

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

**NANO ÇİNKO HİDROKSİT KAPLI KAHVE
ÇEKİRDEĞİ BAZLI AKTİF KARBON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN MALAHİT YEŞİLİ GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve KILIÇ

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

Ocak 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO ÇİNKO HİDROKSİT KAPLI KAHVE
ÇEKİRDEĞİ BAZLI AKTİF KARBON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN MALAHİT YEŞİLİ GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve KILIÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr.
Jüri Başkanı
Esra Altıntığ**

**Doç. Dr.
Üye
Hüseyin Altundağ**

**Doç. Dr.
Üye
Fatih Sönmez**

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.

Merve KILIÇ

25/01/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, tüm çalışmamda her konuda yanımda olan arkadaşım Simge ÖNCEL'e teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında yapmış olduğum çalışmalarını koşulsuz destekleyen annem Necla YENİGÜN, babam Recep YENİGÜN ve eşim Selçuk KILIÇ'a sonsuz minnet ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar	2
BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBON VE ULTRASONİK KAVİTASYON.....	4
2.1. Aktif Karbon Tanımı	4
2.2. Tarihçesi.....	4
2.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.4. Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Hammaddeler ve Üretilmesi ..	7
2.4.1. Fiziksel aktivasyon	8
2.4.2. Kimyasal aktivasyon.....	8
2.5. Aktif Karbon Kullanım Alanları	9
2.6. Ultrasonik Kaviteasyon	9
2.6.1. Ultrases	9
2.6.2. Ultrases dalgaları.....	10
2.6.3. Ultrases dalgalarının elde edilmesi.....	10
2.6.4. Ultrasesin kullanım alanları	11

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON VE DESORPSİYON.....	12
3.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı.....	12
3.2. Adsorpsiyonun sınıflandırılması	12
3.2.1. Kimyasal adsorpsiyon.....	12
3.2.2. Fiziksel adsorpsiyon	13
3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	13
3.3.1. Çözünürlük.....	13
3.3.2. Adsorbentin yüzey alanı	13
3.3.3. pH	13
3.3.4. Konsantrasyon.....	14
3.3.5. Temas süresi.....	14
3.3.6. Sıcaklık	14
3.3.7. Karıştırma hızı.....	15
3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri	15
3.4.1. Freundlich izotermi	15
3.4.2. Langmuir izotermi.....	16
3.4.3. Brunauer, emmett ve teller (B.E.T) izotermi.....	17
3.5. Adsorbsiyon Kinetik Modelleri.....	18
3.6. Adsorbsiyonun Termodinamiği.....	19
3.7. Desorpsiyon	20

BÖLÜM 4.

BOYAR MADDE	22
4.1. Boyar Maddeler.....	22
4.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	23
4.3. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri.....	23
4.3.1. Malahit yeşili	23

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT	26
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	26
5.2. Hammadde Hazırlanması.....	27

5.3. Kullanılan Cihazlar.....	27
5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması.....	28
5.5. Çinkohidroksit Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	28
5.6. Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	29
5.7. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	29
5.8. Sulu Çözeltide Malahit Yeşili Adsorpsiyonu.....	29
 BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
6.1. Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları.....	31
6.2. pH'ın Adsorpsiyon Sürecine Etkisi.....	35
6.3. Temas Süresinin Etkisi.....	37
6.4. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	38
6.5. Başlangıç MY Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi ...	39
6.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	39
6.7. Termodinamik Parametreler	40
6.8. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
6.9. Kinetik Çalışmalar.....	47
6.10. Desorpsiyon Çalışmaları.....	49
6.11. MY'nin Uzaklaştırılması İçin Geliştirilmiş Adsorbanın Başka Adsorbanlarla Adsorpsiyon Kapasitesinin Karşılaştırılması	50
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
AK	: Aktif Karbon
°C	: Santigrat
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
g	: Gram
HKAK	: Hindistancevizi aktif karbonu
J	: Joule
k	: Katı
K	: Kelvin
KA	: Kahve Atığı
kcal	: Kilokalori
KÇ	: Kahve Çekirdeği
kHz	: Kilohertz
kJ	: Kilojoule
KK	: Kongo kırmızısı
kV	: Kilovolt
L	: Litre
M	: Molar
m ²	: Metrekare
MAK	: Manyetik aktif karbon
max	: Maksimum
mg	: Miligram

mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MY	: Malahit Yeşili
MΩ	: Megaohm
nm	: Nanometre
pH _{zpc}	: Sıfır yük noktası
ppm	: Milyonda bir kısım
R	: Gaz Sabiti
r	: Yarıçap
R ²	: Korelasyon Katsayısı
rpm	: Dakikada Dönme Sayısı
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
T	: Sıcaklık
UV-VIS	: Morötesi ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
w	: Watt
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
μm	: Mikrometre
θ	: Teta
%	: Yüzde
ΔG°	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH°	: Entalpi
ΔS°	: Entropi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.2. Aktif karbonun yapısı.....	6
Şekil 2.3. Kabarcık gelişimi ve patlaması.....	10
Şekil 2.4.a) Boynuz Tipi Reaktör b) Durağan Dalga Tipi Reaktör	11
Şekil 3.1. BET izoterminin şekil olarak gösterimi	17
Şekil 3.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi	21
Şekil 4.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	23
Şekil 4.2. Malahit Yeşilinin kimyasal yapısı	24
Şekil 4.3. Malahit Yeşilinin oluşum reaksiyonu	24
Şekil 6.1. a) AK, b) Adsorpsiyon öncesi $Zn(OH)_2$ -AK, c) Adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'nin XRD Spektrumu.	31
Şekil 6.2. $Zn(OH)_2$ -AK' nin SEM/EDS sonuçları.....	32
Şekil 6.3. a)AK, b) Adsorpsiyon öncesi $Zn(OH)_2$ -AK, c)Adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'nin FTIR Spektrumları.....	33
Şekil 6.4. SEM Fotoğrafları a) AK b) $Zn(OH)_2$ -AK c)Adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK.	34
Şekil 6.5. pH'nın MY'nin giderim verimi üzerindeki etkisi.....	36
Şekil 6.6. Adsorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisi.	37
Şekil 6.7. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi....	38
Şekil 6.8. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi....	39
Şekil 6.9. Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisi.	40
Şekil 6.10. $\ln(q_e / C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi.	41
Şekil 6.11. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği	43
Şekil 6.12. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği	43

Şekil 6.13. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği	44
Şekil 6.14. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği	45
Şekil 6.15. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği	45
Şekil 6.16. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği	46
Şekil 6.17. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği	47
Şekil 6.18. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği	48
Şekil 6.19. Hazırlanan $Zn(OH)_2$ -AK adsorbanın geri dönüşüm performansı.....	50

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1. MY'nin Özellikleri.....	26
Tablo 6.1. Termodinamik parametreler.	41
Tablo 6.2. MY Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.....	46
Tablo 6.3. MY adsorpsiyonu için yalancı birinci ve ikinci dereceden denklem sabitleri.	48
Tablo 6.4. Farklı adsorbanlarla MY adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	51

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, malahit yeşili, kahve çekirdeği, adsorpsiyon, desorpsiyon, FTIR, UV.

Bu çalışmada yüzeyi çinko hidroksit ile ultrasonik olarak aktifleştirilmiş kahve telvesinden elde edilmiş olan aktif karbon ($Zn(OH)_2$ -AK), tekstil boyar maddesi olan malahit yeşili (MY) gideriminde düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi (5-120 dk), başlangıç pH'ı (2-9), sıcaklık (298-318 K), adsorbent dozu (0,1-0,5 g/ 100 mL) ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25-300 mg/ L) gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Çalışmalar $Zn(OH)_2$ -AK'in adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, pH'ın ve sıcaklığın artmasıyla arttığı, $Zn(OH)_2$ -AK dozunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. 100 mg/L MY yaklaşık %94 verimle giderilmesi için 0,1g $Zn(OH)_2$ -AK yeterli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ultrasonik olarak aktifleştirilmiş adsorbent 50 dakika gibi kısa bir sürede dengeye gelmiştir.

XRD, SEM / EDS ve FT-IR analiz teknikleri, MY'in adsorpsiyonundan önce ve sonra $Zn(OH)_2$ -AK kompozitinin kimyasal yapısının ve yüzey morfolojisinin karakterize edilebilmesi için yapılmıştır. Langmiur izoterminin ($R^2= 0,97$) adsorpsiyon sürecini Freundlich izotermine ($R^2=0,80$) göre daha etkili bir şekilde gerçekleştirdiği görülmüştür. Langmuir izotermi $Zn(OH)_2$ -AK'in 318K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 303,03 mg/g olarak bulunmuştur.

NANO-ZINC HYDROXIDE COATED COFFEE SEED-BASED ACTIVATED CARBON AND MALACHITE GREEN REMOVAL FROM AQUATIC SOLUTIONS

SUMMARY

Keywords: Zinc hydroxide composite, malachite green, kinetic and isotherm, coffee waste, adsorption

This work is focused on the development and characterization of coffee waste-based activated carbon (AC) as low-cost, abundantly available, highly efficient and eco-friendly adsorbent. The AC was modified ultrasonically using zinc hydroxide (Zn(OH)_2) and used effectively for the removal of malachite green (MG) from aqueous solution. The examined batch adsorption parameters are; initial pH (2-9), adsorbent dose (0.1-0.5 g/100 mL), mixing time (5-120 min), initial MG concentration (25-300 mg/L) and temperature (298-318 K).

According to the analyzes, the adsorption capacity of Zn(OH)_2 -AC increased with the increase in initial dyestuff concentration, pH and temperature, and decreased with increasing Zn(OH)_2 -AC dose. It has been determined that 0.1 g Zn(OH)_2 -AC is sufficient to remove 100 mg/L MG in approximately 94% efficiency. Also, ultrasonically activated adsorbent stabilized in a short time like 50 minutes.

The XRD, SEM/EDS and FT-IR analysis techniques were conducted to characterize the chemical structure and surface morphology of Zn(OH)_2 -AC composite before and after adsorption of MG. The Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.97$) showed better conventionality than the Freundlich model ($R^2 = 0.80$) with maximum adsorption capacity of 303.03 mg/g at 318 K and pH 7.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Atıksularda bulunan boyar maddeler, çevre için ekolojik bir sorundur ve önemli bir kirletici olarak kabul edilirler. Dünya genelinde kullanılan boya miktarı 700.000 tondur ve 10.000 çeşit olduğu bilinmektedir. Boyar maddeler sucul ortamlarda kanserojenik, toksik ve çevre açısından problemlere neden olur. Tekstil endüstrisinde en fazla tercih edilen boyalar reaktif boyar maddelerdir. Parlak yapıya sahip oluşu, hızlı uygulanabilir olması ve düşük maliyetliliğinden dolayı en çok tercih edilen boyar madde çeşididir. Reaktif boyar maddeler suda çok iyi çözünebilir ve azoik yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dirençlidirler. Atık sulardaki boyar maddeler biyosorpsiyon (Albadarin, 2015), adsorpsiyon (Altintig, 2018), kimyasal oksidasyon (Wang, 2015) ve manyetik ayırma (Huang, 2017) gibi farklı geleneksel yöntemler kullanılarak giderilmektedir. Bu yöntemlerin karşılaştırıldığında kullanım kolaylığından dolayı en çok tercih edileni adsorpsiyon yöntemidir (Lin et al., 2017). Adsorpsiyonda boyar maddeler gibi, suda çözünmüş organik kirleticilerin, sudan giderilmesi işlemleri sırasında yüksek kalitede çıkış suyu sağlanır. Bu sebeple adsorpsiyon süreci önemlidir ve ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar, aktif karbonların yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için nano yapıli materyaller ile modifiye etmişlerdir (Ghaedi, 2014). Bu çalışmalar örnek olarak bakır (II) oksit (Mazaheri,2015), ruthenyum ve bakır kaplı çinko sülfid (Asfaram, 2015), çinko oksit nanopartikülleri (Azad, 2015) verilebilir. Bu modifiye işlemleri ve adsorbentleri aktifleştirebilmek için çeşitli metotlar denemişlerdir. Bunlardan bazıları, asit aktivasyonu, termal aktivasyon ve akustik kaviteasyondur. Akustik kaviteasyonda, sıvı ortama ultrasonik ışınlım uygulanır ve böylelikle ortamda yüksek ultrasonik basıncın etkisiyle kaviteasyon kabarcıkları oluşturulur. Bu kabarcıklar kontrolsüz ve dengeli olmayan bir şekilde büyür, ardından hızla kendi içine çökerler (Jing, 2011).

20 kHz ve civarındaki düşük ultrasonik frekanslarda üretilen kabarcıkların çapları büyük olur. Düşük ultrasonik frekanslarda kavitasyonel çöküş sırasında üretilen hidromekanik kesme kuvvetlerinin şiddeti de maksimum olur. Akustik kavitasyonun bu mekanizması, adsorbentlerin aktifleştirilmesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için kullanılabilir (Breitbach, 2001).

Bu çalışmada; akustik kavitasyon yöntemi kullanarak çinkoasetat ile aktifleştirilmiş aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Malahit Yeşili (MY) boyar maddesi giderilmiştir. Bu çalışmanın diğer çalışmalardan üstünlüğü akustik kavitasyon yöntemi ile $Zn(OH)_2$ kaplanmış aktif karbon (AK) ($Zn(OH)_2$ -AK) ile literatürde az sayıda çalışma mevcut olmasıdır. Bizim amacımız literatürdeki eksiği gidermek ve bu adsorbentle sulu çözeltilerden MY gideriminin adsorpsiyon şartlarını incelemektir. Adsorpsiyon ve ultrasonik kaplamanın mekanizmasını daha iyi anlamak için adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentlerin FTIR, SEM/EDS, XRD analiz teknikleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlara ek olarak denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Gautam ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında, Fe-Zn nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak, nanokompozitler ile atık sulardan malahit yeşili ve kongo kırmızısı (KK) boyar maddelerini giderme üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MY 21,74 ve KK 28,56 mg/g olarak bulmuşlardır (Gautam, 2015).

E. Çiv ve arkadaşları 2020’de yaptıkları çalışmada, manyetik aktif karbon (MAK) ve çinko oksit (ZnO) nanokompozitleri, tek basamakta kimyasal aktivasyon ve termal yöntemler kullanarak atık kauçuktan üretmişlerdir. MAK ZnO 1-5 nanokompozitlerin yüzey özellikleri ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir. MAK ZnO nanokompozitleri MY adsorpsiyonu için elde edilen deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 502,5 mg/g ile MAK ZnO_3 nanokompozitinde bulunmuştur.

Ayrıca MY moleküllerinin MAKZnO üzerine tutunmasının fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir (Çiv, 2020).

Afandi ve arkadaşları 2018’de, sulu çözeltiden MY boyası için potansiyel bir adsorban olarak hindistancevizi kabuğu aktif karbonunun (HKAK) kullanımı araştırmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve çözelti sıcaklığı gibi çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiştir. Boya molekülü ve HKAK arasındaki etkileşim, çözeltinin pH'ından güçlü bir şekilde etkilenmiştir. MY'nin maksimum adsorpsiyonu pH 6,5'te elde edilirken, HKAK'un sıfır yük noktası (pH_{zpc}) pH 6,1'de elde edilmiştir. MY'nin adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmıştır. Son olarak da, gerçekleştirilen desorpsiyon ile, %98 MY gideriminden %89 MY giderime kadar azalan HKAK performansını açıklamışlardır (Afandi, 2018).

Zhou ve arkadaşları (2013), MY boyarmaddesinin ozon oksidasyonu süreci ile gideriminde boyar maddenin renksizleşmesini kriter almışlardır. Bu çalışmada ultrasesin destekleyici etkisini kanıtlamaya çalışmışlar ve MY boyar maddesinin bozunmasındaki reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. (Zhou, 2013).

BÖLÜM 2. AKTİF KARBON VE ULTRASONİK KAVİTASYON

2.1. Aktif Karbon Tanımı

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, oldukça yüksek gözenek ve yüzey alanına sahip, yüksek derecedeki yüzey reaktivitesi ile en sık kullanılan bir adsorbent olarak, karbonlu bir malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. (Özcan, 2004a).

Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 mL/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir (Akyıldız, H., 2007). Tipik aktif karbonun elementel bileşimi C: %88, H: %0,5, N: %0,5, S: %1 ve O: %6-7 şeklinde olup, bir miktar da inorganik külden oluşmaktadır (Bansal, 2005). Diğer bir taraftan, proste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine, kullanılan hammaddeye bağlı olarak daha farklı elementleri içerebilmektedir (Akyıldız, H., 2007).

2.2. Tarihçesi

Aktif karbon üretimi ve uygulamaları çok eski zamanlara ait olup, Mısır papirüslerinde ilk kayıtlarına rastlanmıştır. Mısırlılar karbonu yaraların çürümesiyle ve bağırsaktan buharlaşan koku gideriminde kullanmışlardır (Yalçın, 1996).

Eski çağlarda karbon, yakıt olarak kullanımının yanında farklı amaçlar için de tercih edilen ve birçok önemli uygulamalarda kullanılan bir maddedir. Mısırlıların tıbbi amaçlı iyileştirme aracı kullandıkları karbonun anlatımı, Mısır papirüslerinde yazılı olarak görülmüştür (MÖ 1500). Odun “char”ları çeşitli hastalıkların iyileştirilmesinde Hipokrates zamanında yaygın olarak kullanılmıştır.

