

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ALKOKSİT TEMELLİ KOMPOZİT MATERYAL
SENTEZİ VE BOYA ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Meltem ASİLTÜRK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2007

AILEM'E

Tezin Başlığı : Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı

Tezi Hazırlayan : Meltem ASİLTÜRK

Sınav Tarihi : 13 Temmuz 2007

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. etin GÜLER Ege Üniversitesi

Prof. Dr. Kadim CEYLAN İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ergün EKİNCİ İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Engin ŞENER İnönü Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL İnönü Üniversitesi

İkinci Danışman

Doç. Dr. Hikmet SAYILKAN İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve
Boya

Adsorpsiyonunda Kullanımı” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı
düŖecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün
kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde
gösterilenlerden oluŖtuđunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Meltem ASİLTÜRK

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. AMAÇ	4
1.2. KAPSAM.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR	6
2.1. KATI-SIVI ARAYÜZ YAPISI.....	6
2.1.1. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi.....	6
2.1.2. Elektrokinetik Potansiyel.....	8
2.2. ADSORPSİYON TEORİSİ	10
2.2.1. Adsorpsiyon Tipleri	12
2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	15
2.2.2.1. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	15
2.2.2.2. Sıvı Fazdan Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	18
2.2.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	20
2.2.3.1. Langmuir Denklemi	20
2.2.3.2. BET Denklemi	22
2.2.3.3. Polanyi Denklemi	23
2.2.3.4. Freundlich Denklemi	24
2.2.3.5. Redlich-Peterson Denklemi	24
2.2.3.6. Temkin Denklemi	25
2.2.3.7. Dubinin-Radushkevich Denklemi.....	25
2.2.3.8. Frumkin Denklemi	26
2.2.4. Adsorpsiyon Enerjileri.....	27
2.2.4.1. Adsorpsiyon Molar Enerjisi.....	27
2.2.4.2. Adsorpsiyon Molar İntegral Entalpisi.....	28
2.2.4.3. Adsorpsiyon Molar İntegral Entropisi	28
2.2.4.4. Adsorpsiyon Isısı	29
2.2.4.5. Adsorpsiyon İzosterik Isısı	30
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	32
2.2.5.1. Adsorpsiyon Kinetik Eşitlikleri	33
2.2.5.1.1. Elovich Kinetik Modeli	33
2.2.5.1.2. Yalancı Birinci Dereceden Hız Eşitliği	34
2.2.5.1.3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Eşitliği	34
2.2.5.1.4. Bangham's Eşitliği.....	35
2.2.5.1.5. Molekül İçi Difüzyon Modeli	36
2.2.5.1.6. Modifiye Freundlich Modeli.....	36
2.3. ADSORBANLAR	37

2.3.1. Aktif Karbon	38
2.3.2. Zeolitler	42
2.3.2. Killer	42
2.3.3. Silisyumlu Materyaller	44
2.3.4. Kompozit Materyaller	45
2.4. SOL- JEL PROSESİ	48
2.4.1. Sol-Prosesinin ve Ürünlerinin Uygulama Alanları	50
2.4.2. Sol-jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Maddeleri	51
2.4.2.1. Metal Alkoksitler	52
2.4.2.2. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri	54
2.4.2.2.1. Hidroliz Tepkimeleri	54
2.4.2.2.2. Hidroksi Bileşikler ile Tepkimeler	58
2.5. Boyar Maddeler	59
2.5.1. Bazik Boyalar	59
2.5.2. Reaktif Boyalar	60
2.5.3. Azo Boyalar	61
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
3.1. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ARAÇLAR VE KİMYASAL MADDELER	62
3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	62
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Diğer Yardımcı Gereçler	63
3.2. ADSORBAN SENTEZİ	64
3.2.1. Metal alkoksit/ Çam Talaşı Kompozit Materyalinin Sentezi	64
3.2.2. Çam Talaşından Aktif Karbon Sentezi	66
3.3. ADSORPSİYON DENEYLERİ	67
3.4 ADSORPSİYON TERMODİNAMİK İNCELEMELERİ	67
3.5. ADSORPSİYON KİNETİK İNCELEMELERİ	68
3.6. ZETA-POTANSİYEL ÖLÇÜMLERİ	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME.....	69
4.1. YAPI VE YÜZEY ANALİZLERİ	69
4.1.1. Element Analizi Sonuçları	69
4.1.2. FT-IR Analizi Sonuçları	70
4.1.3. XRD Analizi	75
4.1.4. SEM Analizi Sonuçları	78
4.1.5. Termal Analiz Sonuçları	82
4.1.6. BET Analiz Sonuçları	86
4.1.7. BOEHM Titrasyonu Sonuçları	91
4.2. ADSORPSİYON PARAMETRE ÇALIŞMALARI	92
4.2.1. TAC1 Kompozitine Ait Adsorpsiyon Sonuçları	92
4.2.1.1. Adsorban Miktarının Belirlenmesi	92
4.2.1.2. Adsorbat Derişiminin Etkisi	94
4.2.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi	97
4.2.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi	100
4.2.1.5. Çözelti pH Etkisi	102
4.1.2.6. Sıcaklık Etkisi	104
4.3. ADSORPSİYON DENGİ İZOTERM ÇALIŞMALARI	111
4.3.1. TAC1 Kompozit Adsorbanı Adsorpsiyon Denge izotermi	111
4.3.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Adsorpsiyon Denge İzotermi	111
4.3.1.2. TAC1/Oranj II Adsorpsiyon Denge İzotermi	116

4.3.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Adsorpsiyon Denge İzotermeleri	120
4.3.2. TAC2 Adsorpsiyon Denge İzotermeleri	125
4.3.3. ALAC1 Adsorpsiyon Denge İzotermeleri	130
4.3.4. Aktif Karbon Adsorpsiyon Denge İzotermeleri	135
4.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİ	139
4.4.1. TAC1 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği	139
4.5.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kinetiği	139
4.5.1.2. TAC1 Kompoziti Oranj II Adsorpsiyon Kinetiği	146
4.5.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Adsorpsiyon Kinetiği	151
4.4.2. TAC2 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği	156
4.4.3. ALAC1 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği	161
4.4.4. AKTİF KARBON ADSORPSİYON KİNETİĞİ	166
4.5. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	171
4.6. ZETA POTANSİYELİ ÖLÇÜM SONUÇLARI	180
4.6.1. TAC1 Zeta Potansiyeli Ölçümleri	180
4.6.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	180
4.6.1.2. TAC1/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	182
4.6.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	184
4.6.2. TAC2 Zeta Potansiyeli Ölçümleri	185
4.6.2.1. TAC2/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	186
4.6.2.2. TAC2/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	187
4.6.2.3. TAC2/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	188
4.6.3. ALAC1 Zeta Potansiyeli Ölçümleri	190
4.6.3.1. ALAC1/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	190
4.6.3.2. ALAC1/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	192
4.6.3.3. ALAC1/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	193
4.6.4. Aktif Karbon Zeta Potansiyeli Ölçümleri	194
4.6.4.1. AC/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	196
4.6.4.2. AC/Oranj II Zeta Potansiyel Ölçümleri	198
4.6.4.3. AC/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri	199
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	201
REFERANSLAR	206
ÖZGEÇMİŞ	219

ÖZET

Doktora Tezi

METAL ALKOKSİT TEMELLİ KOMPOZİT MATERYAL SENTEZİ VE BOYA ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Meltem ASİLTÜRK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

219+xiv

2007

Danışman: Prof. Dr. Engin ŞENER
Yrd. Danışman: Doç. Dr. Hikmet SAYILKAN

Bu tezde bilinen önemli endüstriyel kirliliklerden olup, farklı özelliklerdeki Metilen mavisi, Oranj II ve Reaktif Remazol Brilliant mavisi boyar maddelerinin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmak üzere kompozit adsorban materyaller ve aktif karbon üretilmiştir.

Kompozit adsorbanlar, tarımsal bir atık olan ham çam talaşı ile $Ti(OPr^n)_4$, $Ti(OBu^n)_4$ ve $Al(OBu^s)_3$ metal alkoksit bileşiklerinin sol-jel yöntemiyle elde edilen hidroliz ürünlerinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Aktif karbon ise, kompozit oluşumunda kullanılan ham çam talaşının kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen adsorbanların yapı ve yüzey özellikleri FTIR, XRD, BET, TGA/DTA, SEM, Boehm metodu ve Zeta potansiyeli ölçümleri ile incelenmiştir.

Çalışmada, sentezlenen kompozit materyallerle aktif karbonun üç boyar madde için de adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu üzerine; adsorban miktarı, adsorbat derişimi, karıştırma süresi, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmış ve yüksek adsorpsiyon verimi için en uygun koşullar tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için, sıcaklık ve derişime bağlı olarak adsorpsiyon denge incelemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon denge deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm denklemlerine uyumları

incelenerek adsorpsiyon denge sabiti, tek tabaka kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısı, adsorpsiyon şiddeti ve bağlanma enerjisi ile adı geçen özelliklerin sıcaklıkla değişimi araştırılmıştır. Kompozit adsorbanlar ve aktif karbon yüzeylerinde her bir boyar madde adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği, tüm sıcaklık ve derişimlerde Langmuir izotermine uygulanabileceği tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği incelemiştir. Kinetik verilerin yalancı I. ve II. dereceden, Elovich ve Bangham's, Molekül İçi Difüzyon ve Modifiye Freundlich kinetik modellerine uygulanmasıyla; adsorpsiyon hız sabiti, adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamağı, yüzeyin kaplanma kesri, kuramsal adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler ve bunların sıcaklıkla değişimleri belirlenmiştir. Tüm adsorban/adsorbat sistemlerinin yalancı II. dereceden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için, sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon aktivasyon termodinamiği incelenerek, adsorpsiyon prosesinin ısısal karakteri araştırılmıştır. Tezde kullanılan kompozit adsorban materyaller ve aktif karbonun, boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Kompozit materyal, aktif karbon, boyar madde adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, zeta potansiyeli

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

METAL ALKOXIDE BASED COMPOSITE MATERIALS SYNTHESIS AND USE
IN DYE ADSORPTION

Meltem ASİLTÜRK

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

219+xiv

2007

Supervisor: Prof. Dr. Engin ŞENER
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN

In this thesis, composite adsorbent materials and an activated carbon have been prepared to be used in removal of Methylene Blue, Orange II and Reactive Remazol Brilliant Blue dyes, which are important industrial pollutants, from waste water.

Composite adsorbents have been prepared by combining raw pine sawdust, an agricultural waste, with hydrolysis products of $Ti(OPr^n)_4$, $Ti(OBu^n)_4$ ve $Al(OBu^s)_3$ prepared by sol-gel method. Activated carbon samples have been prepared from the same pine sawdust, using a chemical activation method. The structural and surface properties of prepared adsorbents have been investigated by FTIR, XRD, BET, TGA/DTA, SEM, Boehm techniques and Zeta potential measurements.

In this study, adsorption properties of the prepared composite materials and activated carbon samples have been studied for three dyes. Effects of adsorbent amount, adsorbate concentration, pH, temperature, mixing time and speed have been investigated and optimum levels for the adsorption parameters have been determined.

Equilibrium investigation of adsorption systems has been carried out for varying concentration of dyes and temperature. Agreement of adsorption equilibrium data with Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson and Temkin isotherm equations has been investigated. The adsorption equilibrium constant, mono layer

capacity, adsorption energy, adsorption heat, adsorption power and binding energy values and their temperature dependence have been investigated. It was found that dye adsorption on composite adsorbents and activated carbon takes place on a mono layer and Langmuir isotherm can be applied for any temperature and concentration.

Adsorption kinetics has also been investigated at several temperatures for adsorption systems. Parameters such as adsorption rate constant, surface coverage fraction and theoretical adsorption capacity and their temperature dependence have been determined by employing Pseudo first and second order, Elovich and Bangham's, Intra-particle Diffusion and Modified Freundlich kinetic models. It was determined that all adsorbent/adsorbate systems obey the Pseudo second order kinetic model.

Overall and activation thermodynamics of the adsorption systems have been investigated as a function of temperature and thermal nature of adsorption process has been studied.

Zeta potential changes of adsorbent materials used in this thesis have been examined before and after adsorption as a function of pH.

KEYWORDS: Composite Materials, Activated Carbon, Dye adsorption, adsorption isotherm, adsorption kinetics, zeta potential.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri ve destekleriyle beni yönlendiren danışman hocalarım Prof. Dr. Engin ŞENER ve Doç. Dr. Hikmet SAYILKAN' a

Tezin deneysel ve yazım aşamasında her türlü yardımını gördüğüm Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a

Zeta Potansiyeli ölçümlerinde yardım ve önerilerini gördüğüm Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Murat ERDEMOĞLU ve tez çalışmasının her aşamasında bana ışık tutan Doç. Dr. Sema ERDEMOĞLU' na

Termal Analizleri yapan bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalında görevli arkadaşım Arş. Grv. Süleyman KÖYTEPE' ye

Çalışmalarım boyunca bana destek olan arkadaşlarım Arş. Grv. Funda SAYILKAN, Hülya&Kadir BEYÇİOĞLU'na

Her zaman olduğu gibi, tez çalışması sırasında da bana destek olan AİLEM'e

teşekkür ederim.

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Temel tip endüstriyel adsorbanlar	37
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	62
Tablo 3.2.	Kullanılan alkoksitlerin hidroliz oranları	65
Tablo 4.1.	Element Analiz Sonuçları	69
Tablo 4.2.	Aktif karbonun FT-IR spektrumunda gözlenen pikler	70
Tablo 4.3.	Adsorban maddelere ait BET analizi ve DFT sonuçları	86
Tablo 4.4.	Kompozit materyaller ve aktif karbonun Boehm titrasyonu sonuçları	91
Tablo 4.5.	TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları	109
Tablo 4.6.	TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları	109
Tablo 4.7.	TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları	110
Tablo 4.8.	Farklı sıcaklıklarda TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	115
Tablo 4.9.	Farklı sıcaklıklarda TAC1/Oranj II İzoterm adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	119
Tablo 4.10.	Farklı sıcaklıklarda TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	123
Tablo 4.11.	Farklı sıcaklıklarda TAC2/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	127
Tablo 4.12.	Farklı sıcaklıklarda TAC2/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	128
Tablo 4.13.	Farklı sıcaklıklarda TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	129
Tablo 4.14.	Farklı sıcaklıklarda ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	131
Tablo 4.16.	Farklı sıcaklıklarda ALAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	132
Tablo 4.17.	Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	133
Tablo 4.18.	Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları	136
Tablo 4.19.	Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Remazol mavisi denge izoterm sonuçları	137
Tablo 4.20.	TAC1/Metilen mavisi sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	143
Tablo 4.21.	TAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	150
Tablo 4.22.	TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	154
Tablo 4.23.	TAC2/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	158
Tablo 4.24.	TAC2/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	159

Tablo 4.25.	TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	160
Tablo 4.26.	ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	162
Tablo 4.27.	ALAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	163
Tablo 4.28.	ALAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	165
Tablo 4.29.	Aktif karbon/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	167
Tablo 4.30.	Aktif karbon/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	168
Tablo 4.31.	Aktif karbon/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri	170
Tablo 4.32.	TAC1/boyar madde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik verileri	172
Tablo 4.33.	TAC2/boyar madde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik verileri	174
Tablo 4.34.	ALAC1/boyar madde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik verileri	176
Tablo 4.35.	Aktif karbon/boyar madde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik verileri	178

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Elektriksel çift tabaka	7
Şekil 2.2.	Adsorpsiyon potansiyel eğrileri	14
Şekil 2.3.	BET adsorpsiyon izoterm tipleri	18
Şekil 2.4.	Sıvı fazdan adsorpsiyon izoterm tipleri	19
Şekil 2.5.	Sol-jel prosesinin şematik prosesi	49
Şekil 2.6.	Metal alkoksitler için genel hidroliz reaksiyonu	55
Şekil 2.7.	Kondenzasyon tepkimelerinin alkoksilasyon, oksolasyon ve olasyon mekanizmaları	56
Şekil 2.8.	Silisyum alkoksitlerin asidik ortamda hidroliz-kondenzasyon tepkime mekanizması	57
Şekil 2.9.	Metilen mavisi'nin kimyasal yapısı	60
Şekil 2.10.	Remazol Brilliant mavisi'nin kimyasal yapısı	60
Şekil 2.11.	Oranj II' nin kimyasal yapısı	61
Şekil 4.1.	Aktif karbona ait FT-IR spektrumu	71
Şekil 4.2.	Al(OBu ^s) ₃ ' in hidroliz ürünleri (100°C ve 500°C sonrası) ve ALAC1 kompozitine ait FT-IR spektrumu	72
Şekil 4.3.	TAC2 kompozitine ait FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.4.	Ti(OBu ⁿ) ₄ ' in hidroliz ürününün 100°C, 500°C'deki FT-IR spektrumları	74
Şekil 4.5.	TAC1 kompozitine ait FT-IR spektrumu	74
Şekil 4.6.	TAC1 kompozitine ait XRD spektrumu	75
Şekil 4.7.	TAC2 kompozitine ait XRD spektrumu	76
Şekil 4.8.	ALAC1 kompozitine ait XRD spektrumu	76
Şekil 4.9.	Aktif karbona ait XRD spektrumu	77
Şekil 4.10.	100°C'ye ısıtılmış Ti(OBu ⁿ) ₄ 'in hidroliz ürününün SEM görüntüsü	78
Şekil 4.11.	TAC1 kompozitine ait SEM görüntüsü	79
Şekil 4.12.	TAC2 kompozitine ait SEM görüntüsü	79
Şekil 4.13.	100°C'de ısıtılma tabi tutulmuş Al(OBu ⁿ) ₃ ' in hidroliz ürününün SEM görüntüsü	80
Şekil 4.14.	ALAC1kompozitine ait SEM görüntüsü	80
Şekil 4.15.	Aktif karbona ait SEM görüntüsü	81
Şekil 4.16.	500°C' de ısıtılma tabi tutulmuş Ti(OBu ⁿ) ₄ 'in hidroliz ürününe ait DTA ve TGA eğrileri	82
Şekil 4.17.	TAC1 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri	83
Şekil 4.18.	TAC2 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri	83
Şekil 4.19.	ALAC1 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri	84
Şekil 4.20.	Aktif karbona ait DTA ve TGA eğrileri	85
Şekil 4.21.	TAC1 ve TAC2 kompozitlerinin gözenek boyut dağılımı	87
Şekil 4.22.	Aktif karbona ait gözenek boyut dağılımı	88
Şekil 4.23.	TAC1 kompozitine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	89
Şekil 4.24.	TAC2 kompozitine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	89
Şekil 4.25.	ALAC1 kompozitine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	90
Şekil 4.26.	Aktif karbona ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	90
Şekil 4.27.	TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi	93
Şekil 4.28.	TAC1/Oranj II adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi	93
Şekil 4.29.	TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi	94

Şekil 4.30.	Metilen mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi	95
Şekil 4.31.	Oranj II'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi	96
Şekil 4.32.	Remazol mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi	96
Şekil 4.33.	Metilen mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine karıştırma süresinin etkisi	97
Şekil 4.34.	Oranj II' nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine karıştırma süresinin etkisi	98
Şekil 4.35.	Remazol mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine karıştırma süresinin etkisi	99
Şekil 4.36.	TAC1kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi	100
Şekil 4.37.	TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi	101
Şekil 4.38.	TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi	101
Şekil 4.39.	TAC1kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	103
Şekil 4.40.	TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	103
Şekil 4.41.	TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	104
Şekil 4.42.	TAC1kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi	105
Şekil 4.43.	TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi	106
Şekil 4.44.	TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi	106
Şekil 4.45.	TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi	112
Şekil 4.46.	TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi	112
Şekil 4.47.	TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi	113
Şekil 4.48.	TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi	113
Şekil 4.49.	TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi	114
Şekil 4.50.	TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi	116
Şekil 4.51.	TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi	116
Şekil 4.52.	TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi	117
Şekil 4.53.	TAC1 / Oranj II adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi	117
Şekil 4.54.	TAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi	118
Şekil 4.55.	TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi	120
Şekil 4.56.	TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi	120
Şekil 4.57.	TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi	121
Şekil 4.58.	TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi	121
Şekil 4.59.	TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi	122
Şekil 4.60.	TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu	140

	için yalancı II. derece kinetiği	
Şekil 4.61.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Elovich Kinetik Modeli”	140
Şekil 4.62.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli”	141
Şekil 4.63.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli” (Doğrusal kısım)	141
Şekil 4.64.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Bangham’s Kinetik Modeli”	142
Şekil 4.65.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”	142
Şekil 4.66.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu için yalancı II. derece kinetiği	146
Şekil 4.67.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu için “Elovich Kinetik Modeli”	147
Şekil 4.68.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli”	147
Şekil 4.69.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu için “Bangham’s Kinetik Modeli ”	148
Şekil 4.70.	TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”	148
Şekil 4.71.	TAC1kompozit adsorbanı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu yalancı II. dereceden kinetiği	151
Şekil 4.72.	TAC1kompozit adsorbanı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu için “Elovich Kinetik Modeli”	151
Şekil 4.73.	TAC1kompozit adsorbanı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli	152
Şekil 4.74.	TAC1kompozit adsorbanı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu için “Bangham’s Kinetik Modeli ”	152
Şekil 4.75.	TAC1kompozit adsorbanu yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”	153
Şekil 4.76.	TAC1 kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	181
Şekil 4.77.	TAC1/Metilen mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	181
Şekil 4.78.	TAC1/Metilen mavisi sistemi adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli grafiği	182
Şekil 4.79.	TAC1/Oranj II sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	183
Şekil 4.80.	TAC1/ Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli grafiği	183
Şekil 4.81.	TAC1/ Remazol mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	184
Şekil 4.82.	TAC1/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli grafiği	184
Şekil 4.83.	TAC2 kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli değişimi	185
Şekil 4.84.	TAC2/ Metilen mavisi sistemime ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	186
Şekil 4.85.	TAC2/ Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	187
Şekil 4.86.	TAC2/ Oranj II sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	187
Şekil 4.87.	TAC2/ Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	188
Şekil 4.88.	TAC2/ Remazol mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	188
		189

Şekil 4.89.	TAC2/ Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	
Şekil 4.90.	ALAC1 kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	190
Şekil 4.91.	ALAC1/ Metilen mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	191
Şekil 4.92.	ALAC1/ Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	192
Şekil 4.93.	ALAC1/ Oranj II sistemine ait pH- Zeta potansiyeli grafiği	192
Şekil 4.94.	ALAC1/ Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	193
Şekil 4.95.	ALAC1/ Remazol Mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	194
Şekil 4.96.	ALAC1/ Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	194
Şekil 4.97.	Aktif karbona ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	196
Şekil 4.98.	Aktif karbon/Metilen mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	197
Şekil 4.99.	Aktif karbon/Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	198
Şekil 4.100.	Aktif Karbon/Oranj II sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği	198
Şekil 4.101.	Aktif karbon/Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği	199
Şekil 4.102.	Aktif karbon/Remazol mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği	200
Şekil 4.103.	Aktif karbon/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyonu öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği	200

1. GİRİŞ

Bugün ve gelecekte; zararlı atıkların giderilmesi ve kirlenmiş çevrelerin temizlenerek tekrar eski haline dönüştürülmesiyle ilgili araştırmalar, bilimsel ve teknolojik olarak büyük bir önem taşımaktadır.

Boyarmaddeler; boya, ilaç, tekstil, kâğıt ve plastik gibi pek çok endüstri alanında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proseslerde bol miktarda su kullanıldığı için uygulamaların sonrasında önemli miktarda renkli atık su oluşmaktadır. Bu nedenle, su kalitesinin söz konusu atık sulardan büyük ölçüde etkilendiği kabul edilmektedir [2]. Sulardaki boyarmaddelerin miktarı çok az dahi olsa (bazı boyalar için 1 ppm' den daha az) ortamda bulunmaları yasaklanmıştır [1,2].

Günümüz endüstrisinde yaklaşık 100.000'den fazla ticari boya kullanılmakta ve yıllık boya üretiminin 7×10^5 tondan daha fazla olduğu belirtilmektedir [3,4]. Bu boyalar arasında, yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı, sentetik boyarmaddeler ağırlıkta olup; yaygın su kirleticileridir. Sulu atıklardaki boya miktarının, üretilen boyaların %2'sini oluşturması problemin boyutunu göstermesi açısından önemlidir [1,3]. Ancak endüstriyel atıkların içerdikleri boyarmaddelerin çevreye ve sağlığa verdikleri zarardan dolayı artan zorunlu ve sınırlayıcı kurallar, atığın dışarıya verilmeden önce mutlaka bu maddelerden uzaklaştırmasını zorunlu hale getirmiştir. Özellikle organik boyarmaddelerin çoğu toksik ve karsinogenik olup, sulu ortamda yaşayan organizmalar için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır [5,6]. Ancak boya içeren atık suları temizlemek için uygun tek bir temizleme işleminden geçirmek çok zordur. Çünkü genellikle boyarmaddeler aerobik sindirim için dirençli olup, ışığa, ısı ve yükseltgen maddelere karşı kararlıdır [7,8].

Son otuz yılda bu tür maddelerin oluşturduğu renklerin giderimi için bazı metotlar önerilmiş olmasına rağmen, ancak bunlardan bir kaçının endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği kabul edilmiştir [9]. Atıkların uzaklaştırılması için önerilen metotlar ve teknikler biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç kategoride toplanabilir [1]. Bu metotların çoğu yüksek maliyet gerektirdiğinden ve genellikle tek kullanımlık olmalarından dolayı birçok endüstride boyalı atık su temizleme işlemleri için geniş ölçüde uygulanmamaktadır [9].

Biyolojik metotlar, fiziksel ve kimyasal tekniklerle karşılaştırıldığında genellikle en ekonomik olanlarıdır. Funguslar ile renk giderimi, mikrobiyal parçalama, mikrobiyal

biyokütle aracılığıyla adsorpsiyon ve biyoremidasyon gibi biyobozunma sistemleri, endüstriyel atıkların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü bakteri, maya, alg ve funguslar gibi çoğu mikroorganizmalar buldukları ortamda çoğalabilmekte ve farklı kirlilikleri parçalayabilmektedirler [2,4]. Bu metotların uygulanabilmesi için büyük bir kara alanı gerektirmesi, günlük değişimlere karşı duyarlılıkları, düzenleme ve uygulamadaki esnekliklerinin daha az olması, uygulanabilirliklerini sınırlamaktadır. Bu nedenle, biyolojik metotlar geleneksel biyobozunma teknikleri ile elde edilen tatmin edici renk gideriminde yetersiz kalmaktadır [1]. Biyolojik metotlar, çoğu organik molekülü parçalamasına rağmen, pek çok boyanın karmaşık yapılı ve sentetik organik merkezli olması nedeniyle bu türlerde yetersiz kalmaktadır. Bu metotla, özellikle ksenobiyotik yapıları nedeniyle azo boyalar tamamen uzaklaştırılmamakta veya parçalanmamaktadır.

Kimyasal metotlar; flotasyon (yüzdürme) ve filtrasyon ile birleştirilmiş flokülasyon (pıhtılaşma) ve koagülasyon, Fe(II)/Ca(OH)₂ ile çöktürme-flokülasyon, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, yükseltgen (ozon) ile gerçekleştirilen yükseltgeme metotları olup, ışınlandırma ya da elektrokimyasal teknikleri de içermektedir. Bu metotlar, genellikle boyaları ortamdan uzaklaştırmasına rağmen, pahalı olduklarından az tercih edilmektedir. Ayrıca aşırı kimyasal kullanımından dolayı ikincil bir çevre problemini de ortaya çıkarabilmektedirler. Son yıllarda ortaya çıkarılan tekniklerden bir diğeri olan ve hidroksil, peroksit radikalleri gibi çok güçlü yükseltgenlerin elde edildiği ileri oksidasyon prosesi de kirlilik giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu metotlar, atıklar tarafından kirletilmiş suların temizlenmesinde etkili olmasına rağmen, çok maliyetli olduklarından dolayı ticari açıdan ilgi çekici değildir. Çünkü bu metotta, yüksek elektrik enerjisi gerekmekte ve fazla miktarda kimyasal belirteçler tüketilmektedir.

Membran filtrasyon (nanofiltrasyon, ters ozmos, elektrodializ gibi) ve desorpsiyon teknikleri gibi farklı fiziksel metotlar da atık su temizleme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran filtrasyon yönteminin en büyük dezavantajının, membranın kullanım ömrünün sınırlı ve periyodik olarak membran değiştirilmesinin yüksek bir maliyete sahip olduğu ifade edilmektedir. Yapılan birçok çalışmada, sıvı faz adsorpsiyonunun atık sulardan kirliliklerin uzaklaştırılmasında uygulanan en etkin metotlardan biri olduğu ileri sürülmüştür. Bu metot, özellikle adsorbanın ucuz olması ve uygulamadan önce ilave bir ön basamak gerektirmemesi nedeniyle atık suların temizlenmesinde ilgi çeken alternatif bir metottur.

Boya giderimi teknikleri arasında adsorpsiyon iyi sonuçlar veren etkin bir yöntem olup, farklı molekül yapısındaki boyarmaddeleri uzaklaştırmada kullanılmaktadır [10–12]. Adsorpsiyon sistemleriyle ortamda bulunan zararlı moleküller büyük oranda uzaklaştırılarak atık sular tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Endüstriyel kuruluşların pek çoğu atık sularındaki boyarmaddeleri adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırmak için adsorban olarak üstün adsorpsiyon özelliğine sahip olması nedeniyle aktif karbonu tercih etmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, aktif karbon adsorpsiyon yöntemini piyasada kullanılan en iyi kontrol teknolojilerinden biri olarak kabul etmektedir [12]. Aktif karbon tercih edilen bir adsorban olmasına rağmen elde edilmesindeki maliyetinin yüksek olması ve seçimli adsorpsiyon özelliğine sahip olmaması kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır.

Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma yöntemi olup, kirli suların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılan etkin bir yöntemdir. Suyun yeniden kullanımındaki başlangıç maliyeti, tasarım basitliği ve esnekliği, uygulama kolaylığı ve zehirli kirlilikleri uzaklaştırılması bakımından adsorpsiyon diğer tekniklere göre üstünlük sağlamaktadır.

Adsorpsiyon metodu, atık sulardan önemli miktarda toksik özelliğe sahip kimyasal kirliliklerin uzaklaştırılması için son derece yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, tüm adsorbanlar arasında yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı, aktif karbon atık sulardan zararlı kirliliklerin uzaklaştırılmasında en fazla kullanılanıdır [12–15]. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, esas olarak aktif karbonun yapısal özelliklerinden, büyük bir yüzey alanına sahip olmasını sağlayan gözenekli yapısından ve kimyasal işlemler aracılığıyla bunların kolaylıkla modifiye edilebilir olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak oldukça pahalı ve yüksek maliyetli olması, seçici olmaması, disperse ve fiçli boyalarına karşı iyi bir adsorban özelliğine sahip olmaması önemli dezavantajlarıdır [14]. Ayrıca rejenerasyonu oldukça pahalıdır ve rejenerasyon sırasında önemli oranda kütle kaybı da olmaktadır.

Son yıllarda adsorpsiyon konusunda yapılan çalışmaların pek çoğunda adsorban olarak endüstriyel ve tarımsal atık ürünlerin kullanımı önerilmektedir [16–37]. Tarımsal ve odun temelli ürünler, bol, ucuz ve yenilenir olmasından dolayı aktif karbon kaynağı olarak tercih edilmektedir. Bu tarımsal atık ürünler, ekonomik değeri olmadığı gibi düzenlenme problemlerine de sahiptirler. Bunların aktif karbona dönüştürülmesinin ekonomik değeri, atık üzerindeki maliyeti azaltmaya yardım etmesinin yanı sıra mevcut

ticari aktif karbonlar için potansiyel ucuz alternatif başlangıç malzemesi olması da çok önemlidir.

1.1. Amaç

Aktif karbon, atmosferik kirliliklerin ve atık suların adsorpsiyon metodu ile temizlenmesinde en çok kullanılan adsorban madde olmasına rağmen; disperse ve fiçı boylarına karşı etkisiz olması, rejenerasyonunun pahalı ve adsorban kaybına neden olması ve seçici olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Karbon yüzeyi organik ve inorganik ajanlar ile modifiye edilerek, adsorpsiyon özellikleri, yüzey davranışları, kimyasal adsorpsiyon ve katalitik parçalanma aracılığıyla toksik gaz ve buharların uzaklaştırılmasında daha da yararlı hale getirilebilmektedir. Metaller ve metal oksitler ile aktif karbon impregnasyonu, belirli endüstriyel proseslerde aktif karbonun iyi bir katalizör olmasını sağlamıştır. Metaller ile impregnasyon ve aynı zamanda gazlaştırma özelliklerinin modifiye edilmesiyle sonuç ürünün gözenek yapısı değiştirilebilmektedir.

Katı taneciklerin yüzeylerini kaplamada kullanılan materyaller genel olarak MO_x veya M_xO_y formundaki metal oksitlerdir. Bu oksitler, sol-jel yöntemiyle kolayca sentezlenebilen ve atık sulardaki organik ve/veya anorganik kirliliklerin adsorpsiyonunda kullanılmaya başlanan, değişik formdaki metal alkoksitlerin hidroliz-kondansasyon tepkimeleri sonucunda da elde edilebilmektedir.

İki ayrı maddenin iyi olan özelliklerinin kompozit adı verilen tek bir materyalde toplanması sonucu elde edilen adsorbanların, adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı literatüre yeni girmektedir. Bu çalışmada; doğal atık malzemelerden olan çam talaşı ile farklı metal oksitleri içeren kompozit materyallerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve atık sularda bol miktarda bulunan farklı organik boyları adsorplama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kompozit materyaller ile homojen gözenek dağılımına sahip, adsorpsiyon kapasitesi yüksek, hem anyonik hem de katyonik türlere karşı etkili adsorbanların sentezlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, tüm adsorbanların boyarmadde adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiğinin açıklanması amaçlanmıştır.

1.2. Kapsam

Doktora tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm, farklı metal alkoksit bileşiklerinden metal oksit bileşiklerinin sentezini içermektedir. Bu kapsamda;

- Sol-jel yöntemi aracılığıyla $Ti(OPr^n)_4$, $Ti(OBu^n)_4$ ve $Al(OBu^s)_3$ metal alkoksit bileşiklerinin hidroliz-kondansasyon reaksiyonu sonucu metal oksit ve/veya metaloksihidroksit bileşiklerinin sentezi,
- Sol-jel ürünlerinin FTIR, XRD, BET, TGA/DTA, SEM teknikleri aracılığıyla karakterizasyonunun yapılması,
- Sol-jel ürünlerinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

İkinci bölümde,

- Ham atık materyal ile metal oksit ve/veya metaloksihidroksit bileşiklerinin birleştirilmesi ve kimyasal aktivasyon işlemiyle kompozit materyallerin sentezi,
- Doğal atık materyalden aktif karbon üretimi,
- Kompozit materyaller ile aktif karbonun yapı ve yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, TGA/DTA, SEM, Boehm titrasyon metodu ve Zeta potansiyeli ölçümleri aracılığıyla karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Son bölümde ise;

- Kompozit materyallerin Metilen Mavisi, Oranj II ve Reaktif Remazol Brillant Mavisi boyarmaddelerine karşı adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi
- Optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi,
- Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiğine yönelik çalışmaların yapılması hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Katı-sıvı Arayüz Yapısı

Biri iyon diğeri elektron içeren iki fazın birbirine temas etmesiyle oluşan ve her iki faza da temas eden iki boyutlu kuramsal yüzeye, arayüz adı verilmektedir. Arayüzlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar, arayüzü oluşturan kitle fazlardakinden oldukça farklıdır. Kuvvet dengesizliği nedeniyle; arayüzlerdeki atom, iyon ya da moleküller kitle fazda bulunanlardan çok daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzünde tutunması olan adsorpsiyon olgusu bu nedenle ortaya çıkmıştır.

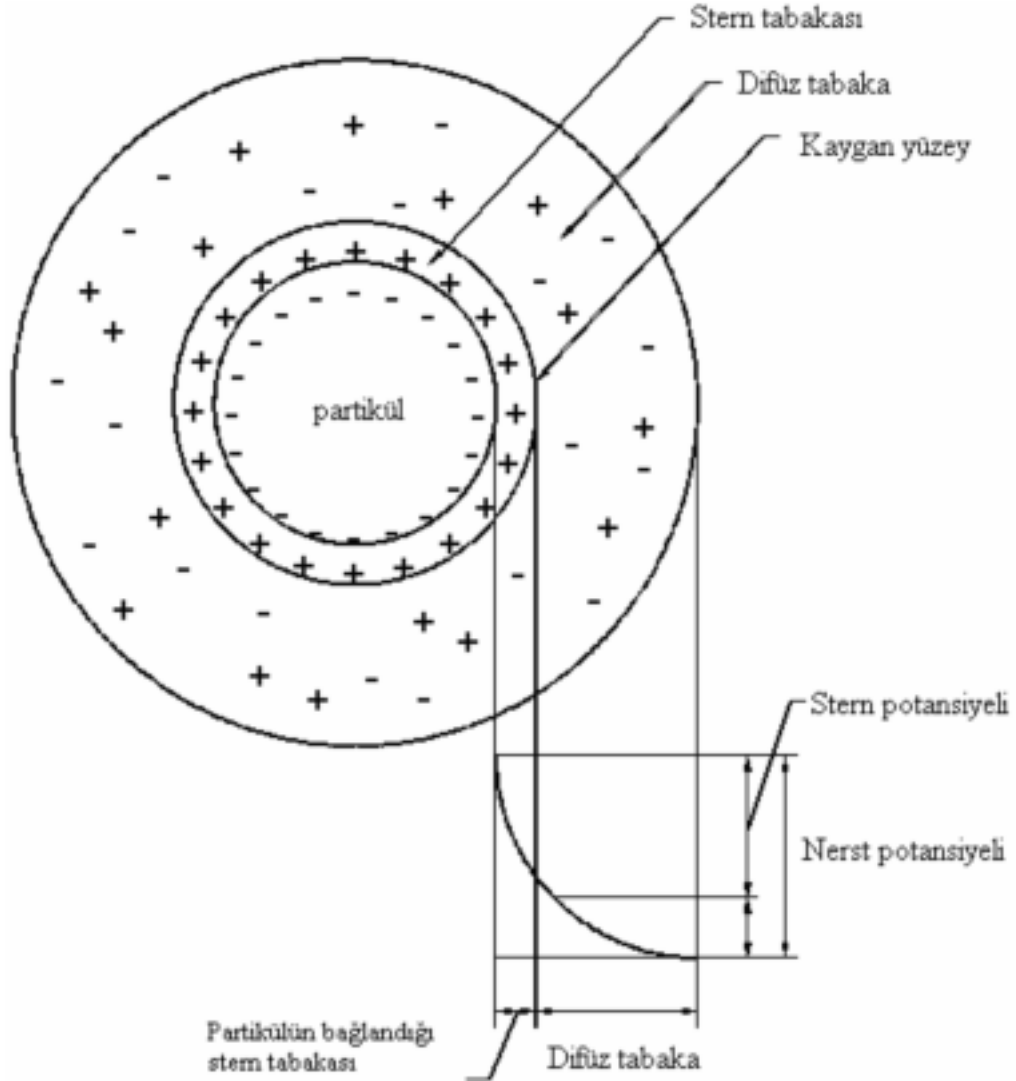
Katı taneciklerin bir sıvı içinde dağılmasıyla oluşan ve süspansiyon adı verilen bir sistemde tanecikler, yüzeye genellikle elektrostatik adsorpsiyon aracılığıyla geçerler. Bu ilk adsorpsiyon tabakası gerçek bir yüzey yükü oluşumuna neden olur. Süspansiyondaki pek çok tanecik, çözücü-tanecik fazları arasındaki elektriksel potansiyelin bir sonucu olarak yüklüdür. Bu yük, tanecik yüzeyi ve onu çevreleyen çözeltideki iyonların eşit dağılmamasının sonucu oluşmaktadır.

Kolloidal tanecik üzerindeki yük, çözeltideki iyonik türlerin ve çözücünün pH'sinin değişimiyle ve yüzey aktif ajanların kullanılması ile kontrol edilebilmektedir.

2.1.1. Elektriksel Çift Tabaka Teorisi

Elektriksel çift tabaka modeli, Stern tarafından Helmholtz ve Gouy-Chapman modellerinin birleştirilmesiyle ortaya konmuştur. Stern'e göre bu tabaka, yüklü bir kolloit ile onu saran iyonik çevre arasındaki uzaklığı ifade eder ve itici güçlerin bir kolloidin etrafında nasıl oluştuğunu açıklar. Bu yüzeydeki zıt yüklü iyonların yüzey potansiyeli doğrusal olarak azalır. Elektriksel çift tabakanın dışında, yüzeyde saçılmış iyonlardan oluşan diğeri bir tabaka vardır. Bu tabakada potansiyel azalması doğrusal değildir fakat sifira doğru yaklaşmaktadır [38]. Çözeltideki zıt yüklü iyonlardan bazıları elektrostatik olarak adsorplanarak kolloit yüzeyinde bir tabaka oluştururlar ki, bu tabaka "Stern tabakası" olarak bilinir. İlave edilen iyonlar, zıt yüklü iyonlar tarafından bağlanırlar. Fakat yüklenmiş kolloide yaklaşan zıt yüklü diğeri iyonlar, Stern tabakası aracılığıyla itilirler. Stern tabakasındaki söz konusu sabit çekme ve itmeler bir difüz tabaka oluşumuna neden olur.

Difüz tabaka, kolloidi çevreleyen yük atmosferi olarak düşünülebilir. Stern tabakasındaki yüklenmiş iyonlar ile difüz tabakadaki yük atmosferi “çift tabaka” olarak ifade edilir. Yük, tanecik yüzeyinde maksimumdur ve yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Bu tabakanın kalınlığı çözeltideki iyonların derişimine ve iyon tipine bağlıdır.



Şekil 2.1. Elektriksel çift tabaka

DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisi, yüklü kolloidal tanecikler arasındaki kuvvet dengesini açıklayan klasik bir modeldir. Amirtharajah ve O'Melia (1990) DLVO modeli ve diğer çalışmalarıyla kolloit kararlığı üzerine elektrostatik teorisini tartışılmasını sağlamışlardır.

İki benzer yüklü kolloidal tanecikten biri diğerine yaklaştığında, difüz tabakalar etkileşmeye başlar. Benzer yüklü kolloitler itme kuvvetlerinin oluşumuna neden olur ve yaklaşım arttıkça itici güç de o kadar fazla olur. Partiküllerin birleşmesini engelleyen itici güç, van der Waals çekme kuvvetleri aracılığıyla biraz zayıflatılır. Van der Waals kuvvetleri bağıl olarak zayıf çekimler olması nedeniyle, tanecikler arasındaki mesafenin artmasıyla hızlı bir şekilde azalır.

Elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetleri arasındaki denge, bazı kolloidal sistemlerdeki parçacıkların niçin birleştiğini açıklamaktadır. Benzer yüklü taneciklerden biri diğerine yaklaştığında onları ayrı tutmak için, itici elektrostatik kuvvetler artar. Bununla birlikte, eğer bu enerji bariyerini geçmek için yeterince yakın olabilirlerse van der Waals çekme kuvveti daha baskın olur ve tanecikler birlikte kalırlar. “Brown hareketi” adı verilen, su molekülleri ile kolloidlerin sabit çarpışmalarının neden olduğu rastgele hareketler tanecikleri yakın olmaya zorlar ve birleşme meydana gelebilir. Ancak, koagülan ve polimer ilavesi, tipik olarak tanecikler arasında küçük enerji bariyerlerini azaltmak amacıyla kullanılır.

2.1.2. Elektrokinetik Potansiyel

Difüz tabaka yüklü taneciklerin dinamik olduğu, Stern tabakası ise kolloide sıkı bir şekilde bağlanmış bir tabaka olarak düşünülür. Difüz tabakadaki gerilimin ölçümü Nerst potansiyeli olarak bilinir. Potansiyel, Stern tabakasında maksimumdur ve difüz tabaka boyunca üstel olarak azalır. Zeta potansiyeli, kitle çözelti ile difüz tabaka arasındaki gerilim farkını ifade eden ve kolloit yüzeyi için ölçülebilir elektriksel potansiyeldir. Aynı zamanda elektrokinetik potansiyel olarak da adlandırılır ve büyüklüğünün bilinmesi önemlidir [39]. Zeta potansiyeli, kolloidal tanecikler arasındaki itme kuvvetlerini ve taneciklerin bir araya gelmesini engelleyen uzaklığı ifade eder.

Zeta potansiyeli, ζ , aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [39].

$$\zeta = \frac{4\pi\delta q}{D} \quad (2.1.1)$$

q: Stern tabakasının elektriksel yükü

δ : elektriksel çift tabakanın kalınlığı

D: sıvının dielektrik sabiti

Bir kolloidin zeta potansiyelinin uygunluğu sistemin kararlılığının da bağılı ölçüsüdür. DLVO teorisi, eğer kolloit içindeki taneciklerin yüzeyinde net yükten dolayı ortaya çıkan elektrostatik itmeler, aynı tanecikler arasındaki van der Waals etkileşimlerinden çok daha büyükse, koloidal sistemin kararlı kalabileceğini vurgular. Tersini doğru olduğunda, sterik etki varlığında/yokluğunda ve van der Waals etkileşimlerinin gücüne bağlı olarak, koloidal tanecikler birlikte küme oluşturur ve topaklanırlar. Mutlak zeta potansiyeli çok yüksek olduğunda, tanecikler arasında güçlü elektrostatik itmeler olur ve bu yüzden kolloit üzerinde van der Waals etkisi daha az olur.

İlk olarak Marian Smoluchowski [39] elektrokinetik hareketlilikten, zeta potansiyelini hesaplamak için düzenli bir eşitlik türetmiştir.

$$\zeta = \xi \times D / \eta \quad (2.1.2)$$

Burada ξ , elektroforetik hareketlilik D , sıvının dielektrik sabiti ve η , sıvının viskozitesidir

Smoluchowski eşitliği hâlâ en çok kullanılan eşitliktir. Bu eşitlik, büyük koloidal tanecikler ve yüksek iyonik şiddet ile çok yüksek zeta potansiyeli olmadığı durumlarda iyi sonuçlar verir.

2.2. Adsorpsiyon Teorisi

Sayırsız fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler iki faz arasındaki tabakada meydana gelmektedir. Bitişik fazlar ile karşılaştırıldığında, arayüzey adı verilen bu tabakada bir akışkanın derişimindeki değişim adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Akışkan terimi yaygın olarak katıların sınır yüzeyi ile temas halindeki sıvı ya da gazı ifade etmek için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon ile ilgili ilk deneysel gözlemler 1773'te Scheele ve 1777'de Fontana tarafından, kömür ve kiler aracılığıyla baca gazları üzerinde yapılan bazı deneyler ile ortaya konmuştur [40].

Gerçek bir adsorpsiyon sistemi, kitle fazı ve arayüz tabakası ile temas halindeki adsorplanacak maddeyi kapsayan bir denge olarak tanımlanabilir. Bu tabaka, katı yüzey tabakası ile katı yüzeyinin kuvvet alanında mevcut olan akışkan kısım olmak üzere iki bölgeden oluşur. Adsorpsiyon terimi arayüz tabakasında moleküllerin birikmesini ifade ederken, desorpsiyon bu işlemin tersidir. Adsorpsiyon histerisisi; adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birinin diğlerinden ayrıldığı olaylar için ifade edilir. Böyle bir durumda, izoterm bir histerisis halkasına sahip olur ve adsorpsiyon sisteminin şekli değişir. Histerisis döngüsü, çoğunlukla kapiler kondansasyonun meydana geldiği mezogözenekli katılarla ilgilidir. Adsorplanan madde “adsorbat”, adsorplanma olmadan önceki kitle akışkan fazı “adsorptif” olarak tanımlanır. Kitle katı faz içine adsorbat moleküllerinin girmesi “absorpsiyon” olarak belirtilir. “Sorbent”, “sorbit” ve “sorptif” terimleri ile birlikte “sorpsiyon” terimi eşzamanlı meydana gelen ya da seçici olmayan hem adsorpsiyon hem de absorpsiyonu anlatmada kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon terimi Du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olmasına rağmen ilk kez Kayser tarafından literatüre geçmiştir [41]. Daha sonra yapılan birçok çalışma sonucunda, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklamak için “izoterm” ve “izoterm eğrisi” terimlerinin kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır.

Adsorpsiyon, van der Waals etkileşimleri (fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon) ya da kimyasal bir işlem özelliğine sahip (kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon) iki farklı mekanizma aracılığıyla gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon, yalnızca tek tabakalı olarak meydana gelir [41]. Fiziksel adsorpsiyon, kondansasyon ile adsorplama işlemine benzetilebilir ve adsorplanan moleküllerin kritik sıcaklığına yakın ya da düşük bir sıcaklıkta meydana gelen tersinir bir işlemdir.

Gerçek bir adsorpsiyon sisteminde, ortamda nötral ya da iyonik türlerin varlığına rağmen kitle fazı ile yüzey tabakası arasında denge kurulabilmektedir. Eğer bir veya birkaç türün adsorpsiyonu, eşdeğer miktarda iyonik türlerin eşzamanlı desorpsiyonu ile birlikte gerçekleşiyorsa bu olaya “iyon değişimi” adı verilmektedir [40].

Büyük endüstriyel uygulamalarda kullanılan katı adsorbanların pek çoğu, farklı boyut ve şekle sahip gözeneklerden oluşmuş karmaşık yapıya sahiptir. Gözenekler yarık şekle sahip ise “genişlik”, silindirik şekle sahip ise “yarıçap” terimi daha sık kullanılır.

Adsorpsiyon biliminde sıkça kullanılan toplam gözeneklilik terimi genellikle üç grupta sınıflandırılır. IUPAC tavsiye kararına göre [42]; 2 nm ve altındaki genişlikteki gözenekler mikrogözenek, 2 ve 50 nm arasında genişliğe sahip gözeneklere mezogözenek ve 50 nm’ den daha büyük genişliğe sahip gözenekler ise makrogözenekler olarak tanımlanmıştır. Son yıllarda “nanogözenek” deyiimi hem mikro- hem de mezo- gözeneği içine alacak şekilde kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olayında, gözeneklerin önemi büyük ölçüde boyutlarına bağlıdır. Mikrogözeneklerin boyutu adsorbat molekülleri ile karşılaştırılabilir olduğundan, adsorbanın tüm atom ya da molekülleri adsorbat türleri ile etkileşebilir. Bu durum, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon ile mezo- veya makro- gözenek gibi daha büyük gözeneklerdeki adsorpsiyon arasındaki temel farktır. Ayrıca, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon gözenek dolgu işlemidir ve gözeneklerin hacmi adsorpsiyon olayını kontrol eden temel faktördür [41]. Böylece mikrogözenekleri karakterize eden esas parametre, gözeneklerin karakteristik boyutları ve genellikle birim adsorban kütesine dayanan hacimleridir. Bu özellik, mikrogözenek dağılım fonksiyonu aracılığıyla düşük derişimlerdeki adsorpsiyon verilerinin büyük ölçüde değerlendirilmesini ifade etmektedir [42]. Genel olarak kabul edilen adsorpsiyon eşitliğinden mikrogözenekli adsorbanın özgül yüzey alanının hesaplanması yalnızca biçimsel bir özelliktir.

Çok sayıda atom ya da moleküller aracılığıyla meydana gelmiş duvarlara sahip mezogözenekli adsorbanlarda, fazlararası sınır yani adsorpsiyon yüzey alanı, farklı fiziksel bir anlama sahiptir. Makrogözeneklerde adsorpsiyon güçlerinin etkisi her yerde bulunmamakla birlikte gözenek duvarları arasındaki mesafe yakındır. Bu nedenle tek ve çok tabakalı adsorpsiyon, mezogözenekli yüzeylerde başarılı bir şekilde meydana gelir ve adsorpsiyon adsorbat moleküllerinin kapiler kondansasyonu mekanizmasına göre ilerler [40]. Bu yüzden, mezogözenekleri karakterize eden temel parametreler; özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek-boyut ya da gözenek-hacim dağılımıdır.

Mezogözenekler makrogözenekler gibi, adsorbat moleküllerinin mikrogözenek hacimden içeri transferinde önemli bir rol de oynar.

Özgül yüzey alanı oldukça küçük olan makrogözenekli yüzeydeki adsorpsiyon mekanizması gözeneksiz yüzeylerdekinden farklı değildir. Makrogözeneklerde kapiler kondansasyon meydana gelmediği için bu yüzeydeki adsorpsiyon genellikle ihmal edilebilmektedir.

Adsorpsiyon ve mekanizması hakkındaki temel kaynak adsorpsiyon ısı [43] ve adsorpsiyon izotermidir. Gerçekte bir adsorpsiyon sisteminin integral özelliği olan adsorpsiyon izoterminden türetilen tüm bilgiler yalnızca adsorban ve adsorbat ile ilgilidir.

Adsorpsiyon biliminde temel kavram, “adsorpsiyon izotermi”dir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta kitle akışkan fazındaki adsorban miktarı ile basınç ve/veya derişim arasındaki denge eşitliğidir. Adsorpsiyon izotermiminin, adsorpsiyon olayındaki öncelikli bilgi kaynağı olduğu söylenebilir.

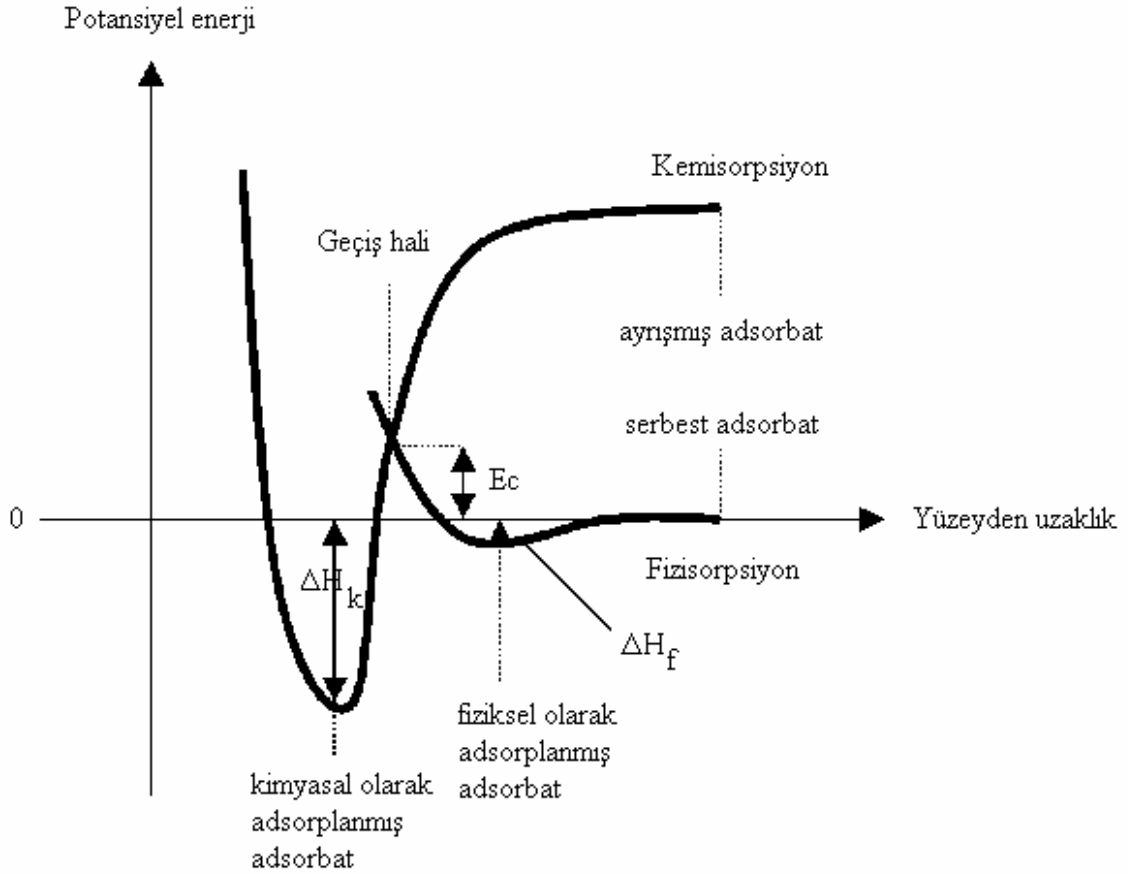
Gaz ya da buharların fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanan izoterm eşitlikleri; endüstriyel adsorbanların özgül yüzey alanı, gözenek boyut ve enerji dağılımı, gözenek hacmi gibi çok önemli adsorban özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Böyle çok spesifik eğriler, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlere bağlı olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Ayrıca endüstriyel adsorbanların, kullanım alanlarından olan ayırma ve saflaştırma yöntemlerinde veriminin hesaplanmasını sağlamaktadır.

2.2.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon iki farklı mekanizmayla gerçekleşebilmektedir. Yüzey ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimler, moleküllerarası van der Waals etkileşimleri türünden olabilir. Genellikle sıvılarda bulunan bu kuvvetler, molekül dipolleri arasındaki elektrostatik etkileşimleri ve hidrojen bağlarını içerir. Bu durumda etkileşim tamamen fizikseldir ve hiçbir kimyasal değişim söz konusu olmadığı için fiziksel adsorpsiyon ya da “fiziisorpsiyon” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey atomlarında bulunan serbest valens bandları ile adsorbat moleküllerinin etkileşimleri vasıtasıyla, kimyasal bağların ayrılması ve oluşumu şeklinde gerçekleşebilir. Bu tür bir prosese ise “kimyasal adsorpsiyon” ya da “Kemisorpsiyon” adı verilmektedir [40].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edici en önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Kimyasal adsorpsiyon adsorban ve adsorbatın reaktifliğine bağlı iken, fiziksel adsorpsiyon düşük derecede seçiciliğe sahip genel bir olaydır.
- Kimyasal adsorpsiyonda moleküller yüzeyin reaktif kısımlarına bağlanır ve tek tabakalıdır. Yüksek bağıl basınçlarda, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olarak meydana gelir.
- Fiziksel olarak adsorplanan molekül kimliğini korur ve desorpsiyonla orijinal formlarına ve sıvı faza geri döner. Kimyasal adsorplanan molekül tepkimeye veya ayrışmaya uğruyor ise yapısı değişir ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.
- Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi kimyasal tepkimeler ile karşılaştırıldığında aynı derecede enerji değişimine sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon daima eksotermiktir, fakat içerdiği enerji genellikle adsorbatın kondansasyon enerjisinden büyük değildir. Bununla birlikte, fiziksel adsorpsiyon çok dar gözeneklerde meydana geldiğinden açığa çıkan enerji de yüksektir.
- Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon için çoğu kez gereklidir. Düşük sıcaklıkta sistem, termodinamik dengeye erişmek için yeterli enerjiye sahip olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyonda ise sistemler genellikle hızlı bir şekilde dengeye ulaşır. Fakat hız belirleyen basamak dengeye yavaş ulaşılabilir.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon potansiyel eğrileri [47]

(ΔH_k : kimyasal adsorpsiyondaki entalpi değişimini ve ΔH_f : fiziksel adsorpsiyondaki entalpi değişimi)

Hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon için adsorban yüzeyinden uzaklık ile adsorbatın potansiyel enerji dağılımını Şekil 2.2'de görülmektedir. Adsorbatın yüzeyden uzaklaşmasıyla potansiyel enerji sıfıra yaklaşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat adsorbanın yüzeyine fiziksel adsorpsiyondakinden daha yakındır. Kimyasal adsorpsiyondan geçiş hali, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon eğrilerinin kesiştiği nokta (E_c) olup, bu kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisidir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon gibi başlar, bu yüzden adsorbat minimum enerji ile yüzeye yaklaşabilir [43].

