO kaplı aktif karbon ve MM adsorpsiyon sonrasında ZnO kaplı meşe palamudu aktif karbonunun taneciklerinin belli oranlarda yakınlaştırılmış yani büyütülmüş görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapıları çok net bir şekilde görülmektedir. Yüzey morfolojisi, tanecik boyutu ve şekli SEM görüntüsüne, elementel analiz hakkındaki bilgiler ise EDS'e göre belirlenmiştir. Meşe palamudu ve aktif karbonun yüzey yapısı alınan SEM görüntülerinde görülmektedir.



Şekil 6.1.Meşe Palamuduna ait SEM görüntüleri (10μm)

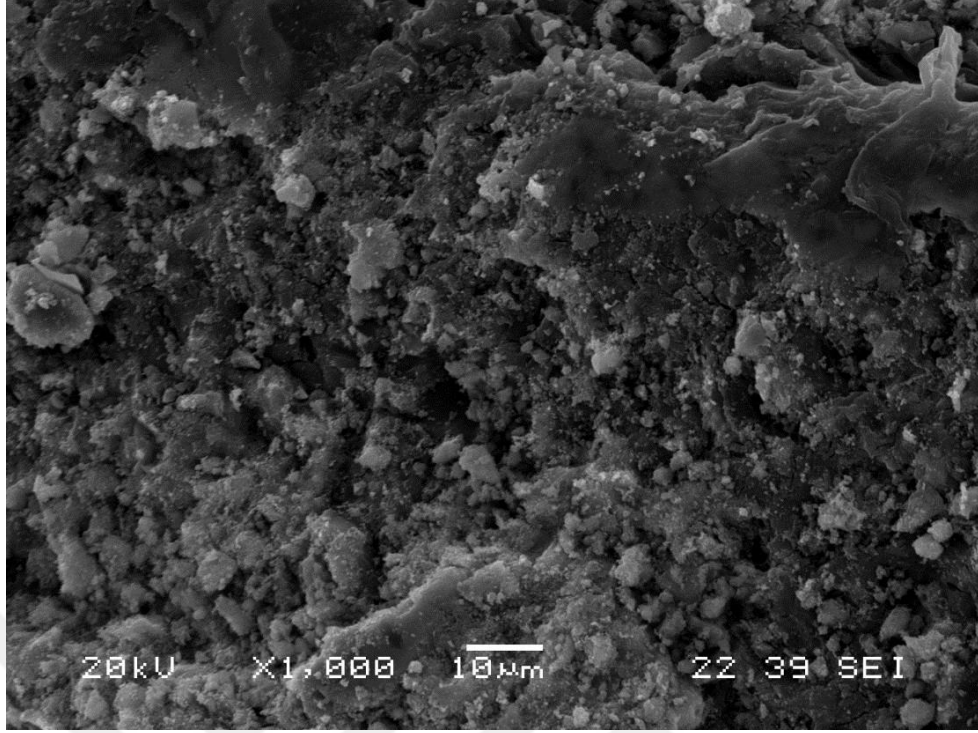


Şekil 6.2. Aktif karbon (AK) na ait SEM görüntüleri (10µm)

Meşe palamudunun Zn(OH)_2 -AK adsorpsiyonu öncesi şekil 6.2 de net bir şekilde görüldüğü üzere meşe palamudunun yüzeyi gözenekli yapılar bulundurmaktadır.

Aktif karbonun Zn(OH)_2 -AK ile adsorpsiyonu öncesi görüntüsünde gözenekli yapıların olduğu gözlenmektedir. Bu durumda aktif karbonun dış yüzeylerinin ise oyuklu yapılara sahip olduğu görülmektedir. Oluşan aktivasyon sonucu gözenek boyutunda farklılıklar meydana gelmiştir.

Zn(OH)_2 –AK nano partiküllerinin eldesinde adsorpsiyon sonrası Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 de SEM görüntüleri ile desteklenmiş olduğunu aşağıda verilen görüntüler desteklemektedir

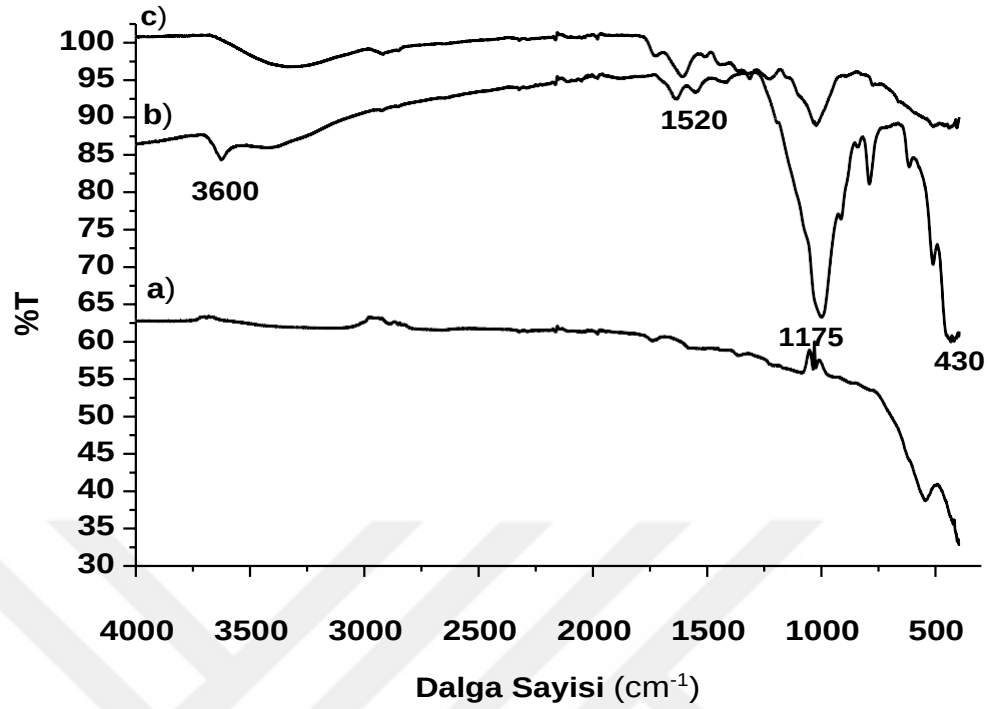


Şekil 6.3. $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ 'nin SEM Görüntüsü

Görseller incelendiğinde Metilen Mavisinin $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ 'nin gözenekli yapısına ve partiküllerin içlerine tutunduğu yüzeyinin ise daha homojen bir hale geldiği gözlenmiştir.

6.2. FTIR Sonuçları

Meşe palamudu ile kimyasal aktivasyon ile oluşturulan akti karbonların ve aktifkarbona Zn(OH)_2 bağlanması sonucu metilen mavis ile etkileştirilmesiyle oluşan yapıların barındırdığı fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumu alınmıştır. FTIR analizi gerçekleştirilen farklı etkileşim işlemlerinin yapısına sebep olan birtakım değişimler incelenmiştir. Her bir numunenin FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.

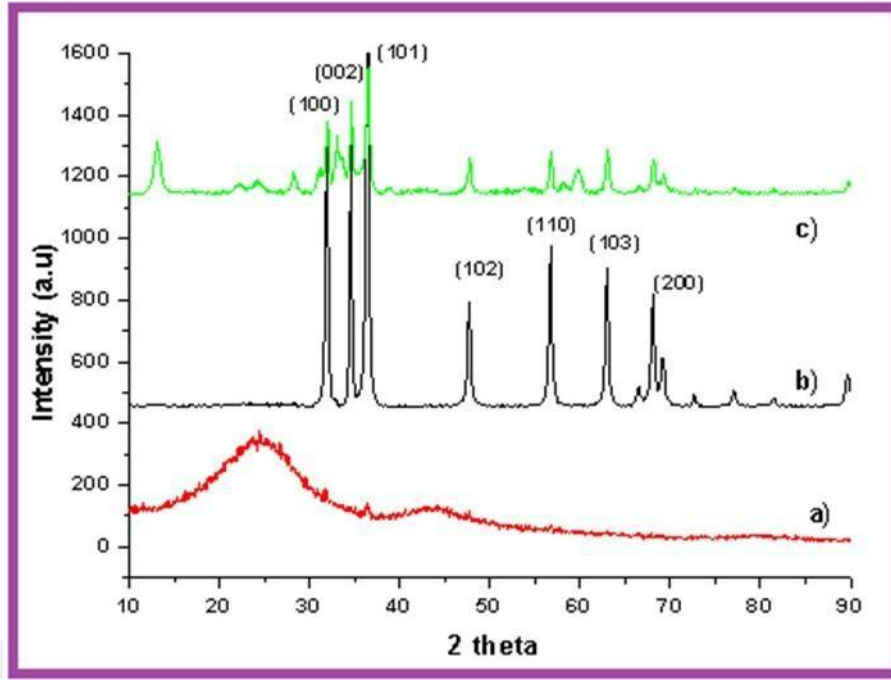


Şekil 6.4. FTIR spektrumları (a) AK (b) Zn(OH)_2 -AK (c) MB adsorpsiyonu sonrası Zn(OH)_2 -AK

