

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR İLE KAPLANMIŞ AKTİF KARBON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müge ONARAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Temmuz 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR İLE KAPLANMIŞ AKTİF KARBON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müge ONARAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 11.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye



Doç. Dr.
Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ
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.

Müge ONARAN

11.07.2018



Rahmetli Babama,

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bilgi ve tecübelerini her zaman benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam zamanını büyük sabırla ve ilgiyle bana faydalı olabilmek adına elinden gelenin fazlasını sunan ve güler yüzünü, samimiyetini benden esirgemeyerek bir sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebilmemi sağlayan değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışma aşamasında laboratuvar olarak ve imkânlarını en iyi şekilde kullanabilmem için yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a ve bu çalışmamın yürütülmesi aşamasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyerek, bilgi ve tecrübelerini bana sunan değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a teşekkür ederim.

Bu süreçte içerisinde bulunduğum her zorlukta anlayış gösteren, her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen ve hayatımda oldukları için çok şanslı olduğumu hissettiğim çok kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitimime vermiş oldukları destek ve bana vermiş oldukları güçle her zaman maddi ve manevi yanımda hissettiğim çok kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-50-01-036) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
 BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	6
2.1. Aktif Karbon.....	6
2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi	7
2.3. Aktif Karbonun Kristal ve Kimyasal Yapısı	8
2.3.1. Kristal yapısı.....	8
2.3.2. Kimyasal yapısı	9
2.4. Aktif Karbonun Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	10
2.5. Aktif Karbonun Üretimi	10
2.5.1. Fiziksel aktivasyon	11
2.5.2. Kimyasal aktivasyon	13
2.6. Gözenek yapısı.....	16
2.7. Aktif Karbonların Sınıflandırılması.....	18
2.7.1. Toz aktif karbon.....	18
2.7.2. Granül aktif karbon.....	18
2.7.3. Küresel aktif karbon	18

2.8. Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	19
2.8.1. Buhar faz uygulamaları	19
2.8.2. Sıvı faz uygulamaları.....	20
2.9. Manyetik Kompozit Malzemelerin Özellikleri.....	22
 BÖLÜM 3.	
BOYAR MADDE	23
3.1. Boyar Maddeler	23
3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	24
3.3. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	25
3.4. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri	26
3.4.1. Malahit yeşili	26
 BÖLÜM 4.	
ADSORPSİYON VE DESORPSİYON.....	29
4.1. Adsorpsiyon.....	29
4.2. Adsorpsiyon Tarihçesi.....	31
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	31
4.3.1. Tip I adsorpsiyon izotermi.....	32
4.3.2. Tip II adsorpsiyon izotermi	33
4.3.3. Tip III adsorpsiyon izotermi	34
4.3.4. Tip IV adsorpsiyon izotermi.....	34
4.3.5. Tip V adsorpsiyon izotermi	35
4.3.6. Tip VI adsorpsiyon izotermi.....	36
4.4. Adsorpsiyon Denklemleri.....	36
4.4.1 Langmuir denklemi	37
4.4.2. Freundlich denklemi	39
4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi	40
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	42
4.6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	42
4.6.1. Yalancı birinci dereceden hız eşitliği	42
4.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği.....	43

4.6.3. Molekül içi difüzyon modeli	44
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	45
4.8. Adsorpsiyon Hızı	47
4.9. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	47
4.9.1. Adsorbatın çözünürlüğü	47
4.9.2. Adsorbentin tanecik boyutu	47
4.9.3. pH	48
4.9.4. Adsorbentin yüzey alanı	48
4.9.5. Temas süresi	48
4.9.6. Sıcaklık	49
4.10. Adsorpsiyon Çeşitleri	49
4.10.1. Fiziksel adsorpsiyon	49
4.10.2. Kimyasal adsorpsiyon	50
4.10.3. Değişim adsorpsiyonu	51
4.11. Desorpsiyon ve Geri Kazanım	52
4.11.1. Desorpsiyon	52
4.11.2. Geri kazanım	53

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOD	54
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	54
5.2. Hammadde ve Hazırlanması	55
5.3. Kullanılan Cihazlar	55
5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması	56
5.5. Aktif Karbon ile Fe ₃ O ₄ -AK'nin Hazırlanması	57
5.6. Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi	58
5.7. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	59
5.8. Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşili Adsorpsiyonu	59
5.9. Desorpsiyon Çalışmaları	61

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	62
6.1. Yapısal, Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları.....	62
6.2. FTIR Analizleri.....	64
6.3. SEM Görüntüleri	67
6.4. XRD Görüntüsü.....	70
6.5. SEM/EDS Görüntüleri.....	72
6.6. pH ve Adsorbent Miktarının AK Ve Fe ₃ O ₄ 'te MY Giderim Verimine Etkisi	74
6.7. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi	75
6.8. Başlangıç MY Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	77
6.9. Adsorpsiyon İzotermi.....	79
6.10. Adsorpsiyon Termodinamiği	91
6.11. Adsorpsiyon Kinetiği	95
6.12. Hazırlanan AK ve Fe ₃ O ₄ -AK Sorbentlerinin Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	101
6.13. Fe ₃ O ₄ -AK Adsorbenti ile Adsorplanan MY Rejenerasyonu	100

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR	103
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
K	: Kelvin
L	: Litre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
m ²	: Metrekare
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir kısım
Θ	: Teta
µm	: Mikrometre
%	: Yüzde
AK	: Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
KK	: Kestane Kabuğu
Maks	: Maksimum

MY	Malahit Yeşili
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	: Morötesi ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Nano boyutta Fe_3O_4	3
Şekil 1.2.	Fe_3O_4 'ün kristal yapısı	3
Şekil 2.1.	Grafit yapısının şematik gösterimi	8
Şekil 2.2.	Turbostratik yapının şematik gösterimi	9
Şekil 2.3.	Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması	11
Şekil 2.4.	Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması	12
Şekil 2.5.	Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması	13
Şekil 2.6.	Aktif karbonun gözenekli yapısı	16
Şekil 2.7.	Aktif karbonun şematik yapısı	17
Şekil 3.1.	Malahit yeşilinin karbinol ve lökomalasit yeşili formunun kimyasal yapısı	27
Şekil 4.1.	Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri	29
Şekil 4.2.	Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi	30
Şekil 4.3.	Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	32
Şekil 4.4.	Tip I adsorpsiyon örneği	33
Şekil 4.5.	Tip II adsorpsiyon örneği	34
Şekil 4.6.	Tip III adsorpsiyon örneği	34
Şekil 4.7.	Tip IV adsorpsiyon örneği	35
Şekil 4.8.	Tip V adsorpsiyon örneği	36
Şekil 4.9.	BET izotermine şekil olarak gösterimi	41
Şekil 4.10.	Entropi kavramının şekil üzerinde gösterimi	46
Şekil 4.11.	Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van Der Waals etkileşimi)	50
Şekil 4.12.	Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-kimyasal bağlar).....	50

Şekil 4.13.	Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi	52
Şekil 4.14.	Adsorpsiyon ve desorpsiyon diyagram gösterimi	53
Şekil 5.1.	Malahit yeşili molekülünün açık formülü	54
Şekil 5.2.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti sentezinin şematik gösterimi.....	58
Şekil 5.3.	Fe ₃ O ₄ -AK sentezinin hazırlanma aşamasının görsel gösterimi.....	58
Şekil 5.4.	MY boyası için kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 5.5.	MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun şematik olarak gösterimi.....	60
Şekil 6.1.	KK'nin FTIR spektrumu	65
Şekil 6.2.	AK'nin FTIR spektrumu	65
Şekil 6.3.	Fe ₃ O ₄ -AK FTIR spektrumu.....	66
Şekil 6.4.	Fe ₃ O ₄ -AK-MY FTIR spektrumu	66
Şekil 6.5.	KK'ya ait SEM görüntüleri (10 µm).....	68
Şekil 6.6.	AK'ya ait SEM görüntüleri (10 µm).....	68
Şekil 6.7.	Fe ₃ O ₄ -AK'na SEM görüntüleri (10 µm).	69
Şekil 6.8.	Fe ₃ O ₄ -AK-MY'ne ait SEM görüntüleri (10 µm).	69
Şekil 6.9.	KK'nin toz XRD spektrumu.	70
Şekil 6.10.	AK'nin toz XRD spektrumu.	71
Şekil 6.11.	Fe ₃ O ₄ -AK'nin toz XRD spektrumu.....	71
Şekil 6.12.	Fe ₃ O ₄ -AK-MY'nin toz XRD spektrumu.....	72
Şekil 6.13.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.	73
Şekil 6.14.	Fe ₃ O ₄ EDS analizi sonuçları.	73
Şekil 6.15.	pH'ın MY giderimi verimine etkisi (MY konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).	75
Şekil 6.16.	Karıştırma süresinin MY adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 6, MY konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).....	76
Şekil 6.17.	Giderim verimi üzerindeki MY başlangıç konsantrasyonu etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298K, adsorban miktarı: 0,05-0,5 g/100 mL).....	78
Şekil 6.18.	AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.....	81

Şekil 6.19.	AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.	81
Şekil 6.20.	AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.	82
Şekil 6.21.	MY'nin AK sorbenti üzerine adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.	83
Şekil 6.22.	AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.	84
Şekil 6.23.	MY'nin AK sorbenti üzerine adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.	84
Şekil 6.24.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.	85
Şekil 6.25.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY'nin adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.....	86
Şekil 6.26.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Langmuir izotermi grafiği	87
Şekil 6.27.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY'nin adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.....	87
Şekil 6.28.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.	88
Şekil 6.29.	Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY'nin adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.....	89
Şekil 6.30.	Sıcaklığa bağlı olarak K değerlerinin değişimi.	91
Şekil 6.31.	298K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6)	95
Şekil 6.32.	298K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6).	95

Şekil 6.33.	308K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6)	96
Şekil 6.34.	308K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY'nin konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100 mL, pH: 6).	97
Şekil 6.35.	318K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6)	98
Şekil 6.36.	318K'de MY'nin Fe ₃ O ₄ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY'nin konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe ₃ O ₄ -AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6).	98
Şekil 6.37.	Çözünen MY rejenerasyonu için Fe ₃ O ₄ -AK kompozit madde ve farklı çözücülerin verimliliği.....	101
Şekil 6.38.	Hazırlanan Fe ₃ O ₄ -AK adsorbanının geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 298K, adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 60 dk, pH:6, çözücü: %5 Asetik asit+ %95 Metanol)..	102

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı ticari aktif karbonların özellikleri .	10
Tablo 2.2.	Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler .	14
Tablo 2.3.	Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları	15
Tablo 2.4.	Aktif karbonun buhar faz uygulamaları .	20
Tablo 2.5.	Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları	21
Tablo 3.1.	Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar	24
Tablo 3.2.	Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal türler .	24
Tablo 4.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikler ...	49
Tablo 4.2.	Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun karşılaştırılması.	51
Tablo 6.1.	Aktif karbon ve kestane kabuğunun kimyasal analizi (600°C’de).....	63
Tablo 6.3.	KK, AK ve Fe ₃ O ₄ -AK adsorbentlerinin yapısal parametreleri.	64
Tablo 6.4.	298K’de pH’ın MY giderimi etkisine ait elde edilen veriler.	74
Tablo 6.5.	Karıştırma süresinin 298K’de MY adsorpsiyonunun üzerindeki etkisine ait denklem verileri.	76
Tablo 6.6.	298K’de giderim verimi üzerindeki MY başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri.....	78
Tablo 6.7.	298K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.....	80
Tablo 6.8.	308K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.....	82
Tablo 6.9.	318K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.....	83
Tablo 6.10.	298K’de Fe ₃ O ₄ -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi verileri.	85

Tablo 6.11. 308K'de Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.	86
Tablo 6.12. 318K'de Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.	88
Tablo 6.13. Langmuir İzotermi denklem parametreleri.	89
Tablo 6.14. Freundlich İzotermi denklem parametreleri.	90
Tablo 6.15. MY'nin Fe_3O_4 -AK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.	93
Tablo 6.16. 298K'de MY'nin Fe_3O_4 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri	94
Tablo 6.17. 308K'de MY'nin Fe_3O_4 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri	96
Tablo 6.18. 318K'de MY'nin Fe_3O_4 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri	97
Tablo 6.19. MY adsorpsiyonu için yalancı 1. ve 2. dereceden denklem parametreleri.	99
Tablo 6.20. MY'nin uzaklaştırılması için üretilen AK ve Fe_3O_4 -AK emici maddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	100

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, magnetik aktif karbon, malahit yeşili, adsorpsiyon, termodinamik, kinetik, desorpsiyon.

Manyetit sentezi için en çok tercih edilen yöntemlerden biri Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının ortak çökme yöntemidir. Bu çalışmada öncelikle kestane kabuklarının $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon elde edilmiştir. Daha sonra ortak çökme yöntemi ile Fe_3O_4 -AK (magnetik aktif karbon) adsorbenti sentezlenmiştir. Sentezlenen Fe_3O_4 -AK'nun SEM, FTIR, XRD incelemeleri ile karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra Fe_3O_4 -AK üzerine sulu çözeltiden malahit yeşili (MY) giderimi yapılmıştır.

Çalışmada Fe_3O_4 -AK ile MY adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'ı (1-10), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25-300 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-1,00 g/100 ml), sıcaklık (298-318K) ve temas süresi (5-120 dk) gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon için optimum şartların pH=6, süre 60 dk, adsorban miktarının 0,10 g ve sıcaklığın 45 °C olarak uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre denge izoterminin Langmuir eşitliğine uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmada tüm şartlar sağlandığında Fe_3O_4 -AK üzerine MY'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_m=312,50$ mg/g olarak bulunmuştur. AK üzerine MY adsorpsiyon kapasitesi $q_m=136,25$ mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik çalışma sonucunda adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyum sağladığı bulunmuştur. Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde $\Delta H=36,15$ kJ/mol ve $\Delta S=140,76$ J/mol.K olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde Standart Gibbs Serbest Enerji değerleri AK için 298, 308 ve 318K'de sırasıyla (-2,40; -2,77 ve -3,25 kJ/mol), Fe_3O_4 -AK için 298, 308 ve 318K'de sırasıyla (-5,40; -6,50 ve -8,05 kJ/mol) negatif olduğu belirlenmiştir. MY'nin geri kazanımı için su, aseton, metanol ve metanol+asit içeren desorbentlerle desorpsiyon çalışması yapılmıştır. En yüksek %D metanol: asit (95:5) ile yapılan çalışmada bulunmuş ve bu çözücü karışımı ile 7 kez döngü çalışması yapılmıştır.

Tüm deneysel sonuçlar, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Fe_3O_4 -AK'nin sulu çözeltiden katyonik boyar madde olan MY'nin uzaklaştırılmasında doğal, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir adsorbent olduğunu göstermiştir.

REMOVAL OF DYE FROM IRON-COATED ACTIVATED CARBON AND AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

Keywords: Activated Carbon, Magnetic Activated Carbon, Malachite Green, Adsorption, Thermodynamics, kinetic, desorption

Coprecipitation method of Fe^{+2} and Fe^{+3} salts is one of the most preferred methods for magnetite synthesis. In this study activated carbon was obtained by the activation of chestnut shells with ZnCl_2 primarily. Then Fe_3O_4 -AK (magnetic activated carbon) adsorbent was synthesized with coprecipitation method. The characteristics of synthesized Fe_3O_4 -AK were identified with SEM, FTIR and XRD examinations. The malachite green (MG) was removed from water solution over Fe_3O_4 -AK.

In the study the effects of the parameters such as initial pH (1-10), initial dyestuff concentration (25-300 mg/L), adsorbent amount (0,05-1,00 g/100 ml), temperature (298-318 K) and contact time (5-120 min) MG adsorption with Fe_3O_4 -AK were examined. Optimum conditions for maximum adsorption were identified as pH=6, time 60 min, adsorbent amount 0,1 g and time 45°C. It was identified that the equilibrium isotherm was complied with Langmuir Isotherm according to the obtained experimental data. When all conditions were provided in the study, maximum adsorption capacity was determination as 312,50 mg/g for Fe_3O_4 -AC sorbents and as 136,25 mg/g for AC sorbents. During the kinetic study it was identified that the adsorption was complied with pseudo second degree kinetic model. When the adsorption thermodynamics was examined, it was found as $\Delta H=36,15$ kJ/mol and $\Delta S=140,76$ J/mol.K. In the consequences of what have been obtained, the values of Standart Gibbs Free Energy it has been pointed out as negative for AK, 298, 308 and at 318K by the line (-2,40; -2,77 and -3,25 kJ/mol) for Fe_3O_4 -AK, 298, 308 and at 318K by the line (-5,40; -6,50 and -8,05 kJ/mol). For the recycle of the MG, desorption study was conducted with water, acetone, methanol and methanol+acid containing desorbents. The highest D % was found in the study conducted with methanol: acid (95:5) study and cycle study was conducted with this solution mixture for 7 times.

All experimental results has shown that Fe_3O_4 -AK that has synthesized with coprecipitation method, is natural, low-cost and easy-applicable adsorbent for the removal of MG which is a cationic dyestuff from water solution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nüfusun dünya genelinde hızla artması, yaşamsal ihtiyaçlar ile birlikte endüstriyel gelişmeleri de beraberinde getirmektedir. İnsanların yaşam standartlarını daha iyi düzeye getirebilmesi için gerçekleştirdiği endüstriyel faaliyetler, çevre sağlığına büyük ölçüde zarar vermektedir. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını temel yaşam ihtiyacı olan su kaynaklarının boyar maddeler ile kirletilmesi oluşturmaktadır [1].

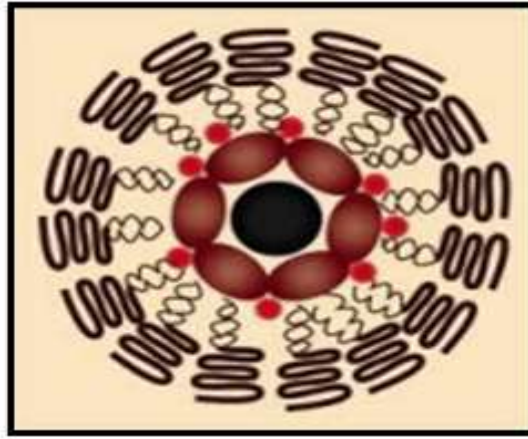
Boya üretimi ortalama olarak yılda 7×10^5 ton üzerindedir ve yaklaşık olarak 10.000 farklı türde üretilmektedir. Üretilen bu boyar maddelerin %10'u ise endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile sucul ortamlara gönderilmektedir [2, 3, 4]. Bu boyar maddelerden birisi de Malahit Yeşili (MY)'dir ve genellikle ipek, pamuk, deri, yün ve kâğıt boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddelerin toksik özelliği ağız ve solunum yoluyla, deri problemlerine kadar ciltte büyük zararlara neden olmaktadır. Ayrıca kanserojenik etkiye de sahiptir. MY, çiftçilik ve balıkçılık endüstrilerinde kullanılmaktadır ve mantar ilacı olarak bilinmektedir [5].

Ekolojik sistem ve sağlık açısından büyük riskler oluşturduğu için endüstriyel atık sularından bu tür boyar maddelerin uzaklaştırılması oldukça önemlidir [6, 7]. Bu nedenle son yıllarda atık sulardan boyar madde vb. çeşitli kirleticilerin giderilmesi için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak incelenmektedir [8, 9]. Atık sulardan kirleticilerin giderilmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri sıvı faz adsorpsiyonudur [10]. Uygulanan metodlar arasında adsorpsiyon metodu düşük maliyeti ve ön arıtma işlemi gerektirmediğinden dolayı diğer yöntemlere önemli alternatif sağlamaktadır [11]. Son dönemlerde boyarmadde adsorpsiyonu ile ilgili deneysel veri sonuçlarını değerlendirebilmek için aktif karbonların (AK) yüzey kimyası üzerine araştırmalar yapılmıştır [12, 13, 14].

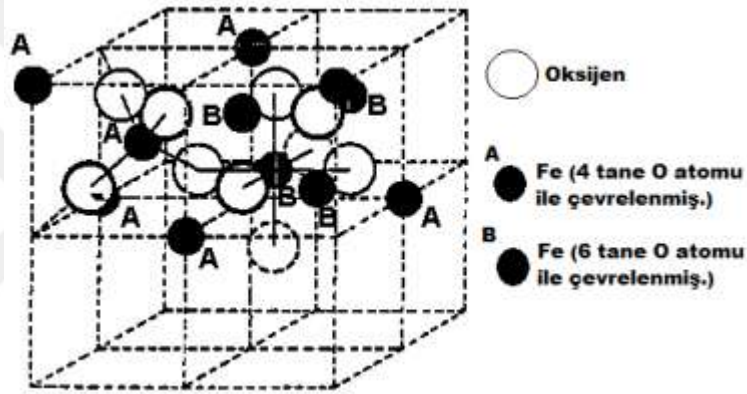
Aktif karbon, karbon matriks içerisindeki gözeneklerin dağılımı ve boyutunun kontrol edilebilirliği sayesinde çok yönlü bir adsorban çeşittir [15]. Bu nedenle, endüstrinin çeşitli alanlarında birçok farklı amaç ve adsorban için yaygın olarak tercih edilmektedir. Giderme işlemlerinde her ne kadar sıklıkla kullanılmış olsalar da buna rağmen partikül büyüklüğünün küçük olmasından dolayı materyallerin sulu çözeltilerden ayrılmasını zorlaştırmıştır [16]. Bunun giderilmesi için, yüzeyin şartlara ve amaca uygun olan organik ya da inorganik maddeler ile kaplanmış olması tercih edilmektedir [17]. Manyetik AK'lar, mıknatıs veya dış manyetik alanlar kullanılarak çevreden ayrılabilirler [18, 19].

Elde edilen manyetik kompozit malzemeler aktif karbon ve kil gibi benzeri adsorbanların demir oksidin manyetik özelliği ile birleşmesi sonucu sucul ortamlardaki kirliliklerin giderilmesinde kullanılırlar. Manyetik kompozitlerin yapılarının belirlenmesinde X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmission elektron mikroskobu (TEM) gibi yöntemler kullanılmaktadır [20].

Yaptığımız çalışmanın ilk aşamasında; AK, kestane kabuklarının $ZnCl_2$ ile aktivasyonunun oluşturulması ile elde edilmiştir. İkinci aşamasında ise AK, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları olan Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ün birlikte (ikili) kimyasal çöktürme yöntemi uygulanarak sentezlenmiştir. AK ile kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar (Fe_3O_4 -AK) çeşitli analitik yöntemler ile karakterize edilerek sulu ortamdan MY giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Fe_3O_4 'ün nano boyutta ve kristal halde yapıları Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Nano boyutta Fe_3O_4 [21].

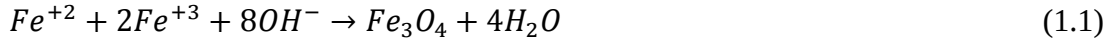


Şekil 1.2. Fe_3O_4 'ün kristal yapısı [21].

Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının birlikte çöktürme yöntemiyle manyetit sentezi genellikle en çok tercih edilen bir yöntemdir. Uygulanmasının kolaylığı ve verimli bir yöntem olması tercih edilme sebebidir [22]. Çözücü olarak su kullanılmaktadır. Sentezlenen nanopartikül, boyut, şekil ve içeriği ile $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ oranına, pH'ına ve iyon gücüne göre değişiklikler gösterir. Partiküllerin hızlı oksitlenmesini önleyebilmek için partikül yüzeyi AK ile kaplanmış ve bu nedenle daha dirençli hale gelmiştir [23].

Birlikte çöktürme yönteminde, Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının sulu çözeltilerine (1:2 molar) baz eklenmesi ile reaksiyon gerçekleşir [21].

Çöktürme yöntemiyle manyetitin sentez tepkime gösterimi eşitlik (1.1)' de ki gibidir;



Önceki Çalışmalar

Literatürde Altıntığ ve arkadaşları (2017), meşe palamudu kabuğundan elde ettikleri aktif karbonu, magnetik hale getirerek sulu çözeltiden Metilen Mavisini uzaklaştırmayı sağlamışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 357,1 mg/g olarak bulmuşlardır ve adsorpsiyon çalışmasını termodinamik yönden incelemişlerdir [24].

Guo ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğu ile birlikte aktifleştirilmiş karbon (RHCs)'un üzerine sulu çözeltilerden Malahit Yeşili giderme adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, sıcaklık, adsorbat konsantrasyonu ve iyon şiddetinin gösterdikleri etkileri incelemişlerdir. Sonuç olarak adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye geldiğini ve konsantrasyonun artışı, pH ve sıcaklık faktörünün etkili olduğunu ve iyonik şiddetinin artması ile birlikte adsorpsiyonda artış gösterdiği belirlenmiştir [18].

Gautam ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada Fe-Zn nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanokompozitler ile atık sularından Malahit Yeşili (MY) ve Kongo Kırmızısı (CK) giderimini gerçekleştirmişlerdir. MY ve CK için langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla; 21,74 ve 28,56 mg/g olarak bulmuşlardır [25].

Oliveira ve arkadaşları (2002), kloroform, fenol, klorobenzen ve drimaren kırmızısı boyalarının çıkarılması için farklı tiplerde C@MNP kompozitlerinden faydalanmıştır [26].

Wong ve arkadaşları (2016), hurma kabuğu atıklarından elde ettikleri AK'a manyetik özellikler eklemişlerdir ve Metilen Mavisini boyar maddeyi sulu solüsyondan etkili bir şekilde uzaklaştırabilmek için kullanmışlardır [27].

Zhu ve arkadaşları, adsorpsiyon kapasitesini m-Cell / Fe₃O₄ / Aks Kongo Kırmızısını 66,09 mg.g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Ai ve ark. (2010) AK @ CoFe₂O₄ elde ederek atık sulardan MY'nin giderimini sağlayabilmek için kullanmışlardır [28].

Chan ve arkadaşları (2012), tekstil endüstrisinden iki asit boyası, Acid Yellow 117 (AY117) ve Asit Mavisi 25 (AB25)'in atık lastiklerin pirolizinden üretilen AK'un adsorpsiyon kabiliyetini araştırmıştır [29].

Uma ve arkadaşları (2013), hindistan cevizi karbonunun karbonizasyon yolu ile AK üretmişlerdir ve sulu ortamlardan MY'nin temizlenmesi için pahalı malzemeler yerine uygun maliyet içeren alternatif sorbent olarak önermişlerdir [30].

Khan ve arkadaşları (2007), sentezlenen nanopartiküllerin içeriğinin, büyüklüğünün ve şeklinin Fe⁺²/Fe⁺³ tuz tipi oranının, pH ve iyonik güç gibi bazı parametrelerle değiştirilebileceğini belirtmişlerdir [31].

BÖLÜM 2. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon en çok tercih edilen adsorplayıcıdır. Geniş yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının yüksek olması ve rejenere edilerek kullanılması en çok tercih edilme nedenleri olarak sıralanabilir. Aktif karbon, yüksek yüzey alanına ve içerisindeki farklı çaplara sahip gözenekler sayesinde sıvı ve gaz fazındaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi yüksek bir malzeme grubu olarak tanımlanmaktadır [32].

Aktif karbonun çok yönlü bir adsorban olması, karbon matriks içindeki gözeneklerin dağılımı ve boyutunun kontrol edilebilirliği sayesinde [15]. Bu belirtilen nedenler, aktif karbonun birçok endüstriyel alanda çok önemli bir adsorban olarak oldukça yaygın bir kullanım alanına sahip olduğunu göstermektedir. Aktif karbon, kendine özgü özellikleri ve özellikle düşük maliyetli olmasından dolayı diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında dünyada büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca kullanılan ham madde olarak atık hammaddelerinde kullanılabilir olması büyük bir avantaj sağlayarak aktif karbonun üretim maliyetini de düşürmektedir.

Aktif karbonun üretimi için kullanılan hindistan cevizi kabuğu, kahve çekirdeği kabuğu, kestane kabuğu ve meyve çekirdekleri gibi tarımsal atıklar, hem maliyetlerin düşük olması, hem de yüksek karbon içeriğine sahip olmaları nedeni ile oldukça uygun görülen hammaddelerdir [33].

2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun üretimi ve bu üretimin uygulanması çok eski yıllara dayanmaktadır ve ilk kayıtlara Mısır papirüslerinde rastlanmıştır. Mısırlılar karbonu, çürüyen yaralardan ve bağırsak bölgesinden buharlaşan kokuların giderilmesi için kullanmışlardır [32].

Aktif karbonun adsorban olarak kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Aktif karbonun endüstriyel amaçlı kullanımı, İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından 18. yy sonlarına doğru başlamıştır [34].

1794 yılında İngiltere’de bulunan şeker sanayisinde renk giderme amaçlı olarak sanayi uygulaması başlamıştır [35]. Aktif karbon üretim metotları renk giderme amacı ile ilk olarak 1856-1863 yılları arasında İngiliz patentini almıştır [36].

Birinci Dünya Savaşı’nda askerler klor ve fosgen gibi bazı çeşitli gazlara önlem alabilmek için kullandıkları gaz maskelerinde aktif karbondan yararlanmışlardır [37]. Fındık ve hindistan cevizi kabuklarından yararlanarak gaz maskelerinde kullanılmak üzere granül aktif karbon üretilmiştir [38].

Kayser, 1881 yılında aktif karbon tarafından gazların tutulması olayını tanımlarken, adsorpsiyon terimini ilk defa burada kullanmıştır [32].

1909 yılında ilk ticari ürünler Eponit isimli ve başlangıç maddesi ağaç olarak üretilen ve Avusturya’da Fanto Works tarafından satışa sunulan aktif karbon ile 1911 yılında başlangıç malzemesi turbo esaslı olarak üretimi yapılan aktif karbonlardır [32, 39].

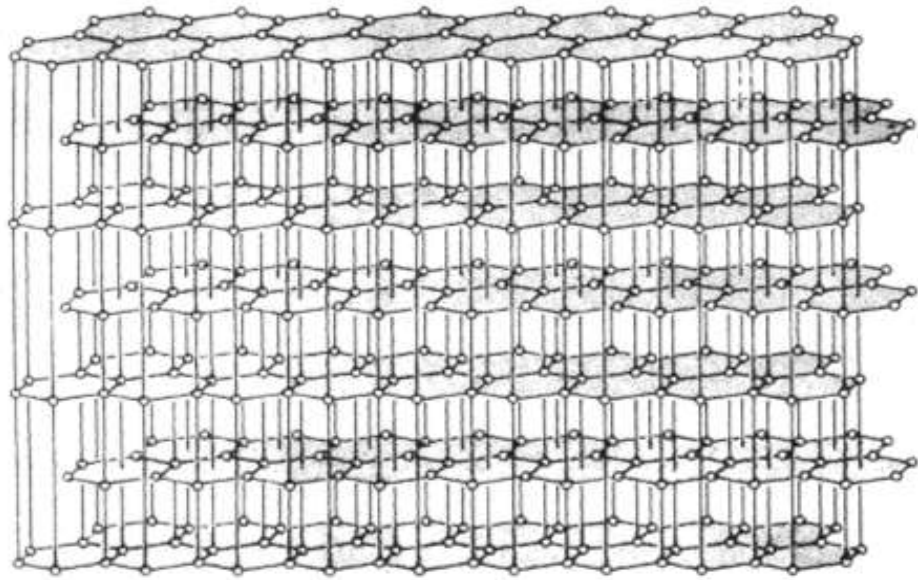
Çinko klorür ile aktive edilen odun parçacıkları kullanılarak granül halde aktif karbonların geliştirilmesi sağlanmıştır. 1918 yılında, hindistan cevizi kabuğundan yararlanılarak koruyucu gaz maskeleri için sert ve granül aktif karbon üretilmiştir [32].