2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Katı yüzeyi bir akışkan ile karşı karşıya geldiğinde, katının yüzeyine çarpan akışkan moleküllerinin bazıları yapışarak adsorplanırken bazıları çarpıp geri dönerler. Başlangıç olarak yüzey tamamen açık olduğundan adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Adsorbat molekülleri katı yüzeyini gittikçe artan oranda kaplayacağından, adsorpsiyon hızı azalarak devam eder. Bununla birlikte, desorpsiyon hızı artar. Dengeye ulaşıncaya kadar desorpsiyon hızı artarken, adsorpsiyon hızı azalmaya devam eder ve dengede, adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Bu dinamik bir dengedir çünkü yüzeye yapışan moleküllerin sayısı yüzeyden ayrılan moleküllerin sayısına eşittir.

Bir adsorban-adsorbat sisteminde dengede adsorplanan miktar, adsorpsiyon sıcaklığı ve gaz basıncına bağlı iken adsorpsiyon dengesi sabit sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi olarak ve sabit basınçta adsorpsiyon izosteriği olarak ifade edilmektedir. Gerçek bir uygulamada sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun belirlenmesi oldukça kolaydır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sisteminin denge halini ifade etmek için kullanılan yaygın bir metottür. Adsorpsiyon izotermi adsorbat, adsorban ve adsorpsiyon prosesi hakkında yararlı bilgiler verir. Adsorbanın yüzey alanının, gözenek hacminin ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesine yardımcı olur. Adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğü ve seçilen standartlara göre bir adsorbanda buhar ya da gazın bağlı adsorplanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlar [44,45].

2.2.2.1. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Gaz-katı dengesi için adsorpsiyon yorumlamalı adsorpsiyon izotermi için ilk sistematik sınıflandırma 1940'ta Brunauer, Deming, Deming ve Teller [47] tarafından ortaya konulmuştur. Bu izoterm adsorban tipi, adsorbat tipi, gaz ve katı yüzeyi arasındaki moleküllerarası etkileşimlere bağlı olarak çok farklı şekillere sahip olabilir.

İzotermi beş tipe ayıran BDDT sınıflandırması modern IUPAC adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasının da çekirdeğini oluşturmaktadır [46]. Ayrıca IUPAC sınıflandırması yalnızca kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyonu dikkate almaktadır. BDDT izotermi ve ilave izoterm tipi Sing tarafından daha sonra oluşturulmuştur. IUPAC sınıflandırmasını tamamlayan bu izoterm Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Tip I izotermi, mikrogözenekli adsorbanları karakterize eder. Tip II ve tip III adsorban-adsorbat güçlü ve zayıf etkileşimler ile makrogözenekli adsorbanlarda adsorpsiyonu açıklar. Tip IV ve Tip V histerisize sahip adsorpsiyon

izotermelerini açıklar. Tip VI izotermi ise basamaklara sahiptir. Ancak BDDT ve IUPAC sınıflandırmasında adsorpsiyon izotermi daima basıncın monotonik fonksiyonu olarak verilmektedir [45].

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi şekilinde şematik olarak gösterilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon uygulamaları için çizilen bu izotermi bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doymun buhar basıncını c^0 ise doymun çözültinin derişimini göstermektedir. Aynı izotermi p/p^0 yerine p denge basıncını ve c/c^0 yerine c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0=1$ ya da $c/c^0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir [47].

Tip I İzotermi: Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında, gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makro- gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

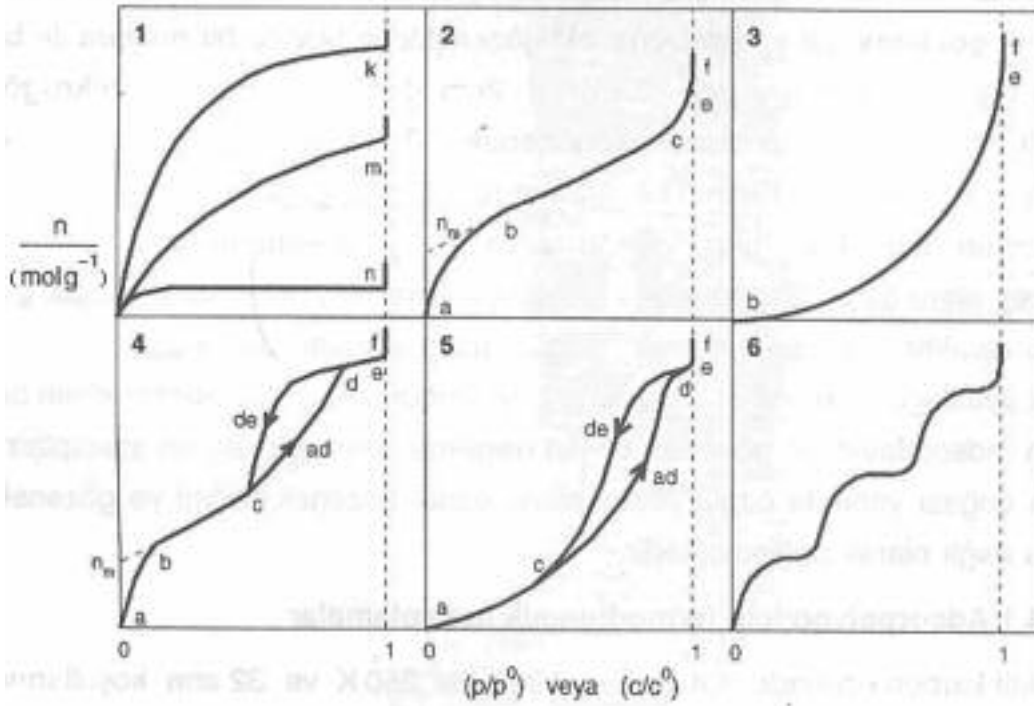
Tip II İzotermi: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi tip II izoterm eğrilerine benzemektedir. İzotermi “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. İzotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından “ n_m ” tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doymunluk noktasına gelindiğinden dolayı “ef” boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.

Tip III İzotermi: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü en düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

Tip IV İzotermi: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerisizi denir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermi “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, “cd” parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler “de” parçası boyunca dolmakta ve “ef” boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de “ n_m ” tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

Tip V İzotermi: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermi “ac” parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı kaplandıktan sonra “cd” boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI İzotermi: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



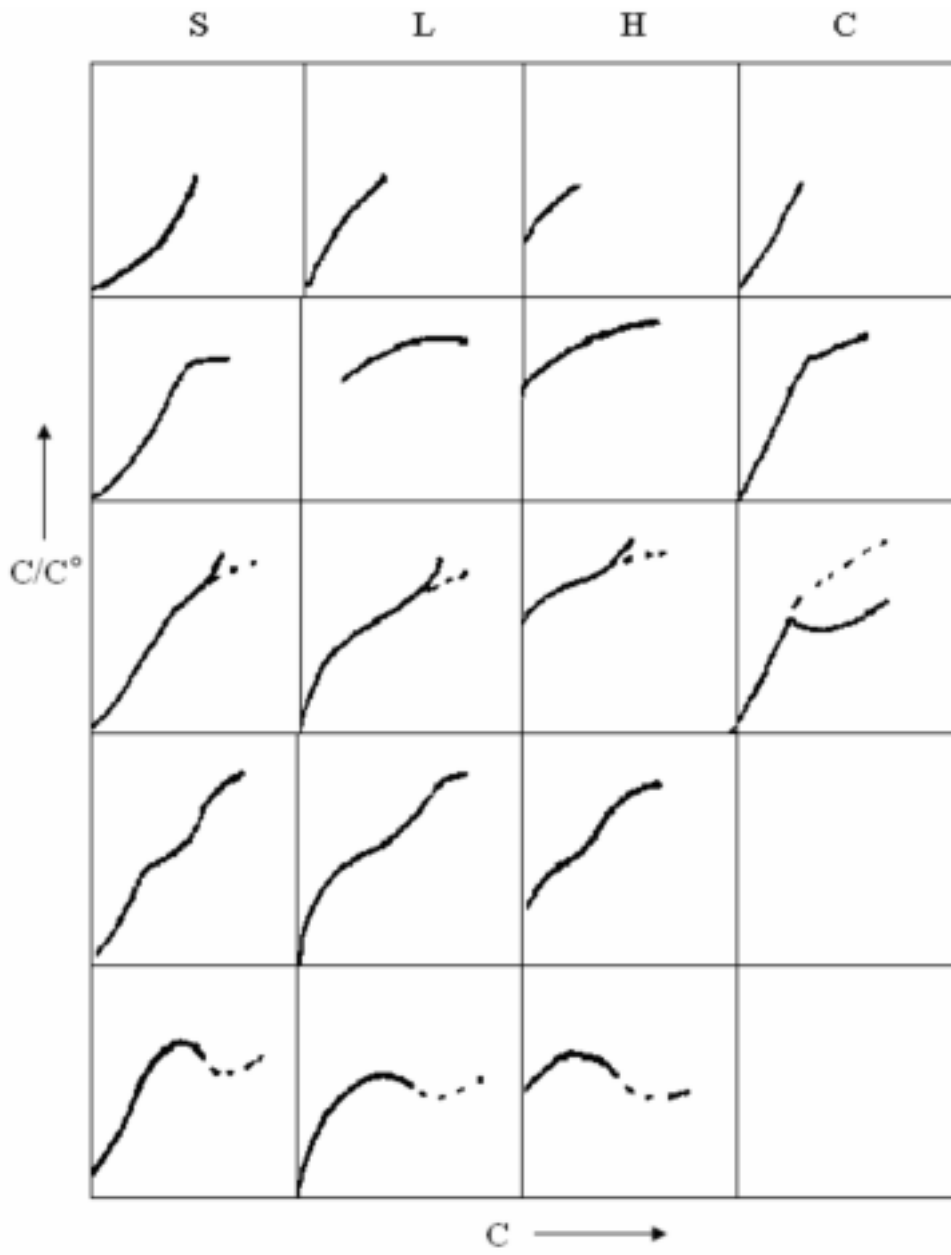
Şekil 2.3. BET adsorpsiyon izoterm tipleri [47]

2.2.2.2. Sıvı Fazdan Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

1960–1962 yıllarında Giles ve arkadaşları tarafından, sıvı faz adsorpsiyon izoterm tipleri; izoterm eğrilerinin başlangıçtaki bükülmelerini esas alarak S, L, H, C ve alt bölümleri olmak üzere dört farklı kategoride sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmada, S tipi izoterm konveks, L tipi izoterm ise konkav yapıda olup, BET gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırmasındaki tip III ve tip I izotermlerine karşılık gelmektedir. H ve C tipi izotermelerde, adsorban tercihli bir adsorpsiyon göstermekte olup, H-tipi izoterm düşük derişimlerde basamaklı iken, C tipi izoterm dar bir adsorpsiyon aralığında doğrusallık göstermektedir [48].

Gaz fazından adsorpsiyon izotermi basınç yerine derişim kullanılmasıyla sıvı faz adsorpsiyon izotermi olarak da uygulanabilmektedir.

Gaz fazındaki adsorpsiyonun aksine, sıvı fazdaki adsorbatın yoğunluğu sabittir. Çözelti derişimi sabit olmak üzere, sıvı fazdan tek bileşen adsorpsiyon sistemlerinin deneysel verileri Şekil 2.4’ deki eğrilerden birine uymaktadır [48].



Şekil 2.4. Sıvı fazdan adsorpsiyon izoterm tipleri [48]

2.2.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

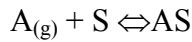
2.2.3.1. Langmuir Denklemi

Irving Langmuir 1916' da, katı üzerinde adsorplanan gazlar için kendi ismi ile anılan yeni bir adsorpsiyon izotermi ileri sürmüştür [49]. Bu denklem kinetik yaklaşımlardan türetilmiş olup, dört hipoteze dayanan deneysel bir izotermdir. Langmuir denklemi,

- Adsorban yüzeyi aynı tiptedir yani, tüm adsorpsiyon aktif merkezleri enerjisel olarak eşittir
- Adsorplanan moleküller birbirleri ile etkileşmezler
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma aracılığıyla meydana gelir
- Maksimum adsorpsiyonda, yalnızca tek tabaka oluşur ve adsorbat molekülleri diğerlerinin üzerinde birikmeyerek sadece adsorbanın serbest yüzeyinde adsorplanırlar.

şeklinde tanımlanan dört hipoteze dayalı deneysel bir izotermdir. Bu dört hipotez nadiren doğrudur. Çünkü yüzeyde daima birtakım kusurlar vardır ve adsorplanan moleküller inert değildir. Adsorpsiyon mekanizmanın çok hızlı moleküller için de aynı olduğu açık değildir. Dördüncü koşul en sıkıntılı olanıdır, çünkü pek çok molekül çoğu zaman tek tabakada adsorplanmaktadır. Ancak daha sonra bu problem, BET izotermi aracılığıyla çözülmüştür.

Langmuir, “A” gaz molekülü ve “S” adsorpsiyon merkezi olmak üzere, adsorpsiyonun aşağıda gösterilen mekanizma aracılığıyla meydana geldiğini önermektedir.



Bu mekanizmaya göre ileri ve geri reaksiyon hız sabitleri k_1 ve k_{-1} olup, dengede kaplanan adsorpsiyon sitelerinin oranı olan örtülü yüzey kesri (θ) eşitlik 2.2.1'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad \text{ya da} \quad \theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (2.2.1)$$

Çok düşük basınçlar için $\theta \cong KP$ ve yüksek basınçlar için $\theta \cong 1$ dir. θ değerinin deneysel olarak belirlenmesi zordur. Çünkü adsorbat genellikle bir gazdır ve

adsorplanan madde miktarı, standart sıcaklık ve basınçta (STP) birim gram adsorban hacmi ile ifade edilmektedir. Bu yüzden, tek tabaka oluşumu için gerekli adsorbat, STP hacmine göre V_m şeklinde kullanılırsa,

$$\theta = \frac{v}{V_m} \quad (2.2.2)$$

denklemleri ile ifade edilir. 2.2.2 eşliğinin eşitlik 2.2.1'de kullanılıp doğrusallaştırılmasıyla, eşitlik 2.2.3 elde edilir.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_m} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m} \quad (2.2.3)$$

Sabit sıcaklıkta her bir adsorban/adsorbat çifti için, $1/P-1/V$ grafiği eğim ve kaymasından V_m ve K elde edilir. V_m , adsorpsiyon aktif merkez sayısı ile bağlantılıdır. Eğer, adsorpsiyon aktif merkez sayısı, katının tüm yüzeyinin adsorbat moleküllerinin kesitine bölünmesi olarak kabul edilirse adsorbanın yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın yapısına bağlı olup, daha fazla gözeneğe sahip adsorbanlar daha büyük yüzey alanına sahiptir. Büyük yüzey alanı, yüzey reaksiyonlarında büyük bir etkiye neden olmaktadır.

“i” adsorplanan gazlardan her biri olmak üzere, yüzeyde birden fazla gaz adsorplanırsa θ boş aktif merkezlerinin kesri olup,

$$\theta_E = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i} \quad (2.2.4)$$

ve

$$\theta_J = \frac{K_j P_j}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i} \quad (2.2.5)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

Çözeltiden adsorpsiyon sistemleri için Langmuir eşitliği;

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2.6)$$

ile ifade edilmektedir. Denklem doğrusallaştırılmış hali;

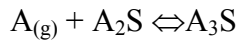
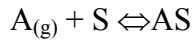
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (2.2.7)$$

şeklini alır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_e ve denge adsorbat derişimi C_e olmak üzere; $C_e/q_e - C_e$ grafiğinin eğim ve kaymasından K_L ve a_L Langmuir sabitleri hesaplanabilmektedir. Kuramsal tek tabaka kapasitesi q_0 , sayısal olarak " K_L/a_L " değerine eşit kabul edilmektedir.

2.2.3.2. BET Denklemi

BET teorisi 1938' de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu için türetilmiş bir denklemdir [40,50].

Moleküllerin genellikle çok tabakalı şekilde adsorplandığı bilinmektedir. Yani gaz moleküllerinin çoğu, adsorplanmış moleküller üzerine adsorplanır ve bu durumda Langmuir izotermi geçerli değildir. BET teorisinde, fiziksel adsorpsiyon için önerilen mekanizma:



.....

şeklindedir. Teori, tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir teorisinin genişletilmiş bir halidir. Çok tabakalı adsorpsiyon için öne sürülen hipotezler;

- Gaz molekülleri bir katıda tabakalar içine fiziksel olarak adsorplanır,
- Her bir adsorpsiyon tabakası arasında hiçbir etkileşim yoktur,
- Langmuir teorisi her bir tabakaya uygulanabilir,

şeklindedir. Bu hipotezlere dayanarak BET eşitliği,

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (2.2.8)$$

P ve P_0 , adsorpsiyon sıcaklığında, adsorbatın denge ve doyumluk basıncını, V adsorplanan gaz miktarını ve V_m tek tabakada adsorplanan gaz hacmini ifade etmektedir. C sabiti,

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)} \quad (2.2.9)$$

şeklinde. Eşitlikte E_1 ilk tabaka, E_L ise ikinci ve daha yüksek tabakalar için adsorpsiyon ısısı olup, yoğunlaşma ısısına eşittirler.

P/P_0 karşı $1/v [(P_0/P)-1]$ doğrusal grafiğinden elde edilen eğri, BET eğrisi olarak adlandırılır ve yalnızca $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında doğrusal bir ilişkiye sahiptir [50].

BET denklemi yaygın olarak gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu aracılığıyla katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Toplam yüzey alanı, S_T , ve özgül yüzey alanı (S), aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilmektedir.

$$S_{top} = \frac{(V_m N_s)}{V} \quad \text{ve} \quad S = \frac{S_{top}}{W} \quad (2.2.10)$$

Eşitlikte;

V_m : Tek tabakada adsorplanan gaz miktarı

N : Avogadro sayısı

s : Adsorpsiyon kesit alanı

V : Adsorbat gazın molar hacmi

W : Adsorban kütlesini ifade etmektedir.

2.2.3.3. Polanyi Denklemi

Polanyi, adsorplanan fazın sıvı halde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür [43]. Basıncı (p) denge basıncına eşit ve buhar fazındaki basıncı p^0 olan adsorplanmış faza, bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki maksimum iş Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmıştır. Bu maksimum iş serbest entalpi değişimine eşit olup,

$$\varepsilon \equiv W_{tr} = \Delta G = RT \ln P \quad (2.2.11)$$

şeklinde gösterilmektedir. Buhar yerine gaz adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, p^0 yerine $p_K \tau^2$ yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Aynı eşitlik, basınçlar yerine derişimler alınarak çözeltilen adsorpsiyon için de kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir.

Adsorplanan madde miktarı n (mol/g) olarak alındığında, sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi;

$$v(\text{cm}^3/\text{g})=nV_s \quad (2.2.12)$$

eşitliğinden bulunur ve bu hacim sıcaklıkla değişmemektedir.

2.2.3.4. Freundlich Denklemi

Freundlich eşitliği; adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının adsorbat derişiminin üstel fonksiyonu olduğu bir eşitlik olup,

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (2.2.13)$$

denklemiyle ifade edilir. Burada, K_F Freundlich sabitini, n ise heterojenlik faktörünü göstermekte olup, heterojen sistemler için kullanılmaktadır [40]. Freundlich izoterm eşitliği, Langmuir izotermine bazı varsayımlar ve ilaveler yapılarak elde edilmiştir. Langmuir eşitliğine göre bu izoterm en büyük dezavantajı, düşük derişimlerde Henry kanununa uymaması ve dengeden sonra sabit bir adsorbat değerinin elde edilememesidir. Eşitlik doğrusallaştırılırsa;

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (2.2.14)$$

elde edilir. $\ln C_e - \ln q_e$ grafiğinden n , ve K_F sabitleri bulunabilmektedir.

2.2.3.5. Redlich-Peterson Denklemi

Redlich ve Peterson, geniş bir derişim aralığında geçerli olabilen, deneysel olarak oluşturulan ve “üçlü parametre eşitliği”[42] olarak tanımladıkları,

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.2.15)$$

eşitliğini ileri sürmüşlerdir. Düşük adsorbat derişimleri için β birden küçük veya bire eşit olup Freundlich eşitliğine, yüksek adsorbat derişimleri için β birden yüksek değerlerde olup, Langmuir eşitliğine indirgenir. Bu eşitlik, bir doğru verecek şekilde düzenlenirse,

$$\ln \left[\frac{K_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (2.2.16)$$

eşitliği elde edilir. Denklemden üç tane bilinmeyen olduğu için, K_R değeri teorik olarak hesaplanıp kullanılabilir. Bu eşitlik, deneysel verilerle en uyumlu sonuçları vermesi nedeniyle oldukça sık kullanılmaktadır.

2.2.3.6. Temkin Denklemi

Temkin ve Pyzhev, adsorban-adsorbat ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri inceleyerek, bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabakada q_e ile doğrusal olarak değiştiğini ispatlamışlar ve şu eşitlikleri ileri sürmüşlerdir [51]:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A C_e) \quad (2.2.17)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali,

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.2.18)$$

şeklinde olup,

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.2.19)$$

olmak üzere tanımlanmışsa $\ln C_e$ - q_e grafiğinden A ve B sabitleri bulunabilir.

2.2.3.7. Dubinin-Radushkevich Denklemi

Dubinin-Radushkevich (DR) eşitliği, aktif karbon ve diğer mikrogözenekli adsorbanlarda yaygın olarak kullanılmakta olup [52],

$$V = V_o \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_o}{P} \right)^2 \right] \quad (2.2.20)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada V; T sıcaklığında ve P/P_o bağıl basıncında adsorplanan hacimdir. V_o mikrogözenek hacmi; E, adsorpsiyon enerjisi; β, adsorbanın affinite katsayısı ve R ise evrensel gaz sabitidir.

Dubin-Radushkevich denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için eşitlik 2.2.21 ile verilmektedir.

$$\ln q = \ln q_e - \beta \varepsilon^2 \quad (2.2.21)$$

Eşitlikte; polanyi potansiyeli (ε), herhangi bir t anında birim adorbanda adsorplanan madde miktarı (q) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_e),

$$\varepsilon = \left(RT \times \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \right) \quad (2.2.22)$$

$$q = \frac{(C_o - C) \times V}{W} \text{ ve } q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W} \quad (2.2.23)$$

denklemleri aracılığıyla hesaplanabilmektedir.

DR eşitliğinin çok daha genelleştirilmiş formu Dubinin-Astakhov (DA) eşitliği olup,

$$V = V_o \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_o}{P} \right)^m \right] \quad (2.2.24)$$

şeklinindedir. Burada m, gözenek boyut dağılımı ile ilgilidir. Bu eşitlik çok daha esnekler. Çünkü DR eşitliği, yalnızca iki parametre (V_o ve β) içerirken DA eşitliği üç parametre (V_o , β , m) içermektedir.

Bu iki eşitlikte Polanyi potansiyel teorisine dayanmakta olup, gözenekli adsorbanlarda doygunluğun üstündeki geniş bir basınç aralığında gerçekleşen buhar adsorpsiyonu bu eşitlik ile açıklanabilir. Bununla birlikte, bu eşitliklerin Henry yasasının geçerli olduğu bölgede termodinamik açıdan uyumlu olmadığı tespit edilmiştir [53,54].

2.2.3.8. Frumkin Denklemi

Rus kimyacı Frumkin tarafından geliştirilmiş gaz fazı ve çözüldüden adsorpsiyon uygulamaları için kullanılabilen Frumkin izotermi, Langmuir izoterminin genişletilmiş halidir. Denklem, adsorplanan moleküllerin kendi aralarında etkileştiğini ve moleküllerin itme veya çekme kuvvetlerinin adsorplanan madde miktarını etkilediğini ifade etmektedir [55,40]. Eşitlik,

$$\delta G_{Frumkin} = \delta G_{Langmuir} - 2g\Gamma_i \quad (2.2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Γ_i (mol/cm²), C_i derişimindeki bir i türünün yüzey kesri ve g , etkileşim parametresidir. Etkileşim parametresi (g), adsorpsiyon şiddetine bağı olan yüzey kesrini ifade etmekte olup, tipik olarak ± 2 arasında değer almaktadır. Frumkin denklemi,

$$q_e = n_T \ln K_T + n_T \ln C_e \quad (2.2.26)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada n_T ve K_T Frumkin sabitleridir.

2.2.4. Adsorpsiyon Enerjileri

Adsorplanan faza ait adsorpsiyon serbest enerjisi, adsorpsiyon entalpisi ve adsorpsiyon entropisi gibi termodinamik fonksiyonların ölçümü ve yorumu çok sayıda araştırmannın temel konusu olmuştur. Bu fonksiyonlar, adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak değerlendirilebilir ve teorik yaklaşımlardan elde edilenlerle karşılaştırılır. Gazların fiziksel adsorpsiyonunda adsorbanın inert olduğu varsayılmıştır. Bu yüzden, enerji artışı ya da azalışı adsorpsiyondaki artma ya da azalma ile doğrudan ilişkilidir.

Adsorplanan fazın termodinamik fonksiyonları basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinde adsorplanan moleküllerin derişiminin bir fonksiyonu olup, molar ve kısmi molar özelliklerin ayırt edilmesi açısından önemlidir [40].

2.2.4.1. Adsorpsiyon Molar Enerjisi

Eğer μ_a ve μ_g sırasıyla adsorplanan faz ve adsorbanın molar iç enerjileri olmak üzere adsorpsiyon sonucunda iç enerjideki değişim;

$$\frac{\Delta\mu_a}{n_a} = \mu_a - \mu_g = \Delta\mu_a \quad (2.2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\frac{\Delta\mu_a}{n_a}$ adsorplanan halde gaz fazından, n_a mol adsorbat transferinin neden olduğu molar iç enerjideki değişimdir. Sistemin molar iç enerjisindeki bu değişim adsorpsiyon molar integral enerjisidir. $\Delta\mu_a$, örtülü yüzeydeki tüm adsorbat-adsorbat ve adsorban-adsorbat etkileşimlerine bağıdır. Bu yüzden, μ_a adsorplanan moleküller tümü için ortalama molar integral enerjisi olarak ifade edilir.

Sabit hacimde, gaz fazından katı yüzeyine dn_a mol, adsorbat transferi sonucunda sistemin iç enerjisindeki değişim;

$$\Delta\mu_a = \bar{\mu}_a - \mu_g \quad (2.2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, adsorpsiyon diferansiyel molar enerjisi olan $\Delta\bar{\mu}_a$, adsorpsiyon enerjisinin türevi olarak da bilinmektedir. A (Helmholtz enerjisi) ve T sabit olmak üzere adsorplanan fazın diferansiyel molar enerjisi $\bar{\mu}_a$ ise,

$$\bar{\mu}_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,A} \quad (2.2.29)$$

denklemleriyle ifade edilmektedir [40].

2.2.4.2. Adsorpsiyon Molar İntegral Entalpisi

Adsorpsiyon molar integral enerjisinde olduğu gibi, adsorpsiyon molar integral entalpisi ΔH_a ,

$$\Delta H_a = H_a - H_g \quad (2.2.30)$$

denklemleriyle ifade edilir. Burada, H_a ve H_g gaz fazındaki ve adsorplanmış gazın molar entalpisidir. Benzer şekilde, T ve P sabit olmak üzere adsorpsiyon türev entalpisi olarak da bilinen adsorpsiyon molar diferansiyel entalpisi,

$$\Delta\bar{H}_a = \bar{H}_a - \bar{H}_g \quad (2.2.31)$$

şeklinde olup, H_a

$$\bar{H}_a = \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} \quad (2.2.32)$$

olarak tanımlanmaktadır.

2.2.4.3. Adsorpsiyon Molar İntegral Entropisi

Adsorpsiyon molar entropisi, adsorplanan faz halinin anlaşılmasında önemli bir parametredir. Adsorpsiyon molar integral entropisi ΔS_a ,

$$\Delta S_a = S_a - S_g \quad (2.2.33)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada S_a , adsorban üzerine adsorplanan moleküllerinin tümünün ortalama molar entropisi ve S_g gaz fazındaki moleküllerin molar entropisi olarak ifade edilmektedir.

Adsorplanan faza gaz fazından dn_a mol adsorbat transferiyle ortaya çıkan adsorpsiyon molar diferansiyel entropisi,

$$\Delta \bar{S}_a = \bar{S}_a - \bar{S}_g \quad (2.2.34)$$

şeklinde olup, A (Helmholtz enerjisi) ve T sabit olmak üzere \bar{S}_a ,

$$\bar{S}_a = \left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a} \right)_{T,A} \quad (2.2.35)$$

olarak tanımlanmaktadır.

2.2.4.4. Adsorpsiyon Isısı

Adsorpsiyon ısısı önemli bir termodinamik fonksiyon olup, katı yüzeyini karakterize etmede kullanılır [56]. Daha önceleri söylendiği gibi, adsorpsiyon eksotermik bir olay olup, ısı değişimiyle meydana gelir. Adsorpsiyon ısısının değeri hem teorik hem de pratik amaçlar için önemlidir. Adsorpsiyon ısısını ifade etmenin iki yolu vardır. Bunların ilki, dışarı çıkan toplam adsorpsiyon ısısı miktarı olarak tanımlanan integral adsorpsiyon ısısıdır ve bir gram adsorbanın x gram gaz veya buhar adsorpladığı ve desorpladığı zaman adsorban başına düşen toplam enerji miktarıdır. İkinci tip adsorpsiyon ısısı, diferansiyel adsorpsiyon ısısıdır ($-\Delta H$), bir gram katıda adsorplanan adsorbatın (mol) enerjisi olarak ifade edilir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısı,

$$-\Delta H = M \frac{\Delta Q}{\Delta x} \quad (2.2.36)$$

eşitliği ile ifade edilir. Δx , adsorbanın doygunluktan sonra adsorplayacağı adsorbat miktarı olup son derece küçüktür. Eşitlikte ΔQ , integral adsorpsiyon ısısı ve M, adsorbatın mol kütesidir.

2.2.4.5. Adsorpsiyon İzosterik Isısı

Diferansiyel adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısı (DH) olarak da adlandırılmakta olup, bir kalorimetre kullanılarak ya da en az iki sıcaklıkta adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak ölçülebilir.

Bir gaz ya da buhar, bir katı yüzeyi ile adsorpsiyon dengesinde iken, adsorplanan fazda adsorbatın kimyasal potansiyeli μ_a , entropi (S), hacim (V) ve adsorbanın kütlesi (W) sabit olduğunda iç enerjinin fonksiyonu olarak ifade edilebilir;

$$\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{S,V,W} \quad (2.2.37)$$

Sistem dengede iken, adsorplanan adsorbatın kimyasal potansiyeli gaz fazındaki (μ_g) adsorbatın kimyasal potansiyeline eşittir. Denge durumunda [40],

$$\mu_a = \mu_g \quad (2.2.38)$$

ya da

$$d\mu_a = d\mu_g \quad (2.2.39)$$

olarak ifade edilir. Bir gaz için,

$$d\mu_g = -SdT + V_g dp \quad (2.2.40)$$

Burada S, entropi ve V, gaz hacmidir. Adsorplanan hal için eşitlik,

$$d\mu_a = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,p} dn_a \quad (2.2.41)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada \bar{S}_a ortalama molar entropi ve \bar{V}_a adsorbatın tümünün ortalama molar hacmidir.

Eşitlik 2.2.40 ile 2.2.41 birleştirildiğinde;

$$-S_g dT + V_g dp = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} dn_a \right)_{T,p} \quad (2.2.42)$$

$n_a = \text{sabit}$ iken V_e ,

$$S_g dT + V_g dp = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dp \quad (2.2.43)$$

ya da

$$(S_g - \bar{S}_a) dT = (V_g - \bar{V}_a) dp \quad (2.2.44)$$

ya da

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n_a} = \left(\frac{S_g - \bar{S}_a}{V_g - \bar{V}_a}\right) \quad (2.2.45)$$

şeklinde ifade edilir. $V_g \gg \bar{V}_a$ için ve $V_g = \frac{RT}{p}$ olarak alındığında,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{n_a} = (S_g - \bar{S}_a) \frac{p}{RT} \quad (2.2.46)$$

ya da

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{S_g - \bar{S}_a}{RT} = -\Delta \bar{S}_a / RT \quad (2.2.47)$$

eşitliği elde edilir. $\Delta \bar{S}_a$ diferansiyel molar entropisi olup, dengede $\Delta H_a = T \cdot \Delta S_a$ olduğu için;

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = -\frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad (2.2.48)$$

denklemine ulaşılır. $-\Delta H_a$ adsorpsiyon izosterik ısısı olarak da adlandırılan adsorpsiyon diferansiyel molar entalpisidir. Böylece adsorpsiyon izosterik ısısı (ΔH),

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.2.48' nin integre edilmiş hali,

$$\left(\ln \frac{P_1}{P_2}\right)_{n_a} = -\frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R \cdot (T_1 \cdot T_2)} \quad (2.2.50)$$

şeklinde ifade edilir. Burada P_1 ile P_2 , T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki denge basınçlarıdır. Bu eşitlik iki sıcaklıktaki deneysel adsorpsiyon verilerinden ΔH adsorpsiyon ısısının değerinin belirlenmesini sağlar. Diğer bir deyişle, sabit adsorblanan madde miktarında, iki farklı sıcaklıkta adsorpsiyon izotermelerinden denge adsorpsiyon basıncı belirlenebilir. Genel olarak eşitlik,

$$(\ln p)_{n_a} = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (2.2.51)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.2.50 ve 2.2.51'de verilen denklemler, p ve T arasındaki ilişkiyi sunar ve "adsorpsiyon izosteriği" adı verilir. Adsorpsiyon izosteriği, farklı sıcaklıkta verilen adsorban-adsorbat sistemleri için adsorpsiyon izotermelerinin ölçülmesiyle elde edilebilir [56].

2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olayının zamana bağlılığı, adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katı yüzeylerde adsorpsiyon denge teorisinin gelişimi ile birlikte heterojen yüzeylerde adsorpsiyon desorpsiyon kinetik teorisi de gelişmiştir [57]. Adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki safhalardan oluşmaktadır:

- (1) Kitle fazından arayüzey boşluğuna doğru moleküllerin difüzyonu (dış difüzyon),
- (2) Gözeneklerin içine moleküllerin difüzyonu (iç difüzyon),
- (3) Yüzey fazındaki moleküllerin difüzyonu (yüzey difüzyonu),
- (4) Adsorpsiyon/desorpsiyon başlangıç süreci

Mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon kinetiğinde ilave özel bir seri mekanizma meydana gelebilir. Mikrogözeneklerde difüzyon genellikle II. Fick yasasının [57] spesifik çözümü aracılığıyla açıklanabilen aktifleşmiş difüzyon durumudur. Adsorplanan türlerin mikrogözeneklere girebilmesi için önce yüzey bariyerlerini geçmesi gereklidir. Kinetik prosesin toplam hızı, en yavaş basamağın hızı aracılığıyla hesaplanmaktadır. Moleküler elekler gibi çok gözenekli katılarda difüzyon prosesi aktifleşmiş difüzyondan dolayı genellikle karmaşıktır. Gözeneksiz ve mikrogözenekli katılarda, gözenek içine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği, dışa difüzyon ve moleküler adsorpsiyon/desorpsiyon prosesleri aracılığıyla belirlenebilmektedir.

Langmuir kinetiği, ideal tek tabakalı adsorpsiyon modeli temeline dayanır ve daha gerçek adsorpsiyon sistemlerinde yani yapısal (yüksek gözenekli) ve enerjisel olarak heterojen katılar için bu modelin aldatıcı olabileceğini kanıtlamaktadır. Diğer taraftan, adsorpsiyon/desorpsiyon kinetik teorileri teknolojik olarak son derece önemlidir. Çünkü katı yüzeylerinde adsorplanan moleküllerin difüzyonu kataliz, metalurji, mikro-elektronik, materyal bilimi ve diğer sayısal bilimler ve teknolojik uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Reaktanların adsorpsiyonu ve ürünlerin desorpsiyonu heterojen katalizde de önemli basamaklar olduğu için, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon/desorpsiyon olayının kinetiğinin anlaşılması bir gereksinimdir.

1970'ler ve 1980'lerdeki yayınların birçoğu adsorpsiyon kinetiğine aittir ve çoğunda da kütle transferi kinetik modelleri incelenmiştir [58]. Bu modeller adsorbat moleküllerinin dışa difüzyon, içe difüzyon ve yüzeye difüzyonunu esas almıştır. Bununla birlikte, bazı araştırmacılar kütle transfer kinetiği üzerine katı adsorbanların yapısal heterojenliğinin ve yüzey enerjistik yapısının etkisini araştırmışlardır. Jaroniec

[59]; enerji dağılımı farklı adsorpsiyon merkezleri arasında, enerjisel olarak heterojen katı yüzeylerinde gaz ve gaz karışımlarının adsorpsiyon kinetiği üzerine yaptığı araştırmalarda hem kinetik hem de çeşitli adsorpsiyon izoterm dengelerini türetmiştir. Bunun yanında Czarniecki ve Jaroniec, homojen ve heterojen katı yüzeylerinde sabit ve değişken adsorpsiyon kinetik modellerini önermişlerdir [60–62].

Katı yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyon kinetik araştırmaları için Elovich eşitliği olarak bilinen deneysel eşitlik türetilmiştir [63]. Heterojen yüzeylerde, tek bileşenli adsorpsiyon/desorpsiyon kinetik tanımlamaları için bu formülün kullanıldığı bir çalışma Cerefolini tarafından sunulmuştur [64].

2.2.5.1. Adsorpsiyon Kinetik Eşitlikleri

2.2.5.1.1. Elovich Kinetik Modeli

Elovich eşitliği kimyasal adsorpsiyon kinetiği için genel bir uygulama olup, kimyasal adsorpsiyon verileri için tatmin edici sonuçlar vermekte [64] ve

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \times e^{-\beta q} \quad (2.2.52)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Eşitliğin $t = 0$ iken $q = 0$ ve $t = t$ iken $q = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında,

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_o) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t_o \quad (2.2.53)$$

elde edilir. Burada, başlangıç zamanı

$$t_o = \frac{1}{\alpha\beta} \quad (2.2.54)$$

olup, eğer $t \gg t_o$ olursa eşitlik aşağıdaki basit forma indirgenir.

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (2.2.55)$$

Elovich kinetik modelinde,

q (mg/g) : t zamanında adsorplanan adsorbat miktarı

α (mg/g.dk) : başlangıç adsorpsiyon hızı

β (g/mg) : yüzey kaplanma kesrini ifade etmektedir.

2.2.5.1.2. Yalancı Birinci Dereceden Hız Eşitliği

1898’de Lagargren tarafından ortaya konulan yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kineği hız eşitliği [65],

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2.2.56)$$

denklemleri ile verilmektedir. Eşitliğin $t = 0$ iken $q = 0$ ve $t = t$ iken $q = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında,

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (2.2.57)$$

eşitliği elde edilir. t - $\log(q_e - q)$ grafiğinin eğiminden “ k_1 ” hız sabiti elde edilebilir. Lagargren kinetik modelinde,

q (mg/g) : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

q_e (mg/g) : denge adsorpsiyon kapasitesi

k_1 (L.dk⁻¹) : yalancı birinci dereceden hız sabiti

t (dk) : zamanı ifade etmektedir.

2.2.5.1.3. Yalancı İkinci Dereceden Hız Eşitliği

Ho ve McKay tarafından sunulan yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği hız denklemleri [66];

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2.2.58)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitliğin $t = 0$ iken $q = 0$ ve $t = t$ iken $q = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında,

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2t \quad (2.2.59)$$

elde edilir. Eşitlik doğrusal hale getirildiğinde,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.2.60)$$

elde edilir. t-t/q eğrisinin eğiminden “q_e” ve kaymasından “k₂” ile “h (k₂·q_e²)” bulunabilir. Burada,

q (mg/g) : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

q_e (mg/g) : denge adsorpsiyon kapasitesi

k₂ (L.dk⁻¹) : yalancı birinci dereceden hız sabiti

h (g/mg.dk⁻¹) : adsorpsiyon başlangıç hızı

t (dk) : zamanı ifade etmektedir.

2.2.5.1.4. Bangham's Eşitliği

Aharoni ve arkadaşları tarafından sunulan Bangham's eşitliği [67],

$$\log \log (C_0/C_0 - q \cdot m) = \log (k_0 \cdot m / 2,303 \cdot V) + \alpha \cdot \log(t) \quad (2.2.61)$$

şeklinindedir. Çift logaritmik bu eşitlik vasıtasıyla, reaksiyon hızını belirleyen yavaş basamak hakkında bilgi edinilebilir. Bangham's kinetik denkleminde,

q (mg/g) : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

C₀(mg/L) : adsorbat başlangıç derişimi

m (g/L) : adsorban miktarı

V (mL) : Çözelti hacmi

α (<1) : sabit

k₀ (mL/(g/L)) : sabitini ifade etmektedir.

2.2.5.1.5. Molekül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris (1963) ve Srivastava (1989) tarafından ortaya konulan “Molekül İçi Difüzyon Modeli” [68] eşitlik 2.2.62’de verilmektedir.

$$q = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (2.2.62)$$

Bu model kullanılarak adsorpsiyon difüzyon hız sabiti, sınır tabaka kalınlığı ve adsorpsiyonun kütle kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir. Burada,

q (mg/g) : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k_{int} (mg/g·dk^{-1/2}) : molekül içi difüzyon hız sabiti

C (mg/g) : adsorpsiyon tabaka kalınlığını ifade etmektedir.

2.2.5.1.6. Modifiye Freundlich Modeli

Kuo ve Lotse tarafından geliştirilen modifiye Freundlich eşitliği [69], eşitlik 2.2.63’de verilmektedir.

$$q = k \cdot C_o \cdot t^{1/m} \quad (2.2.63)$$

Bu eşitlik, yüzey yükünün ve iyonik şiddetin adsorpsiyon üzerine etkisini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Modifiye Freundlich eşitliğinin doğrusal hale getirilmiş formu,

$$\ln q = \ln(k \cdot C_o) + \frac{1}{m} \ln t \quad (2.2.64)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte,

q (mg/g) : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k (L/g dk) : adsorpsiyon hız sabiti

C_o (mg/L) : adsorbat başlangıç derişimi

m : Kuo-Lutso sabitini ifade etmektedir.

2.3. Adsorbanlar

Hem laboratuvar hem de endüstriyel boyutta adsorpsiyon uygulamaları ve adsorpsiyon sistemlerinin gelişimi, bu proseslerde kullanılan adsorbanların teknolojik olarak gelişiminden ayrı olarak düşünülemez. Bu adsorbanlar, geniş bir aralıkta farklı geometrik yapıya ve kimyasal forma sahip olabilirler ve bu özellikleri onların pratikteki yararlılığını veya endüstrideki uygulama aralığını yansıtmaktadır. Tablo 2.3’de, çevresel uygulamalarda kullanılan çeşitli adsorbanlar verilmiştir [70].

Tablo 2.3. Temel tip endüstriyel adsorbanlar

Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif karbonlar	Silikajeller	Sentetik polimerler
Aktif karbon fiberler	Aktifleştirilmiş Alümina	Kompozit adsorbanlar (Kompleks mineral-karbon, X-elutritit; X:Ca, Zn)
Moleküler karbon elekler	Metal oksitler	Karışım adsorbanlar
Mezokarbon mikro bilyeler	Metal hidroksitler	
Fullerenler	Kil mineralleri	
Heterofullerenler	Sütunlaştırılmış killer	
Karbonlu nanomateryaller	Heterojen yapılı gözenekli mineraller	
	İnorganik nanomateryaller	

Eski tarihlerden bu yana aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbandır. MÖ 3750’nin başlarında eski Mısır papirüs bitkisinden karbonize edilmiş odun (odun kömürü) formunda aktif karbonun uygulaması başlamıştır. Son yıllarda aktif karbon ile ilgili özel makale ve makale özetleri ile tarihsel üretimi, yapısı, karakterizasyonu ve uygulamaları yayınlanmıştır [71–73].

Adsorpsiyon tekniğinin gelişimi farklı periyodik zamanlarda çeşitli tip adsorbanların geliştirilmesi ile paralel olarak ilerlemektedir. I. Dünya Savaşından önce karbon adsorbanlarda, I. ve II. Dünya Savaşları arasındaki dönemde aktif karbon, silikajeller ile alümina oksitlerde ve II. Dünya Savaşından sonra ise sentetik zeolit keşfi ve uygulamalarında devrim niteliğinde ilerlemeler yapılmıştır [74]. Günümüzde, 40 adet doğal zeolite ilaveten kristalografik olarak yaklaşık 120 kadar sentetik zeolit ilave edilmiştir.

Gözenekli katılar genellikle, büyük gruplara sahip inorganik ve organik bileşiklerdir. Büyük gelişmeler gösteren moleküler elekler, akışkanların ayrılması ve saflaştırılmasında adsorban ve katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Moleküler elekler yarı iletkenler, membranlar, kimyasal sensörler gibi bazı alanlarda da bileşiklerin ve bilgilerin depolanması işlemlerinde kullanılmaktadırlar.

“Structure Commission of the International Zeolite Association” nın” önerilerine göre, temel sınıf mikrogözenekli katılar sadece alümina silikatları içeren zeolitler olmayıp, aynı zamanda alümina fosfat gibi kafes araları açılmış veya kafesteki atomları kalsine edilerek tetrahedral geometride düzenlenmiş oksijen atomlarını içeren diğer tüm zeolit tipi materyaller de mikrogözenekli katılar sınıfındadır [74].

2.3.1. Aktif Karbon

Aktif karbonların çok yönlü adsorbanlar olduğu çok uzun yıllardan beri bilinmektedir. Adsorpsiyon özellikleri yüksek yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı ve yüksek yüzey reaktifliğinden kaynaklanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, aktif karbon gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı içerikleri filtrelemek, uzaklaştırmak ya da modifiye etmek, suların iyileştirilmesi için renk giderimi, saflaştırma, koku giderimi, ayırma ve deriştirme işlemlerinde kullanılmaktadır. İlave olarak aktif karbon adsorpsiyonu yiyecek, ilaç, kimyasal, petrol, nükleer, otomobil ve içme sularının işlenmesi gibi vakum endüstrisi ve şehir atık suyu ve endüstriyel baca gazlarının temizlenmesi gibi pek çok alanı da ilgilendirmektedir [75].

Hızlı endüstrileşme ve insanların yaşamlarının her yönünde artan miktarlarda çeşitli kimyasal kullanımından dolayı, sulu çözeltilerden kirliliklerin gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu ilgi çekici hale gelmiştir. Bu ilgi, su ve havayı içeren çevre kirliliğindeki artış ile başlamış, I. Dünya Savaşı sonrasında da artmıştır.

En genel bakışla aktif karbon, amorf yapıda karbon temelli materyallerdir. Gerçekte amorf bir materyal olmayıp mikrokristalin yapıya sahiptir. Aktif karbon yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahiptir. Hazırlanışı, inert atmosferde 800°C’ nin altındaki sıcaklıklarda karbonlu ham materyallerin karbonizasyonu ve karbonize edilmiş ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel basamak içerir. Elde edilen ürünün özellikleri, kullanılan ham materyal ile aktive edici ajanın doğasına ve karbonizasyon ile aktivasyon proseslerinin koşullarına bağlıdır. Tüm karbonlu materyaller aktif karbona dönüştürülebilmektedir.

Karbonizasyon işlemi sırasında; oksijen, hidrojen ve azot gibi karbon dışındaki elementlerin birçoğu başlangıç materyalinin pirolitik parçalanması aracılığıyla uçucu gaz türleri şeklinde uzaklaştırılır. Basit karbon atom grupları kendi kendilerine tabaka içinde düzenlenirler ve aromatik tabakalar rastgele çapraz şekilde bağlanarak, serbest yarıklar oluşturacak biçimde düzenlenirler. Bu yarıklar, aktif karbonu mükemmel adsorban yapan gözeneklerin oluşumunu sağlar. Karbonizasyon sırasında bu gözenekler katranlı maddeler veya parçalanma ürünleri ile dolar, ya da düzeni bozulmuş karbonlar tarafından tıkanır. Karbonize edilmiş kömürdeki bu gözenek yapısı aktivasyon işlemi ile arttırılır. Aktivasyon işlemi, karbonize olmuş ham materyali olası en büyük sayıda çeşitli boyut ve şekilde rastgele dağılmış gözenekler içeren ve son derece yüksek yüzey alanına sahip bir ürün şekline dönüştürür [76]. Kömür aktivasyonu genellikle 800-900°C aralığında hava, CO₂ ve buhar atmosferinde gerçekleştirilir. Bu istenen bir işlem olup, kömür içinde bazı bölgelerin oksitlenmesi sağlanır. Bu yüzden de, yanma proseslerinde tercihli aşınma meydana gelmektedir. Aktivasyon işlemi ile 2500 m²/g kadar yüksek bir yüzey alanı oluşumuna neden olmaktadır.

Aktif karbonlar mikrokristalin yapısı ve tabakalar içi boşluklar açısından grafitten farklıdır. Bu boşluklar grafitte 0,335 nm ve aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm aralığındadır. ESR çalışmaları, aktif karbondaki aromatik tabakaların serbest radikalik ya da ortaklanmamış elektronlu bir yapı içerdiğini göstermiştir. Bu ortaklanmamış elektronlar, karbonizasyon işlemi sırasında aromatik tabakaların ucundaki bağların kırılmasını engeller ve böylece uç karbon atomları meydana gelir. Bu uç karbon atomları, doymamış valense sahiptirler ve oksijen, hidrojen, azot ve kükürt gibi heteroatomlar ile etkileşerek farklı tip yüzey grupları oluşumuna neden olmaktadır. Tipik bir aktif karbonun elementel bileşimi anorganik kül içeriğiyle dengeli olarak %88 C, %0,5 H, %0,5 N, %1,0 S ve %6–7 O olarak ifade edilmektedir. Ancak aktivasyon işleminin koşullarına ve ham materyalin kaynak tipine bağlı olarak aktif karbonun oksijen içeriği değişebilmektedir.

Genellikle aktif karbon güçlü bir iç yüzey alanına sahip olup farklı boyut ve şekildeki gözeneklerden oluşan farklı dağılımlı bir gözenek yapısına sahiptir. Çeşitli yöntemlerle gözenek şekillerinin; mürekkep şişe, düzenli yarık, V-şekli ve her iki ucu da açık ya da kapalı kapiler şekli olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, gerçek gözenek yapısı üzerinde doğru bilgi edinmek zordur. Şu anda aktif karbonların bir nanometreden birkaç bin nanometreye kadar değişen boyutta gözenekler içerdiği kabul edilmektedir. Mikrogözenekler büyük bir yüzey alanı (aktif karbonun toplam yüzey

alanının yaklaşık %95'i) ve mikrogözenek hacmi oluşturur. Bu yüzden de böyle bir aktif karbon dikkate değer bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaktadır. Ancak, adsorbat moleküllerinin boyutunun mikrogözeneklerin içine girmesi için çok büyük olmaması gerekmektedir. Kapiler kondansasyon başlamadan önce düşük bağıl buhar basıncında mikrogözenekler dolar. Mezogözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %5' ine katkıda bulunmakta olup, yüksek bağıl basınçta kapiler kondansasyon ile dolar. Ancak, günümüz çalışmaları mezogözenekli karbonların hazırlaması üzerine yoğunlaşmıştır. Makrogözenekler aktif karbon adsorpsiyon prosesinde dikkate değer bir öneme sahip değildir ve yüzey alanına katkısı $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ı geçmez. Ancak makrogözenekler, mikro- ve mezo- gözenekler içine adsorbat moleküllerinin geçişi için kanal oluşturucu olarak hareket ederler [75].

Tüm gözenekler duvarlara sahip olduğundan aktif karbon, iç (mikrogözenek yüzeyi) ve dış yüzey olmak üzere iki tip yüzey içermektedir. İç yüzey alanı gözenek duvarlarını ifade eder ve çoğu aktif karbondaki birkaç bin olabilen yüksek bir yüzey alanını oluşturur. Dış yüzey alanı, aromatik tabakaların dış yüzeylerinin uçları gibi, mezo- ve makro- gözenek duvarlarından oluşur ve çok daha küçüktür. Aktif karbonların çoğu için dış yüzey alanı 10 ve $200 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir.

Kristalin ve gözenek yapısı yanı sıra, aktif karbon yüzeyi kimyasal bir yapıya sahiptir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi fiziksel ya da kimyasal olarak belirlenmekte olup, karbonun kimyasal yapısından güçlü bir şekilde etkilenir. Grafit, yüksek bir şekilde sıralanmış kristalin yapıya sahiptir ve adsorpsiyon kapasitesini esas olarak van der Waals kuvvetleri etkiler. Fakat aktif karbonlardaki aromatik tabakaların rastgele dizilişi karbon iskeletindeki elektron bulutunun düzenlenmesinde bir çeşitliliğe sebep olarak, ortaklanmamış elektronların ve tamamen dolmamış valenslerin oluşmasına neden olur. Bu durum, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini şüphesiz etkilemektedir. Aktif karbonlar istinasız belirli miktarda oksijen, hidrojen ve ilave olarak az miktarda azot içerirler. X-ışınları difraksiyonu çalışmaları, bu heteroatomların aromatik tabakaların köşelerine ya da uçlarına ya da kusurlu kısımlardaki karbon atomlarına bağlanarak karbon-oksijen, karbon-hidrojen ve karbon-azot yüzey bileşiklerinin oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Adsorplayıcı yüzeyi oluşturan uçlar, aktif karbonun yüzey karakterini ve yüzey özelliklerinin modifiye edilmesini sağlamaktadır [76].

Karbon-oksijen yüzey grupları en önemli yüzey gruplarıdır. Bunlar ıslanabilirlik, polarite ve asitlik gibi yüzey özellikleri sayesinde, karbonun katalitik, elektriksel ve

kimyasal reaktivitesi gibi fizikokimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Gerçekte birleşmiş oksijenin, karbonun sahip olduğu özelliklerin kaynağı olduğu bulunmuştur. Örneğin, aktif karbon yüzeyindeki oksijenin varlığı; su ve polar gazların adsorpsiyon kapasitesi, buharların depolanması ve yaşlanma prosesinde elektrolitlerin adsorpsiyonu, plastikler ve kauçuklarda astar olarak kullanılan karbon bloklarının özellikleri ve nükleer reaktörlerde bir yavaşlatıcı olarak kullanım özellikleri üzerine önemli etkiye sahiptir. Karbon fiberlerde, bu yüzey oksijen grupları plastik matrikse yapışmayı sağlar ve ilave olarak kompozit özelliklerini düzenler.

Karbon-oksijen yüzey gruplarının hesaplanması ve tanımlanması desorpsiyon, bazlar ile nötralizasyon, potansiyel, termometrik ve radyometrik titrasyon, IR spektroskopisi ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi gibi spektroskopik metotları içeren birkaç fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal teknikle belirlenebilmesine rağmen, kimyasal grupların tam doğası bütünüyle tespit edilememektedir. Çeşitli teknikleri kullanan farklı araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlar da oldukça farklıdır. Çünkü aktif karbon yüzeyi çok karmaşıktır ve aynı özelliklerde yeniden üretilmesi oldukça zordur [76]. Çünkü farklı çevrelerde farklı şekilde moleküllerarası etkileşimler olduğundan, yüzey grupları alışılmış organik bileşikler gibi davranmazlar. Aynı poliaromatik kafesteki yerleşimlerine bağlı olarak sayısız mezomerik şekil sunan kompleks yapılar gibi davranırlar.

Aktif karbon yapısını oluşturan aromatik tabakalar sınırlı boyutlara ve uçlara sahiptir. Bu tabakalar kusurlara, bozukluklara ve aralıklara sahip olup, potansiyel enerjisi büyüktür. Yüksek reaktiviteye sahip olan bu karbon atomları, aktif site ya da aktif merkez olarak adlandırılır. Aktif merkezler aktif karbonun yüzey reaktivitesini, yüzey reaksiyonlarını ve katalitik reaksiyonlarını belirler. Metaller ve metal oksitleri ile aktif karbon impregnasyonu, belirli endüstriyel proseslerde aktif karbonun iyi bir katalizör olmasını sağlamıştır. Metaller ile impregnasyon ve aynı zamanda gazlaştırma özelliklerinin modifiye edilmesiyle sonuç ürünün gözenek yapısı değiştirilebilir. Karbon yüzeyi organik ve anorganik ajanlar ile modifiye edilerek, adsorpsiyon özellikleri, yüzey davranışları, kimyasal adsorpsiyon ve katalitik parçalanma aracılığıyla toksik gaz ve buharların uzaklaştırılmasında daha yararlı hale getirilebilmektedir [75].

2.3.2. Zeolitler

Zeolitler farklı oyuk yapısına sahip, yüksek gözenekli, negatif olarak yüklenmiş kafeslere sahip üç boyutlu bir iskelet yapısında alümina silikatlardır. Negatif yük çözeltideki katyonlar tarafından dengelenir. En çok bulunan ve en sık çalışılan zeolit, “heulandite” grulu bir mineral olan “clinoptilolite”dir. Masa gibi düz morfolojisinden dolayı geçit ve ağ şeklinde bir yapıya sahiptir. Bu geçitler, 8–10 üyeli halkalı açık kanallardan oluşur. “Clinoptilolite”in belirli kirlilikler için yüksek seçililiğe sahip olduğu gösterilmiştir. Zeolit özellikleri ve uygulamaları Ghobarkar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma ile sunulmuştur [77]. Yüksek iyon değişim kapasitesi, bağıl olarak yüksek yüzey alanı ve daha önemlisi bağıl olarak ucuz fiyatları zeolitleri çekici adsorbanlar yapmıştır

Son yıllarda, iyon değişimi için uygun kafesli yapıları sayesinde, ağır metal iyonları ve fenoller gibi eser miktarlardaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Zeolitler, boyalar için de uygun adsorbanlar olarak görülmektedir [77–80]. Ancak ham clinoptilolite son derece düşük adsorpsiyon kapasitesinden dolayı reaktif boyaların uzaklaştırılmasında uygun adsorban değildir [78,80]. Benzer sonuçlar, Özdemir ve arkadaşları [77] ile Benkli ve arkadaşlarının [81] yaptıkları çalışmalarda gözlenmiştir. Bu araştırmacılar, adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla zeolit yüzeyini kuarterner aminler ile modifiye etmeyi önermişlerdir. Ümit verici sonuçlar olmasına rağmen, boya atık sularını saflaştırmada bu doğal materyallerin gerçek uygulamaları hâlâ her yönüyle bilinmemektedir. Zeolitlerin diğer bir problemi de düşük geçirgenliğe sahip olması ve kolon uygulamalarında kullanıldığı zaman suni destek gerektirmesidir. Zeolit tanecikleri üzerinde adsorpsiyon mekanizması gözenekli yapısı, içteki ve dıştaki yüklenmiş yüzeyi, mineralojik heterojenliği ve yüzey üzerindeki diğer eksiklerden dolayı karmaşıktır [82,83]. Ancak kil gibi zeolit üzerindeki adsorpsiyon prosesi esas olarak iyon değişim mekanizması şeklinde olmaktadır.

2.3.2. Killer

Doğal kil mineralleri, medeniyetin ilk günlerinden itibaren insanoğlu tarafından bilinen malzemelerdir. Düşük maliyeti, bol bulunması, yüksek adsorpsiyon özelliği ve iyon değişim kapasitesine sahip olmasından dolayı kil mineralleri adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kil mineralleri tabakalı yapılarındaki farklılıklara göre sınıflandırılırlar. Smektit (montmorilonit, saponit), mika (illit), kaolonit, serpenit,

pilofilit (talk), vermikulit ve sepoilit gibi birkaç sınıf kil vardır [84]. Killerin adsorpsiyon yeteneği, mineralin yapısındaki net negatif yüke önemli ölçüde bağlıdır. Bu negatif yük nedeniyle, kil mineralleri pozitif yüklü türleri adsorplama yeteneği kazanmaktadır. Bunun dışında adsorpsiyonun iyi olması yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır [85]. Montmorilonit, en yüksek yüzey alanına ve en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip kildir.