Şekil 6.4.'te AK, adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası Zn(OH)_2 -AK' nun FTIR spektrumları gösterilmiştir. Metal oksitler atomlar arası titreşimlerinden dolayı genel olarak 1000 cm^{-1} dalga sayısının altında absorpsiyon bandı vermektedir. Yaptığımız çalışmada 800 ve 550 cm^{-1} dalga sayısı değerindeki absorpsiyon piki Zn-O gerilmesini ifade etmektedir. 1000 cm^{-1} dalga sayısı değerinde bulunan pik asetat grubunun C-O deformasyon moduna denk geldiği bilinmektedir. Çalışmamızda ise bu pik 1175 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelmektedir. 3600 cm^{-1} dalga sayısı değerinde gözlenen pik bant kristallerin yüzeyinde azda olsa kalmış olan suya ait O-H bağlarından ileri gelmektedir.

6.3. XRD Görüntüleri

AK, meşe palamudu ve elde edilen Zn(OH)_2 , Zn(OH)_2 -AK-MM nano parçacıklarının XRD analizi 2θ karakteristik yansıma pikleri $10,08^\circ$, $22,64^\circ$, $26,87^\circ$ de (adım aralığı $0.02^\circ 2\theta$, $2^\circ 2\theta/\text{min}$ artış hızı) analiz edilmiş ve görülmüştür. XRD spektrumu ile gerçekleştirilen analizlerin sonuçları aşağıda verilen Şekil 6.4'te gösterilmiştir.

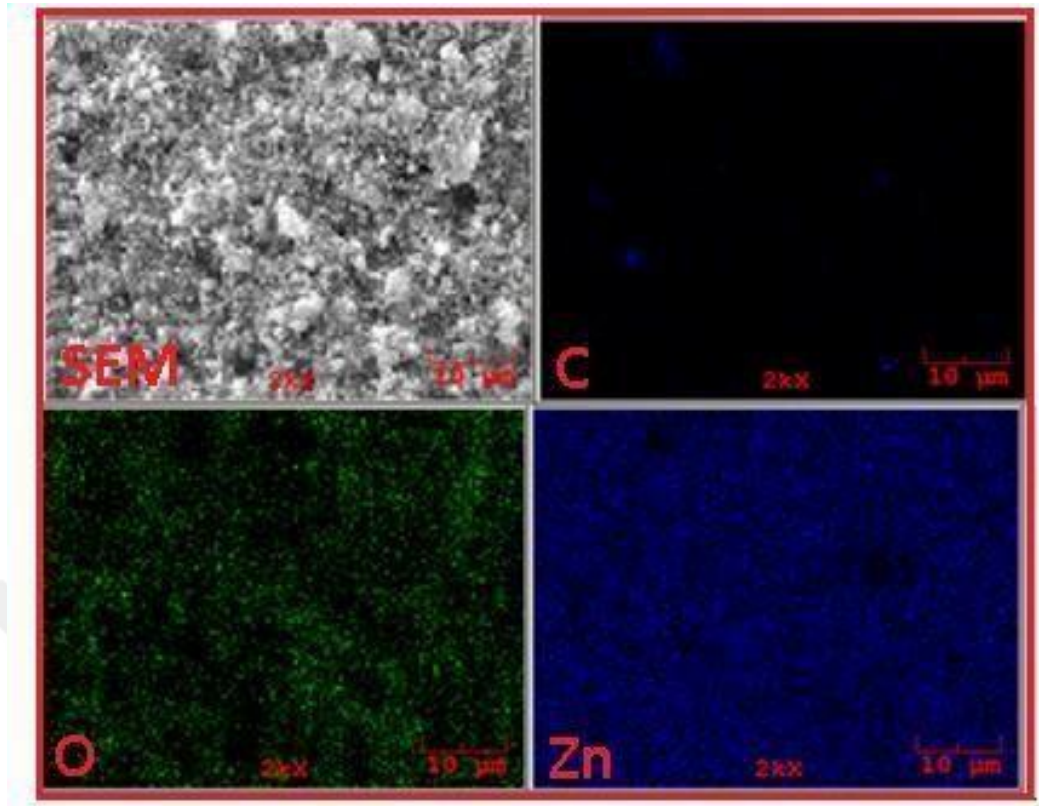


Şekil 6.5. a)AK, b)Zn(OH)₂-AK, c)Adsorpsiyon sonrası Zn(OH)₂-AK'nin XRD Spektrumu

Şekil 6.4'te görülen (002) yöneliminde $2\theta=26,04^\circ$ ve $2\theta=37,02^\circ$ deki düşük yoğunluklu pik karbona ait olan piktir. Aktif karbon amorf bir görüntü verir. Aktif karbon amorf bir yapıya sahiptir. Buna ait benzer sonuçlar literatürde de görülmektedir. Şekil b' de ise Zn(OH)₂-AK ve c'de adsorpsiyon sonrası Zn(OH)₂-AK' ye ait X-ışınım grafikleri görülmektedir. Bu kırınımilar sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) yöneliminde olup $2\theta=31,75^\circ$, $35,02^\circ$, $37,27^\circ$, $49,86^\circ$, $57,55^\circ$, $63,45^\circ$, $69,59^\circ$ ve $70,02^\circ$ de Zn(OH)₂ pikleri gözlemlenmiştir. Boyar madde öncesinde oluşan bu pikler keskinken boyar madde adsorpsiyonundan sonra oluşan piklerin keskinliği azalmaktadır. Bu azalma bize boyar madde adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ifade etmektedir.

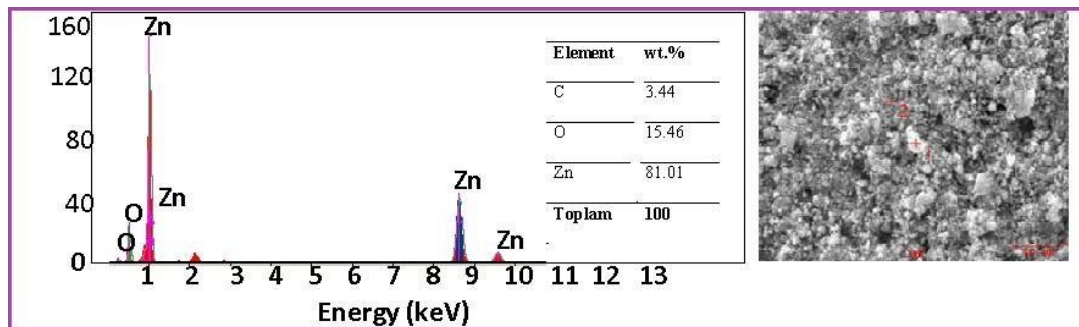
6.4. SEM/EDS Görüntüleri

Çinko kaplı aktif karbonunun element yapısı hakkında bilgi edinebilmek için SEM görüntüsünden EDS analizi yapılmıştır. Aktif karbon ile Zn(OH)₂-AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüsü Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Zn(OH)_2 -AK sorbent i için elde edilen SEM/EDS görüntüleri

Yukarıdaki şekillerde verilen EDS grafiğinde belirtildiği gibi Zn(OH)_2 –AK sorbentinin yüzeyi asıl olarak AK ve Zn(OH)_2 sorbentinden elde edilen C, O ve Zn elementlerinden meydana gelmektedir.