2.3. Aktif Karbonun Kristal ve Kimyasal Yapısı

2.3.1. Kristal yapısı

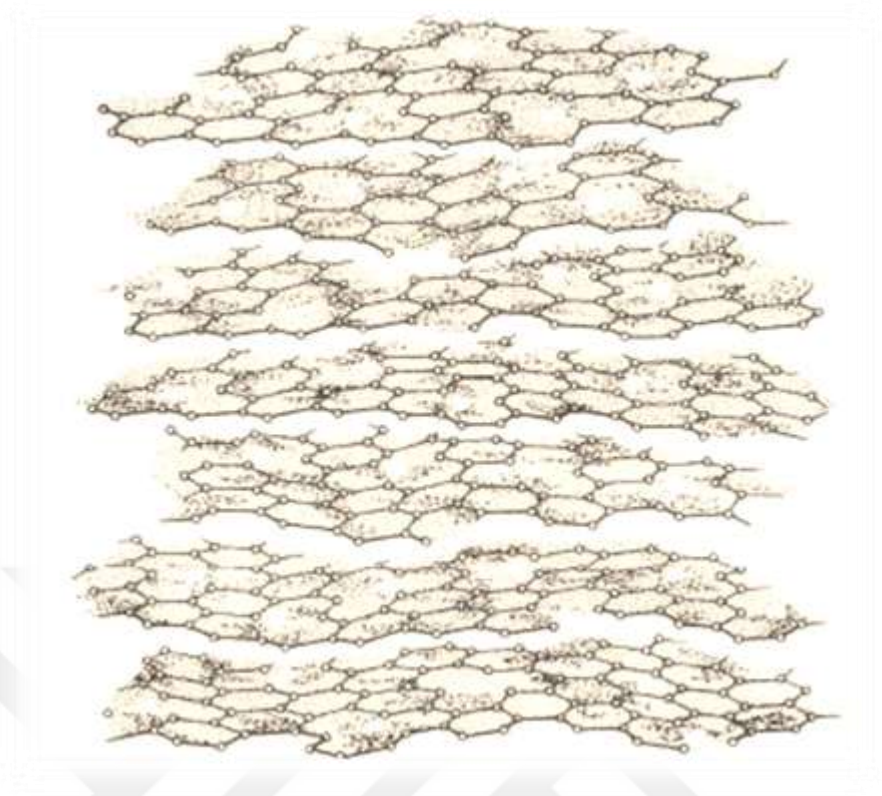
Karbon içeren malzemeler genellikle iki gruba ayrılırlar. İlk grup olarak aktif karbonun içerisinde yer aldığı “amorf karbon” grubudur. Bu grup, kömür veya odun kömürü gibi organik bileşenlerin pirolizi ile elde edilerek aktive edilmemiş ürünlerin içinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Diğer grup ise “kristal karbon” diye adlandırılır. Grafit ve elmas kristal karbon grubuna dahildir. [36].

Grafit yapı olarak altıgen bir yapıya sahiptir (Şekil 2.1.). Tabakalar arası uzaklık mesafesi yaklaşık olarak $3,35 \text{ Å}$ 'dır. Bu tabakalarda her bir karbon atomu üç ayrı karbon atomuna kovalent bağ ile bağlanır ve uzak mesafesi $1,42 \text{ Å}$ 'dır. Bu tabakalar üzerinde bağ yapabilmek için her bir karbon atomunun üç elektronu kullanılır, diğer dördüncü elektron ise serbest hareket halindedir [40].



Şekil 2.1. Grafit yapısının şematik gösterimi [40].

Grafit, yapısal olarak yumuşak bir yapıya sahiptir. Aktif karbonun kristal yapısı ise, grafit yapısında olduğu gibi altıgen şekilde dizilmiş karbon atomlarının paralel tabakalarından oluşmaktadır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Turbostratik yapının şematik gösterimi [40].

Yapıda gözüken paralel tabakalar, grafit yapısında görüldüğü gibi dikey eksen üzerinde düzenli bir şeklin aksine birbirleri üzerinde bulunan açısalları dağınık ve düzensizdir. Bu yapı “turbostratik yapı” olarak adlandırılmaktadır [36, 40]. Yapıdaki gözenekler, düzensiz yapıdan kaynaklanan boşluklardan dolayı meydana gelmektedir [40].

2.3.2. Kimyasal yapısı

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini ortamda bulunan serbest elektronlar (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) etkilemektedir. Aktif karbon, içeriğinde oksijen ve hidrojen ile kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddelerden elde edilebilmekte veya istenilen şekilde gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmaktadır [41].

2.4. Aktif Karbonun Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon, farklı oranlarda çeşitli hammaddelerden üretilir. Üretilen hammaddelerin içeriğinde karbon miktarının fazla, inorganik bileşen içeriğinin az, uygun ve kolay bulunabilir olması tercih edilmektedir [41].

Aktif karbon üretiminde en çok tercih edilen hammadde kömürdür. Bunun nedeni, kolaylıkla bulunabilmesi ve maliyet açısından uygun olmasından kaynaklanmaktadır [42]. En çok kullanılan hammadde kömür olmasına rağmen, tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbon uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [43]. Düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük kül içeriği gibi özelliklere sahip olmasından dolayı tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir [44].

Bazı ticari aktif karbonların özellikleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Bazı ticari aktif karbonların özellikleri [45].

Özellikler	Kömür Aktif Karbon (toz)	Ağaç Aktif Karbon (toz)	Hindistan Cevizi Aktif Karbon (toz)
Çap	0,7-2,5 mm	0,5-2 mm	0,4-3 mm
Por Hacmi	0,8-1,2 cm ³ /g	0,8-1,5 cm ³ /g	0,7-1 cm ³ /g
BET Yüzey Alanı	750-850 m ² /g	900-1200 m ² /g	590-1500 m ² /g
Kül	≤ %5	≤ %6	≤ %5
Sertlik	≥ % 92	≥ %90	≥ %90
Demir Tuzu	≤ % 0,05	≤ %0,02	≤ %0,05
Çinko Tuzu	≤ % 0,05	≤ %0,05	≤ %0,02
Sülfat	≤ % 0,1	≤ %0,1	≤ % 0,075
Klorür	≤ % 0,05	≤ % 0,025	≤ % 0,05

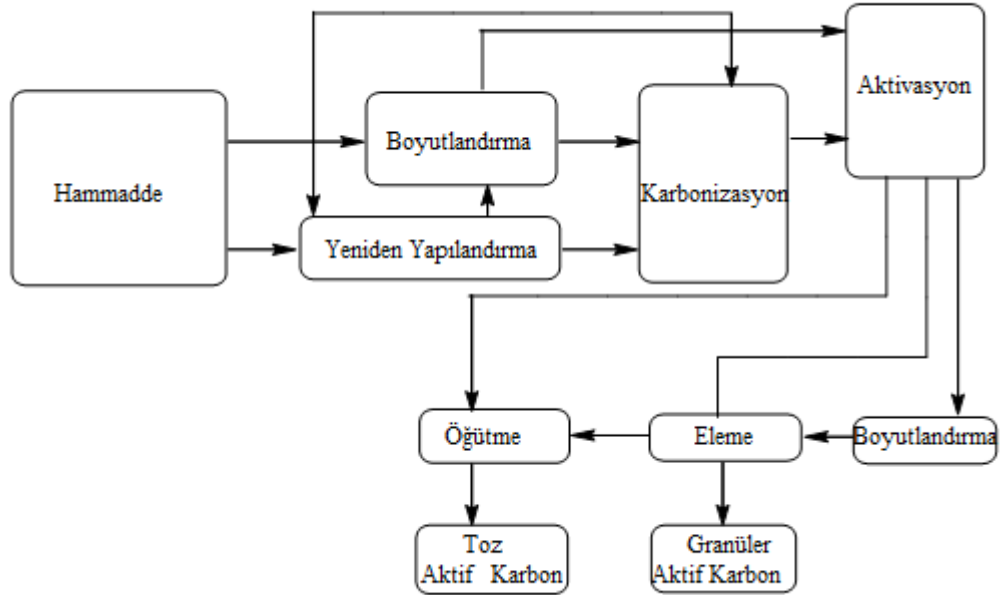
2.5. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbon üretimi genel olarak aşağıdaki basamakları içermektedir [46]:

- Fazla suyun ortamdan uzaklaştırılması (dehidratasyon),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan taneciklerin ortamdan uzaklaştırılması (karbonizasyon),

- Aktivasyon yöntemlerinden yararlanarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi.

Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

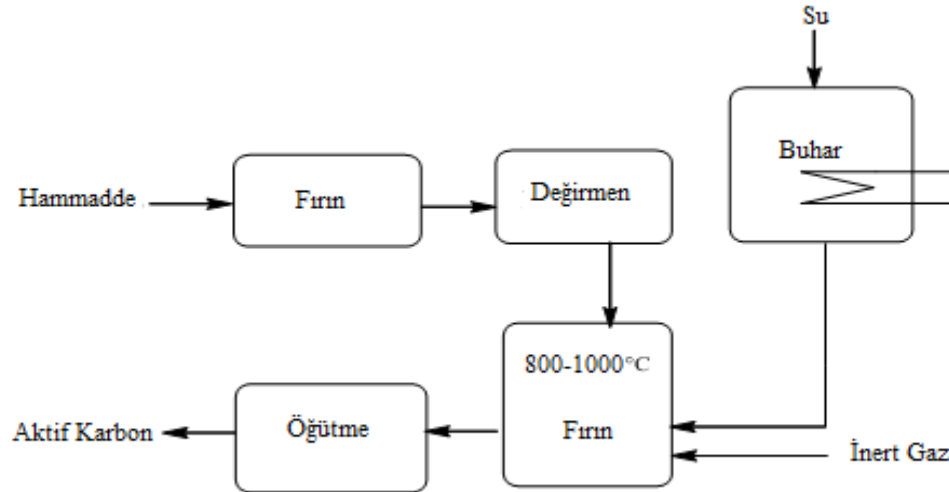


Şekil 2.3. Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması [47].

2.5.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin karbonizasyon ve bu yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Karbonizasyon sırasında, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gizli gözenek yapısına sahip bir karbon yapısı üretilmiş olmaktadır. Aktivasyon sırasında ise, kömürleşen malzemeleri aktive eden gazların işlem görmesi sonucunda meydana gelen uçucu maddeler, oksijen ile birleşerek ortamdan uzaklaşır. Bu sayede gözenek hacmi ve yüzey alanının artması sağlanmaktadır [39].

Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması Şekil 2.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması [47].

Fiziksel aktivasyon sırasında aktive edici olarak kullanılan gazlar çoğunlukla su buharı, karbondioksit, kükürt dioksit, klor, amonyak ve nadiren de olsa bazı diğer gazlar kullanılmaktadır [47]. Bu metotta ham materyal olarak, pirinç kabuğu, mısır kabuğu, meşe ağacı ve fındık gibi materyaller tercih edilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı genellikle 400-850°C ve bazen de 1000°C'ye kadar ulaşmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı ise, 600-900°C arasındadır [44].

CO₂ aktivasyonunda, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkimesi aşağıdaki denklemlerde verildiği gibi yazılmaktadır [48].



Bu reaksiyon, aşağıdaki denklemlerde gösterilen reaksiyonların mekanizmalarına göre gerçekleşmektedir [48]:

Mekanizma I



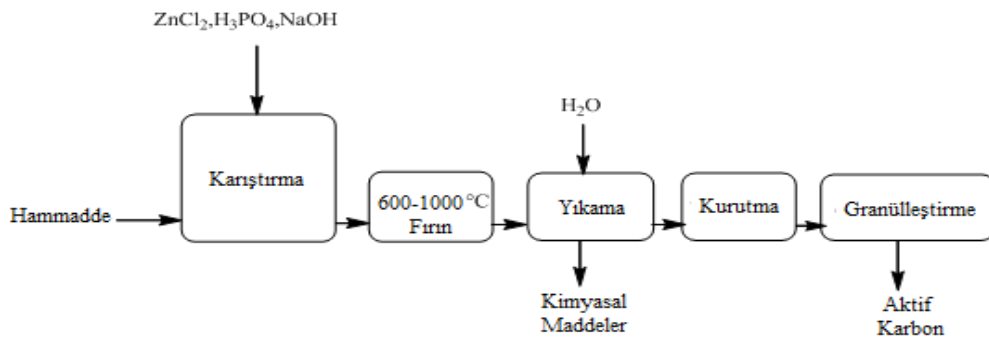
Mekanizma II



Mekanizma I’de gösterilen denklemin (2.2) geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir seviyede olduğu ve CO’in olumsuz etkisinin aktif kısımları, denklem (2.4)’te gösterilmiştir. Bu aktif kısımların adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mekanizmaya II’ye göre ise, (2.2) nolu reaksiyonun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO’in etkisinin (2.5) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumunda olması ile açıklanmaktadır. (2.3) nolu reaksiyonun ise diğer reaksiyonlara göre daha yavaş ilerlediği konu ile ilgili literatür taraması yapan bir çok araştırmacı tarafından kabul edilir bir durumdur.

2.5.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyonun gerçekleştirilebilmesi için öncelikle aktivasyon için kullanılacak olan kimyasalın hammaddeye emdirilmesi işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Emdirme işleminin gerçekleşebilmesi için ise, kullanılan hammaddeye veya kimyasal gibi değişkenlere bağlı olarak 24 saate kadar sürebilmektedir. Ayrıca hammaddeye uygulanan kimyasalın oranı da önemli bir parametredir. Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak geniş yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde edilebilir [49].



Şekil 2.5. Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması [47].

Kimyasal aktivasyon, uygun hammaddenin kimyasal bir madde ile 773-1273K arasındaki bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebilir [49]. Aktivasyon bu sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği gibi, belirlenmiş bir sıcaklıkta da karbonize edilen başlangıç maddesinin kimyasal madde ile reaksiyona girmesi sonucunda da gerçekleştirilebilmektedir.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler [49].

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyosiyandır
Kükürt	Klor gazı
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

Kimyasal aktivasyon yönteminin avantajları olarak ürün veriminin yüksek olması, gözenek yapısının daha geniş olarak elde edilebilmesi ve aktivasyon sırasında hammadde olarak kullanılan kimyasal madde olarak çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi olarak söylenebilir. Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha kolay bir yöntemdir ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

1970'lerden beri kimyasal aktivasyon sırasında kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$ prosesi ile yapılan aktivasyondur [32]. Bu proses İtalya'da (Ceca), Japonya'da (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çekoslovakya'da kullanılmaktadır [49].

Bu aktivasyonda $ZnCl_2$, başlangıç maddesi içerisinde sulu çözelti olarak eklenir ve düşük bir sıcaklığa ayarlanıp karıştırma işlemi yapılır. Sonrasında elde edilen bu karışım kurutulur ve döner fırında 873-973K'e ulaşıncaya kadar ısıtılır. Elde edilen ürüne asit ve su ile birlikte yıkama yapılarak çinko tuzlarının geri kazanımı sağlanır [32]. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları Tablo 2.3.'te gösterilmektedir.

Tablo 2.3. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları [50].

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Meşe Palamudu	$ZnCl_2$	300-600°C/15-60 dk	[51]
Hurma Çekirdeği	K_2CO_3	600-1000°C/120 dk	[52]
Yağ Palmiyesi	H_3PO_4 , KOH	600°C /120 dk/ N_2 gazı	[53]
Çekirdeği			
Pamuk Sapı	H_3PO_4	500-800°C/120 dk/ N_2 gazı	[54]
Badem, Hindistan	K_2CO_3	500-900°C/60 dk/ N_2 gazı	[55]
Cevizi, Fındık, Fıstık			
Kabuğu			
Pirinç Kabuğu	$ZnCl_2$, NaOH	400-800°C/30-60 dk/ N_2 gazı	[56]
Mısır	KOH	500-700°C/30-120 dk/ N_2 gazı	[57]

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri:

- Aktivasyon genellikle tek adımda gerçekleştirilir,
- Fiziksel aktivasyona göre daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerekmektedir,
- Fiziksel aktivasyona göre daha düşük aktivasyon süresi gerekmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi elde edilir,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi vardır,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir [50].

Olumsuz yönleri:

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıkların oluşması,

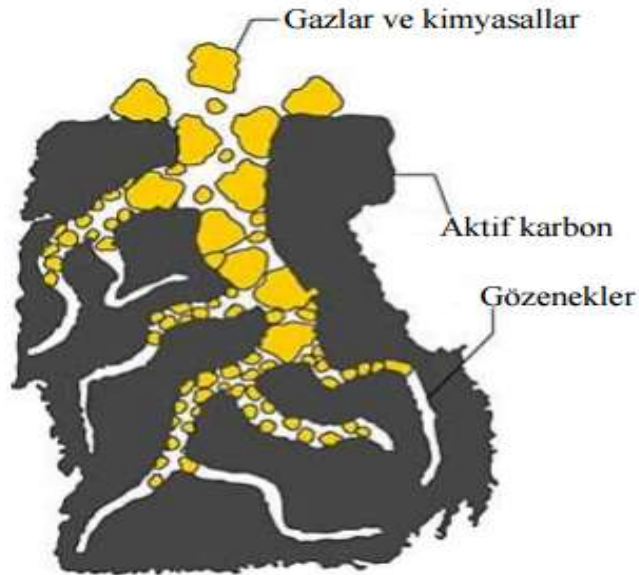
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulmasıdır [50].

2.6. Gözenek Yapısı

Aktif karbonun diğer önemli özelliği ise gözenek yapısı ve büyüklüğüdür. “The International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC), adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre ayırmışlardır [58].

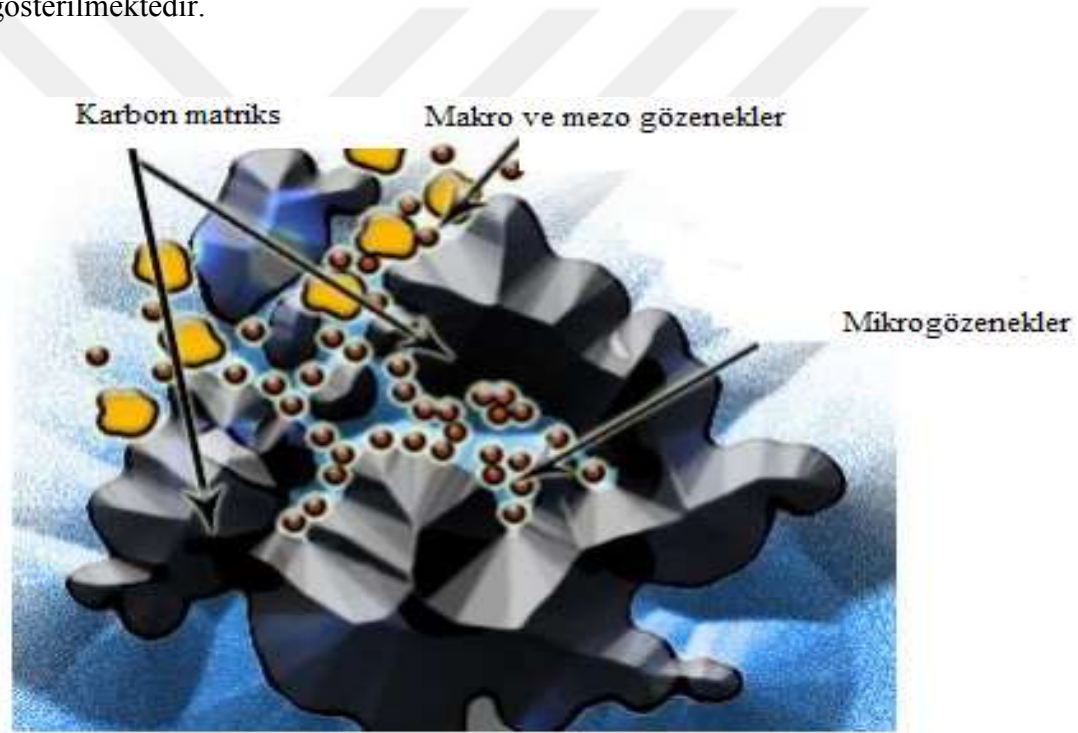
- Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler ($r < 0,4$)

Adsorplama gücü yüksek olan katılar yapı olarak gözenekli bir yapıya sahiptirler. Aktif karbonun gözenekli yapıya sahip olması, havada bulunan zararlı gazların giderilmesi, endüstride renk giderme, koruyucu filtre ve gaz maskeleri gibi birçok çeşitli kullanım alanlarını sağlamaktadır [58]. Aktif karbonun gözenekli yapısı Şekil 2.6.’da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Aktif karbonun gözenekli yapısı [59].

Kesit yapısı incelendiğinde gözeneklerin çoğunlukla silindirik ve dikdörtgen yapılarda olduğu görülmektedir. Makro gözenekler adsorplanacak olan moleküllerin, karbon yapısının iç bölgelerine geçmesini sağlamada iletici olarak görev almaktadırlar. Mezo gözenekler, molekülün daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise moleküllerin tutulması olayını gerçekleştirir. Mikro gözenekler çoğunlukla aktivasyon işleminin bir ürünüdür. Aktif karbonlar, genellikle 0,2 ml/g'dan daha yüksek gözenek hacmine ve 400 m²/g (azot adsorpsiyonu ile yüzey ölçüm (BET) yöntemine göre tespit edilen yüzey alanı) iç yüzey alanına sahip olan materyallerdir. Gözenek çapı ise 3Å ile birkaç Å arasında değişiklik gösterebilmektedir [59]. Şekil 2.7.'de aktif karbonun yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Aktif karbonun şematik yapısı [60].

Aktif karbonun gözenek yapısı, adsorpsiyon kapasitesini, kimyasal yapısı polar veya apolar olan kimyasallar ile etkileşimini sağlar. Aktif bölgeler ise kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğini belirlemektedirler. Bir aktif karbonun adsorpsiyon karakteristiğini belirlemek için, karbonun hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır [61].

2.7. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbon elde edilirken toz ve granül şeklinde de elde edilebilir. Aynı zamanda bazı özel uygulamalar için pelet, küresel ve fibröz şeklinde de hazırlanabilmektedir [62].

2.7.1. Toz aktif karbon

Toz aktif karbon, karbonun kimyasal aktivasyonu ile elde edilir. İçme suyu arıtımında, organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça yaygın olarak kullanımı sağlanmaktadır. Çoğunlukla toz halde görülen aktif karbonlar 0,18 mm'den daha küçük boyutlarda olan öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Toz aktif karbon, granül aktif karbon gibi reaktif edilemez ve tekrar geri kullanımı sağlanamaz [63].

2.7.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbon, toz aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha büyük boyuta sahiptir. Düzensiz yapıdadır ve aktif karbonun öğütülmüş ve elenmiş halidir.

Genellikle yüksek hacimdeki gaz ya da sıvı maddeleri saflaştırmak için kullanılmaktadır. Toz aktif karbona göre daha sert ve daha uzun ömürlüdür. Birkaç kez reaktif edilerek tekrar kullanımı sağlanabilmektedir. Odun, kömür, hindistan cevizi gibi maddelerin çeşitli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilir [63, 64].

2.7.3. Küresel aktif karbon

Küresel karbon üretimi ilk defa Katori tarafından katrandan elde edilmiştir [65]. Katranın, naftalin ve tetralin içerisinde eritilmesi sağlanarak küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir ve bu uygulanan işlemler neticesinde gözenek yapısı oluşturulmaktadır.

Bu gözenekli küreler ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673K arasındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplarlar. Okside küreler, amonyak ile 423-973K sıcaklıkları arasında ısıtılırlar. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

2.8. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak buhar faz ve sıvı faz uygulamaları şeklinde sınıflandırılmaktadır [66].

2.8.1. Buhar faz uygulamaları

Kimyasal cinsine bağlı değişiklik gösteren hava/kimyasal buhar oranı, kritik değerin üstünde olduğunda yanıcılık göstermektedir. Bu sebeple, buhar konsantrasyonunun belirli bir değerin altında tutulması gerekmektedir.

Bu durum, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de uygulanması gerekir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanımı %85-95 oranında sağlanabilmektedir.

Aseton, izopropanol, tetra kloretilen, benzen, metanol, trikloretilen, etanol, metil asetat, toluen, etil asetat, petrol naftası, ksilen, etil eter, çözücü naftası gibi çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür [67].

Tablo 2.4.'te aktif karbonun buhar fazındaki kullanım alanları görülmektedir.

Tablo 2.4. Aktif karbonun buhar faz uygulamaları [68].

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
Çözücü Geri Kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı.	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant (MEK).
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması.	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu.
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakılarak imhası.	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve granül filtreler.	Tadının ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu.
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma.	Havaalanları, ofisler.
Kompozitler	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun emprenyesi.	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku.
Koku Giderici	İstenmeyen kokuların giderilmesi.	Filtre birimleri.

2.8.2. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında; aktif karbonun toz, granül ya da şekilli yapıları kullanılmaktadır. Bu şekilde kullanılan aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda yüksek olmaktadır. Bu durum, aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunun artmasını sağlamaktadır [39].

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözünmüş halde tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son yıllarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır [69].

Tablo 2.5.'te aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

Tablo 2.5. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [67].

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
İçilebilir su işlemleri	Granül aktif karbonun filtreler kullanılır.	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi.
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon.	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi.
Altının geri kazanımı	Leaching işlemleri.	Sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı.
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi.	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması.
Yer altı suları	Yer altı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması.	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorblanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması.
Endüstriyel atık sular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi.	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması.
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjeksiyonu	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması.
Yer altı iletkenler	Yüksek saflıkta su.	Toplam organik karbonun azaltılması.
Alkoller	İçilebilir su işlemleri.	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması.

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [70].

2.9. Manyetik Kompozit Malzemelerin Özellikleri

Manyetik kompozit malzemeler, demir oksitin manyetik özelliği ile birlikte karbon, kil gibi adsorbanların özellikleriyle birleşerek sudaki metal ve organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Manyetik özelliği sayesinde ise ortamdan kolayca ayrılabilirler. Kuvvetli elektriksel ve manyetik özelliğe sahip olan nano yapıları en önemli manyetik malzemelerden birisi Fe_3O_4 'tür. Fe_3O_4 parçacık boyutunun kritik çaptan küçük olduğunda süpermanyetizm oluşturması en önemli özelliğinden birisidir. X-ışını kırınım yöntemi kristal yapının tanımlanmasında, manyetizasyon ölçümü malzemenin manyetik özelliği hakkında, Taramalı ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (SEM, TEM) ise yapısal özelliği hakkında bilgi vermektedir [29].

BÖLÜM 3. BOYAR MADDE

3.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler, doğrudan veya uygun olan reaksiyon maddeleri ile birlikte uygulandıkları materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Su kirliliğine sebebiyet veren boyarmaddeler atık sulara en çok tekstil, plastik, deri ve kâğıt endüstrilerinde bırakılmakta ve doğadaki tüm canlılar için ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Boyar maddelerin su içerisinde 1 ppm veya 1 ppm'den daha düşük seviyelerde bulunması sağlık açısından da istenmeyen ve risk oluşturan bir durumdur [71].

Görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) çift bağlarda bulunan elektronların kolaylıkla aktif olabilmesi için, adsorpsiyon sırasında bileşikte görünür bölge aralığında çift bağların bulunması gerekir. Boyar maddelerin, görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) ışığı adsorbe edebilme özelliği ile karakterize edilir ve bu sayede renkli görünürler [71].

Boyar maddeler sınıflandırılırken molekülün temel yapısı, kromofor ve renk verici özellikleri dikkate alınarak yapılarına göre bir sınıflandırma yapılır. Normal şartlarda bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak kromofor adı verilen doymuş gruplar bağlandığında renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlar ise kromojen olarak adlandırılmaktadırlar. Kromojenlere “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup bağlandığında tam olarak boyar madde özelliği kazanırlar. En bilinen oksokromlar arasında $-OH$, $-NH_2$, $-NH$ sayılabilir [71].

Tablo 3.1.'de boyanın yapılarına göre kromojen grupları grupları gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar [72].

Yapıdaki Kimyasal Grup	Bağlar
Azo	N=N
Nitro	-NO ₂
Nitrozo	-NO
Etilen	=C=C=
Karbonil	=CO
Karbon-Azot	=C=NH

3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki gruba ayrılırlar. Doğal kaynaklardan elde edilen renk maddeleri “doğal boyar maddeler” olarak adlandırılmaktadır. Bunlar genellikle bitkisel kaynaklı olup birkaç hayvansal kaynaklı (böcek) olanlarıda bulunmaktadır [73].

Organik kimyasal hammaddelerden üretilip doğal kaynaklardan elde edilmeyen boyar maddeler ise “sentetik boyar maddeler” olarak adlandırılır. Bu boyar maddeler ilk defa 1856 yılında kömür katranından üretilmiştir [81]. Sentetik boyar maddeler, endüstriyel atık sularında en yaygın su kirleticileri olarak bulunmaktadır. Bunun sebebi ise, çözünürlüklerinin çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır [73].

Tablo 3.2.’de boyar maddelerin sınıflandırılması ve uygulama metotları gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal türler [72].

Sınıf	Kimyasal Tipler	Uygulandığı Materyal	Uygulama Metodu
Bazik	Siyanin, azo, azin, oksazin, azo yarı metali, azin, nitro ve nitrozo	Kâğıt, poliester, mürekkep ve poliakrilonitril	Asidik boya havuzları

Tablo 3.2 (Devamı)

Asit	Azo yarı metali, azin, nitro ve nitrozo	Naylon, kâğıt, ipek, deri ve mürekkep	Asidik boya havuzları
Direkt	Azo, ftalosiyenin, oksazin	Kâğıt, pamuk, deri ve naylon	Alkalin havuzları
Mordan	Azo, antrakinin	Yün, deri, kürk ve pamuk	Cr tuzları bağlanma şelat şeklinde
Dispers	Azo, antrokinon, sitril, nitro ve benzodifuran	Poliester, poliamid, asetat ve plastik	Çok küçük süspanse partikül, yüksek sıcaklık, basınç veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı olarak
Pigmentler	Azo ve bazik	Boya ve mürekkep	Lif üzerine reçine ile yazma
Reaktif	Azo, antrokinon, ftalosiyenin ve formazan	İpek, pamuk, yün ve naylon	Boyadaki reaktif kısım ile fonksiyonel grupla life uygulama

3.3. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımı bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz, dayanıklı ve doğal boyalara göre renklerinin çeşitli olmaları nedeni ile giderek artmaktadır [74].

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve AKM (Askıda katı madde) ihtiva eden atık sulardır [11]. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verisi maddeler atık suyu estetik açıdan kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır [75].

Boyar maddeler doğada biyolojik olarak parçalanamadığından, canlı üzerinde zehir etkisi oluşturmaktadır. Örnek olarak azo boyaları verildiğinde, azo boyalarının indirgenmesi bağırsakta bulunan bazı bakteriler ve karaciğerdeki enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki

moleküllerden bazıları ise kanserojen özelliğe sahiptirler. Azo boyar maddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı rengin elde edilmesi için kullanılırlar. [76].

Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi, boyar maddelerin çevresel ve insan sağlığına olan etkilerine yönelik yaptıkları çalışmada boyaların toksikolojik ve ekolojik özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmalar; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen ve kanserojen özellikleri bakımından birçok şekilde ele alınmaktadır [76].