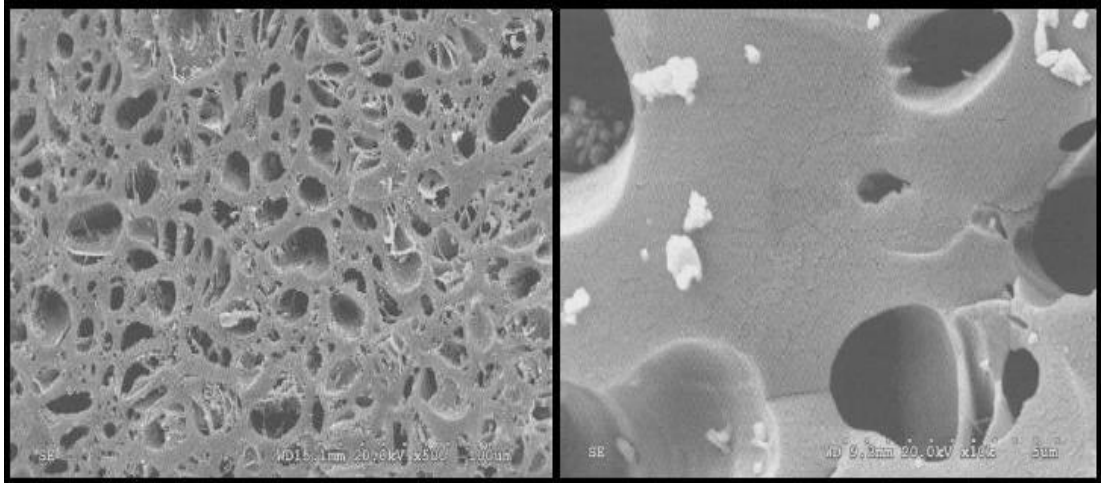
1773'te Scheele, aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliğini, 1785'te Lowitz, odun kömürünün sıvıların renk giderimlerinin gerçekleştirdiğini gözlemlemiş olup adsorpsiyon özelliklerine tanıklık etmişlerdir. 1808'de, aktif karbonun ağartma özelliğinden faydalanmak amaçlı kemik kullanılmış ve şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde ağartma işlemi yapılmıştır (Örkün, Y., 2011).

1881'de R. Von Ostrejko çeşitli metotlarla aktif karbon hazırlamıştır. Metal klorürlerle lignoselülozik maddelerin karbonizasyonu (kimyasal aktivasyonun temeli) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, buhar ve CO₂ ile çarların gazlaştırılması (fiziksel aktivasyonun temeli) sonucu aktif karbon elde edilmiştir (Bandosz, 2006).

1. Dünya Savaşı sırasında, zehirli gazlardan korunmak amaçlı kullanılan gaz maskelerinde aktif karbonun adsorpsiyonu çok büyük bir öneme sahiptir. Fiziksel özellikleri kontrol altında olarak üretilebilen ilk ticari aktif karbon, çinko klorürle aktive edilen odun parçaları olmuştur. Granül halinde olan bu aktif karbon yüksek adsorpsiyon özelliği ile araştırma konusu olmuştur. ABD'de bir grup araştırmacı, gaz maskelerinde kullanılmak üzere üretilen karbonları inceleyerek, hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, diğerlerinden elde edilenlerin özellikleriyle kıyaslandığında çok daha iyi olduğunu buldular (Patrick, J., 1995).

2.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

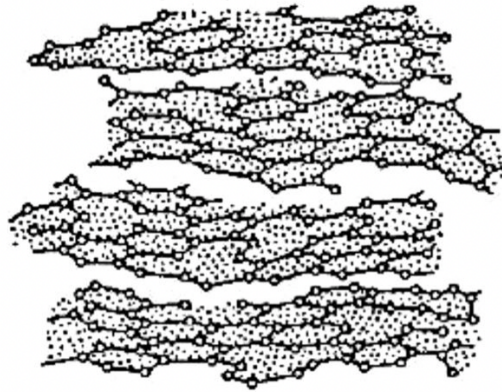
Aktif karbonun davranışı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olup, aktif karbon, yapısal olarak oksijen, hidrojen ve azot gibi farklı hetero atomlara sahip, Şekil 2.1.'de olduğu gibi gözenekli karbon yapısındadır. Aktif karbon, elde edildiği hammaddeye de bağlı olarak farklı içerikte minerallere sahiptir. Taban düzlemindeki karbon atomlarına hetero atomlar bağlanır ve yüzey grupları oluştururlar. Bu durum da farklı kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Zorbay, 2010).



Şekil 2.1. SEM görüntüsü, aktif karbonun gözenek yapısı (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonların kullanım alanlarının belirlenmesinde gözenek yapısı önemli bir yere sahiptir. IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre; i. makro gözenekler ($r > 50$ nm), ii. mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm), iii. mikro gözenekler ($r < 2$ nm) olmak üzere üçe ayırmıştır (Kirk, 1992).

Aktif karbon, çapraz ve tetrahedral olarak birbirine bağlanmış olan karbon atomlarından meydana gelmektedir. Bu yapı hegzagonal tabakalarda yer alır (Abdullah ve ark., 2011). Şekil 2.2.'de de görülebildiği gibi, herhangi bir düzlemdeki karbon atomları alt tabakadaki altıgenlerin merkezinin altına uzanmaktadır. Karbonlar arasındaki mesafe tek düzlem üzerinde, $1,42 \text{ Å}$, tabakalar arası uzaklık ise $3,35 \text{ Å}$ olarak tespit edilmiştir (Gündüzoğlu, 2008).



Şekil 2.2. Aktif karbonun yapısı (Zorbay, 2010).

Ortamdaki serbest elektronlar, polar ve polarize olabilen maddeler, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon yapısında bulunan oksijen ve hidrojen ile kimyasal bağ yapmış elementler, sonucu istenildiği gibi olmayan karbonizasyon ürünleri olarak ya da hammaddelerden elde edilebilmektedirler (Dias, 2007).

2.4. Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Hammaddeler ve Üretilmesi

Aktif karbon, çok çeşitli hammaddelerden üretilir. Hammadde üretimi yapılabilmesi için, içeriğinde karbon miktarının çok, inorganik bileşen sayısının fazla olması beklenir (Dias, 2007).

Kömürün maliyetinin uygunluğu ve kolaylıkla bulunabiliyor olması aktif karbon için hammadde olarak uygunluk oluşturmaktadır. Düşük maliyetli olmaları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve düşük kül içerikleri sebebiyle, tarımsal atıkların da aktif karbon olarak kullanılmalarının yeri fazladır. (Onaran, 2018)

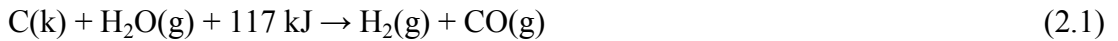
Odun, meyve çekirdekleri ve fındık kabuğu doğal hammaddelerden başka, polimer bazlı olan sentetik hammaddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Aktif madde olarak kullanılacak hammadde, kolay elde edilebilen, yeteri miktarda karbon içeriyor olmalıdır (Kroschwitz, 1992).

Aktif üretim prosesi genel olarak aşağıdaki adımlardan oluşur:

- Yapısındaki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidrasyon),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü ve karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon yöntemlerini göz önünde bulundurarak, gözenek genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel grupların iyileştirilmesi. (Özçimen, 2007)

2.4.1. Fiziksel aktivasyon

1073-1173 K'de gerçekleşen fiziksel aktivasyonda, CO₂ ve su buharı aktifleştirici bir özellik gösterir. Aktive edici inert gaz ortamında, malzeme kömürleşerek açığa uçucu maddeler çıkarır. Bu maddeler de oksijenle birleşip ortamı terk eder (Gülbayır, 2008). Su buharı ile gerçekleşen tepkime endotermiktir. Stokiyometrik tepkime, denklem (2.1)'de gösterilmektedir.



1023–1223 K sıcaklık aralığında oluşan buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda gerçekleşir ve ortamda oksijen varlığı istenmez. Oksijen istenmemesinin nedeni; oksijen varlığında bu sıcaklık aralığında ürün oksijenle yanma reaksiyonu oluşturur. Dolayısıyla ürün miktarında azalma gözlenir. Fiziksel aktivasyon sırasında meydana gelen bu tepkime endotermik bir tepkimedir. Stokiyometrik tepkime, Denklem (2.2)'de gösterilmektedir (Döşemen, 2009).



Bu iki işlemleri karşılaştırdığımızda, karbondioksitin yapısındaki moleküllerin boyutu daha büyük olduğu için, aktif karbonun gözenğine daha yavaş yerleşmektedir ve mikro gözenek oluşumunu azaltmaktadır (Gülbayır, 2008).

2.4.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal bir maddenin, başlangıç maddesi ile 500-900 °C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle Karbon üretimindeki kimyasal aktivasyon gerçekleşir (Patrick, 1995.) Kimyasal aktivasyon fiziksele oranla, daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilir olması sebebiyle daha kolay bir yöntemdir (Akikol, 2005).

Kimyasal aktivasyon prosesinde hammadde çeşitli aktifleştirici maddeler ile karıştırılmaktadır. Bu maddeler, dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak

fonksiyon gösteren malzemelerdir. Kimyasal aktivasyon prosesinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir. Ancak bunlardan en fazla tercih edilenleri çinko klorür, fosforik asit ve potasyum hidroksittir (Molina, 2004).

2.5. Aktif Karbon Kullanım Alanları

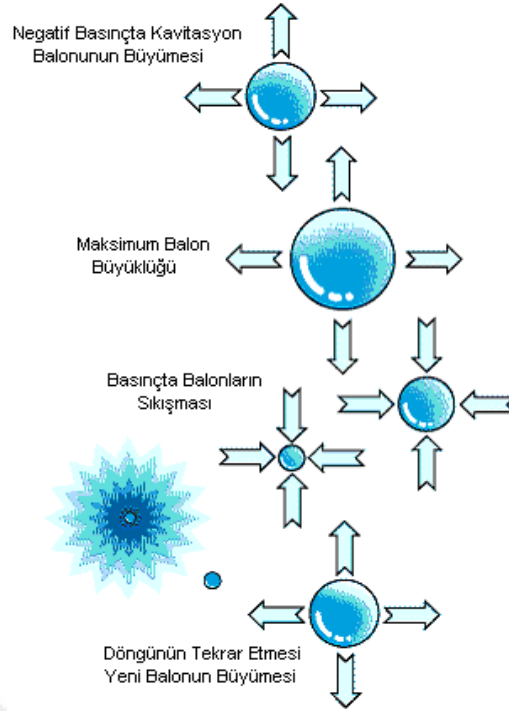
Aktif karbon; endüstride kötü koku, tat ve renk giderimi, atık sulardan ya da yeraltı sularından istenmeyen organik bileşiklerin uzaklaştırılması, havanın temizlenmesi ve çözücünün geri kazanılması gibi farklı pek çok alanda kullanılan bir maddedir. Bununla birlikte gıda, kimya ve ilaç endüstrisinde pek çok ürünün saflaştırılmasında, solunum cihazlarında, ağız yolu zehirlenmelerinde ve zehirlenen hastaların kanından zararlı ilaçların filtre edilmesinde de tercih edilmektedir (Bandosz, 2006).

2.6. Ultrasonik Kavitasyon

2.6.1. Ultrases

Ses, mekanik bir enerjidir. Sinüzoidal dalga şeklinde ilerleyen ses, iletken ortamda sıkışma ve gevşeme prensibi ile hareket eder. Frekansı Hertz'dir (Hz). İnsan kulağı yalnızca 16-20000 aralığındaki titreşimleri işitebilir. Titreşimlerin 20000'den fazla olanlarına ultrases denilmektedir.

Kavitasyon, bir sıvıda sıvıya karşı etki eden kuvvetlerin sonucunda gözle görülemeyecek kadar küçük olan buhar boşluklarının oluşması durumudur. Ultrasonik kavitasyonun oluşması bir ses kaynağına bağlıdır. Ses kaynağından yayılan dalgalar sıvı içerisinde pozitif ve negatif basınç bölgeleri oluştururlar ve bu durum salınım etkisi sebebiyle kabarcıkların biçimlenme, büyüme ve ani patlama aşamalarını oluşturur. Şekil 2.3.'te kavitasyon oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Kabarcık gelişimi ve patlaması (Çiçekdağı, F., 2011).

2.6.2. Ultrases dalgaları

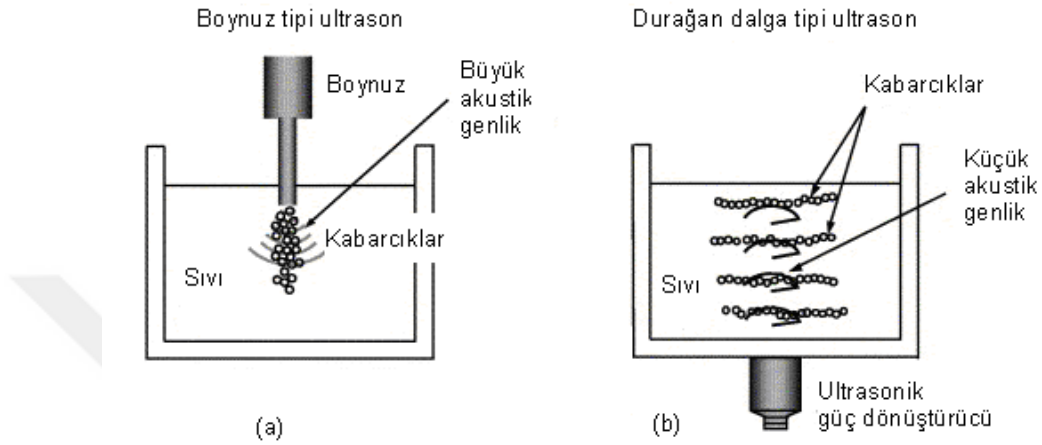
Atomların titreşim hareketleri doğrultusundaki davranışları ile enerjinin yayılım hareketleri aynı değildir. Ultrasonik dalgaların titreşim ve yayılım doğrultularına göre davranışları incelenmiş ve üç çeşit olarak kategorize edilmiştir. Bunlar; boyuna dalga, enine dalga ve yüzey dalgasıdır.

2.6.3. Ultrases dalgalarının elde edilmesi

Ultrasonik titreşim magnetik etki ile elde edilmektedir. Frekansların titreşim hareketlerinin elektrik enerjisine dönüşmesi olarak da açıklanmaktadır (Jing ve ark, 2011).

Ultrases probu elektrik enerjisinin ultrases enerjine dönüştüğü ve tersinin de yapıldığı yere verilen addır. Ultrasonik sistemde önce elektrik enerjisi sisteme verilir. Elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü sağlanır. Bu sayede cihazdan ses dalgaları belli bir akustik enerji oluşturarak kaviteasyona neden olur ve baloncukların

oluşmasıyla kavitasyon enerjisi ortama yayılır. Şekil 2.4.'te görülen sonokimyasal reaktörler iki farklı prensiple çalışan, ultrasonik dalga oluşumuna yarayan cihazlardır. Boynuz tipi reaktöre ultrasonik prob, durağan dalga tipi reaktöre ultrasonik banyo ismi de verilmektedir (Eldik, V. ve ark., 1997).



Şekil 2.4.a) Boynuz Tipi Reaktör b) Durağan Dalga Tipi Reaktör (Eldik V. ve ark., 1997).

2.6.4. Ultrasesin kullanım alanları

Kimya sektöründe, reaksiyonun süresini azaltma, verimini arttırma, reaksiyonun mekanizmasını değiştirme, radikalik oluşum sağlama, katalizörlerin aktivitesini arttırma gibi işlevlerinden faydalanan ultrases dalgaları diğer sektörlerde de çok büyük öneme sahiptir. Özellikle metal oksit katalizör ya da kolloid ve dispersiyon hazırlamada kullanılır. İlave olarak önemli ölçüde tercih edilmesiyle bir diğer işlem de elektrolizdir. Yüzey temizlemede mekanik etkisinden faydalınır. Köpük giderme, karıştırma ve oksidasyon gıda sektöründe kullanılan ultrases dalgalarının işlevleridir (İldırrar, D., 2014).

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON VE DESORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı

Adsorpsiyon, bir katı içerisindeki gözeneklere ya da yüzeye, bir veya daha fazla molekülün tutunması olayıdır. Katı-sıvı, katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi de denebilir. Adsorpsiyonda tutunan taneciklerin tekrar yüzeyden ayrılması yani yüzeyde derişimin azalması işlemine desorpsiyon denmektedir. Adsorplanan maddeye adsorbant, bünyesinde tutan katıya da adsorban adı verilmektedir. Adsorpsiyon prosesi endüstride çok fazla ve farklı alanlarda uygulanmaktadır (Kotdawala, 2007). Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin giderimi için etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Akbal, 2005).