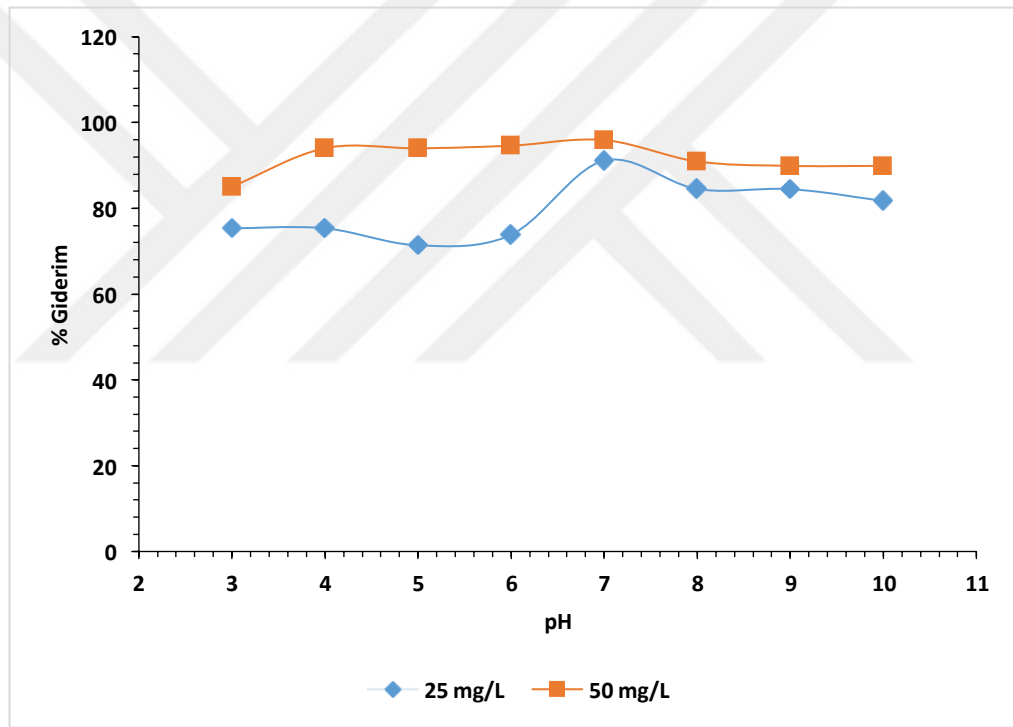


Şekil 6.7. EDS Analizi

Yukarıda verilen Şekil 6.7’da görüldüğü üzere EDS analizleri incelendiğinde % ağırlıkça oranı en fazla olan Zn olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise Zn(OH)_2 olmuştur. C ve O elementinin oluşum nedeni ise meşe palamudu ile aktif karbondan ileri gelmektedir

6.4. MetilenMavisininAdsorpsiyona pH Etkisi

Adsorpsiyon iyonlaşma derecesini ölçen en etkili faktörlerden biri pH değeridir. Sulu çözeltilerin pH değeri aynı zamanda adsorbanların yüzeylerinde de etkili olur. Bu sebeple pH değerinin MM gideriminde $Zn(OH)_2$ -AK adsorbenleri üzerindeki gösterdiği etkiyi araştırmak için 2 ile 10 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde 25-150 mg/L konsantrasyonda 298 K de MM çözeltileri hazırlanmıştır. MM adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisine ait oluşturulan verilen ve adsorpsiyonun başlangıç pH'ı ile giderimini gösteren değerler aşağıdaki Şekil 6.7' da gösterilmiştir.



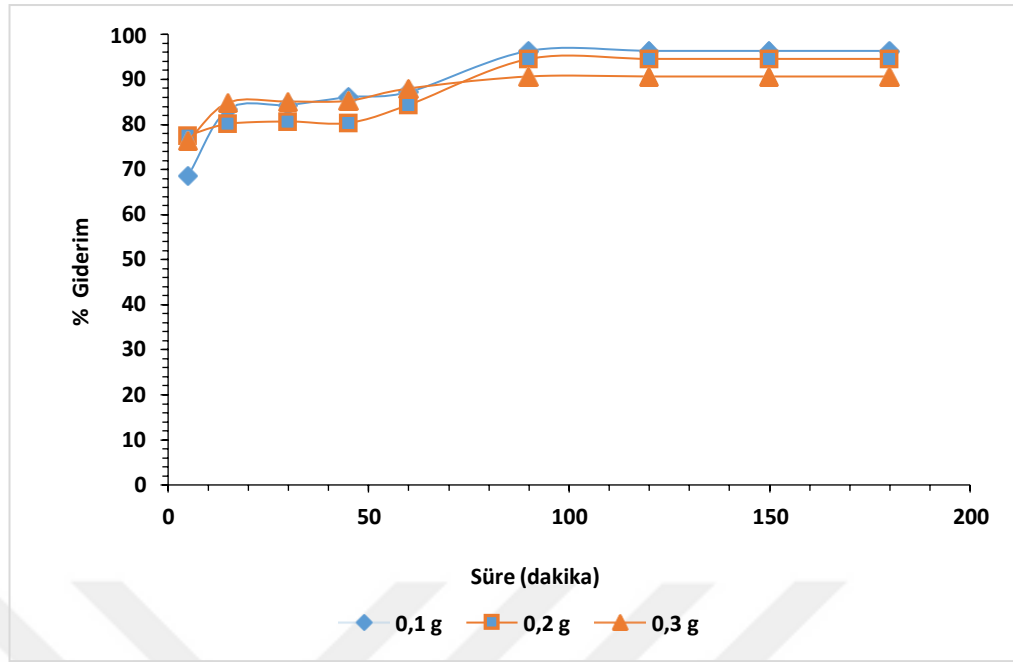
Şekil 6.8. Çözelti pH'nın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (MM konsantrasyonu: 25, 50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorbent miktarı: 0,1 g/mL).

Asit ortam şartlarında adsorpsiyon kapasitesinin, bazik ortam şartlarına göre önemli ölçüde düştüğü gözlemlenmiştir. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon kapasitesinin, H^+ iyonlarının adsorbent yüzeyini işgal etmesi ve MM tutulumunu azaltmasından olabileceği düşünülmektedir [43]. Şekil de görüldüğü gibi her iki konsantrasyonda MM'nin giderim verimi çözelti pH'nın artması ile birlikte bu

doğrultuda artmış olduğu görülmektedir. Her iki konsantrasyon için maksimum boyar madde adsorpsiyonu pH 7 gerçekleşmiştir. Sonrasında ise adsorpsiyon neredeyse hemen hemen sabitlenmiştir. Bunun sebebi ise ortamda bulunan NaOH dan gelen OH⁻ iyonu miktarının çok oluşu ve boyarmaddenin katyonik yapısından ötürü olduğu düşünülmektedir. MM konsantrasyonunda $pH \geq 5$ olduğu durumlardaki MM adsorpsiyonu, asidik pH ortamındaki adsorpsiyonlardan daha yüksektir. pH değeri 7 olduğunda asidik ve bazik pH aralığındaki giderim verimi her iki sorbentle değerlendirildiğinde %95 olarak gözlenmiştir. Bütün konsantrasyonlarda en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri pH 7 olarak tespit edilmiştir.

6.5. Temas Yüzeyi Etkisi

MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini incelemek için 0,1-0,3 g Zn(OH)₂-AK adsorbanın ile 5-180 dak. arasındaki değişen sürelerde incelenmiştir. Adsorpsiyon denge tepkimesi gibidir ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye gelene kadar sürer. Dengenin, fazları arasında belirli bir dağılımı mevcuttur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyonda olan dengenin bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta, denge zamanında, çözeltide bulunan çözünen derişimine karşı, katı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [61]. Süre arttıkça % boyar madde giderimi de artmıştır.