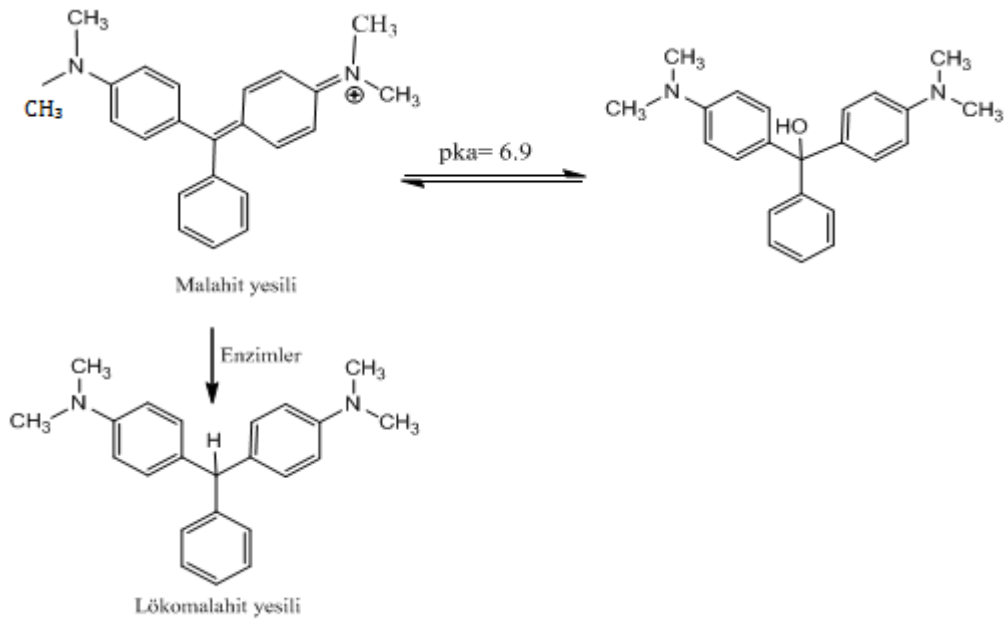
3.4. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

3.4.1. Malahit yeşili

Malahit yeşili boyama yapımında kullanılan oldukça zehirli bir kimyasal maddedir. Malahit yeşilinin diğer boya türlerinde olduğu gibi farklı ticari isimlerle de kullanımı yapılmaktadır. Victoria Green B, Yeni Victoria Green Ekstra, Diamond Green B, BX Katı Green, Light Green ve Astra Malaşit Yeşili, Anilin Yeşili bunlardan bazılarıdır. Malahit yeşilinin yeşil renkli formu adını, kromatik form adı verilen formdan alır. Vücuda alındığında metabolizma tarafından farklı iki forma dönüştürülür. Malahit yeşilinin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamında lökomalachite formu bulunmaktadır. Karbinol formu hücre zarlarından hızlı geçebilme özelliğine sahiptir. Hücre içerisinde girdiğinde ise leuco-malahit yeşili (LMG) adındaki forma çevrilir.

Malahit yeşili; triaril metan grubu olarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Malahit yeşilinin IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetilanilin'dir. Genel formül olarak klorit tuzu ($[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$) olarak bulunsa da boyar madde olarak kullanılan formu katyon formudur [77].

Malahit yeşilinin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamındaki lökomalachite formu Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Malahit yeşilinin karbinol ve lökomalasit yeşili formunun kimyasal yapısı [78].

Malahit yeşili karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür ve 0,5 mg/L konsantrasyonda doyumluğa ulaşmaktadır. Doygunluk seviyesinin üzerinde yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökelme meydana gelir. Tablo 3.3.'te malahit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Malahit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri [79].

Yaygın Adı	Malahit Yeşili
Diğer adları	Aniline gren; Basic gren 4; Diamond gren B; Victoria gren B
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]-N, Ndimetilanilin
Molekül formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	364,91
Sudaki çözünürlüğü (mg/L)	-25°C'de 4,10 ⁴
Etanoldeki çözünürlüğü	Oldukça fazla
Renk	Yeşil (suda çözündüğünde yeşil-mavi)
pH'a göre rengi	pH 2'nin altında sarı
(indikatör özelliği)	pH 2'de yeşil
	pH 14'te renksiz
λ_{max} (nm)	617 nm

Malahit yeşili, 1930'lu yılların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştirmeciliğinde antifungal ve antiprotozoal olarak tedavi amaçlı balık ve balık

yumurtasında ve kabuklularda kullanılmıştır. Günümüzde ise bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında kullanımı görülmektedir [79].

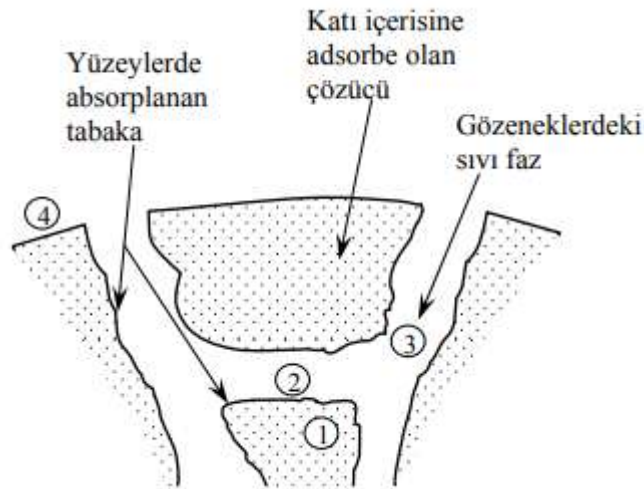
Malahit yeşili, memeli hücrelerinde sitotoksik etkisi yüksek olan tümör ilerletici bir madde olarak ajan görevindedir. Bu yüzden bu boya besin zincirine girerek insanlarda kanserojenik, mutajenik ve taratojenik etkilere sebep olabilme özelliğinden dolayı insan gıdası olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına izin verilmemektedir [79].



BÖLÜM 4. ADSORPSİYON VE DESORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; gaz ya da sıvı karışımları içerisinde maddeleri uzaklaştırmak için özel katıların kullanıldığı bir prosesdir, maddenin sınır yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden meydana gelmektedir. Şekil 4.1.'de, bir sıvı veya gazın, katı tanecik tarafından adsorpsiyon şeklini gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri [80].

Yukarıdaki şekil taşınım mekanizmasında oluşan bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve konumunu, numaralarla belirtilen kısımlar ise kütle transfer mekanizmalarını göstermektedir. Her bir kademe, farklı neticeler içerdiğinden farklı şekilde matematiksel olarak incelenebilir. Bağımsız olan bu kademeler şu şekilde ifade edilebilir [80] :

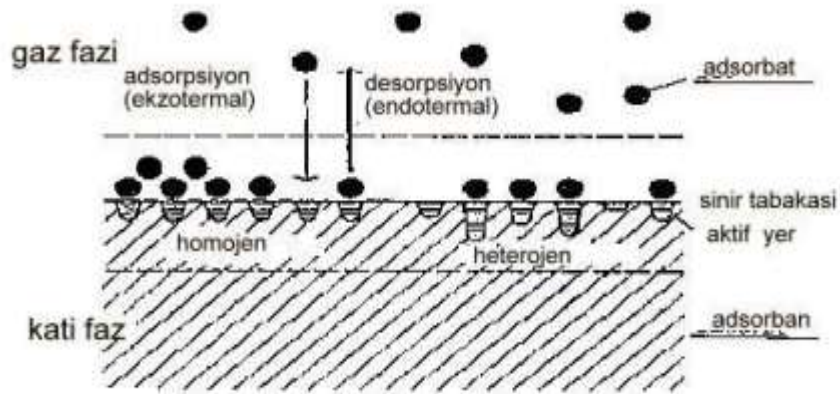
1. Adsorplanmış durumda olan difüzyon. Tanecik faz difüzyonu olarak da tanımlanabilmektedir.

2. Faz sınır tabakalarında oluşan tepkime.
3. Tanecikler içerisinde sıvı fazdaki gözenek difüzyonu.
4. Sorbent taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi.

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denilir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, yani tutunan tanecikleri yüzeyden ayrılıyorsa bu ayrılma olayı desorpsiyon adını alır [81].

Adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı mol ya da gram olarak verilmektedir. Adsorbatın gaz olması halinde ise normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilir. Katı yüzeyinde tutunan, adsorplanan (çözünen) maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir.

Şekil 4.2.'de de görüldüğü üzere, katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyde meydana gelir.



Şekil 4.2. Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi [82].

Adsorpsiyon işleminin endüstrideki başlıca uygulamaları; su ve atık su arıtımı, hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimidir [83].

4.2. Adsorpsiyon Tarihçesi

Adsorpsiyon terimi ilk olarak 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından ortaya konulmuştur. Lowtitz, 1785 yılında aktif karbonun bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemlemiştir [84]. Bu konudaki ilk sistematik çalışma ise 1814 yılında Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [85].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bilgi vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir [86].

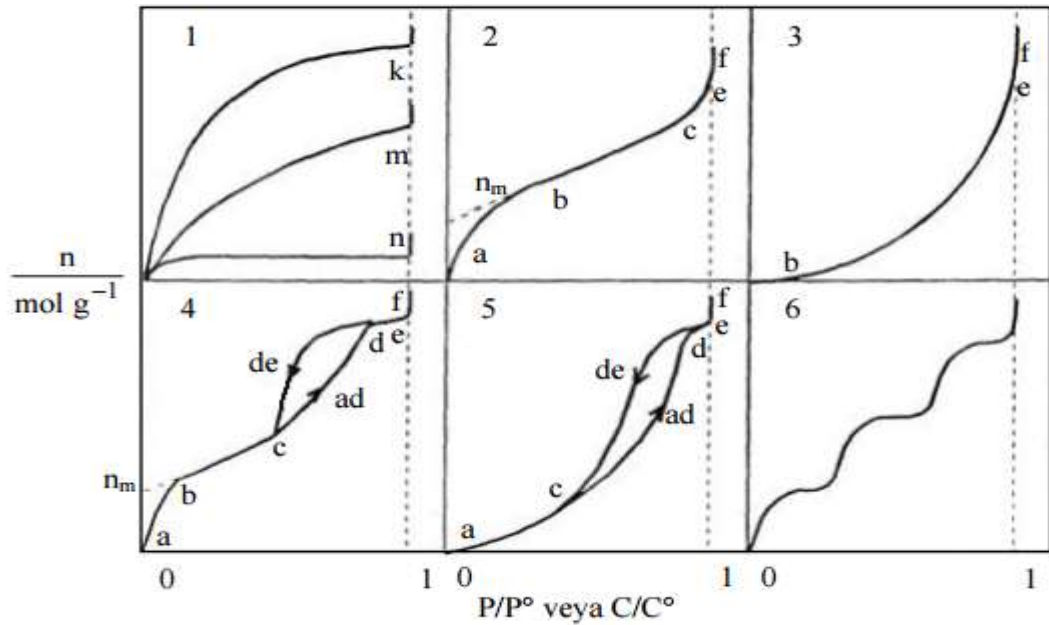
İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğini oluşturmaktadır. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabılır; ama izotermi, adsorpsiyon hızı hakkında bilgi vermez. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır [86].

Adsorpsiyonda, zamanla adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltilde kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşur. Buhar fazından katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, adsorplanan maddenin kısmi basıncı veya mol yüzdesi iken sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, bir litre çözeltildeki adsorbat miktarıdır (g/L, mg/L) [87].

Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ise; birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da adsorplanan maddenin gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak ifadesidir [82, 88].

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. P/P° bağıl denge basıncını, C/C° ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P° doygun buhar basıncını, C° ise doygun çözültinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P° yerine P denge basıncı ve C/C° yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir.

Şekil 4.3.'te ki $P/P^\circ = 1$ ya da $C/C^\circ = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme eğrisine gelindiği zaman adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

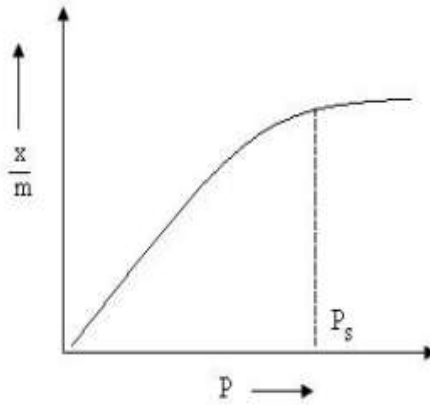


Şekil 4.3. Adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi [47].

4.3.1. Tip I adsorpsiyon izotermi

Tek tabakalı (monomoleküler) olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir (Şekil 4.3.). Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır [47].

Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolmuş olacağından adsorpsiyonda tamamlanmış olacaktır. Yani, mikro- ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirlerine benzemektedirler [89]. Aşağıdaki Tip I adsorpsiyon örneği (Şekil 4.4.) -1800°C 'a yakın sıcaklıkta kömür üzerinde azot (N_2) ya da hidrojenin (H_2) adsorpsiyonudur.

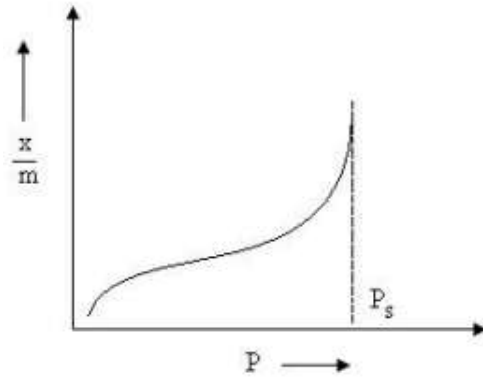


Şekil 4.4. Tip I adsorpsiyon örneği [47].

4.3.2. Tip II adsorpsiyon izotermi

Tip II izoterminin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcak yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak belirlenebilir. Doygunluk noktasına gelindiğinde ise ef parçası boyunca adsorplanan madde, sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır [89].

Aşağıdaki Tip II adsorpsiyon örneği (Şekil 4.5.) demir katalizörü üzerinde -1950°C 'de adsorbe olmuş azot ($\text{N}_2(\text{g})$) ve silika jel üzerinde -1950°C 'de adsorbe olmuş azot ($\text{N}_2(\text{g})$)'dır.

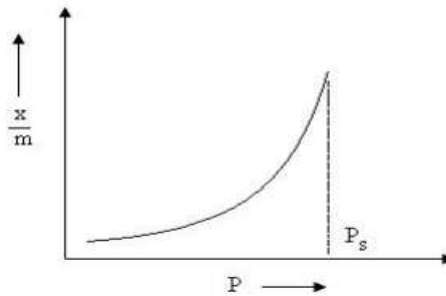


Şekil 4.5. Tip II adsorpsiyon örneği [47].

4.3.3. Tip III adsorpsiyon izotermi

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi Şekil 4.3.'te gösterilen eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır [89].

Aşağıdaki Tip III adsorpsiyon örneği (Şekil 4.6.) silika jel üzerine 790°C 'de brom (Br_2) ya da silika jel üzerine 790°C 'de iyot (I_2)'dur.



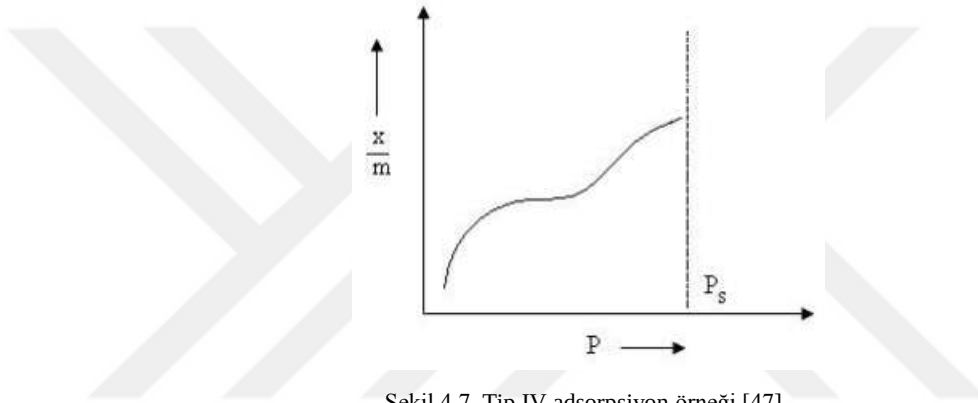
Şekil 4.6. Tip III adsorpsiyon örneği [47].

4.3.4. Tip IV adsorpsiyon izotermi

Tip IV izotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur

yüzeylerde tamamen dolmakta ve ef parçası boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezo- gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izoterminden de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmektedir [89].

Aşağıdaki Tip IV adsorpsiyon örneği (Şekil 4.7.) 500°C’de demir oksit (Fe_2O_3) üzerinde benzenin adsorpsiyonu ve 500°C’de silika jel üzerinde benzenin adsorpsiyonudur.

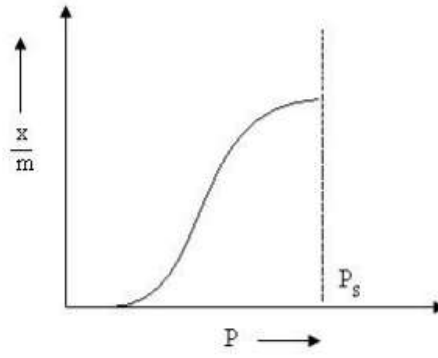


Şekil 4.7. Tip IV adsorpsiyon örneği [47].

4.3.5. Tip V adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [89].

Aşağıdaki Tip V adsorpsiyon örneği (Şekil 4.8.) kömür üzerinde 1000°C’de suyun (buhar) adsorpsiyonudur.



Şekil 4.8. Tip V adsorpsiyon örneği [47].

4.3.6. Tip VI adsorpsiyon izotermi

Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır (Şekil 4.3.). Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [89].

4.4. Adsorpsiyon Denklemleri

Gazın basıncındaki düşüş veya katının ağırlığındaki artıştan yola çıkarak adsorpsiyon miktarı hesaplanabilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı, katının kütlesi, ortamdaki sıcaklık, gazın basıncı ve katı ile gazın yapısına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Gaz miktarını n ile gösterirsek;

$$n = f(P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (4.1)$$

elde edilir.

Sabit sıcaklıkta:

$$n = f(P) \text{ T, gaz, katı veya } n = f(P/P_0) \text{ T, gaz, katı} \quad (4.2)$$

Eğer gazın sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde ise, (4.1) veya (4.2) eşitlikleri kullanılarak P veya P/P_0 'a karşı adsorplanan gazın miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon denklemleri çizilmektedir.

4.4.1 Langmuir denklemi

Langmuir denklemi yüzey kimyası alanında çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [90]. Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine kurulmuştur. Bu kabuller: (1) Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. (2) Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. (3) Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır [90].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artış gösterir. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı ise sabit kalır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur ve adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır [91].

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{Ce}{q_{\max}} \quad (4.3)$$

Burada b ve $q_{\max}$ değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanır. Langmuir denkleminde yer alan Ce/qe değerlerine karşılık Ce değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_{\max}$ eğimi ise $1/q_{\max}$ olur.

Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar.

Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

$q_{\max}$: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini göstermektedir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Basınç artırıldığında b sabiti de artar.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorbat tarafından kaplanma kesri Θ değerinden yazacak olursak;

$$\Theta = \frac{b \cdot P}{(1 + bP)} \quad (4.4)$$

$$b = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)P} \quad (4.5)$$

Adsorpsiyon miktarı, gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayıları ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif yerlerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyonun, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a P N (1 - \Theta) \quad (4.6)$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k_d N \Theta \quad (4.7)$$

Şeklinde yazılabilir.

Burada b değeri;

$b = k_a / k_d$ olacaktır.

k_a ve k_d : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri

θ : Adsorban yüzeyinin adsorbat tarafından kaplanma kesri

$d\theta$: Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim

dt : Zaman değişimi

Langmuir izoterminin önemli özellikleri sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilmektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulabilmek için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)}$$

R_L Değerleri İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

4.4.2. Freundlich denklemi

1926 yılında Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve geliştirmeler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir.

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.8)$$

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

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

K_F : Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin büyüklüğünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F 'nin yüksek değerleri, adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunu göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri sıfıra daha yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde, Langmuir izotermine göre daha iyi sonuç gösterir.

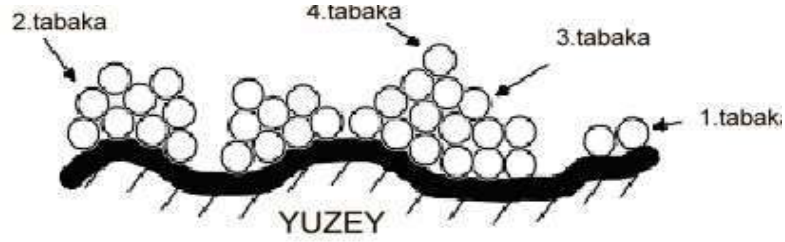
Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (4.9)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe aktarılmasıyla K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ ' i vermektedir [91].

4.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi

1938 yılında geliştirilen bu izoterme göre, moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olabilmektedir. BET denklemi, Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorbat yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Ayrıca, adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkân tanımaktadır [91]. Şekil 4.9.'da bu izoterme ait temsili bir görsel verilmektedir.



Şekil 4.9. BET izoterminin şekil olarak gösterimi [91].

BET denklemi işlemsel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{C}{\left[\frac{(C_s - C)x}{m}\right]} = \left(\frac{1}{Aq_e}\right) - \left[\frac{A-1}{Aq_e}\right] \quad (4.10)$$

x : Adsorbe olan madde miktarı (g)

m : Adsorban miktarı (g)

A : Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C : Denge halinde bulunan çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

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

C_s : Çözeltideki adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

Buradan hareketle C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri noktalandığında aşağıda görüldüğü gibi eğimi $A-1/A$ x_m olan ve kesim noktası $1/A q_e$ olan bir doğru elde edilir ve BET izotermi sabitleri hesaplanır [92].

Langmuir, Freundlich ve BET izotermilerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmek için kullanılmaktadır. Genel olarak bakıldığında, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemi kadar iyi uygulanamazlar. Bu nedenle de Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izotermi uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir [92].

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon prosesini karakterize eder. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-second order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir [79].

Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir. Bunlar;

1. İlk basamakta gaz veya sıvı fazda adsorplanan madde ile adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmaktadır. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olur.
2. Adsorplanacak madde film tabakasına ulaştığında, buradaki hareketsiz kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılmaktadır.
3. Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eder ve bu şekilde adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu denilmektedir.
4. Adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel veya kimyasal olarak adsorplanabilmektedir. Bu kademe adsorpsiyonun en hızlı kademesidir.

4.6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

4.6.1. Yalancı birinci dereceden hız eşitliği

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemek için kullanılan birçok kinetik model vardır. Genel olarak kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir [93].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (4.11)$$

Lagergren eşitliğinin deneysel sonuçlardan elde edilen verilerde kullanabilmek için, deneysel verilerin $t=\infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplamak ve q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değerini önceden bulmak gerekir.

Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmi olan madde miktarı (mg/g) ve

t : Zaman (dk)'dır.

4.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [93].

Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (4.12)$$

Burada;

q_e : Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbentin yüzeyi üzerinde iki değerlikli metal iyonlarının miktarı (mg/g)

k_2 : Ho yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($L.dk^{-1}$)

t : Temas süresi (dk)'dır.

t/q_t ye karşılık t grafiği çizilirse kayma miktarı $1/k_2.q_e^2$, eğim ise $1/q_e$ olur. İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli son zamanlarda sulu çözeltilerden sorpsiyon kinetiklerinin analizi için yaygın olarak uygulanan bir modeldir [94].

$\log (q_e - q_t)$ değerlerinin t ve t/q_t 'nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

4.6.3. Molekül içi difüzyon modeli

Molekül içi difüzyon modelinde üç mekanizma yer almaktadır. İlk kısım, çözünen moleküllerin sınır tabakası difüzyonu ya da adsorbentin dış yüzeyine çözelti içinden adsorbatların difüzyonu karıştırma oranına bağlıdır. İkinci kısım, partikül içi difüzyonu sınırlandırma oranında kademeli adsorpsiyon aşamasını tanımlar. Üçüncüsü ise son denge aşamasına dayanan bir mekanizmadır [95].

Bu modelde makro gözenek ve mikro gözeneklerde adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenir ve ilk aşamada makro daha sonra mikro gözenekler çözeltilerden uzaklaştırmak istenilen iyonu adsorplarlar [96].

Difüzyon mekanizması, yalancı 1. ve 2. derece denklemler tarafından net şekilde açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılmaktadır. Parçacık içi difüzyonun olabilirliği aşağıdaki eşitlik ile belirlenebilir:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (4.13)$$

Burada;

q_t : t zamanı süresince adsorplanan gaz miktarı (mg/g)

k_{id} : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g_{dk})

t : Temas süresi (dk) ve

C : Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabitidir.

Partikül içi difüzyon modelinde q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizilir ve eğim partikül içi difüzyon oran sabitini verir [96].

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi genellikle sabit basınçta gerçekleşmektedir. Bu nedenle sabit basınçta gerçekleşen adsorpsiyon işleminin kararlı olup olmadığını belirleyebilmek için Gibbs enerjisindeki değişim kullanılır. Termodinamik, 'thermo' yani sıcaklık ve 'dynamic' yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamına gelen bir sözcüktür. Termodinamik bir kimyasal ve fiziksel dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirleyerek reaksiyon şartlarına bağlılığını incelemektedir [97].

Reaksiyonun zamanla değişimi veya adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi ΔG° 'nin azalması veya artmasına göre reaksiyonun istemliliği belirlenmektedir [79].

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (4.14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_c \quad (4.15)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Ünlversal gaz sabiti (J/mol K)

Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek, (4.14) bağıntısı ile adsorpsiyon serbest enerji değişimi ve adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir [85].

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulabilmek için:

$$K_c = C_a/C_e \quad (4.16)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

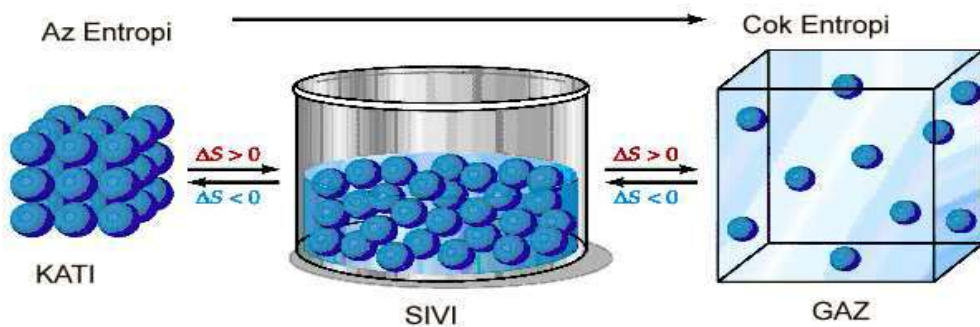
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Aşağıda verilen eşitlik kullanılarak ise $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası ΔS° hesaplanır.

$$\ln K_c = \left[\frac{(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ)}{RT} \right] \quad (4.17)$$

ΔH° değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir reaksiyonla gerçekleştiğini gösterir. ΔS° 'nin pozitif değer alması adsorpsiyonla birlikte çözelti-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [97].

Kimya ve termodinamik alanlarında sıklıkla bahsedilen entropi kavramını herhangi bir durumdaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak tanımlamak mümkündür. Termodinamikte mutlak entropiler belirlenemez; sadece entropi değişiklikleri incelenir ve Şekil 4.10.'da da görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi de azalmaktadır.



Şekil 4.10. Entropi kavramının şekil üzerinde gösterimi [91].

4.8. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon işlemi 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak, adsorplanacak moleküllerin adsorban etrafındaki film tabakasına doğru taşınımıdır. İkinci basamak ise, adsorban eğer gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu şeklindedir. Adsorpsiyon hızı, çözelti içine doğru hareket eden veya çözelti içine doğru yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır [97].

4.9. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon sırasında adsorpsiyona etki eden parametreler: adsorbatın çözünürlüğü, adsorbentin tanecik boyutu, pH, yüzey alanı, adsorbentin konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklığı ve konsantrasyonudur [97].

4.9.1. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon sırasında, adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biri adsorbat çözünürlüğüdür. Bir maddenin adsorplanan miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonu ile gerçekleşen çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu ilişki Lundelius kuralı olarak bilinir. Çözünürlük arttıkça adsorbat ve çözelti arasındaki etkileşim artmakta, adsorplanan miktar ise o kadar azalmaktadır [98].

4.9.2. Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorpsiyon hızı adsorbentin tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Yani parçacık boyutu küçüldükçe adsorplama hızı da artmaktadır. Aynı boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve oranı belirli bir boyut aralığındaki adsorbentin miktarı ile doğru orantılı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, küçük parçalar halinde olan adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür [99].

4.9.3. pH

Adsorpsiyon sırasında adsorpsiyonu etkileyen en önemli etken pH faktörüdür. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltide pH değeri adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak pH değeri azaldıkça, sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir [100].

4.9.4. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına spesifik yüzey alanı denir ve adsorbentin spesifik yüzey alanı adsorpsiyon yüzdesini de etkilemektedir. Belirli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli yapıda olması ile artış gösterir. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarında da artış gözlenir [79].

4.9.5. Temas süresi

Adsorpsiyonun hızına ve miktarına etki eden diğer önemli parametrelerden birisi de temas süresidir. Adsorpsiyon ile temas süresi birlikte ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplanan miktarda bir artış beklenmektedir. Bu süre ilerledikçe azalan yüzey nedeni ile yani adsorbat miktarında azalma gözlemlendiğinde adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. En üst değere yani doygunluk değerine ulaşılması ile birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeni ile artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı da zamanla düşmeye başlamaktadır. Gözenek boyutu büyük ya da fazla olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır [101].

4.9.6. Sıcaklık

Sıcaklık etkisi adsorpsiyonda önemli bir ölçüt olup, adsorpsiyon hızını ve miktarını etkilemektedir [100]. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde iki etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülü gözeneklerine doğru sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermiktir [102].

4.10. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, fiziksel (veya Van Der Waals adsorpsiyonu), kimyasal veya iyonik (değişim) şeklinde meydana gelir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Tablo 4.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikler [103].

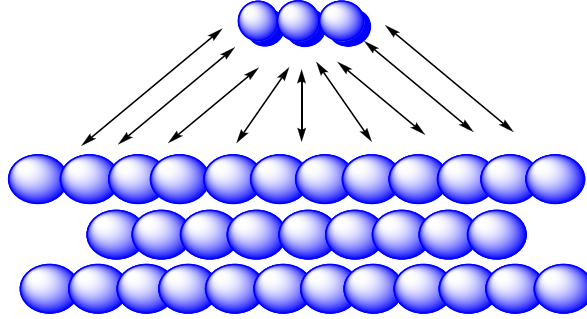
Özellikler	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon Isısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273K'de hızlı	273K'de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tek tabaka

4.10.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında uzun mesafeli fakat zayıf bağ olan Van der Waals çekim kuvvetleri söz konusudur. Bağ açısından polar veya polar olmayan yüzeylerde de adsorpsiyon meydana gelebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 kJ/mol), bağlar tersinir ve çabuk gerçekleşir [103].