Son yıllarda; bentonit, kaolinit, diatomit gibi yararlı kil mineralleri, yalnızca anorganik değil aynı zamanda organik molekülleri de adsorplamasından dolayı, giderek artan bir ilgiye sahip olmuştur. Özellikle kil tanecikleri ve boya molekülleri arasındaki etkileşimler üzerine birçok çalışma yapılmıştır [85–94]. Kil mineralleri hem heteroatomlu katyonik hem de anyonik boyalar için güçlü bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Ancak, bazik boyaların adsorpsiyon kapasiteleri asidik boyalarınkinden çok daha yüksektir. Kil mineralleri üzerinde boya adsorpsiyonu mekanizması temel olarak iyon değişimi prosesi şeklinde gerçekleşmektedir. Bu, adsorpsiyon kapasitesinin pH ile güçlü bir şekilde değişebileceği anlamına gelmektedir. Al-Ghouti et al. [93] diatomit kili üzerinde boya adsorpsiyonu mekanizmasının tanecik boyutuna bağlı olan fiziksel adsorpsiyondan ve pH'ye bağlı olan elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığını ispatlamıştır.

Espantaleo ve arkadaşları [95] bentonit üzerine yaptığı çalışmada, yüksek yüzey alanından dolayı boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında bentonitin iyi bir adsorban olduğunu (360,5 mg/g) göstermişlerdir. Benzer sonuçlar, Bagane ve Guiza [96] tarafından yapılan çalışmada “Basic Blue ” boyası için de (300 mg/g) elde edilmiştir. Kaolinit üzerine yapılan bir çalışmada, kaolinitin adsorpsiyon kapasitesinin alüminadan 20 kez daha büyük olduğu tespit edilmiştir [97]. Basic Blue boyası için ticari aktif karbon ve fullerenlerin renk giderim performansı Atun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karşılaştırılmış ve ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin fullerenlerinkinden çok daha büyük olduğunu göstermişlerdir [98]. Shawabkeh ve Tutunji, doğada bol bulunan ve son derece ucuz olan diatomit kilinin “Basic Blue 9” boyarmaddesi adsorpsiyonunu çalışarak ortaya koydukları adsorpsiyon kapasitesinden dolayı aktif karbonun yerine geçebileceğini önermişlerdir [99]. Adsorpsiyon izotermi, diatomit üzerinde adsorpsiyon dengesine 10 dakika gibi çok kısa sürede ulaştığını göstermiştir. Problemleri reaktif boyaların uzaklaştırılmasında diatomit kilinin kullanım imkânı da Al-Ghouti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada

araştırılmıştır [93]. Ho ve Chiang aktif karbon ve kil kompozit adsorbanı (12:1 aktif kil ve aktif karbon) üzerinde acid blue adsorpsiyonunu çalışmışlardır [100].

Kil mineralleri, adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için diğer materyaller ile modifiye edilebilmektedir. Özdemir ve arkadaşları, çeşitli azo reaktif boyalar için adsorban olarak modifiye sepeolit kullanımını araştırmışlardır [92]. Sepelotinin adsorpsiyon kapasitesinin, yüzeyinin kuaterner aminlerle modifiye edilerek artırılabilirliğini göstermişlerdir. Kaolinitin adsorpsiyon kapasitesi NaOH çözeltisi ile işlenerek ve saflaştırma aracılığıyla artırılabilir [101]. Asit ile muamele edilmiş bentonit modifiye olmamış bentonitten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir [94]. Benzer sonuçlar Özcan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da ortaya konmuştur [91].

2.3.3. Silisyumlu Materyaller

Silika (SiO_2) içeren malzemeler olan camlar, alunit, perlit ve dolomit gibi doğal silikonlu adsorbanlar doğada bol miktarda bulunuşu ve düşük maliyetinden dolayı atık su temizlenmesinde çok sık kullanılan adsorbanlardır. Silika tanelerinin sahip olduğu silanol grupları hidrofilik bir yüzeye ve yüksek kimyasal reaktiviteye neden olmaktadır [97, 102,103]. Gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı ve mekanik kararlılığı da kirlilik giderimi uygulamaları için silisyumlu materyallerin adsorban olarak ilgi çekmelerini sağlamıştır. Ancak silika tanelerinin alkali çözeltilere karşı kararsızlığı, kullanımını 8'den daha düşük pH ortamları için sınırlamaktadır [104]. Ayrıca diğer yüzey grupları arasında asidik silanol grupları içermesi, tersinmez ve spesifik olmayan adsorpsiyona neden olmaktadır. Bu olumsuz özelliklerin etkilerini azaltmak amacıyla, silika yüzeyi amino fonksiyonel grup içeren silanlar kullanılarak modifiye edilmiştir [102]. Phan ve arkadaşları, modifiye silika tanelerinin renkli sıvı atıklardan asidik boyalarının uzaklaştırılmasında iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir [103]. Boya adsorpsiyonu için kullanılan silika materyallerinden bir başkası alunittir [105–107]. Alunit, jarosit grubu minerallerinden biridir ve yaklaşık olarak %50 SiO_2 içerir. Ancak, işlenmemiş alunit iyi adsorban özelliklerine sahip değildir. Uygun bir proses ile işlenmesinden sonra alunit tipi tabakalı bileşikler renk giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilir [105]. Atık sulardan asidik boyaların uzaklaştırılması için modifiye alunit ile aktif karbon kullanımı üzerine araştırmalar Özacar ve Sengil [105,106] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada asidik blue 40 için ticari aktif karbonun 57,47 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip iken,

kalsine edilmiş alunitin adsorpsiyon kapasitesinin (212,8 mg/g) olduğu ve ticari aktif karbonunkinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Alunit rejenerasyon işlemi gerektirmediği için de ucuz bir adsorbandır. Adsorban üzerindeki yüzey yükü ve ortamın pH'si tüm adsorbanlarda olduğu gibi boyalara karşı alunit kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Dolamit, perlit ve cam gibi diğer silisyumlu materyaller de atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için adsorban olarak önerilmektedir. Mineral yapısına sahip dolamitin, boya gideriminde dikkate değer bir kapasitesi olduğu ispat edilmiştir [108]. Kömürleştirilmiş dolamit reaktif boya uzaklaştırılmasında aktif karbondan daha yüksek denge kapasitesine sahiptir. Aktif karbon 650 mg/g iken dolamit 950 mg/g adsorpsiyon denge kapasitesine sahiptir. Dolamitin boya giderim mekanizmasının, adsorpsiyon ve çökme birleşimi olduğu düşünülmektedir. Perlit, camsı volkanik bir kayadır ve genellikle %70' ten daha yüksek silika içeriğine sahiptir. Perlit pahalı değildir ve pek çok ülkede bol miktarda bulunmaktadır. Boya uzaklaştırılmasında düşük maliyetli adsorban olarak perlitin kullanımı, ilk kez Alkan ve arkadaşları tarafından araştırılmış [109–111] ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu ispatlanmıştır. Perlit kirlilik önlenmesi için iyi bir adsorban olarak kabul edilmesinin yanı sıra farklı köken ve tipteki perlitler, farklı bileşim ve özelliklere sahiptir.

2.3.4. Kompozit Materyaller

Adsorpsiyon konusundaki endüstriyel ve laboratuvar araştırmaları; kirlilik yaratan türlerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılan materyallerin istenen özellikleri tam olarak sağlayamamasından dolayı kompozit ve hibrit malzemelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Kompozitler iki veya daha fazla materyalden oluşmuş ve kendini oluşturan her bir bileşenden makroskopik seviyede farklı özelliklere sahip olan malzemelerdir. Malzemeyi oluşturan bileşenler, matriks ve destekler olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Matriks bileşenler destek materyalleri çevreler ve bağlı konumlarını da koruyarak yapıyı destekler. Destek bileşenler ise matriksin özelliklerini arttırmak için özel fiziksel ve kimyasal özellikler sağlar. Bu birliktelik, kompoziti oluşturan bileşenlerde önceden mevcut olmayan özelliklerin kompozit malzemede bulunmasını sağlar.

Bazı sınırlamaları olmasına rağmen pek çok organik ve anorganik adsorbanlar endüstriyel ve radyoaktif atıkların işlenmesi için kullanılmaktadır. Kompozit

adsorbanlar, ayırma ve deriştirme proseslerinde, çözeltilerden iyonların uzaklaştırılmasını arttırmak için geliştirilmiş özel sınıf adsorbanlardır.

Kompozit adsorbanlar düşük ve orta seviyede sıvı radyoaktif atıkların [112,113] işlenmesinde, I ile V. grup elementlerinin (Fr, Ra, Pb, Bi, Eu, Zr, Hf, Th, Nb, Pa, U) adsorpsiyonunda [114], çürüme ürünlerinden ^{223}Fr 'un saflaştırılmasında [115], bazik boyaların [116] ve nötron aktivasyon analizi ile mineralize edilmiş biyolojik materyallerden veya uyarılmış örneklerden sodyumun uzaklaştırılmasında [117], radyonükleitlerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında [118,119], nükleer atık çözeltilerden ^{137}Cs 'ün uzaklaştırılması [120–122], model ve çevresel çözeltilerden aktinitleri uzaklaştırmada [123–125] kullanılmıştır.

Son yıllarda silika ve LiBr veya CaCl_2 gibi higroskopik bileşiklerin birleşiminden oluşmuş hibrit materyallerin, su buharı adsorpsiyonu için etkili bir adsorban olarak kullanıldığı görünmektedir [126-129]. Bu hibrit malzemelerdeki matriks, TEOS (tetraetoksiortosilan) başlatıcı reaktifi kullanılarak sol-jel prosesi ile sentezlenmektedir [130]. Gordeva ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $\text{CaCl}_2/\text{SiO}_2$ kompozit materyalinin seçimli su adsorbanı olarak kullanımında silika temelli diğer materyallerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır [131].

Yakıt gazlarından H_2S 'ün uzaklaştırılmasında kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması ve ZnO_2 , CuO_2 veya Cu/Ag yüklenmiş Y-tipi zeolitlerinde yüksek sıcaklık işlemleri gerektirmesi, bu alanda yeni adsorban arayışını gerektirmiştir. Xu ve arkadaşları, H_2S uzaklaştırılmasında, polietilamin ile modifiye edilmiş mezogözenekli moleküler elekten oluşan kompozit materyalin, düşük sıcaklıkta (polietilaminin sahip olduğu OH grupları sayesinde) ZnO 'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini ileri sürmüşlerdir [132]. Jong-Seok ve arkadaşları ise, atmosferik kirliliğe yol açan CO_2 'in adsorpsiyonu için, adsorban olarak zeolit/aktif karbon kompoziti ile zeolit kullanmışlar ve kompozitin zeolitten daha iyi bir adsorban özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir [133].

Zhichao ve arkadaşları sentezledikleri magnetit/silika mezogözenekli mikrokürelerinden oluşan kompozitin, genomik DNA izolasyonunda adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır [134]. Hidrofilik doğasından dolayı, gözenekli magnetik silika mikroküreleri biyomoleküllerin spesifik olmayan adsorpsiyonunu minimize edebilmektedir. Armin ve arkadaşları ise magnetit/silika kompozit materyalleri üzerinde Cs^+ , Sr^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonunu ve adsorpsiyonun pH ile değişimini

incelemişler ve kompozit materyalin nükleer sistemlerde üretilen atık radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceğini önermişlerdir [135].

Pino ve arkadaşları, ısı pompaları uygulamaları için, yüksek termal eşdeğer iletken 4A-zeolitine, bazı takviye (SiC, Si₃N₄ ve grafit) ve bağlayıcı maddeler (PTFE ve Al(OH)₃) ilave ederek, kompozit materyaller hazırlamışlar ve adsorpsiyon kapasitesi ile termal iletkenlik özelliklerini araştırmışlardır [136]. Zeolit pelet yataklar üzerinde alimünyum hidroksit bağlayıcı ile hazırlanan kompozit materyalin termal eşdeğer iletkenliğine önemli bir katkı sağladığı görülmüş ve bunların düşük maliyetli ve yüksek spesifik güce sahip adsorpsiyon ısı pompalarının yapılmasında kullanılabilceği ileri sürülmüştür.

Bakandritsos ve arkadaşları sentezledikleri kil-karbon kompozit materyallerin 2,4,6-triklorfenol ve metilen mavisi adsorplama, CO₂, CH₄, ile N₂ gazlarını ise adsorplama ve ayırma özelliklerini incelemişlerdir [137]. Kompozit materyallerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve CH₄ ve N₂ gaz karışımlarından CO₂'in ayrılmasında da iyi bir potansiyele sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Mykola ve Teresa, endüstriyel sulu çamur karışımlarının pirolizi aracılığıyla yeni bir sınıf reaktif adsorban elde etmişlerdir [138]. Bu kompozit materyali, atık sulardan katyonik (Basic Fuchsin) ve anyonik (Acid Red 1) boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve ticari aktif karbona kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Kompozitlerin hem anyonik hem de katyonik boyalara karşı yüksek olan adsorpsiyon kapasitesi, yüksek mezogözenekliliğe ve yüzeyin kimyasal heterojenliğine bağlı olup, iyon değişimi proseslerinin oluşumuna neden olmaktadır.

Donat ve Aytas deniz yosunu/Na-bentonit kompozit materyali üzerinde seyreltik sulu çözümlerden U(IV) adsorpsiyonunu ve termodinamik davranışlarını incelemişler ve geleneksel uranyum ayırma proseslerine alternatif olabileceğini önermişlerdir [139].

Kompozit adsorban malzemelerinin sentezinde kullanılan en önemli teknik sol-jel prosesidir. Sol-jel prosesi; anorganik ve organik bileşiklerin kullanılarak bunların ayrı ayrı özelliklerinin bir malzemedeki toplanması sonucu tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Sol-jel prosesinin uygulama alanı oldukça geniş [140–157,159] olup, yeni özelliklere sahip seramiklerin üretilmesinden yeni sensörlerin yapımına kadar geniş bir yelpazeye sahiptir.

2.4. Sol- Jel Prosesi

Sol-jel terimi ilk kez 1845 yılında M. Ebelmen'in tetraetilortosilikat'ın (TEOS) havadaki nem ile yavaşça reaksiyona girerek camsı katının oluştuğunu gözlemesinden sonra ortaya konmuştur. Bu sol-jel ürünü 1930'larda Geffcken tarafından, alkoksitlerden oksit film hazırlanmasında kullanılmış ve 1958 yılında endüstrideki yerini almıştır. Günümüzde camlar, fiberler, anorganik-organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve kaplama malzemeleri gibi pek çok malzeme sol-jel prosesi ile üretilmektedir [140–155].

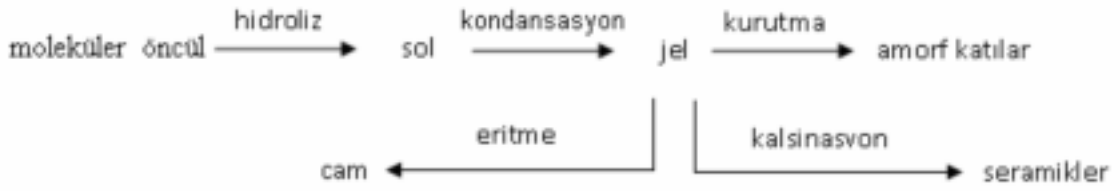
Sol-jel prosesini değişik şekillerde tanımlamak mümkündür [156]. Bunlar,

- Çözelti içerisinde düşük sıcaklıklarda anorganik gerektiğinde organik ağın sentezlenmesi olayıdır.
- Başlangıçta sadece tanecikleri içeren kolloidal bir çözeltiden iki fazlı konuma dönüşmeyi içeren bir prostir.
- Kolloidal süspansiyonların jelleştirilerek katı bir fazın elde edilmesini içeren proseslerin tümüdür.

Sol-jel prosesinde, moleküler bir öncülden başlayarak anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerinden oksit ağ elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar çözeltide olduğundan, sol-jel prosesi anorganik oksitlerin sentezinde geniş oranda kullanılmaktadır. Prosesin sağladığı ılımlı özellikler, elde edilen anorganik ağa organik moleküllerin girmesine de olanak sağlamaktadır. Yani, anorganik ve organik bileşenler nanometrik boyutta değişik oranlarda karıştırılırsa, hibrit organik-anorganik nanobileşenler adı verilen malzemeler oluşur. Diğer sentez yöntemleri ile karşılaştırıldığında sol-jel prosesi, moleküler öncüllerin çok iyi kontrol edilerek reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini, son derece saf, homojen ve büyüklükleri kontrol edilebilen malzemelerin, yeni kristal ve amorf katıların elde edilmesini sağlamaktadır.

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Böyle bir polimerizasyon oda koşullarında uygun bir çözen ortamında gerçekleştirilmektedir. Gerektiğinde ısı işlemler de uygulanabilmektedir [157,158].

Sol-jel prosesi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir ve şu basamakları içerir:



Şekil 2.5. Sol-jel prosesinin şematik gösterimi

- Organik bir çözücüde metal-organik öncülün veya su içerisinde anorganik tuzların çözünmesiyle homojen bir çözeltinin hazırlanması,
- Uygun reaktiflerin (H_2O veya HCl , $NaOH$ veya NH_4OH-H_2O karışımı) ilave edilmesi ile homojen çözeltinin “sol” e dönüştürülmesi,
- Sol üzerinde kondansasyon tepkimeleri gerçekleşerek karışımın “jel” durumuna geçmesi,
- Arzu edilen ürüne göre “jel”e şekil verilmesi ve
- Şekil verilmiş “jel” in uygun işlemlerden geçirilerek (ısıtma) tasarlanan malzemeye (cam, seramik) ulaşılması.

Sol-jel prosesinde en önemli basamak, hidroliz reaksiyonuyla anorganik polimerin oluşumudur. Bu basamakta moleküler öncü çapraz bağlı katı hale dönüşmektedir. Hidroliz, 1–100 nm boyutundaki taneciklerin sıvı fazda kaldığı sol oluşumunu sağlar. Bu fazda tanecikler çok küçük olduğundan yerçekimi etkisiz olup, etkileşimlerde van der Waals ve yüzey kuvvetleri egemendir. Kondansasyon sıvı faz ile doldurulmuş gözenekli ağdan oluşmuş “jel”i oluşturur. Bu dönüşüm, sol-jel dönüşümü olarak tanımlanır. Oda koşullarında gözeneklerdeki sıvının uzaklaştırılması ile de arojel elde edilir.

Sol-jel prosesinin başlıca avantajlarını şöyle sıralamak mümkündür:

- Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlamaktadır.
- Organik çözücüler kullanılabilir.
- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle moleküler seviyede homojenlik sağlanmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkla elde edilebilmektedir [158,159].
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpları önlenmektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimleri

ortadan kaldırılarak geleneksel yöntemlerle hazırlanamayan seramiklerin sentezini mümkün kılmaktadır [159].

- Düşük sıcaklıkta çalışabilmesi nedeniyle, organik moleküller veya boyarmaddeler kolayca oksit jel ağına sokulabilmektedir. Organik gruplar, jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal-organik birimin bu şekilde modifikasyonu ile sayısız ve eşsiz polimer maddeler sentezlenebilmektedir [160].

Bu kadar avantajının yanında, kuşkusuz bu prosesin de çok olmamakla beraber bazı dezavantajları da vardır [161]. Bunlar;

- Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülme meydana gelebilir.
- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenegin bulunması, bunların kontrol edilememesi durumunda probleme sebep olabilir.
- Ortamda oluşabilen ancak istenmeyen hidroksil ve/veya organik kalıntıların uzaklaştırılmasında zorluk yaşanabilir.
- Çıkış maddeleri genel olarak pahalıdır.
- Proses süresi bazen uzayabilir.

2.4.1. Sol-jel Prosesinin ve Ürünlerinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesi; anorganik ve organik bileşiklerin kullanılarak bunların ayrı ayrı özelliklerinin bir malzemede toplanması sonucu tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bundan dolayı, prosesin uygulama alanı oldukça geniştir [140–157,159]. Bu alanlar, yeni özelliklere sahip seramiklerin üretilmesinden yeni sensörlerin yapımına kadar geniş bir aralığı kapsamaktadır.

Bu proses ile nano boyutta toz ve kaplama malzemelerinin sentezi mümkün olup, son derece yaygın olarak uygulanmaya başlanan bir alan olmuştur. Bu tozlar, gazların adsorpsiyonunda membran filtre olarak kullanılabilirdiği gibi bilinen en iyi adsorbanlardandır. Bunların en büyük avantajı, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılması ve kolayca rejenere edilebilir olmasıdır [162].

Titan alkoksitlerin hidroliz-kondansasyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 , hem tanecik hem de ince film kaplama şeklinde önemli çevre kirleticilerinin fotokatalitik tepkimelerle zararsız bileşiklere dönüşümünü sağlayan fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [163–169]. Ayrıca değişik metal

alkoksitlerin hidroliz-kondansasyon ürünleri 100-900°C aralığında ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, gerek doğrudan gerekse yüzeyleri organik fonksiyonel silanlardan hazırlanan yüzey kaplama malzemeleri ile kaplanarak sulu çözeltideki ağır metal iyonlarının, fenol ve türevlerinin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır [170–173].

2.4.2. Sol-jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Maddeleri

Sol-jel prosesi, çıkış maddesinin yapısına bağlı olarak iki farklı sınıfa ayrılabilir. Çıkış maddesi anorganik tuzların sulu çözeltisi veya metal-organik bileşikleri olabilir. Anorganik tuzların sulu çözeltisinin çıkış maddesi olarak kullanıldığı proses, yükseltgenme basamağının değişmesi, sıcaklığın artırılması ve pH ayarlanmasıyla anorganik tuzların sulu çözeltisinden kondanse türlerin oluşumunu içerir. Fakat bu metodun bazı dezavantajları vardır. Geçiş metalleri iyonlarının sulu çözeltisi, yükseltgenme basamağına, pH veya derişime bağlı olarak oldukça fazla sayıda oligomerik türler oluşturması nedeniyle son derece karmaşıktır. Metal iyonuna bağlanacak olan anyon sayısı, hidroliz ve kondansasyona karşı farklı reaktivitededir ve yeni moleküler çıkış maddelerinin oluşmasına neden olabilmektedir. Buna ilaveten, anorganik çıkış maddelerinde jel oluşum mekanizması da pH, derişim, reaktanların ilave sayısı, sıcaklık ve hatta reaksiyon kabının geometrisine bağlı olarak oldukça karmaşıktır. Ayrıca, anorganik bileşiklerin çok azı organik çözücülerle çözünmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelmenin alışılmış en kolay yolu, birçok alanda kullanılan metal oksitlerin hazırlanması için metal alkoksitleri kullanmaktır [174–177]. Bu bileşikler, organik bir çözücüde çok hızlı ve kolay bir şekilde homojen çözeltiler oluşturmaktadırlar. Bunların tek dezavantajı, ticari olarak çok az sayıda bulunmaları ve genel olarak pahalı olmalarıdır.

Organik çözücülerde çözündükleri takdirde aşağıdaki bileşikler çıkış maddesi olarak kullanılabilir:

a) Metal Alkoksitler: Titan alkoksitler $[Ti(OEt)_4; Ti(OPr^x)_4]$ x: n- ve i-; $Ti(OBu^x)_4$ x: n-, i-; ve sek-], Zirkonyum alkoksitler $[Zr(OPr^n)_4; Zr(OBu^n)_4]$, Alüminyum alkoksitler $[Al(OBu^s)_3; Al(OPh)_3]$, İndiyum(III)-izopropoksit $[In(OPr^i)_3]$, Antimon(III)-n-propoksit $[Sb(OPr)_3]$, Kalay(IV)-ter-bütoksit

[Sn(OBu^t)₄], Yitrium(III)-n-bütoksit [Y(OBuⁿ)₃], Vanadyum(V)oksit-tri-n-propoksit.

b) Silanlar: Silikat asit esterleri [Si(OEt)₄ ve Si(OMe)₄] ve organik fonksiyonel silanlar: 3-aminopropiltrimetoksisilan [H₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃], 3-merkaptopropiltrimetoksisilan [HS(CH₂)₃Si(OMe)₃], viniltrimetoksisilan [CH₂CHSi(OMe)₃]

c) Organik Bileşikler: Aminler, açılmal, alkoller, kelat yapıcı bileşikler (diol'ler, asitler, β-diketo esterler)

d) Oksitler: Ağı modifiye edebilen oksitler (Na₂O, K₂O, vs.)

f) Tuzlar: Nitratlar, asetatlar, formiyatlar gibi çözünebilen metal tuzları ve ZrO(NO₃)₂ gibi oksit ağı oluşturabilen tuzlar.

Bu çıkış maddelerinden en fazla ve yaygın kullanılan metal alkoksitlerdir. Bunun nedeni, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin diğer bileşiklere oranla daha fazla bilinmesidir. Fakat belli bir amaç için kullanılabilecek çıkış maddesinin özelliklerini önceden tahmin etmek zordur. Çünkü bir çıkış maddesinin reaktivitesi sadece kimyasal özelliğine değil aynı zamanda uygulanan tepkime koşullarına da bağlıdır [174,175].

2.4.2.1. Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler metal ya da metaloit atomlarının takılı olduğu bir organik liganda sahip olan organometalik bileşikler ailesinin bir üyesidir. M(OR)_x genel formülü ile gösterilen metal alkoksitler alkol veya metal hidroksit türevi olarak tanımlanabilir. Genel formülde gösterilen “x” metalin sahip olduğu değerlidir. Oksitlerin elde edilmesi için en iyi bilinen çıkış maddeleri metal-oksijen bağına sahip metal alkoksitler M(OR)_x veya metal-okso-alkoksitler M(O)(OR)_x (R: doymuş veya doymamış alkil yada aril grup), β-diketonlar M(β-diketon)_x ve metal karboksilatlar M(O₂CR)_x dır. Metal oksit oluşturan farklı yapıdaki bu bileşikleri bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şu şekilde karşılaştırabiliriz:

Organik çözücüde çözünürlük	: M(OR) _x > M(β-diketon) _x > M(O ₂ CR) _x
Uçuculuk	: M(β-diketon) _x > M(OR) _x > M(O ₂ CR) _x
Şekil verme kolaylığı	: M(OR) _x >> M(β-diketon) _x > M(O ₂ CR) _x
Hidroliz hızı	: M(OR) _x >> M(O ₂ CR) _x > M(β-diketon) _x

Metal alkoksitlerde $M^{\delta+} - O^{\delta-} - C$ şeklinde gösterilen bağ mevcuttur. Oksijen atomunun yüksek elektronegativitesinden dolayı, bu bağın polaritesinin büyük olacağını, yani iyonik karakterinin büyük olması gerektiğini tahmin edebiliriz. Çünkü metal atomu kısmi pozitif yüke, oksijen atomu da kısmi negatif yüke sahiptir. Ancak alkil gruplarının da (+I) indüktif etkisinden (elektron salma) dolayı bazı metal alkoksitler kovalent bileşikler gibi de davranabilmektedir. Bu iki farklı davranış nedeniyle, çeşitli metal alkoksitler arasında temel farklılıklar ortaya çıkmaktadır. M-O-C bağının polaritesi, metalin elektropozitifliğine göre de değişmektedir. Örneğin Al, Ti ve Zr gibi elektronegativite değeri 1,3–1,5 olan elementlerin oluşturduğu metal alkoksitlerde M-O bağı %65 iyonik; alkali, toprak alkali ve lantanitler gibi elektronegativite değeri 0,9–1,2 olan yani elektropozitif elementlerin oluşturduğu metal alkoksitlerde M-O bağı %80 civarında iyonik karaktere sahiptir [177]. Örneğin aynı metalin izomerik bütoksit türevlerinde en fazla kovalent karakter tersiyer-bütoksit türevine aittir. Titanyum etoksit, titanyum tetra-n-bütoksitten daha polar bağa sahiptir [178]. Kısaca belirtmek gerekirse, M-O bağının polarizasyon derecesi metalin elektronegativitesine bağlıdır. Metal alkoksitlerin uçuculuk ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlük özellikleri de kovalent karakterlerine bağlıdır. Bu tür bileşiklerde M-O bağının polaritesinin azalması, oksijen atomundaki alkil veya aril gruplarının indüktif etkisi (alkil grubundaki dallanma ile artar) $[= M (O_2) M \equiv]$ şeklinde oligomerik türlerin oluşmasına neden olur. Oligomerik türlerin oluşması alkil grubundaki dallanma ile azalmaktadır. Yani, sterik etki oligomer oluşumunu engellemektedir.

Apolar çözücülerde alkoksitlerin moleküler karmaşıklığı, alkoksitlerin kendi alkollerindeki çözeltilerinden daha yüksektir. Bundan dolayı hidroliz tepkimeleri daha yavaştır ve berrak jel oluşumuna yol açar. Alkol gibi polar çözücülerde, ya alkoksit köprüsü ya da alkol asosiyasyonu oluşurken polar olmayan çözücülerde çözülmüş metal alkoksitler, çoğunlukla alkoksit köprüsü yoluyla oligomerleri oluştururlar. Bu oligomerleşme esas olarak pozitif yüklü metal atomuna negatif yüklü bir nükleofilik katılmadır. Bu katılma bir alkolasyon tepkimesidir.

Yukarıda belirtildiği gibi, alkoksitin moleküler yapısı çözücünün özelliğine de bağlıdır. Örneğin, zirkonyum alkoksitinin moleküler asosiyasyon derecesi, alkoksitin alkolünde çözüldüğü zaman azalmaktadır. Bunun nedeni, zirkonyumun koordinasyon sayısının, alkoksit grubunun yerine geçen çözücü (alkol) molekülü ile artırılmasıdır [179].

Moleküler karmaşıklık alkoksi grubunun yapısına da bağlıdır. Alkoksi grubunun büyüklüğü ve dallanmışlığı arttıkça sterik etkiden dolayı moleküler karmaşıklık azalır.

Moleküler karmaşıklık; derişime, sıcaklığa, çözücüye, metalin yükseltgenme sayısına ve alkoksi grubunun etkisine bağlıdır.

Metal alkoksitler son derece reaktif olduklarından, çökelek yerine homojen jellerin hazırlanması için hidroliz koşullarının kontrol altına alınması gerekir.

2.4.2.2. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri

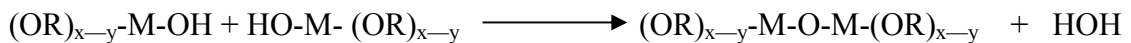
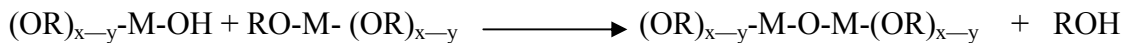
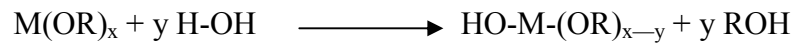
Sol-jel prosesi metal alkoksitlerin genel olarak hidroliz ve kondansasyon tepkimelerini içerir. Bu nükleofilik tepkimeler aşağıda gösterildiği gibi, XOH genel formülü ile gösterilen hidroksilli türlerin alkoksi ligandları ile süstitüsüyonu olarak tanımlanabilir.



Eğer X hidrojen ise tepkime “hidroliz”, metal ise “kondansasyon”, organik ligand ise “kompleksleşme” tepkimesi adını alır. Yaş jelin ısı işlem görmesi ile alkoksida karşılık gelen metal oksidi oluşmaktadır. Bu basamakta amorf ağ önce kurutulur sonra da kalsine edilerek katı forma dönüştürülür.

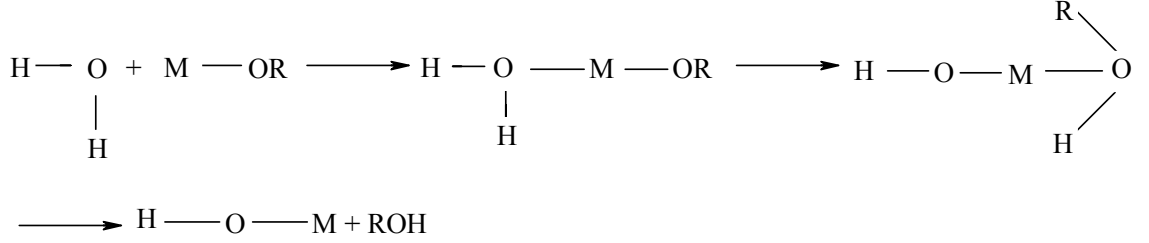
2.4.2.2.1. Hidroliz Tepkimeleri

M-O-M ağının meydana gelmesi birkaç basamak üzerinden gerçekleşir. Birinci basamak kararsız hidroksialkoksidin oluşumunu sağlayan hidroliz basamağı olup, diğeri su veya alkol molekülünün ayrılması ile kendiliğinden oluşan kondansasyon (veya polikondansasyon) basamaklarıdır [180].



Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur. Hidroliz tepkimesi üç basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Bunlar,

- Su molekülündeki oksijen atomunun pozitif yüklü metale nükleofilik saldırısı,
- Katyonik su molekülünden metalin alkoksit grubuna proton transferinin gerçekleşmesi,
- Alkol molekülünün ayrılması

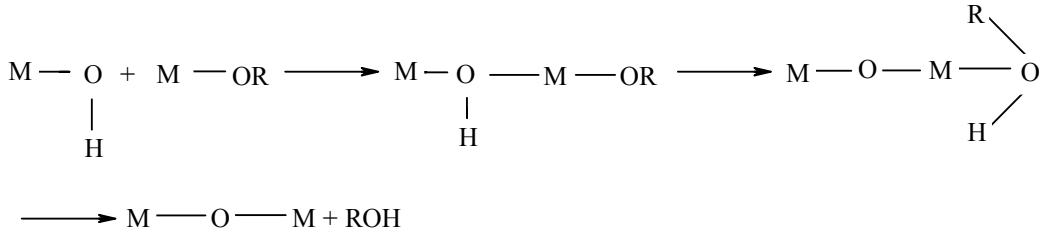


Şekil 2.6. Metal alkoksitler için genel hidroliz reaksiyonu

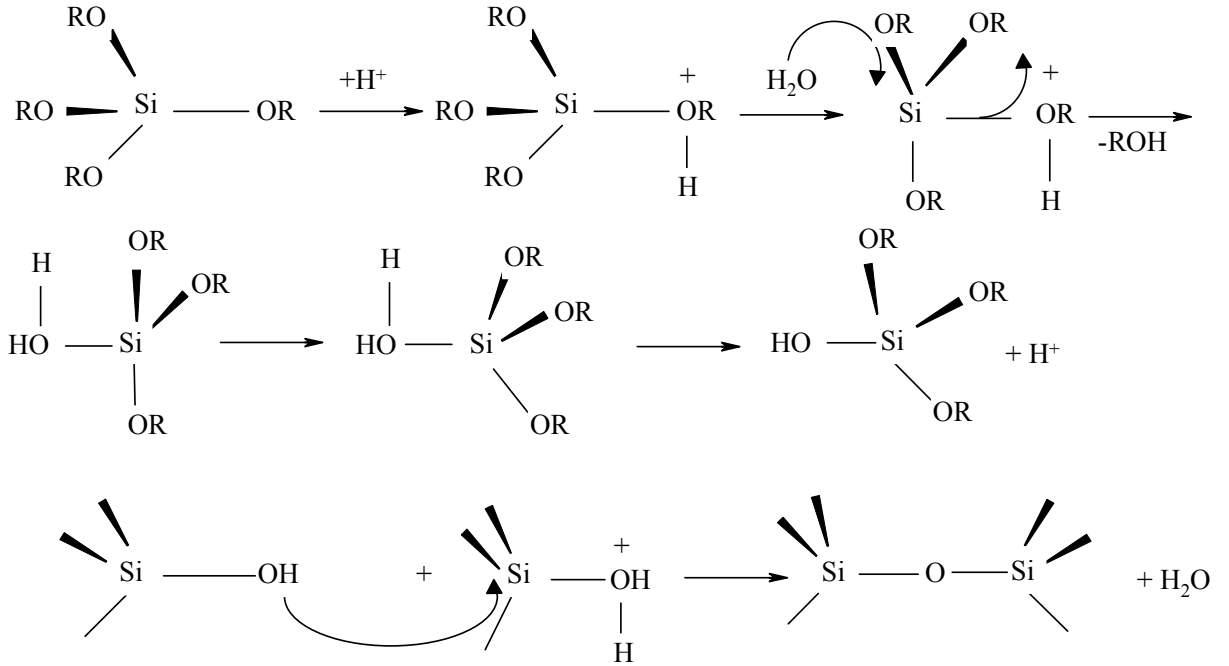
Hidroliz sonucunda oluşan metal hidroksitler kondansasyon tepkimesi verirler. Deney şartlarına göre üç farklı mekanizma üzerinden kondansasyon gerçekleşir:

- Alkoksilasyon: Bu mekanizmada alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur.
- Oksolasyon: Alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur.
- Olyasyon: M-OH-M şeklinde bir “ol” veya “hidrokso” köprüsünün oluşması demektir. Bu mekanizma, metal atomunun koordinasyonu dolu olmadığı zaman gerçekleşir. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağlı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir [181]. Bu mekanizma şekil 2.7’de gösterilmiştir.

Alkoksilasyon Mekanizması



da bahsedildiği gibi nispeten düşük elektrofilik özellikte ve N-Z=O olması nedeniyle, silisyum alkoksitler çok reaktif değildirler. Bundan dolayı hidroliz ve kondansasyon tepkimeleri ancak katalizör kullanılarak hızlandırılmaktadır. Kalayın yüksek elektrofilik güce ve yüksek doymamışlık derecesine sahip olmasından dolayı kalaylı metal alkoksi bileşikleri son derece hızlı bir şekilde hidroliz olurlar.



Şekil 2.8: Silisyum alkoksitlerin asidik ortamda hidroliz-kondansasyon tepkime mekanizması

Metal alkoksitlerin en genel özelliklerinden biri olan havanın nemine ve suya karşı çok reaktif olmaları, bunların hidrolize karşı kararlı bir yapıya dönüştürülmelerini gerekli kılar. Hızlı ve kontrolsüz hidroliz tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin fazla bir öneme sahip olmadığı ifade edilmektedir. Metal alkoksitlerin, hidrolizinin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi ve cam, seramik ve polimerlerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilmesi için, çeşitli organik ligantlarla modifiye edilerek, hidrolize karşı kararlı bir yapıya dönüştürülmeleri gerekmektedir. Bu organik ligantlar, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilik asit, vinilasetik asit, vb.), β -ketoesterler (etilasetoasetat, allilasetoasetat, vb), β -ketonlar (asetilaseton, 3-allil pentan-2,4-dion, vb) gibi bileşiklerden oluşur [183-188].

Metal alkoksitler, kelat ligandlarla modifiye edildikten sonra hidroliz edildiklerinde, çözelti ortamında herhangi bir çökme engellenebildiğinden, bu şekilde

hidroliz hızının kontrol altına alınmasının ardından çok büyük bir oranda sol-jel tekniğinde çıkış maddesi olarak kullanımları artmıştır.

2.4.2.2.2. Hidroksi Bileşikler ile Tepkimeler

Metal alkoksitler, organik çözücülerde çok iyi çözünmektedirler. Çözücü türü alkoksidin molekül yapısına, hidroliz tepkimelerine etki etmektedir.

Kullanılan çözücü metal alkoksida “elektron veren ligand” olarak davranarak, merkez atomun koordinasyon sayısını arttırabilir. Daha önce bahsettiğimiz gibi Zr-alkoksitlerin çözünmesinde, Zirkonyuma bağlı alkoksidin alkolü kullanıldığında, alkol merkez atoma bağlanarak koordinasyon sayısını genişlettiğinden Zr-alkoksidin asosiyasyon derecesinin düşmesine neden olmaktadır.

Çözücü olarak genellikle, alkoksit grubunun alkolü kullanılmaktadır. Bu durumda, metal alkoksit Lewis asidi, alkol de Lewis bazı olarak davranmaktadır. Örneğin $Zr(OPr^i)_4Pr^iOH$ ve $Ce(OPr^i)_4Pr^iOH$ kararlı bileşiklerdir. Bunların kararlılığı metal atomunun pozitif yükü ve daha yüksek koordinasyon sayısına ulaşma eğilimi ile artmaktadır [178]. Bu tür bileşiklerde ROH grubunun hidroliz ile ayrılması, alkoksit köprü bağlarının hidroliz ile parçalanmasından daha kolaydır.

Metal alkoksitler her hidroksil bileşiği ile (alkol, fenol, glikol vs.) bağlanma biçimine bağlı olarak en az bir tane alkolat grubu vermek suretiyle reaksiyona girerler. Bu tepkimeler genel olarak alkoksit gruplarının değiş-tokuş tepkimeleri olarak da adlandırılabilir. Örneğin metal alkoksitler farklı alkollerde çözünürlerse tepkime genellikle alkol değiş-tokuş tepkimesidir.

Metal alkoksitlerin farklı alkollerde çözünmesiyle aşağıdaki şekilde denge tepkimeleri oluşmaktadır.



Bu tepkimeler genel olarak alkoliz tepkimesi olarak bilinir. Bu tepkimede, metal alkoksitin OR- grubu ne kadar küçükse, alkoliz o kadar zordur. Yani alkoliz tepkimesi üzerine sterik faktör önemli bir etkiye sahiptir. Metale bağlı bazı grupların yer değiştirme kolaylığı şu şekilde gösterilebilir:



Örneğin titanyuma bağlı gruplar tersiyer, sekonder ve primer ise, yer değiştirme kolaylığı; tersiyer < sekonder < primer sırasında artmaktadır.

2.5. Boyarmaddeler

Boyalar, bağlandığı materyale renk veren ve delokalize π elektronlarına sahip aril halkaları içeren aromatik organik bileşiklerdir. Boyarmaddenin rengini üzerindeki kromofor grupları sağlar. Kromofor, konjüge çift bağlardan oluşan radikalik bir yapıdır. Yaygın kromofor gruplar; azo($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($=\text{C}=\text{O}$), karbon ($=\text{C}=\text{C}=\text{}$), karbon-azot ($=\text{C}=\text{NH}$ ya da $-\text{CH}=\text{N}-$), nitrozo ($-\text{NO}$ veya $-\text{N}-\text{OH}$), nitro ($-\text{NO}_2$ ya da $=\text{NO}-\text{OH}$) ve sülfür ($\text{C}=\text{S}$) gruplarıdır. Normal olarak benzen, naftalin veya antrasen gibi aromatik yapılar olan kromojenler, bir oksokrom varlığında kromofor-kromojen yapısındadır. Oksokrom olarak bilinen iyonik grupların varlığı çok daha güçlü maksimum absorpsiyona sahip bileşik oluşumuna ve bağlanmanın güçlü olmasına neden olur. Yaygın olarak bilinen oksokromlar, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{HSO}_3$ ve $-\text{OH}$ ' dir.

Arkeolojik kalıntılar, boyaların özellikle Ortadoğu ve Hindistan'da 5000 yılın üzerinde bir tarihe sahip olduğunu göstermiştir. İlk boyaların hayvan, bitki veya mineral kökenli olduğu ifade edilmektedir. İlk sentetik organik boyarmadde, 1856'da William Henry Perkin tarafından anilinden elde edilen "mouvine" dir.

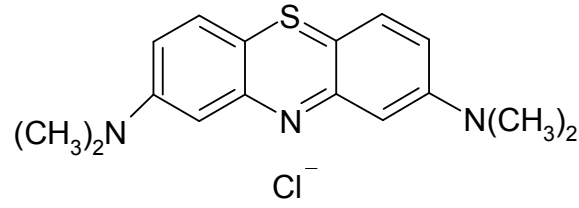
Boyalar kullandıkları boya endüstrisine göre dokuz temel sınıfa ayrılır [188]. Bunlar asidik boyalar, bazik boyalar, direkt boyalar, keskin (mordant) boyalar, fiçi boyalar, reaktif boyalar, disperse boyalar, azo boyalar ve sülfür boyalardır.

2.5.1. Bazik Boyalar

Bazik boyalar karmaşık bir kimyasal yapıya sahip olup, suda çözünebilen katyonik boyalardır. Mavi boyalar gibi çoğu bazik boya antrakininon temel yapısına sahiptir.

Bazik boyalar çoğunlukla modifiye akrilik tip olmak üzere ipek, yün, naylon ve kağıt endüstrisi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu grup boyalar içerisinde en yaygın olarak kullanılan Metilen mavisi, katyonik bir boya olup açık yapısı Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Metilen Mavisi' nin kimyasal yapısı

Metilen mavisi organik boyarmadde adsorpsiyonunda en fazla çalışılan boyarmadde olup, maksimum soğurum yaptığı dalga boyu 665 nm' dir.

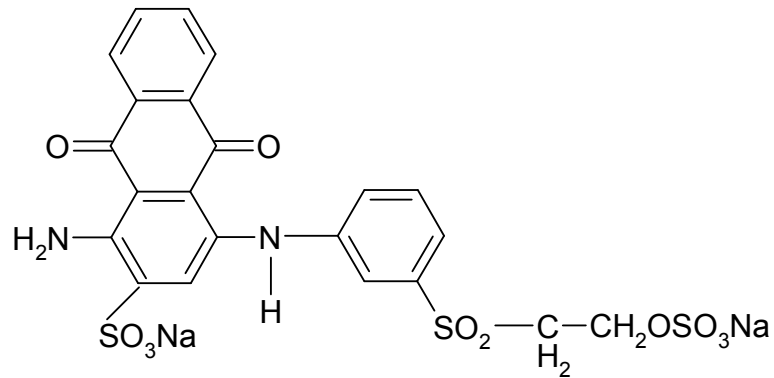
2.5.2. Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar substrat yüzeyiyle doğrudan reaksiyona girmesini sağlayan aktif kromofor gruplara sahiptir. Bu gruplar ya halojenli heterosiklik halkalar ya da aktif çift bağlardır. Reaktif boyaların en önemli özelliği substrat yüzeyine kovalent bağ ile bağlanmasıdır [189].

Reaktif boyalar tekstil endüstrisi, sanat stüdyoları ve ev boyamalarında en çok tercih edilen boyalardır.

Suda kolaylıkla çözünebilir olmasından dolayı, üretimi [190] sırasında %20-30'unun, selüloz iplerinin boyanması sırasında ise yaklaşık olarak %50'sinin atık suya geçtiği ileri sürülmektedir.

Remazol Brilliant mavisi, reaktif boyalar sınıfında yer alan kinon temelli bir boya olup, kimyasal yapısı Şekil 2.10'da görülmektedir. Maksimum soğurum yaptığı dalga boyu 595 nm'dir.



Şekil 2.10. Remazol Brilliant mavisi' nin kimyasal yapısı

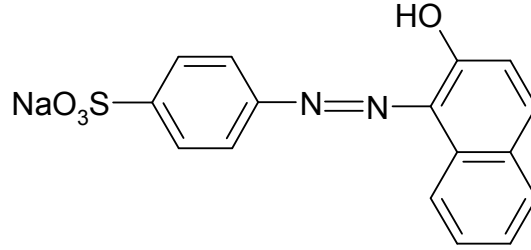
2.5.3. Azo Boyalar

Azo bileşikleri, $R-N=N-R'$ (R: alkil veya aril) gruplarına sahiptir. Pek çok kararlı azo bileşiği, elektron delokalizasyonu sağlayan iki veya daha fazla aril grubu içerirler. Bu nedenle çoğu azo bileşikleri renkli olup, boyarmadde olarak kullanılmaktadır [189].

Azo boyalar genellikle $Ph-N=N-Ph$ şeklinde gösterilen azobenzen temel kimyasal yapısına sahiptirler. Asidik boyalara benzemekle birlikte çoğunlukla kırmızı boyalardır. Azo boyaların çoğu suda kolayca çözünür.

Azo boyalar endüstride en fazla kullanılan boya sınıfıdır. Ancak, monoazo boyalar ve parçalanma ürünleri yaşam için mutojenik ve/veya toksiktir.

Oranj II, asidik boyalar sınıfında yer alan azo grubu boyalarından biri olup, açık yapısı Şekil 2.11' de görülmektedir. Maksimum soğurum yaptığı dalga boyu 485 nm'dir.



Şekil 2.11. Oranj II'nin kimyasal yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araçlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorbat olarak Metilen Blue, Orange II ve Remazol Blue sentetik boyları kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Madde	Kapalı Formül	Marka
Titanyum(IV)n-propoksit	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Fluka
Titanyum(IV)n-bütoksit	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	Merck
Alüminyum(III)s-bütoksit	$C_{12}H_{27}O_3Al$	Merck
Çinko klorür	$ZnCl_2$	Panreac
n-propanol	C_3H_7OH	Aldrich
n-bütanol	C_4H_9OH	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Riedel-De Hain
Metil izobütül keton (MIBK)	$C_6H_{12}O$	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Sodyum klorür	NaCl	Merck
Metilen mavisi	$C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$	Panreac/C.I. 52.015
Remazol Brillant Blue R	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$	Sigma/ C.I. 61.200
Orange II	$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$	Aldrich/ C.I. 15.510

3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Diğer Yardımcı Gereçler

Kimyasal aktivasyon işleminde 5 cm iç çapında, otomatik ayarlı, kuvars boru içeren Lenton marka silindirik kül fırını, örneklerin kurutulması işlemlerinde Nüve marka EV018 model vakum etüvü kullanıldı.

Sentezlenen adsorban maddelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde; Varian 1000 model FTIR, LECO CHNS-932 model Elementel Analiz Cihazı, Rigaku Geigerflex D/Max model XRD kullanıldı. Yüzey özelliklerinin belirlenmesinde; LEO EVO 40 XVP model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre kullanıldı. Adsorban maddelerin termal özelliklerinin belirlenmesinde Shimadzu 50 model Termal Analizör kullanıldı.

Adsorpsiyon deneylerinde, çözültide kalan boyarmadde miktarının belirlenmesi amacıyla Varian Carry 5000 model UV/VIS/NIR spektrofotometre; kinetik ve termodinamik çalışmalar için Clifton marka sıcaklık ayarlı, çalkalamalı su banyosu kullanıldı.

Zeta-potansiyeli ölçümlerinde; tartım amacıyla Mettler Toledo AB104-5 model terazi, ortamın asitliğini ayarlamak için Mettler Toledo MP220 model pH-metre ve pH elektrodu, yüzey potansiyeli ölçümleri için molibden anot ve platin katottan oluşan GT2 tip hücre ve Zeta-meter 3,0+ model zetametre kullanıldı.

Çözelti pH ölçümleri için Toledo Metler PB220 model pH metre, adsorban-adsorbat ayırma işlemlerinde Hettich Zentrifugen EBA 21 model Ultrasantrifüj ve mikro-membran filtreler (0,2 µm; 7 bar max. Steril/pyrogen-free Schleicher&Schuell FP 030/3) kullanıldı.

3.2. Adsorban Sentezi

Organik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılacak kompozit materyaller, arka arkaya uygulanan “Sol-Jel” ve “Kimyasal Aktivasyon” yöntemleri ile sentezlendi.

Sol-Jel yönteminde; Titanyum(IV)n-propoksit, Titanyum(IV)n-bütoksit ve Aliminyum(III)sek-bütoksidin organik çözücü ortamında su ile tepkimeye sokularak birbirini takip eden hidroliz-kondansasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen jel ürünler, 100°C’ de kurutulduktan sonra öğütülerek homojen tane boyutuna getirildi. Kimyasal aktivasyonda ise; ilk basamakta elde edilen toz ürünler, ham çam talaşı ve ZnCl₂ ile karıştırılıp kuvars tüplü silindirik fırında yüksek sıcaklıkta (500°C) ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Yıkama ve kurutma işlemlerin sonunda adsorban olarak kullanılacak olan TiO₂ ve Al₂O₃ temelli kompozit maddeler elde edildi.

3.2.1. Metal alkoksit/ Çam Talaşı Kompozit Materyalinin Sentezi

(Ti(OPrⁿ)₄, Ti(OBuⁿ)₄ ve Al(OBu^s)₃) metal alkoksitlerinin sırasıyla n-propil alkol, n-bütül alkol ve metil izobütül keton (MIBK) organik çözümleri içerisinde karışımları hazırlandı. Hazırlanan karışımlara oda sıcaklığında, sabit bir hızla belirli oranlarda (mol H₂O/mol alkoksit) deiyonize su ilave edildi. Elde edilen katı ürün 100°C’ de 24 saat bekletilerek, sol-jel yöntemi ile M(OR)_{x-z}(OH)_{y-z}(O)_z genel formülünde katı ürün elde edildi.

(M: Ti, Al; R: C₃H₇, C₄H₉ ve sec-C₄H₉. Verim: %25–30)

M(OR)_{x-z}(OH)_{y-z}(O)_z genel formülüne sahip katı ürün kütüğe iki katı kuru çam talaşı ve ZnCl₂ ile karıştırılarak impregre edildi. Tamamen homojen hale getirilen karışım paslanmaz çelikten yapılmış küvetlere yerleştirilerek etüvde 100°C’ de 1 saat

kurutulduktan sonra, kuvars küvet içeren silindirik kül fırınında 100 cm³/dk akış hızlı N₂ atmosferinde 500°C’ de 60 dakika süre (10°C/dk hızla) ile kalsine edildi.

Kalsinasyon işleminden sonra, ürünün gözeneklerine ve tabakalar arasında yerleşmiş Zn²⁺ iyonları ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmak için 0,5 N HCl çözeltisi içerisinde yaklaşık 60 dk kaynatıldıktan sonra süzüldü ve ortamdaki Cl⁻ iyonlarını tamamen uzaklaştırmaya kadar katı ürün sıcak su (85-90°C) ile yıkandı. Yıkama işlemine, süzüntüye AgNO₃ testi uygulanarak, klorür iyonları kalmayınca kadar devam edildi. Ürün vakum etüvünde 50°C’de 24 saat kurutulduktan sonra arzu edilen tanecik boyutuna öğütüldü ve vakum etüvünde 25°C’de 1 saat daha kurutulmuş kompozit materyal elde edildi.

Kompozit materyalin sentezinde kullanılan alkoksitlerin su ile hidroliz oranları (mol/mol) aşağıdaki tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Alkoksitlerin hidroliz oranları

Alkoksit	Çözgen	H ₂ O/Alkoksit (mol/mol)	Karıştırma hızı(rpm)
Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	30	500
Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	39	500
Al(OCH ₂ (CH)CH ₃ CH ₂) ₃	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ C(O)CH ₃	18	300

Adsorbanların Adlandırılması

Boya adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılacak olan, sentezi ve hazırlanışı yukarıda detaylı olarak anlatılan kompozit materyallerin isimleri deney sonuçlarının yazılımında kolaylık sağlaması açısından aşağıdaki gibi kısaltılmıştır:

Ti(OPr ⁿ) ₄ /Çam Talaşından elde edilen kompozit materyal	: TAC1
Ti(OBu ⁿ) ₄ /Çam Talaşından elde edilen kompozit materyal	: TAC2
Al(OBu ^s) ₃ /Çam Talaşından elde edilen kompozit materyal	: ALAC1
Aktif Karbon	: AC

3.2.2. Çam Talaşından Aktif Karbon Sentezi

Orman endüstrisi atığı olan çam talaşı kütlece 1:2 oranında ZnCl₂ ile karıştırıldı. Homojen hale getirilen karışım paslanmaz çelikten yapılmış küvetlere yerleştirilerek vakum etüvünde 105°C' de 1 saat kurutuldu. Elde edilen karışım, kuvars küvet içeren silindirik kül fırınında 100 cm³/dk akış hızlı N₂ atmosferinde 10°C/dk hızla 500°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 60 dakika süre ile kalsine edildi.

Kalsinasyon işleminden sonra ürünün gözeneklerine ve tabakalar arasına yerleşmiş Zn²⁺ iyonlarını ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmak için, 0,5 N HCl çözeltisi içerisinde bir süre kaynatıldı ve daha sonra süzüldü. Ortamdaki Cl⁻ iyonlarını tamamen uzaklaştırmaya kadar katı ürün sıcak saf su ile yıkandı. Ürün 50°C'de 24 saat vakum etüvünde kurutulduktan sonra arzu edilen tanecik boyutuna öğütülerek, vakum etüvünde 25°C'de 1 saat daha kurutulduktan sonra aktif karbon elde edildi.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Kompozit materyallerin farklı özellikteki organik boyarmaddelere karşı adsorpsiyon kapasiteleri batch yöntemi ile kapaklı polistiren tepkime kaplarında incelendi. Tüm adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri; adsorban miktarı, adsorbat derişimi, temas süresi, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık parametreleri incelenerek belirlendi. Adsorpsiyon sonrasında adsorban-adsorbat karışımı önce santrifüjlenip dekante edildikten sonra mikrofiltreden süzülerek ayrıldı. Çözeltide kalan adsorbat derişimi UV spektrofotometre ölçümleri ile tespit edildi.

Adsorplanan boyarmadde miktarı, boyarmaddelerin maksimum soğurum yaptıkları dalga boyunda çizilen “kalibrasyon grafiğı metodu” ile tespit edildi.

Adsorbat olarak Remazol Brilliant Mavisi, Oranj II ve Metilen Mavisi boyaları kullanıldı. Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan boyarmadde çözeltileri hazırlanan stok çözeltiden seyreltilerek hazırlandı.

3.4 Adsorpsiyon Termodinamik İncelemeleri

Adsorpsiyon sistemine ait termodinamik incelemeler için termostatlı, çalkalamalı su banyosu kullanıldı. İncelemeler, her bir adsorban-adsorbat sistemi için, sıcaklık dışında daha önce belirlenmiş optimum koşullarda olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Elde edilen verilerin Bölüm 2’de anlatılan termodinamik eşitliklere uygulanmasıyla, kompozit materyaller ve aktif karbon yüzeyinde boyarmadde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler açıklandı.

3.5. Adsorpsiyon Kinetik İncelemeleri

Adsorpsiyon sistemine ait kinetik incelemeler için termostatlı, çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Her bir adsorban-adsorbat sistemi için, daha önce belirlenmiş optimum koşullarda olmak üzere dört farklı sıcaklık ve geniş bir zaman aralığında gerçekleştirildi. Elde edilen verilerin Bölüm 2’de anlatılan kinetik eşitliklere uygulanmasıyla adsorpsiyon reaksiyon kinetiği açıklandı.

3.6. Zeta-Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik ölçümler, her bir adsorban ve adsorbat için sabit iyonik şiddete sahip bir ortamda ve geniş bir pH aralığında (pH: 0–14) gerçekleştirildi. Adsorban-adsorbat karışımının iyonik şiddetini sabitlemek için $1,0 \times 10^{-2}$ M NaCl destek elektroliti kullanıldı. Zeta potansiyeli ölçümleri, hem adsorban/elektrolit sisteminde hem de adsorban/elektrolit/boya sistemleri için yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME

Bu kısımda adsorban maddelerin karakterizasyonuna, yüzey özelliklerine, termal ve adsorpsiyon özelliklerine ait deneysel bulguların sunumu ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

4.1. Yapı ve Yüzey Analizleri

4.1.1. Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen kompozit materyaller ve aktif karbona ait element analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	%O*	C/H	% Kül
TAC1	50,574	1,840	47,586	2,307	43,41
TAC2	38,77	1,370	59,860	2,375	46,81
ALAC1	32,82	1,904	65,276	1,447	46,64
AC	75,05	2,309	22,641	2,730	0,02

* Farktan hesaplanmıştır.

Element analizi sonuçlarından, aktif karbonun %C oranının, kompozit materyallere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. %75,05’ lik karbon miktarı aktif karbonunun büyük oranda grafitik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Oksijen miktarının kompozitlere oranla daha düşük olması, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeriğinin daha az olduğunu göstermektedir.

TAC1 kompozitinin C içeriği, TAC2 ve ALAC1 kompozitlerine kıyasla yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, metal alkoksitlerin hidrolizi sırasında hidroksil grupları ile yer değiştiren alkoksit gruplarının yapısı ile doğrudan ilişkilidir.