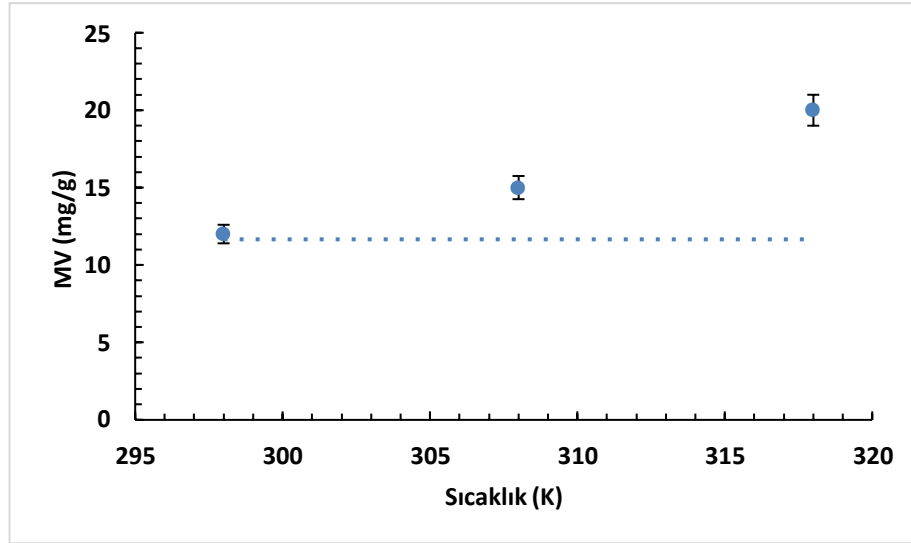


Şekil 6.9. Adsorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisi (Sıcaklık:298 K, pH=7, adsorben miktarı: 0,1-0,3 g, Başlangıç konsantrasyonu:50 mg/L)

Şekil 6.9’ da görüldüğü üzere her iki sorbent için temas süresinin artması ile ilk 10 dakika da artış gözlenmiştir. 90 dakika sonra dengeye ulaşılmıştır. Denge anına gelene kadar her iki madde içinde %94 üzerinde verim elde edilmiştir. Net sonuca ulaşınca kadar 150 dakika boyunca denge devam etmiştir. Sonuç olarak ise temas süresinin adsorpsiyona etkisi 90 dakika olarak belirlenmiştir.

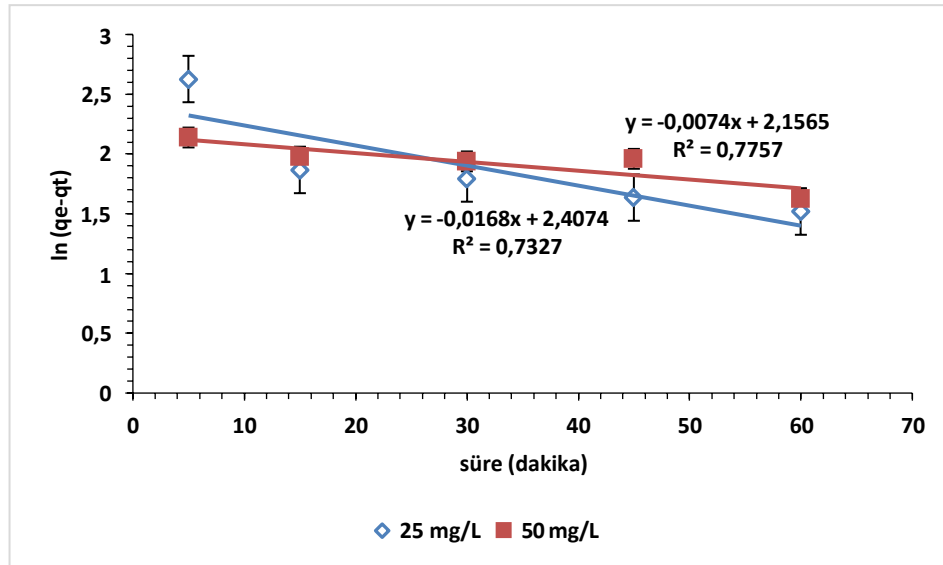
6.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisine bakıldığı deneysel süreçte, 100 mg/L boyar madde (MM) için, pH 7’ye ayarlanmış ve 0,1 gram $Zn(OH)_2$ -AK ile yapılmıştır. Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini gösteren grafik, Şekil 6.10’da verilmiştir.

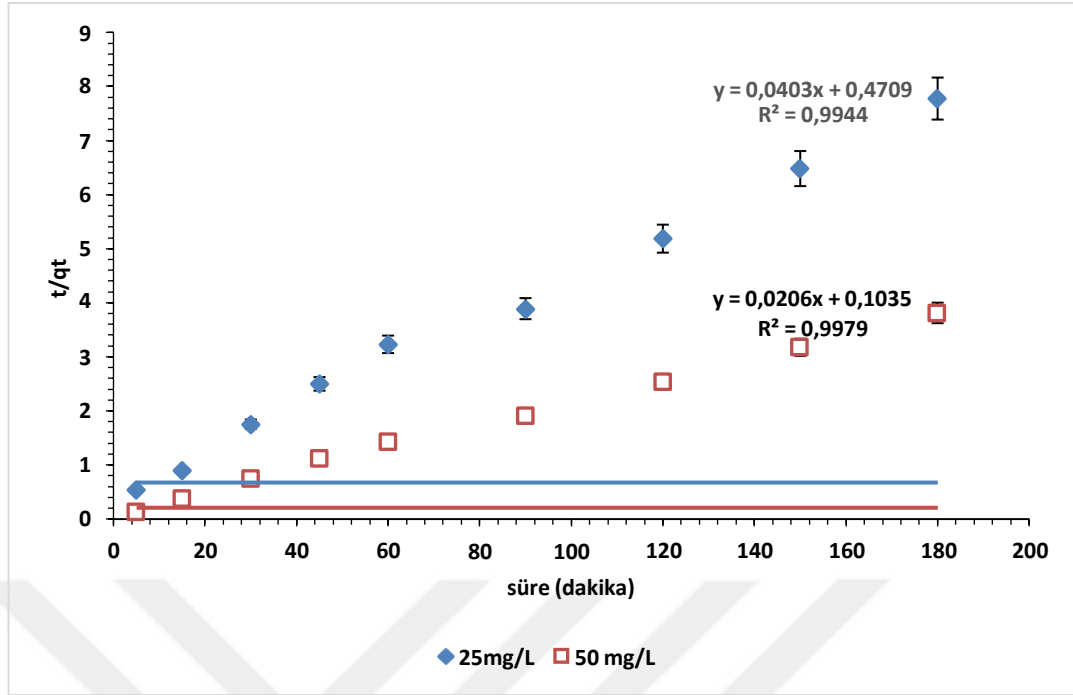


Şekil 6.10. Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 6.10 da yapılan çalışmada, Zn(OH)_2 -AK adsorpsiyon durumunun sıcaklığın artmasıyla belirgin ve düzgün şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 298, 303 ve 313K de sırasıyla 12, 15 ve 20 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklar altında yüksek adsorpsiyon kapasitesinin oluşmasının, sıcaklık artmasıyla Zn(OH)_2 -AK moleküllerinin mobilitesinin ve Zn(OH)_2 -AK aktif sitelerinin artmasına dayalı olabileceği düşünülmektedir [57].



Şekil 6.11. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi 25, 50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorbent miktarı: 0,1 g/mL



Şekil 6.12. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi

6.7. Termodinamik Parametreler

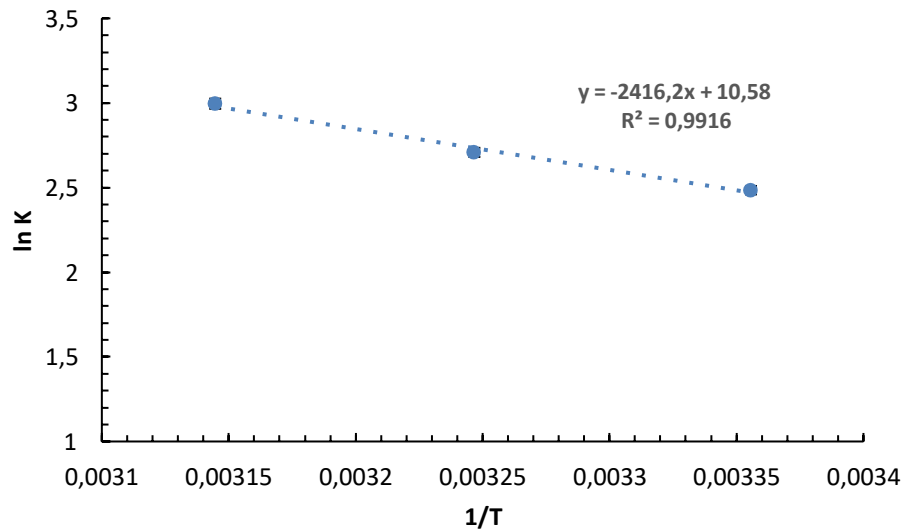
Standart Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, Eşitlik 3-5 kullanılarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında, MM giderimi üzerine yapılan deneysel süreçten elde edilen veri kullanılmıştır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln KD \quad (3)$$

$$\ln K_D = \frac{b_2}{b_1} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

ΔH° ve ΔS° $\ln(q_e/C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından hesaplanır. Burada q_e denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_e denge zamanında sıvı fazdaki kalıntı boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), T sıcaklığı (K) ve R gaz sabitini (8.314 J/mol. K) ifade eder [33].