Fiziksel adsorpsiyonda taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işleminin gerçekleşmesi ise diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile meydana gelir. Bu durum fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmak için temel fark

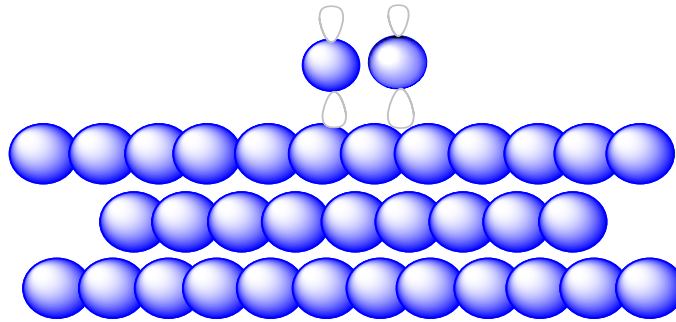
oluşturmaktadır [104]. Şekil 4.11.'de fiziksel adsorpsiyonun temsili gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van Der Waals etkileşimi)

4.10.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşim Van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunma kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşim ile gerçekleşiyorsa bu şekil adsorpsiyona kimyasal aktivasyon denir [104]. Şekil 4.12.'de kimyasal adsorpsiyonun temsili gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-Kimyasal bağlar)

Kimyasal aktivasyon, fiziksel adsorpsiyona göre kuvvetlidir ve açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha fazladır ve kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [104]. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi (10-50 kJ/mol) belirler ve

sıcaklıkla artar [104]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Tablo 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun karşılaştırılması [105].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Geri Dönüşüm Hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Waals)	Moleküller içinde (Kimyasal bağlar)
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik
Önem	Yoğunlaşma derecesinde Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Reaksiyon ısıları derecesinde Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alan tayini

4.10.3. Değişim adsorpsiyonu

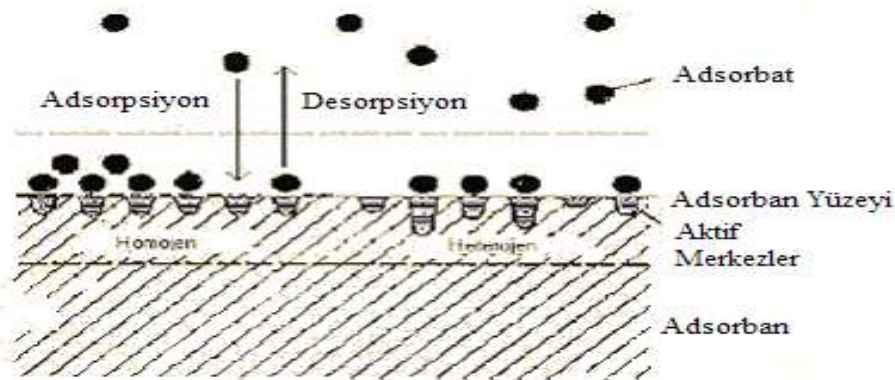
Değişim adsorpsiyonu, iyon değişimine dayanan bir adsorpsiyondur. İyonik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeyde yüklü bulunan bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması durumu olarak tanımlanabilir. Negatif yükle yüklenmiş adsorbent parçacıkları ile pozitif yükle yüklenmiş adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim, difüzyon sırasında oluşacak engelleri azaltır. Bu durum adsorpsiyon verimliliğinin de artmasını sağlayacaktır. Aynı konsantrasyona sahip potansiyel yüklü iyonik adsorbatlar için iyonun yükü ve moleküler büyüklüğü değişim adsorpsiyonu için oldukça belirleyici bir faktördür [106].

4.11. Desorpsiyon ve Geri Kazanım

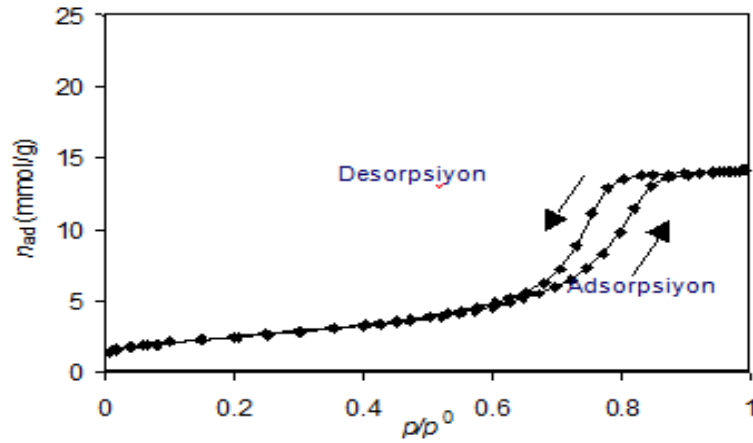
4.11.1. Desorpsiyon

Desorpsiyon, bir maddeyi veya bir maddenin emdiği, soğurduğu enerjiyi serbest bırakma halidir. Yani katı bir yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayı desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Gerçekte adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda meydana gelmektedir. Adsorban üzerinde adsorplanmış olan herhangi bir molekül, kendisine göre kıyaslandığında daha kuvvetli bir adsorplanan madde ile yer değiştirince desorplanmış olmaktadır [91].

Adsorbanın aktif merkez olarak adlandırılan yüzeyi üzerinde bulunan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif olan merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorban üzerinde adsorplanan bir madde, kendisine oranla daha şiddetli adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren bu madde karbon tarafından desorplanır yani serbest bırakılır. Bu durum daha fazla tercih edilen adsorplama türlerinin adsorpsiyonu sırasında devam etmiş olur [91]. Şekil 4.13.'te adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi [91].



Şekil 4.14. Adsorpsiyon ve desorpsiyon diyagram gösterimi [91].

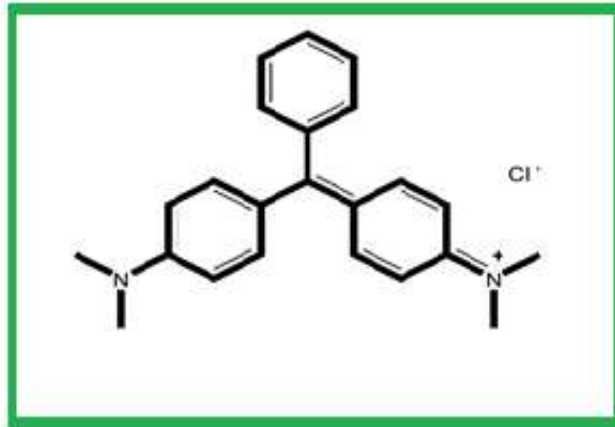
4.11.2. Geri kazanım

Adsorbent yüzeyine doğru moleküller adsorplanma gösterdikçe yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve böylelikle adsorbent, etkin adsorpsiyon özelliğini kaybetmiş olacaktır. Bu şekilde etkin adsorpsiyon özelliğini kaybetmiş adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine geri kazanım (rejenerasyon) denilmektedir. Bu amaçla genellikle kuvvetli asit veya baz çözeltileri tercih edilmektedir. Fakat, her bir adsorpsiyon süreci sonunda adsorban madde bir kapasite kaybına uğrar ve böylelikle adsorplama kapasitesini kaybeder. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik açıdan uygun olup olmama durumunu belirleyen faktörlerden birisi de adsorbanın rejenere olabilme derecesidir [107].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kimyasal aktivasyon işlemi sırasında ZnCl_2 (Merck) kullanılmıştır. Aktif karbona demir bağlama sırasında, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), NaOH (Merck) ve HCl (Merck) markaları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Deneylerde kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ ve molekül ağırlığı 364,91 g/mol olan malahit yeşili Merck (Almanya)'ten satın alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan deneysel çalışmada kullanılmıştır. Stok MY çözeltisi, 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden 25-300 mol/L başlangıç konsantrasyonuna sahip deneysel çözeltiler deiyonize su (elektriksel direnç: 18 MΩcm) ile hazırlanmıştır. Kullanılan malahit yeşili molekülünün açık formülü Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Malahit yeşili molekülünün açık formülü [1].

5.2. Hammadde ve Hazırlanması

Bu çalışmada aktif karbon eldesi için kestane kabukları (KK) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kestane kabukları Sakarya Bölgesi çevresinden toplanmıştır. Kestane kabuklarındaki kirlilikleri gidermek için kestane kabukları yıkanarak 24 saat boyunca 378K'de fırında kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar havan yardımı ile 4 mm'den daha ufak oluncaya kadar parçalanması sağlanarak elek yardımı ile toz halinde elde edilmiştir. Ufalanmış kabuklar hava temas etmeyen tanklarda depolanmıştır.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen aktif karbon numuneleri destile deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan temin edilerek yıkanmıştır. Malahit yeşili Merck marka kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların miktar analizleri Precisa XB 220A marka cihaz ile belirlenmiş olup bu analizlerin kimyasal maddelerle karışımı IKA-WERKE GmbH & Co.kG KS 501 digital marka magnetik karıştırıcı ile yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardaki aktif karbon üretimi aktivasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmiştir. Karbonizasyon işlemi Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deney numunelerinin analizi için numune tayinleri ISOLAB Laborgerate GmbH (Vaziabable Volume) ve Smart Accumax elektronik pipet ile ölçülüp süzme işlemleri mavi bantlı süzgeç kâğıdı (Macherey-Nagel) ile belirlenmiştir. Maddelerin kurutma işlemleri BLULAB marka etüv kullanılarak yapılmıştır.

Belirli bir noktaya odaklanılarak elde edilen maddelerin SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Toz formundaki numuneye iletkenlik sağlanması için önce altın kaplama yapılmıştır daha sonra ise taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50µm-200nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir.

EDS analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile görüntülenmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır.

FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenerek bu aralıkta meydana gelen fonksiyonel grupların yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Malahit yeşili miktarı Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihaz, pH ayarlaması Mettler TOLEDO Seven Compact marka cihaz ve üretilen numunelerin nitel yapı analizinde X-Ray difraktometre (Rigaku) markalı XRD cihaz ile belirlenmiştir. Numune 10°-80° 2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin BET yüzey alanı ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde MICROMERITIC markalı ASAP 2020 model cihazı ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile (Gemini Model 2380) N₂ adsorpsiyon verileri kullanılarak tespit edilmiştir. Demir miktarı ölçümü ICP-OES SPEKCTRO MARCOS marka cihazı ile belirlenmiştir.

Öğütme ve eleme işlemlerinin ardından, 150-425 µm parçacık boyut aralığındaki kestane dış kabuğu ve aktif karbonların içerdiği azot, hidrojen, kükürt ve karbon miktarlarının elementel analiz ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde LECO marka CHNS 932 model cihaz ile yapılmıştır. Oksijen içeriği ise aradaki farklardan hesaplanarak belirlenmiştir. Yakın miktardaki kül, nem ve uçucu maddelerin miktar analizleri ASTM D3173-74 standartlarına göre hesaplanmıştır.

5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması

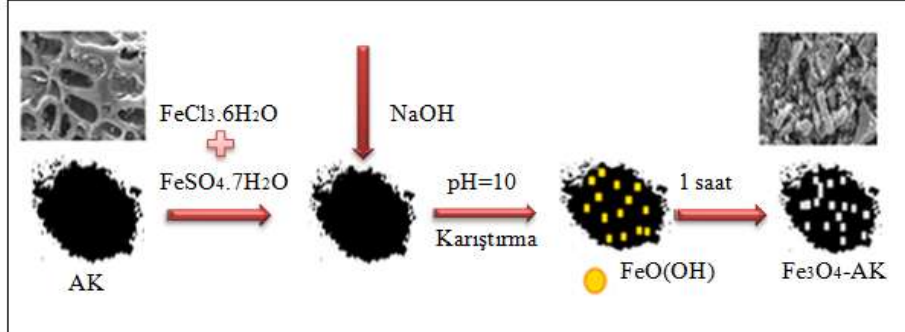
Bu çalışmada aktif karbonun hazırlanmasında kestane kabuğu kullanılmıştır ve aktivasyonu ZnCl₂ ile sağlanmıştır. Kullanılan kestane kabukları kurutulup öğütüldükten sonra hidroklorik asit çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemi için içerisinde 10 g öğütülmüş kestane kabuğu bulunan 500 mL'lik bir erlene farklı miktarlardaki hidroklorik asit çözeltisinden 100 mL ilave edilmiştir.

Deneysel hazırlık sırasında kestane kabukları ZnCl_2 ile 1/3 oranında karıştırılmıştır. Kestane kabukları kimyasal olarak aktifleştirilerek 700°C sıcaklıkta 1 saat süre boyunca nitrojen gazı akışı ($150 \text{ cm}^3/\text{dk}$) altında karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı istenilen maksimum sıcaklık değerine ulaştıktan sonra tekrardan aynı sıcaklıkta bekletilerek belirlenen bu süreden sonra sistem oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Ardından 10 g kestane kabuğu ve 30 g ZnCl_2 çözeltileri üzerine 250 mL ultra saf su eklenmiştir. Kestane kabukları ve asidin iyi bir şekilde temas edebilmesi için manyetik karıştırıcıda balık yardımıyla 70°C sıcaklıkta 2 saat karıştırılarak aktive edilip daha sonra süzme işlemi yapılmıştır. Süzülen örnekler 24 saat boyunca 100°C sıcaklığı geçmeden kurutulması sağlanmıştır. Kurutulan bu örnekler saf su yardımıyla iyice yıkanıp bir beher içerisinde 1M 100 mL HCl çözeltisi ile birlikte 30 dk boyunca ısıtılıp ve pH değeri 7 oluncaya kadar yıkama işlemlerine devam edilmiştir.

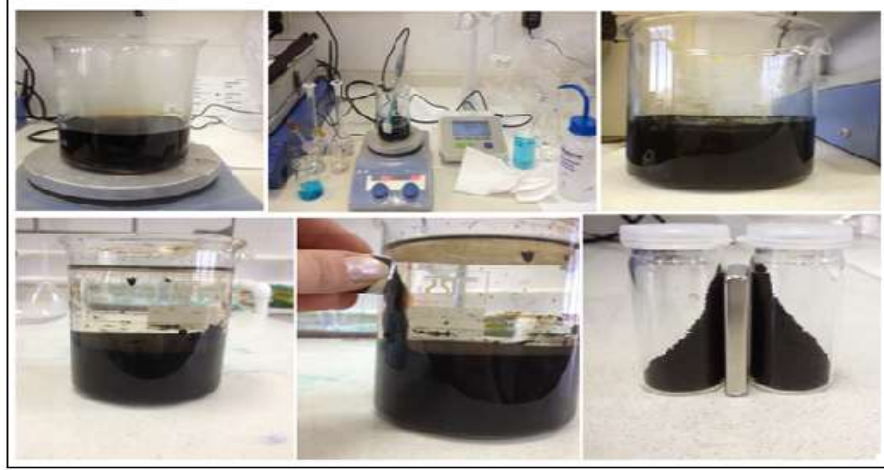
5.5. Aktif Karbon ile Fe_3O_4 -AK'nin Hazırlanması

Fe(III) klorür ve demir sülfat çözeltileri $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 2:1 oranında 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Manyetik kompozit malzemenin hazırlanması için öncelikle 400 mL lik bir beher içerisine 10 mL 2M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile 40 mL 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi birlikte eklenerek 70°C 'ye kadar ısıtıcıda ısıtılmıştır. Ardından bu karışımın içerisine 3,3 g aktif karbon tartılarak eklenmiştir ve kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Ardından bu çözeltiliye 30 dk boyunca ısı değeri 70°C 'ye geldiğinde 100 mL 5M NaOH çözeltisi hazırlanarak karışımın içerisine damlalık yardımı ile damla damla eklenerek demir oksitin çökmesi sağlanmıştır. Ağzı kapalı olarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. Hazırlanan kompozitin rengi değişirken oluşan siyah çökelti manyetik özellik gösterdiği çözeltinin bulunduğu behere neodyum mıknatıs yaklaştırıldığında tüm çökeltinin mıknatısa doğru yönelmesiyle tespit edilmiştir [23]. Manyetik özelliğin kazandırılmasıyla bu kompozit malzeme karışımdaki safsızlıkların giderilmesi için etanol+su (%50) su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç yardımı ile süzölmüştür. Elde edilen siyah renkli manyetik adsorban 80°C etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan manyetik kompozit ezilerek toz haline

getirilmiştir. Fe_3O_4 -AK sorbentinin sentez şeması ve hazırlanma aşaması sırasıyla Şekil 5.2. ve 5.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Fe_3O_4 -AK sorbenti sentezinin şematik gösterimi.



Şekil 5.3. Fe_3O_4 -AK sentezinin hazırlanma aşamasının görsel gösterimi.

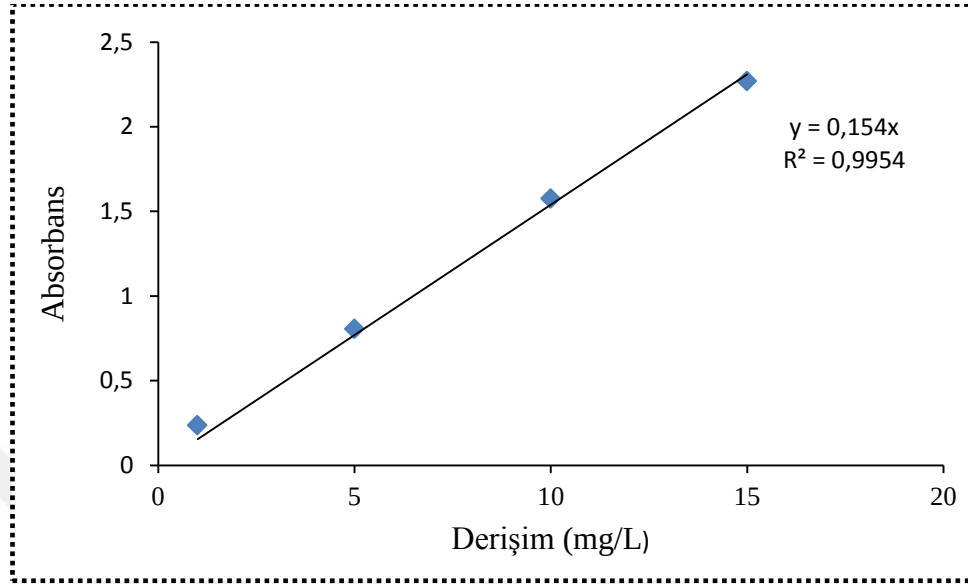
5.6. Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi

MY için UV-VIS spektrofotometrede 400-800 nm aralığında tarama yapılarak boyanın en yüksek verdiği dalga boyu $\lambda_{\text{maks.}} = 617 \text{ nm}$ olarak tespit edilmiştir.

5.7. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mg/L derişiminde hazırlanan çözelti deiyonize su ile seyreltilerek 1; 5; 10; 15 mg/L derişimindeki çözeltiler elde edilmiştir. Maksimum

dalga boylarında UV-VIS spektrofotometrede absorbansları ölçülmüş ve değerler grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği Şekil 5.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. MY boyası için kalibrasyon grafiği.

5.8. Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşili Adsorpsiyonu

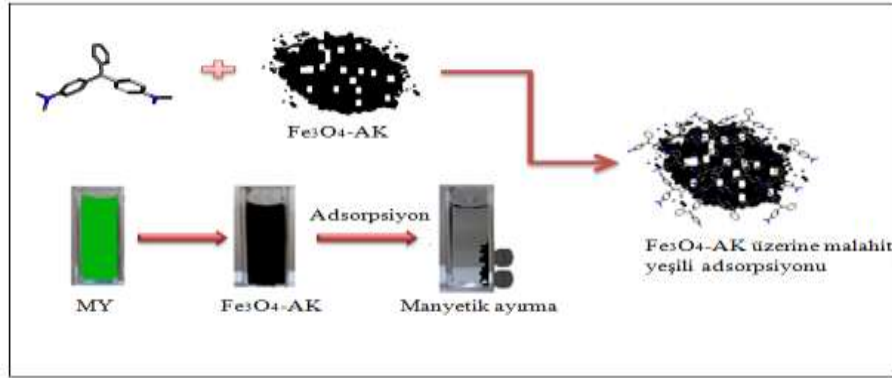
Bu çalışmada elde edilen sonuçların sulu çözeltiden malahit yeşili adsorplama özellikleri için 1000 ppm malahit yeşili stok çözeltisi hazırlanmıştır.

AK ve Fe₃O₄-AK sorbentlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için pH'ı (1-10), işlem süresi (5-180 dk), boyarmadde konsantrasyonu (25-300 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-0,5 g) ve işlem sıcaklığı (298-318K) parametrelerinin etkileri ayrı olarak incelenmiştir.

Denge, sıcaklık ve kinetik çalışmalarla 0,1 g adsorban tartılıp istenilen konsantrasyon oluşturularak 100 mL MY ile karıştırılmıştır. pH=6'ya ayarlanarak 60 dk'da çalkalayıcıda çalkalanarak mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu Ultraviolet marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 617 nm dalga boyunda ölçümler kaydedilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl kullanılarak ölçölmüştür. Belirlenen optimum şartlara göre adsorpsiyon durumları önceden belirlenen koşullarda

tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ise deiyonize su ve 1cm'lik quartz küvetler kullanılmıştır.

MY'nin Fe₃O₄-AK adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun şematik olarak gösterimi Şekil 5.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. MY'nin Fe₃O₄-AK adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun şematik olarak gösterimi.

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

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5.1)$$

$$Giderim(\%) = 100 \times \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (5.2)$$

q_e : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_o : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban ağırlığı (g)

5.9. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon işlemi adsorpsiyon işleminin tam tersidir. Yani adsorbent yüzeyine tutunmuş taneciklerin kendisine göre katı yüzeyde daha kuvvetli adsorplanabilecek başka bir madde ile yer değiştirerek katı fazdan sıvı faza veya gaz fazına doğru geçmesi durumudur [91].

Deneyde, desorpsiyon çalışmalarımız AK ve Fe₃O₄-AK adsorplayıcılarının yüzeyinde tutunmuş olan MY'ni geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için, su ile farklı asitlik değerliliğine sahip aseton, saf metanol, metanol+%1 asetik asit, metanol+%3 asetik asit ve metanol+%5 asetik asit çözücülerini ile birlikte desorbentlerle desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Desorpsiyon işlemi için yıkama işlemi yapılan katı kısım ile optimum çözelti pH'ında 100 mL 0,1 g MY çözeltileri 150 rpm çalkalama hızında 1 saat süre boyunca gerçekleşmiştir. Daha sonra katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılır ve ayrılan katı kısım birkaç kez saf su ile yıkanarak ve daha sonra önceden sıcaklığı 60°C'ye ayarlanmış olan etüvde 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda elde edilen değerlere göre desorpsiyon miktarı (%D) 5.3'te verilen denkleme göre belirlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün 7 kez tekrarlanmasında aynı işlemler devam ettirilmiştir.

$$Desorpsiyon(\%D) = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (5.3)$$

C_a : Adsorbe edilen miktar (mg/g)

C_d : Desorbe edilen miktar (mg/g)

UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Yapısal, Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları

Yapılan çalışmada düşük kül içeriği ve yüksek uçucu madde içeriği bulunan kestane kabuğu kullanılmıştır ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1.'de, elementel analiz sonuçları Tablo 6.2.'de gösterilmiştir.

Nem miktarı, ağırlık yüzdesi olarak eşitlik 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

g_1 : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

g_2 : Örneğin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı

Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak eşitlik (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (6.2)$$

g_1 : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı

g_2 : Kül ağırlığı

Uçucu madde miktarı, eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Uçucu\ Madde\ Miktarı = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 - M \quad (6.3)$$

g_1 : Örneğin ilk ağırlığı

g_2 : Örneğin ısıtıldıktan sonraki ağırlığı

M : Örneğin nem yüzdesi

Tablo 6.1. Aktif karbon ve kestane kabuğunun kimyasal analizi (600°C’de).

Kimyasal Analiz (%.w)	Kestane Kabuğu	AK	ASTM Test Standardı
Nem	4,18	2,77	D 2016
Uçucu Madde	67,42	17,66	
Sabit Karbon ^a	23,87	76,89	
Kül	4,53	2,68	D 1102

Tablo 6.2. Aktif karbon ve kestane kabuğunun elementel analizi (600°C’de).

Elementel Analiz (%.w)	Kestane Kabuğu	AK
Karbon	44,87	73,14
Hidrojen	5,71	1,87
Oksijen ^b	48,31	24,05
Nitrojen	1,11	0,94
Sülfür	-	-

^{a, b} farktan

AK adsorbentinin üretimi sırasında literatürde sabit karbon miktarı arttıkça nem ve uçucu madde miktarlarının azaldığı görülmektedir. Farklı biyokütlelerden elde edilen AK’lar için benzer sonuçlar literatürde bildirilmiştir [24, 66, 108].

Aktif karbon üretiminde en çok tercih edilen hammaddeler, düşük kül, yüksek sabit karbon ve uçucu madde içeriğine sahip hammaddelerdir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında uçucu madde içeriği %20, 4-67, 36, sabit karbon içeriği %17, 62-70, 70 ve kül içeriği %0,3-5,0 arasında bileşen bitkisel atıkların karbon üretiminde kullanıldığı görülmektedir [66, 109-111].

KK, AK ve Fe₃O₄-AK sorbentlerinin yapısal parametreleri Tablo 6.3.’te verilmektedir. Manyetit partiküllerin eklenmesinden sonra AK’nin yüzey ve mikro gözenek alanlarında önemli boyutta bir azalma meydana geldiğinde de boyarmadde kirleticilerinin adsorpsiyonu için yeterince yüksek yüzey alanına sahiptir. Ayrıca

AK'ye yüklenen manyetitler medyan ve ortalama gözenek genişliklerinde az da olsa bir artışa neden olmaktadır.

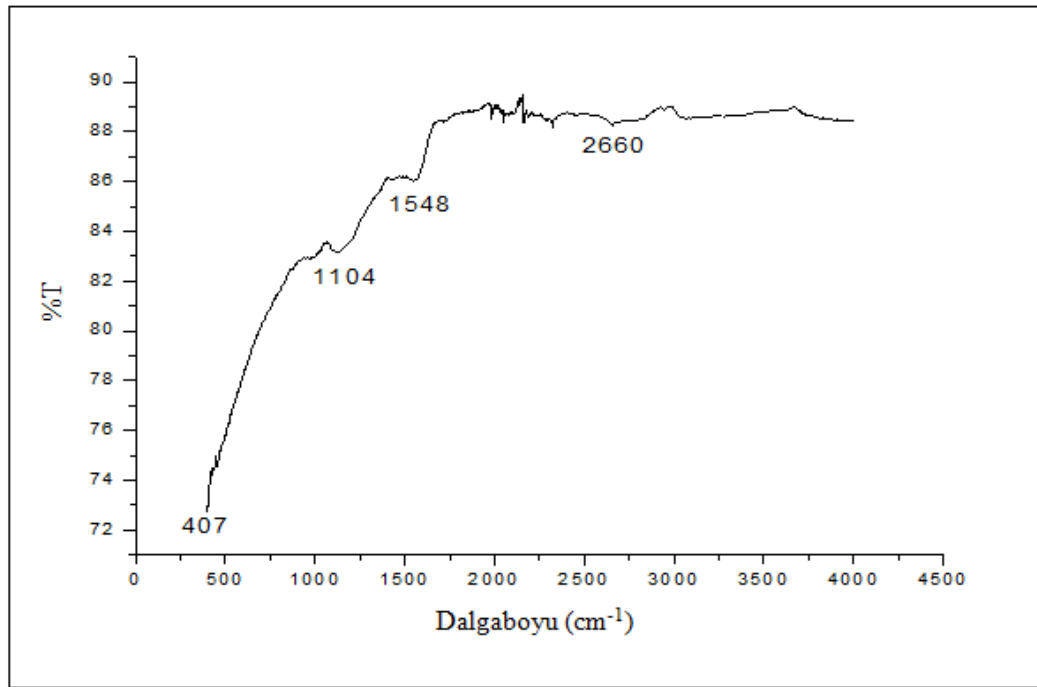
Tablo 6.3. KK, AK ve Fe₃O₄-AK adsorbentlerinin yapısal parametreleri.

Yapısal parametreler	KK	AK	Fe ₃ O ₄ -AK
BET yüzey alanı (S _{BET}) (m ² /g)	173,21	922,54	389,23
Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	236,83	1000,21	540,15
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	77,76	324,523	127,18
Medyan gözenek genişliği (nm)	2,12	2,341	2,56
BJH ortalama gözenek genişliği (4V/A) (nm)	3,62	4,31	4,62
t-plot dış yüzey alanı (m ² /g)	95,45	714,85	267,59

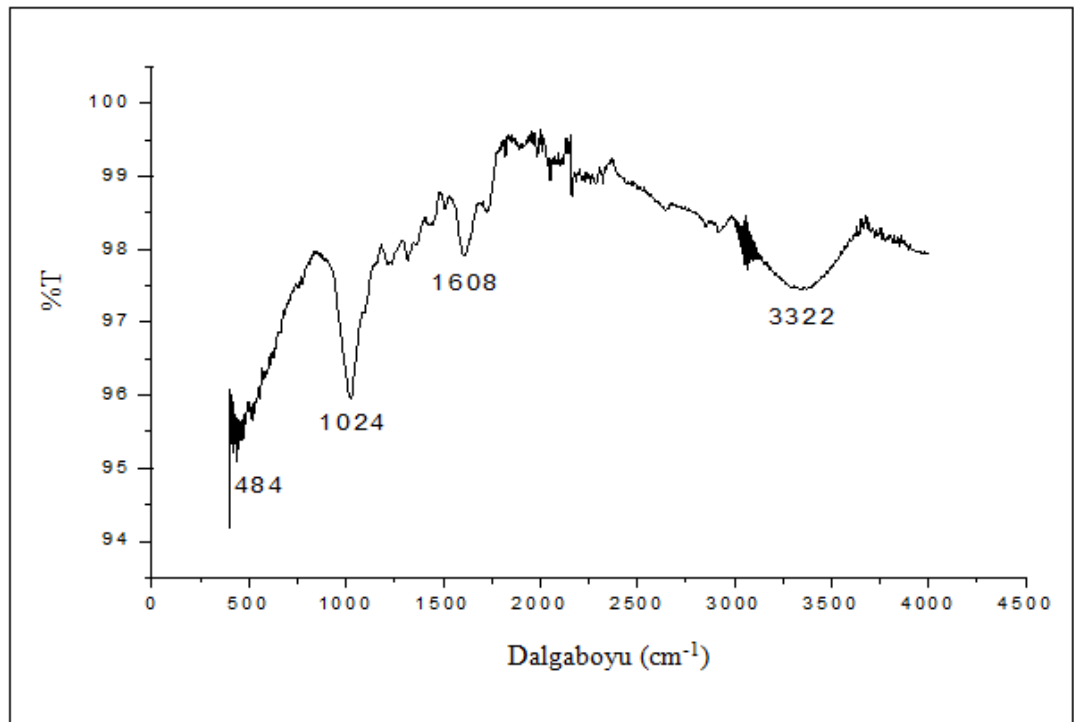
Aktif karbon kestane kabuklarından elde edildiğinde nem, uçucu madde ve kül miktarı azaldığı, sabit karbon miktarının ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda bizim çalışmamızda kestane kabuğu aktif karbon üretimi için uygun bir adsorban olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, düşük kül ve uçucu madde, meşe palamudu kabuğunun AK üretimi için uygunluğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar literatürde de görülebilir [109, 112].

6.2. FTIR Analizleri

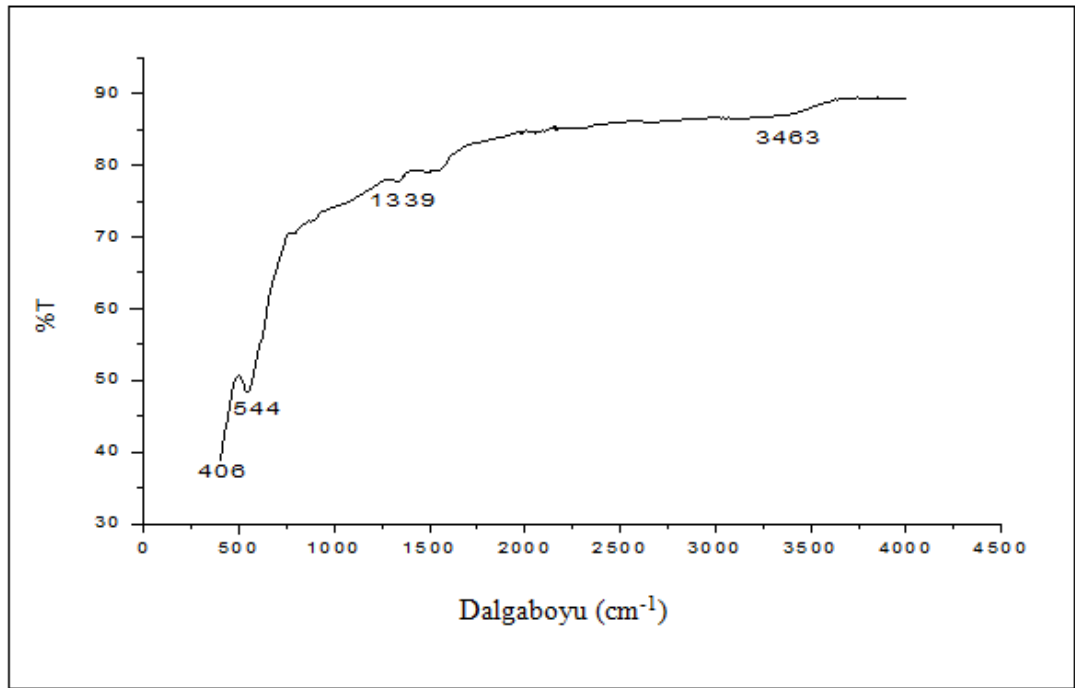
Kestane kabuğu ile kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların ve aktif karbona Fe₃O₄ bağlanması ve MY ile etkileştirilmesi ile oluşan karışımların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumu alınmıştır. FTIR analizi ile uygulanan farklı aktivasyon işlemlerinin yapısına neden olan yapısal değişimler incelenmiştir. Her bir numunenin FTIR spektrumları aşağıda Şekil 6.1.-6.4. arasında gösterilmiştir.