3.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

3.2.1. Kimyasal adsorpsiyon

Tek tabakalı ve tersinmez olan kimyasal adsorpsiyon işlemleri yüksek enerjili işlemler olup, adsorplanan madde ile katı yüzey arasında fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. Adsorban ve adsorplanan madde arasında oluşan bağ, sıcaklık arttıkça daha kuvvetli hale gelir. 20-100 kcal/mol aralığında bir değere sahip olan adsorpsiyon ısısı aynı zamanda reaksiyon ısısı ile eşit değerdedir. Kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklığın artması adsorpsiyon hızının artmasına neden olmaktadır. Tek tabakalı bir reaksiyon olan kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde gerçekleşmemektedir. Taylor'un çalışmalarında aktif merkez olarak belirtilen bazı merkezlerde kendini göstermektedir (Yıldırım, 2003).

3.2.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki zayıf etkileşim olan Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir (Savcı S., 2005).

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

3.3.1. Çözünürlük

Adsorbat çözünürlüğü, adsorpsiyon sırasında dengeyi kontrol eden önemli bir faktördür. Bir maddenin adsorpsiyonu ve bu maddenin adsorplanan miktarı arasında ters orantı vardır. Çözünürlüğün artışına bağlı olarak çözelti ile adsorbat arasındaki bağda kuvvetlenme olur ve bu sebeple adsorbatın çözeltiden ayrılması güç olacaktır. Lundelius kuralı olarak bilinen bu olayda sonuç olarak adsorpsiyon azalacaktır (Kayacan, 2007; Onaran, 2018).

3.3.2. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon maddenin yüzeyinde gerçekleşen bir olay olduğu için yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorpsiyon miktarı da o derece fazla olur. Yani yüzey alanı ile adsorpsiyon miktarı arasında doğru orantı vardır. Küçük parçacıklar veya toz halinde olan adsorbentin adsorplama hızı, belirlenen miktardaki daha büyük parçalara göre daha hızlıdır (Zaker ve ark., 2013).

3.3.3. pH

Adsorpsiyon birçok değişkene bağlı olduğu gibi asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesinden de etkilenir.

Hidronyum iyonları yüksek oranlı adsorplanma eğilimine sahiptir ve çözelti pH'sı adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri haline gelmektedir (Yörükoğulları, 1997). Hidronyum iyonlarının pozitif yüklü iyonlar olması, çözeltinin düşük pH değerlerinde, adsorban yüzeyinin de pozitif yükü yüklenmesi ihtimalini arttırlar. Bu durum yüzeye negatif iyonların tutulmasına olanak sağlar. Yüksek pH'larda ise durum tam tersine döner, adsorban yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yüklü hale gelir. Bu nedenle, pH'ın artmasıyla pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun da artması gözlemlenmiştir (Stanley, 1991).

3.3.4. Konsantrasyon

Maddenin derişimi ile adsorpsiyon belli bir orantıya sahiptir. Genellikle adsorplayıcı yüzeyinde tutunacak moleküllerin sayıca artışı, adsorplanan madde derişiminin artışına bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda öncelikle yüzey üzerinde tek bir tabaka ile kaplanma olur ve daha fazla adsorplama olamaz. Dolayısıyla belli bir miktar derişimden sonra adsorplanan madde miktarı sabit olacaktır (Gürellier, 2004).

3.3.5. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon işlemini farklı faktörler üzerinden önemli oranlarda etkilemektir. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen temas süresi, ekonomik verimlilikte de büyük bir öneme sahiptir (Srivastava ve ark., 2015).

3.3.6. Sıcaklık

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın önemli miktarda etkisi vardır. Sıcaklık adsorpsiyonun miktarını ve hızını belirgin miktarda etkilemektedir. Adsorpsiyonun üzerinde etki gösteren prosesler büyük çoğunlukla ekzotermik olmaktadır. Çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak sıcaklık artışına da göre, difüzyon oranında artış gözlenir (Wang ve Ariyanto, 2007).

3.3.7. Karıştırma hızı

Bir çözeltide, çözeltinin karıştırılma hızı adsorpsiyonun hızını etkileyen önemli bir parametredir. Çözeltide karıştırma hızının artışına bağlı olarak adsorpsiyon hızı da belli bir noktaya kadar artar ancak bir seviyeden sonra maddeler arası etkileşimden dolayı azalışa geçer. Bu etkileşim adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki bağın bozulması nedeniyle olmaktadır. En iyi adsorpsiyon seviyesine erişebilmek için optimal bir karıştırma hızının belirlenmesi gerekir (Öden, 2015; Orman, 2019).

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

3.4.1. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından türetilen adsorpsiyon izotermi Denklem (3.1)'de gösterilmektedir (Hatay, 2006).

$$q = K_F C^{1/n} \quad (3.1)$$

q : 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı (mg.g⁻¹)

C : Adsorbant ile dengede bulunan çözelti derişimi (mg.L⁻¹)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

K_F : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (mg.g⁻¹)(mg.L⁻¹)^{1/n}

Lineerleştirildiğinde;

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (3.2)$$

lnq ile lnC, grafiğe döküldüğünde, K_F ve n sabitleri bu grafikten belirlenir (Gülbayır, 2008).

3.4.2. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde adsorban yüzeyi, tek tabakalı kaplamadır yani tabakaya yalnızca bir adet molekül yerleşmesine uygundur. Aynı enerjide ve sabit sayıda aktif bölge mevcuttur ve dolayısıyla aktifleşme enerjisi sabittir. Moleküllerin yüzeyi kaplaması neticesinde kaplanma kalınlığı ancak moleküllerin boyutu kadar olacaktır. Adsorbe olan bir molekül yanındaki başka bir molekül ile etkileşimde olamaz. Yani molekülün bir gözeneğe yerleşmesi komşu gözeneklerde yerleşik durumda olan moleküllerden bağımsızdır (Condon, 2006).

Adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer bir artış gösterir ve yüzey maksimum doyma noktasına ulaştığında tek tabaka olarak kaplanır. Adsorbat miktarı ise sabit kalacaktır. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve yüzeydeki aktif yerlerle doğru orantıya sahiptir (Langmuir, 1916, Tatlı, 2003).

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q = x = q_m \cdot \frac{C}{K + C} \quad (3.3)$$

Burada;

q: İyonun katı faz konsantrasyonu (mg /g adsorbent)

x: Sıvı fazdan uzaklaştırılan veya katı faza transfer edilen iyon miktarı (mg)

M: Adsorbent miktarı (g)

X/M: İyonun katı faz konsantrasyonu (mg /g adsorbent)

q_m : İyonun katı fazdaki max. konsantrasyonu (mg /g adsorbent)

C: İyonun sıvı fazdaki denge konsantrasyonu (mg/L)

K: Doygunluk sabiti (Langmuir sabiti)(mg/L)

Yukarıdaki formül doğrusallaştırıldığında;

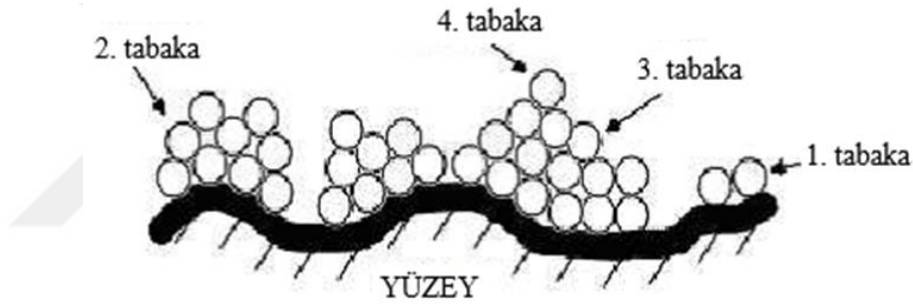
$$1/q = 1/q_m + K/q_m \cdot 1/C \quad (3.4)$$

1/q'ya karşı 1/C grafiği oluşturulduğunda elde edilen grafikten q_m ve K değerleri bulunur.

3.4.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T) izotermi

BET teorisi Stephen Brunauer, Paul Emmet ve Edward Teller tarafından 1938 yılında geliştirilen ve daha sonraki yıllarda herbirinin soyisminin baş harfleri kullanılarak bahsedilen bir teoridir (Hwang ve Barron, 2011).

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiştir. Çok tabakalı olarak gerçekleşecek bir adsorpsiyonun anlaşılabilir olmasını sağlamak, Langmuir izotermine karşılık BET izotermiyle çok daha kullanışlı olarak açıklanır (Kayacan, S., 2007).



Şekil 3.1. BET izotermi'nin şekil olarak gösterimi (Onaran, 2018).

Şekil 3.1.'den anlaşılacağı üzere, gaz molekülleri yanyana dizilim gösterir ve başka katmanlarla etkileşimde olmazlar. Tüm yüzey aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olur. Gaz molekülleri katı yüzeyinde sonsuz şekilde adsorbe olacak şekilde dizilim gösterir (Park ve Seo, 2011).

BET, bu varsayımlarla hareketle şu bağıntıyı önermiştir (Denklem 3.5):

$$V = V_m \frac{c.P}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{(c-1).P}{P_0} \right]} \quad (3.5)$$

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart hacmi,

P₀: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı,

V_m : Yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumunda adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri,

c : Verilen herhangi bir sıcaklık sabitidir.

3.5. Adsorbsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, önemli verilere ulaştırdığı ve reaksiyon mekanizmasının anlaşılabilir olmasına olanak sağladığı gerekçesiyle önemli bir yere sahiptir. Deneylerden elde edilen veriler ile kimyasal reaksiyonların kinetik denklemleri belirlenir. Denklemden anlaşılan, reaksiyona giren madde konsantrasyonları reaksiyon hızının belirleyicisidir (Iakovleva ve Sillanpää, 2013).

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasında genel olarak kimyasal reaksiyonun derecelerini belirlemeye yardımcı olur. Adsorpsiyon işleminin mekanizması kinetik denklemlerle, örneğin sıfır, birinci ve ikinci dereceden, yalancı birinci (Denklem 3.6) ve ikinci (Denklem 3.7) dereceden araştırılır (Willis, 2009; Wolkersdorfer, 2013).

Yalancı birinci dereceden denklem eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Temas süresi (dk)

k_1 : Hız sabiti ($\frac{1}{dk}$)

Yalancı ikinci dereceden denklem eşitliği;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

qe: Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Temas süresi (dk)

k₁: Hız sabiti ($\frac{1}{dk}$)

3.6. Adsorbsiyonun Termodinamiği

Termodinamik, kelime köküne bakıldığında sıcaklık değişimi anlamına gelen bir sözcüktür. Maddenin fiziksel ve kimyasal dönüşümü esnasında sistemin mevcut iç enerji, entropi, serbest enerji ve entalpi değerlerinin anlaşılmasını sağlayarak, bu değerlerin reaksiyonun şartlarına olan bağlılıklarını inceler (Gübbük, İ., 2006).

Sıcaklık adsorpsiyon kapasitesi üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri, Standart Entalpi Değişimi (ΔH°), Standart Entropi Değişimi (ΔS°) ve Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°), denge sabiti ve sıcaklık verileri yardımı ile bulunabilmektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlardır. Reaksiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için termodinamik değerlendirmeler dikkate alınmalıdır. Gibbs serbest enerjisinin belirlenmesi enerji ve entropi faktörlerine bağlıdır. ΔG° negatif ise, belli bir sıcaklık değerinde reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir (Ho ve ark., 2005; Ho ve Ofomaja, 2005). Termodinamik eşitlikleri aşağıda gösterilmektedir (Denklem 3.8), (Denklem 3.9), (Denklem 3.10), (Denklem 3.11) (Cebeci ve Güler., 2012; Köylü ve ark.,2015).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

(3.8)

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

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

K_c: Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan K_c aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Denklem 3.9).

$$K_c = C_a / C_e \quad (3.9)$$

K_c : Denge sabiti (mg/L)

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

ΔG° , ΔH° , ΔS° Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir (Denklem 3.10).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.10)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ln K_c 'ye karşı 1/T grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplanarak ΔH° ve ΔS° değerleri bulunur (Denklem 3.11).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.11)$$

K_c : Denge sabiti (mg/L)

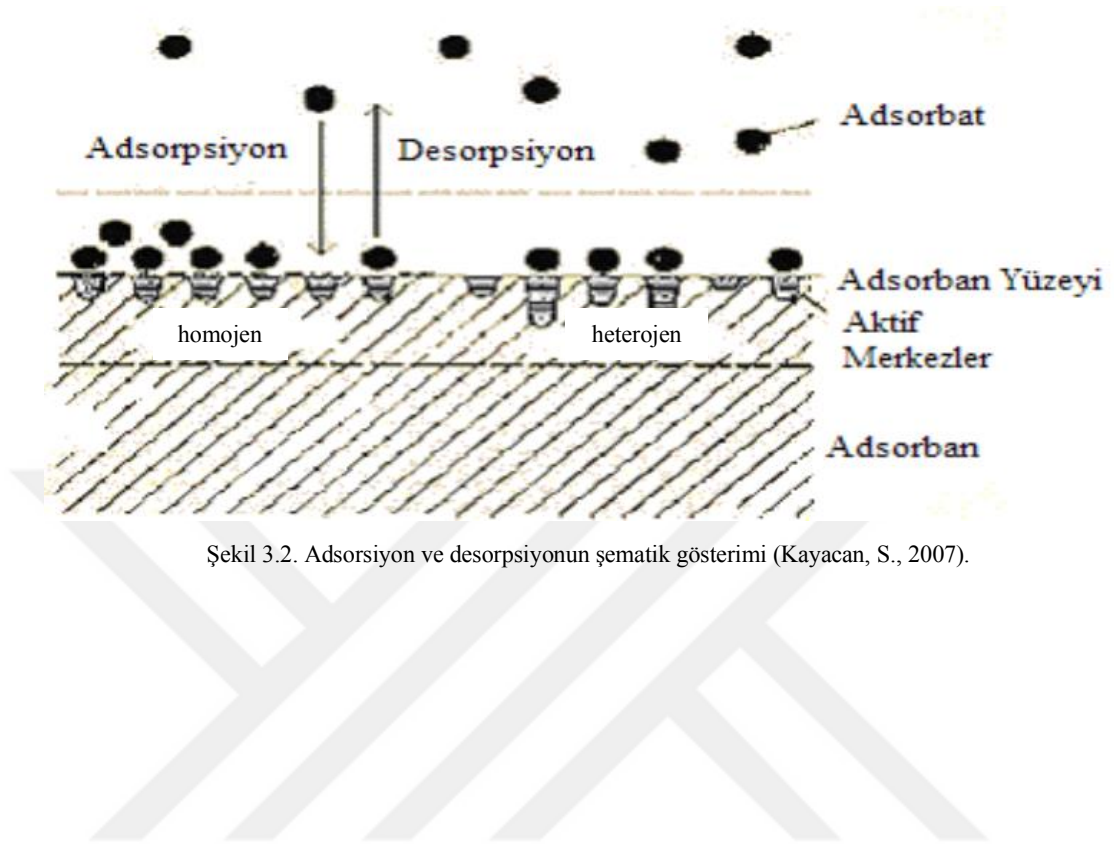
ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

3.7. Desorpsiyon

Katı yüzeyinde tutunmuş olan taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemine desorpsiyon denir. Bu olay yüzeydeki maddenin emdiği ya da soğurduğu enerjiyi serbest bırakması ile gerçekleşen bir durumdur. Normal şartlarda adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda meydana gelir. Adsorplanmış, adsorban yüzeyindeki bir molekül kendisinin sahip olduğundan kendisine göre daha şiddetli adsorplanan bir molekül ile karşılaştığında

yer değiştirme yani, desorpsiyon gerçekleşir. şekil 3.2.'de adsorpsiyon ve desorpsiyonun uygulanma řekilleri gösterilmektedir (Kayacan, S., 2007).



şekil 3.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi (Kayacan, S., 2007).

BÖLÜM 4. BOYAR MADDE

4.1. Boyar Maddeler

Boyar madde, uygulandığı materyale kalıcı olarak kendi rengini veren yüksek molekül ağırlıklı, organik yapılu bileşiktir. Tekstil, plastik, kağıt, ilaç, deri, gıda gibi pek çok endüstri dalında tercih edilen boyar maddeler kullanım alanlarına göre değişkenlik göstermektedir. Suda çok iyi çözünür. Uygulanacağı maddeye rengini iyi verebilmesi için, genellikle sulu çözeltileri kullanılır (Kirişken, B., 2002).