Şekil 6.13. $\ln(q_e/C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan grafik ve doğru denklemi Şekil 6.12'de gösterilirken termodinamik parametreler ise aşağıdaki tabloda belirtilmiştir. Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyon sürecinin seviyesini ifade eder. Yüksek negatif Gibbs değerleri, enerji bakımından daha elverişli bir adsorpsiyon sürecinin olduğunu ifade eder. Yüksek negatif Gibbs değerleri, enerji bakımından daha elverişli adsorpsiyon sürecinin olduğunu belirtir [71]. Bu çalışmada ise en yüksek negatif Gibbs değeri 298K de gözlenmiştir.

Tablo 6.1, Gibbs Enerji Değerleri

Sample	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Zn(OH)₂-AK	298	-3,76		
Zn(OH)₂-AK	308	-5,07	50,09	0,18
Zn(OH)₂-AK	318	-7,35		

Pozitif ΔH° değeri MM'nin Zn(OH)₂-AK üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır. Standart entropi değerleri (ΔS°) tüm sıcaklıklar için pozitif değerde bulunmuştur. Pozitif ΔS° değeri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki rastgeleliğin arttığını göstermektedir [71]. Bir adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve ΔG° 'nin negatif sonuçta bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koymaktadır [23]. Tüm sıcaklık değerlerinde ΔG° değerlerinin negatif çıkması, bu sıcaklıklarda

adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu gösterir. Pozitif ΔH° değeri MM'nin $Zn(OH)_2$ -AK üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğuna işaret eder.

6.8. Adsorpsiyon İzotermi

MM denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanan MM miktarı arasında çizilen deneysel MM adsorpsiyon izotermi (298-318 K sıcaklıkta) gösterilmektedir. Bu izotermi Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu kabul eder. Aynı zamanda adsorplayıcı noktaların her birinin molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını söyler. Dengeye ulaşıldığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Aşağıda eşitlik verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot KL} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (6)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/gr),

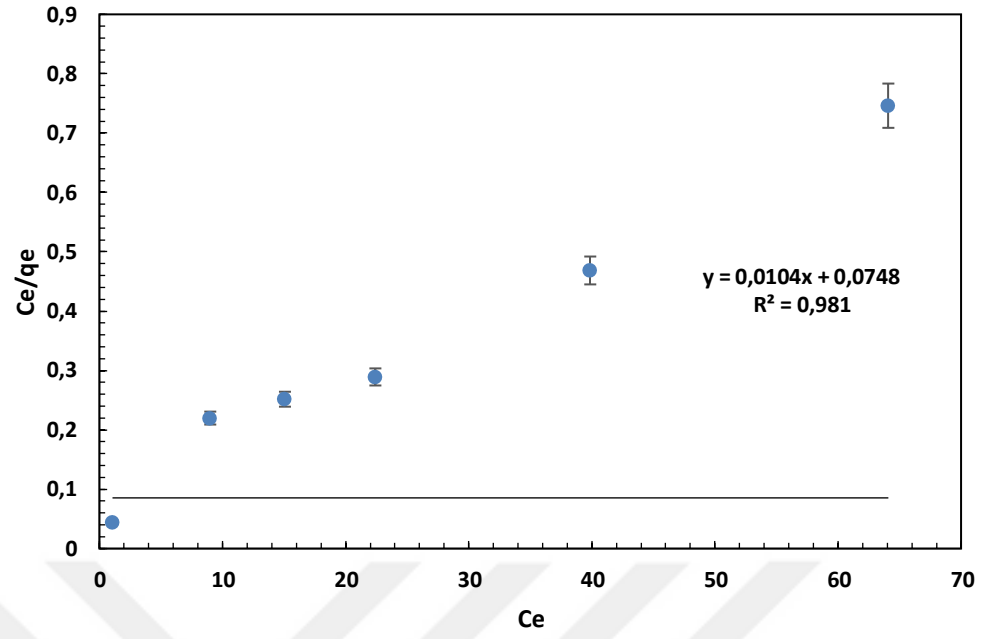
KL : İzoterm sabiti (L/mg),

q_{max} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

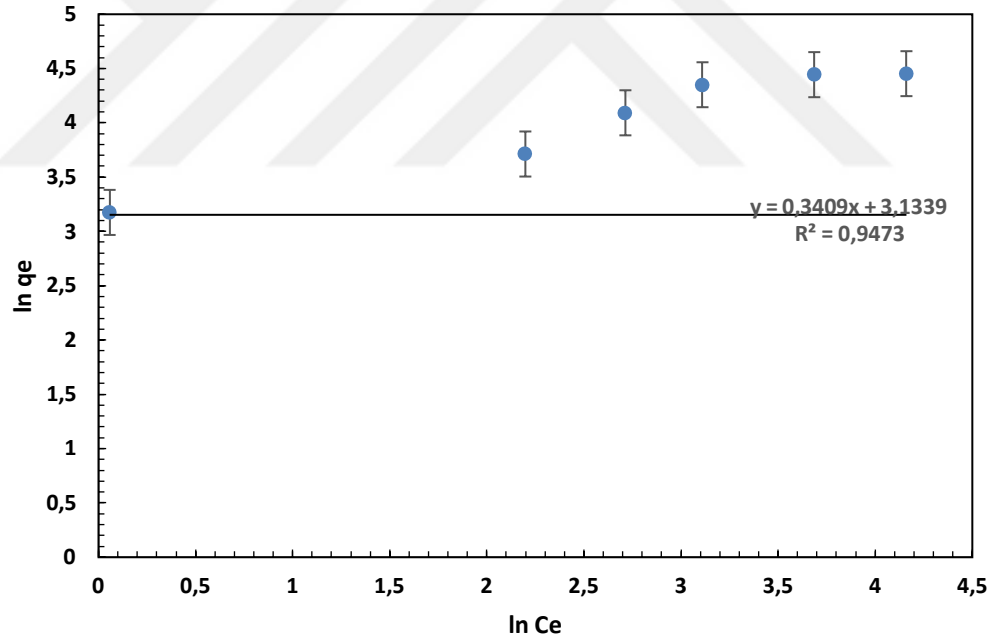
Tablo 6.3.'de 298 K için, Tablo 6.4.'de 308 K, Tablo 6.5 de ise 308 K deki Freundlich ve Langmuir izotermi verileri verilmiştir ve grafiğe geçirilmiştir.

Tablo 6.2. 298 K için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

$C_0 \text{ mg L}^{-1}$	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
25	1,06	23,94	0,06	3,17	0,04
50	9,00	40,99	2,20	3,71	0,22
75	15,07	59,92	2,71	4,09	0,25
100	22,41	77,58	3,11	4,35	0,29
125	39,87	85,12	3,69	4,44	0,47
150	64,09	85,91	4,16	4,45	0,75



Şekil 6.14. 298 K'deki Langmiur izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği