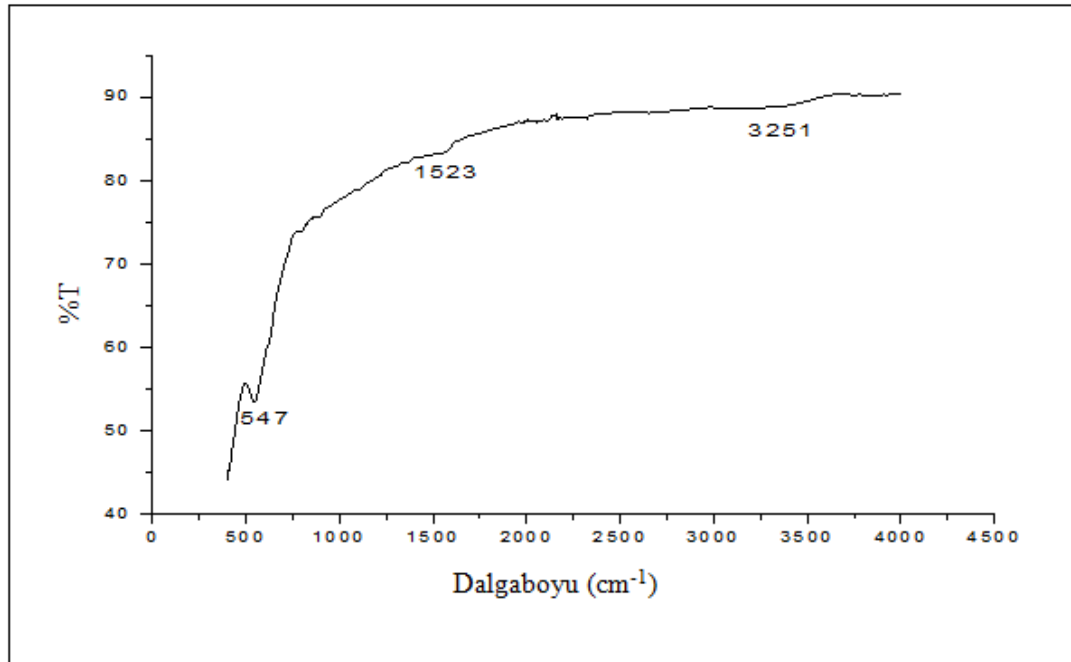
Şekil 6.1. Kestane kabuğu (KK)'nın FTIR spektrumu.



Şekil 6.2. Aktif karbon (AK)'nın FTIR spektrumu.



Şekil 6.3. Fe₃O₄-AK FTIR spektrumu.



Şekil 6.4. Fe₃O₄-AK-MY FTIR spektrumu.

Şekil 6.1., 6.2. ve 6.3.'te gösterildiği gibi KK, AK ve Fe₃O₄-AK sorbentlerinin FTIR spektrumları alınmış ve sonuçlar şekil 6.4.'te Fe₃O₄-AK-MY numunesi için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar incelendiğinde aktivasyon ve

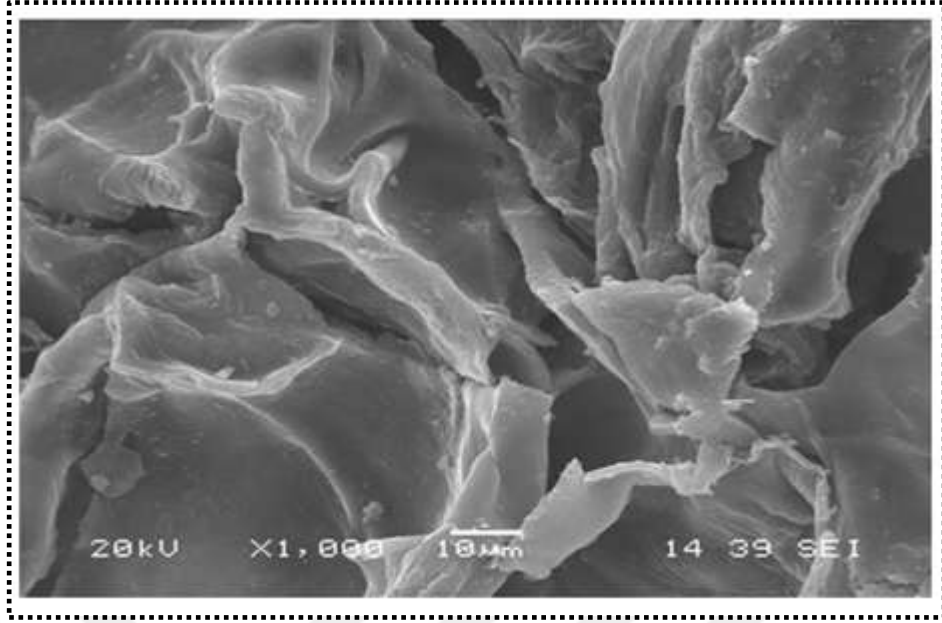
karbonizasyon etkileşimi sonucunda 3400 cm^{-1} civarında görülen O-H gerilme pikinde önemli oranda azalma olduğu gözlenmiştir. Bu değişimin nedeni karbonizasyon ile biokütle etkileşiminde öncelikle suyun uzaklaşmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Biokütlenin diğer temel piklerinde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Aktif karbon ve modifiye edilmiş aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları da adsorpsiyonda etkili olmaktadır. $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ de görülen adsorpsiyon bantları Fe-O titreşimine karşılık gelmektedir [113]. Bizim bu çalışmamızda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK-MY}$ örneklerinde 585 cm^{-1} civarında görülen bant Fe-O titreşim bandıdır. Yaklaşık 3500 cm^{-1} civarında görülen bant [OH] gruplarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [114]. Bu bant AK ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ 'lerde gözlenmemiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda ise -OH gerilimlerinin yok olduğu görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ spektrumunda 2900 cm^{-1} dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini gösterirken, 1600 cm^{-1} bölgesindeki pikler aromatik C=C gerilimlerinin bu bölgede absorpsiyon yaptığını belirtmektedir. Ayrıca $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilmelerine karşılık gelmektedir [114].

6.3. SEM Görüntüleri

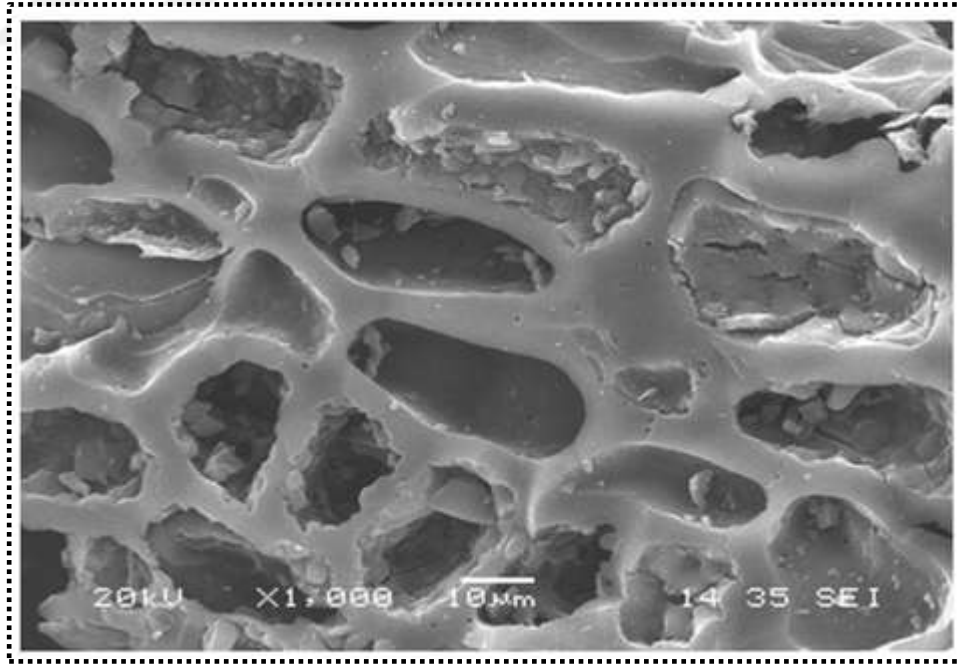
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile ham materyal, AK, MY adsorpsiyonu öncesinde $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ve MY adsorpsiyon sonrasında $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ taneciklerinin belli oranlarda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı açıkça görülebilmektedir. Yüzey morfolojisi, tanecik şekli ve tanecik boyutu SEM görüntülerine göre, elementel analiz hakkındaki bilgiler ise EDS'e göre belirlenmiştir. Kestane kabukları ve AK' nin (Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.) yüzey yapısı alınan SEM görüntülerinde gösterilmektedir.

Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.'da gösterilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafları incelendiğinde;



Şekil 6.5. Kestane kabuğu (KK)'na ait SEM görüntüleri (10 µm).

Kestane kabuğunun adsorpsiyonu öncesi $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ile görüntüsünde Şekil 6.5.'te açıkça görüldüğü gibi KK'nın yüzeyi gözenekli dokular içermektedir.

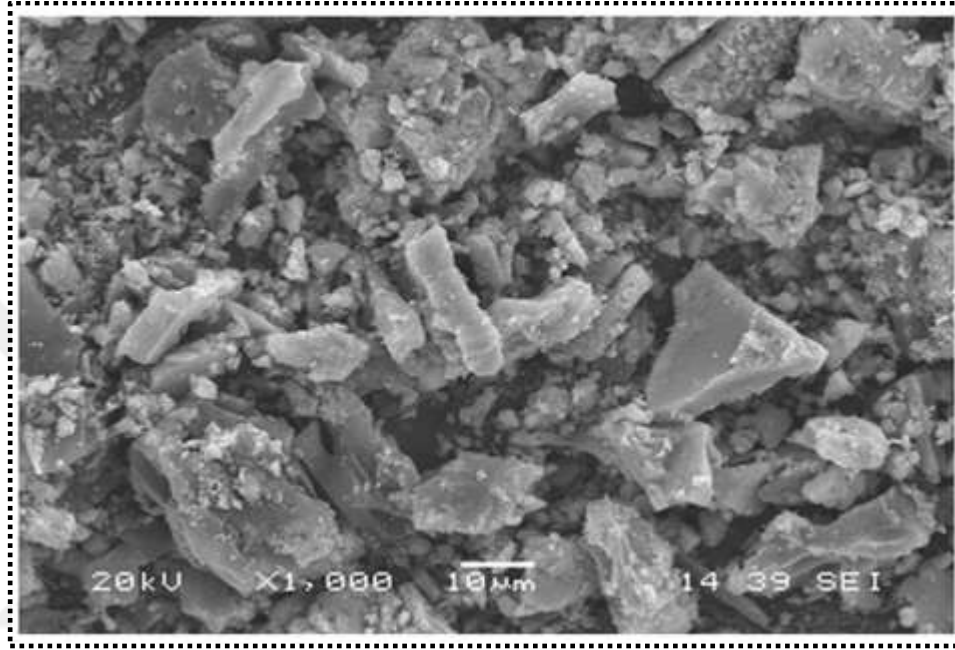


Şekil 6.6. Aktif karbon (AK)'na ait SEM görüntüleri (10 µm).

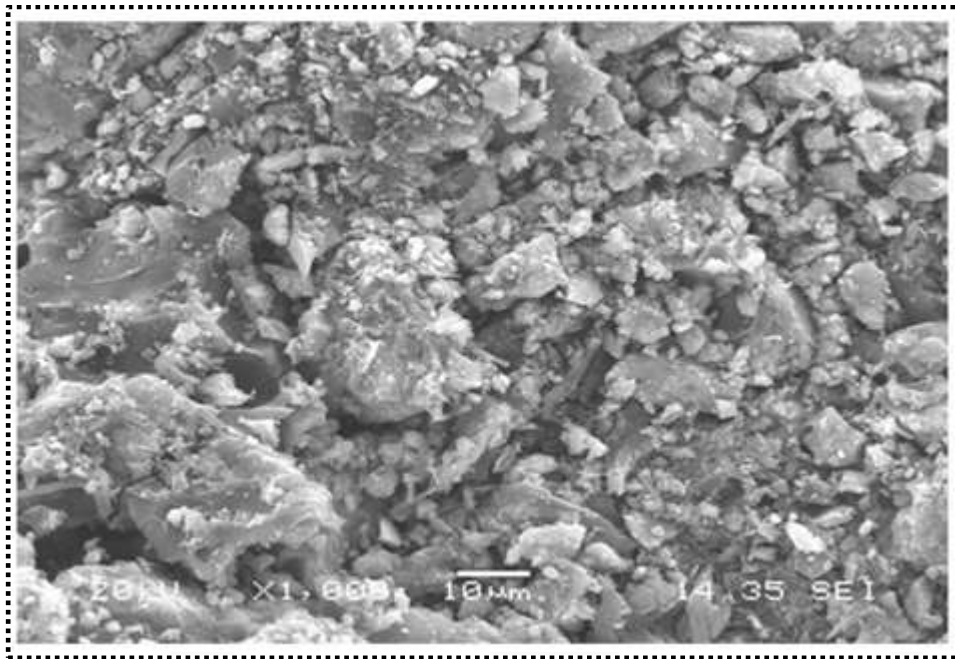
Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ile görüntüsünde ise gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözükmemektedir. Ayrıca aktif karbonun dış yüzeylerinin girintili-

çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu gör÷lmektedir. Aktif karbonun $ZnCl_2$ ile aktivasyonu sonucunda gözenek boyutu daha fazla açılmıştır.

Fe_3O_4 -AK nano taneciklerinin sentezi adsorpsiyon sonrası Şekil 6.7. ve Şekil 6.8. SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.



Şekil 6.7. Fe_3O_4 -AK'na SEM görüntüleri (10 μm).

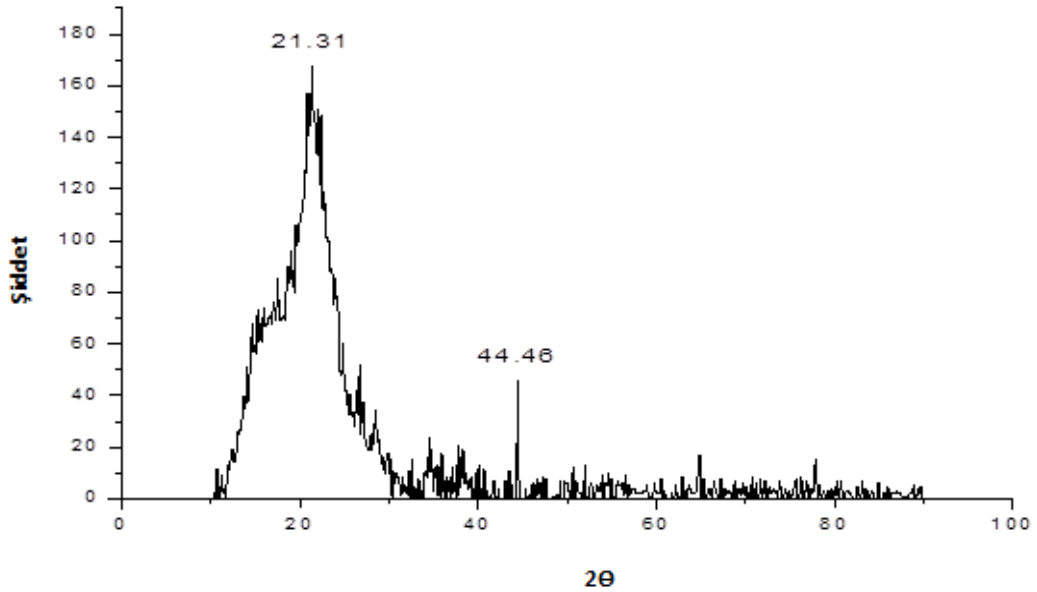


Şekil 6.8. Fe_3O_4 -AK-MY'ne ait SEM görüntüleri (10 μm).

Fe_3O_4 ile sonucunda parçacıkların gözenekler ile kısmen etkileşmesi ile birlikte Fe_3O_4 -AK'nin adsorpsiyon sonrası fotoğrafları incelendiğinde ise MY'nin Fe_3O_4 -AK'nin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu, yüzeyinin ise daha homojen bir görünüm kazandığı görülmektedir.

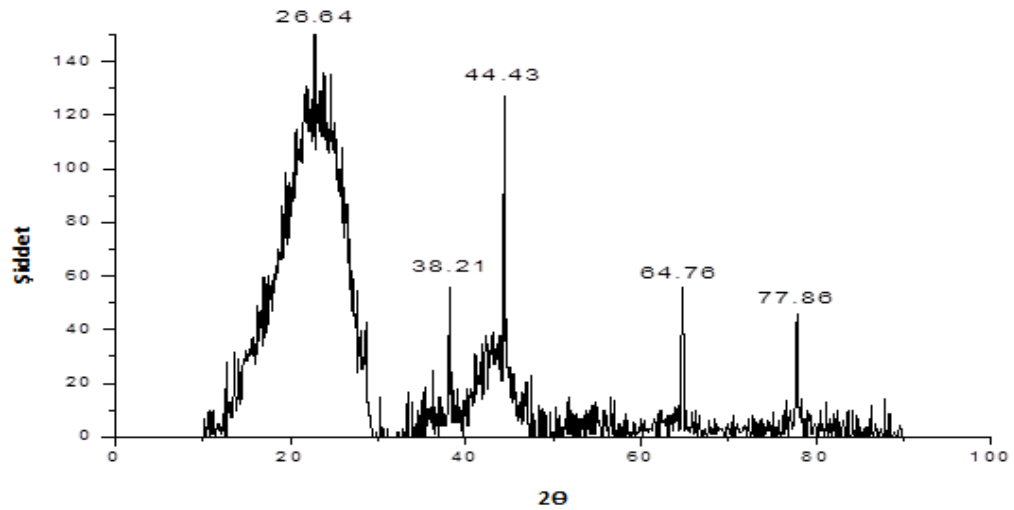
6.4. XRD Görüntüsü

AK, KK, ve elde edilen Fe_3O_4 -AK, Fe_3O_4 -AK-MY nanopartiküllerin XRD analizi Rigaku X-Ray difraktometre cihazı (adım aralığı $0,02^\circ 2\theta$, $2^\circ 2\theta/\text{min}$ artış hızı) ile analizlenmiştir. Kestane kabuğunun AK, Fe_3O_4 -AK, Fe_3O_4 -AK-MY örneklerinin XRD spekturumu ile yapılan analizi ve sonuçları aşağıda verilen Şekil 6.9. – 6.12. arasında gösterilmiştir.



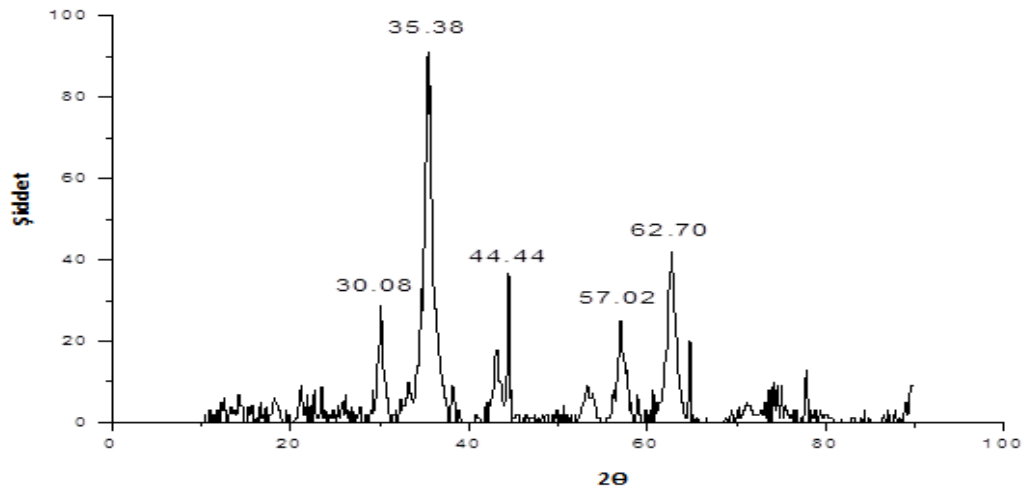
Şekil 6.9. KK'nın toz XRD spektrumu.

Şekil 6.9.'da gösterildiği üzere KK'nın 21.31° ve 44.46° zayıf difraksiyon pikleri verdiği görülmektedir. Görülen bu pikler KK'nın amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.10. AK'nin toz XRD spektrumu.

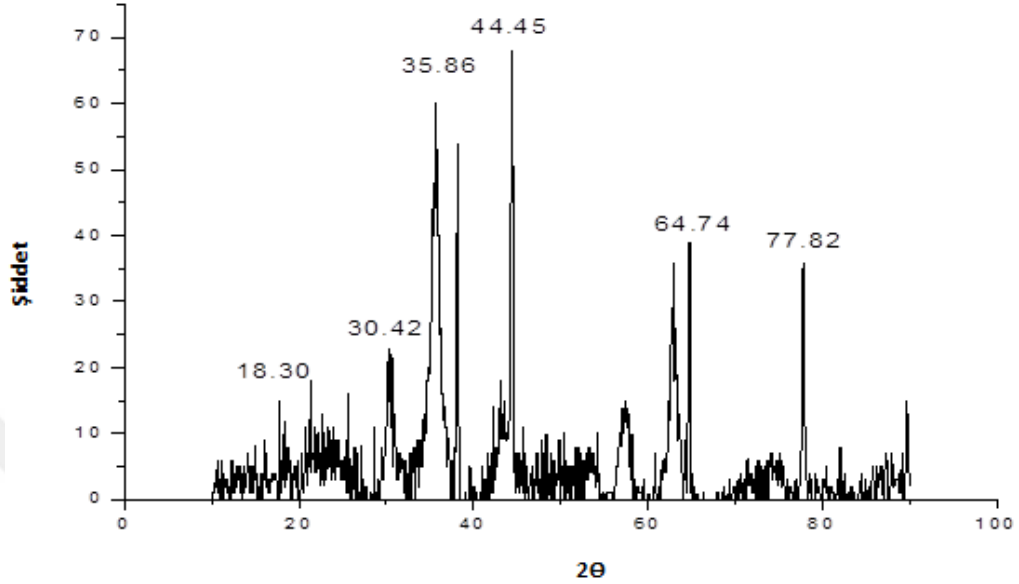
Şekil 6.10.'da AK'nin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ 'nın karakteristik yansıma pikleri görülmektedir. Görülen bu pikler aktif karbonunda kestane kabuğunda görüldüğü gibi amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.11. Fe_3O_4 -AK'nin toz XRD spektrumu.

Şekil 6.11.'de Fe_3O_4 -AK nano kompozitlerin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma 2θ pikleri 30.08° , 35.38° , 44.44° , 57.02° ve 62.70° 'de görülmektedir. İndeks değerleri ise sırası ile (220), (311), (400), (551) ve (440)

kristal yapılarına karşılık gelen pikler görülmektedir. Bu pikler ise standart magnetik piklerini göstermektedir.

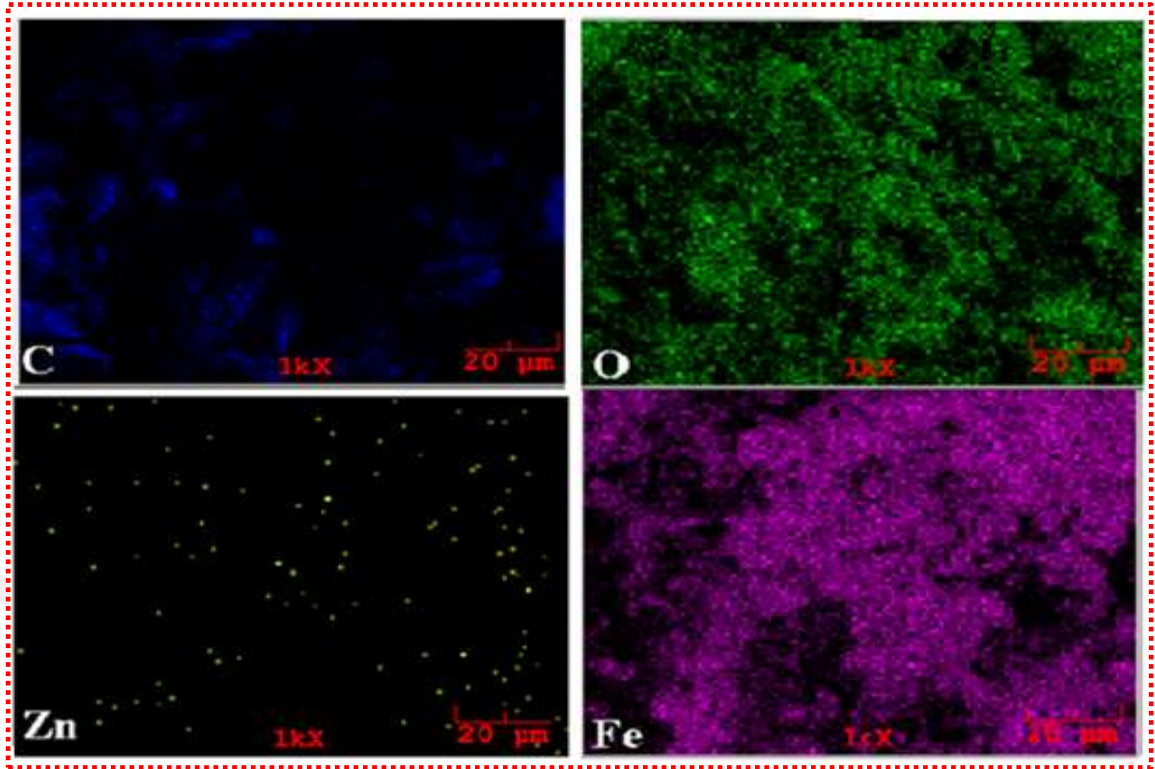


Şekil 6.12. Fe_3O_4 -AK-MY'nin toz XRD spektrumu.

Şekil 6.12.'de gösterilen Fe_3O_4 -AK nano kompozitlerin MY ile toz XRD spektrumu incelendiğinde karakteristik yansıma 2θ pikleri şekilde verilmiştir. MY ile aktivasyonu sonucunda gözlemlenen bu pikler amorf yapıya sahip olduğunu bize göstermektedir.

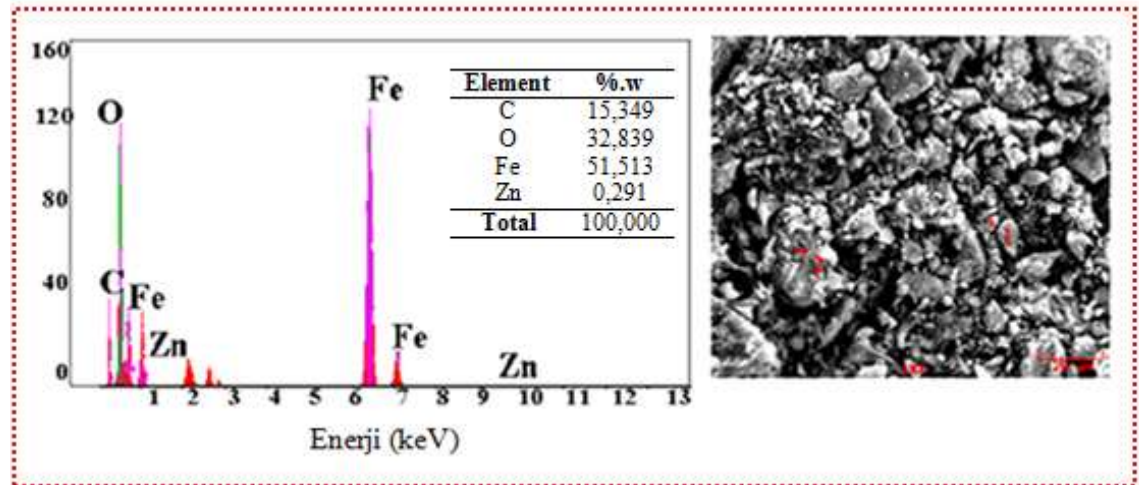
6.5. SEM/EDS Görüntüleri

Fe_3O_4 -AK sorbentinin element yapısı hakkında bilgi elde etmek için SEM görüntüsünden EDS analizi yapılmıştır. Aktif karbon ile Fe_3O_4 -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüsü Şekil 6.13.'te gösterilmiştir.



Şekil 6.13. Fe_3O_4 -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.

Şekil 6.14.'te verilen EDS grafiğinde gösterildiği gibi, Fe_3O_4 -AK sorbentinin yüzeyi esas olarak AK ve Fe_3O_4 sorbentinden türetilen Fe, C ve O elementlerinden oluşmaktadır ve eser miktarda Zn elementi bulunmaktadır.



Şekil 6.14. Fe_3O_4 EDS analizi sonuçları.

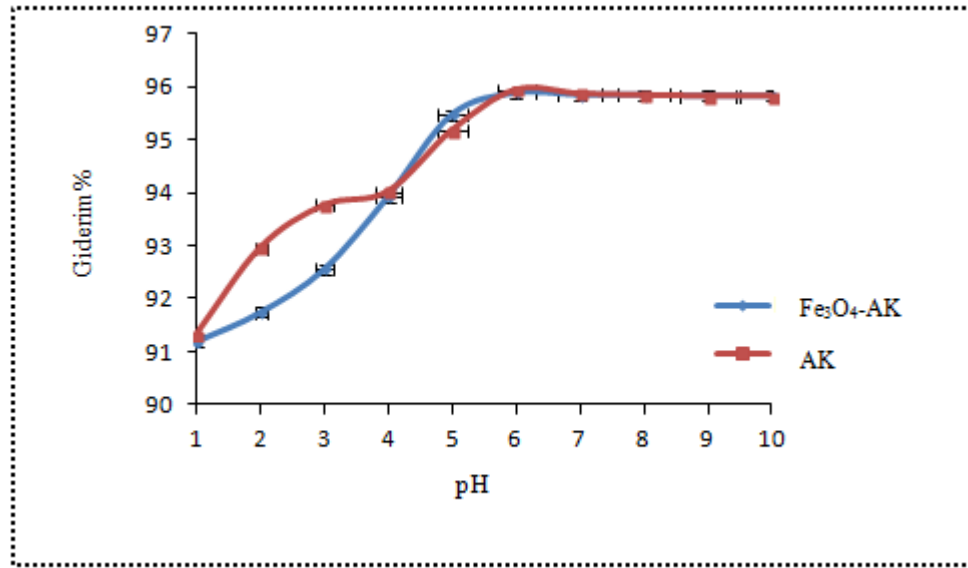
Şekil 6.14.'te de gösterildiği gibi partiküllerin EDS analizleri incelendiğinde % ağırlıkça oranı en yüksek olan Fe bulunmuştur ve bunun kaynağı olarak Fe_3O_4 tespit edilmiştir. C ve O elementi KK ve AK'den meydana gelmektedir Zn elementi ise manyetizasyondan önce AK'nin ZnCl_2 aktivasyonu nedeni ile oluşmuştur. Ayrıca Fe_3O_4 partikülleri ile ilgili Fe ve O elementleri manyetit sorbentinin yüzeyi boyunca homojen bir şekilde dağıtılmıştır.