Kompozit materyaller oksijen içerikleri açısından kıyaslandığında, ALAC1>TAC2>TAC1 sıralamasına sahip olduğu görülmektedir. ALAC1’deki oksijen içeriğinin fazla olması kompoziti oluşturan jelin kararlılığı ve AlO(OH) (Boehmite) oluşumuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, oksijen içeriğinin fazla olması yapının fonksiyonel gruplar açısından zenginliğini ifade etmektedir.

Sentezlenen yapılara ait kül içerikleri incelendiğinde, aktif karbonun kül içeriğinin diğer malzemelere kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Aktif karbonun üretildiği malzeme gereği bu beklenen bir sonuçtur. TAC1, TAC2 ve ALAC1 malzemelerinde kül içeriğinin fazla olması ise kompozit oluşumunun gerçekleştiğini gösteren sonuçlardan biridir.

4.1.2. FTIR Analizi Sonuçları

Kullanılan adsorbanların yüzey yapısının bilinmesi, adsorpsiyon sisteminin anlaşılması açısından çok önemlidir. Çünkü adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile olduğu kadar, yüzey özelliği ile de doğrudan ilişkilidir. Adsorbanın yüzey yapısının bilinmesi ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biri FTIR spektroskopisidir.

Adsorbanın yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli yapılar, karbonil, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplardır. Bunlar arasında, özellikle aktif karbon için en çok sözü edilen [191,76];

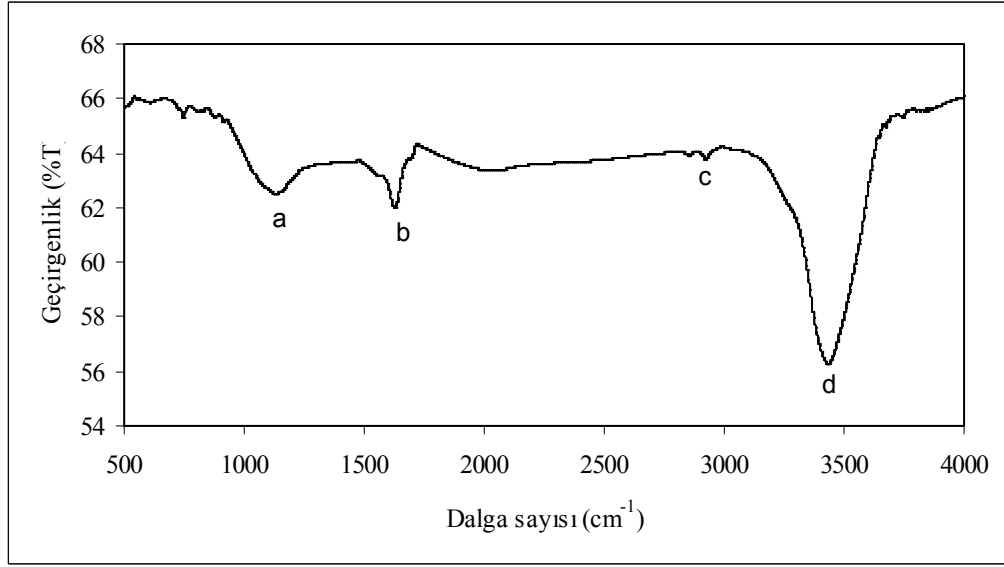
- (i) fenolik hidroksil
- (ii) karbonil
- (iii) lakton
- (iv) karboksil

fonksiyonel gruplarıdır.

Aktif karbonun FTIR spektrumlarında gözlenen bazı pikler ve gözlendikleri dalga boyu aralıkları Tablo 4.2’de spektrum ise Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Aktif karbonun FTIR spektrumunda gözlenen pikler [76]

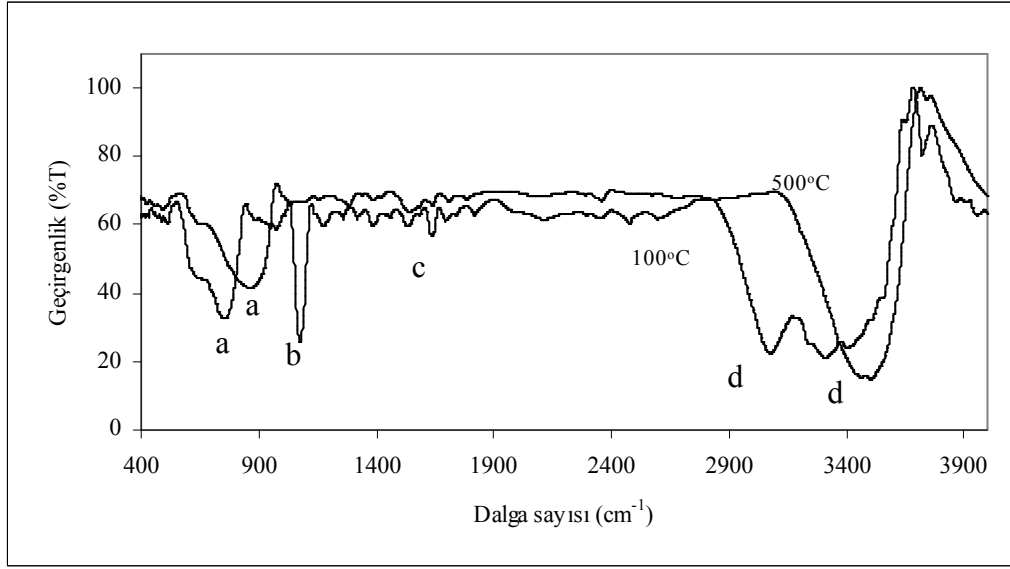
İnfrared sinyaline neden olan bağlar ve gruplar	Absorpsiyon pikleri (cm ⁻¹)
C=O gerilmesi	1710–1760
Aromatik yapılar ve konjuge olmamış karbonil grubuna ait gerilme	1590
Fenol	1340–1480
C-O-C titreşimi, lakton	1260
C-O titreşimi	1215
C-O gerilme ve titreşim pikleri	1000–1180



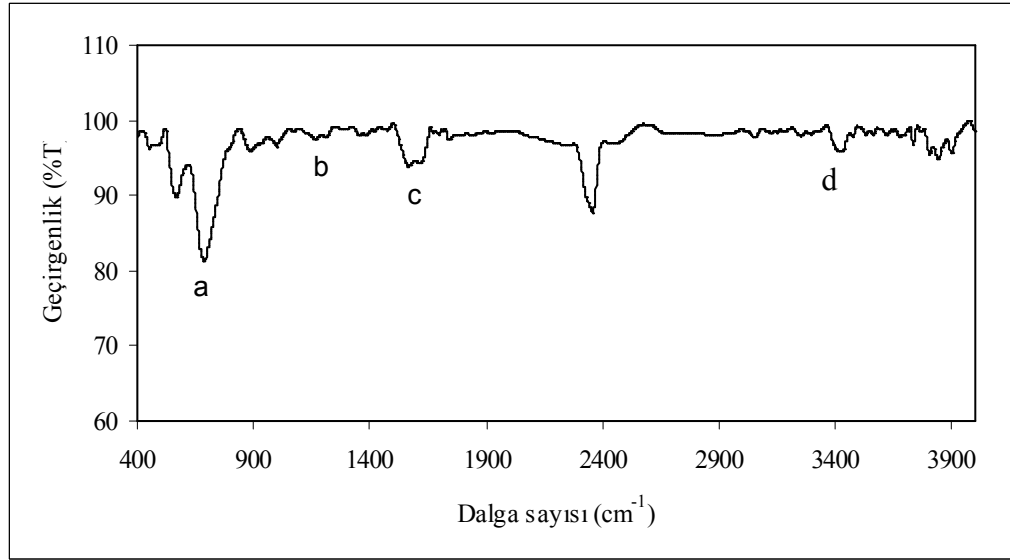
Şekil 4.1. Aktif karbona ait FTIR spektrumu

Aktif karbona ait Şekil 4.1'deki spektrumda; 1614 cm^{-1} 'de görülen keskin pik (b) aromatik C=C gerilme titreşimine, 2833–2907 cm^{-1} 'de alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimine (c), 1105 cm^{-1} 'de görülen geniş pik (a) fenolik C-OH grubuna ait titreşime ve 3414 cm^{-1} 'deki keskin pik (d) yüzeydeki OH grubuna ait titreşimi göstermektedir. Bu sonuçlar, aktif karbon yapısında yukarıda sözü edilen fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Ayrıca, 1614 cm^{-1} 'deki pikin varlığı, aktif karbonun grafit yapısına sahip olduğunu da desteklemektedir.

ALAC1 kompozit adsorbanının ve çıkış maddesi olan $\text{Al}(\text{OBU}^{\text{S}})$ 'in hidroliz ürününün 100°C' ve 500°C'deki ısıl işlem sonunda elde edilen ürünlere ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.2'de görülmektedir.



(i)

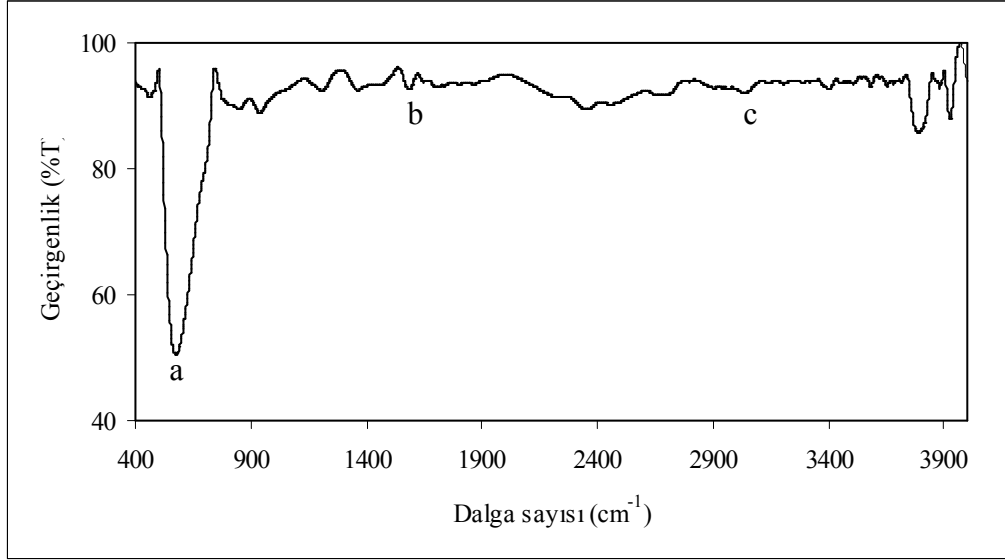


(ii)

Şekil 4.2. (i) Al(OBu⁵)₃' in hidroliz ürününün (100°C ve 500°C sonrası) ve (ii) ALAC1 kompozitine ait FTIR spektrumu

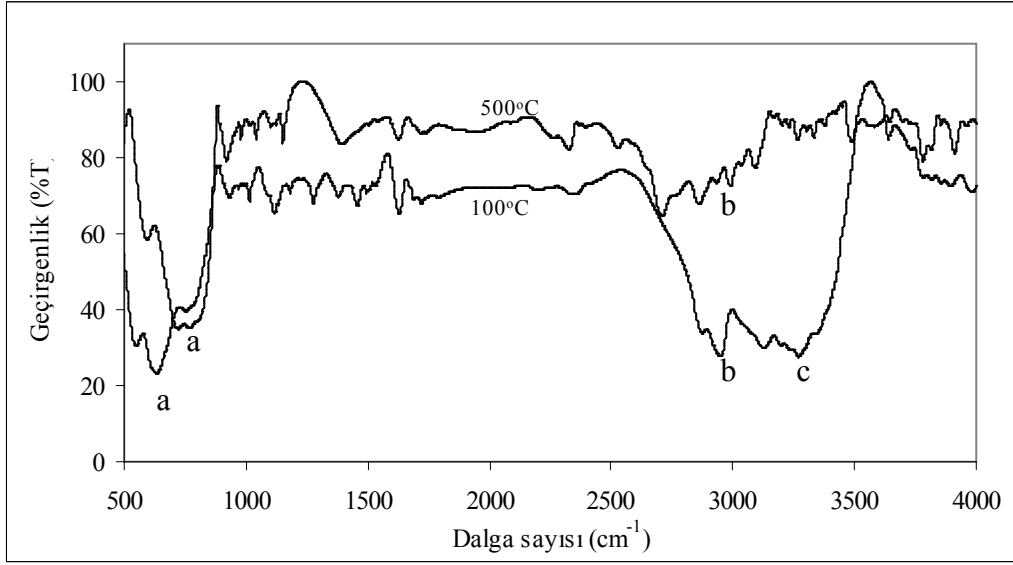
Spektrumda, 100°C'de ısıtma sonucu elde edilen ürüne ait 600 cm⁻¹ civarında gözlenen pik (a) 500°C sonunda 850-900 cm⁻¹ dolayına kaymış olup, Al-O-Al ve/veya Al-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1100 cm⁻¹'de görülen keksin pik (b), Al-O-C pikine ait olup, 500°C ısıtma sonunda kaybolmuştur. Kompozite ait 600–700 cm⁻¹ aralığında gözlenen pik, Al-O-Al veya Al-O gerilme titreşimine karşılıktır. 1100 cm⁻¹'de gözlenen pik kompozit materyaldeki Al-O-C gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca 1600–1630 cm⁻¹ aralığında görülen pik (c), grafit yapıda bulunan simetrik ve asimetric C=C titreşimine aittir.

3100–3500 cm^{-1} aralığındaki iki boyunlu yayvan pik (d) sıcaklık artışı ile küçülmüş olup, kompozit adsorban spektrumunda 3440 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bu da, OH gerilme titreşimine karşılıktır [192].



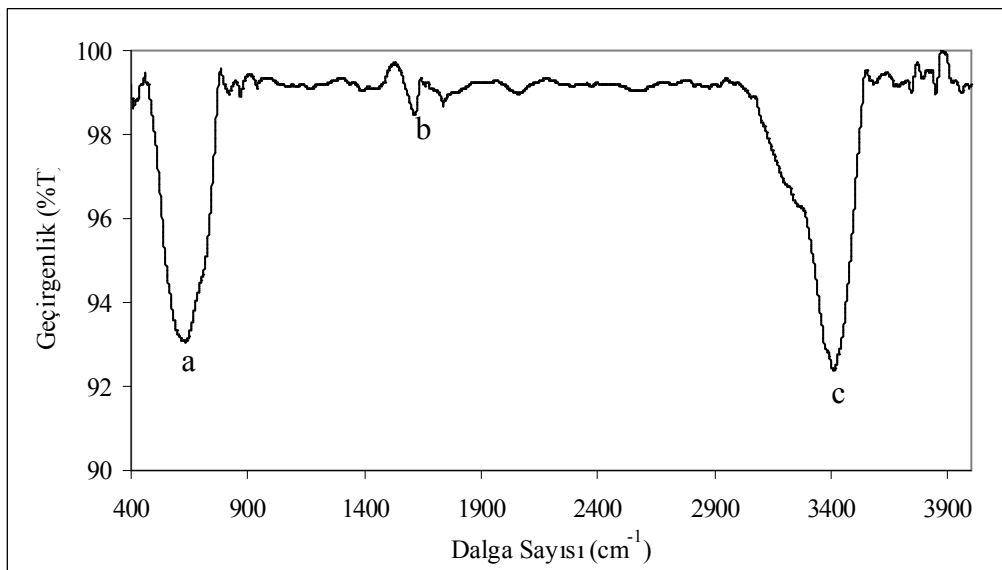
Şekil 4.3. TAC2 kompozitine ait FTIR spektrumu

TAC2 kompozit adsorbanının FTIR spektrumu Şekil 4.3'de görülmektedir. 2900 cm^{-1} 'de görülen küçük pik (c) alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarına ait gerilme piki olabileceği gibi, organik grupların düzenlemesi sonucu olabilecek aromatik CH ve CH_2 titreşimlerine de ait olabilir. 600 cm^{-1} civarında görülen keskin pik (a), Ti-O-Ti, Ti-O veya Ti-O-C titreşimlerinden herhangi birine ait olabilir [193, 194]. Ayrıca, 1610 cm^{-1} 'de görülen pik (b), grafit yapıda var olan C=C titreşimine aittir.



Şekil 4.4. $Ti(OBu^n)_4$ ' in hidroliz ürününün 100°C, 500°C'deki FTIR spektrumları

100°C ısıtılma işlemi görmüş hidroliz ürünü spektrumunda 3000–3400 cm^{-1} aralığında görülen geniş pik (c), 500°C sonunda oldukça küçülmüş olup, OH titreşimine karşılık gelmektedir. 2800 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} 'de iç içe girmiş olarak görülen pikler (b) alifatik $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarına ait gerilme pikleridir. Bu gruplara ait pikler, 500°C sonucunda birbirinden ayrılmış olup, 2750–2900 cm^{-1} aralığında üç pik (b) olarak görülmektedir. Ti-O-Ti, Ti-O ve Ti-O-C gerilme titreşimleri (a) de 600–900 cm^{-1} aralığında görülmektedir [195].

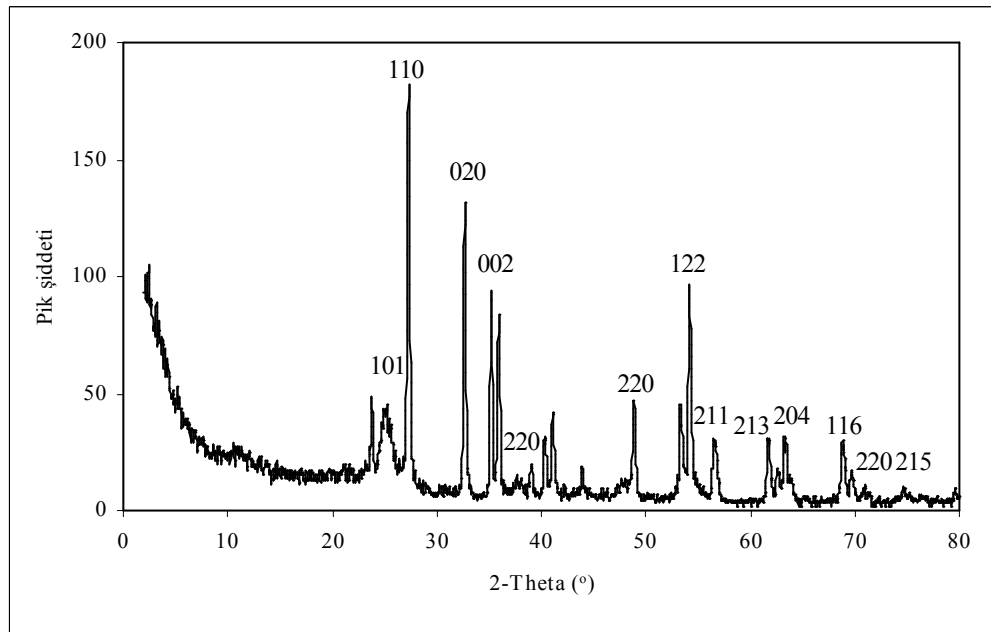


Şekil 4.5. TAC1 kompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.5’de görülen TAC1’in IR spektrumu TAC2 kompozitinininki ile aynı olup, sadece 3400 cm^{-1} ’de görülen keskin pik (c) OH titreşimine aittir. Alifatik gruplara ait pikler, bu pik tarafından örtülmüştür.

4.1.3. XRD Analizi

Sentezlenen malzemelerin kristal faza sahip olup olmadıklarının belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Her bir kompozit ve aktif karbona ait spektrumlar Şekil 4.6 -4.9’da görülmektedir.



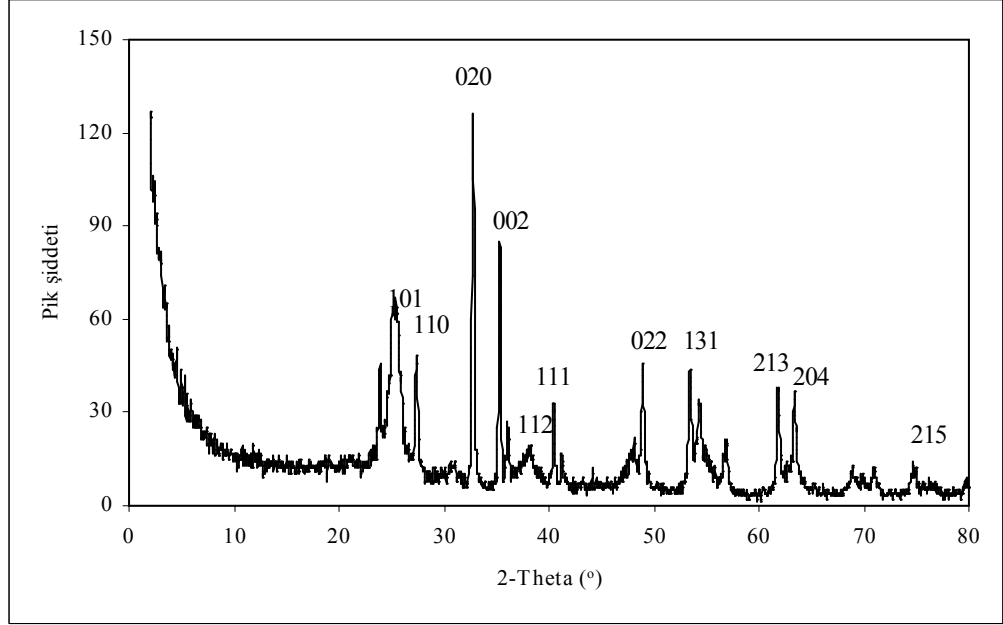
Şekil 4.6. TAC1 kompozitine ait XRD spektrumu

Şekil 4.6, TiO_2 'nin hem rutil hem de anataz faza sahip olduğunu göstermektedir. Spektrumda gözlenen piklerin açıları ve karşılık geldiği d_{hkl} düzlemleri sırasıyla; $2\theta = 23.28^\circ$ (110), 27.3° (110), 32.68° (020), 35.24° (002), 38.18° (220) ve 54.2° (122)'deki pikler rutil kristal formundaki TiO_2 'e aittir. $2\theta = 25.26^\circ$ (101), 48.92° (220), 56.8° (211), 61.94° (213), 63.54° (204), 69.18° (116), 70.32° (220) ve 75.5° (215) pikleri de anataz kristal fazına sahip TiO_2 'e aittir.

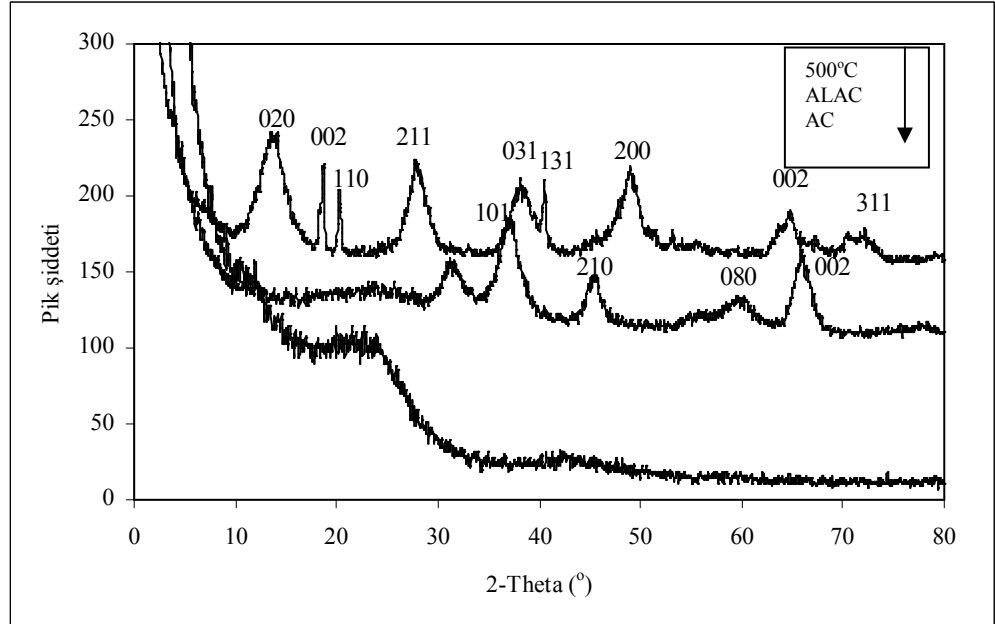
Şekil 4.7 ise, TAC2 kompozitine ait XRD spektrumunu göstermektedir. TAC1 kompoziti spektrumuna benzer şekilde, TiO_2 'nin anataz ve rutil fazda kristallendiği görülmektedir. $2\theta = 27.48^\circ$ (110), 32.78° (020), 35.34° (002) ve 41.22° (111) 49.02° (022) pikleri rutil fazı TiO_2 'ye ait piklerdir. $2\theta = 25.58^\circ$ (101), 38.3° (112) ve 61.86° (213), 63.42° (204) ve 75.02° (215) pikleri ise anataz kristal fazına sahip TiO_2 'e aittir.

Spektrumlarından da anlaşıldığı üzere, TAC1 ve TAC2' deki TiO_2 kristal yapısıdır [196,197].

TAC1 ve TAC2 kompozitlerine ait C/H oranları ve XRD spektrumlarında gözlenen keskin pikler kristal yapının iyi düzenlendiğini göstermektedir.



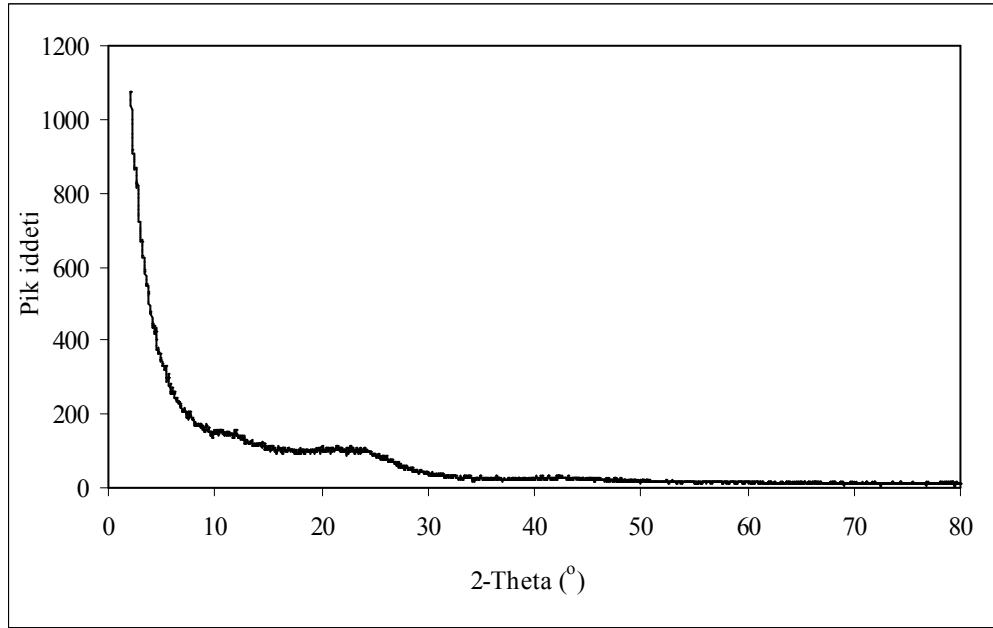
Şekil 4.7. TAC2 kompozitine ait XRD spektrumu



Şekil 4.8. ALAC1 kompozitine ait XRD spektrumu

Şekil 4.8’de; aktif karbonun, ALAC1 kompozitinin ve çıkış maddesi olan $Al(OBu^s)_3$ ’ün hidroliz ürününün 500°C ısıtma işlemi sonrasında ait XRD spektrumları görülmektedir. Spektrumda, $2\theta = 18.78^\circ$ (002), 20.28° (110), 28.14° (211), 49.4° (200) pikleri $Al(OH)_3$ Gibbsite kristal yapısına aittir. $2\theta = 38.6^\circ$ (031), 40.56° (131), 65.06° (002) ve 72.52° (311) pikleri ise $AlOOH$ ’e aittir. ALAC1 kompozitine ait spektrumda görülen $2\theta = 31.82^\circ$, 37.18° (101), 45.78° (210), 60.34° (080) ve 66.43° (002) pikleri ise $AlOOH$ kristal fazına aittir. $Al(OBu^s)_3$ ’ün hidroliz ürününün $AlO(OH)$ (Bohmit) ve $Al(OH)_3$ kristal yapılarına, kompozit materyalin içindeki metal oksidin bohmit kristal fazına sahip olduğu ve $2\theta = 25^\circ$ deki yayvan pik ise, kompozit içerisindeki aktif karbonun amorf yapıda yer aldığını göstermektedir [198,199]. C/H oranının diğer kompozitlere oranla daha düşük olması ve XRD spektrumunda gözlenen yayvan pikler ALAC1 kristal yapısının daha az olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.9’da sentezlenmiş olan aktif karbona ait XRD spektrumu görülmektedir.

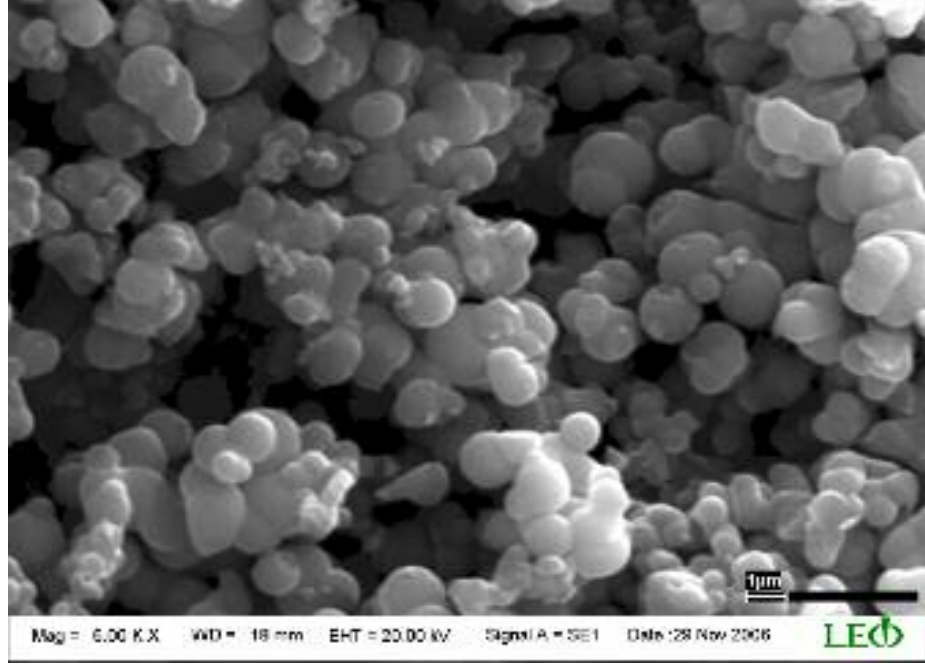


Şekil 4.9. Aktif karbon ait XRD spektrumu

Karbon temelli bileşiklerden yola çıkılarak sentezlenen tüm aktif karbonların amorf yapıya sahip oldukları bilinmektedir (Şekil 4.9). $ZnCl_2$ ile yapılan impregnasyon işlemlerinde, anorganik bileşenler çözünebilir tuzlara dönüşmekte ve HCl ile yıkandıktan sonra da çözelti fazına geçmektedir [198,199]. XRD spektrumunda pik gözlenmemesi de bu sonucu desteklemektedir.

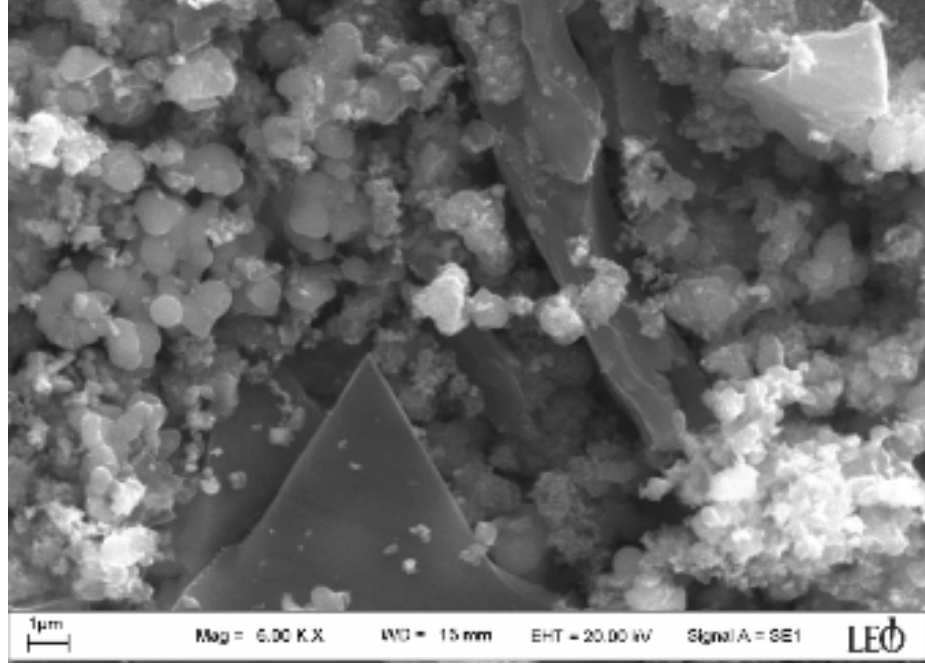
4.1.4. SEM Analizi Sonuçları

Taneciklerin yüzey analizinde kullanılan en önemli tekniklerden biri de Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılan (SEM) analizlerdir. SEM analizleri ile, yapı hakkında diğer analizleri de doğrulayacak sonuçlar elde edilebilmektedir. $Ti(OBu^n)_4$ 'in $100^\circ C$ ' de ısıtılma işlemi görmüş hidroliz ürünü, TAC1 ve TAC2 kompozit materyallerine ait SEM fotoğrafları Şekil 4.10- 4.12'de gösterilmiştir.

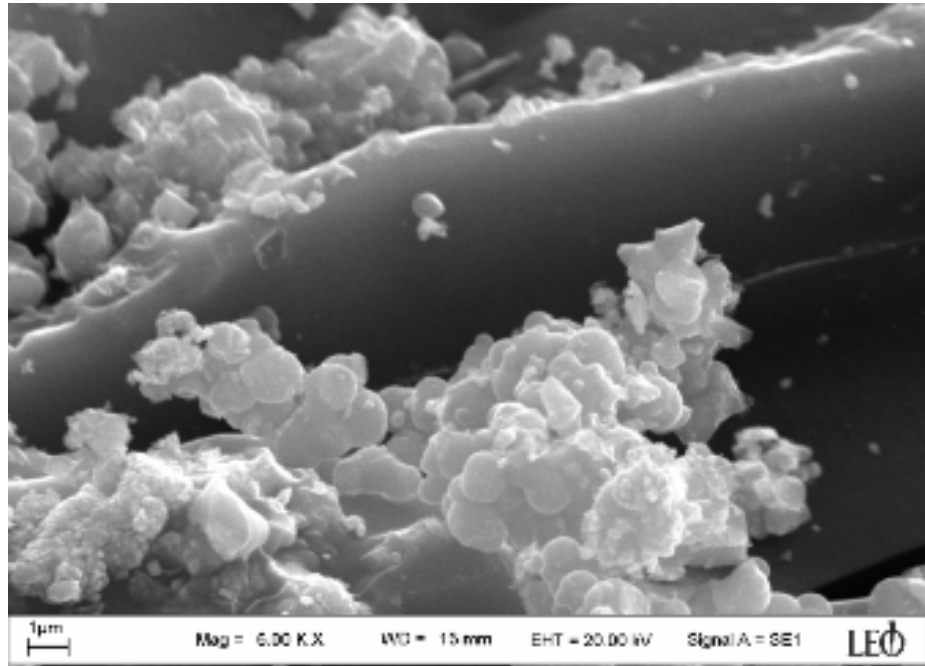


Şekil 4.10. $100^\circ C$ 'ye ısıtılmış $Ti(OBu^n)_4$ 'in hidroliz ürününün SEM görüntüsü

Şekil 4.10–4.12'de görülen hidrolize $Ti(OBu^n)_4$, TAC1 ve TAC2 kompozitlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, kompozit içerisindeki TiO_2 taneciklerinin saf haline kıyasla birleşimlerinin (aglomerasyon) arttığı ve ayrıca karbona ait tabakalı yapının oluştuğu görülmektedir.

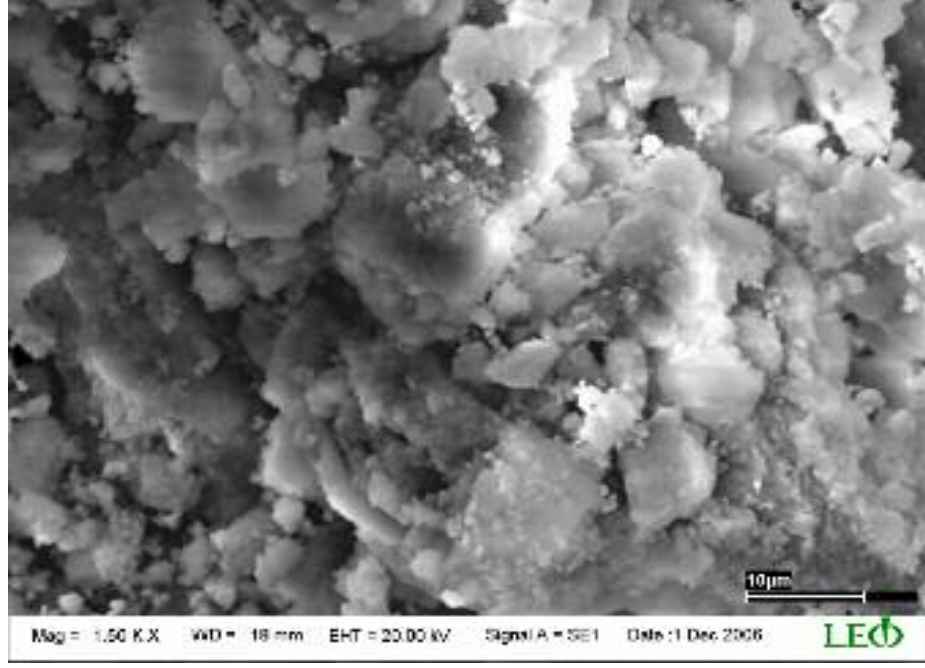


Şekil 4.11. TAC1 kompozitine ait SEM görüntüsü

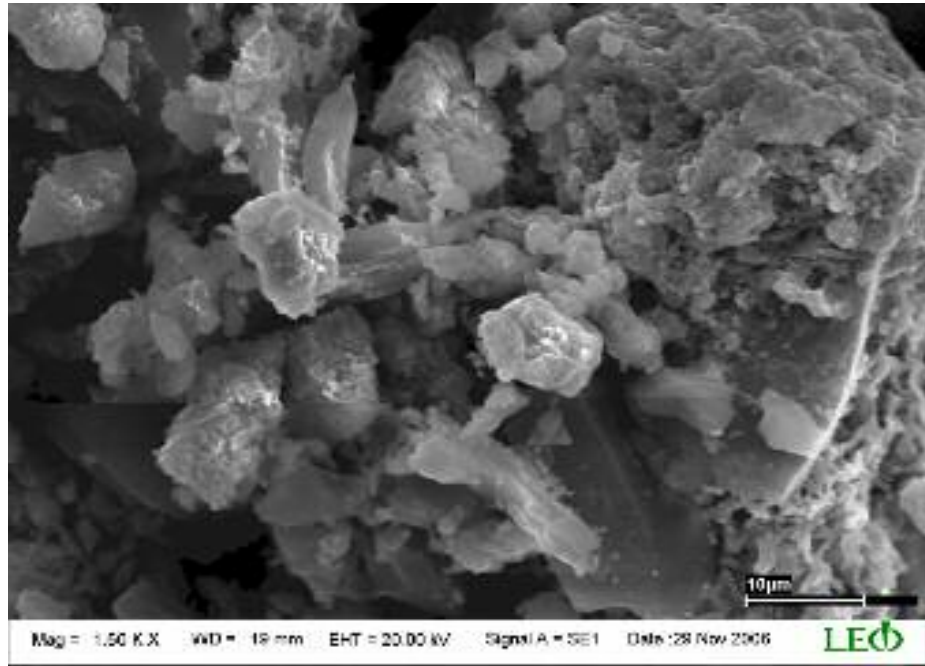


Şekil 4.12. TAC2 kompozitine ait SEM görüntüsü

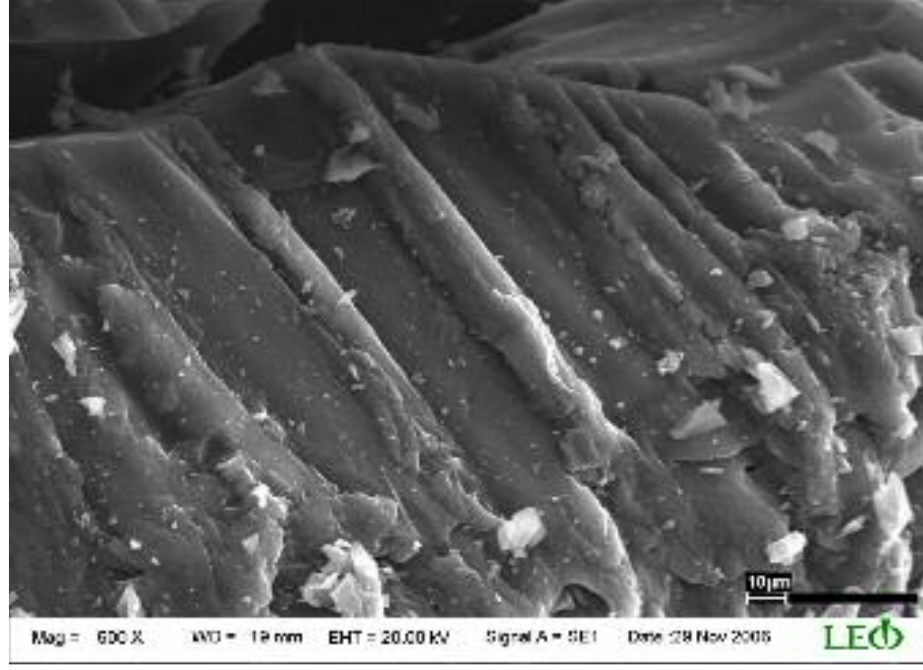
Şekil 4.13 ve 4.14’de sırayla gösterilen, 100°C’de ısıl işleme tabi tutulmuş $Al(OBu^n)_3$ ’ in hidroliz ürününün SEM fotoğrafında tanecikler arası birleşmenin yoğun olduğu, ALAC1 kompozitine ait SEM fotoğrafından ise ALAC1 kompozitin de tabakalı yapı oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.13. 100°C 'de ısıtılmış $\text{Al}(\text{OBu}^n)_3$ 'ün hidroliz ürününün SEM görüntüsü



Şekil 4.14. ALAC1 kompozitine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.15. (a) Aktif karbona ait SEM görüntüsü



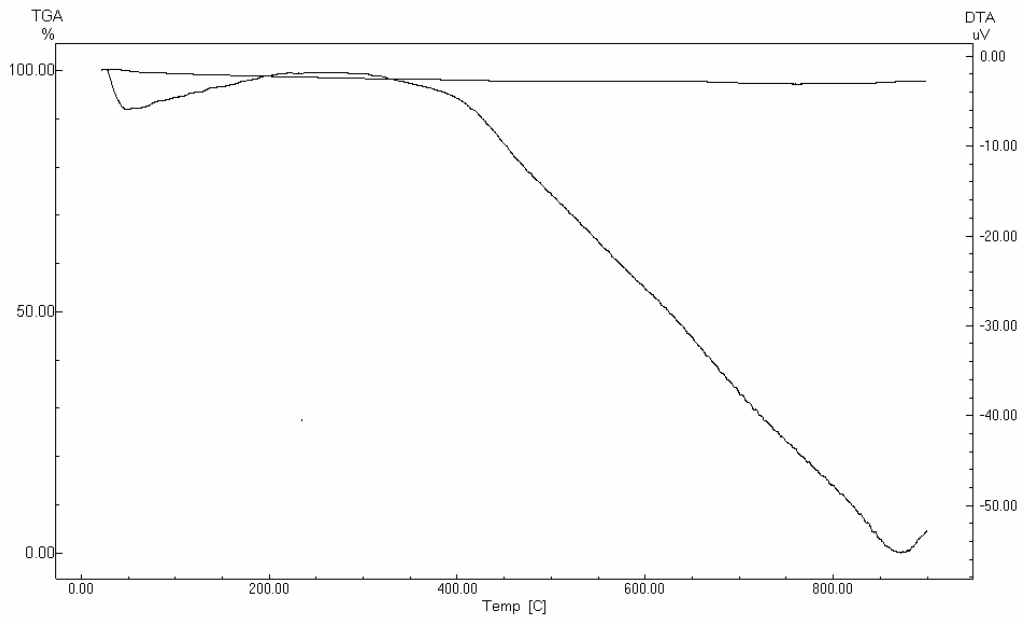
Şekil 4.15. (b) Aktif karbona ait SEM görüntüsü

SEM analiz sonuçlarından; $Ti(OBu^i)_4$ hidroliz ürününün genel olarak aglomere olmuş küresel yapıda olduğu, çam talaşından kimyasal aktivasyon ile sentezlenen aktif karbonun tabakalı bir yapıda ve kapiler boru şeklinde gözeneklere sahip olduğu (Şekil 4.15 a-b), kompozit materyallerin ise tabakalı fakat homojen dağılmamış bir yapıya sahip olduğu görülmektedir

4.1.5. Termal Analiz Sonuçları

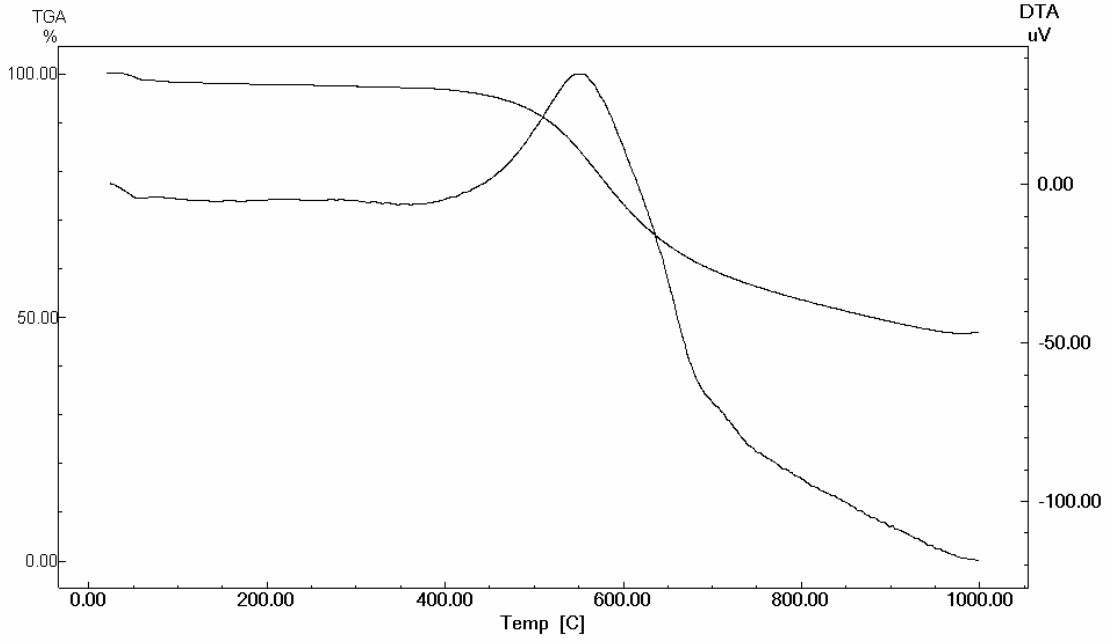
Termal analiz yöntemleri olan Termal Gravimetre, Diferansiyel Termal Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA, DTA ve DSC), pek çok materyalin çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Bu teknikler ile karbon içeren materyallerin analizleri, ısıl işlemlere karşı gösterdikleri özellikleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında daha ileri çalışmalara temel olacak faydalı bilgiler elde edilmektedir.

Bu çalışmada, termal analizler 20-1000°C sıcaklık aralığında, oksijen atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm adsorban maddelerin TGA/DTA eğrileri aşağıda Şekil 4.16–4.20’ de gösterilmiştir.



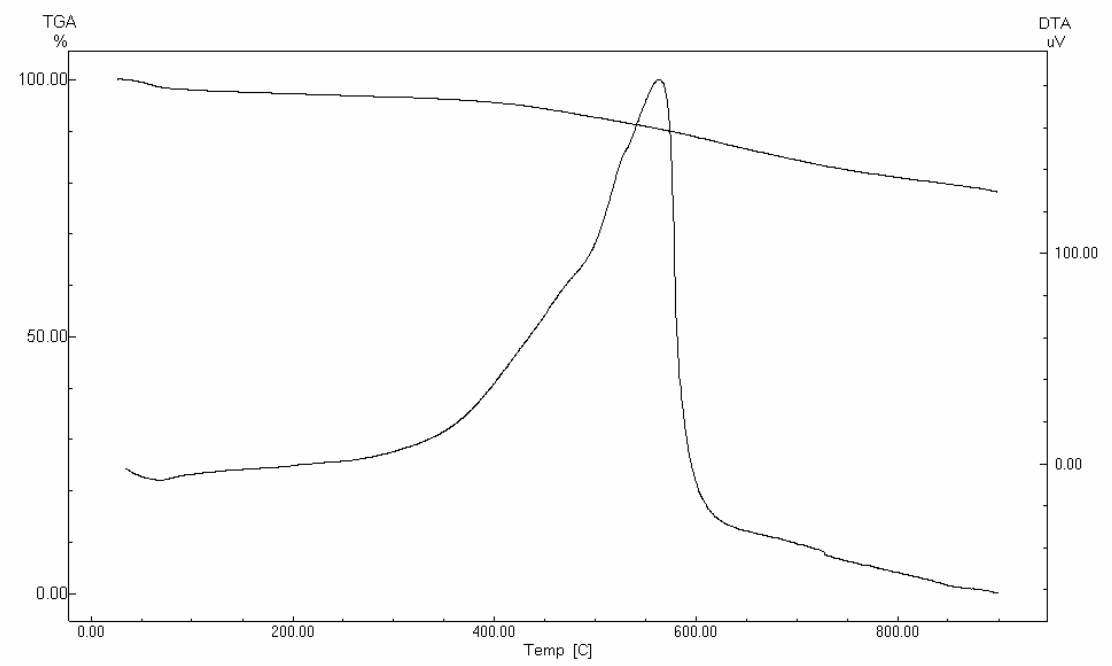
Şekil 4.16. 500°C’ de ısıl işleme tabi tutulmuş $Ti(OBu^n)_4$ ’in hidroliz ürününe ait DTA ve TGA eğrileri

Şekil 4.16’da görülen termogramda, 156-550°C aralığında %2,5’lik kütle kaybı söz konusudur. 100°C ile 500°C arasında gözlenen kütle kaybı, dehidrasyon ve organik grupların yanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 520°C’deki ise TiO_2 anataz-rutil faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır [196,199]. Kütle kaybına karşılık yaygın ve zayıf ekzotermik pik görülmektedir.



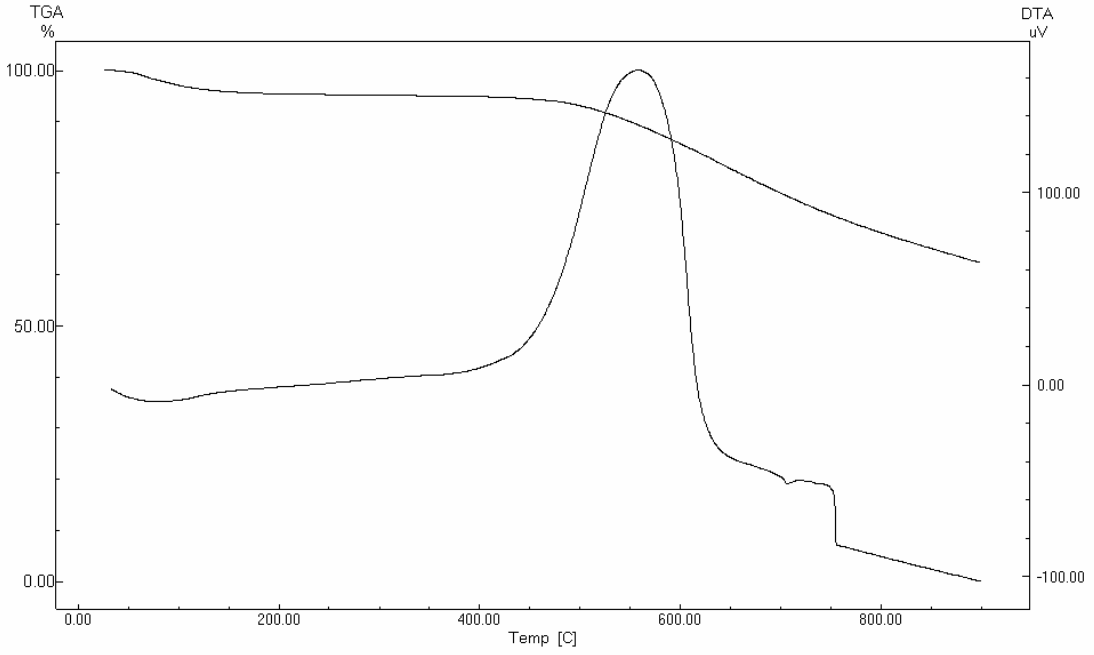
Şekil 4.17. TAC1 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri

Şekil 4.17'deki termogramda, TAC1 kompozitinin 495°C ile 598°C aralığında yaklaşık %50'lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Kütle kaybı ve buna karşılık gelen geniş eksotermik pik, hem TiO_2 'nin anatazdan rutile faz dönüşümünü hem de kompozit materyalinde yer alan karbon gruplarının yanması ve dehidrasyondan kaynaklanmaktadır.



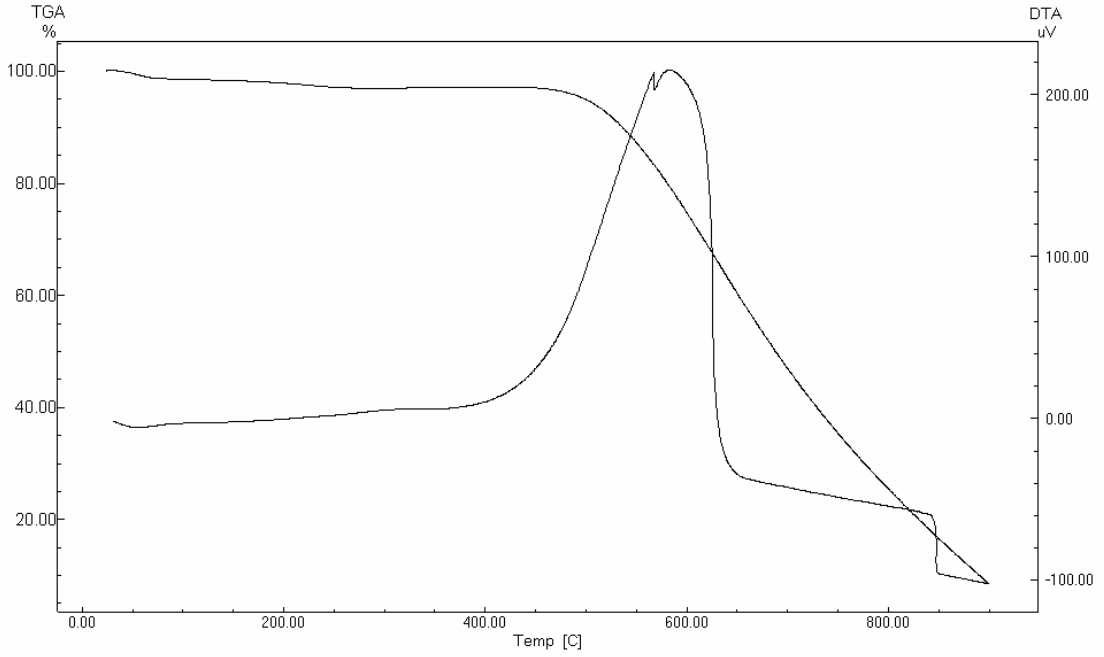
Şekil 4.18. TAC2 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri

Şekil 4.18’ de görülen termogramda, TAC2 kompozitinin 40 ile 315°C aralığında %22’lik bir kütle kaybına uğradığı gözlenmiştir. TAC1 kompozitinden farklı olarak, daha düşük bir kütle kaybı olması kompozitlerin sahip olduğu karbon içeriğinin farklı olması ile ilgilidir. Bu sonuçlar element analizi sonuçları ile de uyumlu olup, TAC1 kompozitinde %C miktarı 50,29 iken TAC2’deki 38,77’dir. TAC1 ve TAC2 kompozitlerine ait kütle kaybı sonuçları, kül içeriği sonuçları ile birbirini desteklemektedir.



Şekil 4.19. ALAC1 kompozitinin DTA ve TGA eğrileri

Şekil 4.19’da görülen termogramda ALAC1 kompozitinin ve 482 ile 606°C arasında %38’lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu pik, ALAC1 kompozitindeki karbonlu materyale ait organik bileşiklerin uzaklaştırılmasına karşılık gelmektedir. 780°C’de gözlenen pik kayması ise γ -Al₂O₃’ ün α -Al₂O₃’e dönüşümü ile ilişkilidir.



Şekil 4.20. Aktif karbona ait DTA ve TGA eğrileri

Şekil 4.20’de görülen aktif karbona ait termogramda, 527 ile 627°C aralığında %91’lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu sonuç, element analizi sonuçlarında görülen %C içeriği yüksek aktif karbonunun organik bileşenlerce zengin oluşunun bir sonucudur. Bu sıcaklık aralığında ortaya çıkan büyük eksotermik pik ise, uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Bu bileşenler düşük molekül ağırlıklı olup, yüzey alanının artmasına ve gözenek oluşumuna yol açmaktadır. Keskin eksotermik pik, $ZnCl_2$ ’ün yapıdaki selülozik bileşenleri parçalaması sonucu oluşan küçük grupların daha kolay uzaklaştırılmasındandır. Kül içeriğinin çok düşük olması ayrıca XRD ve element analizi sonuçları ile de uyumludur.

4.1.6. BET Analiz Sonuçları

Yüzey reaksiyonları ve adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri, kullanılan katı materyalin yüzey alanıdır. Aktif karbon, kil ve zeolit tipi adsorbanların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları, bunların son derece geniş yüzey alanına sahip olmalarıyla ilişkilidir.