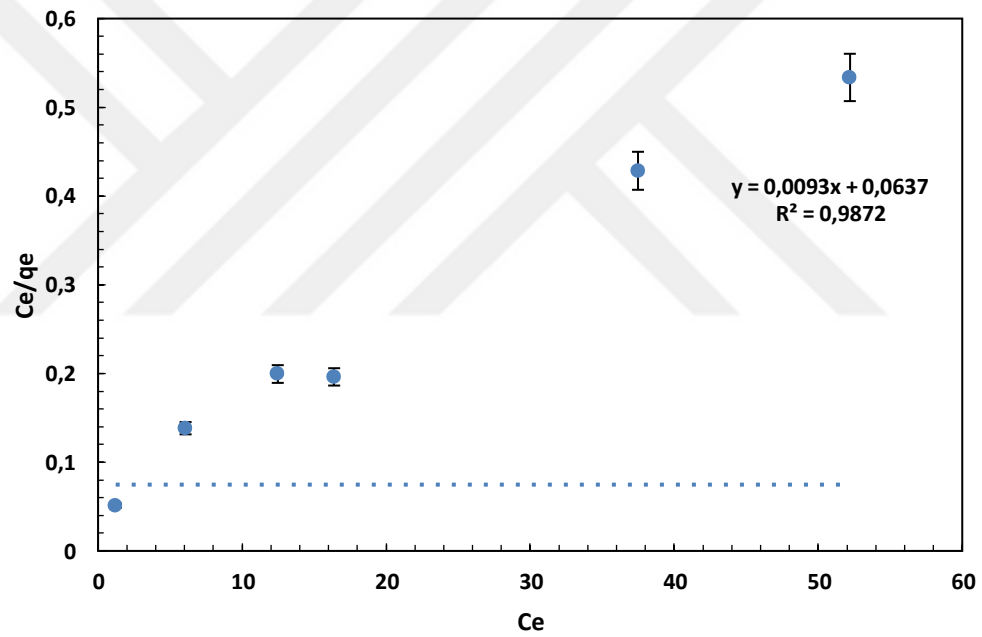


Şekil 6.15. 298 K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği

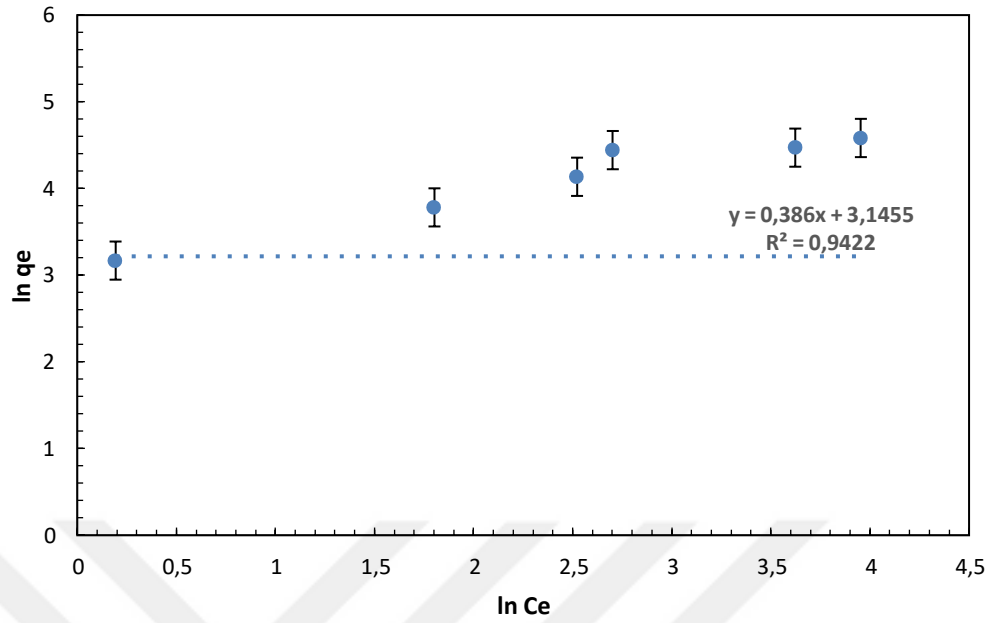
Tablo 6.3.'de 308 K için, Freundlich ve Langmuir izoterm verileri verilmiştir ve egrafiğe geçirilmiştir.

Tablo 6.3. 308 K için Freundlich ve Langmuir izoterm verileri

$C_0 \text{ mg L}^{-1}$	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
25	1,21	23,79	0,19	3,17	0,05
50	6,07	43,93	1,80	3,78	0,14
75	12,46	62,54	2,52	4,14	0,20
100	16,39	83,61	2,70	4,44	0,20
125	37,48	87,52	3,62	4,47	0,43
150	52,19	97,81	3,95	4,58	0,53



Şekil 6.16. 308 K'deki Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği

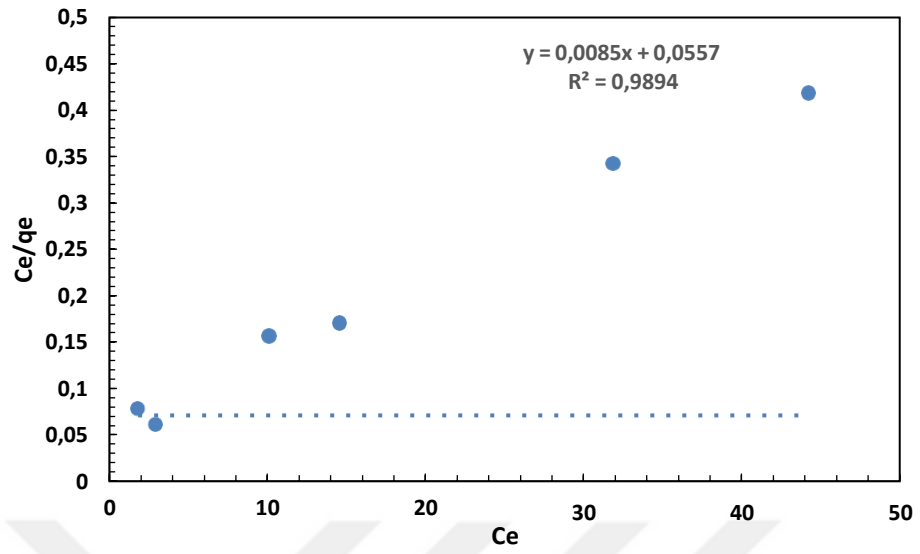


Şekil 6.17. 308 K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği

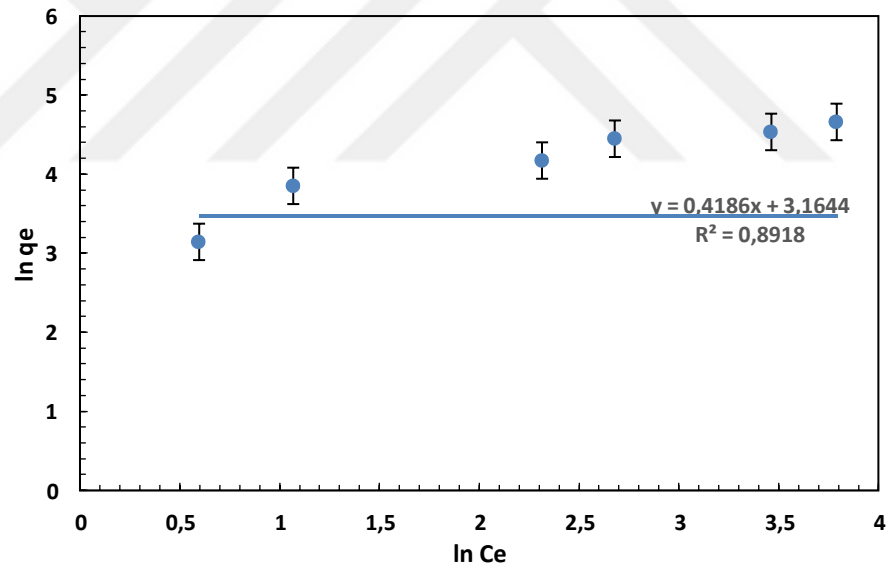
Tablo 6.4'de 318 K için, Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri verilmiştir ve grafiğe geçirilmiştir.

Tablo 6.4. 318 K için Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri

$C_0 \text{ mg L}^{-1}$	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	C_e/q_e
25	1,82	23,19	0,60	3,15	0,08
50	2,91	47,09	1,07	3,86	0,07
75	10,13	64,88	2,32	4,18	0,16
100	14,59	85,41	2,68	4,45	0,17
125	31,89	93,12	3,47	4,54	0,34
150	44,25	105,75	3,79	4,67	0,42



Şekil 6.18. 318 K'deki Langmiur izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği



Şekil 6.19. 318 K'deki Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon grafiği

Tablo 6.5. MM adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir izoterm sabitleri

Sıcaklık (K)	Langmuir izotermeleri			Freundlich izotermeleri		
	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
298	96,15	0,13	0,981	22,96	2,93	0,9473
308	107,53	0,14	0,9872	23,23	2,59	0,94
318	117,65	0,15	0,9894	23,67	2,38	0,8918

Tablo 6.5.'da her iki denklem için hesaplanan tüm korelasyon katsayıları ve diğer izoterm sabitleri listelenmiştir. 3 farklı sıcaklık için Langmuir denkleminde elde edilen korelasyon katsayıları Freundlich denkleminde elde edilen değerden daha yüksektir. Bu sonuçtan yola çıkarak MM adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

$$\ln q_e = \ln K_f + n \cdot \ln C_e$$

$\ln C_e$ değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur. [46].

q_e : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g),

C_e : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L),

k (sabit): Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit): Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