6.6. pH ve Adsorbent Miktarının AK Ve Fe_3O_4 'te MY Giderim Verimine Etkisi

Sulu çözeltilerin pH değeri sadece adsorbantların iyonlaşma derecesini ve aynı zamanda adsorbanların yüzey değerlerini de etkiler [23]. Bu nedenle pH etkisinin (%) AK ve Fe_3O_4 -AK sorbentleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla MY çözeltilerinin magnetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, 1,0 ile 10,0 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde, 100 mg.L^{-1} konsantrasyonunda, 298K'de MY çözeltileri hazırlanmıştır. MY adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisine ait elde edilen veriler ve adsorpsiyonun başlangıç pH'ı ile giderim verimindeki değişimi gösteren değerler Şekil 6.15.'te ve 298K pH'ın MY giderimi etkisine ait veriler Tablo 6.4.'te gösterilmektedir.

Tablo 6.4. 298K'de pH'ın MY giderimi etkisine ait elde edilen veriler.

pH	AK			Fe_3O_4 -AK		
	Absorbans	Ce	q _e	Absorbans	Ce	q _e
1	1,352	8,6778	91,3222	1,373	8,8126	91,1874
2	1,097	7,0411	92,9590	0,858	8,2606	91,7394
3	0,972	6,2388	93,7612	0,580	7,4454	92,5546
4	1,864	5,9820	94,0180	1,893	6,0751	93,9249
5	0,752	4,8267	95,1733	0,706	4,5315	95,4685
6	1,265	4,0597	95,9403	1,284	4,1207	95,8793
7	0,644	4,1335	95,8665	0,648	4,1592	95,8408
8	0,644	4,1592	95,8408	0,648	4,1592	95,8408
9	0,644	4,1784	95,8216	0,651	4,1784	95,8216
10	0,644	4,1784	95,8216	0,651	4,1784	95,8216



Şekil 6.15. pH'in MY giderimi verimine etkisi (MY konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).

Şekil 6.15.'te görüldüğü gibi MY'nin giderim verimi çözelti pH'ının artması ile birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. pH 6'dan sonra hafif bir azalma meydana gelmekte ve pH 7 ve sonrasında ise adsorpsiyon neredeyse sabitlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak ortamdaki OH iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. pH 6'nın üzerinde olduğunda giderim yüzdesinde bir azalma meydana gelmektedir, bunun nedeni olarak bazik pH ortamında ortamdaki fazla OH iyonunun katyonik yapıdaki boyarmadde ile kompleks oluşturup adsorpsiyonu azalttığı düşünülmektedir. MY konsantrasyonunda $pH \geq 6$ olduğu durumlardaki MY adsorpsiyonu, asidik pH ortamındaki adsorpsiyonlardan daha yüksektir. pH değeri 7 olduğunda asidik ve bazik pH aralığındaki giderim verimi her iki sorbentle karşılaştırıldığında %96 olarak gözlemlenmişti ve bu nedenle optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir.

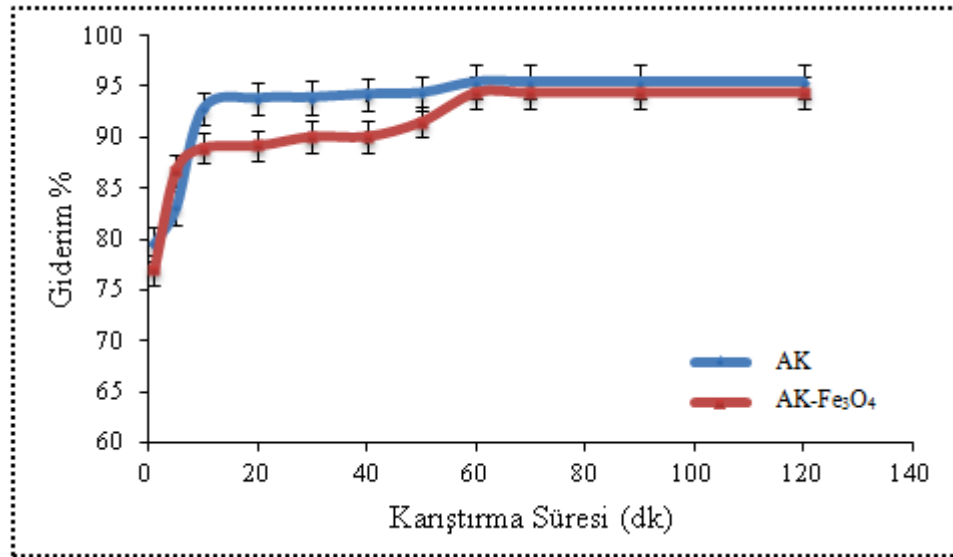
6.7. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Deney verilerinden elde edilen sonuçlara göre, kullanılan adsorbanın doğası, adsorbanın değişebilen sorpsiyon merkezleri ve tutulan maddenin özelliğinin adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi üzerine etkisinin büyük olduğunu göstermiştir. Zamanın artışı ile önce adsorpsiyon değeri artmış ve belli bir süre sonrasında ise

dengeye erişilerek boyarmadde tutma hızı sabit kalmıştır. Şekil 6.16'da karıştırma süresindeki değişimin üzerinde (%) giderim verimi gösterilmektedir. Kinetik deneylerin başlangıcı için konsantrasyonun dengeye gelmesi için geçen süre belirlenmiş ve MY için elde edilen sonuçlar Şekil 6.16.'da ve 298K'de karıştırma süresinin MY adsorpsiyonu üzerine etki eden denklem parametreleri Tablo 6.5.'te gösterilmektedir.

Tablo 6.5. Karıştırma süresinin 298K'de MY adsorpsiyonunun üzerindeki etkisine ait denklem verileri.

AK						AK- Fe				
Zaman (dk)	Co	Abs	Ct	qt	%	Zaman (dk)	Co	Abs	Ce	%
1	100	2,3	20,4809	79,5192	79,5192	1	100	1,293	23,0276	76,9724
5	100	1,9	16,9190	83,0810	83,0810	5	100	0,991	13,2369	86,7631
10	100	0,805	7,1683	92,8317	92,8317	10	100	0,826	11,0330	88,9671
20	100	0,694	6,1799	93,8201	93,8201	20	100	0,608	10,8281	89,1719
30	100	0,685	6,0998	93,9003	93,9003	30	100	0,743	9,9243	90,0757
40	100	0,649	5,7792	94,2208	94,2208	40	100	0,743	9,9243	90,0757
50	100	0,634	5,6460	94,3544	94,3544	50	100	0,636	8,4951	91,5050
60	100	0,514	4,5770	95,4230	95,4230	60	100	0,420	5,6100	94,3900
70	100	0,514	4,5770	95,4230	95,4230	70	100	0,420	5,6100	94,3900
90	100	0,514	4,5770	95,4230	95,4230	90	100	0,420	5,6100	94,3900
120	100	0,514	4,5770	95,4230	95,4230	120	100	0,420	5,6100	94,3900



Şekil 6.16. Karıştırma süresinin MY adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 6, MY konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).

Yukarıdaki şekilden görüleceği gibi adsorpsiyon verimi (%), her iki sorbent için karıştırma süresinin artmasıyla birlikte 10 dakikaya kadar lineer bir artış göstermekte sonrasında ise sabit kalmaktadır. Denge süresinden sonra her iki madde için de %90'ın üzerinde bir verim elde edilmiştir ve 60 dakika sonunda denge durumuna ulaşılmıştır. Bu nedenle bir sonraki çalışma için optimum zaman ve denge adsorpsiyonunun kinetik modellenmesi olarak tanımlanmıştır. Kesin sonucun belirlenebilmesi için 120 dakika boyunca denge devam etmiştir. Sonuç olarak karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

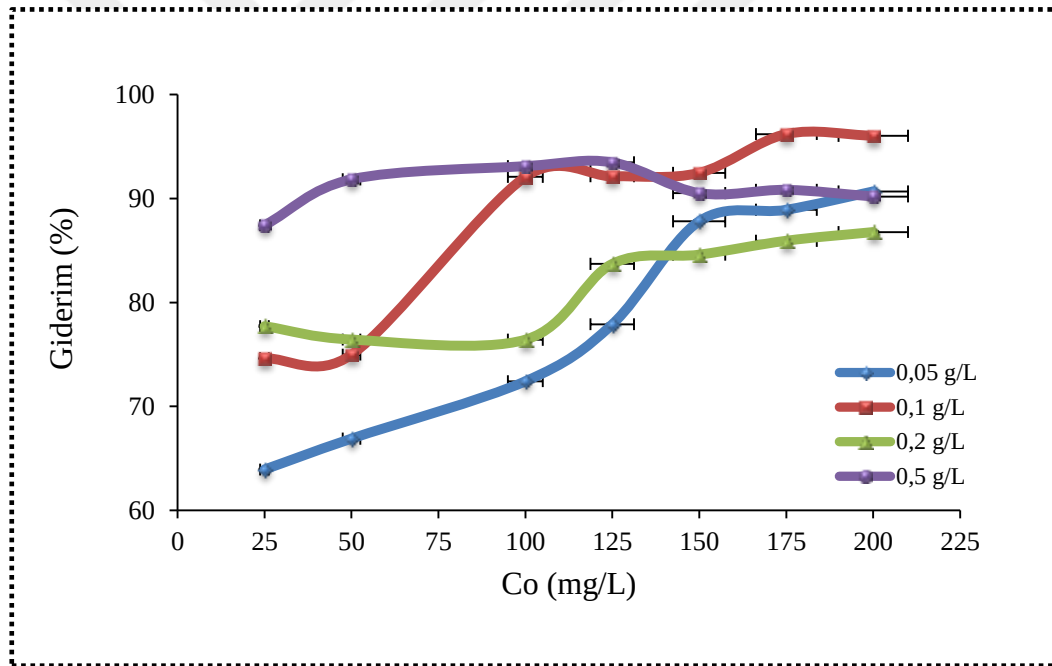
6.8. Başlangıç MY Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki giderimi incelemek için pH: 7, sıcaklık 298K ve adsorban miktarı 0,05-0,5 g/100 mL 25 mgL⁻¹'den 200 mgL⁻¹'e artmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, boyarmadde adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 6.17.'de başlangıçtaki boyarmadde konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi ve Tablo 6.6.'da 298K'de giderim verimi üzerindeki MY başlangıç konsantrasyonuna ait denklem parametreleri gösterilmektedir.

Boyarmadde adsorpsiyonunda adsorban miktarını belirlemek için 0,05-0,5 g.L⁻¹ adsorban derişimleri arasında çalışılmıştır. Optimum pH değerlerine ayarlanan adsorbat çözeltilerine farklı miktarlarda adsorban ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlem sonrasında santrifüj işlemi yapılarak katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda UV-Vis spektroskopik yöntemle boyar madde tayini yapılmıştır.

Tablo 6.6. 298K’de giderim verimi üzerindeki MY başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri.

0,05 g			0,1 g		0,2 g		0,5 g	
Co	Ce	%	Ce	%	Ce	%	Ce	%
25	9,0195	63,92208	6,3442	74,6239	5,5714	77,7143	3,1429	87,4286
50	16,5520	66,89610	12,5130	74,9740	11,7858	76,4286	4,0779	91,8442
100	27,5844	72,41558	7,91558	92,0844	23,5844	76,4156	6,8831	93,1169
125	27,6234	77,90130	9,8312	92,1351	20,3636	83,7091	8,1558	93,4753
150	18,2792	87,81385	11,2922	92,4719	23,1040	84,5974	14,2208	90,5195
175	19,403	88,91280	6,6429	96,2041	24,6104	85,9369	16,0390	90,8349
200	18,6364	90,68182	7,9156	96,0422	26,4546	86,7727	19,6104	90,1948



Şekil 6.17. Giderim verimi üzerindeki MY başlangıç konsantrasyonu etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,05-0,5 g/100 mL).

Eğrilerden gözlemlendiği gibi boyarmaddenin giderim yüzdesi konsantrasyon ve miktar arttıkça artmaktadır. Burada gözlemlenen duruma göre buradaki boyarmadde giderimine ait adsorpsiyon miktarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

6.9. Adsorpsiyon İzotermeleri

0,1 g adsorban ve 100 mL farklı başlangıç derişimleri kullanılarak yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilir. Yoğun şartlar altında incelenen adsorbent birim başına MY miktarları arasındaki ilişkiyi göstermek için denge verileri bilinen Langmuir ve Freundlich izoterm modeli kullanılarak modellenmiştir. Elde edilen bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin ortaya konulması gerekmektedir [107]. Denklem (6.4) ve (6.5)'te verilen eşitlik ve eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış, sonrasında eğrinin eğim değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitliklerde; q_e , adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g); C_e , dengedeki madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri denklem (6.4) ve denklem (6.5)' te gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \frac{1}{q_m} \quad (6.4)$$

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulabilmek için R_L (dağılma) sabiti (6.2) numaralı denklem kullanılarak hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunu göstermektedir.

$$RL = \frac{1}{1+b C_0} \quad (6.5)$$

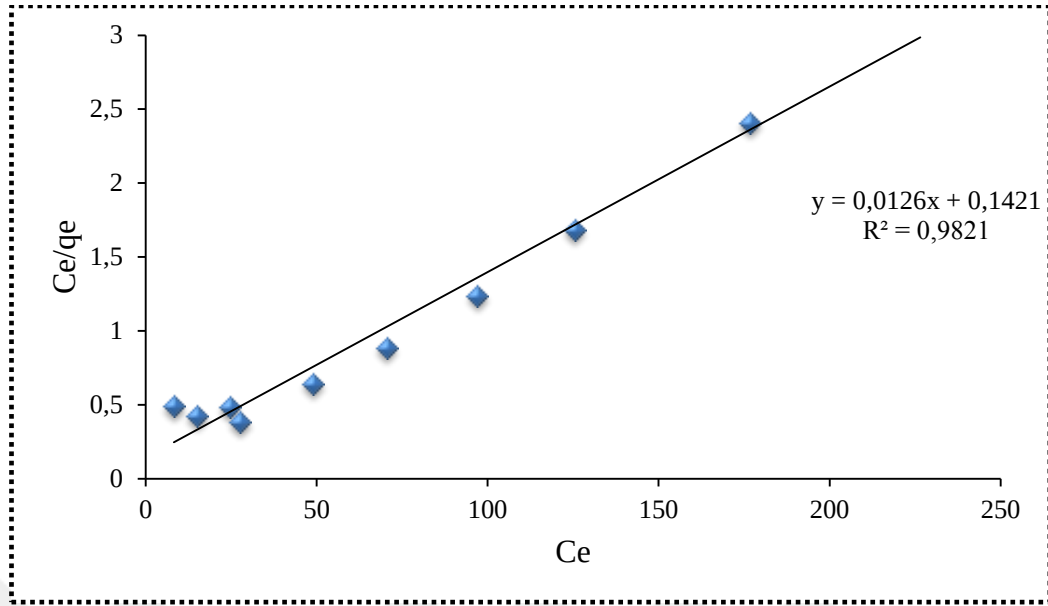
Bu denklemlerde q_e (mg/g) adsorbe edilen boyar madde miktarını belirlemektedir. C_e (mg/L) dengedeki boyar madde konsantrasyonudur. q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. K_L Langmuir konsantrasyonu, K_f (L/g) ve $1/n$ model parametreleridir.

Dengeye erişildiğindeki durumda adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önemlidir. Bu amaçla farklı çalışmalarda elde edilen verilerden de yararlanılarak, adsorpsiyonun ne şekilde değişiklik gösterdiği farklı adsorpsiyon izotermi yardımıyla (Langmuir ve Freundlich izotermi) incelenmiştir. Eşit miktardaki numuneler 617 nm’de UV görünür spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

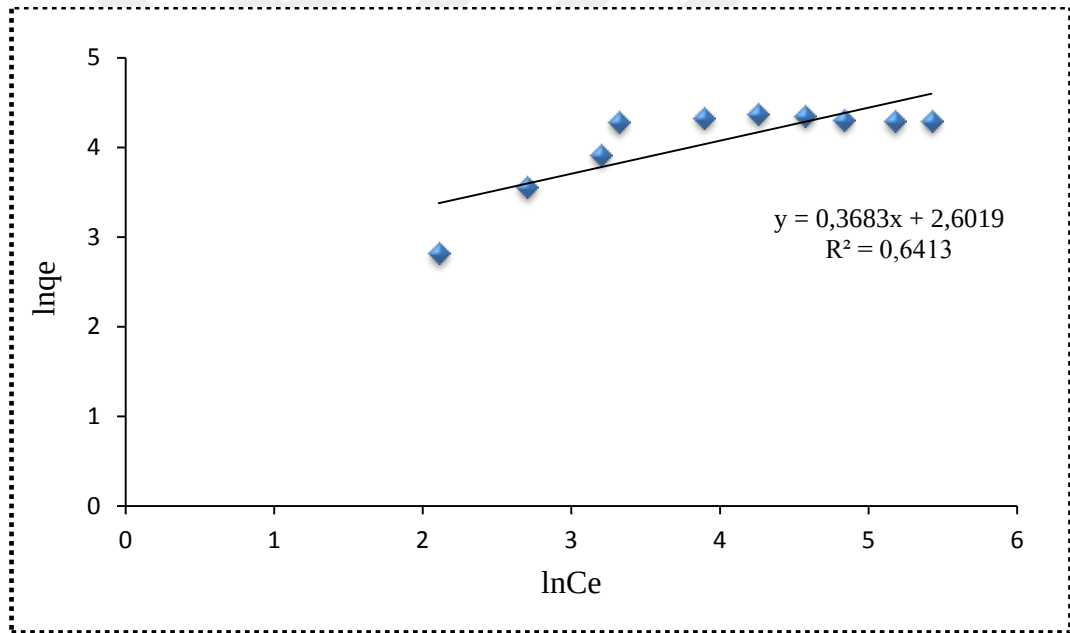
Tablo 6.7.’de 298K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 298K için Şekil 6.18.’de Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.19’da ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.7. 298K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.

Başlangıç MY (mgL ⁻¹)	Absorbans	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	logC _e	logq _e
25	0,231	8,2280	16,7720	0,4906	2,1075	2,8197
50	0,418	14,8887	35,1113	0,4240	2,7006	3,5585
75	0,686	24,4345	50,5654	0,4832	3,1960	3,9233
100	0,774	27,5690	72,4310	0,3806	3,3167	4,2826
125	0,686	48,8691	76,1310	0,6419	3,8891	4,3325
150	0,988	70,3829	79,6171	0,8840	4,2540	4,3772
175	0,680	96,8833	78,1167	1,2402	4,5735	4,3582
200	0,880	125,3785	74,6216	1,6802	4,8313	4,3124
250	1,240	176,6696	73,3303	2,4092	5,1742	4,2950
300	1,060	226,5361	73,4639	3,0836	5,4229	4,2968



Şekil 6.18. AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K’de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.

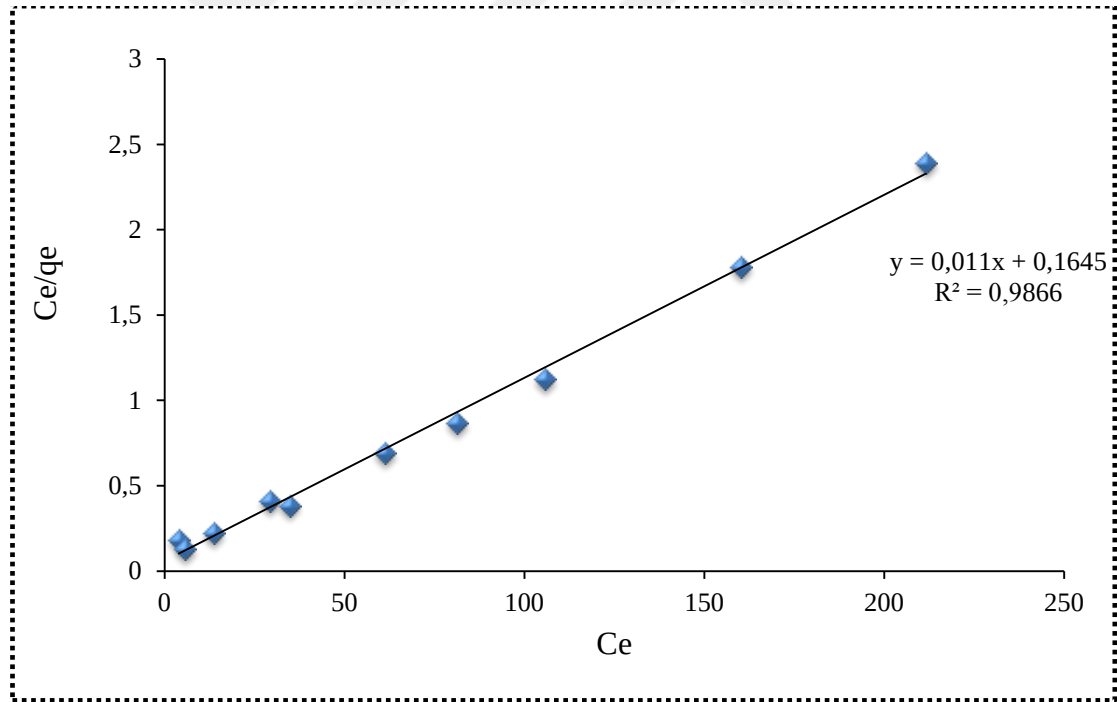


Şekil 6.19. AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K’de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.

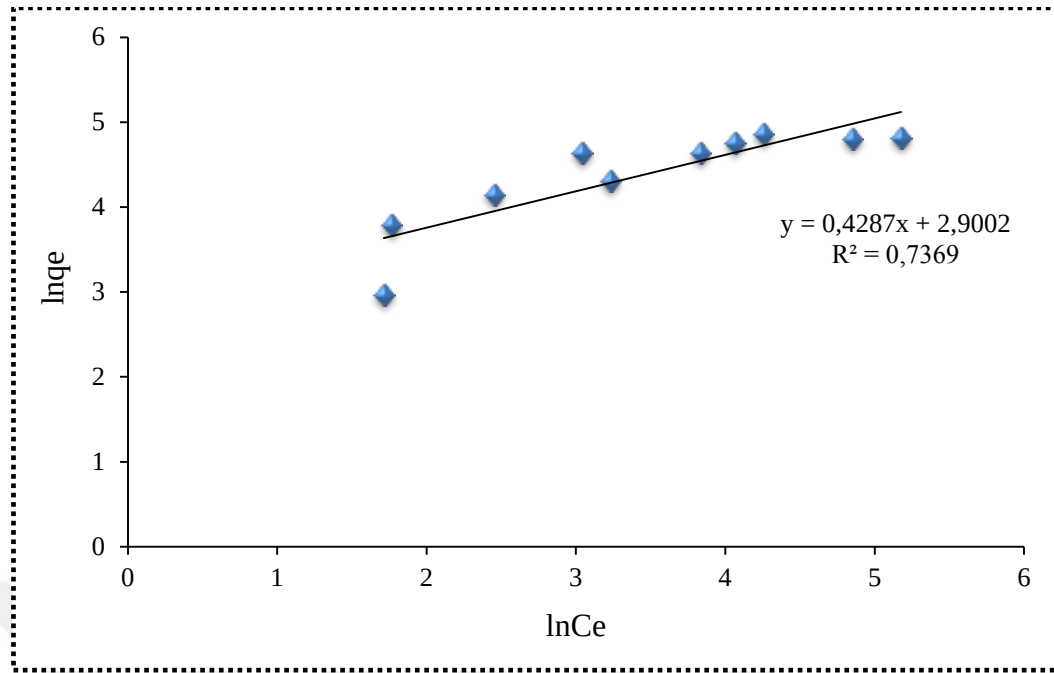
Tablo 6.8.’de 308K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 308K için Şekil 6.20.’de Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.21.’de ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.8. 308K’de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermeleri verileri.

Başlangıç MY (mgL ⁻¹)	Absorbans	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	logC _e	logq _e
25	0,440	3,9181	21,0819	0,1859	1,3656	3,0484
50	0,320	5,6990	44,3010	0,1286	1,7403	3,7910
75	0,510	13,6242	61,3758	0,2220	2,6118	4,1170
100	0,820	29,2075	70,7925	0,4126	3,3744	4,2598
125	0,780	34,7284	90,2716	0,3842	3,5476	4,5028
150	0,860	61,2645	88,7355	0,6904	4,1152	4,4857
175	1,140	81,2110	93,7890	0,8659	4,3970	4,5410
200	1,980	105,7881	94,2119	1,1229	4,6614	4,5455
250	2,570	160,1959	89,8041	1,7838	5,0764	4,4976
300	2,970	211,5761	88,4239	2,3927	5,3546	4,4821



Şekil 6.20. AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 308K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.

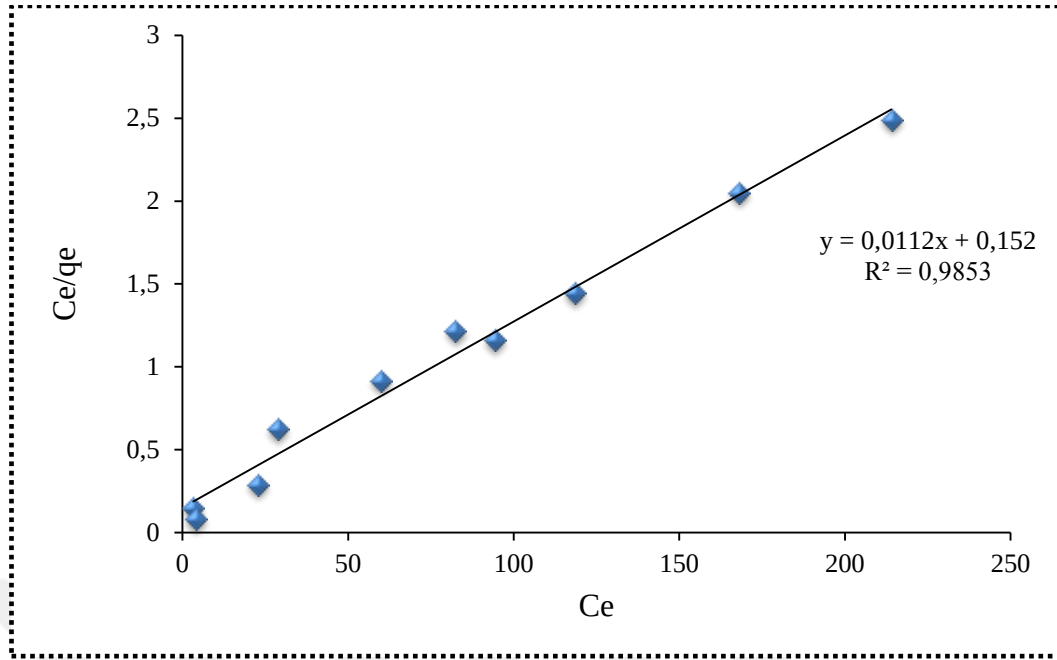


Şekil 6.21. MY'nin AK sorbenti üzerine adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.

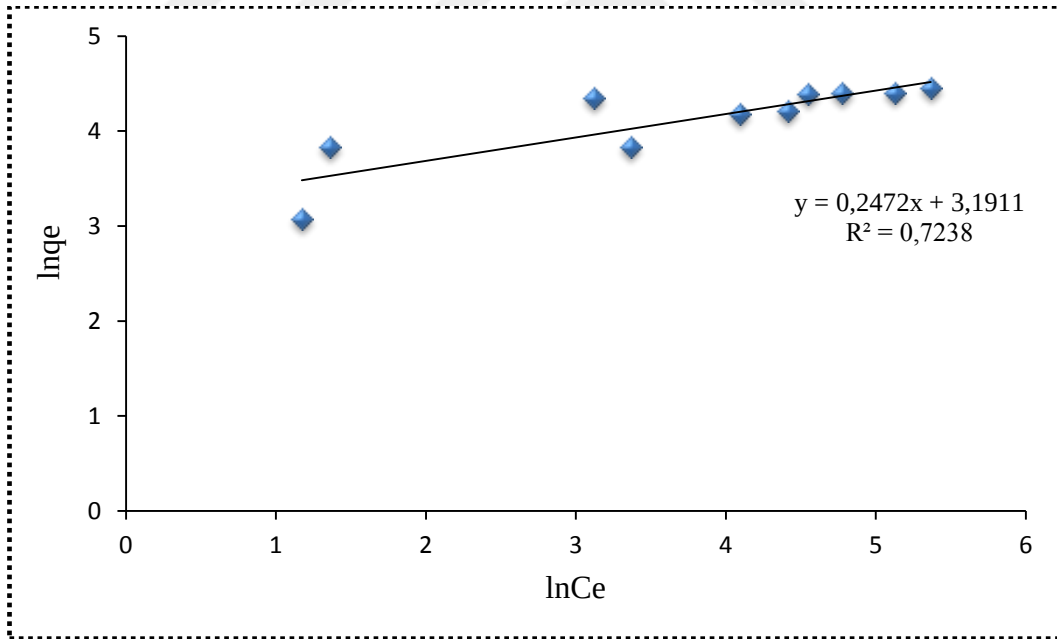
Tablo 6.9.'da 318K'de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 318K için Şekil 6.22.'de Langmuir İzotermi grafiği, Şekil 6.23.'te ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.9. 318K'de AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.

Başlangıç MY (mgL ⁻¹)	Absorbans	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	logC _e	logq _e
25	0,332	3,2296	21,7704	0,1484	1,1724	3,0805
50	0,40	3,8911	46,1090	0,0844	1,3587	3,8310
75	0,742	28,8716	46,1284	0,6259	3,3629	3,8314
100	0,581	22,6070	77,3930	0,2921	3,1183	4,3489
125	0,769	59,8444	65,1556	0,9185	4,0918	4,1768
150	0,529	82,3346	67,6654	1,2167	4,4108	4,2146
15	0,605	94,1634	80,8366	1,1648	4,5450	4,3924
200	0,760	118,2879	81,9066	1,4476	4,7731	4,4032
250	0,720	168,0934	81,9066	2,0523	5,1245	4,4056
300	0,917	214,0856	85,9144	2,4919	5,3664	4,4533



Şekil 6.22. AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 318K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.

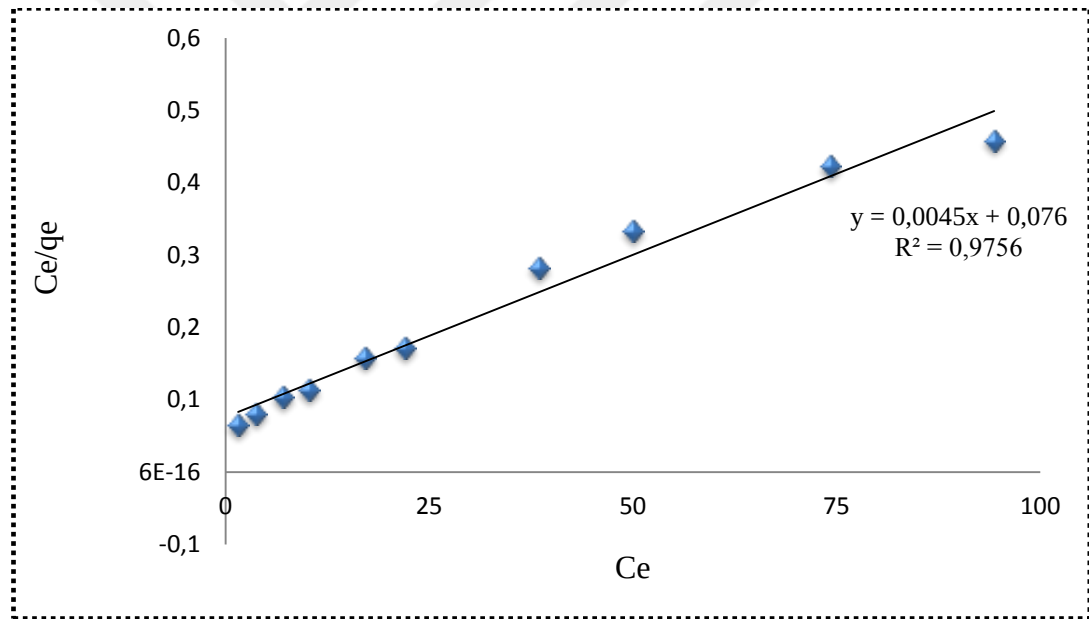


Şekil 6.23. MY’nin AK sorbenti üzerine adsorpsiyonu için 318K’de elde edilen Freundlich izotermi grafiği.