Sentezlenen aktif karbon ve kompozit materyaller ile kompozit sentezinde kullanılan çıkış maddelerinin hidroliz ürünlerine ait BET ve DFT analiz sonuçları Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Adsorban maddelere ait BET analizi ve DFT sonuçları

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	$S^a_{DIŞ}$ (m^2/g)	$S_{MİK}$ (m^2/g)	V_{top} (cm^3/g)	$V_{MİKRO}$ (cm^3/g)	V_{MEZO} (cm^3/g)	d_p^b (nm)
Hid. Ti	464.548	496.914	-	0,255676	-	0.255676	2.202
TAC1	591.633	214.099	377.534	0.347567	0,160650	0.147738	2.350
TAC2	649.841	248.779	401.062	0,371270	0,130372	0.240898	2.285
Hid. Al	245.152	253.178	-	0,24931	-	0.24931	4.922
ALAC1	649.468	347.111	302.357	0.371618	0.162638	0.20898	2.289
Aktif Karbon	1321.964	851.938	470.027	0.712405	0.248470	0.463935	2.156

$$^a S_{DIŞ} = S_{MEZO}$$

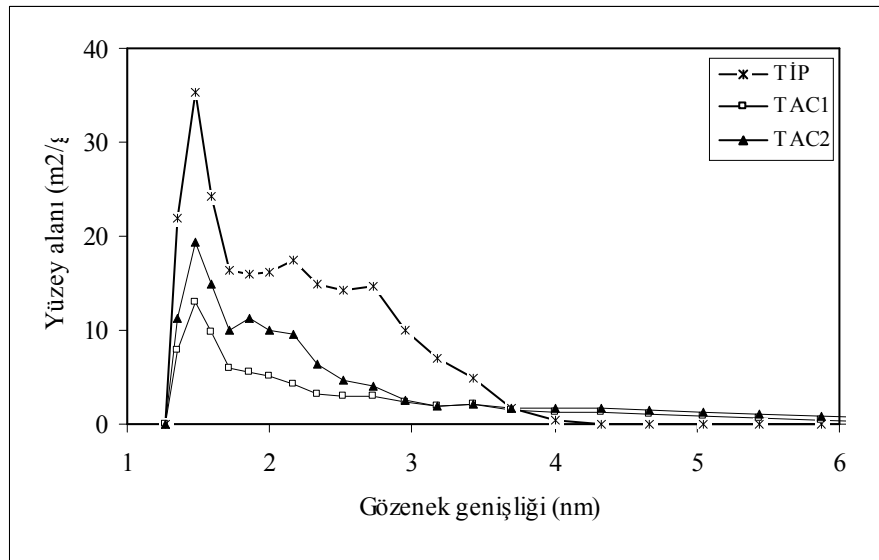
$$^b d_p^b = 4V/A \text{ (BET)}$$

Tablo 4.3 incelendiğinde, TAC1 ve TAC2 kompozit materyallerinin yüzey alanlarının saf hidroliz ürününe kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu, kompozit yapısındaki karbonlu yapıdan kaynaklanmaktadır. Yüksek karbon içeriği, yüksek yüzey alanına neden olmaktadır [199]. Saf hidroliz ürünü sadece mezogözenek, kompozit materyaller ise hem mikro- hem de mezo- gözenek yüzey alanına sahiptir. Kompozit yapısındaki mikrogözenek oluşumu, piroliz işlemi sırasında saf ürünün gözeneklerinde yer alan küçük grupların uzaklaştırılması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Kompozit adsorbanların yüzey alanları karşılaştırıldığında, TAC2 kompozitinin yüzey alanı ile ALAC1 kompozitinininki hemen hemen aynı büyüklükte olup, TAC1 kompozitinden ise yüksek olduğu görülmektedir. ALAC1 ile TAC2 yüzey alanlarının yaklaşık olarak eşit olması, sol-jel çıkış maddelerindeki alkoksit gruplarının aynı karbon sayısına sahip olmasından kaynaklanabilir. Kompozit materyallerdeki mikro- ve mezo-gözenek dağılımı bu sonucu desteklemektedir. TAC2 kompozitinin yüzey alanının TAC1'e kıyasla daha büyük olması ise, TAC2 yapısındaki mikrogözenek dağılımının daha yüksek olmasına bağlanabilir. Ayrıca, kompozit materyallerin yüzey alanının literatürde yer alan Ti/C kompozitlerine kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir [199–201].

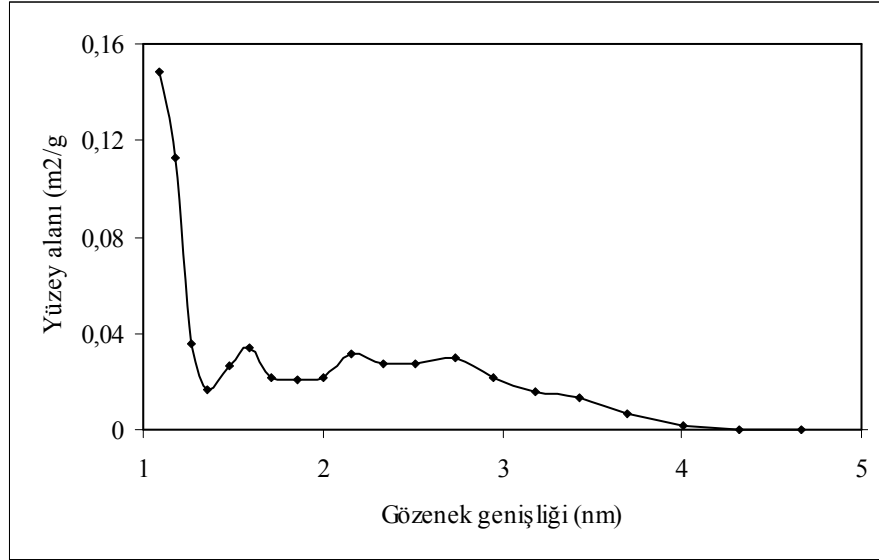
Aktif karbonun yüzey alanı, sentezlenen maddeler arasında en yüksek değere sahiptir. Aktif karbon sentezinde $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon işleminin, $500^\circ C$ 'de iyi bir mikro- ve mezo- gözenek oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [202]. Çam talaşı yapısındaki lignin ve hemiselüloz gibi fenolik yapılar $ZnCl_2$ ile yüksek sıcaklıkta kolaylıkla parçalanarak mikro- ve mezo- gözenekleri oluşturmaktadır.

Şekil 4.21 ve 4.22'de görüldüğü gibi, aktif karbonun tüm yüzey alanı içinde mikrogözenek dağılımı kompozit materyallere kıyasla daha düşüktür. Aktif karbon sentezinde, yüksek sıcaklıklardaki impregrant etkisinin yanı sıra gözenek duvarlarının yıkımı ile mikrogözeneklilik azalmakta ve küçük çaplı mezogözenekler oluşmaktadır [203].



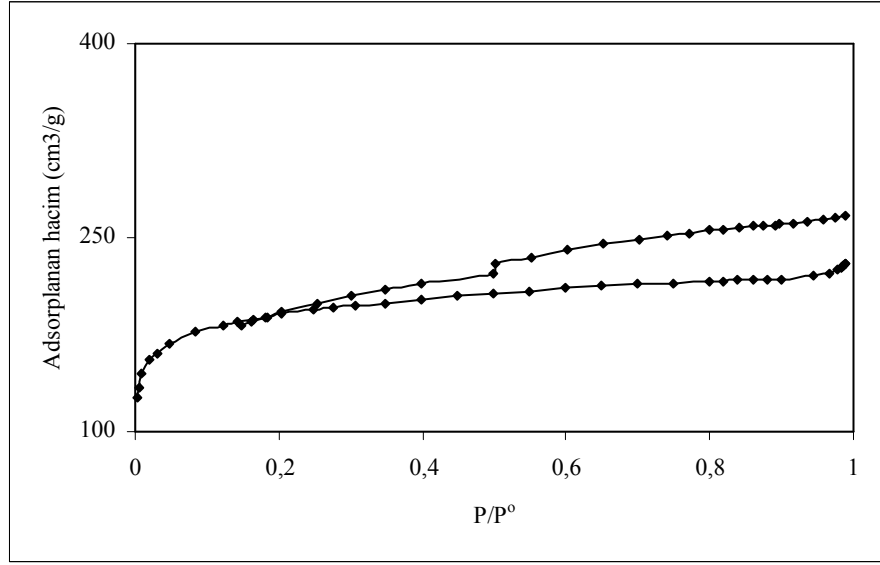
Şekil 4.21. TAC1 ve TAC2 kompozitlerinin gözenek boyut dağılımı

Şekil 4.21’de TAC1 ve TAC2 kompoziti ile bu kompozitin oluşumunda kullanılan sol-jel ürününün gözenek dağılım grafikleri görülmektedir. Kompozit içerisinde karbon içeriği arttıkça gözenek boyut dağılımı saf ürüne kıyasla daha homojen bir dağılım göstermiştir.



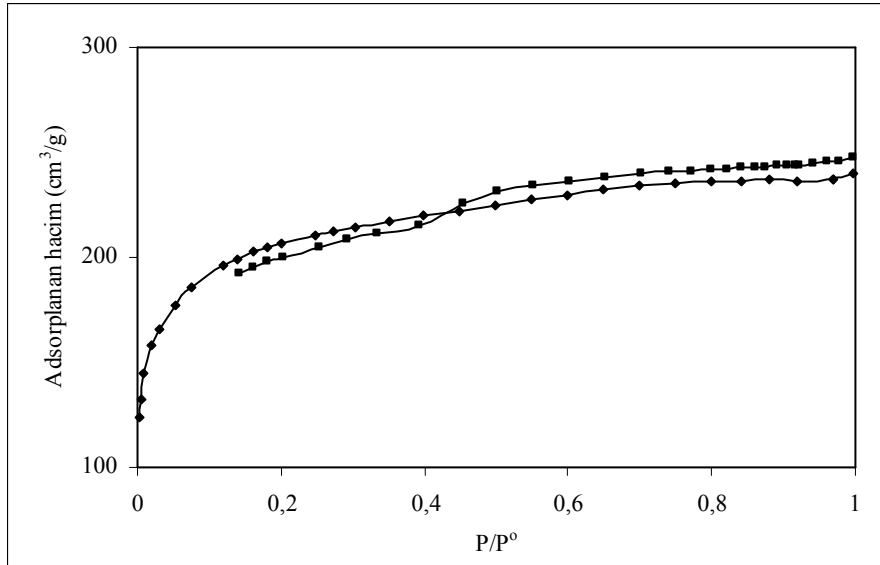
Şekil 4.22. Aktif karbon ait gözenek boyut dağılımı

Adsorpsiyon izotermi; adsorbanın yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısı hakkında bilgi vermesinin yanı sıra, adsorbanın yüzey kimyasal özellikleri ile adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması açısından temel bilgiler de vermektedir. Gaz fazından ve çözeltilerden adsorpsiyon için önerilen adsorpsiyon izoterm tiplerinden Bölüm 2’de detaylı olarak bahsedilmiştir. Adsorpsiyon izoterm şekli, adsorbanın kimyasal yapısı yanı sıra, esas olarak gözenek yapısına ve izoterm verilerinin elde edildiği P/P^0 aralığında kullanılan denklemin geçerliliğine bağlı olarak değişebilmektedir. Aktif karbon ve kompozit materyallere ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.23-4.26’da gösterilmiştir.



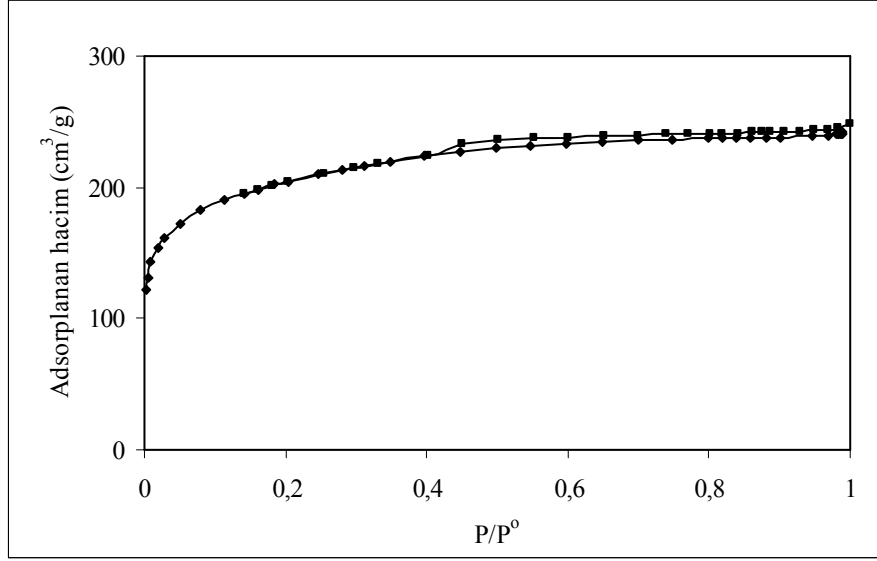
Şekil 4.23. TAC1 kompozitine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'den, TAC1 ve TAC2' ye ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin Tip I olup, TAC1 izotermine L tipine TAC2' nin ise H tipine uyduğu görülmektedir.



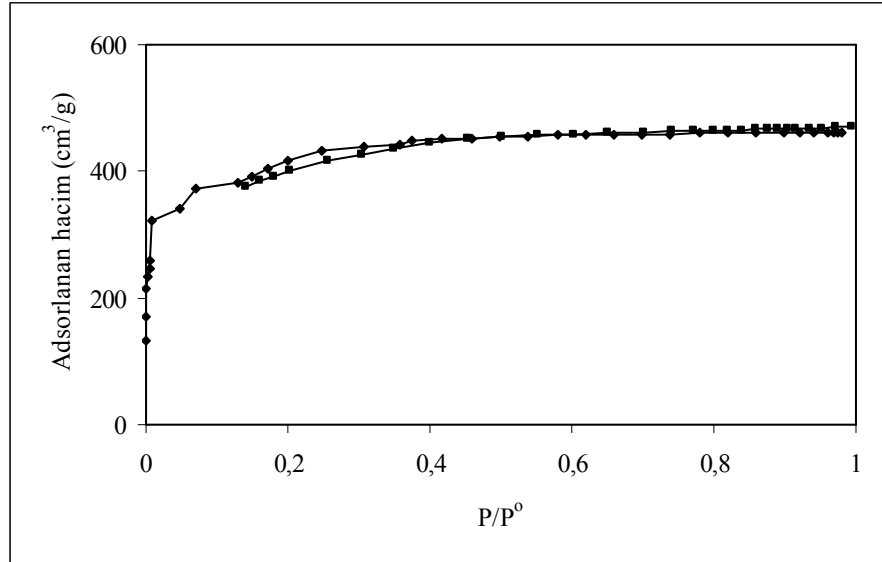
Şekil 4.24. TAC2 kompozitine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tip I izotermi, mikrogözenekli katılarda tek tabakalı adsorpsiyon sistemleri için kullanılmaktadır. Kompozitlere ait BET ve BJH yöntemleri ile elde edilen ortalama gözenek çapı sonuçları da bu izoterm tipine uyumludur. H tipi izotermeler ise düşük derişim aralığında basamaklı yapıdadır. TAC2 kompoziti üzerinde çözültiden boya adsorpsiyonu izotermeleri de bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.25. ALAC1 kompozitine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.25'de ALAC1 kompozitinin izoterm eğrisi görülmektedir. ALAC1, izoterm sınıflandırmasında Tip I izotermi ve L alt tipine uymaktadır. Ortalama gözenek çapı değeri de bu sonuçla uyumludur. ALAC1 kompozitine ait yüzey özelliklerinden belirlenen adsorpsiyonun, tek tabakalı ve kimyasal olarak gerçekleşmesi gerektiği sonucu ile Tip I izotermine uyumluluğu birbirini desteklemektedir.



Şekil 4.26. Aktif karbona ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.26'da görülen aktif karbon N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi, ALAC1 ve TAC2 kompozitlerine benzer şekilde Tip I, H alt tipi izoterm uymaktadır. Ortalama gözenek çaplarının, TAC1 ile birbirlerine yakın değerinde olması izoterm tiplerinin aynı olmasını açıklamaktadır.

4.1.7. BOEHM Titrasyonu Sonuçları

Karbonlu materyallerin, oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları Boehm titrasyonu metodu ile belirlenir [204]. Bu metotta, çeşitli kuvvetteki yüzey fonksiyonel gruplarını birbirinden ayırmak için farklı kuvvette bazlar kullanılmaktadır [205]. Genellikle karbon yüzeyindeki karboksil gruplarının NaHCO_3 ' ın ($\text{pK}_{\text{NaHCO}_3}=6.37$) ile karboksil ve laktonların Na_2CO_3 ($\text{pK}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}: 10,25$) ile bir arada bulunan karboksil, lakton ve fenolik grupların ise NaOH ($\text{pK}_{\text{NaOH}}: 15,74$) ile titre edilmesi gerektiği kabul edilmektedir.

Sentezlen aktif karbon ve kompozit materyallerin Boehm titrasyonu sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Kompozit materyaller ve aktif karbonun Boehm titrasyonu sonuçları

Örnek	Karboksilik (meşg/g)	Laktonik (meşg/g)	Fenolik (meşg/g)	pH_{IEP}
TAC1	7,778	1,188	0,896	5,25
TAC2	2,086	0,199	0,525	3,80
ALAC1	4,037	0,297	0,645	8,88
Aktif karbon	7,339	1,587	0,694	3,85

Analiz sonuçları, aktif karbonun fonksiyonel gruplar açısından zengin olduğunu göstermektedir. Lignoselülozik yapıda olan çıkış maddesinin, Lewis asidi özelliğindeki ZnCl_2 ile etkileşimi sonucu fonksiyonel grupların oluşması beklenen bir sonuçtur.

Kompozit materyallerdeki fonksiyonel grupların aktif karbona kıyasla daha düşük çıkması, fonksiyonel grupların alkoksit hidroliz ürünleri ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu, kompozit oluşumunu göstermektedir. Yüzey alanlarının da aktif karbona kıyasla düşük olması, söz konusu oluşumun gözenek içerisinde de gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2. Adsorpsiyon Parametre Çalışmaları

Sentezlenmiş olan aktif karbon ve kompozit materyallerin adsorpsiyon oranı üzerine; adsorban miktarının, adsorbat derişiminin, karıştırma süresinin, karıştırma hızının, pH'nin ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Parametre incelemelerinde, her seferinde bir parametre değişken alınıp diğerleri sabit tutulmuştur. Sıcaklığın değişken olarak seçildiği deneyler hariç diğer optimizasyon deneyleri oda sıcaklığında ($25\pm 2^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

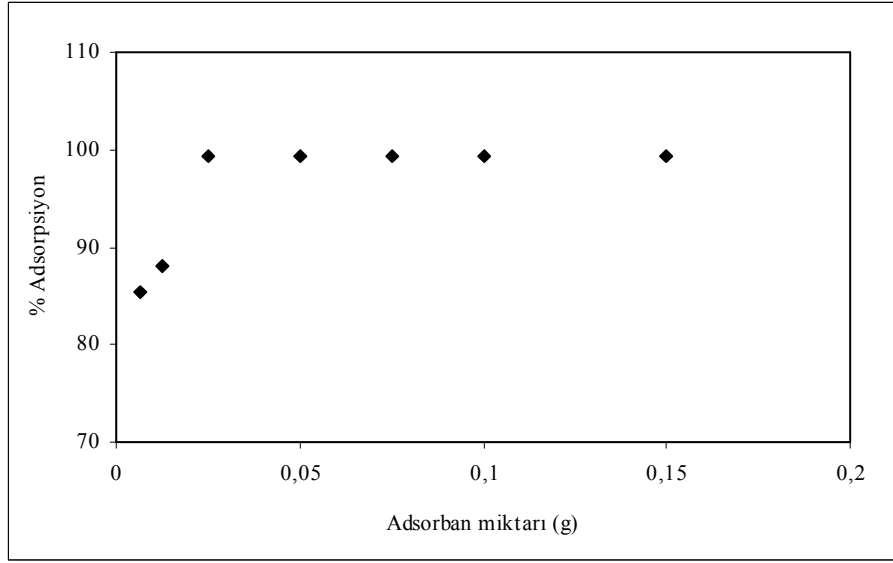
4.2.1. TAC1 Kompozitine Ait Adsorpsiyon Sonuçları

4.2.1.1. Adsorban Miktarının Belirlenmesi

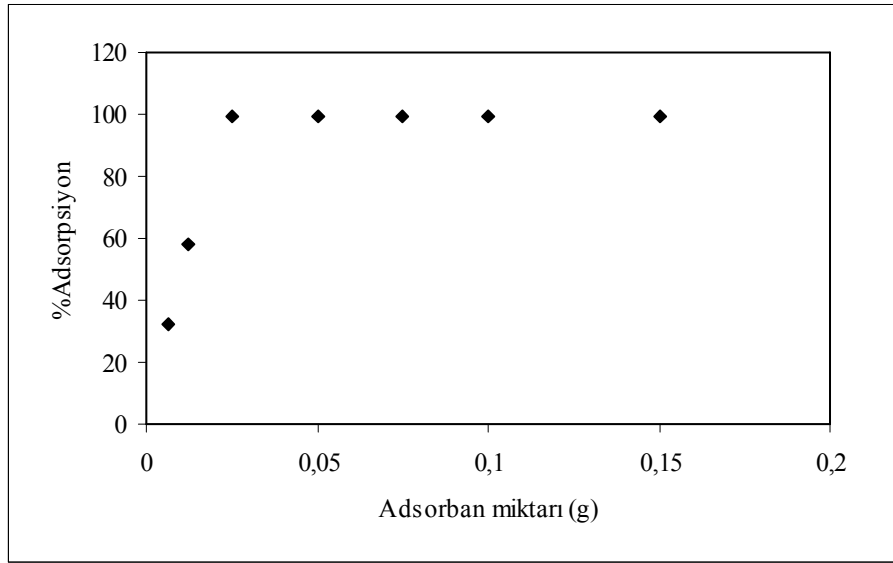
Adsorbanın miktarının adsorpsiyon oranı üzerine etkisi incelenerek en uygun adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla, yedi farklı adsorban madde miktarında (0,0063; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 g) boyarmadde adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, boyarmadde çözelti hacmi 15 mL, derişimleri ise Metilen mavisi için 50 mg/L, Remazol mavisi ve Oranj II için 150 mg/L olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon temas süresi 30 dakika ve karıştırma hızı 500 devir/dk olup tüm denemeler, polistiren kapaklı kaplarda her bir boyarmadde için çözelti doğal pH'si ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

Adsorban miktarının artmasıyla, teorik olarak adsorpsiyonun artması beklenmektedir. Bu, adsorban miktarı ile yüzey alanının yani adsorbatın ulaşabileceği aktif merkez sayısının artmasıyla ilişkilidir [206,207].

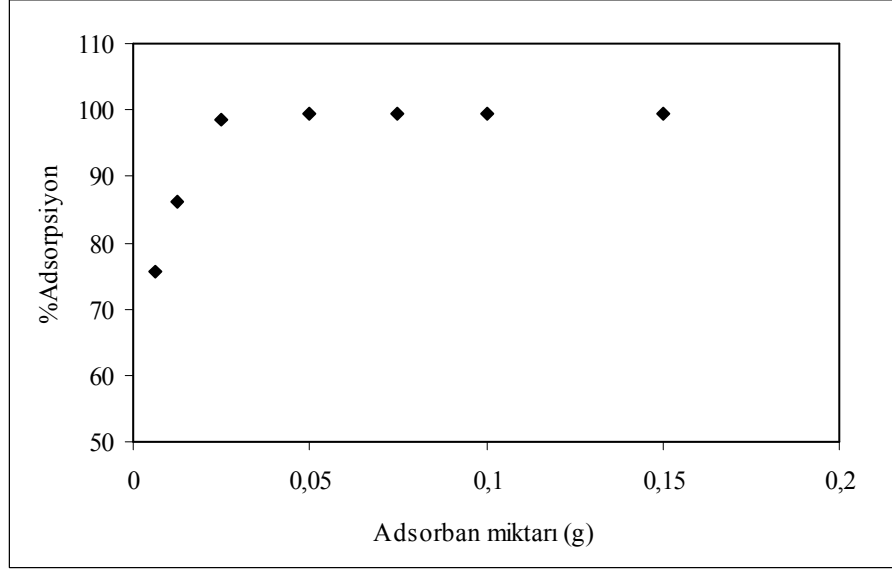
TAC1 kompoziti için adsorban miktarı ile adsorplanan madde miktarının değişimi, her üç boya için Şekil 4.27–4.29'da görülmektedir. Adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon artmakta ve bir platoya ulaşılmaktadır. Platoya ulaşılan noktadaki adsorban miktarı, optimum olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.27. TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi



Şekil 4.28. TAC1/Oranj II adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi



Şekil 4.29. TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi

Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde TAC1 adsorban miktarının Metilen mavisi, ve Remazol mavisi boyları için 0,025 g, Oranj II için ise 0,05 g olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

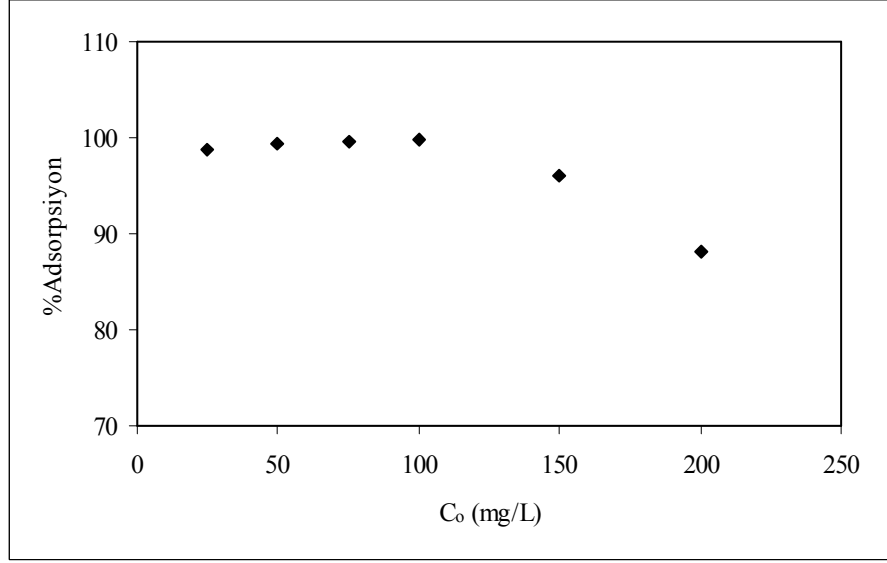
TAC2 ile ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon içinde, adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesinde benzer değişimler gözlenmemiştir.

4.2.1.2. Adsorbat Derişiminin Etkisi

Adsorbat başlangıç derişimi, çözelti-katı fazı arasında bir gradient oluşturarak boyanın adsorpsiyona karşı gösterdiği direnci engelleyen önemli bir yürütücü kuvvettir [208,209]. Adsorpsiyon, adsorbat derişimine bağlıdır.

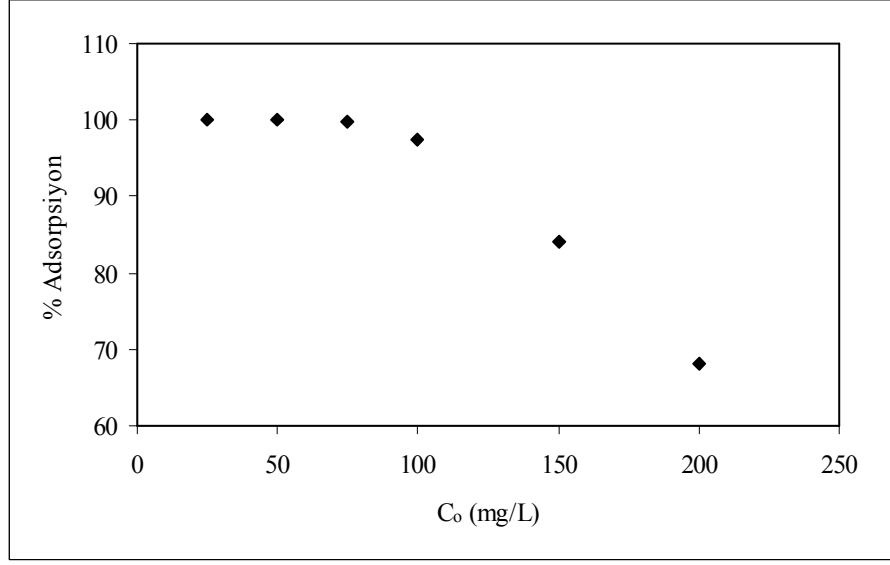
Adsorbat derişiminin adsorpsiyon oranı üzerine etkisini belirlemek amacıyla 25, 50, 100, 150 ve 200 mg/L derişimdeki 15 mL hacmindeki boya çözeltileri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri; her bir boyarmadde için daha önce tespit edilen adsorban miktarında gerçekleştirilmiş olup, diğer parametreler sabit tulmuştur.

Her üç boyarmadde için de, TAC1 yüzeyinde artan adsorbat derişimine karşı adsorpsiyon oranındaki değişim Şekil 4.30–4.32’de görülmektedir.

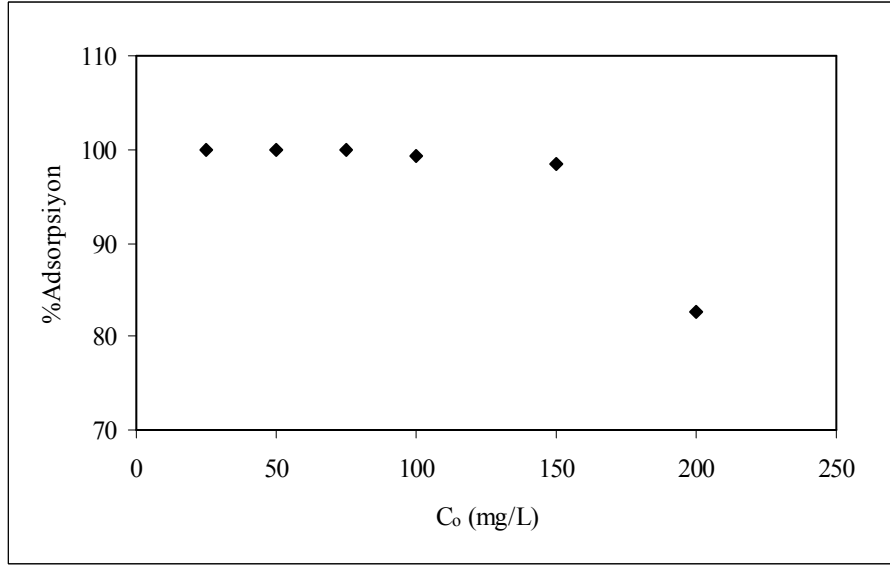


Şekil 4.30. Metilen mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi

Üç boyarmadde içinde, adsorbat başlangıç derişimi 100 mg/L'e kadar çıkarıldığında adsorpsiyonun %100 olduğu, bu derişimden sonra ise; Metilen mavisi ve Oranj II için % 0,6, Remazol mavisi için ise % 0,5 oranında bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesinde gözlenen önce değişmezlik ve sonrasında hafif bir azalmaya karşın, birim adsorbant yüzeyinde adsorplanan madde miktarı sürekli bir artış göstermektedir. Adsorbat derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesindeki bu küçük azalma, var olan temas süresi içinde adsorpsiyonun yavaşlaması, ulaşılabilir aktif merkez sayısının azalması ve adsorbantın doygunluk noktasına yaklaşmasından ileri gelmektedir [208].



Şekil 4.31. Oranj II'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi



Şekil 4.32. Remazol mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine adsorbat derişimi etkisi

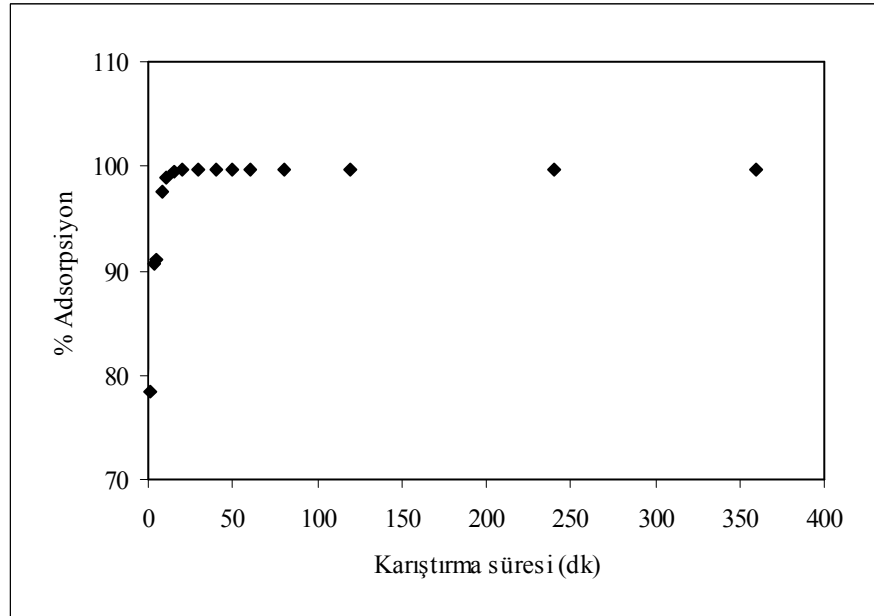
Bu verilerin değerlendirilmesi sonucunda, her üç boyarmadde için diğer adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesinde başlangıç derişimi 100 ppm olarak seçilmiştir. Bu derişimde TAC1 kompozit adsorbantın adsorpsiyon kapasitesi, Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi için sırayla 59,82 mg/g, 60,00 mg/g ve 59,82 mg/g olarak belirlenmiştir.

TAC2, ALAC1 kompozitleri ile aktif karbon için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.2.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenirken, tüm adsorban-adsorbat sistemleri için tespit edilen optimum adsorban miktarı ve adsorbat derişimi sabit alınıp, farklı zamanlarda adsorplanan madde miktarı ve adsorpsiyon oranları belirlenmiştir.

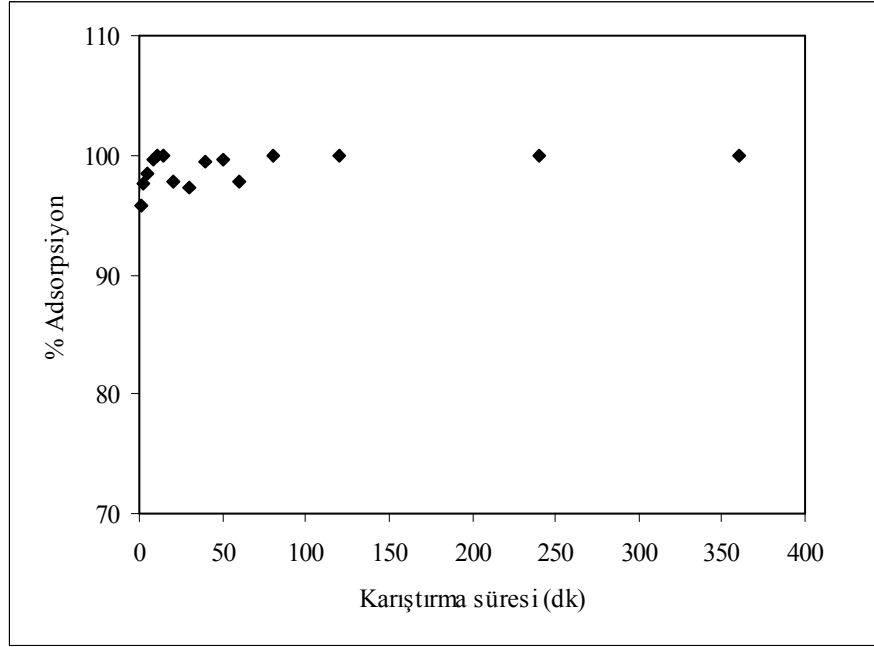
Şekil 4.33–4.36’de görülen logaritmik eğriler, zamana karşı adsorplanan boyarmadde yüzdesi grafiğe geçirilerek elde edilmiştir. Bir plato ile sonlanan bu eğrilerde, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan karıştırma süresi, daha sonra yapılan adsorpsiyon denemelerinde adsorpsiyon karıştırma süresi olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.33. Metilen mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

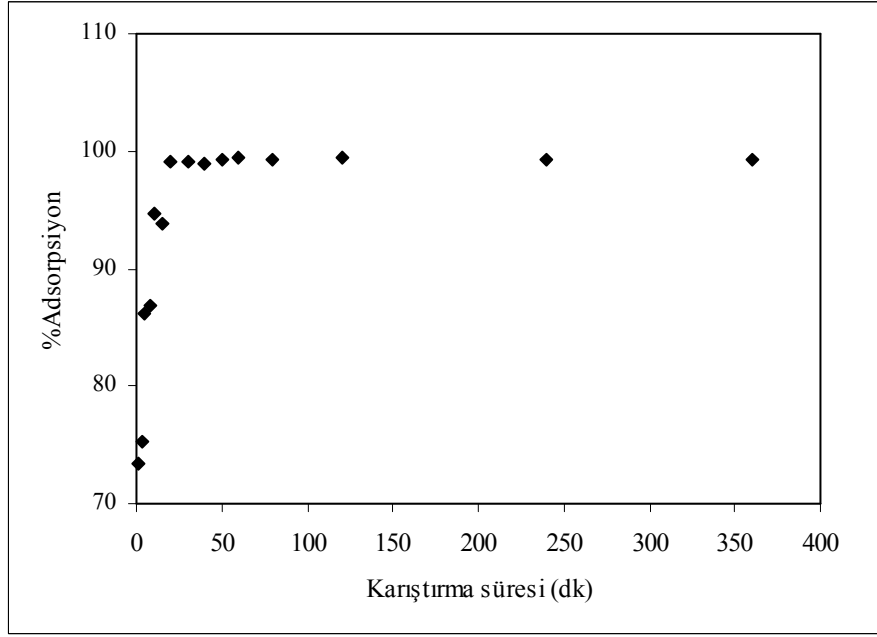
TAC1 yüzeyinde Metilen mavisi boyasının (%91) büyük bir kısmının ilk 15 dakika içinde hızlı bir şekilde adsorplandığı, adsorpsiyonun ise 30 dakikadan sonra

dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon, çözelti ile katı faz arasındaki derişim gradientinin sonucudur. Karıştırma süresi ile paralel olarak adsorpsiyonun azalması artan çözelti ortamındaki boya moleküllerinin aglomerasyonu, adsorban yüzeyindeki çok daha yüksek enerjili aktif merkezlere boya moleküllerinin difüzyonunu imkânsız hale getirmektedir. Dengeye ulaşılmış olan bu noktadan sonra adsorpsiyon oranında herhangi bir değişim gözlenmediği için, en uygun karıştırma süresi olarak 30 dakika kabul edilmiştir. Şekil 4.34’de TAC1 kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonunun zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 4.34. Oranj II’ nin TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

Şekil 4.36’da ise TAC1 yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi görülmektedir. Her iki boya için de dengeye ulaşma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.35. Remazol mavisi'nin TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

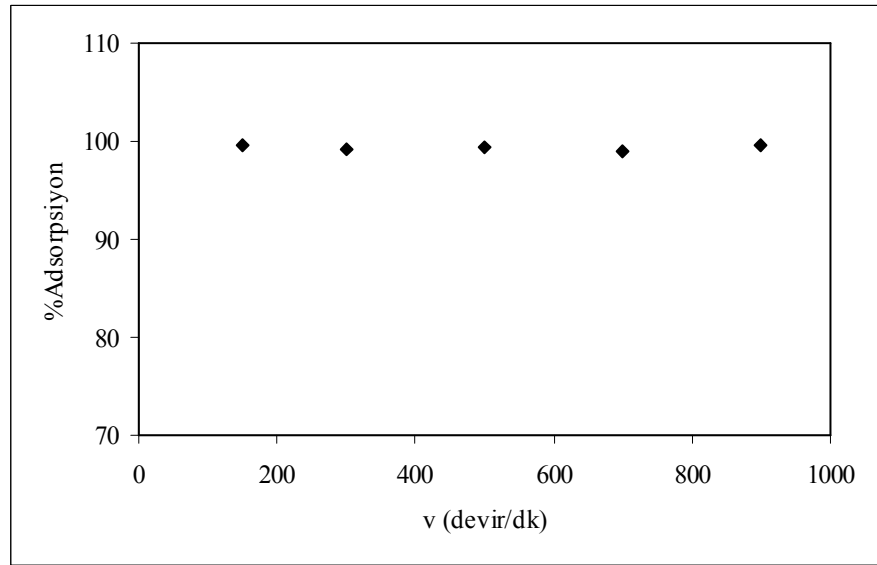
Her üç boya için de karıştırma süresi adsorpsiyon eğrileri; basit, düz ve doygunluğa doğru basamaklı olarak artış göstermektedir. Adsorpsiyon eğrilerindeki bu özellikler, boyarmaddenin adsorbant yüzeyinde tek tabakalı olarak kaplanmış olduğunu göstermektedir [209].

ALAC1, TAC2 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine parametre çalışmaları yapılmış ve paralel sonuçlar elde edilmiştir. Tüm kompozitlere ait her bir boya için tespit edilen optimum parametreler Tablo 4.5–4.7'de sunulmuştur.

4.2.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi

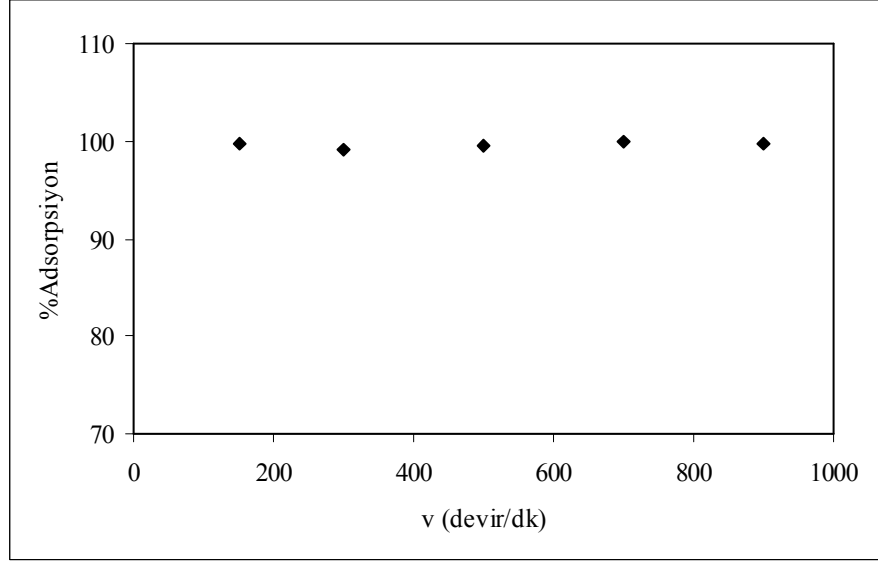
Magnetik karıştırma hızının adsorpsiyon üzerine etkisi, önceden belirlenen adsorban miktarı, adsorbat derişimi ve karıştırma hızı parametreleri sabit tutularak 150; 300; 500; 700; 900 devir/dk karıştırma hızlarında belirlenmiştir.

Karıştırma hızına bağı olarak adsorpsiyon yüzdesindeki değişim Şekil 4.36 – 4.38’de gösterilmiştir.

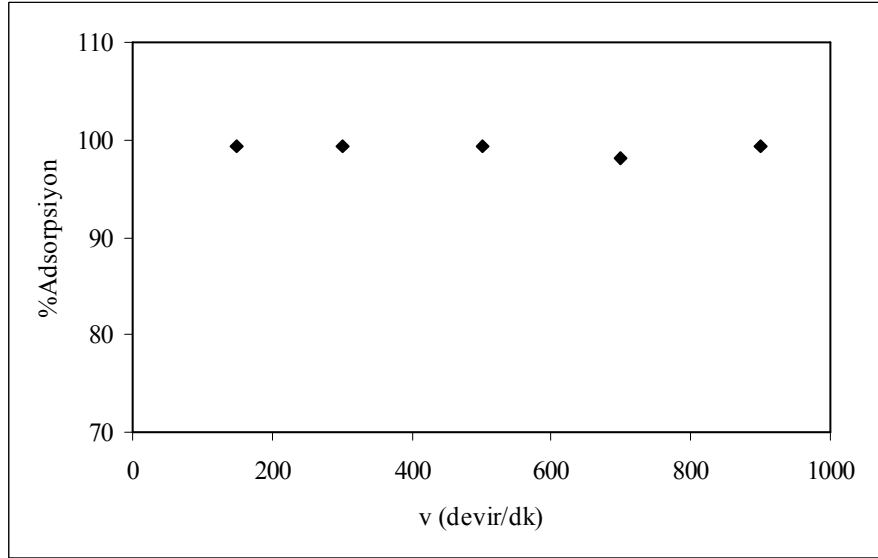


Şekil 4.36. TAC1 kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi

Yüksek karıştırma hızı, adsorban-adsorbat süspansiyon sisteminde bir türbülans oluşumuna neden olarak, adsorban partikülleri yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın bozulmasına veya kalınlığının azalmasına neden olabileceği belirtilmektedir [210].



Şekil 4.37. TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 4.38. TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi

Ancak, TAC1 ve diğer adsorban yüzeylerindeki boyarmadde adsorpsiyonunda, her bir boyarmadde için belirlenen adsorpsiyon süresi içinde, karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi olmadığı gözlenmiştir.

4.2.1.5. Çözelti pH Etkisi

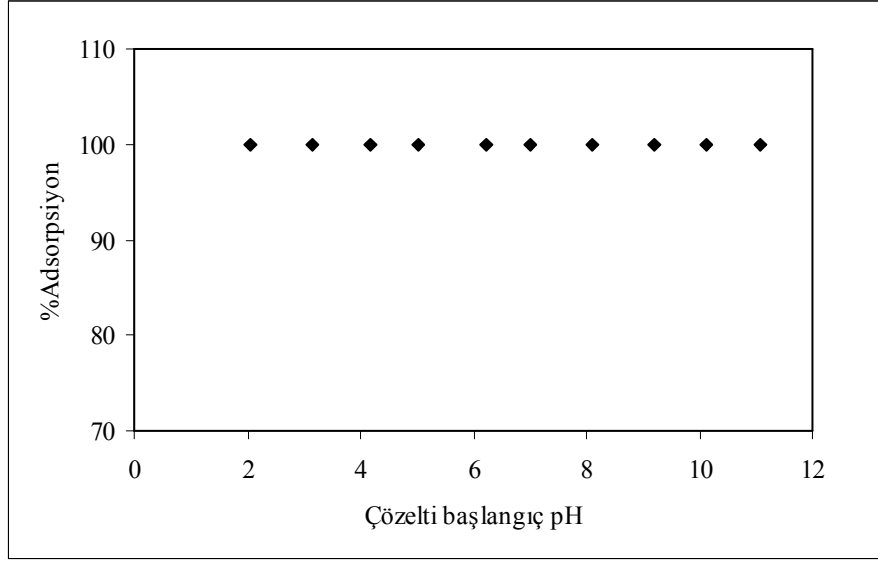
Çözelti pH'si, adsorpsiyon sisteminde özellikle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözelti pH'sindeki değişim, adsorbat moleküllerinin yapısal olarak değişmesine neden olabilir. Boya moleküllerinin iyonizasyonu ile değişen elektrostatik yüklerin büyüklüğü, çözelti pH'si ile kontrol edilebilir [210].

Sulu çözültide asidik boyalardaki sülfonat gruplarına (D-SO₃Na) bağlı katyonun ayrılarak anyonik boya iyonlarına, bazik boyalardaki Cl⁻ gibi gruplar ayrılarak katyonik boya iyonlarına dönüşürler ve bu boya iyonları aglomere olma eğilimindedir [211]. Birleşmeden dolayı, boya adsorpsiyonu mezogözeneklerde meydana gelmektedir. Adsorban yapısındaki mezogözeneklerin varlığı, adsorpsiyon hızının artmasına neden olmaktadır [206].

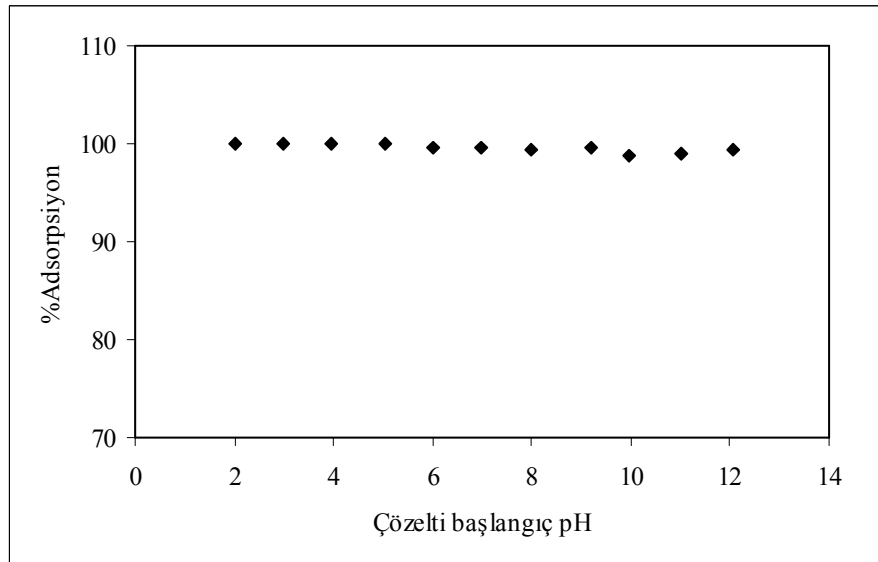
Gerçekte, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimleri sağlayan elektrostatik etkileşimler ve dispersiyon kuvvetleri olmak üzere iki paralel mekanizma vardır. Elektrostatik etkileşimler, adsorban yüzeyindeki pozitif veya negatif yüklü aktif merkezler ile çözültideki iyonlarına ayrılan boya molekülleri arasında birleşmeyi sağlar. Dispersiyon kuvvetleri ise, Lewis bazı merkezlerdeki delokalize π -elektronları ile boya moleküllerinin serbest elektronları arasındaki etkileşimlerden meydana gelmektedir [212]. İlave olarak pH etkisi; yüzey hidrosilasyonu, asit-baz ayrışması ve yüzey kompleks oluşumu ile de açıklanabilir [213].

TAC1, ALAC1, TAC2 ve aktif karbon yüzeyinde gerçekleşen boyarmadde adsorpsiyonunda, pH'nin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla geniş bir pH aralığı (2–12) seçilmiştir. pH değişim aralığının asidik ve bazik bölgeleri içermesi adsorbanın yüzey özellikleri ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkinin belirlenmesi açısından önemlidir. Bu parametre, daha önceden tespit edilen optimum koşullarda belirlenmiştir.

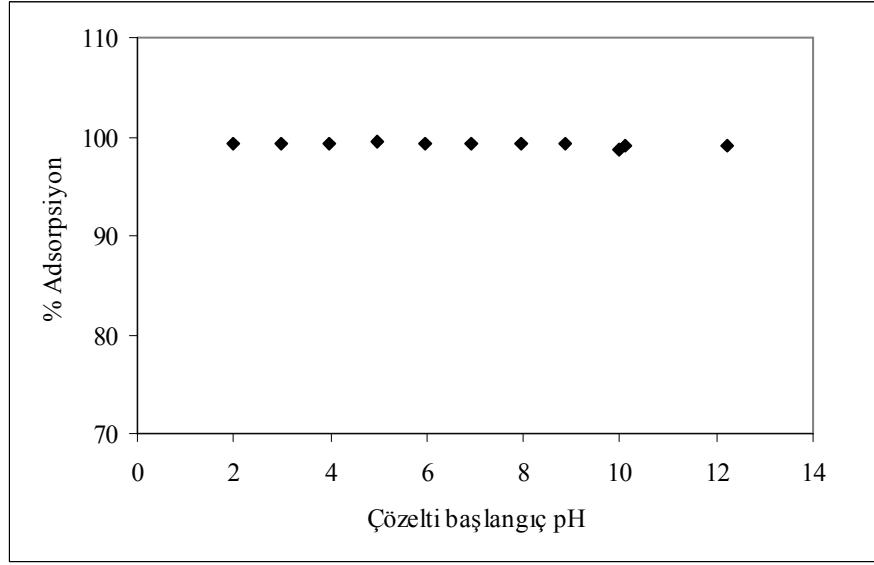
TAC1 kompoziti yüzeyinde boyarmadde adsorpsiyonunda, pH ile adsorpsiyon yüzdesindeki değişim grafikleri Şekil 4.39–4.42’de gösterilmiştir.



Şekil 4.39. TAC1kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi



Şekil 4.40. TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine pH etkisi



Şekil 4.41. TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

Sentezlenen kompozit materyaller ile aktif karbonun, üç farklı boya grubundan olan (asidik, azo ve reaktif) boyarmaddeler için, adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH'sinden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Literatürde adsorban olarak kullanılan karbonlu materyaller, killer veya zeolitlerin kullanıldığı çalışmalarda pH artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı veya azaldığı çalışmalar yer almaktadır [214–216].

Adsorban yüzey yükleri ile pH değişimi arasındaki ilişki, adsorbanların zeta potansiyelleri üzerinde yapılan çalışmalar ile ayrıca açıklanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametrelerinin belirlendiği çalışmalarda çözelti doğal pH'sinde çalışılmaya karar verilmiştir. TAC1/metilen mavisi sistemi doğal pH'si 4.18, Oranj II için 6,01 ve Remazol mavisi için 4.95'dir.

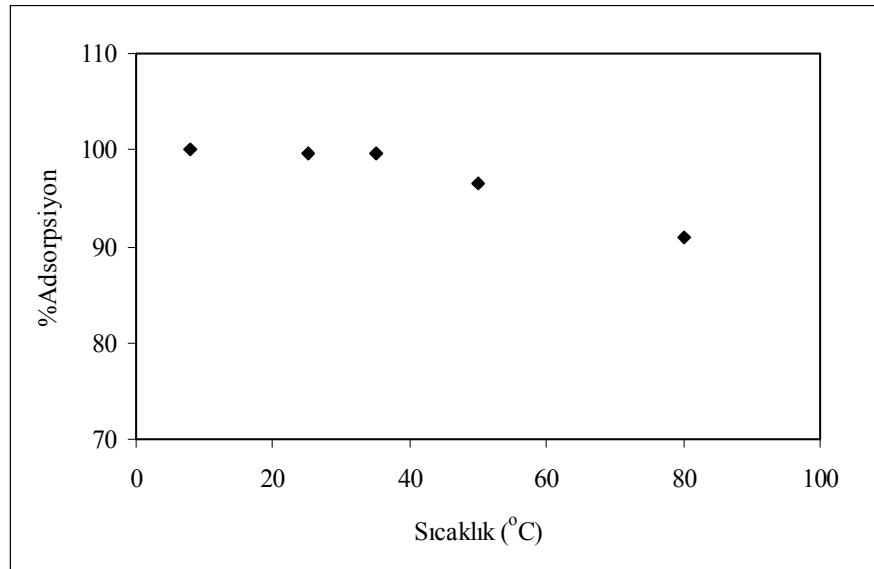
4.1.2.6. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon olayında genellikle iki önemli sonucun gözlenmesine neden olmaktadır. Birinci olarak, sıcaklık arttıkça çözelti viskozitesinin azalmasından dolayı adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine (iç difüzyon) ve dış sınır tabakasına difüzyon hızı artmaktadır. Ayrıca, sıcaklık bazı adsorbat türleri için

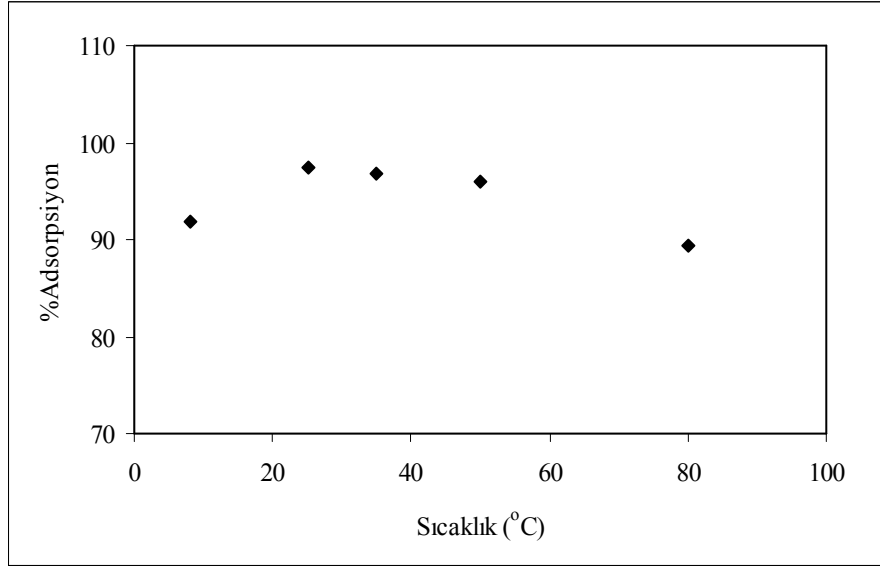
adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini de değiştirebilmektedir [206]. İkinci olarak, eksotermik adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

TAC1 kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi için 8°C, 25°C, 35°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu parametre, önceden belirlenen optimum koşullar sabit tutulup yalnızca adsorban–adsorbat sisteminin sıcaklığı değiştirilerek yapılmıştır. İlk olarak, adsorban ve adsorbatın bulunduğu ortamların termostatlı çalkalayıcı su banyosunda 1 saat süreyle termal dengeye gelmesi sağlanmış, daha sonra adsorpsiyon deneyi başlatılmıştır.

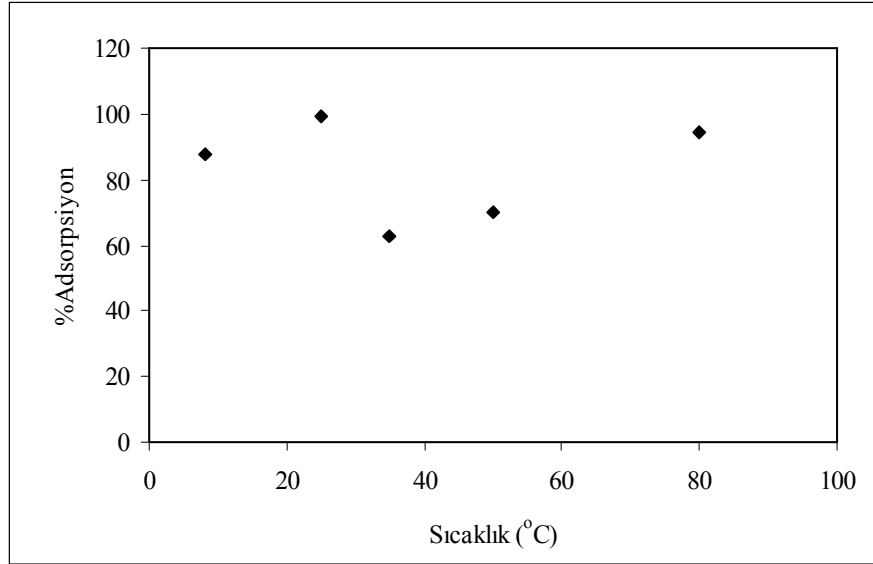
TAC1 kompozit adsorbanın adsorpsiyon oranı üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.42–4.44’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42. TAC1kompoziti yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi



Şekil 4.43. TAC1kompoziti yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi



Şekil 4.44. TAC1kompoziti yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi

Şekil 4.42'den görüldüğü gibi, kompozit yüzeyinde boya adsorpsiyonu yüzdesi 35°C'den sonra yaklaşık %4 ve %9 oranında azalmaktadır. Sıcaklık artışıyla gözlenen adsorpsiyon yüzdesindeki azalma, adsorpsiyon dengesinin daha kısa sürede kurulması ve adsorpsiyonun eksotermik olmasından kaynaklanmaktadır. TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon entalpisi $-13,061$ kJ/mol olarak belirlenmiştir.

TAC1/Oranj II adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon entalpisi $-17,710$ kJ/mol olup, sıcaklık değişimi ile boyarmadde adsorpsiyonunda 50°C ' e kadar artma, 50°C 'den sonra ise % 11'lik bir azalış gözlenmiştir. Sıcaklığın bu şekilde etkisi iki farklı şekilde ifade edilebilir. İlk olarak, sıcaklık ile çözelti viskozitesi azalmakta ve boya iyonları daha hızlı bir şekilde adsorban yüzeyine göç etmektedir. Göç hızı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi de artmaktadır. Ancak, sistemin eksotermik karaktere sahip olmasından dolayı belli bir sıcaklıktan sonra adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Ayrıca, TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sisteminden farklı olarak başlangıçta sıcaklık artışıyla gözlenen adsorpsiyon yüzdesindeki artma, sistemin aktivasyon enerjisinin ($8,874$ kJ/mol), TAC1/Metilen mavisi sisteminin aktivasyon enerjisine ($5,394$ kJ/mol) kıyasla daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Metilen mavisi'ne kıyasla hacimli olan Oranj II, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlere ulaşması için aşması gereken enerji bariyeri daha yüksek olduğundan, adsorpsiyon dengesinin kurulması için gerekli süre daha fazladır.