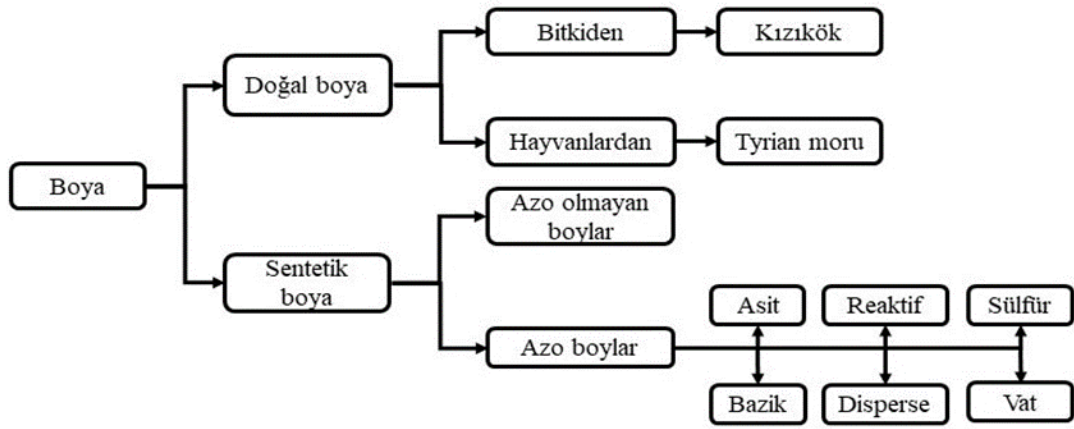
Sentetik boyar maddeler henüz elde edilmemişken bitkisel ya da hayvansal kökenli boyar maddeler kullanılmakta idi. Zamanla artan boyar madde kullanımı devamında çeşitliliği de getirdi ve farklı türde, farklı elde edilmiş yöntemlerinde ve kullanımlarında boyar maddeler üretildi. İlk boyar maddeler bitkilerden elde edilebilen kök boya, safran ve indigo diye bilinmektedir (Kaykıoğlu, 2006).

Başka maddelere renk vermek için kullanılan boyar maddeler, boyalar ve pigmentler olarak gruplanırlar. Boyaların hazırlanışı çözeltilerde kristallerinin çözülmesi ile olur ve çoğu organik bileşiklerden oluşmaktadır. Yapılarında aromatik grupları da bulundurlar. İnorganik boyaların kullanımı ise organik boyalar kadar fazla değildir. Organik boyalar kromojen ve oksokrom diye isimlendirilen yapılardan oluşmaktadır. Kromojen, konjuge çift bağlı alifatik zincir yapısında olan kromoforlardan oluşmaktadır. Renkli bileşiklerdir. Oksokrom yapıları ise boyanın renk oluşumunda belirgin katkısı olan yapılardır. Bilinen oksokromlar -OH, -NH₂, -NH olarak sıralanabilir (Robinson, T. ve ark., 2001).

4.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler doğal ve sentetik olarak iki farklı grup altında toplanır. Doğal yollarla elde edilen ve bitkisel veya hayvansal kaynaklı olan boyar maddeler “doğal boyar madde”, kimyasal yollarla elde edilenlere ise “sentetik boyar madde” adı verilir (Karaoğlu, H., M., 2007).

Şekil 4.1.’de boyar maddelerin sınıflandırılması örneklerle gösterilmektedir.



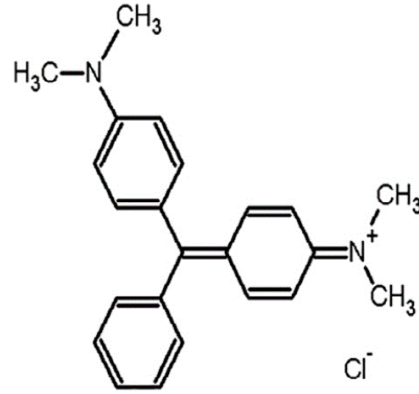
Şekil 4.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Arslanoğlu Işık, 2012).

4.3. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

4.3.1. Malahit yeşili

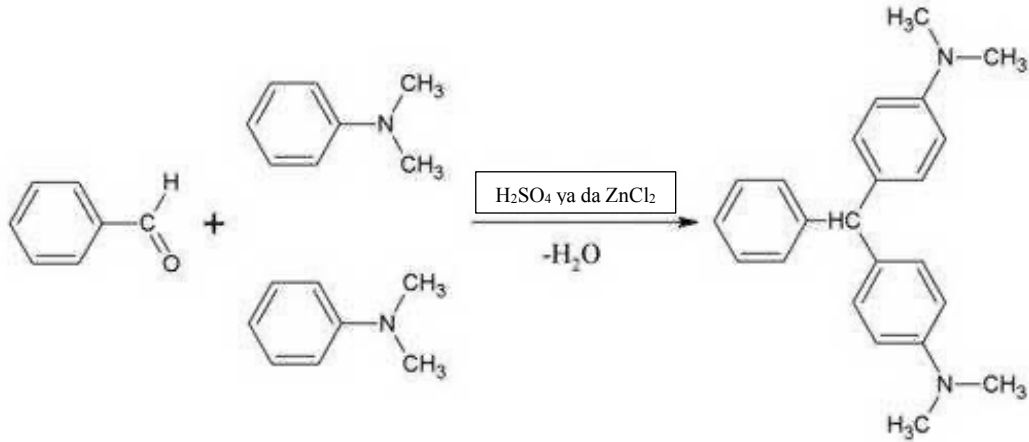
Malahit yeşili ilk olarak Fischer tarafından elde edilmiştir (Sun, X. ve ark., 2008). MY çok fazla isimle anılır. Bunlardan bazıları; Victoria Green B., Anilin Yeşili, Diamond Green B. olarak sayılabilir (Sun, X. ve ark., 2008).

Koyu yeşil renge sahip olan MY boyar maddesi kristal yapıda bir katıdır. Kimyasal yapısının gösterimi Şekil 4.2.’deki gibidir.



Şekil 4.2. Malahit Yeşili kimyasal yapısı (Bagheri ve ark., 2019).

Boyama yapmada kullanılan, oldukça zehirli olan, $C_{23}H_{25}N_2$ moleküler formülüne sahip bir kimyasal maddedir. Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen MY boyar maddesi, trifenilmetan kategorisinden katyonik yani bazik bir boyadır (Yalvaç, 2018). Şekil 4.3.'te MY'nin oluşum reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Malahit Yeşilinin oluşum reaksiyonu (Alioğlu, E., 2013).

1930'lu yıllarda kullanılmaya başlanılan ve bir süre de tercih edilen MY, su ürünleri yetiştiriciliğinde antifungal ve antiprotozoal olarak tedavi amaçlı kullanılan çok etkin bir madde olmuştur. Balık ve balık yumurtası ile kabukluların iyileştirilmesinde olumlu yönde etkileri gözlenmiştir. Günümüzde akvaryum canlılarından olan balıklar için kullanılması bazı ülkelerce tercih edilmektedir (Koçer, O., 2013).

Fungisit özelliğinden faydalanılması çok düşük bir dozda bile mümkün olan MY, aşırı toksik bir kimyasaldır ve uzun yıllardır tercih edilen çok etkili tropik antiprotozoal dezenfektandır (Bergwerff, 2003).

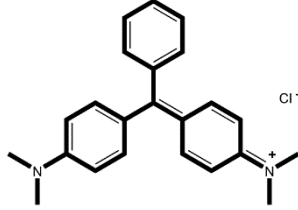


BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmalarda kullanılan çinko asetat $Zn(CH_3COOH)_2$, sodyum hidroksit (NaOH), nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl) ve Malahit Yeşili katyonik boyar maddesi (MY) Merck (Darmsadt, Almanya) şirketinden temin edilmiştir. Stok MY ($C_{52}H_{54}N_4O_{12}$; MY_w : 329,46g/mol) çözeltisi 1000 mg L^{-1} 'lık olarak hazırlanmış ve diğer derişimlerdeki çalışma çözeltileri ile standart çözeltiler bu stok çözeltiden deiyonize su (kimyasal direnci: 18 $M\Omega/cm$) ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve deneysel çalışmalar için taze hazırlanarak kullanılmıştır. MY'nin özellikleri ve şekli Tablo 5.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. MY'nin Özellikleri (Koçer, O., 2013).

C.I Numara	42000
Molekül Yapısı	
Kimyasal Formülü	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Molekül Ağırlığı	319,85 g/mol
Maksimum Dalga Boyu (λ_{max})	617 nm
Sınıfı	Triarilmetan
Kullanımı	Boyar madde

5.2. Hammadde Hazırlanması

Bu çalışmada aktif karbon eldesi için kahve çekirdeği (KÇ) kullanılmıştır. Kahve çekirdeğinin kirliliklerini gidermek için yıkanarak 24 saat boyunca 378 K'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar havan yardımı ile 4 mm'den daha ufak oluncaya kadar parçalanması sağlanarak elek yardımı ile toz halinde elde edilmiştir.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen aktif karbon numuneleri destile deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan temin edilerek yıkanmıştır. 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.

Maddelerin kurutma işlemleri Nüve marka etüv kullanılarak yapılmıştır.

AK'nin ultrasonik aktifleştirilmesi Elma marka 30 H model bir ultrasonik banyo (Almanya) kullanılarak yapılmıştır.

SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Bunun için $Zn(OH)_2$ -AK nanopartiküllere iletkenlik sağlanması için öncelikle altın kaplama işlemi yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50 μm -200 nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir.

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

FT-IR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş

olup, meydana gelen yapısal değişimler fonksiyonel grupların morfolojileri belirlenmiştir.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) ölçümlerini Shimadzu UV-2600 Spectrophotometer marka cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm aralığı 617 nm olarak alınmıştır. pH ayarlaması Mettler TOLEDO Seven Compact marka cihaz ile kayıt edilmiştir. Numunelerin kristal yapısı X-Ray difraktometre (Rigaku) markalı XRD cihazı ile belirlenmiştir. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Analizler $10-80^\circ 2\theta$ açısı aralığında yapılmıştır.

5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması

Bu çalışmada AK olarak kahve çekirdeği kullanılmıştır ve AK kahve atıklarından üretilmiştir. Türkiye'nin Sakarya ilindeki kahve pazarlarından bir miktar kahve atığı (KA) alınmıştır. Kahve atığı 24 saat 105°C 'de bir fırına konulmuştur. Daha sonra 1: 1 oranında %85 V/V H_3PO_4 ile emprenye edilmiş ve AK (KAAK) haline gelmesi için 60 dakika boyunca 700°C 'de bir tüp fırına konulmuştur. KAAK, filtratı nötr olana kadar birkaç kez damıtılmış su ile yıkanmıştır.

5.5. Çinkohidroksit Nanopartiküllerinin Hazırlanması

50 mL, 0,05 molar sulu $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ yaklaşık 50 mL, 0,1 molar NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra, 2 g AK bu karışıma eklenerek 20 kHz frekansta ve 200 W güçte 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Aktifleştirme işleminden sonra çözelti 10 dakika 6000 rpm de santrifüj edilmiştir. Ardından destile su ve etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -AK nanopartikülleri 80°C de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Topaklaşan tanecikleri birbirinden ayırmak için malzeme elenerek, boyut aralığı $180 - 212\ \mu\text{m}$ aralığına getirildikten sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

5.6. Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi

Sıvı fazdaki kalıntı boyar madde konsantrasyonunun tespiti, spektrofotometrede 617 nm dalga boyunda hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi üzerinden numunelerin okutulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

5.7. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

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

5.8. Sulu Çözeltide Malahit Yeşili Adsorpsiyonu

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

AK ve Zn(OH)₂-AK sorbentlerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için pH'ı (2-9), işlem süresi (5- 120 dk), boyar madde konsantrasyonu (25-300 mg/L), adsorbent miktarı (0,1-0,5 g / 100 mL) ve işlem sıcaklığı (298-318 K) parametrelerinin etkileri ayrı olarak incelenmiştir.

Denge, sıcaklık ve kinetik çalışmalarla 0,1 g adsorban tartılıp istenilen konsantrasyon oluşturularak 100 mL MY ile karıştırılmıştır. pH=7'ye ayarlanarak 30 dk'da çalkalayıcıda çalkalanarak santrifüj edilmiştir. 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 ölçülmüştür.

Belirlenen optimum şartlara göre adsorpsiyon durumları önceden belirlenen koşullarda tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ise deiyonize su ve 1 cm'lik quartz küvetler kullanılmıştır.

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;

$$qe = \frac{(Co - Ce)}{m} \times V \quad (5.1)$$

Burada;

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

C_o = Başlangıç MY başlangıç derişimi (mg/L),

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

V = Çözelti hacmi (L),

m = Adsorbentin ağırlığı (g)'dir.

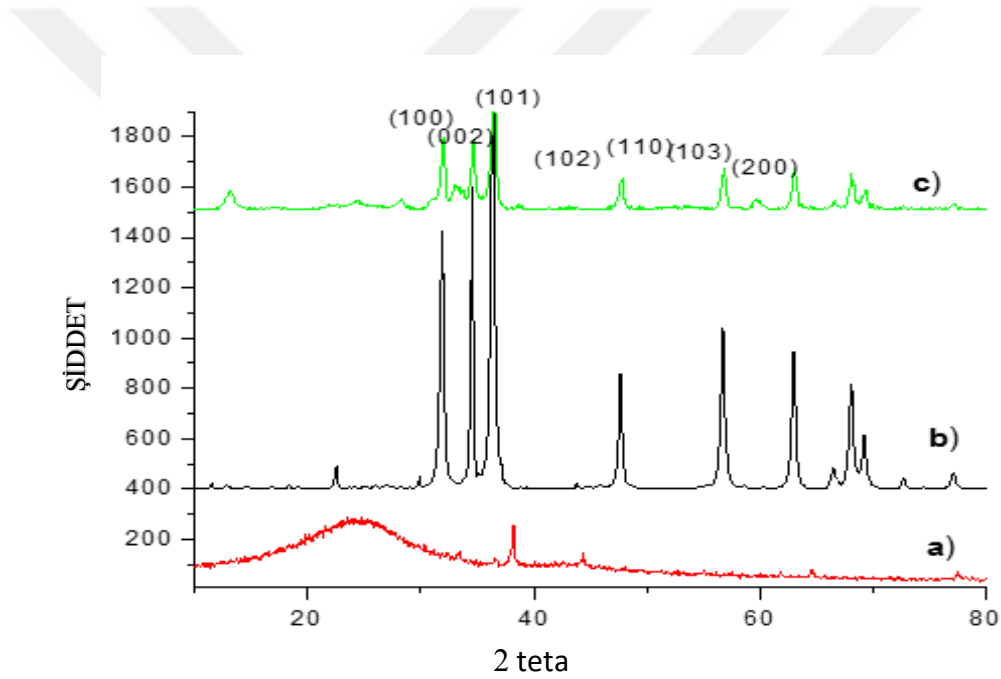
Boyar madde giderim verimliliği denklem 5.2'de verilmiştir.

$$Giderim (\%) = \frac{(Co - Ce)}{Co} \times 100 \quad (5.2)$$

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları

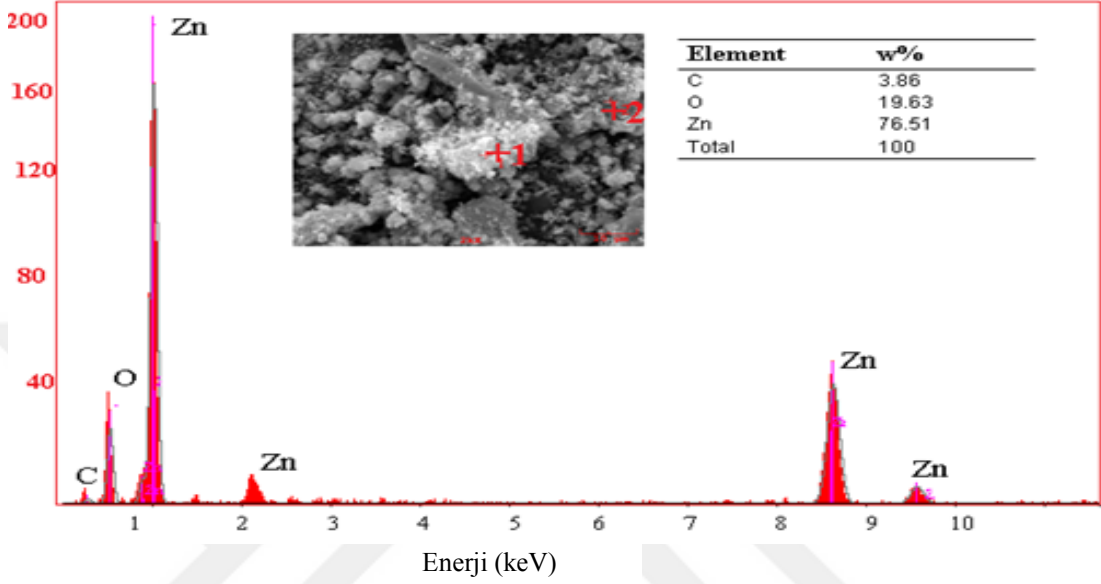
Şekil 6.1.'de, a) Aktif karbon, b) $Zn(OH)_2$ -AK ve c) Boyar madde adsorpsiyonu sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'nin X-ışını kırınım grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.1. a) AK, b) Adsorpsiyon öncesi $Zn(OH)_2$ -AK, c) Adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'nin XRD Spektrumu.

Şekil 6.1.a)'da görülen (002) yöneliminde $2\theta=26,02^\circ$ ve $2\theta=39,04^\circ$ deki düşük yoğunluklu pik karbona ait piktir. Aktif karbon amorf yapıya yakın bir görüntü verir. Aktif karbon amorf yapıdadır. Literatürde de benzer sonuçlar görülmektedir (Ahmed and Ahmaruzzaman, 2015). Şekil b'de $Zn(OH)_2$ -AK ve c'de adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'ye ait X-ışınım grafiği görülmektedir. Bu kırınımalar sırasıyla (100), (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) yöneliminde ve $2\theta=20,258^\circ$, $36,65^\circ$, $38,27^\circ$, $39,86^\circ$, $42,20^\circ$, $57,55^\circ$, $59,59^\circ$, $62,33^\circ$ ve $70,02^\circ$ de $Zn(OH)_2$ pikleri gözlemlenmiştir.