Tablo 6.6 incelendiğinde R^2 korelasyon değerlerine bakıldığında 3 farklı sıcaklık için modelin tahmin ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel veri ile uyum içerisinde olduğundan adsorpsiyonla giderim sürecini açıklamada başarılı olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Bu sonuç $Zn(OH)_2$ -AK ile MM

gideriminin tek tabakada ve elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

6.9. Adsorpsiyon Kinetiği

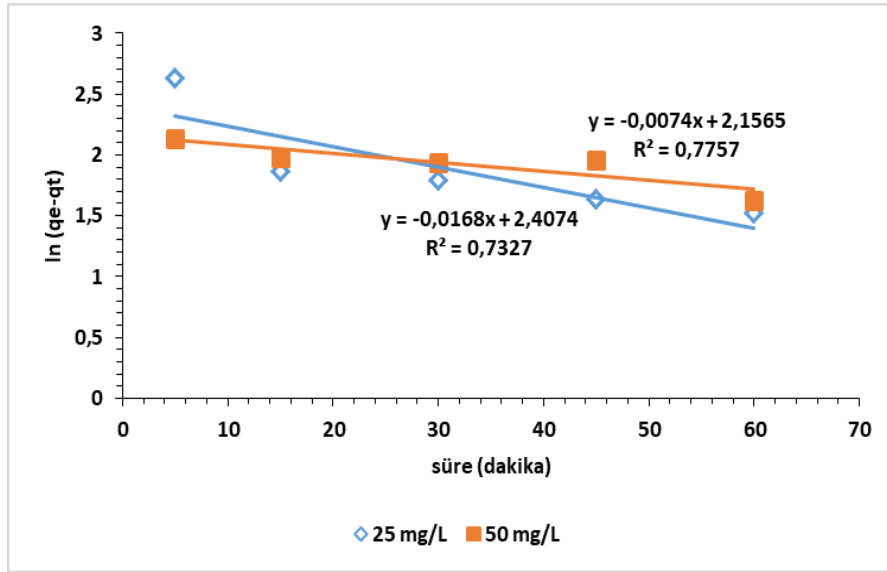
Adsorpsiyon kinetiğinin kullanılmasının amacı adsorbe edilen maddenin adsorbent yüzeyinde oluşturduğu adsorpsiyon esnasında oluşan uygun mekanizmayı belirlemektir. Adsorpsiyon kinetiği mekanizması 1. ve 2. Yalancı mekanizma kinetik modelleri ile belirtilmektedir. 1. Dereceden olan kinetik mekanizması sürecinin belirlenebilmesi Lagergen (1898) da ortaya koyduğu denklem ile ifade edilir:

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1/2,303 \cdot t$$

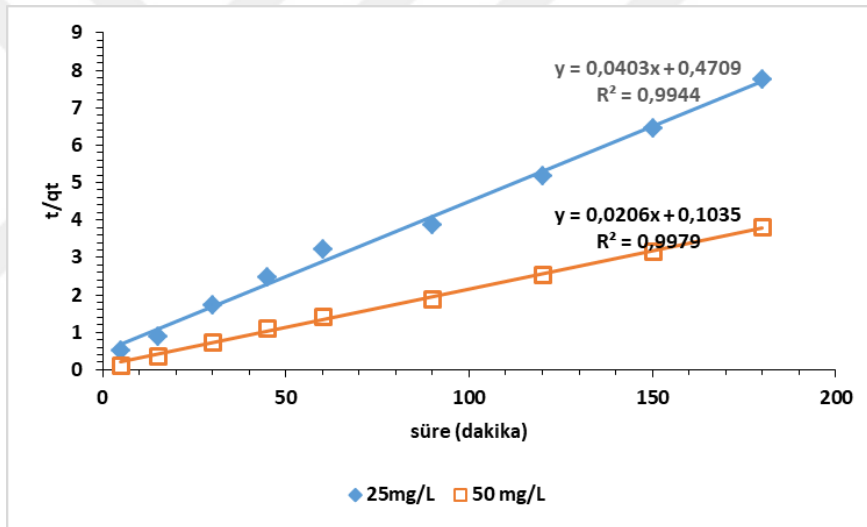
birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}) ve adsorpsiyon q_e ve q_t ($mg.g^{-1}$) dengede adsorbe edilen boya moleküllerinin adsorpsiyon miktarıdır ve bu durumda t zaman (dk) cinsinden ifade edilmektedir. $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiği, 1. dereceden kinetiğinin uygulanmasını belirtmelidir. Bu oluşan değerlerden de görüleceği üzere ilk modelleme R^2 değerinin ($<0,80$) düşük olması dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun olmadığı görülür. 25 °C (298 K) MM'nin çinkooksit kaplı meşe palamudu AK ile adsorpsiyonunun 1. ve 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.6.'de, denklem grafiği Şekil 6.19'da verilmiştir.

Tablo 6.6. 25 C°' de MM' nin Zn(OH)₂ ile adsorpsiyonun verileri

süre	Abs	Co	qe	Ce/qe	%	ln(qe-qt)	t/qt
		25 mg/L	100 mL	0,1 g			
5	1,71	15,67	9,33	1,68	37,33	2,63	0,54
15	0,91	8,30	16,70	0,50	66,80	1,87	0,90
30	0,86	7,86	17,14	0,46	68,58	1,80	1,75
45	0,76	6,97	18,03	0,40	72,11	1,65	2,50
60	0,70	6,40	18,60	0,34	74,38	1,52	3,23
90	0,20	1,84	23,16	0,08	92,63		3,90
120	0,20	1,84	23,16	0,08	92,63		5,18
150	0,20	1,84	23,16	0,08	92,63		6,48
180	0,20	1,84	23,16	0,08	92,63		7,78



Şekil 6.20. 298 K de MM'nin ZnO-AK ile adsorpsiyonunun Yalancı 1. Dereceden Kinetiği



Şekil 6.21. 298 K de MM'nin ZnO-AK ile adsorpsiyonunun Yalancı 2. Dereceden Kinetiği

Verilenlerde k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) ikinci dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir. t/q_t 'nin t ye karşı grafiği ikinci dereceden kinetik modellemesi için doğrusal ilişki belirtilmelidir. Veriler sonucunda adsorpsiyon kinetik mekanizması R^2 değerleri sonucunda ikinci dereceden denklem ile uyumluluğu ortaya koyulmuştur. Bu sonuç MM moleküllerinin $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{AK}$ moleküllerine tutunduğunu ve bir aktivasyonun olduğu görülmüştür.

Tablo 6.7. MM Adsorpsiyonu için Yalancı 1. ve 2. Dereceden Denklem Parametreleri.

	C ₀ mg/L	q _e , deneysel (mg/g)	Yalancı 1. dereceden			Yalancı 2. Dereceden		
			k ₁ (dk ⁻¹)	q _e , cal (mg/g)	R ²	k ₂ (1/dk)	q _e , cal (mg/g)	R ²
Zn(OH) ₂ AK	25	23,16	0,0168	11,11	0,73	0,099	24,81	0,99
Zn(OH) ₂ AK	50	47,26	0,0074	8,64	0,77	0,20	48,54	0,99

Elde edilen sonuçlarda adsorpsiyon kinetik mekanizmasında ikinci dereceden denklem R² değerleri birinci derece denklemden daha yüksektir. Bunun sebebi 25 ve 50 mg/L konsantrasyon için yalancı ikinci derecede deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile hesaplanan q_{e,h} değerinin yakınlığından dolayı teorik ve deneysel değerlerin birbirine yakın oluşu psödo yalancı ikinci mertebeden denklem ile uyumluluğunu göstermektedir. Bu durum da MM adsorpsiyonuna ikinci derece kinetik modeline uygunluğunu göstermektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon için ikinci derece denklem ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

6.10. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Tablo 6.8. Hazırlanan MM Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Miktar (g/mL)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Fındık kabuğu	9	308	0,1/100	1x10 ⁻⁴ mol/L	45,6	[128]
Elma Kabuğu	6	298	0,1/100	16-320	13,71	[129]
Meşe palamudu kabuğu	4	298	0,05g/100mL	50-250	357,1	[130]
Kivi kabuğu	5	318	0,75	50-150	9,67	[131]
Kabak çekirdeği kabuğu	4,28	318	0,1/50	250	147,05	[132]
Melamin üre reçinesi	7-8	298	0,1/50	2-20	81,41	[133]
Meşe Palamudu	7	318	0,1	25-150	117,65	Bu çalışmada