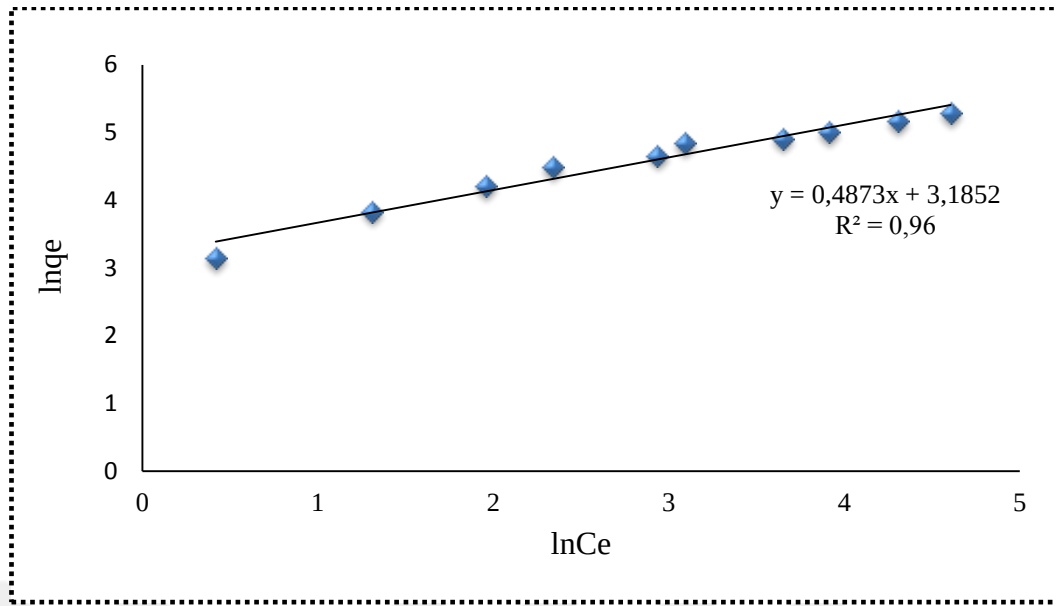
Tablo 6.10.’da 298K’de Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 318K için Şekil 6.24.’te Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.25.’te ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.10. 298K’de Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.

Başlangıç MY (mgL^{-1})	Absorbans	C_e (mgL^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
25	0,230	1,5202	23,4798	0,0647	0,4188	3,1561
50	0,280	3,7013	46,2987	0,0799	1,3087	3,8351
75	0,534	7,0588	67,9411	0,1039	1,9543	4,2186
100	0,514	10,1917	89,8083	0,1135	2,3216	4,4977
125	0,646	17,0787	107,9213	0,1583	2,8378	4,6814
150	0,831	21,9696	128,0304	0,1716	3,0897	4,8523
175	1,165	38,4997	136,5003	0,2820	3,6507	4,9163
200	1,260	49,9670	150,0330	0,3330	3,9113	5,0109
250	1,404	74,2366	175,7634	0,4224	4,3073	4,1691
300	1,784	94,3292	205,6709	0,4586	4,5468	5,3263



Şekil 6.24. Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 298K’de elde edilen Langmuir izoterm verileri grafiği.

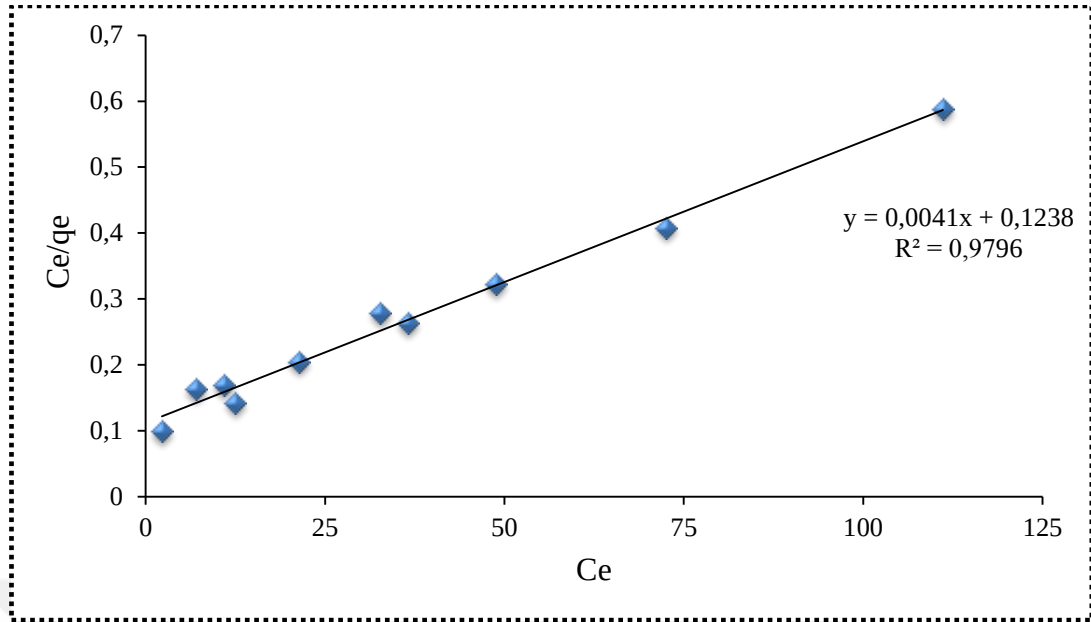


Şekil 6.25. Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY'nin adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Freundlich izotermeleri grafiği

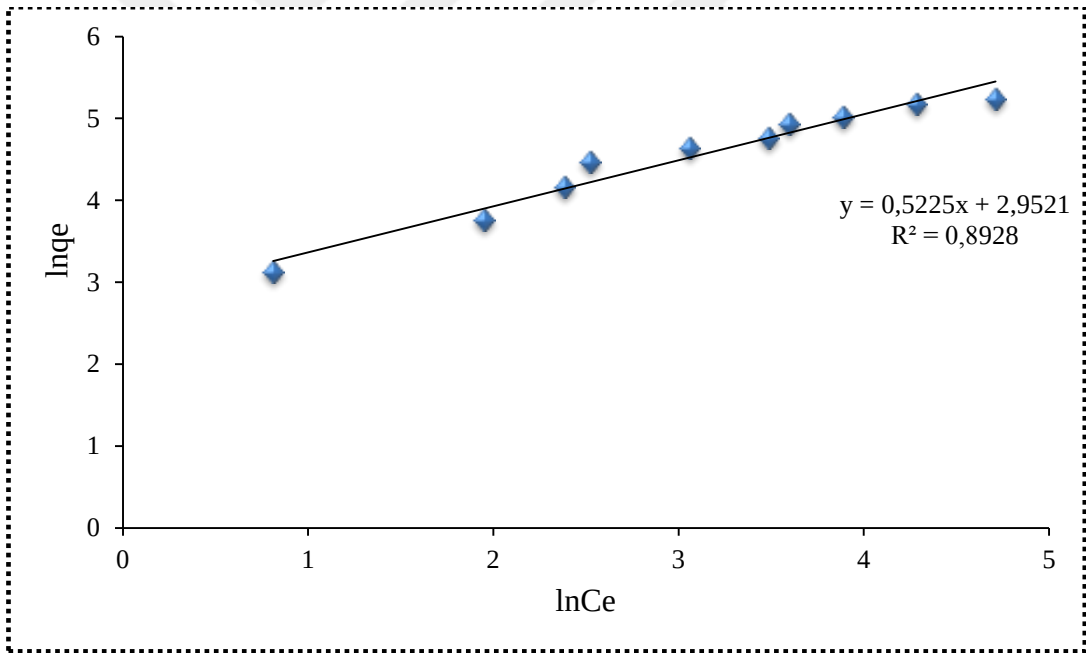
Tablo 6.11.'de 308K'de Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermeleri verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 318K için Şekil 6.26.'te Langmuir İzotermeleri grafiği ve Şekil 6.27.'te ise Freundlich İzotermeleri grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.11. 308K'de Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermeleri verileri.

Başlangıç MY (mgL ⁻¹)	Absorbans	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Ce/q _e	logCe	logq _e
25	0,320	2,2519	22,7481	0,0990	0,8118	3,1245
50	0,499	7,0232	42,9768	0,1634	1,9492	3,7607
75	0,514	10,8515	64,1485	0,1691	2,3843	4,1612
100	0,590	12,4560	87,5440	0,1422	2,5222	4,4721
125	0,756	21,2808	103,7192	0,2052	3,0578	4,6417
150	1,160	32,6530	117,3469	0,2782	3,4859	4,7651
175	1,037	36,4884	138,5116	0,2634	3,5969	4,9309
200	1,387	48,8037	151,1963	0,3227	3,8878	5,0186
250	1,718	72,5405	177,4595	0,4087	4,2842	5,1787
300	1,974	111,133	188,8670	0,5884	4,7107	5,2410



Şekil 6.26. Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 308K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği

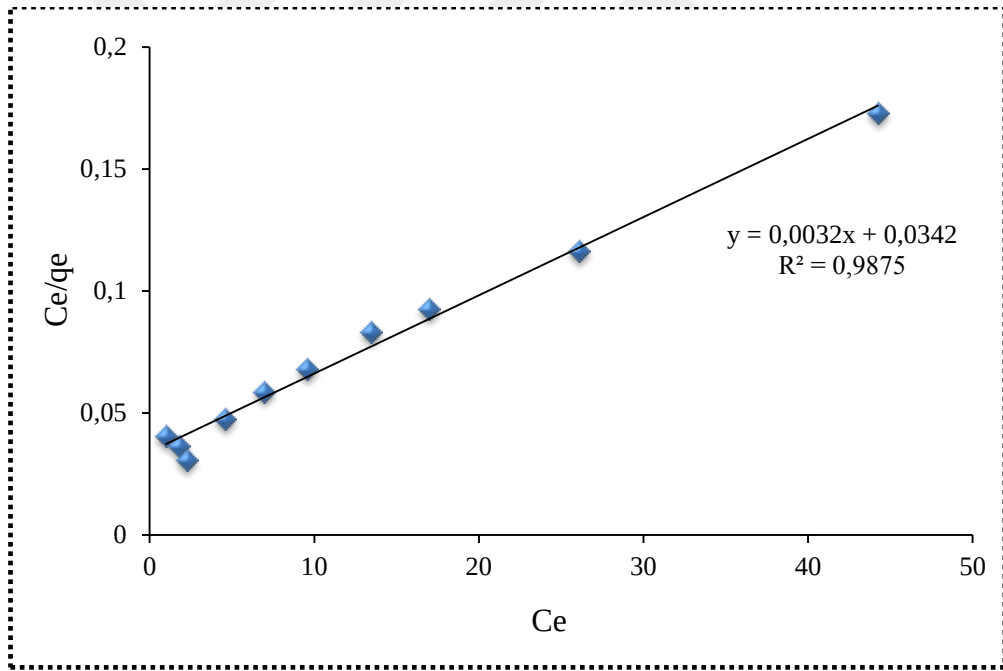


Şekil 6.27. Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY’nin adsorpsiyonu için 308K’de elde edilen Freundlich izotermi grafiği

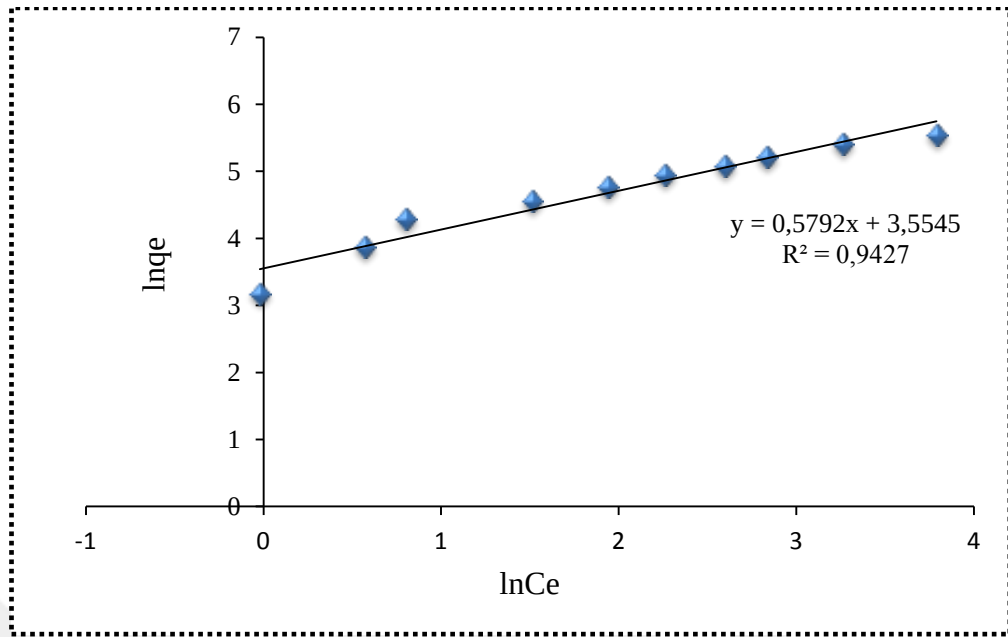
Tablo 6.12.’de 318K’de Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 318K için Şekil 6.28.’te Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.29.’te ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.12. 318K’de Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freunclich İzotermi verileri.

Başlangıç MY (mgL^{-1})	Absorbans	C_e (mgL^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
25	0,128	0,9793	24,0207	0,0407	-0,0209	3,1789
50	0,231	1,7674	48,2326	0,0366	0,5695	3,8760
75	0,292	2,2341	72,7659	0,0307	0,8039	4,2873
100	0,297	4,5448	95,4552	0,0476	1,5140	4,5587
125	0,303	6,9549	118,0451	0,0589	1,9394	4,7711
150	0,313	9,5792	140,4208	0,0682	2,2595	4,9446
175	0,351	13,4277	161,5723	0,0831	2,5973	5,0849
200	0,370	16,9855	183,0145	0,0928	2,8324	5,2096
20	0,487	26,0826	223,9174	0,1164	3,2613	5,4113
300	0,826	44,2387	255,7613	0,1730	3,7896	5,5443



Şekil 6.28. Fe_3O_4 -AK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 318K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.



Şekil 6.29. Fe₃O₄-AK sorbenti üzerine MY'nin adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Freundlich izotermi grafiği

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m ve Langmuir sabiti K_L , grafiklerde eğim ve kesişim noktalarına göre hesaplanmış ve elde edilen veriler, (6.4) ve (6.5) eşitlikleri kullanılarak grafiklerden uygun parametreler alınarak hesaplandığında oluşan veriler Tablo 6.13.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.13. Langmuir İzotermi denklemleri parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	R^2
298	AK	79,37	0,06	0,98
308	AK	90,91	0,04	0,99
318	AK	136,25	0,009	0,98
298	Fe ₃ O ₄ -AK	222,22	0,6	0,98
308	Fe ₃ O ₄ -AK	243,90	0,03	0,98
318	Fe ₃ O ₄ -AK	312,50	0,09	0,98

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.6)$$

k_f : Deneysel olarak hesaplanır ve adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen adsorplanan madde miktarları ve (6.6) numaralı Freundlich eşitliği kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Burada uygun bulunan parametreler eşliğinde denklemden faydalanılarak, k_f ve n sabitleri hesaplanır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6.14.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.14. Freundlich İzotermi denklemler parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	K_f	$n(l/mg)$	R^2
298	AK	13,5	2,7	0,64
308	AK	18,2	2,3	0,73
318	AK	24,3	4,0	0,72
298	Fe ₃ O ₄ -AK	24,2	2,1	0,96
308	Fe ₃ O ₄ -AK	19,1	1,9	0,89
318	Fe ₃ O ₄ -AK	35,0	1,7	0,94

Elde edilen deneysel verilere bakıldığında korelasyon katsayısı (R^2) değeri (incelenen tüm sıcaklıklarda 0,975'in üzerinde) yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği söylenebilmektedir. Langmuir izotermine uyumlu adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını göstermektedir.

Langmuir sabiti değerlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_{max} değeri, Fe₃O₄-AK için en yüksek 45°C'de, $q_m=312,50$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,09$ L/mg olarak bulunmuştur. AK için en yüksek 45°C'de ve $q_m=136,99$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,009$ L/mg olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar AK sorbentinin adsorpsiyon kapasitesinin Fe₃O₄ ile etkileşiminden sonra genişlemiş yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin %128 oranında arttırdığını göstermektedir.

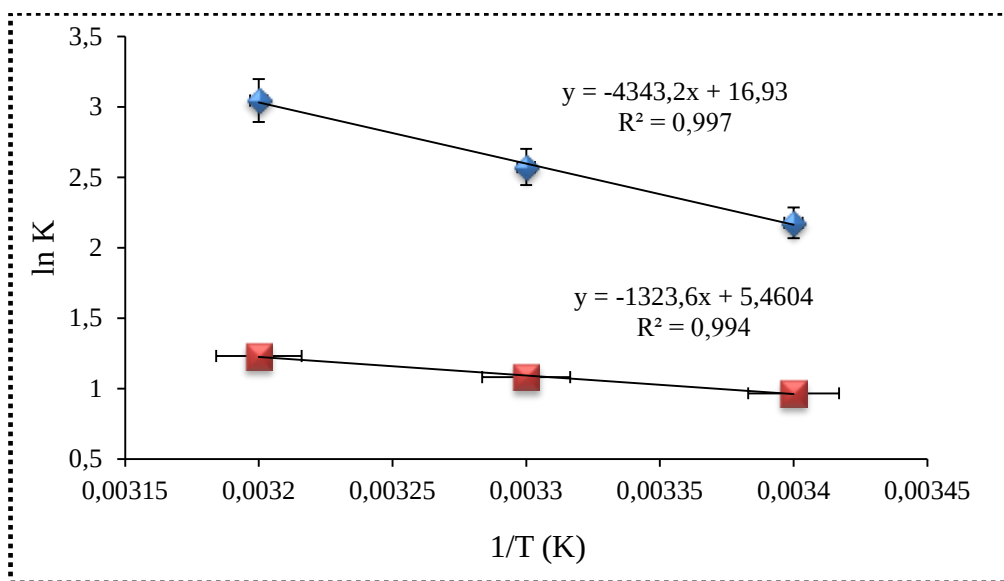
Görülen bazı durumlarda ise Freundlich izoterminden hesaplanan R^2 değerlerinin $>0,95$ olarak bulunmasıyla, fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendi aralarında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden

ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Ayrıca Langmuir izoterminin uygunluğu, yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin homojenliğini göstermektedir.

6.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyon işleminin termal özelliklerini belirleyebilmek için önemli olan parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Çalışmamızda 0,1 g AK ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ 'nin 100 mgL^{-1} konsantrasyonundaki MY çözeltileri kullanılarak, denge süreleri üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318K) gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklık değişimlerinin MY adsorpsiyonuna etkisi çalışılmıştır. Şekil 6.30.'da sıcaklığın MY adsorpsiyon üzerindeki etkisi görülmektedir. Bu bakımdan adsorpsiyon denge sabitleri (K) şekil 6.30'da görüleceği üzere $1/T$ değerlerine karşılık olarak çizilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklıktaki artışa bağlı olarak artmıştır. Bu artış, MY'nin AK ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ adsorbentine adsorpsiyonunun endotermik özelliğinin açık bir göstergesidir [115].



Şekil 6.30. Sıcaklığa bağlı olarak K değerlerinin değişimi.

Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°), AK ve Fe_3O_4 -AK sorbentleri üzerine MY adsorpsiyonunu termodinamik olarak tanımlamak için uygulanmıştır. $\ln K_D - 1/T$ grafiği aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

ΔG° değerleri aşağıdaki eşitlik (6.7) ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (6.7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6.8)$$

Burada;

ΔG° : Serbest enerjideki değişimi kJ/mol

ΔH° : Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° : Entropi değişimi, J/K.mol

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabitidir ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

K_D : Dağılma sabitidir (cm^3/g)

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$ şeklinde tanımlanabilir [113].

Burada;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mol/L)

C_s : Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonudur (mol/L)

V : Çözelti hacmi (cm^3)

m : Adsorban miktarı (g)

Eşitlik (6.4) ve (6.5)'ten;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} \quad (6.9)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^\circ}{2,303 R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^\circ}{2,303 R}$ değerleri elde edilir. Bu şekilde Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplanabilir.

MY adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler tablo 6.15.'te verilmektedir.

Tablo 6.15. MY'nin Fe_3O_4 -AK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

Numune	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)
Fe_3O_4 -AK	298	-5,40	36,15	140,76
	308	-6,50		
	318	-8,05		
AK	298	-2,40	13,53	45,40
	308	-2,77		
	318	-3,25		

Standart entropi değerleri (ΔS°) ise tüm sıcaklıklar için pozitif değerde bulunmuştur. ΔS° değerinin pozitif değerde bulunması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğini göstermektedir.

Bir adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve ΔG° 'nin negatif sonuçta bulunması adsorpsiyonun spontane olduğunu ortaya koymaktadır [116]. Ayrıca negatif ΔG° değerleri dikkate alındığında MY'nin AK ve Fe_3O_4 -AK sorbentlerinin adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu belirtir. Aynı zamanda ΔG° 'nin sıcaklığın yükselmesi ile birlikte artması MY'nin yüksek sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını göstermektedir. ΔH° değerinin pozitif olarak bulunması ise her iki sorbent için adsorpsiyon süresinde endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin çözelti fazındaki MY moleküllerinin AK ve Fe_3O_4 -AK sorbentlerinde katı yüzeylere adsorpsiyonu sırasında arttığını göstermiştir.

6.11. Adsorpsiyon Kinetiği

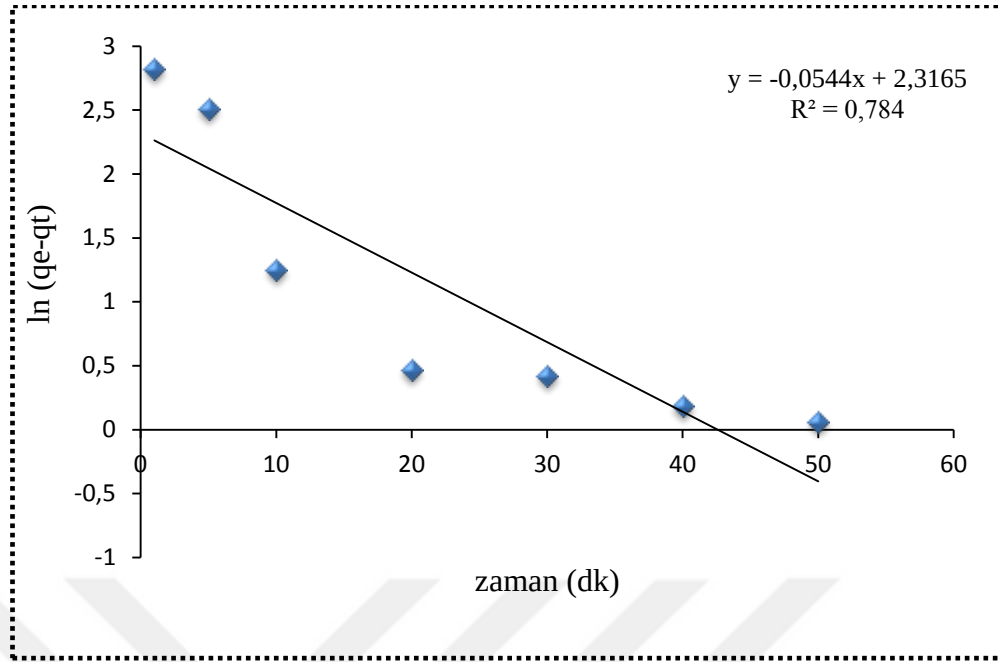
MY'nin AK ve Fe₃O₄-AK adsorbenti adsorpsiyonun kinetik mekanizması yalancı 1. ve yalancı 2. dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenir. Birinci mertebeden kinetik model ve kimyasal reaksiyon mekanizması gibi adsorpsiyon mekanizması sürecinin incelenmesi amacıyla Lagergren (1898) tarafından yapıldığı belirtilen mekanizma aşağıda verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_t) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.10)$$

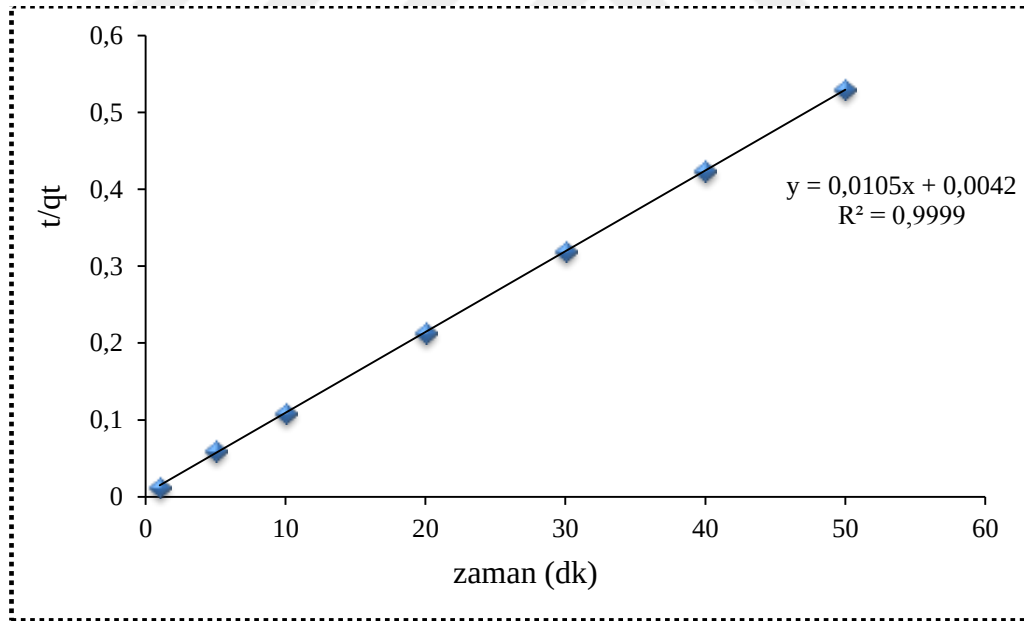
K₁ yalancı 1. dereceden hız sabiti (dk⁻¹) ve adsorpsiyon q_e ve q_t (mg.g⁻¹) dengede adsorbe edilen boya moleküllerinin adsorpsiyon miktarıdır ve aynı zamanda t zaman (dk) cinsinden belirtilmektedir. ln(q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiği, 1. dereceden kinetiğinin uygulanmasını sağlamalıdır. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere ilk modelleme R² değerinin (<0,80) düşük olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun değildir. 298K'de MY'nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. Ve 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.16.'de, denklem grafiği Şekil 6.31.'de verilmiştir.

Tablo 6.16. 298K'de MY'nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Zaman (dk)	Co	Abs	Ct	qt	Yalancı 1. dereceden	Yalancı 2. dereceden
					ln(qe-qt)	t/qt
1	100	2,4	21,3713	78,6287	2,82104	0,0127
5	100	1,9	16,9190	83,0810	2,5130	0,0601
10	100	0,905	8,0587	91,9412	1,2475	0,1088
20	100	0,694	6,1799	93,8201	0,4717	0,2131
30	100	0,685	6,0997	93,9003	0,4205	0,3195
40	100	0,649	5,7791	94,2208	0,1841	0,4245
50	100	0,634	5,6455	94,3544	0,0663	0,5299



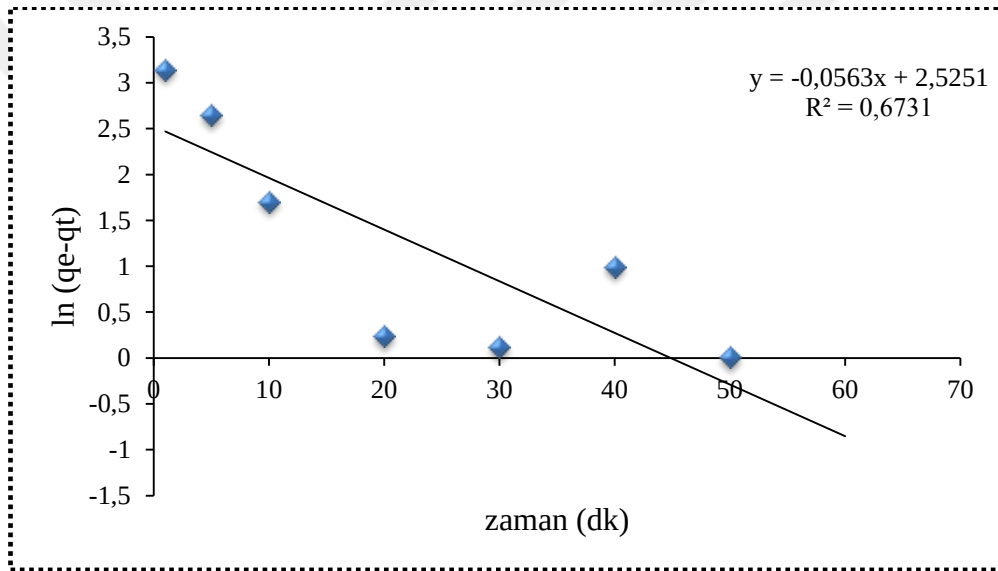
Şekil 6.31. 298K’de MY’nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100mg/L, Fe₃O₄-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6)



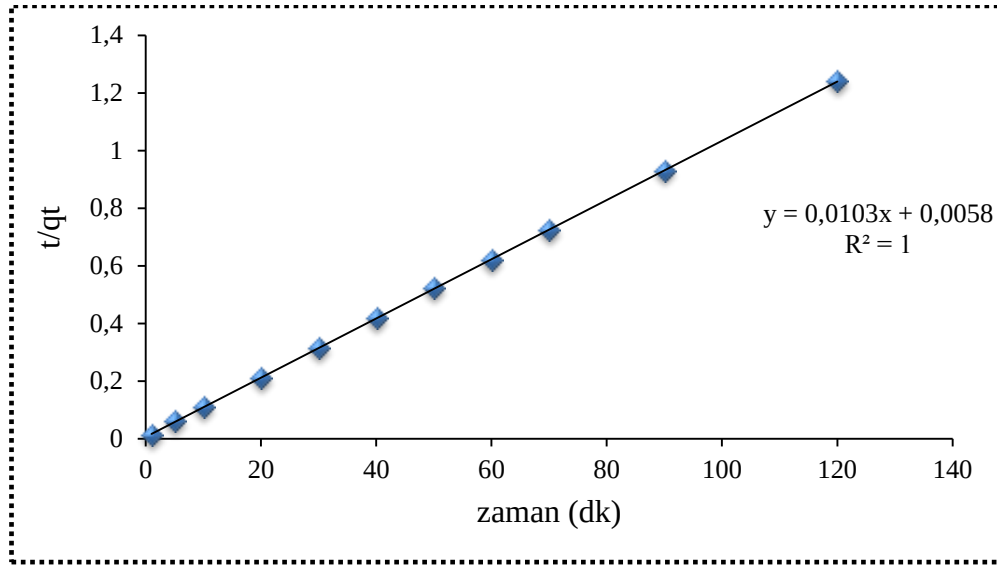
Şekil 6.32. 298K’de MY’nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe₃O₄-AK miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6).