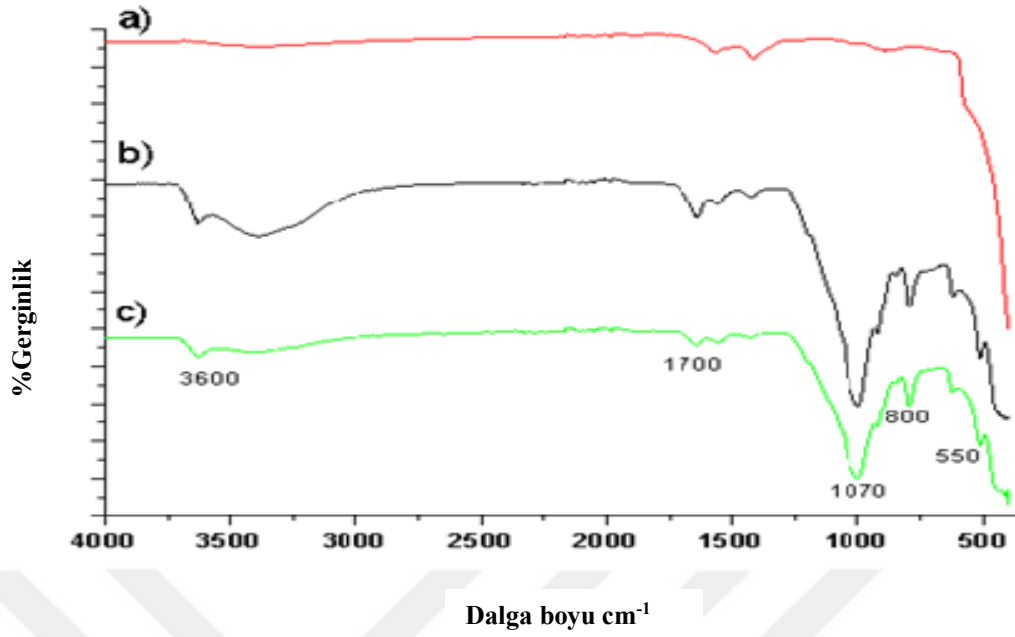
Boyar madde öncesinde bu pikler keskinken boyar madde adsorpsiyonu sonrası piklerin keskinliği azalmaktadır. Bu azalma bize boyar madde adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.2. $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ 'nin SEM/EDS sonuçları.

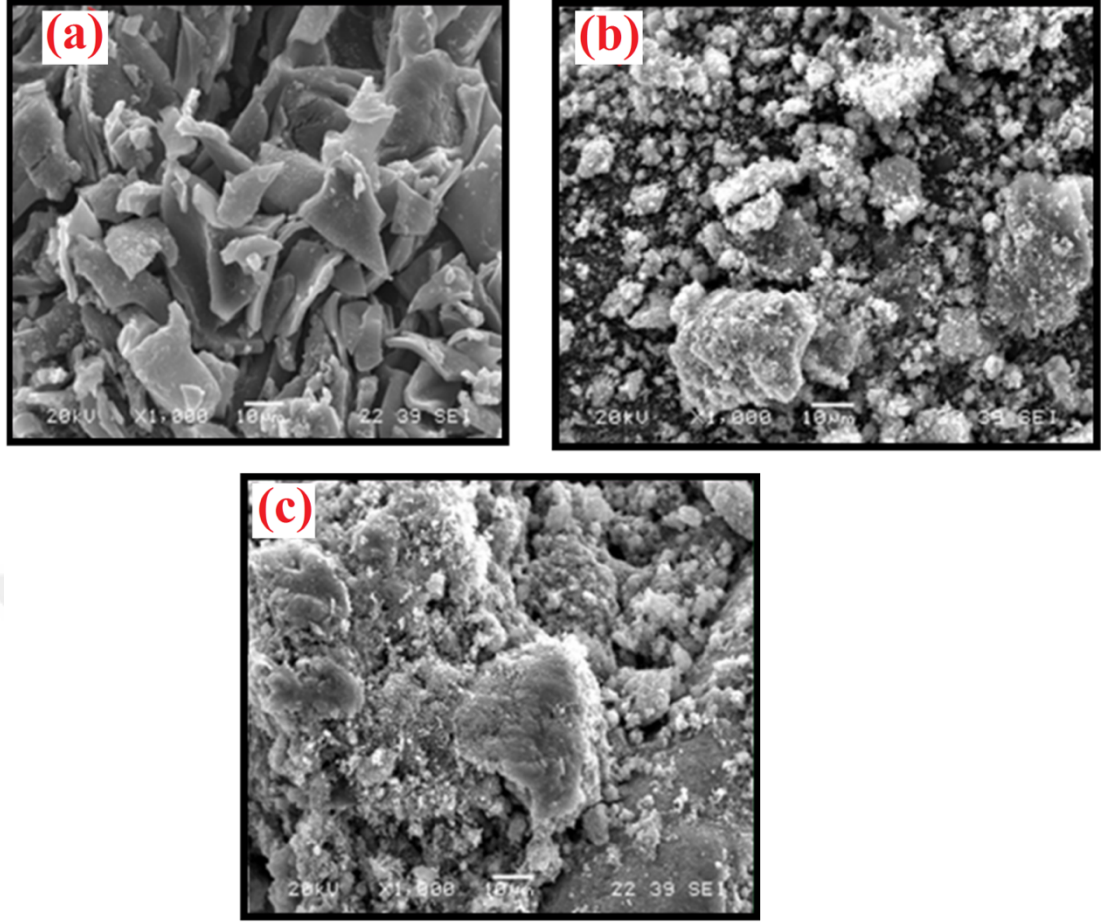
Şekil 6.2.'de $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ nano partiküllerin EDS analizleri incelendiğinde %76,51 ile ağırlıkça oranı en yüksek Zn bulunmuş olup; bunun kaynağı AK'nin $\text{Zn(CH}_3\text{COOH)}$ ile aktifleştirilmesinden gelmektedir.

AK'nun ultrasonik aktivasyon ile elde edilen $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ adsorbentinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısındaki muhtemel yapısal değişiklikler FTIR spektroskopisi tekniği kullanılarak incelendi.



Şekil 6.3. a) AK, b) Adsorpsiyon öncesi Zn(OH)_2 -AK, c) Adsorpsiyon sonrası Zn(OH)_2 -AK'nin FTIR Spektrumları.

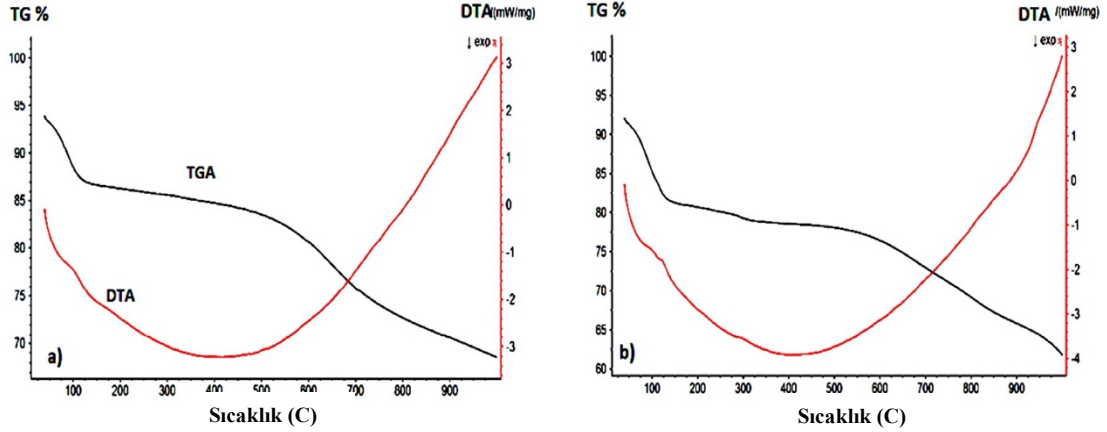
Şekil 6.3.'te AK, adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası Zn(OH)_2 -AK'nun FTIR spektrumları görülmektedir. Metal oksitler atomlar arası titreşimlerinden dolayı genel olarak 1000 cm^{-1} dalga sayısının altında absorpsiyon bandı vermektedir. Literatürde, 453 cm^{-1} dalga sayısı değerindeki absorpsiyon piki ZnO kafesindeki Zn-O gerilme bandına karşılık gelip ZnO yapısını temsil eden karakteristik pik olarak raporlanmıştır (Sahoil et al., 2017). Bizim çalışmamızda 800 ve 550 cm^{-1} dalga sayısı değerindeki absorpsiyon piki ZnO kafesindeki Zn-O gerilmesini göstermektedir. 1000 cm^{-1} dalga sayısı değerinde bulunan pik asetat grubunun C-O deformasyon moduna karşılık gelmektedir (Sharma et al., 2012). Bizim çalışmamızda bu pik 1070 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelmektedir. 3600 cm^{-1} dalga sayısı değerinde gözlenen pik bant kristallerin yüzeyinde kalan az miktardaki suya ait olan O-H bağlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.4. SEM Fotoğrafları a) AK b) Adsorpsiyon öncesi $Zn(OH)_2$ -AK c) Adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK.

Şekil 6.4.a)'da aktif karbona ait SEM görüntüleri görülmektedir. Gözenekli bir yapı mevcuttur. Şekil b)'de ise $Zn(OH)_2$ -AK'ye ait görüntülerde gözeneklerin yapı değiştirip çinko ile kaplandığı küçük geometrik beyaz yapılar olarak görünmektedir. Şekil c'ye, adsorpsiyon sonrası $Zn(OH)_2$ -AK'na baktığımızda küçük geometrik şekilde olan parçacıkların boyar madde ile kaplandığı göze çarpmaktadır. Bu görüntü bize boyar madde adsorpsiyonun gerçekleştiğini SEM fotoğrafları üzerinde açıklamaktadır.

Şekil 6.5'te AK ve $Zn(OH)_2$ -AK numunelerinin termal bozunma sıcaklık aralığını belirlemek için TGA ve DTA analiz sonuçları görülmektedir.

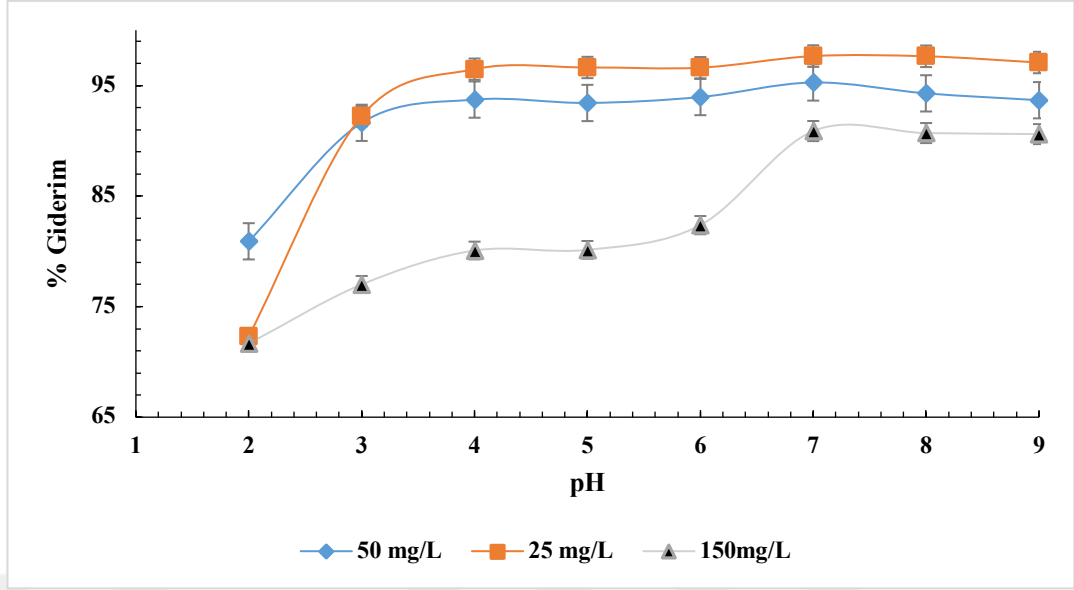


Şekil 6.5. TGA ve DTA analiz sonuçları a) AK b) Zn(OH)_2 -AK

Şekil 6.5’deki TGA ve DTA analiz sonuçlarına göre iki bozunma adımı görülmektedir. 25–120 °C sıcaklık aralığındaki bozunma adımı emilen suyun buharlaşmasına karşılık gelirken, diğer bozunma adımı ise 900 °C’nin üzerinde devam eder. Öte yandan, 25 ila 120 °C arasındaki termal ayrışma aşaması, kompozitin AK kısmına absorbe edilen suyun ağırlık kaybından kaynaklanır. 120–300 °C’deki bozunma aşaması, Zn(OH)_2 nanopartiküllerinin termal ayrışması ile ilişkilidir ve AK kompozitin termal bozunmasıyla ilgilidir.

6.2. pH’ın Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

pH’ın adsorpsiyon süreci üzerine olan etkisinin araştırılırken, 298K’de, 0,1 g adsorbent ile 25, 50 ve 150 mg/L boyar madde derişimlerinde giderimler ölçülmüştür. pH değeri adsorpsiyonun sürecini en önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. pH’ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etki etmesinin nedeni, çözelti pH’ının adsorbent yüzey yük yoğunluğunu ve çözünmüş iyon konsantrasyonunu değiştirmesindendir (Behzad, 2015). Zn(OH)_2 -AK’nin MY gideriminde pH etkisini gösteren grafik, Şekil 6.6’da verilmiştir.

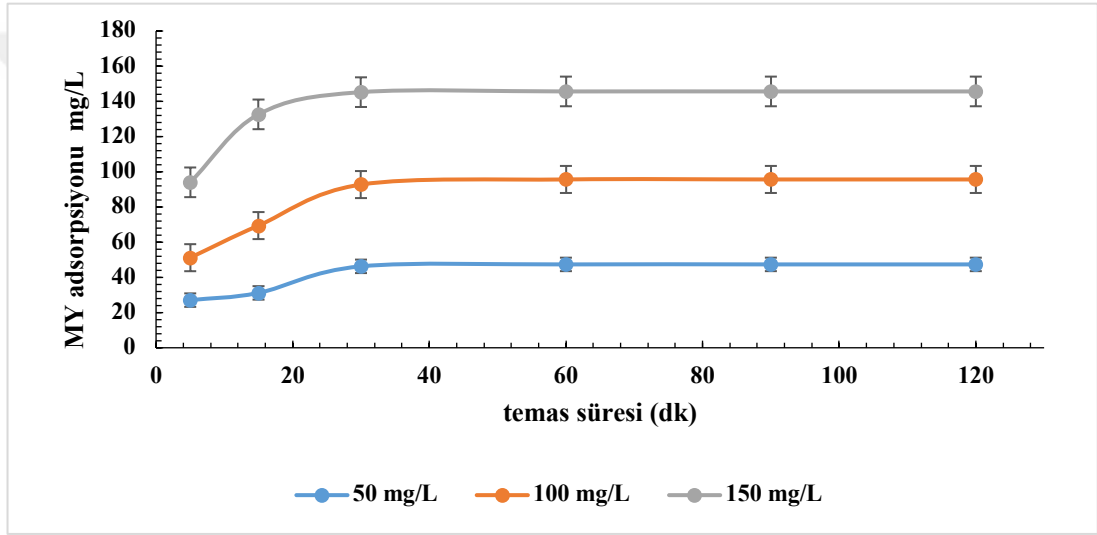


Şekil 6.6. pH'nın MY'nin giderim verimi üzerindeki etkisi (MY Konsantrasyon: 25, 50,150 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Adsorbent Miktarı: 0,1 g/L).

Asidik koşullarda adsorpsiyon kapasitesinin, bazik koşullara göre önemli ölçüde düştüğü görülmüştür. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon kapasitesinin, H^+ iyonlarının adsorbent yüzeyini işgal etmesi ve MY tutulumunu azaltmasından olabileceği düşünülmektedir (Senthilkumaar, 2005). Şekil 6.6.'da görüldüğü gibi MY'nin giderim verimi çözelti pH'ının artması ile birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. pH 7 ve sonrasında ise adsorpsiyon neredeyse sabitlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak ortamdaki OH^- iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. MY konsantrasyonunda $pH \geq 6$ olduğu durumlardaki MY adsorpsiyonu, asidik pH ortamındaki adsorpsiyonlardan daha yüksektir. Bütün konsantrasyonlarda en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri pH 7 olarak tespit edilmiştir. Literatürde benzer sonuçlar görülmektedir (Altıntığ, E. ve ark., 2018).

6.3. Temas Süresinin Etkisi

Bir reaksiyondaki denge tepkimesine benzeyen adsorpsiyon süreci, çözeltide kalan çözelti derişimi ile yüzeye tutunan çözünen derişimi arasında kurulacak olan dinamik dengeye kadar devam etmektedir. Çözünen maddenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir oranda dağılım dengeyi sağlar ve dağılım oranı dengenin bir ölçüsü durumuna gelmektedir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta, denge zamanında, çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, katı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Gupta, S.S, 2011).