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Zn(OH)₂-AK ile MM adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermi şekline ifade edilebilirliği incelenerek sonuç olarak Langmuir izoterminin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, MM'nin Zn(OH)₂-AK ile gideriminin tek tabakada ve elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği şeklinde yorum yapılmıştır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere gözenekli bir yapıda ve oluşan aktivasyon sonucu gözenek boyutunda farklılıklar meydana gelmiştir ve tutunduğu yüzeyinin daha homojen hale geldiği gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon süreci üzerine pH'nın sıcaklığın, adsorbent dozunun ve başlangıç MM konsantrasyonunun önemli derecede etki ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon süreci için ve pH'nın 7, optimum sıcaklığın 318 K olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyondaki optimum temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich denklemlerinin değerleri AK'nin MM adsorpsiyon çalışmalarında hesaplanmış olan değerlere göre ortalama bir sonuç elde edilmiştir. 308 K de ΔG bütün sıcaklarda eksi bulunmuş olup $\Delta H = 50,09$ kJ/mol ve $\Delta S = 0,18$ J/mol bulunmuştur 3 farklı sıcaklık için Langmuir denkleminde elde edilen korelasyon katsayıları Freundlich denkleminde elde edilen değerden daha yüksektir. Bu sonuçtan yola çıkarak MM adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. q_{max} değeri 117,65 mg/g olarak bulunmuştur. R^2 değeri 0,99 olarak tespit edilmiştir. Bu da adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin endotermik reaksiyonlar ile gerçekleştiğini göstermiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, Zn(OH)₂-AK MM'nin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde başarı ve kullanılabilecek bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Güngör, S., Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [2] Kumar, S., Upadhyay, S.N., and Upadhyay, Y.D., Removal of phenols by adsorption on fly ash, J. Chem. Tech. Biotechnol, 37, 281, 1987.
- [3] Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B. Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi. Çev Kor 12(46): 38–42, 2003.
- [4] Bhatnagar, A. and Sillanpaa, M., Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment A review. Chemical Engineering Journal, 157, 277 - 296, 2010.
- [5] Wong, Y. and Yu, J., Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes, Water Res., 33(16), 3512-3520, 1999.
- [6] Pagga, U. and Brown, D., The Degradation of Dyestuffs : Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Bidegradation Tests, Chemosphere, 15, 479-491, 1986.
- [7] Kocaer F. O. ve Alkan U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Minarlık Fakültesi Dergisi, 7(1):47-55, 2002
- [8] Alkan, M., Doğan, M., “Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite”, Fresenius Environ Bull., (2003) 12(5), 418.
- [9] Genç, N., “Tarımsal Yan Ürünlerin Atıksu Arıtımında Adsorbant Olarak Kullanılabilirliği”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2:101-116, 2005.
- [10] Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, J.Chem. Tech. 24, 161-169, 2000.
- [11] Khezami, L., Capart, R. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies. Journal of Hazardous Materials B 123: 223–231, 2005.
- [12] Ustabaş, E., İşlenmiş ve Demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016, 83.

- [13] Karacetin, G., Findik cotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu , Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [14] Y. Bulut and H. Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (2006) 259-267.
- [15] R. H. Gumus, I. Okpeku, “Production of Activated Carbon and Characterization From Snail Shell Waste (*Helix pomatia*)”, *Advances in Chemical Engineering And Science*, 5 , 51-61, 2005.
- [16] A.H.Jawad, R.A.Rashid, M.Azlan, M. Ishak and L.D. Wilson, Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination And Water Treatment Taylor Francis*, 57 (2016) 25194- 25206.
- [17] Önal, Y., “Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot”, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1719- 1728, 2006.
- [18] Duclaux, E. 1898. *Traite de microbiologie: microbiologie generale*. Masson Press, Primary Source Edition, 650 pp.
- [19] Kalpaklı, Y. K. ve Pişkin, S., “Lineer Alkil Benzen Sülfonatın (LABS) Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon ile Adsorbsiyonu”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 1:71-81, 2002.
- [20] Uzun, I., Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Eskişehir, Türkiye, 2008.
- [21] Küçükgül, E.Y. (2004). Production of the commercial activated carbon and determination of the properties. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.
- [22] Gündüzoğlu, G., Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [23] Bansal, R.C. and M. Goyal, (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [24] Akyıldız, H., H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2007.

- [25] Orbak, İ, 2002. Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Sengül F., Küçükgül E. Y. (2001): “Cevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fak. Yayınları, No 153, İzmir
- [27] Müller, RH. And Mehnert , W., Particle and Surface Characterisation Methods , Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 1997.
- [28] Üçer Özaşık, A., Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2002.
- [29] Aygün, A., Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [30] Gündoğdu, A., 2010, Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 197 s.
- [31] Dermanlı, Y., Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [32] Figueiredo, J.L. ve Moulijn, J.A., Carbon and Coal Gasification Science and Technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, 1986.
- [33] Patrick, P. J. W. (Ed), Porosity in Carbons, Edward Arnold, ISBN: 0340544732,209-253, Great Britain, 1995.
- [34] Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger P., “Porosity of Carbons Obtained by Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates”, Carbon 40(7):1140-1143, 2002.
- [35] Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R., Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 13; 19, 2011.
- [36] Hoştut, B., Özcan, E. ve Karaoğlu, K., Atık kahve telvesinden aktif karbon üretimi. Kimya Öğretmenliği ve Kimya Mühendisliği Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Eğitimi Çalıştayı, Çanakkale, 2011.

- [37] Marsh , H., Heintz , E.A. and Rodriguez-Reinoso, F., Introduction to Carbon Technologies , University of Alicante , Scretariado de Publicaciones, 1997.
- [38] Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F., Active Carbon, Marcel Dekker, Inc. New York,1988.
- [39] Kirscher, M., 2003, Activated Carbon, Chemical Market Reporter, 264-22, 27
- [40] Gürten, İ.I. (2008). Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [41] Acıkıldız, M. (2011). Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- [42] Haimour, N. M. and Emeish, S., (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid , Waste Manangement, 26: 651-660.
- [43] Zollinger, H., Synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, Colour Chemistry, VCH: Weinheim, Germany, 45-68, 1991.
- [44] Savcı, S., “Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [45] Gezerger Asma, S., Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze/ Kocaeli, 1998.
- [46] Özdemir, Ö., Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, 2007.
- [47] Başer, İ. ve İnanıcı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi , Yayın No: 2, İstanbul, s.47-52, 103-115, 1990.
- [48] İçoğlu, H. İ., “Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [49] Fu, Y. and Viraraghavan, T., Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus Aspergillus niger, Adv. Environ. Res., 7, 239-247, 2002.
- [50] Doğar, Ç. "Bazı reaktif boya ların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2000).

- [51] Rodriguez, E., Pickard, M.A. and Duhalt, R.V., Industrial Dye Decolorization by Laccases from Ligninolytic Fungi, Curr. Microbiol., 38, 27-32, 1999.
- [52] Güven, D., “Boyarmadde Giderimi”, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, KimyaMetalürji Fakültesi, 2009.
- [53] Yaşar, S. B. ve Özcan M., “Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı”, BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2):50-5, 2004.
- [54] Beyhan, M., “Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [55] Tetik, Ş., Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi, 61s, 2001.
- [56] Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L., Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul , 1994.
- [57] Pekin, B., Fizikokimya II, Çağlayan Kitabevi, İstanbul,133s, 1985.
- [58] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2007.
- [59] Yörükogulları E., Doğal zeolitlerde fiziksel adsorbsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir, 2000.
- [60] Barrow, G.M., Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston, 1996.
- [61] Chen, L.C. "Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone". Wat. Res. (2000) 34 (3), 974.
- [62] Erkut, E., Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, 2008.
- [63] Özer, A., Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kültür’e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269 s., 1994.
- [64] Wang S., Li, H., Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, Dyes and Pigments, 72: 308-314, 2007.

- [65] Mustafaoğlu, D., Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2011.
- [66] Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010, Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, J. Anal. Appl. Pyrol., 88, 181-186.
- [67] Humphrey, A.G., and Milis, N.F., Adsorption, Biochemical Engineering, 2nd ed, Academic Press, Tokyo, 434, 1973.
- [68] Avcı, A. Ö., “Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [69] Langmuir, I., “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, pp. 1361–1368, 1918.
- [70] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001.
- [71] Atkins, P.W., Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1014s, 2001.
- [72] Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2006, Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, Journal of Hazardous Materials, B135, 449–452