Şekil 4.44'den görüldüğü gibi TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sisteminde sıcaklık artışı- adsorpsiyon oranı değişimi grafiği iki bölgeye ayrılmıştır. $8-25^{\circ}\text{C}$ aralığındaki ilk bölgede, sıcaklık ile adsorpsiyon oranının arttığı gözlenmektedir. Bu, TAC1/Oranj II sisteminde olduğu gibi, aktivasyon enerjisinin ($38,194$ kJ/mol) yüksek oluşu ile boya moleküllerinin aktif merkezlere ulaşabilmesi için gerekli enerjinin yüksek olmasından kaynaklanır. Ayrıca, sıcaklık ile çözelti viskozitesinin azalması sonucu, yüzey difüzyon hızı da artmaktadır. Başlangıçta, adsorban-adsorbat arayüzeyinde oluşan bu derişim gradienti, adsorpsiyonun yürütücü kuvvetidir. Sıcaklık ile artan gradient adsorpsiyon yüzdesini de arttırmaktadır. Ancak, 35°C 'de TAC1 ve diğer adsorbanların adsorplama yüzdesinde de keskin bir azalma görülmüştür. Remazol mavisi diğer boyalara kıyasla daha hacimli bir yapıda olup, $-31,468$ kJ/mol değerindeki

entalpi değişimine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta, adsorpsiyon hızının artması sonucu, çok kısa sürede adsorpsiyon dengesi kurulur. Bu denge süresi 50°C ve 80°C’de çok daha kısa sürede gerçekleştiği için, adsorpsiyon karıştırma süresi içerisinde bu azalış görülmemiştir. Denge anından sonra, difüz tabaka kalınlığı artan adsorban yüzeyindeki boya iyonları daha derinlerde yer alan aktif merkezlere difüzlenmeye çalışırlar. İşte, sıcaklık aglomere olmuş boya iyonlarının içe difüzyon hızını arttırdığı için adsorpsiyon oranının artmasına neden olmaktadır. Kinetik sonuçlar da söz konusu durumu destekleyici niteliktedir.

Diğer kompozit materyaller yüzeyinde boya adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisinde benzer sonuçlar gözlenmiştir. Aktif karbon, ALAC1 ve TAC2 kompozitleri için, hem Oranj II hem de Remazol mavisi adsorpsiyonu eğrilerinde, TAC1/Remazol mavisi sistemindeki gibi iki bölge gözlenmiştir.

Adsorpsiyon parametre denemeleri TAC2, ALAC1 ve aktif karbon adsorban maddeleri içinde de yapılmış olup, elde edilen bulgular Tablo 4.5–4.7’de verilmektedir. Adsorpsiyon dengesi ve kinetiği çalışmaları sözkonusu optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5. TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları

Boyalar	Parametreler	Adsorbanlar			
		TAC1	TAC2	ALAC1	AC
Metilen mavisi	Adsorban miktarı (g)	0,025	0,025	0,025	0,025
	Adsorbat derişimi (mg/L)	100	150	100	100
	Karıştırma süresi (dk)	30	60	60	60
	Karıştırma hızı (devir/dk)	500	500	500	500
	pH	4,18	3,77	4,31	4,27
	Sıcaklık (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2
	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	59,82	90,00	60,00	60,00

Tablo 4.6. TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları

Boyalar	Parametreler	Adsorbanlar			
		TAC1	TAC2	ALAC1	AC
Oranj II	Adsorban miktarı (g)	0,025	0,025	0,025	0,025
	Adsorbat derişimi (mg/L)	100	100	150	150
	Karıştırma süresi (dk)	50	80	80	80
	Karıştırma hızı (devir/dk)	500	500	500	500
	pH	6,01	5,95	5,02	4,97
	Sıcaklık (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2
	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	60	60	90	90

Tablo 4.7. TAC1, TAC2, ALAC1 kompozitleri ve aktif karbon yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu parametre çalışması sonuçları

Boyalar	Parametreler	Adsorbanlar			
		TAC1	TAC2	ALAC1	AC
Remazol mavisi	Adsorban miktarı (g)	0,05	0,025	0,05	0,05
	Adsorbat derişimi (mg/L)	100	100	150	100
	Karıştırma süresi (dk)	60	30	30	30
	Karıştırma hızı (devir/dk)	500	500	500	500
	pH	4,95	3,69	4,33	4,31
	Sıcaklık (°C)	25±2	25±2	25±2	25±2
	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	59,82	15,00	45,00	29,82

4.3. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları

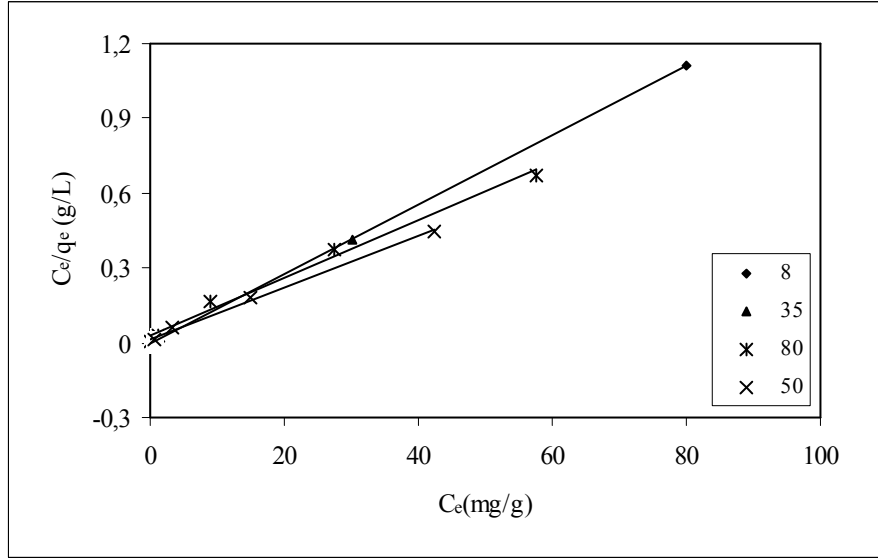
Adsorpsiyon denge izotermi, adsorban ile adsorbat arası etkileşimlerin açıklanması açısından son derece önemlidir. Bu çalışmada, adsorban/adsorbat adsorpsiyon dengesi, sıcaklık ve derişimin fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon denge özelliklerinin açıklanabilmesi için, tüm adsorban/adsorbat sistemlerine Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson ve Temkin izotermi eşitlikleri uygulanmıştır.

4.3.1. TAC1 Kompozit Adsorbantı Adsorpsiyon Denge izotermi

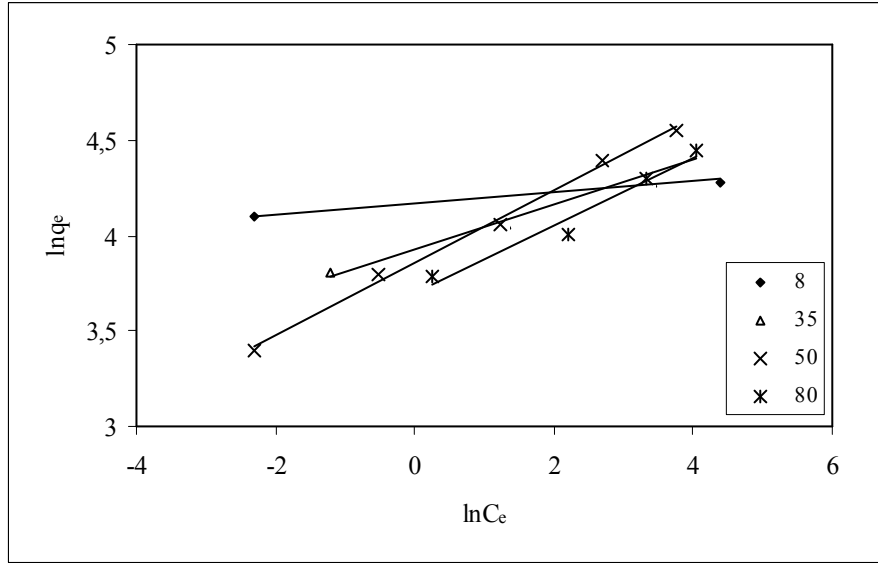
TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon dengesinin incelenmesi ve deneysel verilerin yukarıda belirtilen izoterm eşitliklerine uygulanması amacıyla, farklı sıcaklık (8°C, 35°C, 50°C ve 80°C) ve derişimlerde (25, 50, 75, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) adsorpsiyon denge incelemeleri yapılmıştır.

4.3.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Adsorpsiyon Denge İzotermi

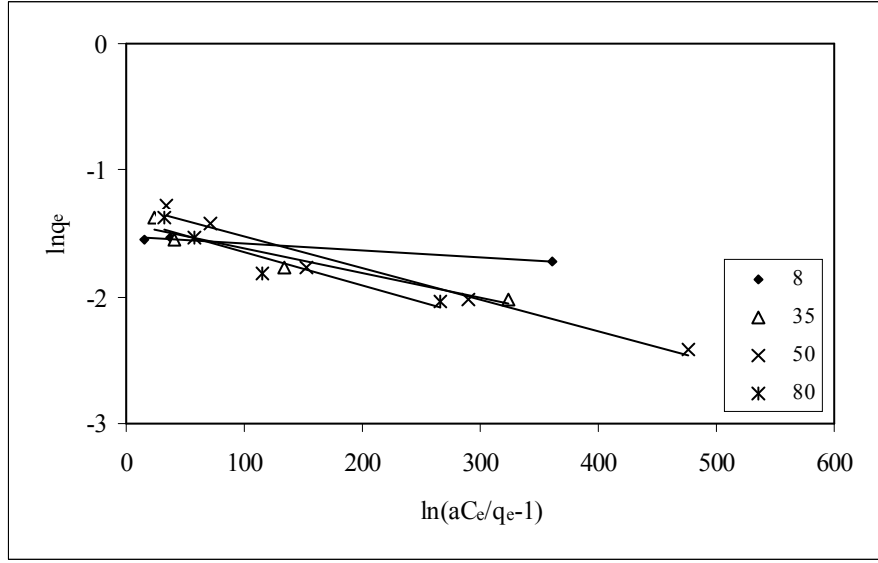
TAC1/Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon verilerinin teorisi ve denklemleri kuramsal kısımda sunulmuş olan izoterm denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon denge izotermi Şekil 4.45-4.49'da, toplu sonuçlar ise Tablo 4.8'de görülmektedir.



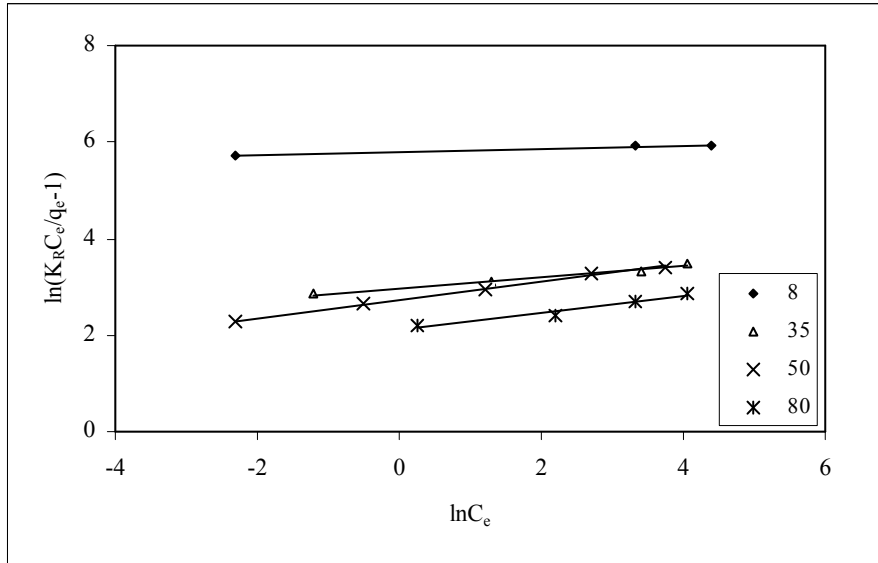
Şekil 4.45. TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi



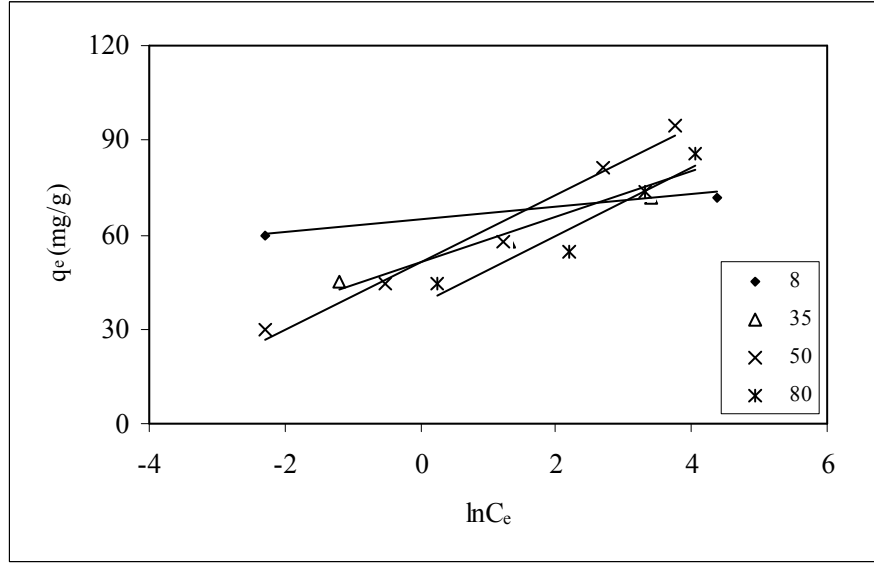
Şekil 4.46. TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi



Şekil 4.47. TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi



Şekil 4.48. TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.49. TAC1/ Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi

Bölüm II' de açıklandığı gibi, Langmuir izoterm modeli adsorpsiyonun adsorban üzerindeki enerjisel olarak homojen merkezlerde gerçekleştiği temeline dayanmakta olup, adsorbataın adsorban yüzeyinde tek tabakalı olarak adsorplanacağını ifade etmektedir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L , denge sabiti ve q_0 , maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Langmuir izoterminin önemli bir özelliği, izoterminden boyutsuz R_L sabitinin de hesaplanabilmesidir. R_L ,

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

şeklinde ifade edilir. R_L değeri izoterm tipini göstermektedir. Eğer,

$R_L = 0$	tersinmez
$0 < R_L < 1$	uygun
$R_L = 1$	doğrusal
$R_L > 1$	uygun değil

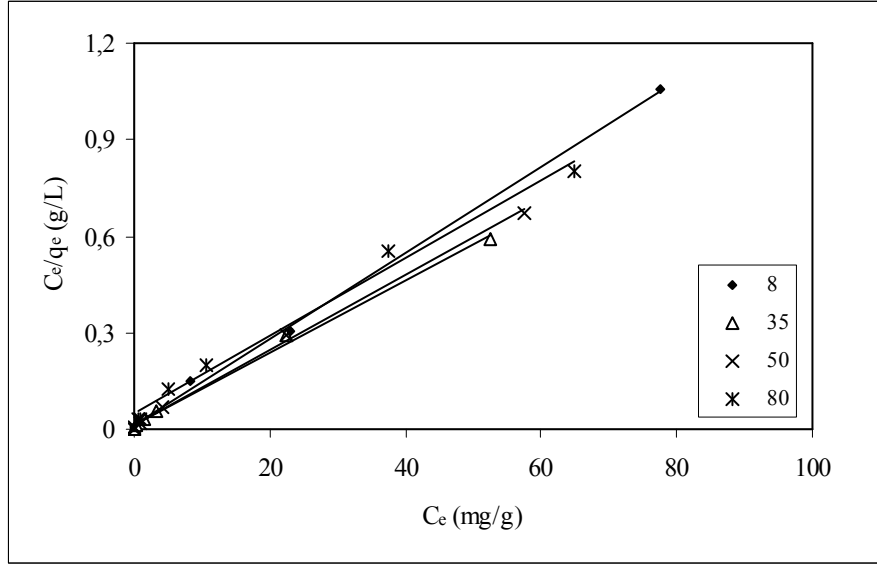
olarak kabul edilir [49].

Tablo 4.8. Farklı sıcaklıklarda TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

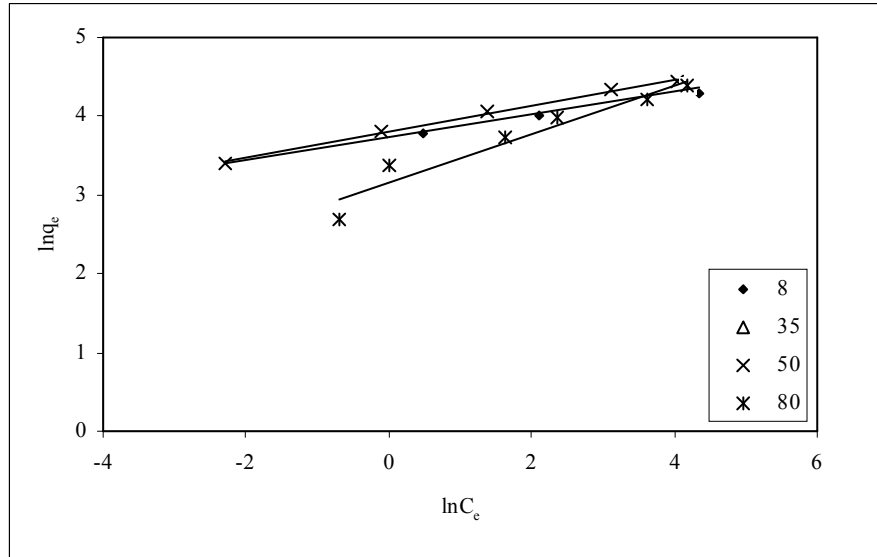
	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	71,940	84,030	95,240	85,470
K_L (L/mg)	13,900	1,054	0,875	0,555
R_L	$7,25 \times 10^{-4}$	$9,41 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$
R^2	1,000	0,992	0,996	0,989
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	64,619	50,699	47,266	40,549
1/n	0,030	0,117	0,189	0,178
R^2	0,943	0,977	0,996	0,959
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0006	0,0019	0,0025	0,0026
$E=1/(2K')^{0,5}$	28,868	16,222	14,142	13,868
X_m (mol/g)	0,219	0,242	0,286	0,252
R^2	0,978	0,920	0,975	0,885
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	30,201	19,641	15,216	8,279
β	0,030	0,117	0,189	0,176
K_L (L/g)	13,9	1,053	0,875	0,555
R^2	0,943	0,997	0,996	0,959
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	$1,327 \times 10^{14}$	$1,256 \times 10^3$	121,688	33,207
B_1	1,996	7,205	10,668	10,816
R^2	0,938	0,943	0,977	0,926

4.3.1.2. TAC1/Oranj II Adsorpsiyon Denge İzotermi

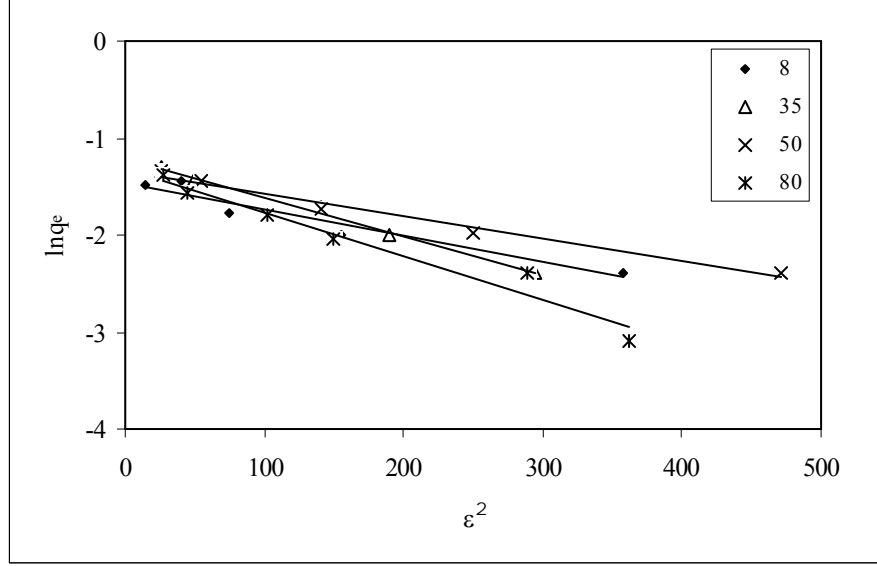
TAC1/Oranj II sistemine ait adsorpsiyon verilerinin izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon denge izotermi Şekil 4.50-4.54’de, toplu sonuçları ise Tablo 4.9’da görülmektedir.



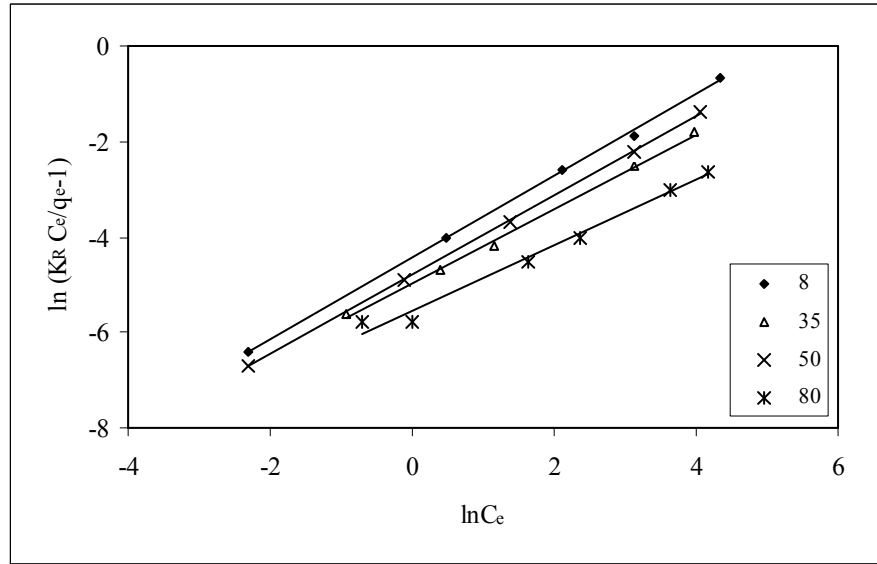
Şekil 4.50. TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi



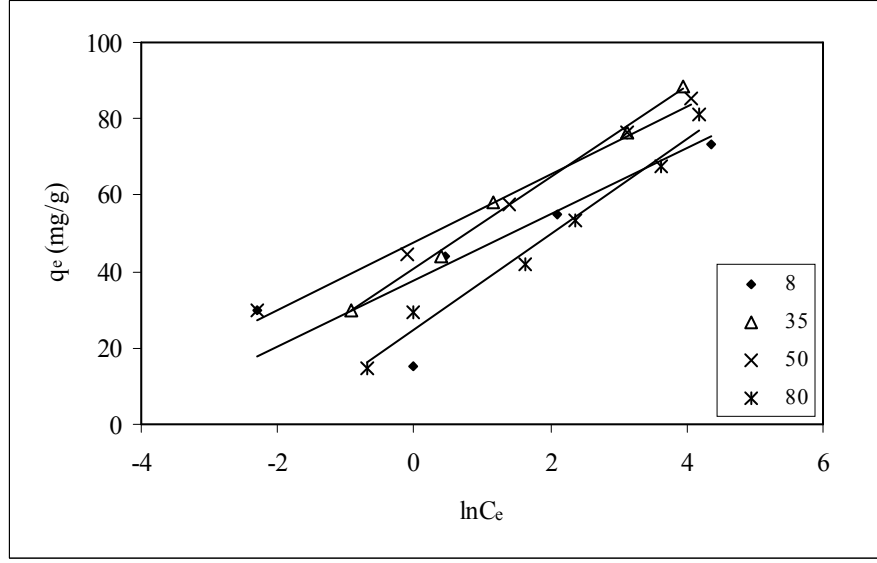
Şekil 4.51. TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi



Şekil 4.52. TAC1/ Oranj II adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi



Şekil 4.53. TAC1 / Oranj II adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.54. TAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi

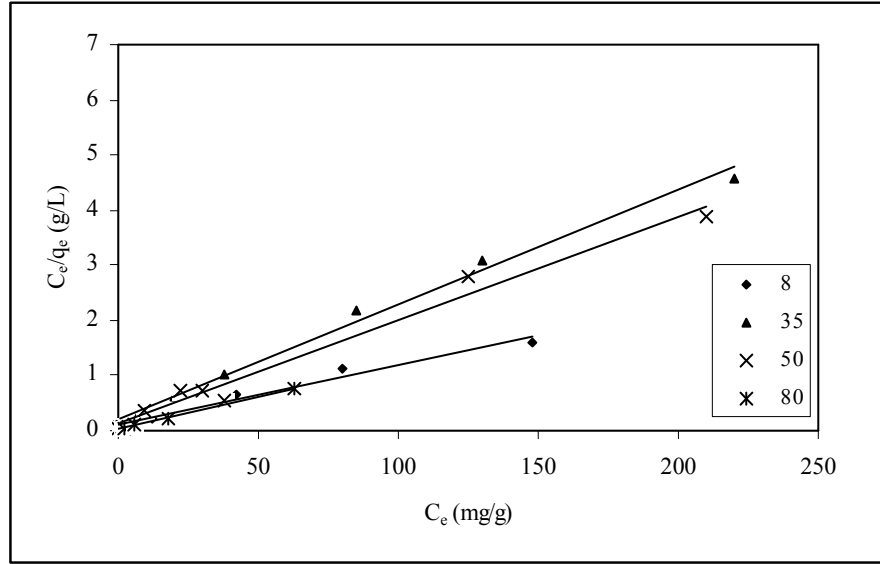
TAC1 yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm denkleminde uygulanması sonucu elde edilen parametreler Tablo 4.8-4.10'da görülmektedir. Her üç boyarmadde içinde, korelasyon katsayılarının 0,979 ile 1 arasında değişmekte olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. $0 < R_L < 1$ olduğundan TAC1/Metilen mavisi izoterm eğrileri tüm sıcaklık ve derişimler için bu izotermine uygulanabileceğini göstermektedir. Langmuir sabiti (K_L) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili olup, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Langmuir denge sabitinin sıcaklık ile azalması, sistemin eksotermik karakterinden kaynaklanmaktadır [217]. Tek tabaka kapasitesi; TAC1/Metilen mavisi ve TAC1/Oranj II sistemi için sıcaklık arttıkça azalırken, TAC1/Remazol mavisi sisteminde ise artmaktadır. TAC1 yüzeyinde boyarmadde adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine yüksek uyumluluğundan, adsorpsiyonunun tek tabakalı gerçekleştiği söylenebilir.

Tablo 4.9. Farklı sıcaklıklarda TAC1/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

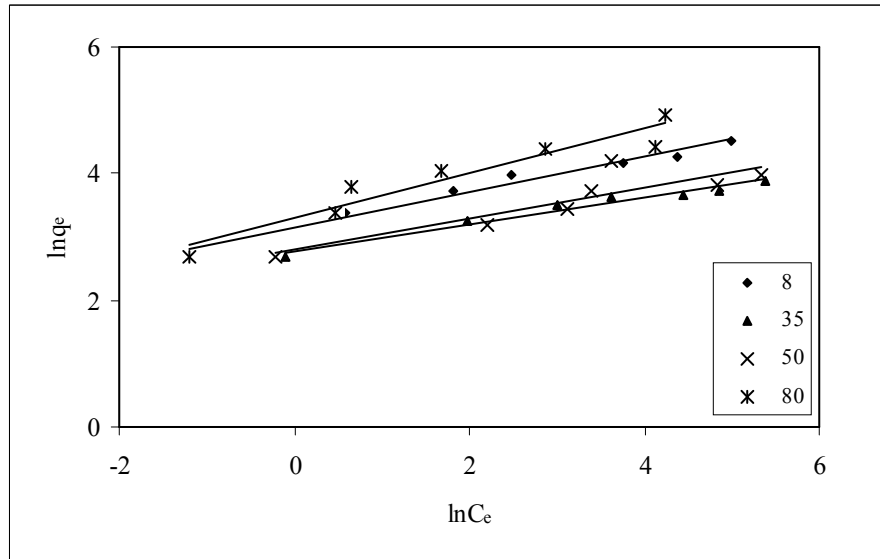
	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	74,630	89,290	86,210	82,650
K (L/mg)	1,340	0,762	0,754	0,244
R_L	0,069	0,118	0,500	0,410
R^2	0,998	0,996	0,998	0,989
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	41,968	39,603	44,768	23,479
$1/n$	0,147	0,216	0,167	0,311
R^2	0,957	0,963	0,997	0,931
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0027	0,0040	0,0023	0,0045
$E=1/(2K')^{0,5}$	13,608	11,180	14,744	10,541
$X'm$ (mol/g)	0,230	0,298	0,262	0,268
R^2	0,930	0,994	0,978	0,960
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0118	0,0069	0,0082	0,0038
β	0,853	0,784	0,833	0,690
K_R (L/g)	1,34	0,747	1,000	0,244
R^2	0,9987	0,9971	0,9999	0,9850
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	45,501	31,341	5,578	7,305
B_1	7,264	11,901	13,194	12,507
R^2	0,918	0,993	0,990	0,981

4.3.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Adsorpsiyon Denge İzotermi

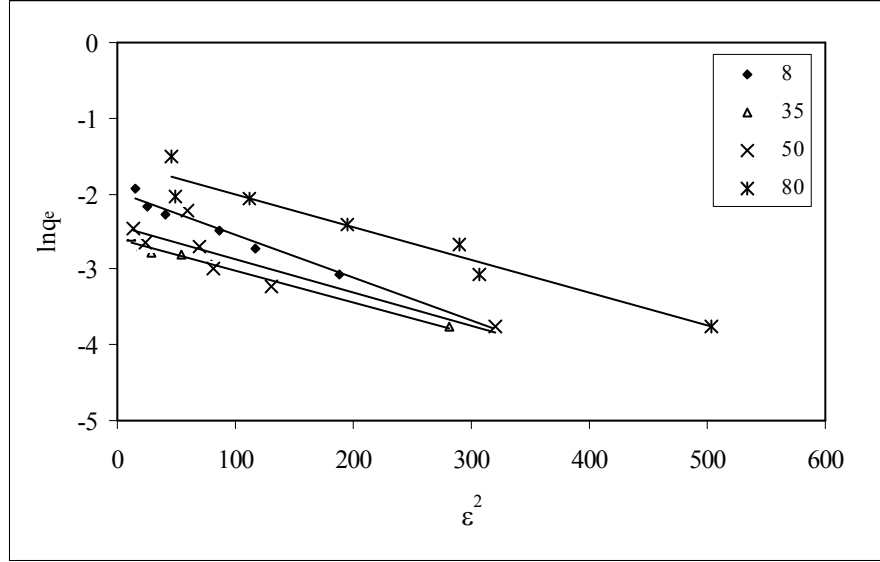
TAC1/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon verilerinin izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon denge izotermi Şekil 4.55–4.59’da, toplu sonuçları ise Tablo 4.10’da görülmektedir.



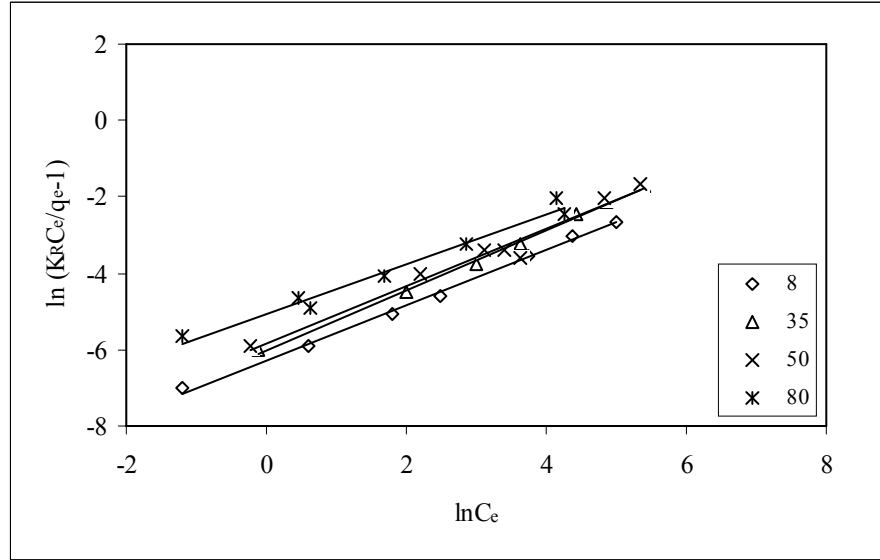
Şekil 4.55. TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi



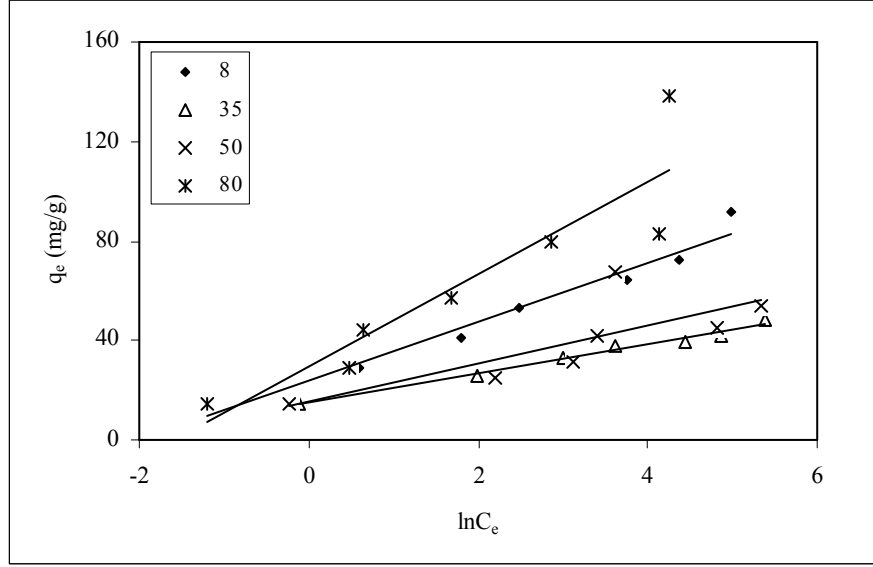
Şekil 4.56. TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Freundlich İzotermi



Şekil 4.57. TAC1/ Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Dubinin-Raduskevich İzotermi



Şekil 4.58. TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Redlich-Peterson İzotermi



Şekil 4.59. TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi Temkin İzotermi

Freundlich izotermi, Langmuir izoterminin aksine adsorban yüzeyi üzerinde ısı dağılımının eşit olmadığı heterojen yüzeyler için türetilmiştir. Deneysel verilerin izoterm eşitliğine uygulanması sonucu, Freundlich sabiti (K_F) ve heterojenlik faktörü ya da adsorpsiyon şiddeti ($1/n$) bulunur [40].

TAC1/Remazol mavisi sisteminde TAC1/Metilen mavisi ve TAC1/Oranj II adsorpsiyonu deneysel verilerinin Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi, birim adsorbanda adsorplanan madde miktarını ifade eden [218] K_F sabiti, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Heterojenlik faktörü ise sıcaklık ile paralel bir değişim göstermektedir. $n > 1$ olması izotermin tüm sıcaklarda uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.10. Farklı sıcaklıklarda TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	90,910	48,080	53,760	85,470
K (L/mg)	0,119	0,105	0,131	0,474
R_L	0,078	0,092	0,093	0,091
R^2	0,979	0,991	0,981	0,999
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	23,229	16,074	16,244	27,132
1/n	0,279	0,210	0,249	0,350
R^2	0,980	0,968	0,773	0,919
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0057	0,0042	0,0044	0,0044
$E=1/(2K')^{0,5}$	9,366	10,917	10,666	10,666
$X'm$ (mol/g)	0,138	0,074	0,080	0,210
R^2	0,986	0,988	0,797	0,945
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0019	0,0024	0,0030	0,0064
β	0,721	0,790	0,751	0,650
K_R (L/g)	0,119	0,105	0,131	0,474
R^2	0,997	0,998	0,969	0,975
TEMKİN İZOTERMİ				
K_T (mol ⁻¹)	7,839	12,690	6,940	9,353
B_1	11,721	5,842	6,983	13,927
R^2	0,965	0,986	0,926	0,944

Dubinin-Raduskevich eşitliği, Polanyi potansiyeline karşı adsorpsiyon kapasitesinin değişim grafiğinin çizimi şeklinde uygulanmaktadır. Kaymadan elde edilen K sabiti, çözüldüden katı yüzeyine transfer olan her bir adsorbat molekülünün, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu hakkında bilgi veren [219] adsorpsiyon enerjisini (E) hesaplamada kullanılmaktadır. TAC1 yüzeyinde her üç boyarmadde adsorpsiyonu için de, adsorpsiyon enerjilerinin 9,366–28,868 kJ/mol aralığında değiştiği görülmektedir. Enerji değerlerinin, adsorpsiyon reaksiyonu enerji aralığından (8-16 kJ/mol) yüksek olması, adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir [220]. Her üç sistem için de, sıcaklık artışı ile adsorbat moleküllerinin enerjisinin azalması, reaksiyonun düşük sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyondan, yüksek sıcaklıklarda yüzeyde adsorplanan moleküllerin molekül içi gözeneklere adsorpsiyonuyla ilişkileridir. Kinetik ve adsorpsiyon enerji değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.

Dubinin-Raduskevich izoterminde adsorpsiyon kapasitesi, X_m (mol/g), sıcaklık ile doğrusal olarak değişmektedir. Sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış ve enerji değişimi birbirini destekleyici niteliktedir. Adsorpsiyon enerjisi azaldıkça tüm sistemlerde adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Redlich-Peterson (R-P) izoterm eşitliği, derişime pay da doğrusal ve payda da ise üstel olarak bağlı olan bir fonksiyondur. R-P izotermi, yüksek derişimlerde Freundlich izotermine, düşük derişimlerde ise Langmuir izotermine indirgenmektedir. Deneysel izoterm aralarında üç parametreyi birleştirdiğinden dolayı hem homojen hem de heterojen sistemlere uygulanabilmektedir [221].

TAC1/Oranj II ve TAC1/Remazol mavisi sistemlerinin farklı sıcaklıklardaki R-P izotermine ait a_R , β sabitleri ve korelasyon katsayıları incelendiğinde, TAC1/Metilen mavisi sistemi için sıcaklık artıkça a_R sabiti azalmaktadır. β değeri ise TAC1/Metilen mavisi sistemi için sıcaklık artıkça azalırken, TAC1/Oranj II ve TAC1/Remazol mavisi sistemleri için artmaktadır. Korelasyon katsayılarının yüksek oluşu deneysel verilerin R-P izotermine de uyduğunu göstermektedir. Ayrıca, Redlich-Peterson izotermi ile Langmuir izotermi sonuçları da birbirini desteklemektedir.

Temkin izoterm eşitliği, sınır tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorban/adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azaldığını ve adsorpsiyonun, bazı maksimum bağlanma enerjileri dışında, eşdeğer bağlanma enerji dağılımları aracılığıyla karakterize edilebileceğini varsaymaktadır [221].

Temkin eşitliğinde K_T , maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti, B_1 ise adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabittir. Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'daki Temkin eşitliğine ait veriler incelendiğinde, B_1 sabitinin sıcaklıkla doğrusal, K_T 'nin ise ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Sıcaklıkla artıka adsorpsiyon ısısının da artması Dubinin-Raduskevich sonuçları ile de uyum içinde olup, adsorpsiyon enerjisi azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır.

4.3.2. TAC2 Adsorpsiyon Denge İzotermi

TAC2, kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon izoterm dengesinin incelenmesi ve deneysel verilerin izoterm eşitliklerine uygulanması amacıyla farklı sıcaklık (8°C, 35°C, 50°C ve 80°C) ve derişimlerde (25, 50, 75, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) adsorpsiyon denge incelemeleri yapılmıştır. TAC2 kompozitine ait adsorpsiyon denge izoterm sonuçları Tablo 4.11–4.13'de verilmiştir.

TAC2/Metilen mavisi adsorban/adsorbat sistemi için elde edilen deneysel adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, Tablo 4.11'de görülmektedir.

Langmuir izotermi korelasyon katsayılarının yüksek olması, deneysel verilerin bu izoterm uydugunu, ayrıca $0 < R_L < 1$ olduğu için izoterm tipinin “uygun” olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin doğrusal olarak arttığı, adsorpsiyon bağlanma sabitinin ise azaldığı görülmektedir. TAC2/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi eksotermik bir doğaya sahip olup, adsorpsiyon serbest entalpisi 11,698 kJ/mol'dur.

Freundlich izotermi parametreleri incelendiğinde, sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

TAC2/Metilen mavisi deneysel verilerinin Dubinin-Raduskevich izotermine uygulanması ile elde edilen sonuçlara göre, TAC1 sisteminden farklı olarak sıcaklık ile adsorpsiyon enerji sabiti ve adsorpsiyon kapasitesinin doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. X_m , adsorbanın mikrogözenek hacimlerdeki maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir [221]. TAC2 kompozitinin toplam ve mikrogözenek yüzey alanı TAC1 kompozitine kıyasla daha yüksektir. Zamanla difüz tabaka kalınlığının artması sonucu, mikrogözeneklerde adsorpsiyon için gerekli enerji miktarı da artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe, bu enerji bariyerlerini aşmak daha da

kolaylaştığından, maksimum adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Ayrıca, enerji değerlerinin kabul edilen adsorpsiyon enerji değerlerinden (8–16 kJ/mol) yüksek olması, adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir [219].

Tablo 4.11'deki Redlich-Peterson izotermi verileri incelendiğinde, a_R sabiti sıcaklıkla azalırken β 'nin arttığı görülmektedir. Korelasyon katsayısının yüksek olması, deneysel verilerin bu izoterm denklemine de tam bir uyum gösterdiğini ifade etmektedir.

Temkin izoterm parametre sonuçları, TAC1 sistemi ile tam tersi olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon ısısının azalmasına karşın bağlanma sabiti artmıştır. Adsorpsiyon ısısındaki azalma, mikrogözeneklerde adsorpsiyon için gerekli enerjinin artmasının bir sonucudur.

TAC2/Oranj II adsorban/adsorbat sistemi deneysel adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, Tablo 4.12'de görülmektedir.

TAC2/Oranj II adsorpsiyon sistemi denge izoterm eğrileri TAC2/Metilen mavisi sistemiyle paralel sonuçlar göstermiştir.

Denge izoterm sonuçları, adsorpsiyon deneysel verilerinin tüm izoterm denklemlerine uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesi artarken, denge bağlanma sabiti azalmıştır. Langmuir izotermine uymasından dolayı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği söylenebilir.

Sistemin eksotermik karaktere sahip olmasından dolayı, mikrogözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla doğrusal olarak değişmiştir. Sistemin adsorpsiyon enerjisinin yüksek olması da, adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir, Redlich-Peterson ve Dubinin-Raduskevich izoterm verilerinin paralel olarak değişmesi birbirini desteklemektedir.

Adsorpsiyon bağlanma sabiti azalırken adsorpsiyon ısısının artması, sistemin eksotermik karakterinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.11. Farklı sıcaklıklarda TAC2/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	86,960	86,960	103,090	101,010
K_L (L/mg)	3,710	3,710	1,796	2,415
R_L	0,00018	0,00018	0,00037	0,00028
R^2	0,9996	0,9996	0,9993	0,9976
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	-	48,994	57,731	60,045
1/n	-	0,275	0,173	0,979
R^2	-	0,796	0,879	0,979
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0015	0,0021	0,004	0,0023
$E=1/(2K')^{0,5}$	18,257	15,431	11,180	14,744
$X'm$ (mol/g)	0,271	0,272	0,404	0,326
R^2	0,9997	0,9997	0,8603	0,903
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0227	0,0064	0,0119	0,0141
β	0,902	0,902	0,791	0,864
K_R (L/g)	3,710	3,710	1,796	2,415
R^2	0,9997	0,9997	0,9958	0,9999
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	4,958x10 ³	4,958x10 ³	63,510	377,716
B_1	7,053	7,053	14,121	10,644
R^2	0,987	0,987	0,961	0,959

Tablo 4.12. Farklı sıcaklıklarda TAC2/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	54,950	74,630	100,000	80,000
K (L/mg)	1,670	0,389	1,449	0,219
R_L	0,057	0,205	0,007	0,005
R^2	0,9997	0,996	0,987	0,997
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	32,311	28,709	50,831	20,461
$1/n$	0,130	0,234	0,195	0,339
R^2	0,915	0,979	0,975	0,950
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0034	0,0037	0,0024	0,0052
$E=1/(2K')^{0,5}$	12,127	11,625	14,434	9,806
$X'm$ (mol/g)	0,181	0,226	0,333	0,270
R^2	0,969	0,990	0,887	0,996
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0190	0,0050	0,0096	0,0039
β	0,870	0,766	0,827	0,661
K_R (L/g)	1,670	0,389	1,449	0,219
R^2	0,998	0,998	0,993	0,986
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	111,914	42,841	141,227	306,706
B_1	6,588	8,817	11,505	13,187
R^2	0,981	0,986	0,973	0,994

TAC2/Remazol mavisi adsorban-adsorbat sistemi deneysel adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, Tablo 4.13'de görülmektedir.

Tablo 4.13. Farklı sıcaklıklarda TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	36,63	15,22	30,03	43,10
K (L/mg)	0,364	0,102	0,241	2,974
R_L	0,0267	0,0893	0,0398	0,0034
R^2	0,9923	0,9717	0,9966	0,9357
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	11,575	4,869	6,910	19,654
$1/n$	0,288	0,218	0,403	0,427
R^2	0,980	0,954	0,691	0,896
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,005	0,0041	0,0072	0,0048
$E=1/(2K')^{0,5}$	10,000	11,045	8,333	10,206
$X'm$	0,0603	0,0229	0,0797	0,168
R^2	0,952	0,972	0,835	0,904
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0116	0,0077	0,0128	0,0557
β	0,712	0,782	0,597	0,573
K_R (L/g)	0,364	0,102	0,241	2,974
R^2	0,9966	0,9962	0,8303	0,9392
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	11,320	14,917	4,241	52,657
B_1 (RT/b)	5,151	1,785	5,375	6,165
R^2	0,947	0,951	0,696	0,789

TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklık arttıkça korelasyon katsayılarından da görülebileceği gibi sapmalar gözlenmiştir. Tüm izoterm denklemleri arasında en uyumlu olanlar Langmuir ve Redlich-Peterson denklemleridir. Langmuir izoterm sonuçlarına göre, adsorpsiyon tipi “uygun” dur.

TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi endotermik bir karaktere sahip olmasından dolayı, sıcaklık arttıkça boya molekülünün bağlanma enerjisi ile adsorpsiyon bağlanma sabiti de artmaktadır.

Adsorpsiyon ısısının sıcaklıkla doğrusal değişimi de, sistemin endotermik doğasından kaynaklanmaktadır.

4.3.3. ALAC1 Adsorpsiyon Denge İzotermi

ALAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon izoterm dengelerinin incelenmesi ve deneysel verilerin izoterm eşitliklerine uygulanması amacıyla farklı sıcaklık (8°C, 35°C, 50°C ve 80°C) ve derişimlerde (25, 50, 75, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) adsorpsiyon denge incelemeleri yapılmıştır. ALAC1 kompoziti adsorpsiyon denge izoterm sonuçları Tablo 4.14–4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.14’de görüldüğü gibi, ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemine ait deneysel veriler tüm sıcaklıklarda en iyi Langmuir ve Redlich-Peterson izotermine uymaktadır.

TAC1 ve TAC2 sistemlerinde olduğu gibi, adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artarken denge bağlanma sabiti, sistemin ekzotermik karaktere sahip olmasından dolayı azalmaktadır. $R_L > 0$ olduğu için adsorpsiyon izoterm tipi “uygun” dur.

Dubin-Raduskevich ve Temkin izoterm sonuçları da Langmuir izoterm sonuçları ile uyumludur. Sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin bağlanma enerjisi ve adsorpsiyon ısısı artarken, mikrogözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi ile bağlanma sabiti azalmaktadır. Adsorpsiyon enerjisinin yüksek olması da adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Freundlich izotermine göre adsorpsiyon şiddetinin ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla doğrusal değiştiği görülmektedir.

Tablo 4.14. Farklı sıcaklıklarda ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	53,190	75,190	94,340	78,740
K (L/mg)	1,709	0,528	0,413	0,435
R_L	0,00582	0,0186	0,0236	0,0225
R^2	0,9995	0,9897	0,9836	0,9933
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	35,478	36,833	40,342	37,297
1/n	0,0961	0,163	0,206	0,166
R^2	0,966	0,977	0,960	0,982
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0031	0,0039	0,0032	0,0021
$E=1/(2K')^{0,5}$	12,700	11,323	12,500	15,430
$X'm$	0,168	0,230	0,273	0,215
R^2	0,890	0,953	0,933	0,906
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0216	0,00527	0,00377	0,00429
β	0,846	0,837	0,794	0,834
K_R (L/g)	1,709	0,528	0,413	0,435
R^2	0,993	0,999	0,997	0,999
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	643,025	33,629	42,129	113,529
B_1	5,021	9,404	11,399	8,157
R^2	0,925	0,959	0,929	0,932

Tablo 4.15. Farklı sıcaklıklarda ALAC1/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
Q _o (mg/g)	90,090	100,000	94,340	92,590
K (L/mg)	6,167	2,439	1,631	0,800
R _L	0,0011	0,0027	0,0041	0,0083
R ²	0,9998	0,9991	0,9866	0,9879
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K _F (1/mg)	66,780	55,396	53,240	39,103
1/n	0,0825	0,191	0,161	0,252
R ²	0,980	0,929	0,885	0,873
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0017	0,0029	0,0023	0,0031
E=1/(2K') ^{0,5}	17,150	13,131	14,744	12,700
X'm	0,288	0,352	0,312	0,327
R ²	1,000	0,963	0,913	0,920
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a _R (L/mg)	0,0340	0,0162	0,0113	0,0065
β	0,918	0,809	0,839	0,809
K _R (L/g)	6,167	2,439	1,631	0,800
R ²	0,9998	0,9958	0,9952	0,9970
TEMKİN İZOTERMİ				
k _T (mol ⁻¹)	7,285x10 ⁴	1,913x10 ²	4,309x10 ²	5,567x10 ¹
B ₁	6,048	11,542	9,530	11,585
R ²	0,988	0,988	0,936	0,971

Tablo 4.16. Farklı sıcaklıklarda ALAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
Q _o (mg/g)	59,880	51,020	50,760	61,730
K (L/mg)	-	0,373	0,450	1,588
R _L	-	0,0179	0,0148	0,0042
R ²	1	0,991	0,995	0,969
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K _F (1/mg)	-	26,666	24,313	33,145
1/n	-	0,125	0,157	0,361
R ²	-	0,945	0,970	0,651
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	-	0,0020	0,0022	0,0038
E=1/(2K') ^{0,5}	-	15,811	15,076	11,471
X'm	-	0,0751	0,0792	0,2052
R ²	-	0,876	0,980	0,650
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a _R (L/mg)	-	0,00515	0,00681	0,0176
β	-	0,875	0,843	0,639
K _R (L/g)	-	0,373	0,450	1,588
R ²		0,999	0,999	0,853
TEMKİN İZOTERMİ				
k _T (mol ⁻¹)	-	584,4	273,7	11,529
B ₁	-	4,283	4,693	15,943
R ²	-	0,895	0,989	0,743

Tablo 4.15 incelendiğinde, ALAC1/Oranj II adsorpsiyon sisteminin deneysel verilerinin matematiksel olarak en iyi Langmuir ve Redlich-Peterson izotermine uyduğu görülmektedir.

ALAC1/Metilen mavisi sistemindekine benzer şekilde, sistemin ekzotermik karaktere sahip olmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesi, mikrogözeneklerde maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisi sıcaklıkla artarken, adsorpsiyon enerjisi ve yüzeye bağlanma sabitinin azaldığı görülmektedir. Langmuir izoterminden elde edilen R_L sabiti 0 ile 1 aralığında olması, tüm sıcaklık ve derişimler için Langmuir izotermine uyulanabilir olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon enerjisinin yüksek olması adsorpsiyonun kimyasal olduğunu, Langmuir izotermine yüksek uyumluluk ise adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir.

Redlich-Peterson K_R ve a_R sabitleri sıcaklığın artışıyla ters orantılı olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayıları 0.996–0.999 arasında değişmekte olup, Langmuir izotermi sonuçları ile birbirini desteklemektedir. Ayrıca, adsorpsiyon şidetinin sıcaklıkla doğrusal değiştiği görülmektedir.

ALAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemine ait izoterm sonuçları Tablo 4.15’de verilmektedir. Tüm izoterm eğrilerinin, bazı sapmalara rağmen, genel olarak deneysel veriler ile uyum gösterdiği gözlenmiştir.

ALAC1/Remazol mavisi sistemine ait Langmuir izoterm verileri incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklık ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Sıcaklık sisteme, adsorplanabilir merkez sayısını arttırması ve sistemin endotermik doğasından dolayı iki şekilde etki etmektedir. Başlangıçta, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara, boya moleküllerinden çok daha polar olan su molekülleri adsorplanırlar. Adsorplanan su molekülleri hidrojen bağları aracılığıyla diğer su moleküllerini bağlayarak ikincil adsorpsiyon merkezleri oluştururlar [224]. Söz konusu su aglomerasyonu yüzeyde yeni bir oluşum sağlayarak, boya adsorpsiyonunun gerçekleşmesini sağlar. Sıcaklık arttıkça polaritenin azalması sonucu, adsorpsiyon affinitesi ve hidrojen bağ oluşumu azaldığı için, su aglomerasyonunun oluşumu azalır ve böylece boyanın adsorplanabileceği aktif merkez sayısı artar.

Sıcaklık artışı ile beklendiği gibi, adsorpsiyon enerjisi ve mikrogözeneklerde adsorpsiyon ve yüzeye bağlanma sabiti artarken adsorpsiyon ısısının azaldığı görülmektedir.

4.3.4. Aktif Karbon Adsorpsiyon Denge İzotermi

Aktif karbon yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon izoterm denge çalışmaları TAC1, TAC2 ve ALAC1 kompozitleri için uygulanan aynı koşullarda yapılmış olup, sonuçlar Tablo 4.17–4.19’da sunulmuştur.

Aktif karbon boya adsorpsiyonu denge izoterm sonuçları incelendiğinde, $0 < R_L < 1$ olması dolayısıyla adsorpsiyon izoterm eğrileri tüm sıcaklık ve derişimler için uygundur.

Aktif karbon yüzeyinde boya adsorpsiyonu entalpi değişimi; Metien mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi için sırasıyla -0,1492 J/mol, 7,234 kJ/mol ve 20,235 kJ/mol’ lük değerlere sahip olup, genel olarak tüm boyalar için endotermik bir doğaya sahip olduğu belirtilebilir.

Aktif karbon yüzeyinde izoterm sonuçları incelendiğinde, diğer adsorbanlarda olduğu gibi üç boyarmadde adsorpsiyonununda Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ve denge bağlanma sabitinin sıcaklıkla doğrusal olarak değişmesi, su komplekslerinin oluşumunun azalmasından ve adsorpsiyon sistemlerinin endotermik doğasından kaynaklanmaktadır [222].

Adsorpsiyon enerjisi ile mikrogözeneklerde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzeye bağlanma sabitinin sıcaklık ile doğrusal, adsorpsiyon ısısı ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Genel olarak üç boyarmadde denge izoterm sonuçları kıyaslandığında, boya molekölünün yapısına bağlı olarak, adsorpsiyon affinitesinin, adsorpsiyon enerji ve ısılarının değiştii görölmektedir. Bu değişim; adsorbanın yüzey alanı, yüzeyindeki aktif merkez sayısı ve yüzey fonksiyonel grupları ile boya molekülleri arasındaki farklı etkileşimlere dayanmaktadır.

Aktif karbon yüzeyindeki boyarmadde adsorpsiyonu, diğer adsorbanlar da olduğu gibi tek tabakalı ve kimyasal olarak gerçekleşmektedir.

Tablo 4.17. Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Metilen mavisi adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	62,500	101,010	98,040	112,360
K (L/mg)	0,497	1,253	0,902	2,023
R_L	0,0197	0,0079	0,0110	0,0049
R^2	0,980	0,994	0,994	0,992
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	30,384	51,987	50,938	58,393
1/n	0,171	0,190	0,177	0,246
R^2	0,847	0,988	0,979	0,991
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0034	0,0031	0,0026	0,0029
$E=1/(2K')^{0,5}$	12,127	12,7	13,868	13,131
$X'm$ (mol/g)	0,187	0,317	0,298	0,418
R^2	0,898	0,952	0,929	0,998
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,00602	0,00887	0,00652	0,0127
β	0,829	0,810	0,824	0,754
K_R (L/mg)	0,497	1,253	0,902	2,023
R^2	0,9924	0,9993	0,9990	0,9990
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	295,237	59,747	79,479	29,380
B_1	6,031	12,961	11,822	18,048
R^2	0,922	0,968	0,953	0,998

Tablo 4.18. Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Oranj II adsorpsiyon denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	59,170	76,920	94,340	104,170
K (L/mg)	0,994	0,394	1,178	1,433
R_L	0,0067	0,0017	0,0056	0,0046
R^2	0,998	0,992	0,995	0,999
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	32,092	30,797	51,749	53,576
$1/n$	0,182	0,218	0,166	0,215
R^2	0,907	0,858	0,933	0,957
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0046	0,0037	0,0024	0,0025
$E=1/(2K')^{0,5}$	10,426	11,625	14,434	14,142
$X'm$ (mol/g)	0,221	0,233	0,332	0,367
R^2	0,896	0,857	0,950	0,986
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0040	0,0047	0,0092	0,0101
β	0,818	0,782	0,834	0,785
K_R (L/mg)	0,351	0,394	1,293	1,477
R^2	0,995	0,987	0,997	0,997
TEMKİN İZOTERMİ				
k_T (mol ⁻¹)	32,650	57,820	34,185	38,959
B_1	8,881	8,717	9,606	15,017
R^2	0,861	0,940	0,978	0,976

Tablo 4.19. Farklı sıcaklıklarda Aktif Karbon/Remazol mavisi denge izoterm sonuçları

	8°C	35°C	50°C	80°C
LANGMUIR İZOTERMİ				
q_0 (mg/g)	39,530	39,530	52,360	98,040
K (L/mg)	0,132	0,183	0,453	0,155
R_L	0,070	0,052	0,022	0,061
R^2	0,975	0,976	0,999	0,935
FREUNDLICH İZOTERMİ				
K_F (1/mg)	15,247	15,405	17,533	19,045
$1/n$	0,175	0,187	0,273	0,472
R^2	0,947	0,932	0,941	0,844
DUBİNİN-RADUSKEVİCH İZOTERMİ				
K' (mol ² kJ ²)	0,0038	0,004	0,0039	0,008
$E=1/(2K')^{0,5}$	11,471	11,180	11,323	7,906
X'_m (mol/g)	0,0566	0,0631	0,0946	0,3165
R^2	0,871	0,956	0,998	0,833
REDLICH-PETERSON (R-P) İZOTERMİ				
a_R (L/mg)	0,0032	0,0044	0,0095	0,0030
β	0,825	0,813	0,727	0,528
K_R (L/mg)	0,132	0,183	0,453	0,155
R^2	0,998	0,996	0,991	0,871
TEMKİN İZOTERMİ				
K_T (mol ⁻¹)	26,571	19,790	23,667	20,371
B_1	4,324	4,753	6,721	1,895
R^2	0,884	0,929	0,984	0,964

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

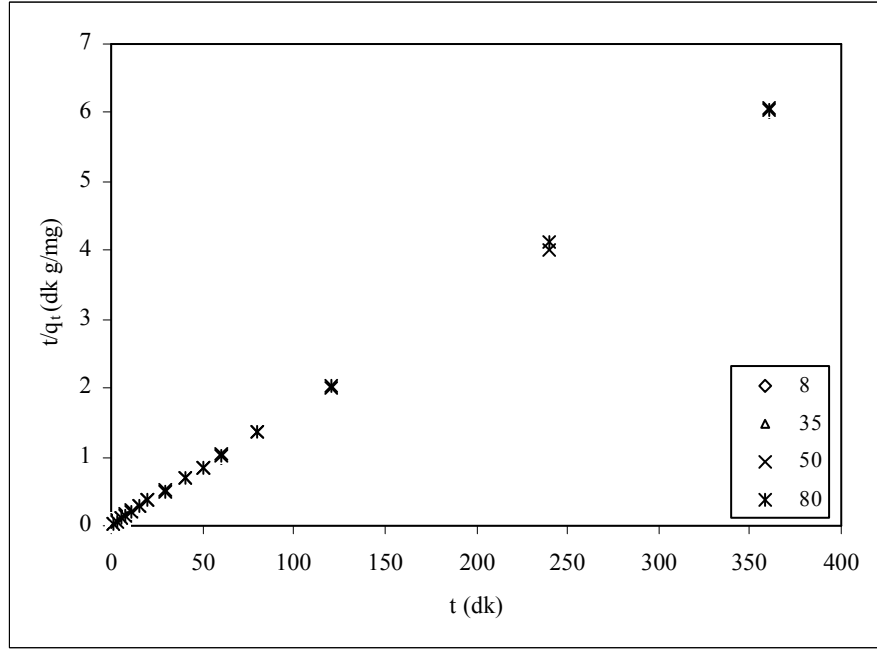
Tüm adsorban/adsorbat sistemleri adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla; yalancı I. ve II. dereceden, Elovich, Partikül İçine Difüzyon, Bangham's ve Modifiye Freundlich modelleri olmak üzere altı kinetik model üzerinde çalışılmıştır.