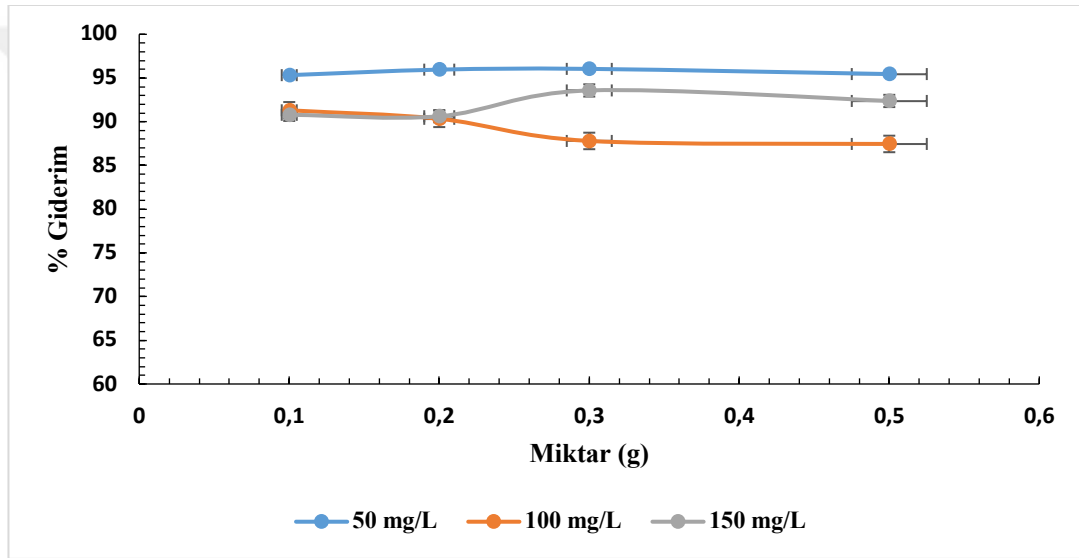


Şekil 6.7. Adsorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisi (sıcaklık:298 K, pH:7, adsorbent miktarı: 0.1 g).

Adsorpsiyon denge zamanı çalışması 3 farklı 50, 100 ve 150 mg/L boyar madde konsantrasyonunda pH 7’de, 298K de ve 0,1 gram (Zn(OH)₂-AK) dozu ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7.’de görüldüğü gibi 3 farklı konsantrasyon için yapılan çalışmada adsorpsiyon denge zamanının 30 dk dan sonra sabitleşmeye başladığı tespit edilmiştir. Her üç farklı konsantrasyon göz önüne alındığında denge süresinin 50 dk olduğuna karar verilmiştir. Denge zamanında hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 47,37, 95,65 ve 145,67 mg/g olarak hesaplanmıştır.

6.4. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çözeltiye ilave edilen adsorbent miktarı, adsorplanacak boyar madde verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Kullanılacak adsorbentin miktarının yetersiz olması durumunda, maksimum adsorpsiyon verimi düşebilir, adsorbent miktarının fazla olması durumunda ise çözeltide topaklanmalar meydana gelebilir. Her iki durumda adsorpsiyonu olumsuz yönde etkiler (Xiao ve ark., 2010). Bizim çalışmamızda adsorbent miktarı, 3 farklı 50, 100 ve 150 mg/L boyar madde konsantrasyonunda pH 7’de, 298 K de ve 0,1-0,5 g ile gerçekleştirilmiştir.

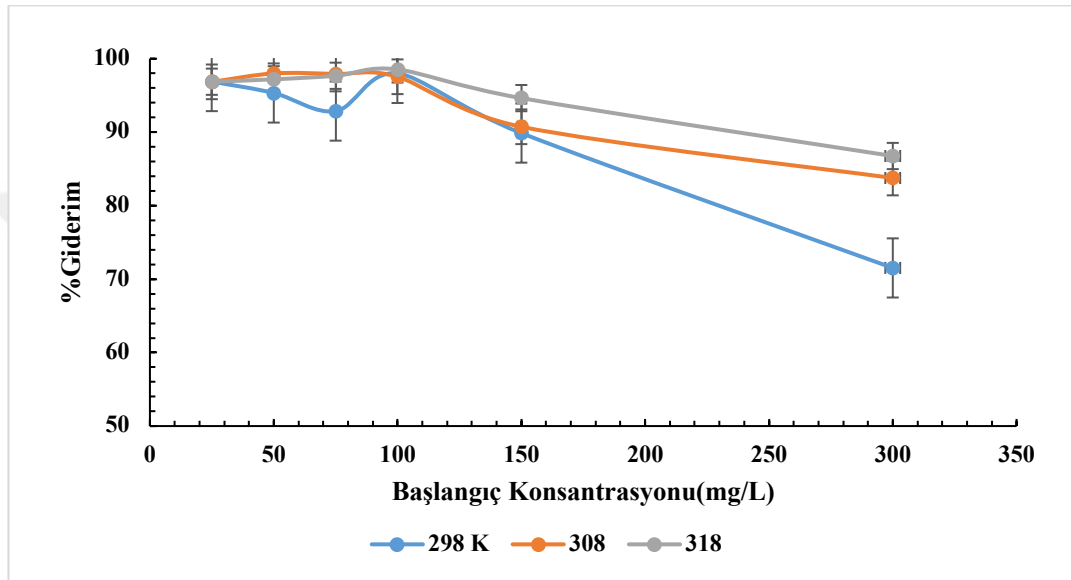


Şekil 6.8. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi (pH: 7, sıcaklık 298-318K, adsorbent miktarı: 0,1 g/100mL).

Yapılan çalışmalar, (Zn(OH)₂-AK) miktarının artmasıyla 3 farklı konsantrasyon için verim % 90’nın üzerindedir. En yüksek verim 50 mg / L çözeltide gözlenmiş olup miktar artışı bu konsantrasyonda çok fazla değişmemiştir. En düşük verim 150 mg / L lik konsantrasyonda olup 0,1 gram için %90,79 iken 0,5 gramda %87’ye düşmüştür. Bu sonuçlardan sonra diğer bütün çalışmalarda optimum miktar 0,1 gram olarak alınmıştır.

6.5. Başlangıç MY Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine MY konsantrasyonunun etkisini görmek için yapılan deneysel çalışma; 298-313 K'de, pH 7'de ve 0,1 g ($\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$) dozu ile gerçekleştirilmiştir. MY konsantrasyonunun etkisini gösteren grafik, Şekil 6.9.'da verilmiştir.

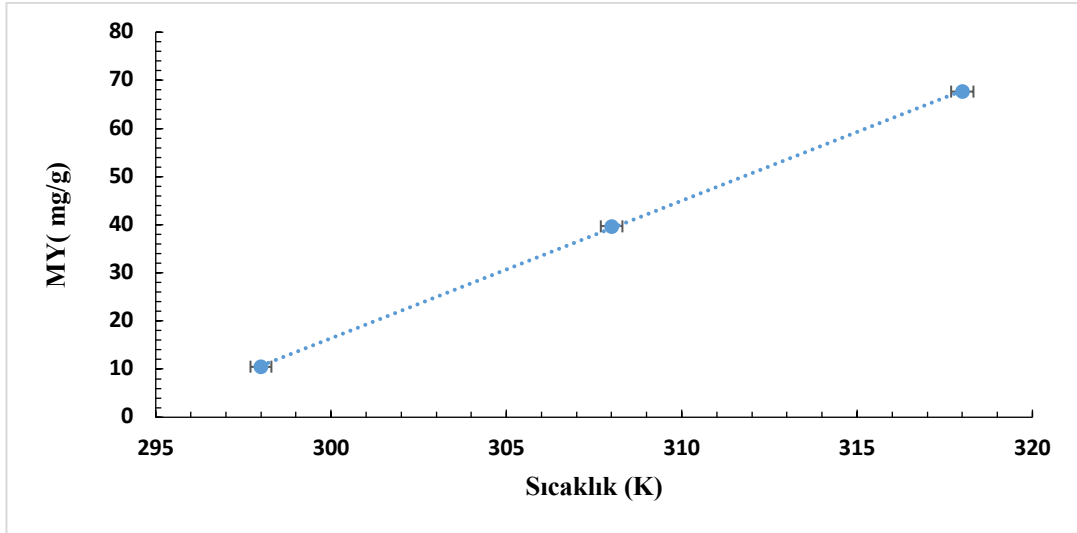


Şekil 6.9. Başlangıç MY konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298-318K, adsorbent miktarı: 0,1 g/100mL).

Şekil 6.9.'da çalışmada 3 farklı sıcaklık için başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düştüğü görülmektedir. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon kapasitesinin, MY konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını göstermiştir.

6.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel süreç, 100 mg / L boyar madde için, pH 7'de ve 0,1 gram $\text{Zn(OH)}_2\text{-AK}$ dozu ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini gösteren grafik, Şekil 6.10.'da verilmiştir.



Şekil 6.10. Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisi.

Şekil 6.10.'da yapılan çalışmada, $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artmasıyla önemli derecede arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi 298, 303 ve 313 K de sırasıyla 10,51, 39,69 ve 67,66 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edilmesinin, sıcaklık artışıyla $Zn(OH)_2$ -AK moleküllerinin mobilitesinin ve $Zn(OH)_2$ -AK aktif sitlerinin artmasına dayalı olabileceği düşünülmektedir (Almedia, 2009).

6.7. Termodinamik Parametreler

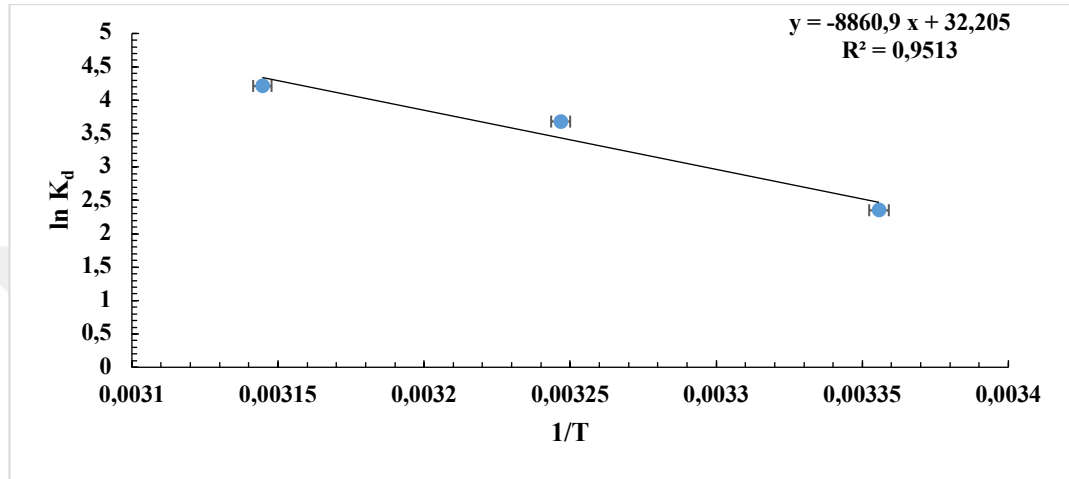
Standart Gibbs serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, Eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında, MY giderimi üzerine yapılan deneysel süreçten elde edilen veri kullanılmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln KD \quad (6.1)$$

$$\ln K_D = \frac{b_2}{b_1} \quad (6.2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (6.3)$$

ΔH° ve ΔS° $\ln (q_e / C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından hesaplanır. Burada q_e denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_e denge zamanında sıvı fazdaki kalıntı boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), T sıcaklığı (K) ve R gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ifade eder (Arias,2009).



Şekil 6.11. $\ln (q_e / C_e)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi.

Şekil 6.11.'de termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan grafik ve doğru denklemi verilmiştir. Tablo 6.1.'de ise termodinamik parametreler gösterilmektedir. Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyon sürecinin spontanite seviyesini ifade eder. Gibbs serbest enerjisinin yüksek ve negatif olan değerleri, enerji açısından adsorpsiyon sürecine daha verimli bir ortam sağlar olarak gözlenir (Sara, 2012). Bizim çalışmamızda en yüksek negatif Gibbs değeri 298 K de gözlenmiştir.

Tablo 6.1. Termodinamik parametreler.

Örnek	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Zn(OH) ₂ -AK	298	-5,82	73,74	0,267
Zn(OH) ₂ -AK	308	-9,42		
Zn(OH) ₂ -AK	318	-11,13		

Pozitif ΔH° değerine bakıldığında MY'nin Zn(OH)₂-AK üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğu görülmektedir.

Pozitif ΔS° değeri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki rastgeleliğin artmış olduğunu gösterir (Sara, 2012). Tüm sıcaklık değerlerinde ΔG° değerlerinin negatif çıkması, bu sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecinin spontanitesinin uygun olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔH° değeri MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğuna işaret eder. Pozitif ΔS° değeri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki rastgeleliğin arttığını göstermektedir (Allen, 2001).

6.8. Adsorpsiyon İzotermi

MY denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanan MY miktarı arasında çizilen deneysel MY adsorpsiyon izotermi (298-318 K sıcaklıkta) Şekil 6.12.-17.'da gösterilmektedir. Bu izotermi Langmuir izotermine göre, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı belli noktalar vardır. Aynı zamanda adsorplayıcı noktaların her birinin yalnızca bir molekül adsorplaması sebebiyle yüzeyde oluşacak tabaka molekül kalınlığında olacaktır. Denge durumuna gelindiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesine erişilir. Dolayısıyla yüzey tek tabaka ile kaplanmıştır (Gürellier, 2004). Eşitlik gösterilmiştir.

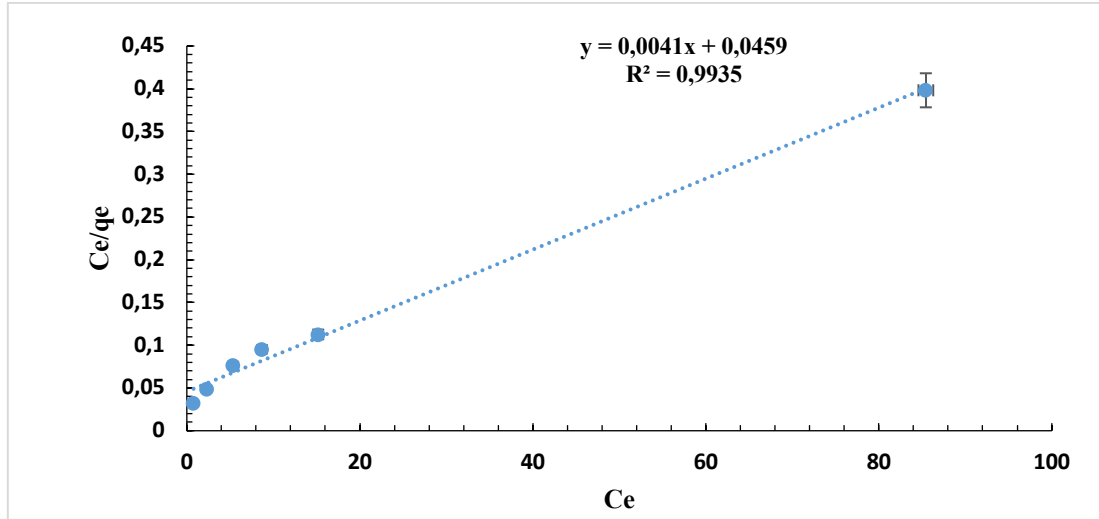
$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm.KL} + \frac{1}{qm} . Ce \quad (6.4)$$

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

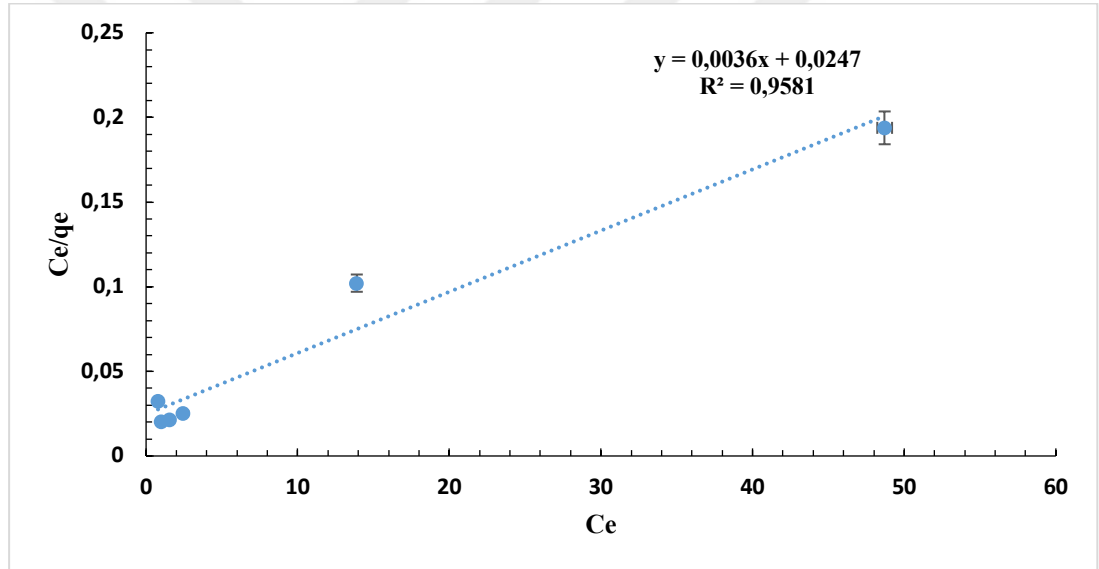
qe: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/gr),

KL: İzoterm sabiti (L/mg),

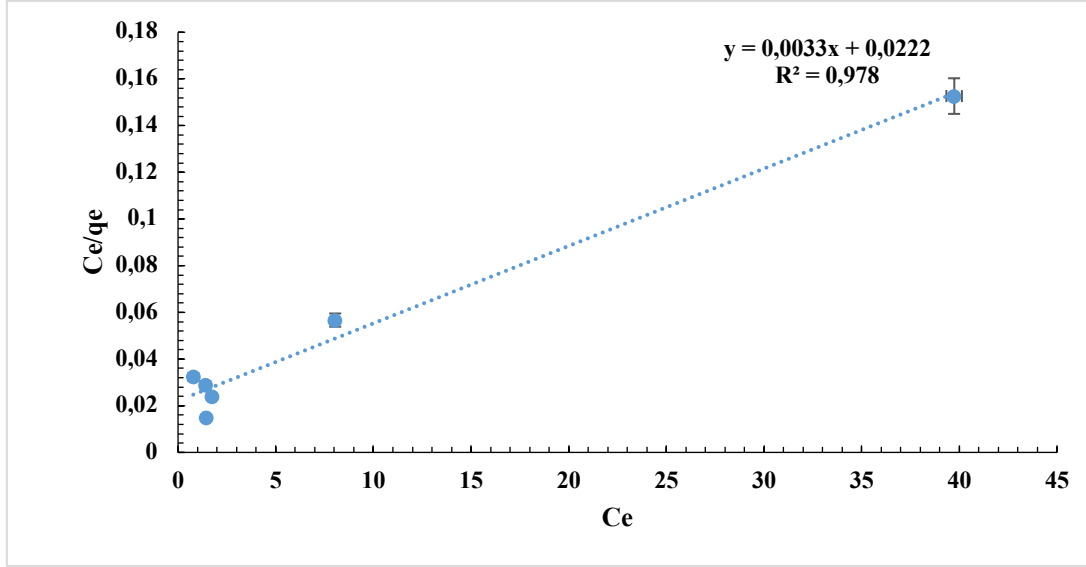
q_{max}: Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).