Tablo 6.17. 308K'de MY'nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Zaman (dk)	Co	Abs	Ct	qt	Yalancı 1. dereceden ln(qe-qt)	Yalancı 2. dereceden t/qt
1	100	2,99	26,6251	73,3749	3,1479	0,0136
5	100	1,97	17,5423	82,4577	2,6535	0,0606
10	100	0,997	8,8780	91,1220	1,7118	0,1097
20	100	0,518	4,6127	95,3873	0,2417	0,2096
30	100	0,502	4,4702	95,5298	0,1230	0,3140
40	100	0,487	4,3366	95,6634	0,9973	0,4181
50	100	0,489	4,3544	95,6456	0,0150	0,5227



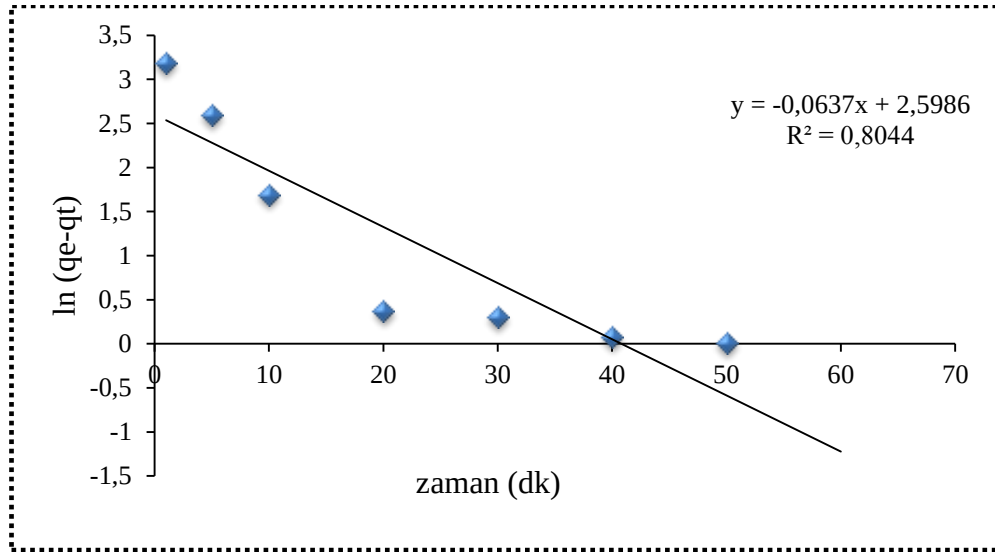
Şekil 6.33. 308K'de MY'nin Fe₃O₄-AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100mg/L, Fe₃O₄-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6)



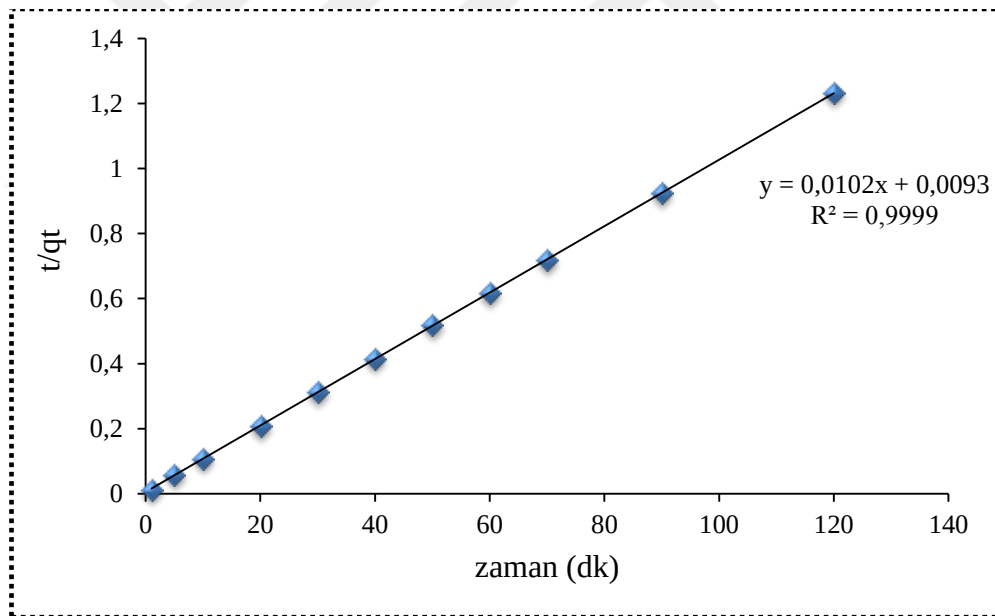
Şekil 6.34. 308K’de MY’nin Fe_3O_4 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY’nin konsantrasyonu: 100 mg/L, Fe_3O_4 -AK miktarı: 0,1 g/100 mL, pH: 6).

Tablo 6.18. 318K’de MY’nin Fe_3O_4 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Zaman (dk)	Co	Abs	Ct	qt	Yalancı 1. dereceden	Yalancı 2. dereceden
					$\ln(q_e - qt)$	t/qt
1	100	3,03	26,9813	73,0187	3,1919	0,0137
5	100	1,81	16,1175	83,8825	2,6007	0,0596
10	100	0,91	8,1033	91,8967	1,6971	0,1088
20	100	0,46	4,0961	95,9038	0,3726	0,2085
30	100	0,449	3,9982	96,0018	0,3027	0,3124
40	100	0,418	3,7221	96,2778	0,0746	0,4154
50	100	0,411	3,6598	96,3401	0,0150	0,5189



Şekil 6.35. 318K'de MY'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 100mg/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6)



Şekil 6.36. 318K'de MY'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY'nin konsantrasyonu: 100 mg/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ miktarı: 0,1 g/100mL, pH: 6).

Buna ek olarak, adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan yalancı 2. dereceden bir denklem (6.11) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

Burada k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) 2. dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği, 2. dereceden bir kinetik modellemesi için doğrusal bir ilişki göstermelidir.

Kinetik modellerin doğrusallığı adsorpsiyon sistemi için modelin uygunluğuna karar verebilmek açısından oldukça önemlidir [116]. Elde edilen veriler neticesinde adsorpsiyon kinetik mekanizması yüksek R^2 değerleri ($>0,999$) nedeni ile yalancı ikinci mertebeden denklem ile uyumluluğunu göstermektedir. Bu durum, MY moleküllerinin Fe_3O_4 -AK'ye tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonla oluştuğunu göstermektedir. Bunun sonucu olarak, MY'nin demir ile aktifleştirilmiş karbon üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci derece kinetik modeline uygunluğunu göstermektedir.

Tablo 6.19. MY adsorpsiyonu için yalancı 1. ve 2. dereceden denklem parametreleri.

Örnek	Sıcaklık (K)	q_e , deneysel (mg/g)	Yalancı 1. dereceden			Yalancı 2. Dereceden		
			k_1 (dk^{-1})	q_e , cal (mg/g)	R^2	k_2 ($1/\text{dk}$)	q_e , cal (mg/g)	R^2
Fe_3O_4 -AK	298	95,46	0,026	207,25	0,78	2,50	95,23	0,99
Fe_3O_4 -AK	303	96,66	0,024	335,11	0,67	1,77	97,09	1,00
Fe_3O_4 -AK	313	97,35	0,032	396,82	0,85	1,096	107,52	0,99

Bir model yapının uygun olup olmamasına karar verilmesinde adsorpsiyon sistemi için kinetik modelin lineerliği çok önemlidir. İkinci dereceden denklem R^2 değerleri sonuçlardan da görüleceği üzere, birinci derece denklemden daha yüksek değerdedir. Bir kinetik modelin hangi adsorpsiyon sistemini tarif ettiğine karar verebilmek için ikinci kriter olarak, deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirine yakınlığı olarak belirtebiliriz. Yalancı ikinci derece denklemi için bu değerler birinci derece denklemden daha yakın bulmuştur. Dolayısıyla, MY adsorpsiyonu için ikinci derece denklem ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer yaklaşımlar literatürde boyaların adsorpsiyonu için yapılmıştır [16, 17, 28, 30].

6.12. Hazırlanan AK ve Fe₃O₄-AK Sorbentlerinin Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Literatürde farklı adsorbentlerde hazırlanan AK ve Fe₃O₄-AK maddelerinin MY'nin giderilmesinde bulunan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 6.20.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.20. MY'nin uzaklaştırılması için üretilen AK ve Fe₃O₄-AK emici maddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

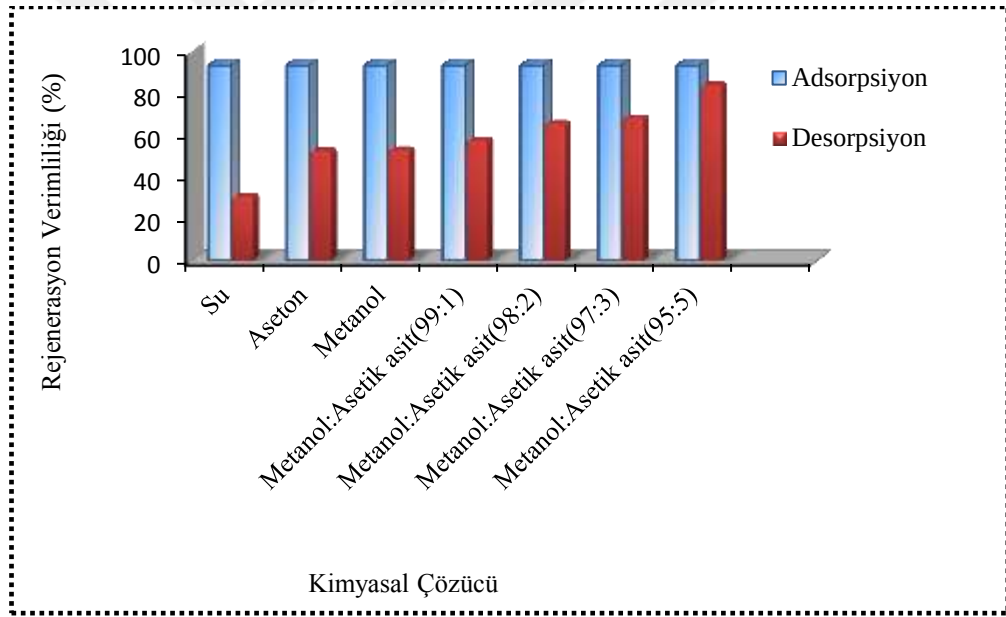
Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Miktar (g/mL)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Aktif Karbon (TEPFRCA)	8	298	0,01/50	25-65	333,3	[117]
Aktif Karbon (Hindistan cevizi kabuğu)	-.	323	0,25/50	60-100	27,4	[16]
MIL-101-SO ₃ H		323	50 mg/50mL	500	676,0	[118]
Fe-Zn nano parçacık	9	323	0,15 g/50mL	25-100	21,7	[26]
Çinko oksit nano parçacık AK(ZnO- NP-AK)	7	298	15 mg/50mL	5-30	322,6	[119]
Magnetik nano parçacık	3	298	0,05	2,5-450,0	227,3	[120]
Fe ₃ O ₄ @Mel	6,5	298	3,0 mg/L	3,0-8,0	9,1	[121]
AK	6	318	0,1	25-200	136,25	Bu çalışmada
Fe ₃ O ₄ -AK	6	318	0,1	25-200	312,50	Bu çalışmada

Hazırlanan AK ve Fe₃O₄-AK adsorbent maddelerin, MY'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 318K'de sırasıyla, 136,25 ve 312,50 mg/g bulunmuştur. Tablo 6.20. literatürde farklı sorbentlerdeki adsorpsiyon kapasitelerinin AK ve manyetit adsorbentlerle karşılaştırılmasını göstermektedir. [25, 30, 117, 122]. Tabloda verilen bu veriler göz önünde bulundurulduğunda, bizim çalışmamızda hazırlanan adsorbentin diğer çalışmalarda ki adsorbentlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmamız

diğer çalışmalarla kıyaslandığında $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ 'nin MY'nin gideriminde etkin bir adsorbent olduğu düşünülmektedir.

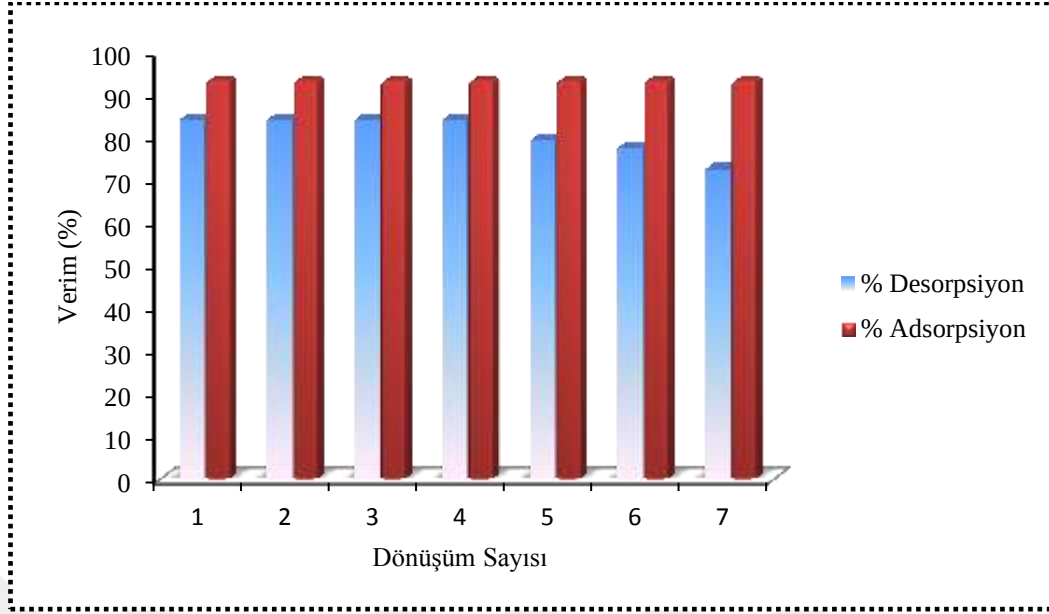
6.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ Adsorbenti ile Adsorplanan MY Rejenerasyonu

AK ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ desorpsiyonu nötr ortamlarda yüksek oranlarda su, aseton, metanol, %1 asetik asit + %99 metanol, %2 asetik asit + %98 metanol, %3 asetik asit + %97 metanol, %5 asetik asit + %95 metanol çözeltisi gibi farklı çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Derişim analizleri UV – Visible spektrofotometresinde yapılmıştır. En yüksek rejenerasyon verimliliği oranı %84, olarak %5 asetik asit + %95 methanol çözeltisinde bulunmuştur ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için bu çözücü karışımı ile devam edilmiştir.



Şekil 6.37. Çözünen MY rejenerasyonu için $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ kompozit madde ve farklı çözücülerin verimliliği

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AK}$ üzerine MY adsorpsiyon işleminden sonra döngüsel olarak desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorbanın kullanımının azaltılması için adsorbanın tekrar kullanılabilirliğe sahip olması gerekir. Şekil 6.38.'de adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait veriler görülmektedir.



Şekil 6.38. Hazırlanan Fe_3O_4 -AK adsorbanının geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 60 dk, pH:6, çözücü: %5 Asetik asit+ %95 Metanol).

Şekilde de görüldüğü üzere adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilerek gerçekleşmiştir. Manyetik AK sorbenti üzerine adsorbe edilen MY miktarının yaklaşık %78'i döngüsel işlem后会 sonra geri kazanılmıştır. Bu sonuç sentezlenmiş manyetit AK sorbentinin tekrar kullanılabilirliği açısından iyi durumda olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada kullanılan AK, KK'nın ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilmiştir. Fe_3O_4 -AK magnetik nanoparçacıklar ise Fe^{+2} ve Fe^{+3} ün kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. AK ve Fe_3O_4 adsorbentlerinin fizikokimyasal özellikleri ve morfolojisi FTIR, XRD, BET, element analizi ise SEM-EDS analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Fe_3O_4 -AK ile yapılan MY adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir ve Freundlich denklemlerinin değerleri, AK'nin MY adsorpsiyon çalışmalarından hesaplanan değerlerden daha yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyonu için optimum şartların pH=6, karıştırma süresi 60 dk, miktarı 0,1 g ve sıcaklık için uygun değer 318K olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen deneysel verilere göre Langmuir izoterminde uyduğu bulunmuştur. Çalışmanın tüm şartları altında, Fe_3O_4 -AK üzerine malahit yeşilinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Q_{\text{max}}=312,50$ mg/g olarak belirlenirken, AK üzerine malahit yeşilinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Q_{\text{max}}=137,0$ mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç Fe_3O_4 -AK'nin boyar madde adsorplanmasında etkileşiminin AK'ye göre daha fazla olduğunu göstermektedir ve manyetik özellik boyar madde maksimum adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Langmuir izoterminde R^2 değerinin genel olarak 0,95'ten daha büyük değerde olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonun (kompleksleşme) daha etkili olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 7. döngüden sonra bile iyi bir iyileşme performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara göre, hazırlanan AK ve Fe_3O_4 -AK adsorbent maddelerin yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, doğal kaynak gereksinimi, düşük maliyet ve kolay üretilirlik gibi bazı avantajlı özelliklerinden dolayı MY'nin sulu çözeltiden etkin bir şekilde uzaklaştırılması için iyi bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Karaoğlu, H. M., Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2007.
- [2] Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvengkatachari, W. G., Shim, W. G., Moon, H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments.*, 69(3): 196-203, 2006.
- [3] Tan, I. A. W., Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127(3): 111-119, 2007.
- [4] Nasuha, N., Hameed, B. H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.*, 166(2): 783-786, 2011.
- [5] Gupta, V. K., Suhas., Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review. *J. Environ. Manage.*, 90: 2313-2342, 2009.
- [6] Ferreira-Leitao, V. S., Andrade de Carvalho, M. E., Bon, E. P. S., Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison o reported methods. *Dyes Pigments.*, 74(1): 230-236, 2007.
- [7] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M., Vahid, B., Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in an annular continuous-flow photoreactor. *J. Hazard. Mater.*, 165(1-3): 168-173, 2009.
- [8] Daraei, H., Mittal, A., Noorisepehr, M., Daraei, F., Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 20(7): 4603-4611, 2013.
- [9] İmamoğlu, M., Güneş, V., Solid phase extraction of Au and Pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS. *Atom spectrosc.*, 33: 205-211, 2012.
- [10] Dabrowski, A., Adsorption, from Theory to Practice. *Adv. Colloid Interfac.*, 93(1-3): 135-224, 2011.

- [11] Crini, G., Non-Conventional low cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technol.*, 97(9): 1061-1085, 2006.
- [12] Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Orfao, J. J. M., Figueiredo, J. L., Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon.*, 41: 811-821, 2003.
- [13] Yu, M., Han, Y., Li, J., Wang, L., CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, 317: 493-502, 2017.
- [14] Wangi, S., Zhu, H. Z., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes Pigments.*, 75: 306-314, 2007.
- [15] Kroschwitz, J. I. (Ed.), Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley&Sons, 4th. Ed. Vol.4, 1015-1035, 1992.
- [16] Ali, I., New generation adsorbents for water treatment. *Chem. Rev.*, 112(10): 5073-5091., 2012.
- [17] Gu, H. W., Yang, Z. M., Gao, J. H., Chang, C. K., Xu, B., Heterodimers of nanoparticles: Formation at a liquid-liquid interface and particle-specific surface modification by functional molecules. *J. Am Chem. Soc.*, 127(1): 34-35, 2005.
- [18] Guo, Y. P., Zhao, J. Z., Zhang, H., Yang, S. F., Wang, Z. C., The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons. *Dyes Pigments.* 51: 25-40, 2005.
- [19] Ranjithkumar, V., Sangeetha, S., Vairam, S., Synthesis of magnetic activated carbon / α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water. *J. Hazard. Mater.*, 273: 217-235, 2014.
- [20] Demirci, R., Manyetik kompozit malzeme hazırlanması ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [21] Sakallıoğlu, H., Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [22] Davarpanah, J., Kiasat, A. R., Nanomagnetic double-charged diazoniabicyclo [2.2.2] octane dichloride silica as a novel nanomagnetic phase-transfer catalyst for the aqueous synthesis of benzyl acetates and thiocyanates. *Catal. Commun.*, 42: 98-103, 2013.

- [23] Liu, W. T., Nanoparticles and their biological and environmental applications. *J. Biosci. Bioeng.*, 102(1): 1-7, 2006.
- [24] Altıntığ, E., Altundağ, H., Tüzen, M., Sarı, A., Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chem. Eng. Res. Des.*, 122: 151-163, 2017.
- [25] Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Sing, S. K., Chattopadhyaya, M. C., Synthesis of biometallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and congo red in water. *J. Mol. Liq.*, 212: 227-236, 2015.
- [26] Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R. M., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon.*, 40: 2177-2183, 2002.
- [27] Wong, K. T., Eu, N. C., İbrahim, S., Kim, H., Yoon, Y., Jang, M., Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based AC for the effective removal of methyl blue from aqueous solution. *J. Clean. Prod.*, 115: 337-342, 2016.
- [28] Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., Wang, Y., Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 173: 494-502, 2011.
- [29] Chan, S. O., Cheung, H. W., McKay, G., Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 191: 162-170, 2012.
- [30] Banerjee, S. Uma., Sharma, Y. C., Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19: 1099-1105, 2013.
- [31] Khan, J. A., Das, P. J. B., Singh, T. K., Maiti, Y., Molecular effect of uptake of gold nanoparticles in HeLa cells. *Chem. Bio. Chem.*, 8(11): 1237-1240, 2007.
- [32] Yalçın, M., Use of activated carbons produced from indigenous raw materials in gold metallurgy as an alternative to coconut shell carbons. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi*, 1996.
- [33] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., and Ismadji, S., Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.*, 140(1-3): 32-42, 2008.

- [34] Stoeckli, H. F., Kraehenbuehl, F., The external surface of microporous carbons, derived from Adsorption and Immersion studies. *Carbon.*, 22: 297, 1984.
- [35] Küçükgül, E. Y., Ticari aktif karbonların üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi., (6-3): 41-56, 2004.
- [36] Strelko, V., Selective removal of heavy metals using novel active carbon. İngiltere, Loughborough Üniversitesi, Doktora Tezi, 1999.
- [37] Marsh, H., and Rodriguez-Reinoso, F., Activated carbon. *Els. Sci.&Techno. B.*, Oxford, 2006.
- [38] Davidson, H. W., Wiggs, P. K. C., Churchouse, A. H., Maggs, F. A. P., and Bradley, R. S., Manufactured carbon. Pergamon Press., Oxford, 1968.
- [39] Kirk-Othmer., John Wiley&Sons., Vol:4, 1015-1035, NewYork, *Enc. Chem. Techno.*, 1992.
- [40] Mattson, J. S., and Mark, H. B., Marcel Dekker, Jr. NewYork, *Activated Carbon*, 1971.
- [41] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almedia, M. F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.*, 85: 833-846, 2007.
- [42] Ahmadpour, A., Do, D. D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon.*, 34(4): 471-479, 1996.
- [43] Ahmadpour, A., Do, D. D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon.*, 35(12): 1723-1732, 1997.
- [44] Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11(9): 1966-2005, 2007.
- [45] Qiao, Z. A., Wang, Y., Gao, Y., Li, H., Dai, T., Liu, Y., and Huo, Q., Commercial activated carbons as the sources for produding multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Roy. Soc. Chem.*, 46(46): 8812-4, 2010.
- [46] Cheremisinoff, P. N., and Ellerbusch, F., Carbon adsorption handbook. Ann Arbor Sci. Pub. Inc., NewYork, 1978.

- [47] Gökara, G., İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [48] Smisek, M., Cerny, S., Active carbon manufacture, properties and application. Els. Publ. Company, London, 1970.
- [49] Akikol, İ., Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [50] Akyıldız, H., H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [51] Saka, C., BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$. J. Anal. App. Pyr., Article in pres., 2012.
- [52] Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . Bioresource Techno., 98: 145-149, 2007.
- [53] Guo, J., Lua, A. C., Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm Stone with H_2SO_4 and KOH impregnation. Micropor. Mesopor. Mat., 32: 111-117, 1999.
- [54] Nahil, M. A., Williams, P. T., Porce characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. Biomass and Bioenergy., 37: 142-149, 2012.
- [55] Hayashia, J., Horikawaa, T., Takedaa, I., Muroyamaa, K., Ani, F. N., Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . Carbon., 40: 2381-2386, 2002.
- [56] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Techno., 99: 6809-6816, 2008.
- [57] Bagheri, N., Abedi, J., Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. Chem. Eng. Res. Des., 87: 1059-1064, 2009.
- [58] Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H., and Ismadji, S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. Bioresource Techno., 97(5): 734-739, 2006.

- [59] Karagöz, B., Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [60] Gürten, İnal, İ. I., Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2016.
- [61] Orbak, İ., Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [62] Bansal, R. C., Goyal, M., Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor&Francis Group, USA, 2005.
- [63] Kim, V. J., Sohn, M. H., Kim, D. S., Sohn, S. M., and Kwon, Y. S., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{+2} ion. J. Hazard. Mater., 85(3): 301-315, 2001.
- [64] Yue, Z., Mangun, C. L., Economy, J., Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: 1. ZnCl_2 activation of polymer-coated fibers. Carbon., 40(8): 1181-1191, 2002.
- [65] Kumaş, C., Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [66] Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I., Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation. App. Surf. Sci., 28(1): 1-7, 2013.
- [67] Przepiorski, J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation-Chapter 9: Activated carbon filters and their industrial applications. Els. Sci. Techno., Amsterdam, 2006.
- [68] Bansal, R. C., Donne, J. B., Stoeckli, F., Active Carbon. J. Chem. Techno. Biotechno., 48(2): 240-241, 1990.
- [69] Gür, N., Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Bitirme Tezi., 1994.
- [70] Lussier, M. G., Shull, J. C., and Miller, D. J., Activated carbon from cherry stones. Carbon., 32: 1493-1498, 1994.

- [71] Robinson, T., McMullan, G., Marchanat, R., Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Techno.*, 77(3): 247-255, 2001.
- [72] Karakuş, S., Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [73] İçoğlu, H. İ., Pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [74] Wong, Y., Yu, J., Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research.*, 33(16): 3512-3520, 1999.
- [75] Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour Techno.*, 97(3): 512-521, 2006.
- [76] Güven, D., Boyarmadde giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Lisans Bitirme Tezi, 2009.
- [77] Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules. Kinetic on equilibrium studies. *Bioresource Techno.*, 99: 3475-3483, 2008.
- [78] Culp, S. J., Mellick, P. W., Troter, R. W., Greenlees, K. J., Kodell, R. L., Beland, F. A., Carcinogeniciy of malachite green chloride and leucomalachite green in B6C3F₁ mice and F344 rats. *Food Chem. Toxicol.*, 44(8): 1204-1212, 2006.
- [79] Koçer, O., Zeytin posası (pirina) üzerine malahi yeşilinin sulu çözeltide adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [80] Perry, R. H., Green, D., Perry's chemical engineer handbook, sixth edition, McGraw-Hill, Inc., NewYork, 1984.
- [81] Erkut, E., Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [82] Sarıkaya, Y., Fizikokimya Kitabı, Gazi Kitapevi, Genişletilmiş 10. Baskı, 633-651, 2000.

- [83] Beler Baykal, B., Adsorption and ion Exchange in environmental engineering. Environ. Sci. Eng. Ders Notları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2003.
- [84] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by Clay, pillared layer structures zeolites. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, San Diego, London., 355-375, 1999.
- [85] Güven, M., Sivrihisar yöresi Sepiyoliti'nin su adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [86] Ünlü, N., Bazı toksik metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2004.
- [87] Weber, W. J., Physicochemical Precesses: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NewYork, pp. 199-255, 1972.
- [88] Tien, C., Representation, correlation and prediction of single-component adsorption equilibrium data in adsorption calculations and modeling. Boston: Butterworth-Heinemann., 15-41, 2004.
- [89] Sarıkaya, Y., Fizikokimya kitabı. Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitapevi, 1993.
- [90] Condon, J. B., Surface area and porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherland., 1-90, 2006.
- [91] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [92] Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., Process chemistry for water and wastewater treament. Prentice-Hall, 1982.
- [93] Ho, Y. S., Mackay, G., Pseuda second order model for sorption process. Process Biochem., 34: 451-465, 1999.
- [94] Azizian, S., Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. J. Colloid Interf. Sci., 276: 47-52, 2004.
- [95] Önal, Y., Kinetics of adsorption of dyes from aveous solution using activated carbon prepared from waste apricot. J. Hazard. Mater., 137: 1719-1728, 2006.

- [96] Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q. B., and Yu, H. Q., Isotherm, kinetics and thermodynamics of dye biyosorption by anaerobic sludge. Sep. Purif. Technol., 50: 1-7, 2006.
- [97] Gübbük, İ. H., Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [98] Sencan, S., Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi., 32-41, 2001.
- [99] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları. Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, Sayı., 35: 148-175, 1994.
- [100] Baran, E., Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [101] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., The removal of heavy metal from aqueous solutions by Sawdust adsorption-removal of copper. J. Hazard. Mater., 80: 33-42, 2000.
- [102] Wang, S., Ariyanto, E., Competitive adsorption of malachite green and Pb^{+2} ions on natural zeolite. J. Colloid Interf. Sci., 314: 25-31, 2007.
- [103] Berkem, A. R., Baykurt, S., and Berkem, M. L., Fizikokimya. İstanbul Üniversitesi, İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 1994.
- [104] Savcı, S., Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum Spicatum* arafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [105] Şeker, A. F., Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin akif karbon ile gideriminin incelenmesi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [106] Nas, Z. M., Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 26-48, 2006.
- [107] Erdoğan, A. Y., Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005.

- [108] Altıntığ, E., Kırkıl, Ş., Preparation and properties of Ag-coated AC nanocomposites produced from wild chestnut shell by ZnCl_2 activation. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 63: 180-188, 2016.
- [109] Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., Preparation of high-surface area activated carbons from paulownia wood by ZnCl_2 activation. *Micropor. Mesapor. Mater.*, 122: 189-194, 2009.
- [110] Altıntığ, E., Arabacı, G., Bilgin, S., Preparation and antibacterial activity of silver coated activated carbon from rice husks. *Res. J. Biotechnol.*, 8(9): 17-21, 2013.
- [111] Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl_2 activation. *App. Surf. Sci.*, 255: 8890-8896, 2009.
- [112] Altıntığ, E., Acar, İ., Altundağ, H., Özyıldırım, O., Production of AC from rice husk to support Zn^{+2} ions. *Fresen. Environ. Bull.*, 24(2): 1499-1506, 2015.
- [113] Zhang, F., Lan, J., Yang, Y., Wei, T., Tan, R., Song, W. J., Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles., *J. Nanopart. Res.*, 15: 1-10, 2013.
- [114] Liu, L., Lin, Y., Liu Y., Zhu, H., He, Q., Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *J. Chem. Eng. Data.*, 58: 2248-2253, 2013.
- [115] İmamoğlu, M., Yıldız, H., Altundağ, H., Turhan, Y., Efficient removal of Cd(III) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon. *J. Disper. Sci. Technol.*, 36(2): 284-290, 2015.
- [116] Liu, T. Y., Zhao, L., Wang, Z. L., Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Water Sci. Technol.*, 64: 1044-1051, 2012.
- [117] Ghasemi, M., Mashhadi, S., Asif, M., Tygai, I., Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for malachite green dye. *J. Mol. Liq.*, 213: 317-325, 2016.
- [118] Luo, X. P., Fu, S. Y., Du, Y. M., Guo, J. Z., Li, B., Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 237: 268-274, 2017.

- [119] Ghaedi, M., Larki, H. A., Kokhdan, S. N., Marahel, F., Sahraei, R., Daneshfar, A., Purkait, M. K., Synthesis and characterization of zinc sulfide nanoparticles loaded on activated carbon for the removal of methylene blue. *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, 32: 535-542, 2013.
- [120] Afkhami, A., Moosavi, R., MAdrakian, T., Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles. *Talanta.*, 82: 785-789, 2010.
- [121] Mirzajani, R., Ahmadi, S., Melamine supported magnetic iron oxide nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mel}$) for spectrophotometric determination of malachite green in water samples and fish tissues. *J. Ind. Eng. Chem.*, 23: 171-178, 2015.
- [122] Tzvetkov, G., Kaneva, N., Spasov, T., Room-temperature fabrication of core-shell nano-ZnO/pollen grain biocomposite for adsorptive removal of organic dye from water. *App. Surf. Sci.*, 400: 481-491, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Müge ONARAN, 30.04.1991 tarihinde Bursa’da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Bursa, Orhangazi’de tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı ve 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yüksek Lisans öğrenimi devam etmektedir.