4.4.1. TAC1 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği

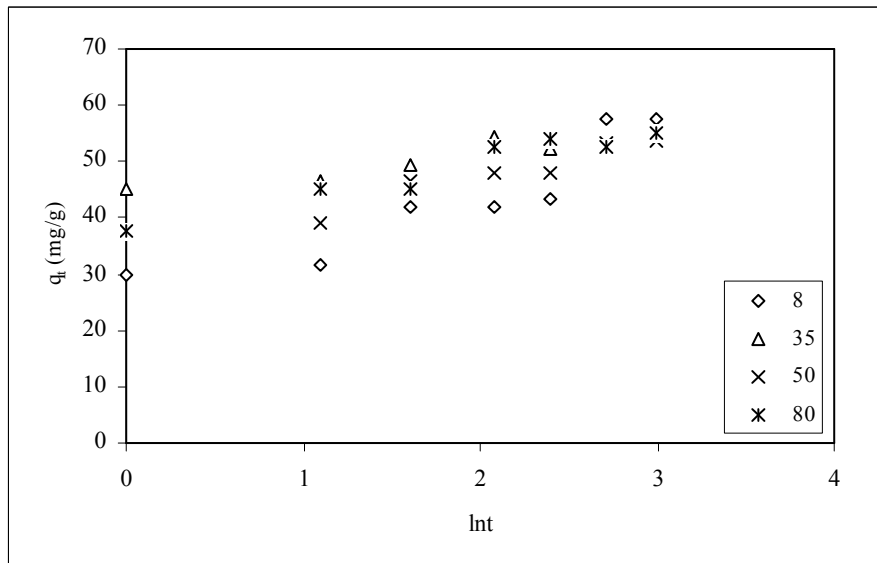
TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon kinetiği incelemeleri, her bir boyarmadde için optimize edilmiş deney koşullarında olmak üzere, dört farklı sıcaklıkta (8°C, 35°C, 50°C ve 80°C) yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler altı kinetik modele uygulanmıştır.

4.5.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kinetiği

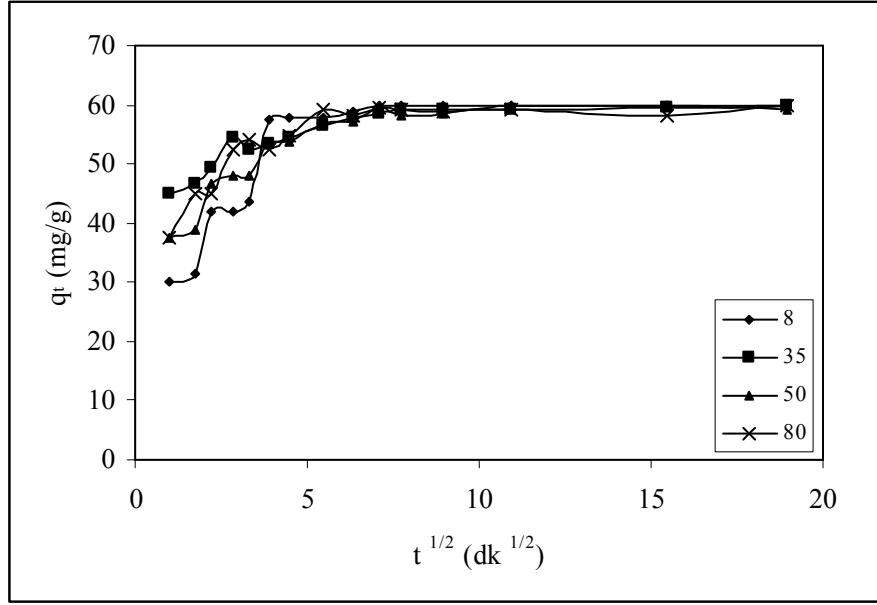
TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin, farklı kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.60–4.64'de ve parametreler ise Tablo 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.60. TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için yalancı II. dereceden reaksiyon kinetiği

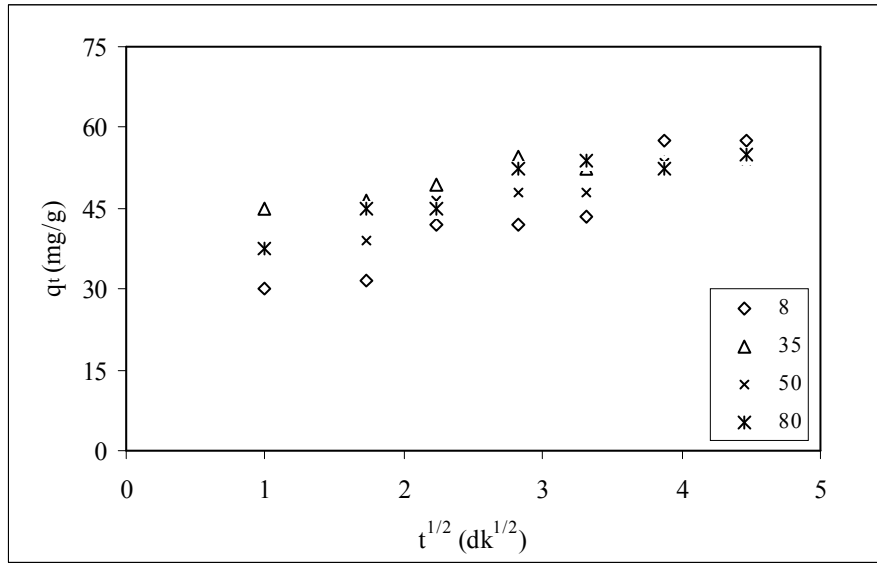


Şekil 4.61. TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için "Elovich Eşitliği" reaksiyon kinetiği



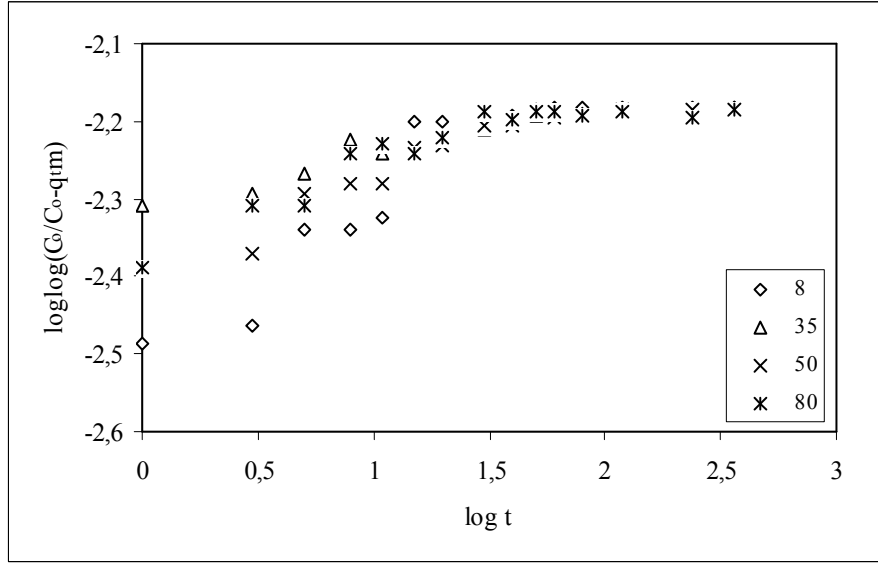
(a)

Şekil 4.62. TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli”

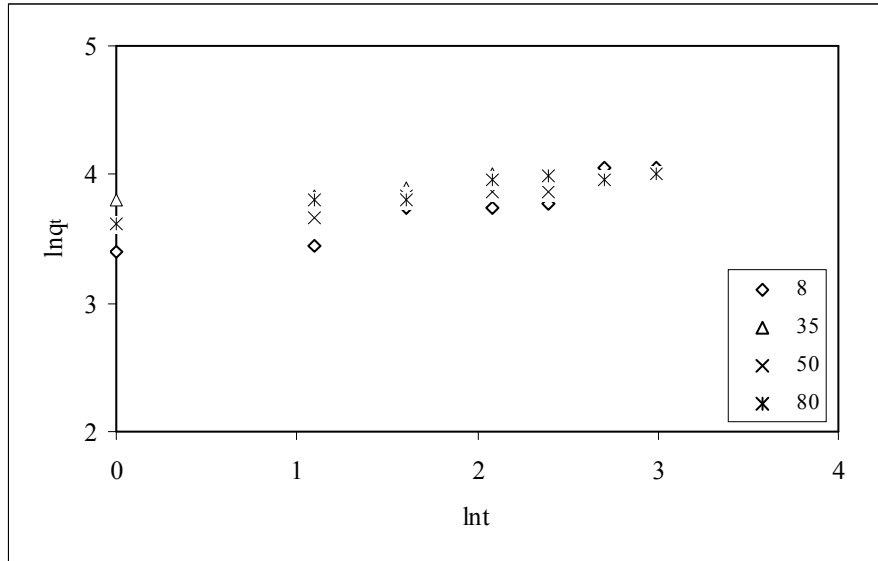


(b)

Şekil 4.63. TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli (doğrusal kısım)”



Şekil 4.64. TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Bangham’s Kinetik Modeli”



Şekil 4.65 TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”

Tablo 4.20. TAC1/Metilen mavisi sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	59,940	60,000	59,820	59,700
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	28,761	13,320	15,606	17,096
	$k_1 (10^{-2} dk^{-1})$	9,235	4,560	3,731	7,577
	R^2	0,899	0,984	0,901	0,930
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	60,241	60,241	59,880	59,520
	$k_2 (10^{-3} g/mgdk^{-1})$	10,244	6,786	10,329	16,505
	h (mg/gdk)	37,175	24,331	37,037	58,479
	R^2	0,9999	1,000	0,9999	0,9998
Elovich Eşitliği	$\alpha (mg/gdk)$	203,326	$1,498 \times 10^5$	$6,288 \times 10^3$	$5,943 \times 10^3$
	$\beta (g/mg)$	0,116	0,271	0,192	0,181
	$t_0 (dk)$	0,042	$2,463 \times 10^{-5}$	$8,288 \times 10^{-4}$	$5,102 \times 10^{-4}$
	R^2	0,894	0,978	0,946	0,955
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gdk^{-1/2})$	9,360	3,597	5,003	1,479
	C	14,768	41,226	32,686	48,268
	R^2	0,979	0,967	0,922	0,998
Bangham's Eşitliği	$k_0 (mL/(g/L))$	4,383	6,848	5,694	5,834
	α	0,195	0,0116	0,1079	0,1191
	R^2	0,898	0,931	0,932	0,955
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	4,291	14,7085	9,328	8,439
	k (L/gdk)	0,287	0,444	0,378	0,388
	R^2	0,900	0,979	0,932	0,948

TAC1/Metilen mavisi sistemi için, basit adsorpsiyon kinetik analizi olan yalancı I.dereceden kinetik eşitliği parametreleri sıcaklık ile orantısal bir değişim göstermemiştir. Korelasyon katsayılarındaki düşüklük, TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon kinetiğinin bu eşitliğe uymadığını göstermektedir.

Yalancı II. dereceden kinetik eşitliği korelasyon katsayılarının, tüm sıcaklıklar için ortalama “1” olması, TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı II. dereceden olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalırken, başlangıç ve toplam reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Adsorpsiyon eksotermik olup, düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile ters orantılı olmasının nedeni, adsorpsiyon dengesinin daha kısa sürede kurulması ve bu noktadan sonra daha düşük adsorpsiyon ısısında zayıf van der Waals ve dipol etkileşimlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon denge izoterm parametreleri ile de uyumludur.

Elovich eşitliği, enerjisel olarak heterojen yüzeylerdeki II. dereceden adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde açıklamak için kullanılır. Eşitlikte, α hız sabitini β ise yüzeyin kaplanma kesrini (θ) ifade etmektedir [221].

TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için, adsorpsiyon verilerinin yüksek sıcaklıklarda Elovich kinetik modeline uyduğunu göstermiştir. Hız sabiti ve yüzeyin kaplanma kesri sıcaklıkla doğru, başlangıç süresi ise ters orantılı olarak değişmektedir. Hız sabitinin sıcaklıkla doğrusal değişimi reaksiyon kinetiği teorileri ile, yüzeyin kaplanma kesrinin sıcaklıkla doğrusal değişimi ise yalancı II. dereceden hız ifadesi sonuçları ile uyumludur. Sıcaklık arttıkça boya molekülleri daha fazla aktif merkeze ulaştığından dolayı yüzey kaplanma kesrinin arttığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon

başlangıç süresinin sıcaklıkla azalması beklenen bir sonuç olup, aktivasyon enerjisinin düşük olması nedeniyle sıcaklıkla aktive edilen tanecik sayısının artması ile ilişkilidir.

Molekül içi difüzyon modeli, üç basamakta meydana gelen ve çoklu doğrusallık gösteren eğrilere sahiptir. Eğrilerin ilk kısmında, adsorbat molekülleri kitle çözeltiden adsorban yüzeyine doğru difüzlenirler (dış difüzyon). Bu difüzyon ilk 5 dakika içinde tamamlanır. İkinci kısım, ilk 5 dakikadan sonra gerçekleşen ve bir platoya ulaşılan kademeli adsorpsiyon basamağıdır. Plato, adsorpsiyon dengesinin kurulduğu noktadır. II. Basamak toplam reaksiyon için hız sınırlayıcı basamak olup, taneciklerin molekül içine difüzyonunu (iç difüzyon) içermektedir. Bu kinetik modelinde molekül içi difüzyon hız sabiti olan k_{int} , bu basamak için hesaplanır. Kaplanma kesri olan C sabiti ise, adsorban/adsorbat arasındaki çift tabaka kalınlığını ifade etmektedir. III. Basamak, yüzey fazındaki moleküllerin difüzyonudur.

TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi molekül içi difüzyon sonuçları Şekil 4.61 (a)'de görüldüğü gibi üç basamaklı doğrusallık gösteren bir yapıya sahiptir. İlk basamak kitle çözeltiden büyük boya moleküllerinin adsorban yüzeyine dış difüzyonu olup, difüzyon hızı sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. İkinci basamak olan iç difüzyonda ise, 5 ile 15 dakika zaman aralığında boya molekülleri adsorban gözeneklerine difüzlenmektedir. Bu zaman aralığı içinde sıcaklıkla adsorplanan madde miktarı artmasına rağmen, molekül içi difüzyon hız sabitinin azaldığı görülmektedir. Üçüncü basamak, yüzey fazındaki boya moleküllerinin difüzyonudur. Yüzey difüzyonunda, sıcaklıkla adsorplanan madde miktarı azalmaktadır. Molekül içi ve yüzey difüzyonunda sıcaklıkla adsorplanan madde miktarının azalması, yüzeyin kaplanma kesrinin dolayısıyla çift tabaka kalınlığının artmasının bir sonucudur.

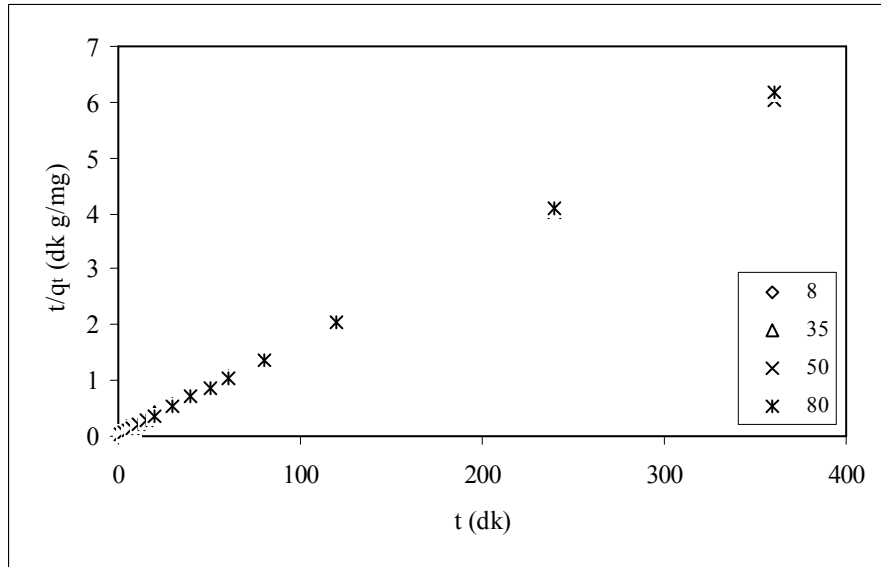
Bangham's eşitliği, adsorpsiyon kinetiğindeki yavaş basamak hakkında daha fazla bilgi edinilmesi amacıyla kullanılmaktadır. TAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon

sisteminin çift logaritmik eğrileri deneysel ve hesaplanan veriler arasında tam bir uyumun gözlenmediği eğrilerdir. Bu sonuç, TAC1'in H tipi izoterm yapısına sahip olduğu ve hız belirleyici basamağın sadece iç difüzyon basamağı olmadığı sonucunu desteklemektedir.

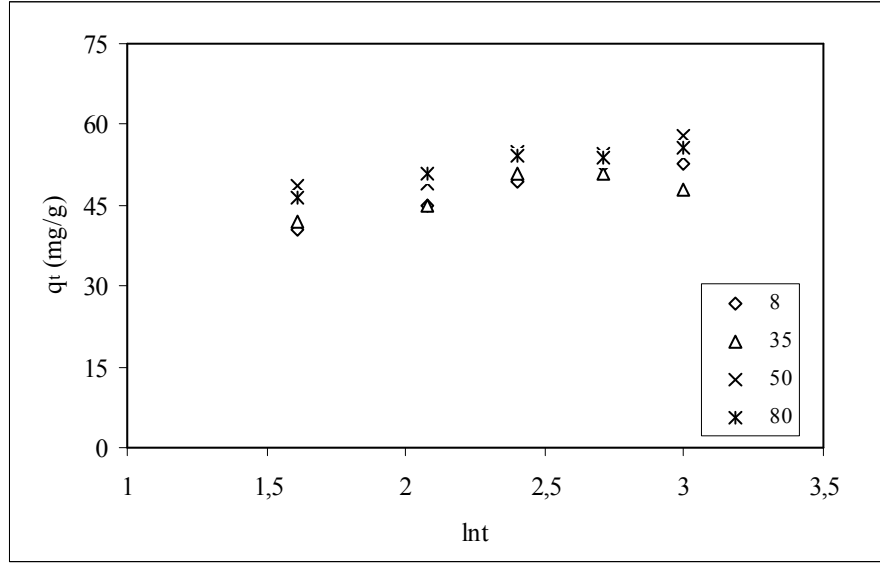
Modifiye Freundlich eşitliği, adsorpsiyon üzerine iyonik şiddet ve yüzey yüklenmesinin etkisini değerlendirmede kullanılmaktadır. TAC1 kompozit adsorbani yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyon verilerinin Modifiye Freundlich eşitliğine uygulanması sonucu, sıcaklıkla hız sabiti ve m sabiti artmış ve deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum gözlenmemiştir.

4.5.1.2. TAC1 Kompoziti Oranj II Adsorpsiyon Kinetiği

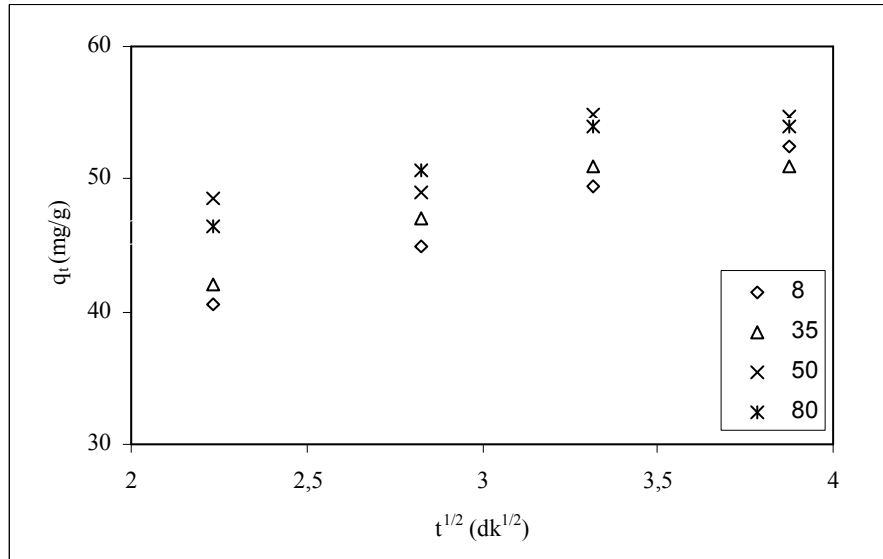
TAC1 kompozit adsorbani yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu deneysel verilerinin, farklı kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.66–4.70'de ve parametreler ise Tablo 4.21'de verilmiştir.



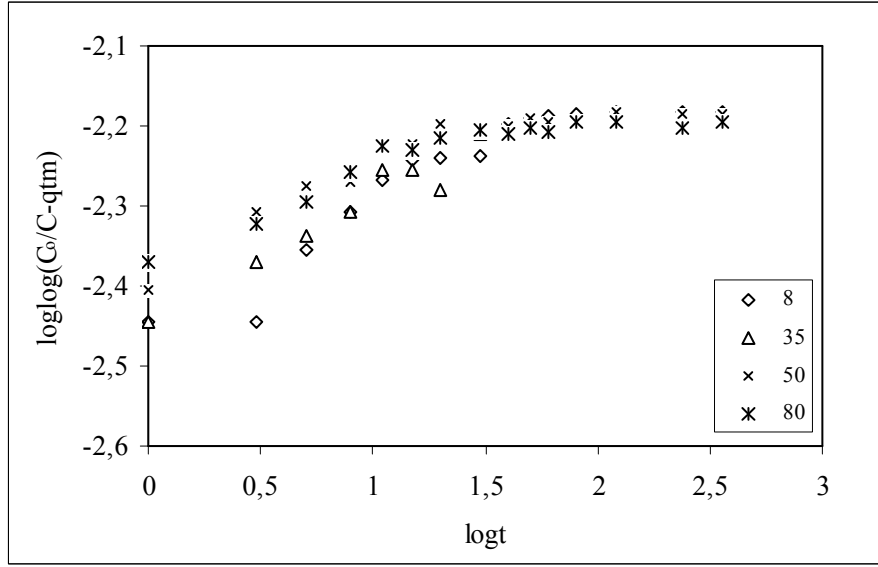
Şekil 4.66. TAC1 kompozit adsorbani yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon sistemi için yalancı II. derece kinetiği



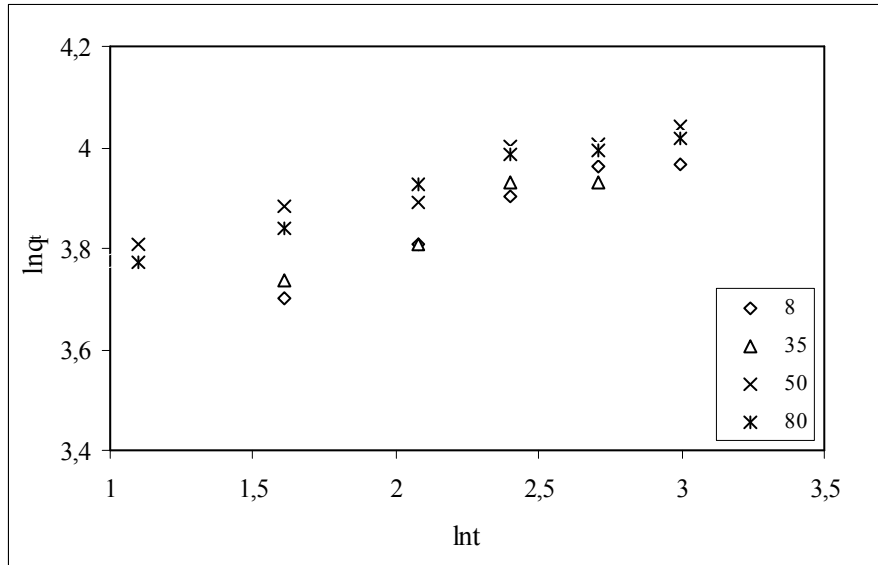
Şekil 4.67. TAC1 kompozit adsorbani yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon sistemi için “Elovich Kinetik Modeli”



Şekil 4.68. TAC1 kompozit adsorbani yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon sistemi için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli”



Şekil 4.69. TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon sistemi için “Bangham’s Kinetik Modeli ”



Şekil 4.70. TAC1 kompozit adsorbanı yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon sistemi için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”

TAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi, TAC1/Metilen mavisi sistemindekine benzer şekilde yalancı II. dereceden hız eşitliğine uymaktadır. Sıcaklık ile başlangıç hız sabiti ve toplam reaksiyon hız sabiti artarken, adsorplanan molekül sayısı azalmaktadır. Sistemin eksotermik olması, sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin azalmasının nedeni olup, bu sonuç diğer kinetik eşitlik parametreleri ile uyumludur.

Elovich kinetik parametreleri incelendiğinde, genel olarak sıcaklık ile başlangıç hız sabiti ve yüzeyin kaplanma kesri ile bağlantılı β sabiti doğrusal olarak değişmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, sıcaklık ile çözelti viskozitesi azalırken boya moleküllerinin hareketliliği ve adsorban yüzeyindeki aktif merkeze ulaşan tanecik sayısı artmaktadır. Bundan dolayı yüzey kaplama kesri ve β sabiti de artmaktadır.

Şekil 4.67’de görüldüğü gibi, TAC1/Oranj II sistemi molekül içi difüzyonu iki basamaklı bir yapıya sahip olup, sıcaklıkla çift tabaka kalınlığı artarken, iç difüzyon hız sabiti azalır.

Bangham’s eşitliğinde, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum gözlenmediği korelasyon katsayılarından da anlaşılmaktadır. Bu, adsorpsiyonun basamaklı gerçekleşmesinin bir sonucu olup, TAC1 yüzeyinde Oranj II adsorpsiyon hızının yalnızca iç difüzyona bağlı değişmediğini göstermektedir.

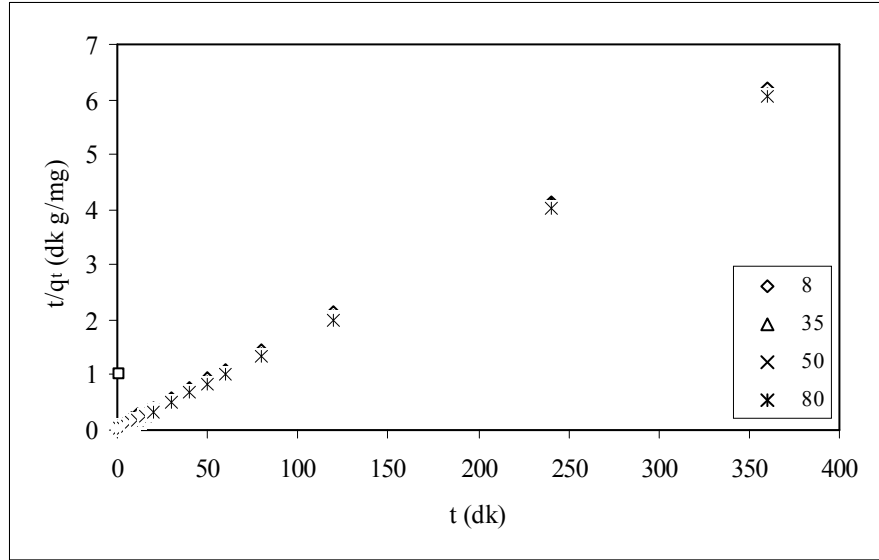
Modifiye Freundlich eşitliğinde, korelasyon katsayıları 0,92 ile 0,99 arasında değişmekte olup, iyi bir uyuma sahip olduğu söylenebilir. Hız sabiti sıcaklıkla doğrusal olarak değişirken, m sabiti için orantısal bir değişim yoktur.

Tablo 4.21. TAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

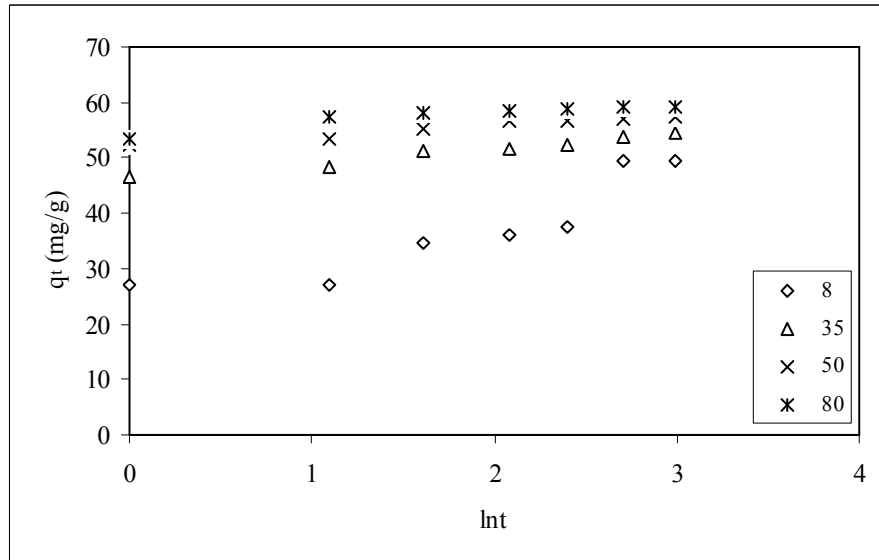
KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	59,940	59,640	59,940	58,380
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	26,164	12,288	11,311	12,785
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	6,260	1,865	3,293	5,412
	R^2	0,979	0,822	0,790	0,933
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	60,241	59,880	59,880	58,820
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	8,081	6,786	12,677	15,792
	h (mg/gxdk)	29,326	24,331	45,455	57,804
	R^2	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	65,140	1619	1415	564
	β (g/mg)	0,083	0,171	0,146	0,124
	t_0 (dk)	5,419	$3,60310^{-3}$	$4,856x10^{-3}$	$1,428x10^{-4}$
	R^2	0,994	0,999	0,974	0,986
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	7,493	5,410	4,442	6,463
	C	23,921	29,666	37,045	32,363
	R^2	0,991	0,993	0,993	0,999
Bangham's Eşitliği	k_0 (mL/(g/L))	5,073	5,225	6,875	6,772
	α	0,145	0,125	0,057	0,056
	R^2	0,930	0,932	0,790	0,752
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	7,249	6,452	6,689	7,874
	k (L/gxdk)	0,345	0,329	0,370	0,386
	R^2	0,923	0,994	0,966	0,981

4.5.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Adsorpsiyon Kinetiği

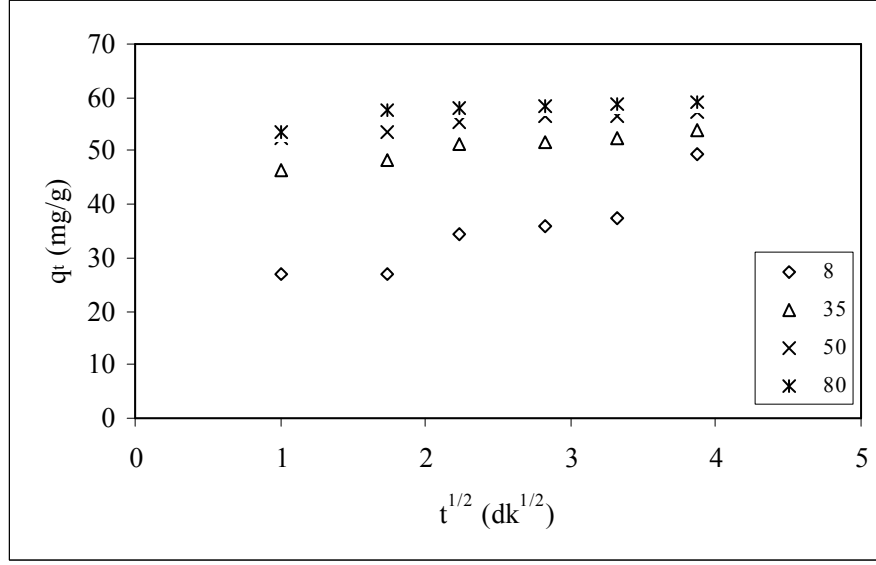
TAC1 kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyonu deneysel verilerinin, farklı kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.71–4.75’de ve kinetik parametreler ise Tablo 4.21’de verilmiştir.



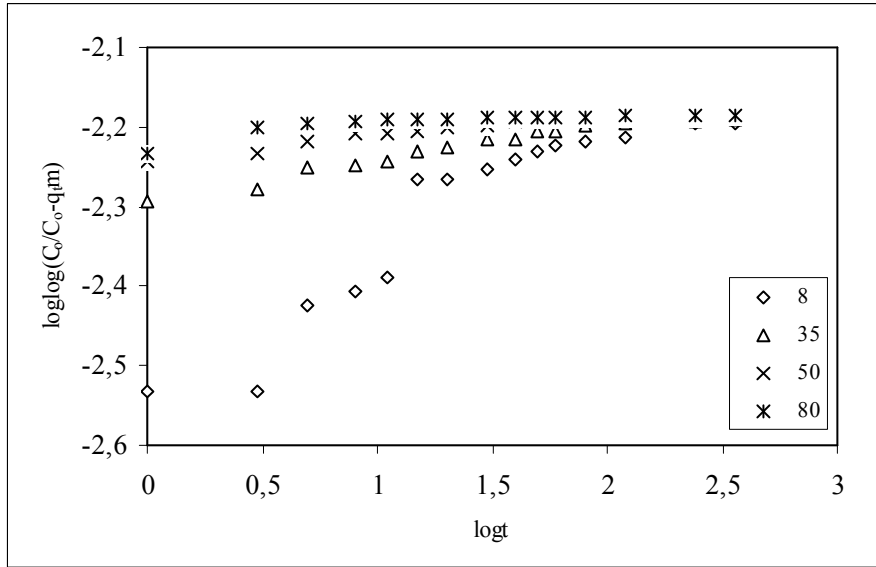
Şekil 4.71. TAC1kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için yalancı II. dereceden kinetiği



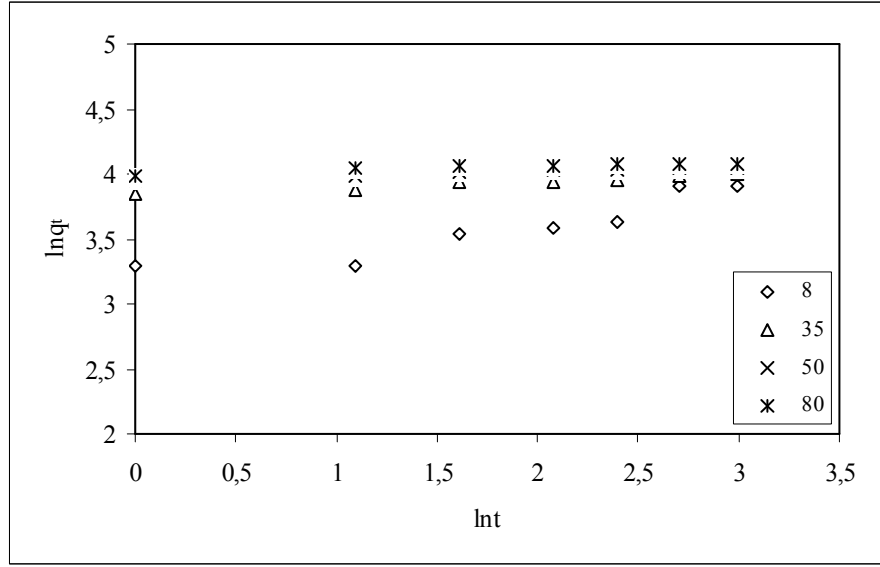
Şekil 4.72. TAC1kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için ‘Elovich Kinetik Modeli’



Şekil 4.73. TAC1kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için “Molekül İçi Difüzyon Kinetik Modeli”



Şekil 4.74. TAC1kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için “Bangham’s Kinetik Modeli ”



Şekil 4.75. TAC1kompozit adsorbantı yüzeyinde Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için “Modifiye Freundlich Kinetik Modeli”

Tablo 4.22. TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	58,140	59,040	59,760	59,640
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	24,294	8,786	4,207	1,668
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	3,178	2,395	2,303	2,948
	R ²	0,872	0,948	0,850	0,662
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	58,820	59,172	59,880	59,520
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	4,058	11,379	25,586	113,9
	h (mg/gxdk)	14,045	39,841	91,74	3,543x10 ³
	R ²	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000
Elovich Eşitliği	$\alpha (mg/gxdk)$	246,570	1261	+ ∞	+ ∞
	$\beta (g/mg)$	0,144	0,365	0,537	1,212
	t ₀ (dk)	0,028	2,175x10 ⁻³	∞^{-1}	∞^{-1}
	R ²	0,902	0,967	0,951	0,970
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	2,768	2,502	2,432	0,670
	C	28,268	44,381	49,711	56,542
	R ²	0,997	0,941	0,965	0,951
Bangham's Eşitliği	k ₀ (mL/(g/L))	5,907	7,363	8,195	8,725
	α	0,169	0,040	0,020	0,0064
	R ²	0,882	0,970	0,965	0,809
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	5,010	20,121	43,104	156,25
	k (L/gxdk)	0,241	0,466	0,536	0,573
	R ²	0,918	0,982	0,978	0,809

TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için Şekil 4.70 ve Tablo 4.21'deki kinetik parametreler incelendiğinde, korelasyon katsayıların yalancı I. dereceden kinetik eşitliğinden daha yüksek olması nedeniyle yalancı II. dereceden kinetik eşitliğine uyduğu görülmektedir. Sistemin sıcaklığı arttırıldığında, dengeye daha kısa sürede ulaşıldığı ve beklenildiği gibi toplam reaksiyon hız sabitinin (k_2) ve başlangıç hız sabitinin (h) sıcaklık ile doğrusal olarak değiştiği anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi de sıcaklıkla doğrusal olarak değişmekte olup, tüm zaman aralıklarında deneysel verilerin, hesaplanan verilerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile doğrusal olarak artması, sistemin aktivasyon enerjisinin diğer boyalara göre daha yüksek ve endotermik olmasındandır. Ayrıca, sıcaklık artışı ile çözelti viskozitesi azalarak boya iyonlarının hareketliliği artmakta ve daha fazla aktif merkeze ulaşabilmesi için gerekli enerjiye ulaşmaktadır.

TAC1/Remazol mavisi sistemi için uygulanan kinetik modellerden biri olan Elovich eşitliği reaksiyon hız sabiti ve adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla doğrusal olarak fakat t_0 , başlangıç süresi ters orantılı olarak değişmektedir. β , yüzey kaplanma kesri ile ilişkili bir sabit olup, kimyasal adsorpsiyon için adsorban yüzeyindeki ulaşılabilir aktif merkez sayısı ile doğrusal olarak değişmektedir. Sistemin endotermik olmasından dolayı sıcaklık ile ulaşılabilir aktif merkez sayısı artmaktadır.

Sıcaklık artışıyla, deneysel veriler ile hesaplanan veriler arasındaki uyumun da arttığı korelasyon katsayılarından görülmektedir.

TAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için, molekül içi difüzyonda Elovich kinetiğindeki ilk iki basamak gözlenmiştir. Sıcaklık ile yüzey kaplanma kesrinin artması nedeniyle çift tabaka kalınlığı da artmakta olup, boya moleküllerin adsorban yüzeyine difüzyon hızı azalmaktadır. Kinetik parametrelerden, düşük sıcaklıktaki molekül içi difüzyonun yüksek sıcaklıklara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

TAC1/Remazol mavisi sistemi için Bangham's çift logaritmik eğri doğrusal değildir. Bu sonuç, hız kontrol basamağının yalnızca adsorban gözenekleri içine difüzyon olmadığını, adsorban yüzeyinde film oluşumunun da adsorpsiyon için önemli olduğunu göstermektedir.

Uygulanan kinetik denklemlerden biri olan Modifiye Freundlich eşitliği parametreleri, düşük ve yüksek sıcaklıklar için deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında sapma gösterirken, 35°C ve 50°C'lerdeki için daha uyumludur. Sıcaklık artışıyla k ve m sabitlerinin değeri de artmaktadır.

4.4.2. TAC2 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği

TAC2 kompozit adsorbanı yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon kinetik incelemeleri, her bir boyarmadde için optimize edilmiş deney koşullarında olmak üzere, dört farklı sıcaklıkta (8°C, 35°C, 50°C ve 80°C) yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler altı kinetik modele uygulanmış olup, kinetik sonuçlar Tablo 4.22–4.24'de gösterilmiştir.

TAC2 yüzeyinde boya adsorpsiyonu sistemi her üç boyarmadde için de adsorpsiyon basit kinetik analizi olan yalancı I.dereceden kinetik eşitliği parametreleri, sıcaklık ile orantısız bir değişim göstermeyip korelasyon katsayılarının düşük olması da adsorpsiyon kinetiğinin bu eşitliğe uymadığını göstermektedir.

TAC2 yüzeyinde üç boyarmadde adsorpsiyonunun korelasyon katsayılarının tüm sıcaklıklar için 0,999–1,000 aralığında olması nedeniyle yalancı II. dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Metilen mavisi ve Oranj II boyaları için sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalırken, Remazol mavisi'nde artmaktadır. Bu, ilk iki sisteminin aktivasyon enerjisinin diğer sisteminkine kıyasla daha küçük

olması ve reaksiyonun entalpi karakterinin bir sonucudur. Buna karşın her üç boya için de başlangıç ve toplam reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla artmaktadır.

TAC2 adsorpsiyon kinetik verilerinin, Metilen mavisi için düşük sıcaklıklarda, Oranj II ve Remazol mavisi için ise yüksek sıcaklıklarda Elovich kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Hız sabiti ve yüzeyin kaplanma kesri sıcaklıkla doğru, başlangıç süresi ise ters orantılı olarak değişmektedir. Hız sabitinin sıcaklıkla doğrusal değişimi beklenen bir sonuç olup, yüzeyin kaplanma kesri ile adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla doğrusal değişimi sonuçları birbiri ile uyumludur. Sıcaklık arttıkça boya molekülleri daha fazla aktif merkeze ulaştığından dolayı yüzeyin kaplanma kesrinin arttığı düşünülmektedir.

Molekül içi difüzyon modeli, Bangham's kinetik modeli ve Modifiye Freundlich kinetik modeli TAC1 için elde edilen sonuçlarla tamamen aynıdır.

Tablo 4.23. TAC2/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	89,880	90,000	89,520	89,940
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	61,69	32,255	32,501	23,089
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	5,274	3,455	4,998	5,550
	R ²	0,952	0,963	0,903	0,878
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	91,740	90,910	90,910	90,090
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	2,045	3,735	4,618	8,053
	h (mg/gxdk)	17,212	30,864	38,168	65,360
	R ²	0,9993	0,9999	0,9997	0,9999
Elovich Eşitliği	$\alpha (mg/gxdk)$	58,371	331,918	472,692	8571,5
	$\beta (g/mg)$	0,067	0,081	0,087	0,121
	t ₀ (dk)	0,255	0,037	0,0243	9,674x10 ⁻⁴
	R ²	0,987	0,957	0,885	0,872
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	13,389	15,880	20,803	15,820
	C	13,398	26,301	7,3832	35,301
	R ²	0,975	0,999	0,9997	0,9993
Bangham's Eşitliği	k ₀ (mL/(g/L))	3,116	6,392	4,230	5,132
	α	0,246	0,214	0,217	0,189
	R ²	0,957	0,984	0,948	0,977
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	3,524	6,540	4,628	5,308
	k (L/gxdk)	0,185	0,316	0,309	0,403
	R ²	0,981	0,960	0,948	0,977

Tablo 4.24. TAC2/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	59,880	59,040	59,880	58,860
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	34,222	22,01	11,540	15,153
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	4,145	2,971	2,256	3,362
	R^2	0,965	0,942	0,922	0,871
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	60,610	59,520	60,240	58,480
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	3,345	4,538	8,300	10,369
	h (mg/gxdk)	12,285	16,077	30,121	35,461
	R^2	0,9997	0,9999	0,9999	0,9999
Elovich Eşitliği	$\alpha (mg/gxdk)$	117,818	429,330	1023,65	1120,36
	$\beta (g/mg)$	0,124	0,146	0,147	0,153
	$t_0 (dk)$	0,069	0,017	$6,642x10^{-3}$	$5,825x10^{-3}$
	R^2	0,926	0,993	0,966	0,979
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	2,730	5,591	8,200	5,673
	C	25,314	26,361	25,875	29,900
	R^2	0,998	0,999	0,974	0,980
Bangham's Eşitliği	$k_0 (mL/(g/L))$	3,502	4,433	5,142	5,141
	α	0,196	0,162	0,164	0,153
	R^2	0,936	0,965	0,982	0,987
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	5,139	5,995	6,131	6,557
	k (L/gxdk)	0,248	0,291	0,341	0,341
	R^2	0,936	0,969	0,969	0,987

Tablo 4.25. TAC2/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	14,970	15,020	14,985	14,985
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	1,669	1,504	0,264	0,542
	k_1 ($\times 10^{-2}$ dk ⁻¹)	5,228	5,389	11,124	0,355
	R ²	0,822	0,875	0,935	0,953
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	14,970	15,015	14,948	15,015
	k_2 ($\times 10^{-3}$ g/mgxdk ⁻¹)	66,010	375,895	186,484	270,541
	h (mg/gxdk)	14,793	84,745	416,667	60,994
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	71,239	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$
	β (g/mg)	0,437	5,507	13,193	14,706
	t_0 (dk)	0,032	∞^{-1}	∞^{-1}	∞^{-1}
	R ²	0,922	0,966	0,953	0,866
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	k_{int} (mg/gxdk ^{-1/2})	1,555	0,805	0,155	0,0517
	C	7,550	12,752	14,404	14,794
	R ²	0,949	0,998	0,667	0,692
Bangham's Eşitliği	k_0 (mL/(g/L))	1,355	2,060	2,228	2,247
	α	0,158	0,034	0,0039	0,0032
	R ²	0,939	0,952	0,953	0,977
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	5,385	76,385	263,158	312,5
	k (L/gxdk)	0,085	0,143	0,147	0,149
	R ²	0,914	0,968	0,953	0,977

4.4.3. ALAC1 Kompoziti Adsorpsiyon Kinetiği

ALAC1 kompozit adsorbanı yzeyinde adsorpsiyon kinetik incelemeleri TAC1 ve TAC2 kompozit adsorbanlar için uygulanan aynı deneysel koşullarda yapılmış olup, altı kinetik modele ait tım sonuçlar Tablo 4.26–4.28’de gsterilmiştir.

ALAC1/Metilen mavisi sistemi için tım sıcaklıklarda korelasyon katsayılarının yksek oluşu, adsorpsiyonun II. derece kinetik modeline uyduğunu gstermektedir.

Yalancı II. dereceden kinetik parametreleri incelendiğinde, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalırken, başlangıç ve toplam reaksiyon hız sabitinin arttığı gsterilmektedir. Adsorpsiyon tepkimesi eksotermik olup, dūřuk aktivasyon enerjisine sahiptir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile ters orantılı olması diğer kinetik parametreleri ile birbirini desteklenmektedir.

Enerjisel olarak heterojen yzeylerde II. Dereceden reaksiyon kinetiğini açıklayan Elovich eşitliğine gbre, hız sabiti ve yzey kaplama kesri sıcaklıkla doğru, başlangıç suresi ise ters orantılı olarak değişmektedir. Yzey kaplanma kesrinin sıcaklıkla doğrusal değişimi yalancı II. Dereceden hız ifadesi sonuçları ile uyumludur. Kinetik parametrelerden, sıcaklık arttıa boya molekollerinin daha fazla aktif merkeze ulaştığı ve dolayısıyla yzey kaplanma kesrinin arttığı anlaşılmaktadır.

Moleköl içi difzyon modeli, Bangham’s kinetik modeli ve Modifiye Freundlich Kinetik Modeli TAC1 için elde edilen sonuçlarla tamamen aynıdır.

Tablo 4.26. ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	59,940	60,000	60,000	59,340
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	51,286	25,657	23,238	9,198
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	4,606	4,468	4,514	1,567
	R^2	0,989	0,979	0,991	0,733
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	62,110	60,610	59,880	59,520
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	1,798	5,534	8,608	8,553
	h (mg/gxdk)	6,935	20,325	30,864	30,303
	R^2	0,9989	0,9999	0,9999	0,9999
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	10,436	52,608	116,244	219,574
	β (g/mg)	0,070	0,085	0,107	0,109
	t_0 (dk)	1,374	0,224	0,081	0,042
	R^2	0,974	0,968	0,981	0,984
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	8,646	5,593	5,505	9,575
	C	0,609	26,853	28,219	21,078
	R^2	0,981	0,980	0,999	0,992
Bangham's Eşitliği	k_0 (mL/(g/L))	1,357	5,008	4,168	4,488
	α	0,479	0,137	0,207	0,231
	R^2	0,984	0,966	0,978	0,984
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	2,207	7,315	7,315	4,386
	k (L/gxdk)	0,097	0,331	0,290	0,300
	R^2	0,984	0,973	0,980	0,994

Tablo 4.27. ALAC1/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	89,820	89,640	89,040	88,680
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	20,611	24,530	13,794	17,314
	k_1 ($\times 10^{-2}$ dk ⁻¹)	3,616	4,905	4,122	5,228
	R ²	0,811	0,974	0,927	0,888
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	90,090	90,090	89,290	88,500
	k_2 ($\times 10^{-3}$ g/mgxdk ⁻¹)	6,384	7,377	11,834	11,715
	h (mg/gxdk)	51,814	59,880	94,340	91,743
	R ²	1,0000	1,0000	1,0000	0,9998
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	352,131	1,024X10 ⁵	2,616x10 ⁴	1,100x10 ⁴
	β (g/mg)	0,077	0,157	0,131	0,120
	t ₀ (dk)	0,154	6,224x10 ⁻⁵	2,915x10 ⁻⁴	7,588x10 ⁻⁴
	R ²	0,928	0,970	0,967	0,947
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int.}$ (mg/gxdk ^{-1/2})	9,528	5,534	8,373	7,989
	C	37,678	57,676	54,457	53,806
	R ²	0,945	0,959	0,983	0,968
Bangham's Eşitliği	k_0 (mL/(g/L))	4,527	3,144	3,152	3,050
	α	0,201	0,066	0,103	0,115
	R ²	0,947	0,968	0,970	0,960
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	4,810	12,005	9,804	9,268
	k (L/gxdk)	0,298	0,418	0,656	0,408
	R ²	0,940	0,971	0,970	0,956

ALAC1 kompoziti yüzeyinde azo boya grubundan Oranj II'nin adsorpsiyonu, II. dereceden hız denkleminde tam bir uyum sağlamıştır. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru, birim adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı azalırken, başlangıç ve toplam hız sabitleri artmıştır. Bu artış, hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi kuran Arrhenius denkleminde göre beklenen bir sonuçtur.

Adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyonun meydana geldiği arayüzdeki difüz tabaka kalınlığının artması ve büyük boya moleküllerinin içe difüzyon hızının azalmasının bir sonucudur.

Molekül içi difüzyon kinetik modeline göre; düşük sıcaklıkta iki, yüksek sıcaklıklarda ise tek basamaklı hale dönüşmektedir. Sıcaklık artışı ile reaksiyonun, kütle transfer kontrollü olarak gerçekleştiği sonucunu Bangham's kinetik eşitliği parametreleri de desteklemektedir.

Benzer şekilde adsorpsiyon deneysel verilerinin, sıcaklık artışı ile Modifiye Freundlich eşitliğine uyumu da artmaktadır.

Tablo 4.27'de görülen kinetik parametrelerinden ALAC1/Remazol mavisi adsorpsiyon kinetiğinin de II. dereceden hız denkleminde uyduğu anlaşılmaktadır. Elovich eşitliği sabitleri de bu sonucu destekleyici niteliktedir. Sıcaklık ile toplam reaksiyon hız sabiti ve çift tabaka kalınlığı artarken, içe difüzyon hızı azalmaktadır.

ALAC1/Remazol mavisi tek basamaklı molekül içi difüzyon eğrilerine sahip olup, adsorpsiyon kütle transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Bangham's eşitliği de, deneysel ve hesaplanan veriler arasındaki uyumu sayesinde sonuçları doğrulayıcı niteliktedir.

Adsorpsiyon sistemi aktivasyon enerjisinin diğer sistemlere kıyasla yüksek olması, sıcaklıkla kinetik parametrelerin doğrusal değişimini destekleyici niteliktedir.

Adsorpsiyon deneysel verileri modifiye Freundlich eşitliğine iyi bir uyum göstermemiştir.

Tablo 4.28. ALAC1/Remazol Blue adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	45,000	45,000	45,000	45,000
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	27,759	3,608	2,620	1,274
	k_1 ($\times 10^{-2}$ dk ⁻¹)	29,570	5,642	5,804	26,323
	R ²	0,977	0,940	0,842	0,940
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	45,050	45,050	45,050	44,050
	k_2 ($\times 10^{-3}$ g/mgxdk ⁻¹)	63,185	69,414	68,568	60,872
	h (mg/gxdk)	128,205	105,263	200,000	1,235x10 ³
	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	172,320	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$
	β (g/mg)	0,124	1,023	1,047	3,480
	t ₀ (dk)	0,047	∞^{-1}	∞^{-1}	∞^{-1}
	R ²	0,964	0,967	0,927	0,976
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	k_{int} (mg/gxdk ^{-1/2})	7,099	0,671	0,659	0,213
	C	21,170	41,002	41,234	44,205
	R ²	0,972	0,952	0,941	0,950
Bangham's Eşitliği	k_o (mL/(g/L))	2,765	4,138	4,124	4,458
	α	0,197	0,022	0,027	0,0065
	R ²	0,982	0,971	0,950	0,976
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	5,376	31,645	15,553	103,093
	k (L/gxdk)	0,188	0,268	0,250	0,293
	R ²	0,979	0,946	0,829	0,899

4.4.4. Aktif Karbon Adsorpsiyon Kinetiği

Aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon kinetik incelemeleri TAC1, TAC2 ve ALAC1 kompozit adsorbanlar için uygulanan aynı deneysel koşullarda yapılmış olup, altı kinetik modele ait tüm sonuçlar Tablo 4.28–4.31’de gösterilmiştir.

Deneysel veriler, diğer adsorbalarda da olduğu gibi yalancı II. dereceden kinetik eşitliğine uymaktadır. Korelasyon katsayısı tüm sıcaklıklar için ortalama 1 olup, başlangıç hız sabiti ve toplam reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla doğrusal olarak, adsorpsiyon kapasitesi ise sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Sıcaklık arttıkça dengeye daha kısa sürede ulaşılmaktadır.

AC/Metilen mavisi sistemi adsorpsiyon kinetiği üç basamaklı bir eğriye sahiptir. Eğrinin II. basamağında meydana gelen iç difüzyon hız sabiti sıcaklıkla artarken, difüz tabaka kalınlığı azalmaktadır. Elovich eşitliği parametreleri ile Molekül içi difüzyon eşitliği parametreleri birbirini desteklemektedir. Sıcaklıkla difüz tabaka kalınlığının azalması, yüzeydeki adsorbat moleküllerinin mikrogözeneklere doğru difüzlendiğini göstermekte olup, denge izoterm verileri birbirini desteklemektedir. Difüz tabaka kalınlığının azalması ile hız sabitinin artması beklenen bir sonuçtur.

Bangham’s eşitliğinde, deneysel ve teorik verilerin uyumu sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda iç difüzyonun reaksiyon hızını belirleyici yavaş basamak olduğunu ve adsorpsiyonun kütle transfer kontrollü olarak meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç, sıcaklık ile difüz tabaka kalınlığının azalması ve molekül içi difüzyon eğrilerinin iki basamaklı oluşu ile uyumludur.

Aktif karbon yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu deneysel verileri modifiye Freundlich eşitliği teorik verileri ile uyumludur. Sıcaklık arttıkça, hız sabiti azalırken m artmaktadır.

Tablo 4.29. Aktif karbon/Metilen mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	60,000	60,000	60,000	60,000
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	59,160	55,860	38,309	24,100
	k_1 ($\times 10^{-2}$ dk ⁻¹)	6,978	2,810	12,344	12,965
	R ²	0,958	0,966	0,947	0,915
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	61,730	61,740	60,240	60,240
	k_2 ($\times 10^{-3}$ g/mgxdk ⁻¹)	2,232	1,338	9,703	21,035
	h (mg/gxdk)	8,503	11,261	35,211	76,356
	R ²	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	13,051	16,649	47,164	112,420
	β (g/mg)	0,078	0,064	0,073	0,083
	t ₀ (dk)	0,981	0,941	0,291	0,107
	R ²	0,948	0,969	0,958	0,967
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	k_{int} (mg/gxdk ^{-1/2})	2,868	7,703	14,720	13,388
	C	21,923	24,229	13,943	13,199
	R ²	0,999	0,969	0,987	0,953
Bangham's Eşitliği	k_o (mL/(g/L))	1,251	2,565	2,893	4,095
	α	0,539	0,286	0,404	0,323
	R ²	0,957	0,986	0,986	0,977
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	3,798	3,510	2,406	3,109
	k (L/gxdk)	0,262	0,256	0,190	0,272
	R ²	0,971	0,986	0,986	0,977

Tablo 4.30. Aktif karbon/Oranj II adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	89,940	89,160	89,520	89,700
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	88,000	48,000	46,142	27,315
	$k_1 (x10^{-2} dk^{-1})$	5,758	2,602	3,708	3,823
	R^2	0,967	0,949	0,946	0,917
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	93,460	90,090	90,910	90,090
	$k_2 (x10^{-3} g/mgxdk^{-1})$	1,150	1,570	2,406	5,134
	h (mg/gxdk)	10,04	12,739	19,881	41,667
	R^2	0,998	0,999	1,00	1,00
Elovich Eşitliği	$\alpha (mg/gxdk)$	16,990	131,812	75,634	3310,85
	$\beta (g/mg)$	0,050	0,085	0,067	0,113
	$t_0 (dk)$	0,758	0,089	0,186	$2,674x10^{-4}$
	R^2	0,929	0,969	0,995	0,970
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	$k_{int} (mg/gxdk^{-1/2})$	7,363	7,560	10,514	24,736
	C	12,134	29,853	24,655	14,036
	R^2	0,970	0,978	0,993	0,964
Bangham's Eşitliği	$k_0 (mL/(g/L))$	1,388	3,436	3,336	5,560
	α	0,460	0,203	0,241	0,117
	R^2	0,969	0,981	0,986	0,956
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	2,183	4,953	4,762	8,299
	k (L/gxdk)	0,093	0,229	0,238	0,366
	R^2	0,969	0,981	0,955	0,955

Tablo 4.30 incelendiğinde, aktif karbon yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonunun II. dereceden kinetik eşitliğine uyduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi TAC1,TAC2 ve ALAC1 adsorbanlarına kıyasla daha yüksek olup, sıcaklık ile azalmaktadır. Başlangıç ve toplam hız sabitinin artması, adsorpsiyon dengesinin daha kısa sürede kurulması anlamına gelmektedir. Denge anından sonra, örtülen adsorban yüzeyinde boya moleküllerinin tutunabilmesi için molekül içi difüzyon hızı artarken, adsorpsiyon kapasitesinde bağıl bir azalmaya neden olmuştur.