Şekil 6.12. MY'nin Zn(OH)_2 -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği (298 K).



Şekil 6.13. MY'nin Zn(OH)_2 -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği (308 K).



Şekil 6.14. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği (318K).

Langmuir izotermi 298, 308 ve 318 K de korelasyon katsayısı sırası ile 0,99, 0,96 ve 0,98 olarak bulunmuştur. $Zn(OH)_2$ -AK'nin MY için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 243,90, 277,78 ve 303,03 mg/g ve KL sabiti 0,09, 0,15, 0,15 L/mg olarak hesaplamıştır.

$$\ln q_e = \ln K_f + n \cdot \ln C_e \quad (6.5)$$

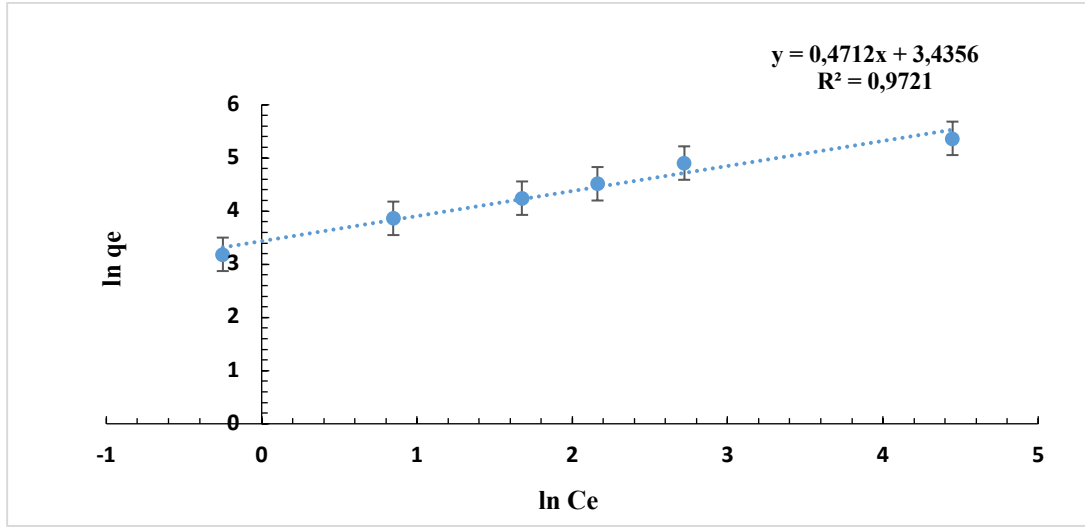
$\ln C_e$ değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur. (Özdemir,2005).

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

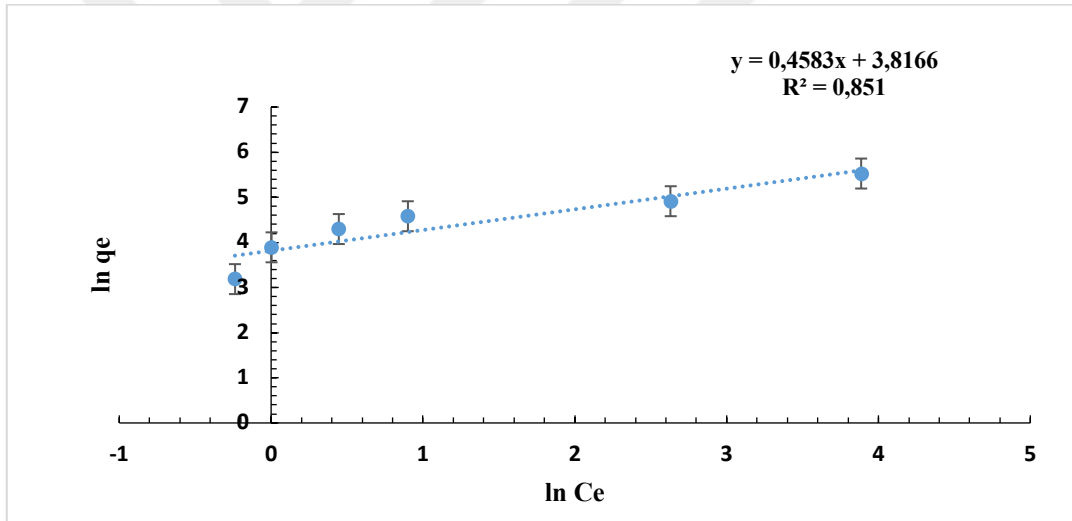
C_e : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L),

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

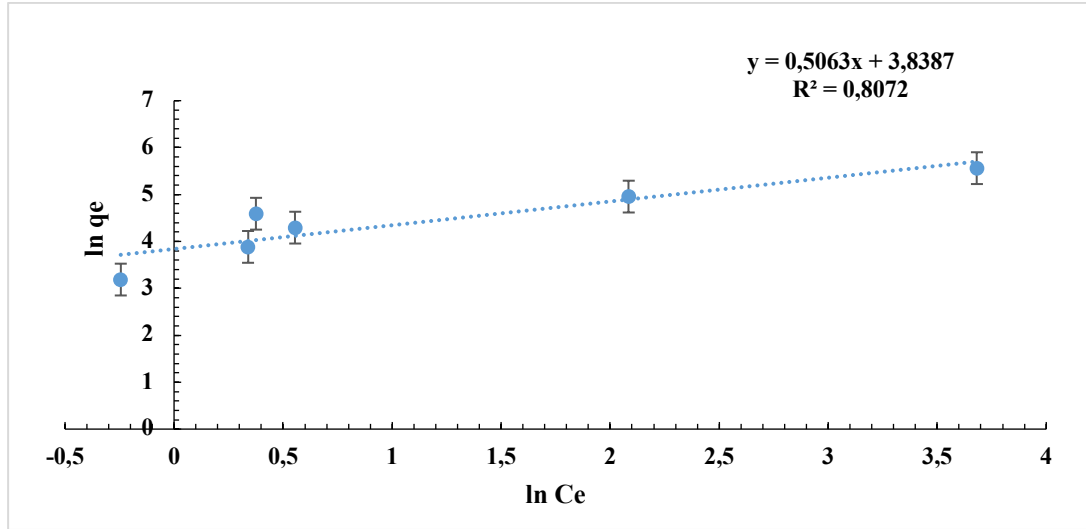
n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.



Şekil 6.15. MY'nin Zn(OH)₂-AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği (298K).



Şekil 6.16. MY'nin Zn(OH)₂-AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği (308K).



Şekil 6.17. MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği (318K).

Tablo 6.2. MY Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.

Sıcaklık (K)	Örnek	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		q_m , (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n (l/mg)	R^2
298	$Zn(OH)_2$ -AK	243,90	0,09	0,99	31,19	2,12	0,97
308	$Zn(OH)_2$ -AK	277,78	0,15	0,95	45,60	2,18	0,85
318	$Zn(OH)_2$ -AK	303,03	0,15	0,97	46,53	1,97	0,80

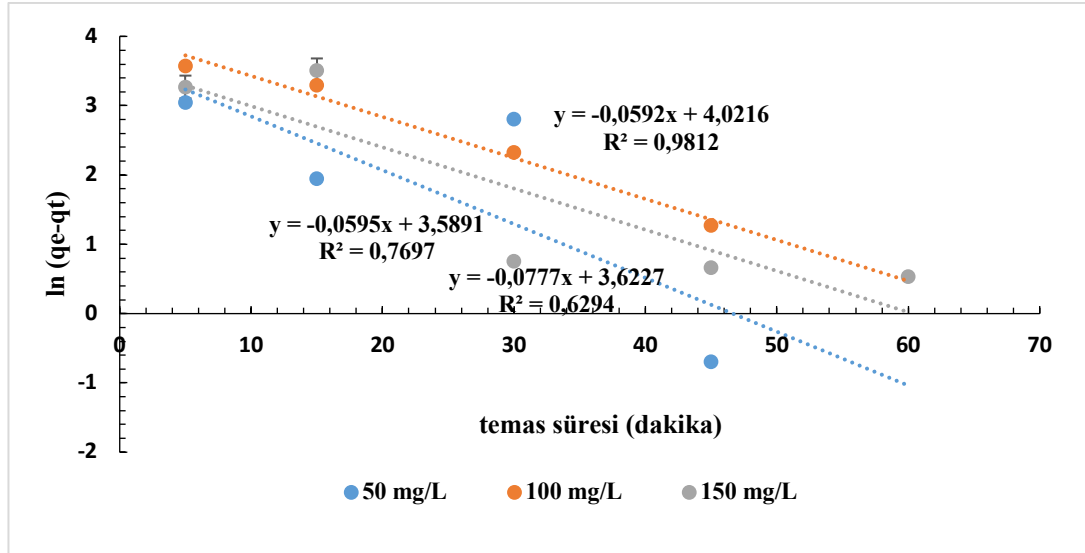
Tablo 6.2. incelendiğinde R^2 korelasyon değerlerine bakıldığında 3 farklı sıcaklık için modelin tahmin ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel veri ile uyum içerisinde olduğundan adsorpsiyonla giderim sürecini açıklamada başarılı olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Bu sonuç $Zn(OH)_2$ -AK ile MY gideriminin tek tabakada ve elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

6.9. Kinetik Çalışmalar

MY adsorpsiyonun kinetik mekanizması yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenir. Birinci mertebeden kinetik model ve kimyasal reaksiyon mekanizması sürecinin incelenmesi amacıyla Lagergren (1898) tarafından yapıldığı belirtilen denklem aşağıda verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_t) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.6)$$

Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) adsorbanın gramı başına sırasıyla denge ve herhangi bir t anında adsorbatın adsorplanan miktarı ve k_1 (dk^{-1}) ise psödo birinci dereceden denklemin sabitidir. k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır. Bu çalışmada hazırlanan Zn(OH)_2 -AK ile 50, 100 ve 150 mg L^{-1} başlangıç derişimindeki MY çözeltilerinden MY adsorpsiyonuna ait psödo birinci derece denklem verileri sırasıyla Tablo 6.3.'te verilmiştir. 50, 100 ve 150 mg L^{-1} başlangıç derişimindeki MY çözeltileri için zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği Şekil 6.18'de gösterilmiştir.

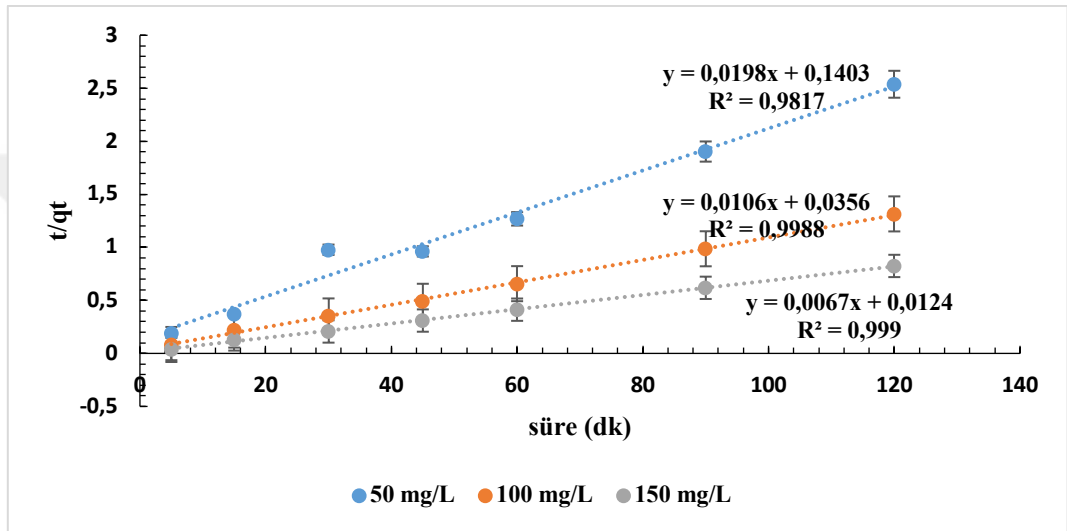


Şekil 6.18. MY'nin Zn(OH)_2 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 50, 100 ve 150 mg / L , Zn(OH)_2 -AK miktarı: 0,1 g / 100 mL, pH: 7).

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan yalancı ikinci dereceden denklemi (6.7) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (6.7)$$

Burada k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) ikinci dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir. q_e ve k_2 değerleri t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğinden (Şekil 6.19) elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır.



Şekil 6.19. MY'nin Zn(OH)_2 -AK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MY konsantrasyonu: 50,100 ve 150 mg/L, Zn(OH)_2 -AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7, sıcaklık 298 K).

Tablo 6.3. MY adsorpsiyonu için yalancı birinci ve ikinci dereceden denklem sabitleri.

$C_o(\text{mg.L}^{-1})$	Yalancı birinci derece				Yalancı ikinci derece		
	$q_{e \text{ exp}}$	k_1, min^{-1}	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	R^2
50	47,66	0,17	36,20	0,63	0,141	50,51	0,98
100	91,30	0,14	37,44	0,98	0,297	94,33	0,98
150	134,81	0,13	55,79	0,77	0,540	149,25	0,99

Adsorpsiyon sistemi için hangi modelin uygun olduğunun karar verilmesinde kinetik modelin lineerliği çok önemlidir. Tablo 6.3.'teki sonuçlardan da görüleceği üzere 3 farklı konsantrasyon için ikinci dereceden denklem R^2 değerleri, birinci derece denklemdeki R^2 değerlerinden daha yüksektir. Hangi kinetik modelin adsorpsiyon sistemini tarif ettiğine karar vermenin ikinci kriteri, deneysel ve teorik q_e değerlerinin

birbirine yakınlığıdır. Psödo ikinci derece denklemi bu değerleri, birinci merteye denkleminde daha yakın bulunmuştur.

Dolayısıyla, MY adsorpsiyonu ikinci derece denklem ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Benzer yaklaşımlar literatürde boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarda bulunmaktadır (Ghadei 2013).

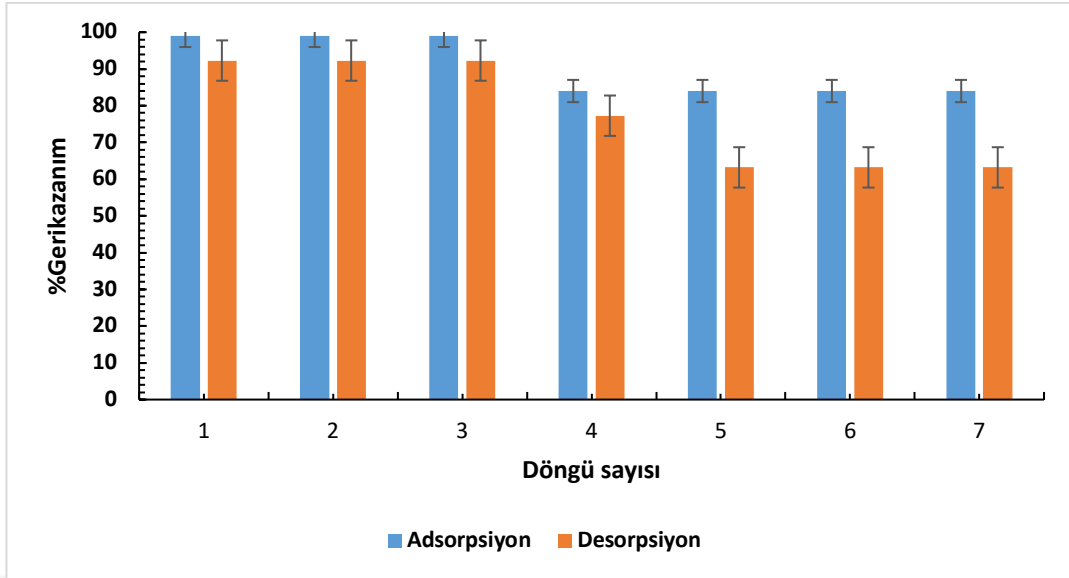
6.10. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışması, adsorbentin ekonomik olması ve adsorpsiyonda tekrar kullanılması açısından oldukça önemlidir. Desorpsiyon çalışması, Zn(OH)₂-AK-MY adsorpsiyon çalışması sonrasında tekrar kullanılmak için kurutulmuştur. Zn(OH)₂-AK üzerinde tutunmuş olan MY'yi geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0,1 g Zn(OH)₂-AK ile 0,05, 0,1, 0,2 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Zn(OH)₂-AK üzerine MY adsorpsiyon işleminden sonra döngüsel olarak desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorbanın kullanımının azaltılması için adsorbanın tekrar kullanılabilirliğe sahip olması gerekir. En yüksek verim 0,2 M NaOH ile %97,06 olarak bulunmuştur. Döngüsel çalışmalara bu konsantrasyon ile devam edilmiştir. Bu proseste, her bir adsorbanın 0,1 g'ı, 150 rpm'lik bir çalkalama oranında MY çözeltilerinde 100 mg L⁻¹ konsantrasyonunda, 293 K'de, 2 saat çalkalandı. Saf su ile yıkanarak ve adsorbe edilmiş MY'yi bırakarak MY çözeltilisinden ayrıldıktan sonra, adsorban ve adsorbant karışımının, önceden 60 ° C'ye ayarlanmış olan fırında 24 saat kurummasına izin verildi. Çalkalama, 2 saat boyunca 293 K sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında, 100 mL 0,1 M çözelti içinde 0,1 g kurutulmuş karışım alınarak gerçekleştirildi. Daha sonra numuneler mavi bant filtre kağıdı ile süzüldü ve daha sonra süzüntüler UV spektrofotometre ile ölçüldü. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırıldı. (Wang et al., 2016).

$$Desorpsiyon(D\%) = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (6.8)$$

C_d : Desorpsiyon işleminde MY'nin denge konsantrasyonu (mg/L)

C_a : Adsorpsiyon işlemi sırasında MY'nin denge konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 6.20. Hazırlanan $Zn(OH)_2$ -AK adsorbanın geri dönüşüm performansı (sıcaklık: 298 K, adsorbent miktarı: 0,1 g/100 mL), çalkalama: 120 rpm, temas süresi: 120 min, pH:7).

Şekil 6.20.' den de anlaşıldığı üzere adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda yapılan çalışmalar boyunca bir azalma görülmemiştir. Desorpsiyonda 1. ve 7. döngüde %14,3 azalma meydana gelmiştir. Bu azalma ile de görülmektedir ki $Zn(OH)_2$ -AK tekrar kullanım için uygun bir adsorbenttir. İşlemler sonucunda MY'in %76 ü geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göstermektedir. Şekilde de görüldüğü üzere adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir.

6.11. MY'nin Uzaklaştırılması İçin Geliştirilmiş Adsorbanın Başka Adsorbanlarla Adsorpsiyon Kapasitesinin Karşılaştırılması

Adsorpsiyon kapasitesi boyar madde giderimin de önemli bir parametredir. Tablo 6.4.'te farklı adsorbentler ile yapılmış MY giderim çalışmalarının deney şartları ve q_{max} değerleri verilmiştir. Bu çalışmalarla kıyaslandığında bizim çalışmamızda elde ettiğimiz q_{max} değerinin 303,00 mg/g değeri adsorbentimizin başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.4. Farklı adsorbanlar arasında MY adsorpsiyonunun karşılaştırılması.

Adsorbent	pH	Sıcaklık(K)	Miktar g/mL	Başlangıç konsantras yonu mg/L	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Nano- ZnO/polen	6.6	298	0,05	50	145,90	Tzvetkov, 2017
Fe-Zn nano parçacık	9	323	0,15 g/50 mL	25-100	21,74	Gautam, 2015
ZnO-kaplanmış AK	7	298	15mg/50 mL	5-30	322,58	Ghaedi ve ark, 2014.
Fe ₃ O ₄ -AK	7	318	0,1	25-200	311,40	Altıntığ ve ark, 2018.
Zn(OH) ₂ -NP- AK	4,5	298	0,019	20	74,63	Bazrafshan ve ark, 2015.
Fonksiyonel AK	8	298	0,001 g/50 mL	25-65	333,3	Ghasemi ve ark, 2016.
Kestane kabuğu- AK	7	318	0,1 g/100 mL	25-200	106,54	Altıntığ ve ark, 2018.
AK/CoFe ₂ O ₄	5	-	0,05 g/25 mL	-	89,29	Ai ve ark., 2010.
Zn(OH) ₂ -AK	7	318	0,1	25-300	303,00	Bu çalışma

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada nano çinko hidroksit kaplı kahve çekirdeği bazlı aktif karbon ile sulu çözeltilerden malahit yeşili boyar madde giderimi incelenmiştir. Adsorbentlerin fizikokimyasal özellikleri ve morfolojisi FTIR, XRD, element analizi ise SEM-EDS analiz teknikleri ile yapılmıştır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere gözenekli bir yapıya sahip olması sebebi ile adsorpsiyonda başarı sağlamaktadır. $Zn(OH)_2$ -AK ile MY adsorpsiyonunun, elde edilen veriler eşliğinde oluşturulan grafiklerine bakıldığında Langmuir ve Freundlich izotermi ile ifade edilebilirliği incelenmiştir. Yapılan gözlemler neticesinde, adsorpsiyon için Langmuir izotermi uygun olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, MY'nin $Zn(OH)_2$ -AK ile gideriminin tek tabakada ve elektrostatik çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon süreci üzerine pH'ın, sıcaklığın, adsorbent dozunun ve başlangıç MY konsantrasyonunun önemli derecede etki ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon süreci için optimum sıcaklığın ve pH'ın sırasıyla 313K ve 7 olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değeri $q_{max}=303,00$ mg/g bulunmuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin endotermik reaksiyonlar ile gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. 7. çalışmadan sonra da üst düzey bir iyileşme performansı gözlemlenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, $Zn(OH)_2$ -AK MY'nin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde verimli olarak kullanılabilecek bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, M. O., Tan, I. A. W. ve Lim, L. S. 2011. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (4), 2061-2072.
- Afandi, A., Azaman, H. S. A., Din, M., Hameed, B., H. 2018. *Journal of Applied Science and Engineering*, Vol. 21, No. 3, pp. 317E330.
- Ai, L., Huang, H., Chen, Z., Wei, X., Jiang, J., 2010. Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chem. Eng. J.* 156, 243–249.
- Akbal, F. 2005. Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455–458.
- Akikol, İ. 2005. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbon ile sudan ağır metal giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Akyıldız, H. 2007. H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Albadarin, A., B, Mangwandi C. 2015. Mechanism of alizarin red s and methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. *J. Environ.* 164: 86-93.
- Alioğlu, E. 2013. Katyonik boyarmaddelerin aktif kömür üzerinde adsorpsiyonu. Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 280 (2), 322-333.
- Altıntig E., Onaran M., Sarı A., Altundag H., Tuzen M. 2018. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution, *Mater. Chem. Phys.*, 220: 313-321.

- Arslanoğlu, I., H. 2012. Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve boyar madde giderimine uygulanması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Asfaram, M., Ghadei, M., Agarwal, S., Tyagi, I., Kumar, V., G. 2015. Removal of basic dye Auramine-O by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. *RSC Adv.*, 5:18438-18450.
- Azad, N.F., Ghadei, M., Dashtian, K., Hajati, S., Goudarzi, A., Jamshidi, M. 2015. Enhanced simultaneous removal of malachite green and safranin O by ZnO nanorod-loaded activated carbon: modeling optimization and adsorption isotherms. *New J. Chem.*, 39, 7998–8005.
- Bagheri, R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Alipanahpour Dil, E., & Javadian, H. 2019. RSM- CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: Kinetic and isotherm studies. *Polyhedron*, 171, 464–472.
- Bandosz, T. J. 2006. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1st Edition, New York, 109.
- Bansal, R., C., Goyal, M. 2005. *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor and Francis, London, 1-21.
- Bazrafshan, A., Hajati, S., Ghaedi, M. 2015. Synthesis of regenerable Zn(OH) nanoparticle-loaded activated carbon for the ultrasound-assisted removal of malachite green: optimization, isotherm and kinetics *RSC Adv.* 5, 79119-79128.
- Behzad, H., Susana, R.C., Mohammad, A.A., Mohammad, A., Inderjee, T.T., Shilpi, A., Vinod, K.G., 2015. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye ar18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *J. Mol. Liq.* 208, 99-105.
- Bergwerff, A.A. and Scherpenisse, P. 2003. Determination of residues of malachite green in aquatic animals, *J. of Chromatography*, 788(2): 351-359.
- Cebeci, M. S., Güler, Ü. A. 2012. Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu; denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(41): 13-28.
- Condon, J. B. 2006. Surface area and porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherland., 1-90.
- Çiçekdağı, F. 2011. Ultrasonik ses dalgalarının oluşturduğu akustik kavitasyonu etkileyen değişkenler ve kavitasyon enerjisi ölçümü. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Çiv, E., Toprak, A., Bozgeyik, K. 2020. Manyetik aktif karbon/ZnO kompozitinin sentezlenmesi ve boyar madde giderimi üzerine denge ve kinetik uygulaması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 552-561.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almedia, M. F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage*, 85: 833-846.
- Döşemen, Y. 2009. Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Eldik, V.R., Hubbard, C.D. 1997. *Chemistry Under Extreme or Non- Classical Conditions*, John Wiley&Sons, New York, 93-102.
- Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Sing, S. K., Chattopadhyaya, M. C. 2015. 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.
- Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M.H, Asghari, A.R. 2014. Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20: 17–28.
- Ghasemi, M., Mashhadi, S., Asif, M., Tyagi, I., 2016. Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. *J. Mol. Liq.*, 213: 317–325.
- Gupta, S.S., Krishna, G.B., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 162 (1-2), 39-58.
- Gübbük, İ., H. 2001. Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gülbayır, D. D. 2008. Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gündüzoğlu, G. 2008. Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gürellier, R. 2004. Sularda düşük derişimlerde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi. Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Hatay, İ. 2006. Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

- Ho, Y. S., Chiang, T. H., Hsueh, Y. M. 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 40(1): 119-124.
- Ho, Y. S., Ofomaja, A. E. 2005. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry*, 40(11): 3455- 3461.
- Huang, Y. D. 2017. Comments on a novel magnetic chitosan/clinoptilolite/magnetite nanocomposite for highly efficient removal of Pb (II) ions from aqueous solution. *Powder Technol.*, 324: 16-17.
- Hwang, N., Barron, A. R. 2011. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. *OpenStax-CNX*, 11.
- Iakovleva, E., Sillanpää, M. 2013. The Use of Low Cost Adsorbents for Wastewater Purification in Mining Industries. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11): 7878-7899.
- Ildırar, D. 2014. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrases ile koyu renginin giderilmesi. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Jing, G., Zhou, Z., Song, L., Dong, M. 2011. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin. *Desalination*, 279: 423 – 427.
- Kayacan, S. 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006, Color Removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes, *Sigma*, 4: 59-68.
- Karaoğlu, H., M. 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Kirk, O. 1992. *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, New York, 4, 741-743.
- Kirişken, B. ve Kalkan, A. 2002. Tekstil boyarmaddeleri. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bitirme Tezi.
- Koçer, O. 2013. Zeytin posası pirina üzerine malahit yeşilinin sulu çözeltide adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kotdawala, R. R. 2007. Adsorption studies of hazardous air pollutants in microporous adsorbents using statistical mechanical and molecular simulation techniques.

Worcester Polytechnic Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.

- Köylü, E., Gönen, F., Önalın, F. 2015. Asidik boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderilmesi. AÜ Bilim ve Teknoloji Dergisi Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 16(2): 145-153.
- Kroschwitz, J.I. 1992. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 4th. Ed. Chemie Ingenieur Technik, 1015-1035.
- Langmuir, I. 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, J. American Chem. Soc., 38, 2221-2232.
- Lin, G., Wang, S.K., Zhang, L.B., Hu, T., Peng, J.H., Cheng, S., Fu, L.K. 2017. Selective adsorption of Ag⁺ on a new cyanuric-thiosemicarbazide chelating resin with high capacity from acid solutions. Polymer, 9: 568.
- Marsh, M., Rodriguez-Reinoso, F. 2006. Activated Carbon, Elsevier.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Hajati, S., Dashtian, K., Purkait, M. K. 2015. Simultaneous removal of methylene blue and Pb⁺² ions using ruthenium nanoparticle-loaded activated carbon: response surface methodology. RSC Adv., 5:83427-83435.
- Molina, S. M., Rodriguez R. F. 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241, 15–25.
- Onaran, M. 2018. Demir ile kaplanmış aktif karbon ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Orman, F. 2019. Boyar madde gideriminde biyosorbent olarak doğal malzemelerin kullanılabilirliği. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Öden, M. K. 2015. Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Örkün, Y. 2011. Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Özcan, A.S., Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, Journal of Colloid and Interface Science, 276, 39–46.

- Özçimen, D. 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi.
- Park, S., Seo, M. 2011. Interface Science and Composites. Interface Science and Technology, 18(1): 1-143.
- Patrick, P.J.W.(Ed.), 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold, 209-253.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchanat, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technol.
- Savcı, S. 2005. Basic Blue 41 Boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P.R., Subburaam, C.V. 2006. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. Bioresource Technol., 97(14): 1618–1622.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V. 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, Environ. Monit. Assess., 183: 151–195.
- Srivastava, V., Sharma, Y. C., Sillanpää, M. 2015. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. Ceramics International, 41(5): 6702-6709.
- Stanley, E. M. 1991. Environmental Chemistry, Fifth Edition, Lewis Publishers.
- Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H. 2008. Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules. Kinetic and equilibrium studies. Bioresource Technol., 99: 3475-3483.
- Tatlı, İ. A. 2003. Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Tzvetkov, G., Kaneva, N., Spassov, T., 2017. Room-temperature fabrication of core-shell nano-ZnO/pollen grain biocomposite for adsorptive removal of organic dye from water. Appl. Surf. Sci. 400, 481–491.
- Yalçın, M. 1996. Use of activated carbons produced from indigenous raw materials in gold metallurgy as an alternative to coconut shell carbons. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

- Yalvaç, G. M. 2018. Karbonize mandalina kabuğu ve sıfır değerlikli nano demir içeren adsorbentlerin hazırlanması ve malahit yeşilinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Yıldırım, E. 2003. Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Yörükoğulları, E. 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Wang, C., Wang, F., Xu, M., Zhu, C., Fang, W., Wei, Y. 2015. Electrocatalytic degradation of methylene blue on Co doped Ti/TiO₂ nanotube/PbO₂ anodes prepared by pulse electrodeposition. J. Electroanal. Chem., 759:156-166.
- Wang, S., Ariyanto, E. 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb⁺² ions on natural zeolite. J. Colloid Interf. Sci., 314: 25-31.
- Willis, T.P. 2009. Sorbents: Properties, Materials and Applications. Nova Science Publishers, Inc. New York, 52-104.
- Wolkersdorfer, C. 2013. From Ground Water to Mine Water. Workshop on Mine Water Management and Remediation. Lappeenranta University of Technology, Conference. Finland. Mikkeli, 8-11.
- Xiao, X., Luo, S., Zeng, Wei, W., Wan, Y., Chen, L., Gou, H., Cao, Z., Yang, L., Chen, J., Xi, Q., 2010. Biosorption of cadmium by endophytic fungus (ef) microshaeopsis sp. Ise10 isolated from cadmium hyperaccumulator solanum nigrum l. Bioresour. Technol. 101, 1668-1674.
- Zaker, Y., Hossain, M. A., İslam, T. S. 2013. Effect of Various Factors on the Adsorption of Methylene Blue on Silt Fractionated from Bijoypur Soil. Bangladesh, International Research Journal of Environment Sciences, 2(6): 1-7.
- Zhou, X.J., Guo, W.Q., Yang, S.S., Zheng, H.S. ve Ren, N.Q. 2013. Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism. Bioresource Technology, 128, 827-830.
- Zorbay, F. 2010. Yer fıstığı kabuklarından elde edilen sentetik aktif karbon ile metilen mavisi giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