Sıcaklıkla β sabitinin doğrusal değişimi, adsorpsiyon tepkimesinin endotermik olmasının bir sonucudur. Üç basamaklı molekül içi difüzyon eğrilerine sahip olan aktif karbon/Oranj II adsorpsiyon sistemi, sıcaklıkla tek basamaklı hale dönüşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun kütle transfer kontrollü gerçekleştiği sonucunu Bangham's eşitliği parametreleri de desteklemektedir.

AC/Oranj II adsorpsiyon sistemi deneysel verileri Modifiye Freundlich eşitliğine uyumu, sıcaklık yükselişi ile azalmaktadır.

Aktif karbon yüzeyinde azo grubu boyarmadde olan Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi kinetik parametreleri incelendiğinde, sıcaklıkla tüm kinetik eğrilerde görülen sapmalar korelasyon katsayılarından anlaşılmaktadır.

Endotermik adsorpsiyon sisteminde, sıcaklık ile boya moleküllerinin hareketliliği artmakla birlikte adsorban yüzeyindeki aktif merkeze ulaşabilen tanecik sayısı da artmaktadır. β 'nin artmasıyla çift tabaka kalınlığı artmakta ve içe difüzyon hız sabiti azalmaktadır. Molekül içi difüzyon eğrileri 3 basamaklı olup, sıcaklık arttıkça tek basamaklı hale dönüşmektedir. Düşük sıcaklıklarda sistem kütle transfer kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise yüzey difüzyonu kontrollü gerçekleştiği Bangham's eşitliği verileri ile desteklenmektedir.

Modifiye Freundlich eşitliğinde, deneysel ve teorik veriler arasındaki uyum, yüksek sıcaklıklara doğru bozulmaktadır.

Tablo 4.31. Aktif karbon/Remazol mavisi adsorpsiyon sistemi için çeşitli sıcaklıklardaki farklı adsorpsiyon kinetik parametreleri

KİNETİK MODELLER	PARAMETRELER	SICAKLIK			
		8°C	35°C	50°C	80°C
	qe(mg/g)	30,000	30,000	29,670	29,760
Pseudo I. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	20,549	6,182	6,833	3,777
	k_1 ($\times 10^{-2}$ dk ⁻¹)	2,833	3,155	3,408	7,715
	R ²	0,977	0,884	0,713	0,660
Pseudo II. Derece Eşitliği	qe(mg/g)	31,060	29,851	29,326	29,499
	k_2 ($\times 10^{-3}$ g/mgxdk ⁻¹)	2,960	24,031	25,500	957,675
	h (mg/gxdk)	2,855	21,413	21,930	833,333
	R ²	0,9980	0,9999	0,9997	0,9998
Elovich Eşitliği	α (mg/gxdk)	7,068	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$
	β (g/mg)	0,167	0,681	2,043	2,067
	t_0 (dk)	0,847	∞^{-1}	∞^{-1}	∞^{-1}
	R ²	0,955	0,992	0,937	0,938
İntrapartikül Difüzyon Eşitliği	k_{int} (mg/gxdk ^{-1/2})	0,809	0,835	0,150	0,133
	C	16,690	23,618	27,884	28,608
	R ²	0,986	0,985	0,999	0,980
Bangham's Eşitliği	k_0 (mL/(g/L))	0,932	3,496	4,017	4,076
	α	0,353	0,056	0,021	0,025
	R ²	0,980	0,995	0,907	0,869
Modifiye Freundlich Eşitliği	m	2,839	18,692	43,290	64,935
	k (L/gxdk)	0,062	0,233	0,264	0,278
	R ²	0,976	0,982	0,872	0,926

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

TAC1, TAC2, ALAC1 kompozit materyalleri ve aktif karbon yüzeyinde boyarmadde adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisinin anlaşılması amacıyla, adsorpsiyon denge izotermelerinden elde edilen parametreler kullanılarak; standart serbest enerji (ΔG^0), standart entalpi (ΔH^0) ve standart entropi (ΔS^0) değişimi değerleri belirlenmiştir. Bu parametreler,

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır [223]. Van't Hoff denkleminde, adsorpsiyon denge izotermelerinde, tüm adsorbanların her bir boya için yüksek uyum gösterdiği Langmuir izotermi denge sabiti kullanılmıştır.

Ayrıca; TAC1, TAC2, ALAC1 kompozit materyalleri ve aktif karbon yüzeyinde boyarmadde adsorpsiyonu kinetik verilerden yararlanarak, her bir adsorban/adsorbat sistemi için aktivasyon termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Arrhenius aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon serbest enerji değişimi, aktivasyon entalpi değişimi ve aktivasyon entropi değişimini içeren termodinamik parametreler;

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
$$\ln k_2 = \frac{k_B T}{h} K^*$$
$$\Delta G^* = -RT \ln K^*$$
$$\Delta H^* = E_a - RT$$
$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T}$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır [208].

TAC1 ile TAC2 kompozitleri yüzeyinde Metilen mavisi, Orange II ve Remazol mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Tablo 4.32 ve Tablo 4.33'te verilmiştir.

Tablo 4.32. TAC1/boyarmadde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik veriler

SICAKLIK (°C)	BOYAR MADDE	K_L (L/mg)	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (J/mol·K)	ΔG^* (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
8	MB	<<	5,394	3,056	-969,010	275,493	-32,649	-13,061	63,718
35		1,054		2,832	-969,550	301,597	-33,738		
50		0,875		2,707	-970,330	316,268	-35,559		
80		0,550		2,458	-970,510	345,194	-35,563		
8	OII	1,340	8,874	6,537	-940,360	270,919	-30,349	-17,711	46,228
35		0,762		6,312	-940,330	296,076	-31,817		
50		0,754		6,188	-970,330	311,184	-33,302		
80		0,244		5,938	-970,510	338,616	-33,120		
8	RB	0,119	38,194	35,856	-838,450	271,586	-4,976	-31,469	193,226
35		0,105		35,632	-850,660	297,764	-5,774		
50		0,131		35,507	-850,440	310,328	-5,461		
80		0,474		35,528	-857,370	338,039	-2,192		

Tablo 4.31'den görüldüğü gibi, TAC1 yüzeyinde Metilen mavisi ve Oranj II adsorpsiyon sistemi eksotermik, Remazol mavisi sistemi ise endotermik karaktere sahiptir.

Entalpi değerlerinin bağıl olarak yüksek oluşu, adsorban ile adsorbat molekülleri arasında fiziksel etkileşimin dışında bir tür kimyasal etkileşimin de olduğunu göstermektedir [224]. Bu etkileşimler, adsorbanın yüzey özelliklerine ve adsorbata bağlıdır. Boya molekülleri, yapılarındaki farklılıklardan dolayı, adsorban yüzeyinde birkaç farklı mekanizma aracılığıyla adsorplanabilir.

Yüksek adsorpsiyon entalpisini; boya molekülleri ile adsorban arasında ve adsorplanan boya molekülleri arasındaki hidrojen bağı, su köprüsü, apolar etkileşimler, kovalent bağlanma, elektrostatik ve çeşitli kimyasal etkileşimlerin bir sonucudur [225].

Metilen mavisi pozitif yüke, Oranj II ve Remazol mavisi ise negatif yüke sahip boyalardır. TAC1 ve TAC2 kompozit materyallerinin zeta potansiyeli sırayla 9 mV ve -16,4 mV olup, TAC1 pozitif TAC2 ise negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu nedenle, boya molekülleri ile TAC1 ve TAC2 kompozitleri arasındaki etkileşimin elektrostatik olduğu belirtilebilir. Ayrıca, Boehm titrasyon sonuçlarından da hatırlanacağı gibi, yüzeyde yer alan hidroksil, karboksil ve laktonik gruplar ile boya molekülünde yer alan N (Metilen mavisi için) ve O gibi atomlar (Remazol mavisi ve Oranj II) arasında H-bağı ve su köprüsü oluşumu da gerçekleşebilir. Hidroksil grupları, kompozit içerisindeki Ti-O-Ti ağına bağlıdır ve titandaki boş d orbitaline OH grubundaki yüksek negatif yük yoğunluğu oksijen üzerinden transfer olur. Böylece, pozitif merkezde hidrojenin yer aldığı bir dipol oluşabilir.

Adsorban ile adsorbat arasındaki su köprüleri ve hidrojen bağının varlığı, toplam etkileşim enerjisinin artmasına ve yüksek adsorpsiyon entalpisine neden olmaktadır [225].

Kompozit içerisindeki TiO_2 'nin varlığı, boya molekülleri ile adsorban arasında, elektron transferinden kaynaklanan etkileşimleri oluşturur. Bu etkileşimler yüzeydeki diğer etkileşimlerden çok daha spesifik ve güçlü olup, kimyasal olarak adsorplanmış türlerin kompleks oluşumuna neden olabilir.

Adsorbanın metal atomları ile adsorplanan moleküller arasındaki bağ oluşumu esnasında açığa çıkan ısı, metal atomları ile komşu gruplar arasındaki bağları zayıflatır. Bu, metal atomunun bulunduğu yerden hareket etmesini sağlar ve böylece adsorplanan molekül ile metal arasındaki kimyasal bağı kuvvetlendirir [226].

Tablo 4.33. TAC2/boyarmadde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik veriler

SICAKLIK (°C)	BOYAR MADDE	K_L (L/mg)	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (J/mol·K)	ΔG^* (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
8	MB	3,710	16,221	13,883	-932,460	276,045	-33,373	-11,699	77,092
35		3,710		13,659	-936,010	302,090	-35,455		
50		1,796		13,534	-937,450	316,470	-36,611		
80		2,415		13,285	-940,630	345,468	-38,924		
8	OII	1,6697	13,860	11,523	-937,020	274,966	-30,346	-22,694	27,217
35		0,389		11,298	-936,260	299,808	-31,081		
50		1,4493		11,174	-933,460	312,820	-31,489		
80		0,2185		10,924	-934,380	340,899	-32,306		
8	RB	0,364	48,264	45,927	-808,480	273,232	-19,562	69,120	315,034
35		0,102		45,703	-819,420	298,206	-27,958		
50		0,241		45,578	-820,520	310,728	-32,683		
80		2,974		45,328	-830,880	338,753	-42,134		

Boya molekülleri arasındaki etkileşimler de adsorpsiyon entalpisine katkıda bulunabilir. Boya yapısındaki dipol ve kuadropol dipolleri yönlendirilebilir ve adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler kolaylaştırılabilir.

TAC1 ve TAC2 kompozit materyallerinin adsorpsiyon entalpileri incelendiğinde, Metilen mavisi adsorpsiyonu için entalpi değişimi $TAC1 > TAC2$ şeklindedir. Oranj II ve Remazol mavisi için ise $TAC1 < TAC2$ şeklinde sıralanmıştır. İki anyonik boyanın kendi içinde entalpi değişimleri kıyaslandığında, Oranj II için sistem eksotermik, Remazol mavisi için ise endotermiktir. Bu, boya molekülleri ile kompozit materyaller arasındaki ve adsorplanan moleküller arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanabilir.

Her iki kompozit için de adsorpsiyon entropisi pozitif değerlere sahip olup, boya moleküllerinin yapısına ve yüküne bağlı olarak düzensizliğin arttığı görülmektedir. Boya molekülleri açısından entropinin azalması, adsorban açısından değerlendirilğinde ise yüzeye farklı grupların bağlanması nedeniyle entropinin artması beklenir.

TAC1 ve TAC2 kompozit materyalleri aktivasyon termodinamik verileri incelendiğinde; aktivasyon enerjisi, aktivasyon serbest enerjisi ve aktivasyon entalpisinin pozitif değerlerde olması, adsorpsiyon olayındaki enerji bariyelerinin varlığını göstermekte olup, oldukça yaygın bir durumdur. Çünkü geçiş halindeki aktifleşmiş kompleks uyarılmış haldedir [208].

TAC1 ve TAC2 kompozitlerinin Tablo 4.31 ve Tablo 4.32’de yer alan aktivasyon entalpileri karşılaştırıldığında, TAC1’ de daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum TAC2 kompoziti yüzeyindeki etkileşimlerinin, TAC1 kompozitinkine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin üç boyaya ait aktivasyon entalpi değerleri kıyaslandığında, boyarmaddenin molekül yapısının büyümesiyle entalpi de paralel olarak değişmektedir.

TAC1 ve TAC2 adsorban/adsorbat sistemlerinin aktivasyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon serbest enerjisi sıcaklık ile artarken, aktivasyon entalpsi azalmaktadır. Bu, sıcaklıkla aktifleşen tanecik sayısının artmasıyla ilgili bir durumdur.

Adsorpsiyon serbest enerjisinin tüm TAC1 ve TAC2 adsorban-adsorbat sistemleri için negatif olması, adsorpsiyon olayının kendiğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Aktivasyon entropi değişiminin negatif değerlere sahip olması, adsorpsiyonun gerçekleştiği aktivasyon zaman aralığında düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir. Bu durum, çözeltide rastgele hareket eden boya moleküllerinin, adsorban yüzeyinde

Tablo 4.34. ALAC1/boyar madde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik verileri

SICAKLIK (°C)	BOYAR MADDE	K_L (L/mg)	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (J/mol·K)	ΔG^* (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
8	MB	1,709	18,238	15,900	-925,460	276,094	-28,381	-3,274	89,301
35		0,528		15,677	-928,940	301,928	-30,792		
50		0,413		15,552	-930,890	316,370	-32,131		
80		0,435		15,302	-934,840	345,442	-34,811		
8	OII	6,167	7,970	5,633	-958,230	275,040	-33,866	-23,394	37,247
35		2,439		5,408	-951,220	298,527	-34,872		
50		1,631		5,284	-949,050	311,971	-35,431		
80		0,800		5,034	-950,370	340,656	-36,548		
8	RB	-	35,416	33,079	-848,210	271,551	-25,909	30,334	200,043
35		0,373		32,854	-857,940	297,228	-31,310		
50		0,450		32,729	-859,060	310,335	-34,310		
80		1,588		32,480	-866,220	338,387	-40,312		

tutunmaya başladıkça serbestliğinin azalmasının bir sonucudur. Tüm adsorban/adsorbat sistemleri için, metilen mavisi aktivasyon entropi değişiminin diğer boyalara göre daha yüksek olması ise, katyonik boya moleküllerinin hidratlaşmasının artmasıyla ilgili olabilir. Boya molekülleri etrafında su moleküllerinin düzenlenmesi ya da yapılanması entropiyi azaltmaktadır. Çünkü söz konusu yapılanma, adsorban yüzeyinde oluşmuş su yapısını dağıtır ve boya adsorpsiyonu sırasında katı-çözeltili arayüzeyinde yeni ve çok daha düzenli bir yapı oluşumuna neden olur [227]. Çift tabaka kalınlığının sıcaklıkla artması da bu sonucu desteklemektedir.

Tablo 4.33'ten görüldüğü gibi, TAC1 ve TAC2 kompozit adsorbanlarındakine benzer şekilde, ALAC1 yüzeyinde Metilen mavisi ve Oranj II adsorpsiyon sistemi eksotermik, Remazol mavisi sistemi ise endotermiktir. Kompozit adsorbanların entalpi değişimleri kıyaslandığında, yalnızca ALAC1/Metilen mavisi adsorpsiyon entalpisinin TAC1 ve TAC2'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Kompozitin katyonik bir boya olan Metilen mavisi adsorpsiyonundaki entalpi değişiminin azalması, adsorpsiyon affinitesinin diğerlerine göre daha az olduğunu göstermektedir. ALAC1 kompozitinin izoelektrik noktası 8,88 olup, yüzey yükü pozitifdir. Yüzeyde pozitif yüklü aktif merkez sayısının fazla olması ALAC1 kompozitinin anyonik boyalara karşı ilgisini de açıklamaktadır. Yüzeyde bağlanmaların artması sonucu ortaya çıkan ısı, entalpi değişiminin yüksek olmasına neden olmaktadır.

ALAC1 kompoziti yüzeyindeki boyarmadde adsorpsiyonunda entropi değişiminin diğerlerinde olduğu gibi pozitif olduğu görülmektedir. Düzensizliğin artması, kompozit materyal açısından beklenen bir durumdur.

ALAC1 kompozit adsorbanının tüm boyalar için serbest entalpi değişiminin negatif olması olayın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Aktivasyon termodinamik parametreleri incelendiğinde, Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin, TAC1 ve TAC2 kompozitlerine kıyasla daha yüksek, Oranj II ve Remazol mavisi adsorpsiyonu için ise daha düşük olduğu görülmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, ALAC1 kompozitinin yüzey yükünden kaynaklanan adsorpsiyon affinitesinin anyonik boyalara karşı daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Aktivasyon entalpi değişimlerinin pozitif olması, adsorpsiyonun başlayabilmesi için gerekli enerji bariyerinin aşılmasında dışarıdan ısı alındığını göstermektedir. Bu ısı, boya moleküllerinin yüzeye bağlanması sonucu ortaya çıkan ısı ile karşılanmaktadır.

Tablo 4.35. Aktif karbon/boyarmadde adsorpsiyon sistemlerine ait termodinamik veriler

SICAKLIK (°C)	BOYA MADDE	K_L (L/mg)	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (J/mol·K)	ΔG^* (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
8	MB	0,497	25,837	23,500	-898,140	276,012	-16,721	$-1,472 \times 10^{-3}$	59,474
35		1,253		23,276	-906,150	302,506	-18,327		
50		0,902		23,151	-907,140	316,293	-19,219		
80		2,023		22,901	-912,380	345,108	-21,003		
8	OII	<<	17,507	15,169	-924,840	275,187	-29,051	7,225	129,025
35		0,994		14,945	-934,060	302,777	-32,535		
50		1,178		14,820	-919,670	312,013	-34,470		
80		1,433		14,571	-916,790	338,334	-38,341		
8	RB	0,132	75,041	72,703	-724,660	276,441	-26,139	20,235	164,942
35		0,183		72,479	-743,630	301,629	-30,592		
50		0,453		72,354	-750,620	314,980	-33,066		
80		0,155		72,104	-760,350	340,621	-37,897		

Adsorpsiyon olayında aktivasyon entropisinin azalması, yüzeydeki bağlanmalardan dolayı, boya moleküllerinin daha düzenli hale gelmesinin bir sonucudur.

Aktif karbon yüzeyinde Metilen mavisi, Oranj II ve Remazol mavisi boyar maddelerinin adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar Tablo 4.35’de verilmiştir.

Aktif karbon yüzeyindeki boyarmadde adsorpsiyonu termodinamik sonuçlarına göre, Metilen mavisi adsorpsiyonunun oldukça küçük entalpi değişimine sahip olduğu görülmektedir. Sistem, eksotermik ve endotermiklik arasında kalmıştır. Bu ilginç sonucun, aktif karbonun yüzey yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aktif karbon kompozitlere kıyasla oldukça yüksek bir yüzey alanına ($1322 \text{ m}^2/\text{g}$) ve asidik özellik gösteren yüzey gruplarına (toplam asitlik: $8,85 \text{ meşg/g}$) sahiptir. İzoelektrik noktası $3,85$ ve zeta potansiyeli $9,85 \text{ mV}$ olan aktif karbon, negatif bir yüzey yüküne sahiptir. Katyonik bir boya olan Metilen mavisi’nin aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonuna ait aktivasyon enerjisinin de diğer boyalara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki sonuç da, aktif karbon yüzeyinde su komplekslerinin oluştuğunu ve oluşan bu komplekslerden dolayı aşılması gereken enerji bariyerinin arttığını göstermektedir.

Serbest entalpi değişimi diğer kompozitlere kıyasla daha düşük olup, olayın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Negatif bir yüzey yüküne sahip aktif karbonun, anyonik boyarmadde adsorpsiyonunda endotermik özellik sergilemesi de temel teorik bilgilerle uyumludur. Boyarmaddenin büyüklüğünün ve değerliğinin artması ile entalpi değişimindeki artış kompozitlere ait sonuçlar ile paralel olarak değişmektedir. Adsorpsiyon entropisi artarken, aktivasyon entropisinin azalması da diğer adsorbanların termodinamik sonuçları ile aynıdır.

4.6. Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Sulu çözeltilerdeki bir katının yüzey özelliklerini belirlemede en önemli parametre zeta potansiyelidir.

Yüzey potansiyeli, elektriksel çift tabaka yapısı ya da izoelektrik nokta, partikül boyutu ve şekli, homojenlik ve yüzey kimyası; kolloit, polimer dispersiyonlar, anorganik-organik hibritler ve killer gibi doğal veya sentetik orijinli katıların sulu çözeltilerdeki davranışını anlamamızı sağlar.

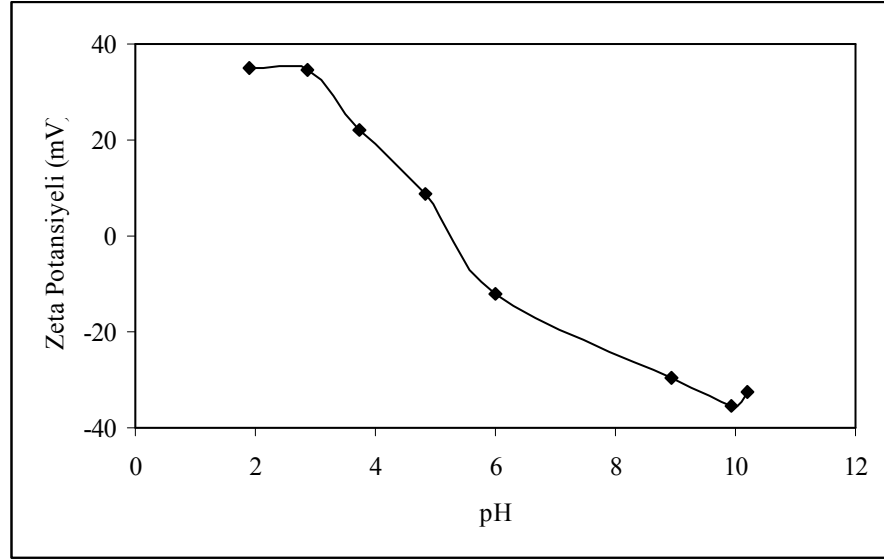
Bu çalışmada, katı-sıvı arayüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla, sentezlenen kompozit materyaller ve aktif karbonun zeta potansiyeli değişimi; sulu ortamda boyarmadde varlığında ve yokluğunda pH'ye ve boya derişimine bağlı olarak incelenmesiyle, her bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki belirlenmiştir.

4.6.1. TAC1 Zeta Potansiyeli Ölçümleri

4.6.1.1. TAC1/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

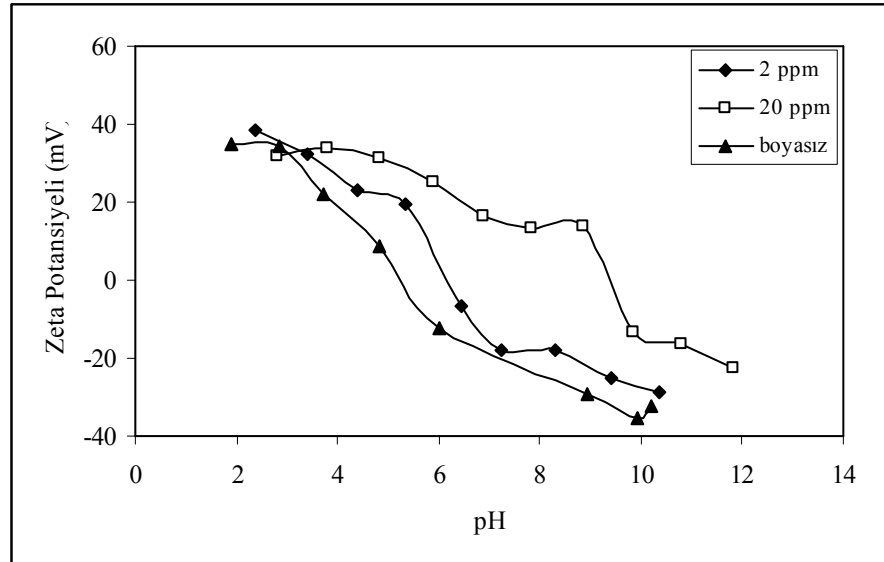
TAC1 kompozit adsorbanın zeta potansiyeli, 1×10^{-2} eş-molar iyonik şiddetindeki NaCl destek elektroliti varlığında incelenmiştir. Zeta potansiyeli-pH değişimi Şekil 4.76'da görülmektedir.

TAC1'in sulu çözeltilerdeki doğal pH'si 4.83, zeta potansiyeli 9 mV ve izoelektrik noktası ise (pH_{izo}) 5,25 olup, adsorbanın yapısında yer alan anataz ve rutil karışımı TiO_2 'e ait karakterisitik pH_{izo} değeri 6'dır. Aktif merkeze bağlanma teorisine göre metal oksitlerin yüzey yükü, elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu ve potansiyel belirleyici iyonlar tarafından (H^+ ve OH^-) oluşmaktadır [227,228]. TAC1'in zeta potansiyeli, çalışılan pH aralığında +37 mV' dan -37 mV' a doğru kaymıştır. Bu, TAC1 yüzeyindeki negatif yüklü sitelerde hidronyum iyonlarının hızlı bir şekilde adsorplanmasının bir sonucudur.

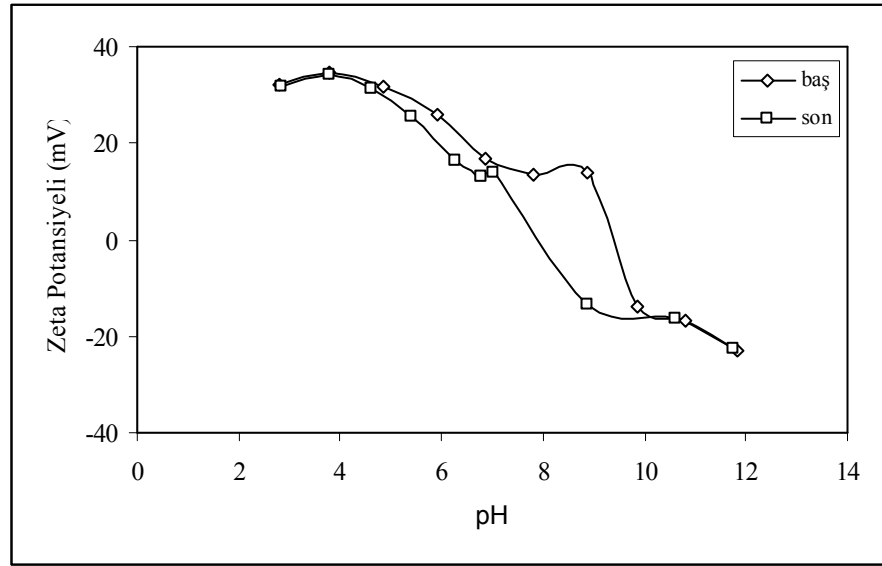


Şekil 4.76. TAC1 kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği

Düşük ve yüksek derişimdeki Metilen mavisi varlığında, TAC1'in pH'ye bağlı zeta potansiyel değişimleri Şekil 4.77'de görölmektedir. Boya derişimi arttıkça TAC1'in izoelektrik noktası bazik bölgeye doğru kaymaktadır. Katyonik bir boya olan metilen mavisi derişimi arttıkça kompozit yüzeyindeki pozitif yüklü site sayısı artmıştır. Katyon adsorpsiyonu, kompozit yüzeyindeki yüzey hidroksil gruplarının değişimine yol açmaktadır.



Şekil 4.77. TAC1/Metilen mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği

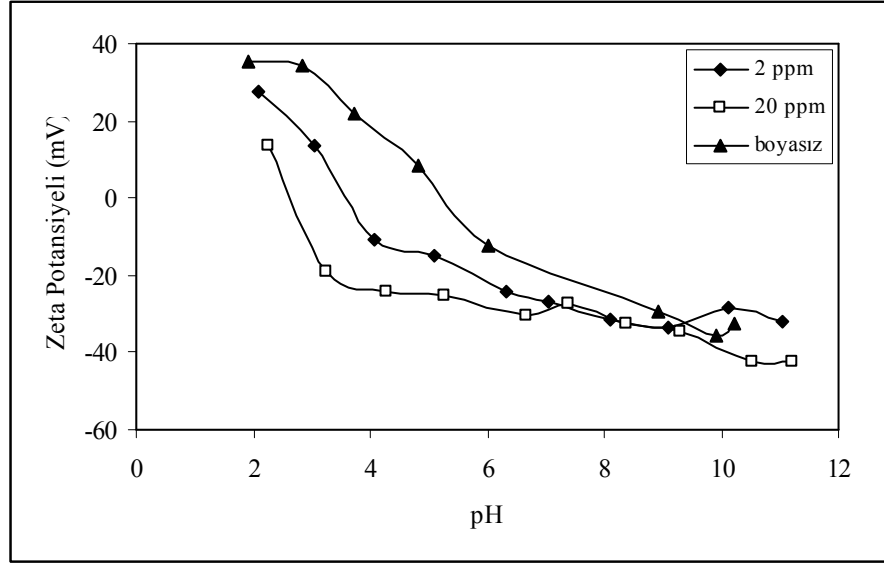


Şekil 4.78. TAC1/Metilen mavisi sistemi adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli grafiği

Şekil 4.78’de TAC1 yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu ile pH’ye bağlı zeta potansiyeli değişimi görülmektedir. Boya moleküllerinin önce yüzeyde bir film oluşturduğu, daha sonra ise gözenek içine difüzlenerak burada bağlandığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki zeta potansiyeli ve pH değişimleri bu sonucu desteklemektedir.

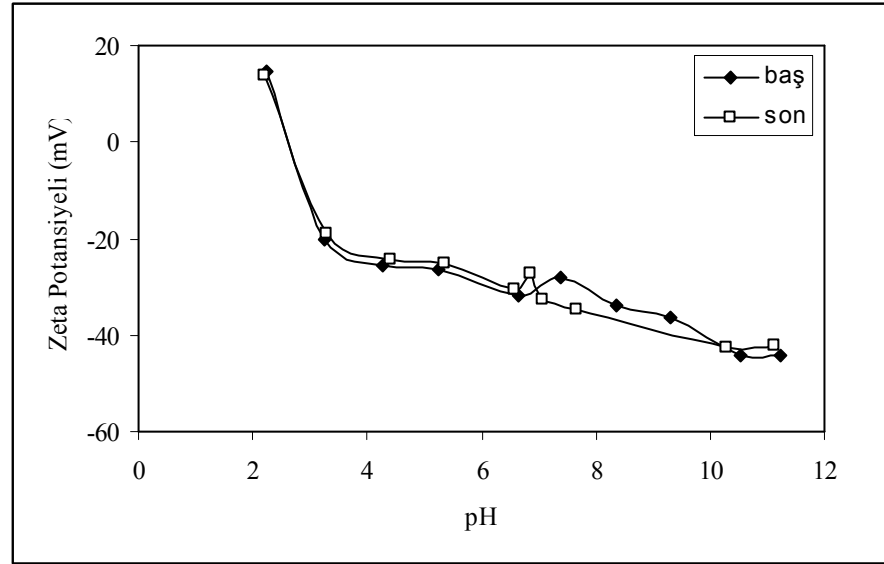
4.6.1.2. TAC1/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

TAC1/Oranj II sisteminin pH-zeta potansiyel değişimleri incelendiğinde, anyonik bir boya olan Oranj II varlığında TAC1/OII zeta potansiyellerinin negatif bölgeye kaydığı görülmektedir. TAC1 kompozitinin izoelektrik noktası düşük boya derişiminde 3,5 ve yüksek boya derişiminde ise 2,6 olarak belirlenmiştir. Bu durum, anyonik boyanın yüzeydeki pozitif gruplara bağlanarak, negatif yüklü yüzey sayısını arttırmasının bir sonucudur.



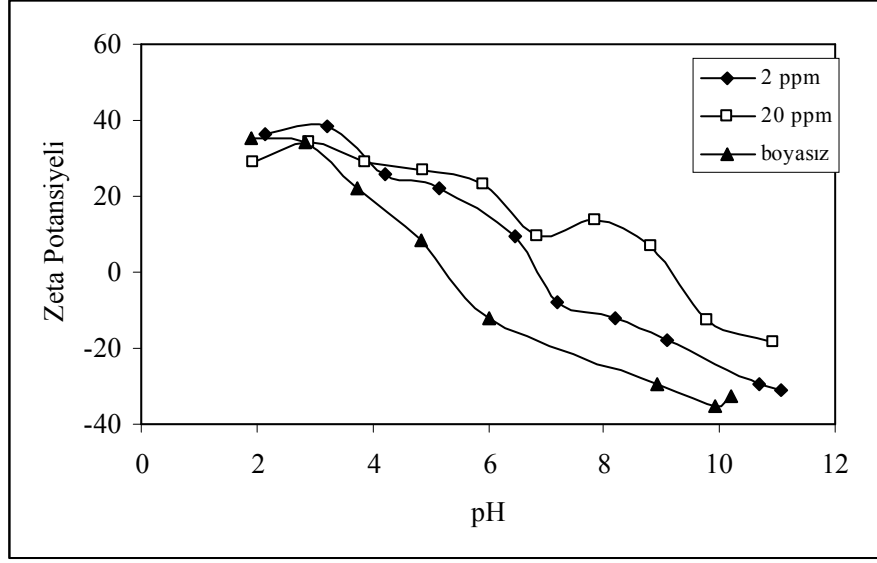
Şekil 4.79. TAC1/Oranj II kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği

Şekil 4.80'de, TAC1 yüzeyinde Oranj II adsorpsiyonu öncesi ve sonrası zeta potansiyelinin pH'ye bağlı olarak net bir değişime sahip olmadığı görülmektedir.



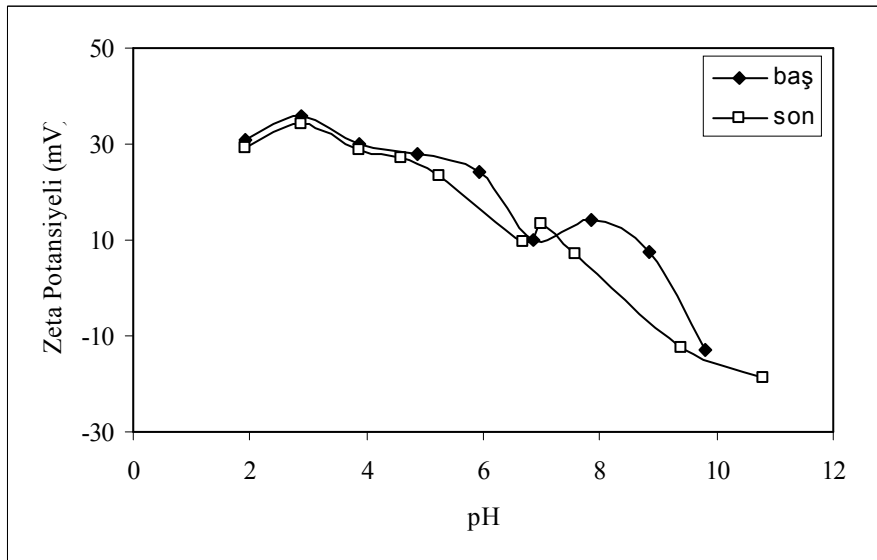
Şekil 4.80. TAC1/ Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli grafiği

4.6.1.3. TAC1/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri



Şekil 4.81. TAC1/ Remazol mavisi kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği

TAC1/Remazol mavisi sisteminin doğal pH'si 5,02 ve zeta potansiyeli 20,28 mV olup, boya derişiminin artmasıyla pH 4,69 ve zeta potansiyeli ise 30,7 mV olarak ölçülmüştür. Remazol mavisi, anyonik ve diğer boyalara göre büyük bir moleküldür. Remazol mavisi derişiminin artmasıyla pH_{izo} 5,25'den 9,2'ye kaymıştır.

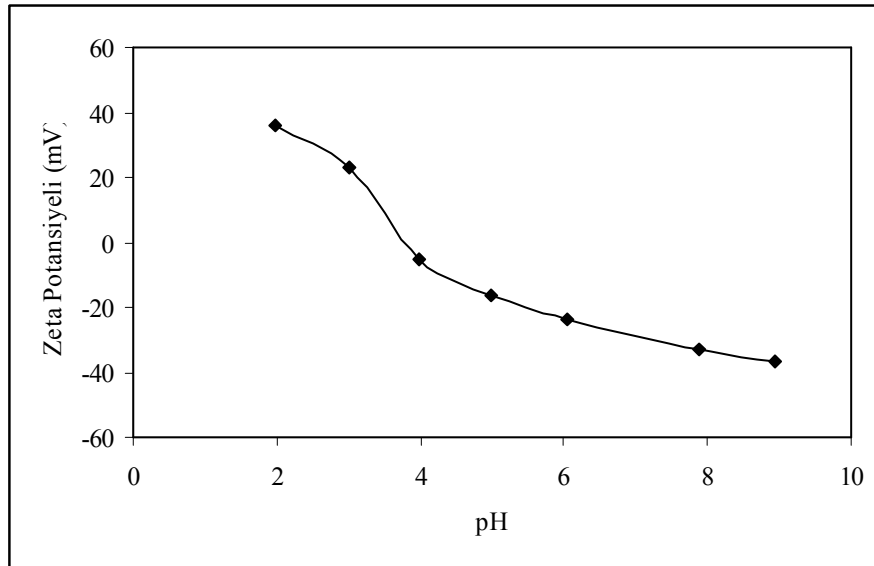


Şekil 4.82. TAC1/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası değerleri pH-Zeta potansiyeli grafiği

Remazol mavisi, sulu çözeltide iki sodyum iyonu vererek iyonlaşmaktadır. Merkez bağlanma teorisine göre, metal oksit/çözelti arayüzeyinde çok değerlikli anyonların adsorpsiyonu metal oksit yüzeyinde pozitif yüklü grupların oluşumuyla meydana gelmektedir. TAC1 kompozitinde var olan TiO_2 nedeniyle, Remazol mavisi derişiminin artmasıyla gözlenen zeta potansiyelindeki değişim merkez bağlanma teorisi ile uyumludur [219,230].

4.6.2. TAC2 Zeta Potansiyeli Ölçümleri

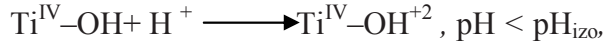
TAC2 kompozit adsorbanının sabit iyonik şiddetli ortamda zeta potansiyelinin pH'ye bağlı değişimi Şekil 4.83'de görölmektedir.



Şekil 4.83. TAC2 kompozitine ait pH-Zeta potansiyeli değişimi

TAC2'nin destek elektroliti varlığında pH'si 4,99, zeta potansiyeli -16,4 mV ve izolektrik noktası 3,8 olarak belirlenmiştir. TAC2 yüzeyinde OH^- iyonlarının hızlı bir şekilde adsorplanması sonucu yüzeydeki negatif yüklü aktif merkez sayısı artmıştır. Negatif merkez sayısının artması, zeta potansiyelinin negatif bölgeye kaymasına neden olmaktadır.

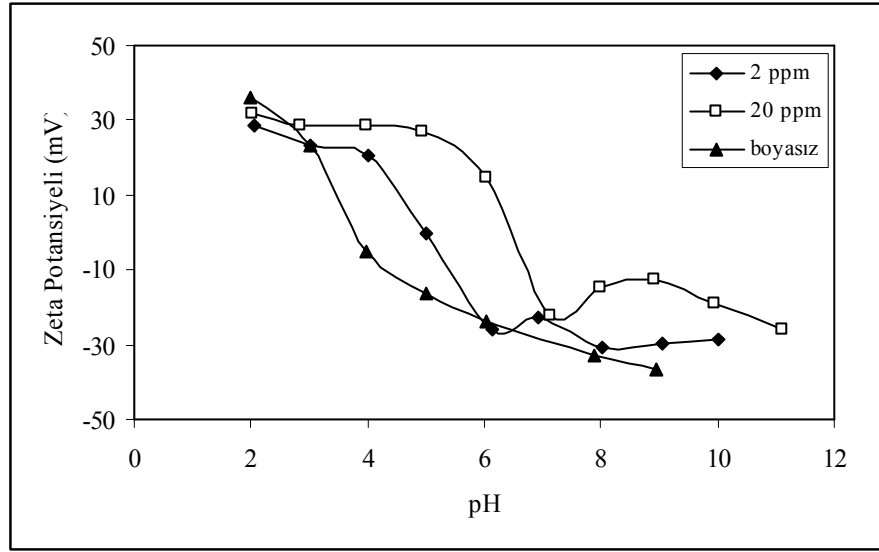
Aşağıdaki reaksiyonlara göre, kompozit yapısında bulunan TiO_2 yüzeyi $pH < pH_{izo}$ olduğunda pozitif yüklü, ve $pH > pH_{izo}$ olduğunda ise negatif yüklüdür [230].



Zeta potansiyeli sonuçları, TAC1 ve TAC2 kompozit yüzeylerinde iki tip grup olduğunu göstermektedir. Bu yüzden kompozit yüzeyleri enerjisel olarak heterojendir.

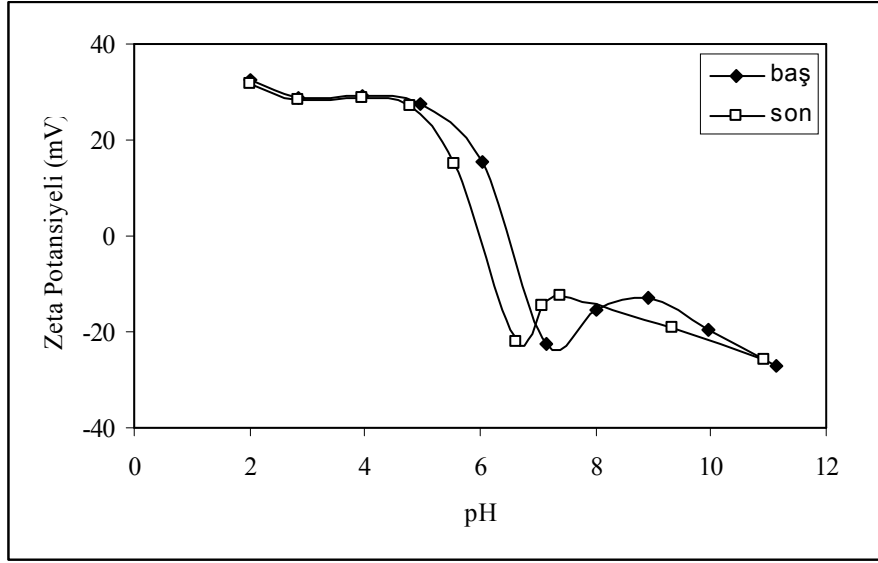
4.6.2.1. TAC2/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 4.84’de TAC2 kompozit adsorbanının boyasız ve yüksek-düşük Metilen mavisi boyarmaddesi varlığında pH-zeta potansiyeli değişimleri görülmektedir. Sonuçlar, aynı koşullardaki TAC1/Metilen mavisi sistemininkiyle paralel olarak değişmektedir.



Şekil 4.84. TAC2/ Metilen mavisi sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği

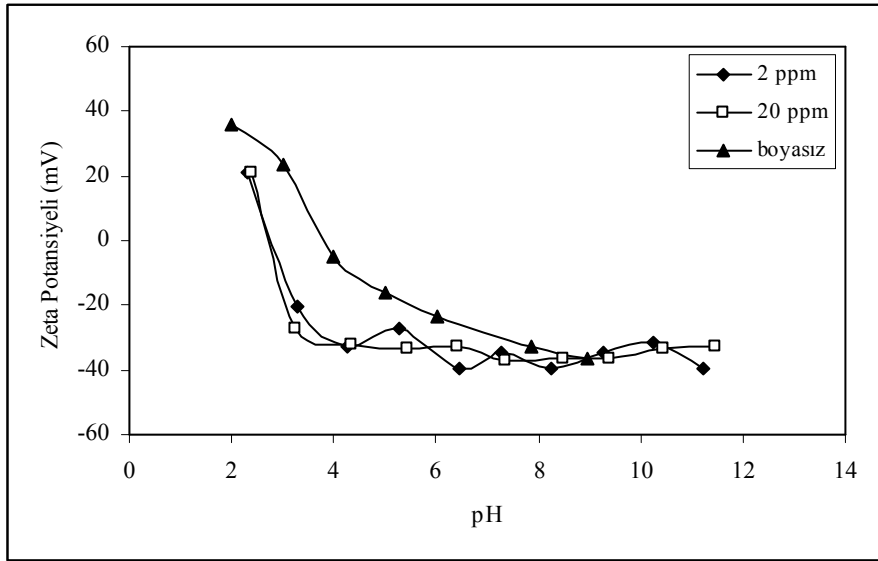
Şekil 4.85’de ise TAC2 kompozit adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında izoelektrik noktanın boyasız ortama kıyasla bazik bölgeye doğru kaydığı görülmektedir.



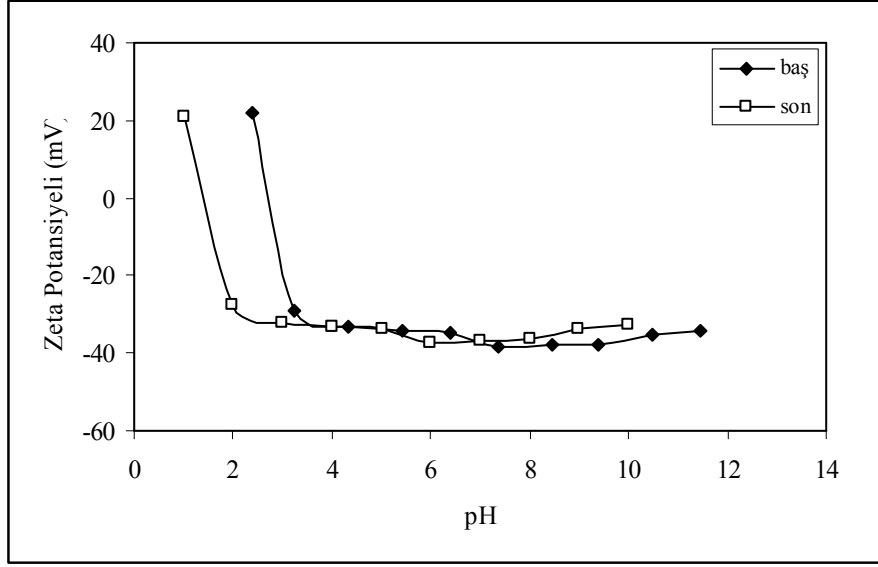
Şekil 4.85. TAC2/ Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği

4.6.2.2. TAC2/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 4.86'da TAC2 kompozit adsorbanının boyasız, yüksek-düşük Oranj II boyarmaddesi varlığında, Şekil 4.87'de ise adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişimleri görülmektedir. Sonuçlar, aynı koşullardaki TAC1/Oranj II sistemininki ile benzer değişimler göstermektedir.



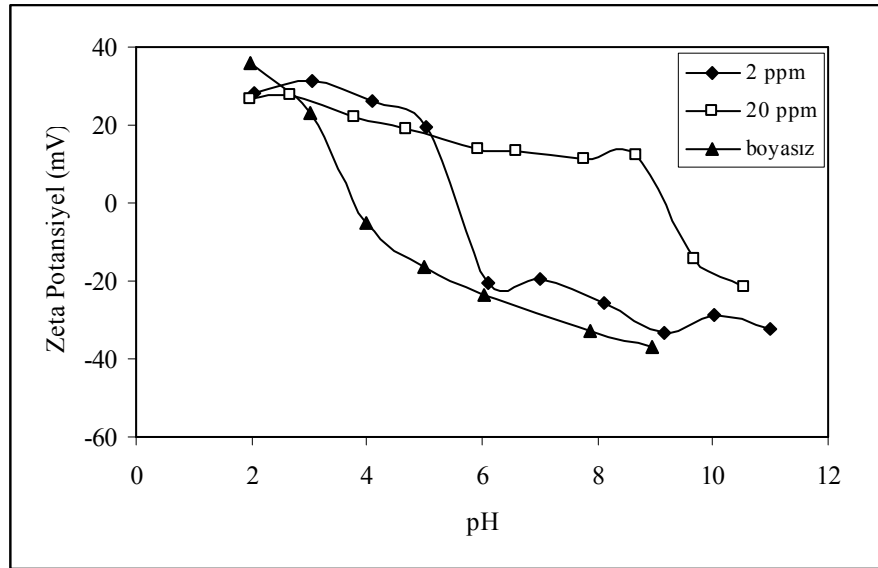
Şekil 4.86. TAC2/ Oranj II sistemine ait pH-Zeta potansiyeli grafiği



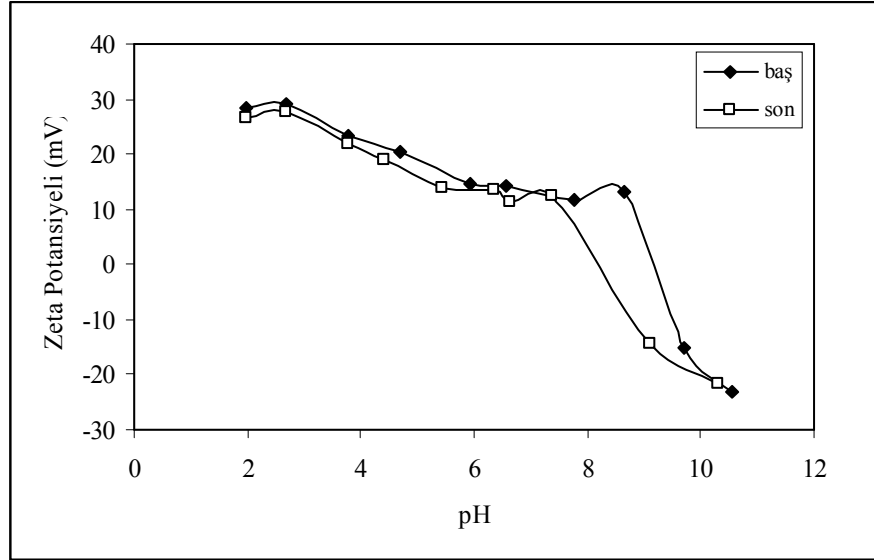
Şekil 4.87. TAC2/ Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-Zeta potansiyeli değişim grafiği

4.6.2.3. TAC2/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

TAC2 kompozit adsorbantı yüzeyinde boyasız, yüksek-düşük Remazol mavisi boyarmaddesi varlığında, adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri Şekil 4.88–4.89’da görülmektedir. Sonuçlar, aynı koşullardaki TAC1/Remazol mavisi sistemininki ile aynı şekilde değişmektedir.



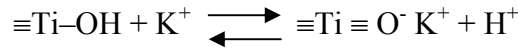
Şekil 4.88. TAC2/ Remazol mavisi sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği



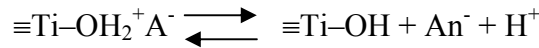
Şekil 4.89. TAC2/ Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

TAC2/ boya madde arayüzeyinde zeta potansiyeli değişimleri TAC1 kompoziti ile paralel sonuçlara sahiptir. Boyasız ortamda izoelektirik noktaları arasındaki fark TAC2 yüzeyinin TAC1 yüzeyine göre daha fazla OH grubu içerdiğini göstermektedir.

Sulu çözeltide tek değerlikli katyonik boya derişimi arttıkça TAC2 izoelektirik noktası bazik pH' a doğru kaymaktadır. Katı yüzeyinde katyon adsorpsiyonu,



mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. TAC2 yüzeyinde, tek değerlikli anyon derişimi ile zeta potansiyelindeki değişim,



mekanizmasına göre, yüzeydeki negatif yüklü merkez sayısının artmasının sonucudur. Bu reaksiyonlar yüzey hidroksil gruplarının iyonlaşması ve yüzeyde kompleks oluşumunu gösteren reaksiyonlardır.

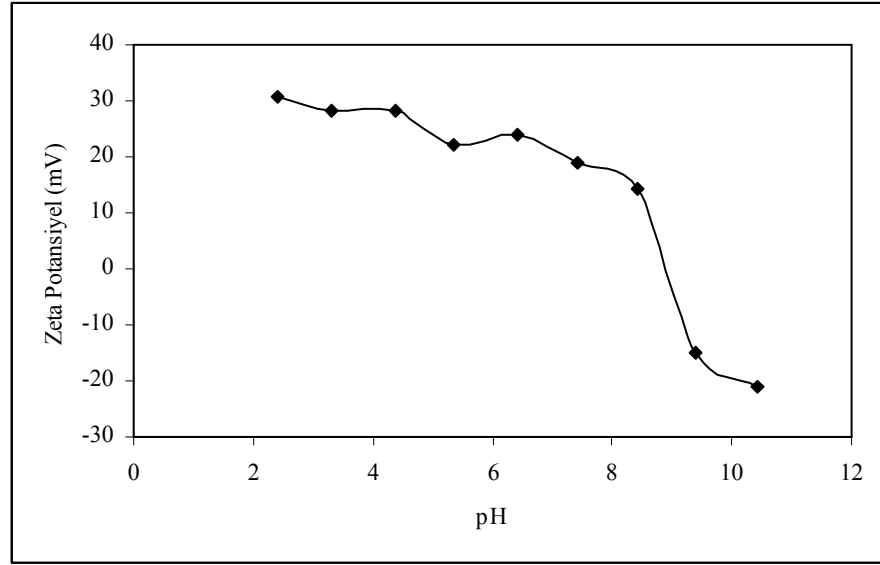
Daha önce belirtildiği gibi, çok değerlikli anyonlar yüzeyde pozitif yüklü merkez oluşumuna neden olurlar. Bu, TAC2/Remazol mavisi sistemindeki pH-zeta potansiyel değişimini açıklamaktadır.

TAC1'in pozitif TAC2'nin ise negatif yüzey yüküne sahip olması, TAC2'nin Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin çok daha yüksek olması sonucunu da desteklemektedir.

4.6.3. ALAC1 Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Katı yüzeylerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, yüzeyin elektriksel yükünü değiştirebilir. Yük, yüzeydeki -OH, -COOH ve -SH gibi bazı fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesine bağlıdır.

ALAC1 kompozitinin 1.0×10^{-2} iyonik şiddetine sahip NaCl destek elektroliti varlığında pH-zeta potansiyeli değişimi Şekil 4.90'da görülmektedir.

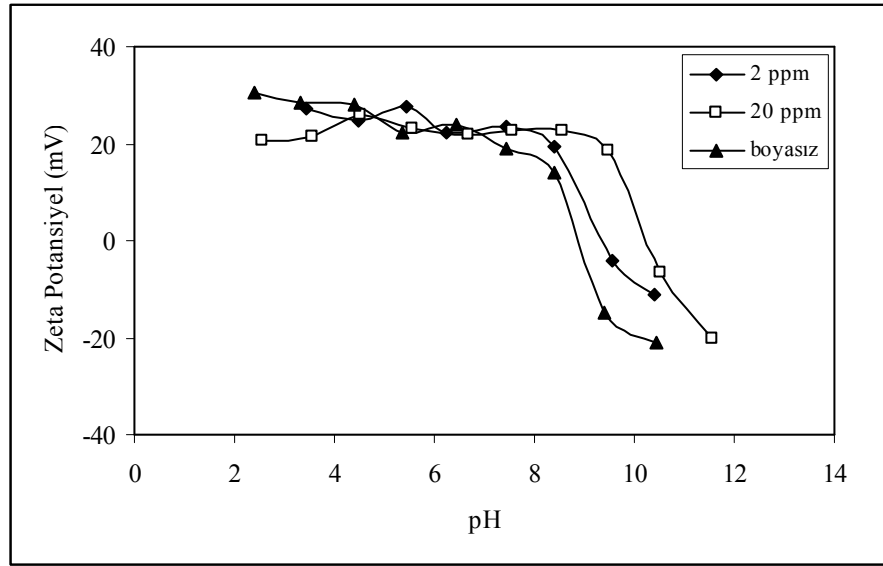


Şekil 4.90. ALAC1 kompozitine ait pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

ALAC1 kompozitinin, sulu ortamda doğal pH'si 5.35, zeta potansiyeli 22,9 mV ve izoelektrik noktası 8,88'dir.

4.6.3.1. ALAC1/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

ALAC1, yapısında AlO(OH) bulunduğu XRD analizleri ile yüzeydeki hidroksil grupları da FTIR analizi ile belirlenmiş bir kompozittir. Boehm titrasyonu sonuçlarının da desteklediği bu sonuca göre, ALAC1 kompoziti yüzeyi pozitif yüklüdür. Şekil 4.91'de, ALAC1 kompozit adsorbanının boyasız, yüksek ve düşük metilen mavisi boyarmaddesi varlığında pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri görülmektedir.

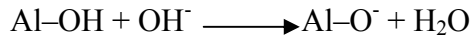


Şekil 4.91. ALAC1/ Metilen mavisi sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği

ALAC1/Metilen mavisi sistemine ait asidik ve bazik bölgelerdeki zeta potansiyeli değişimleri TAC1 ve TAC2 sistemlerinininki ile paralel olarak değişmektedir. Asidik bölgede yüzeydeki hidroksil grupları ile çözültiden gelen H^+ iyonları birleşerek,

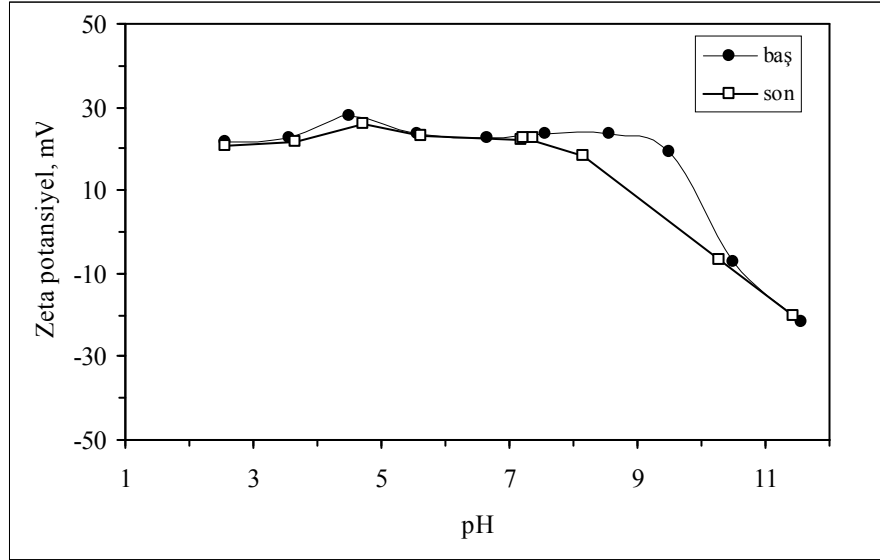


katyon oluşumuyla yüzey pozitif olarak yüklenmiştir. Bazik bölgede ise,



anyon oluşmakta ve yüzey negatif olarak yüklenmektedir.

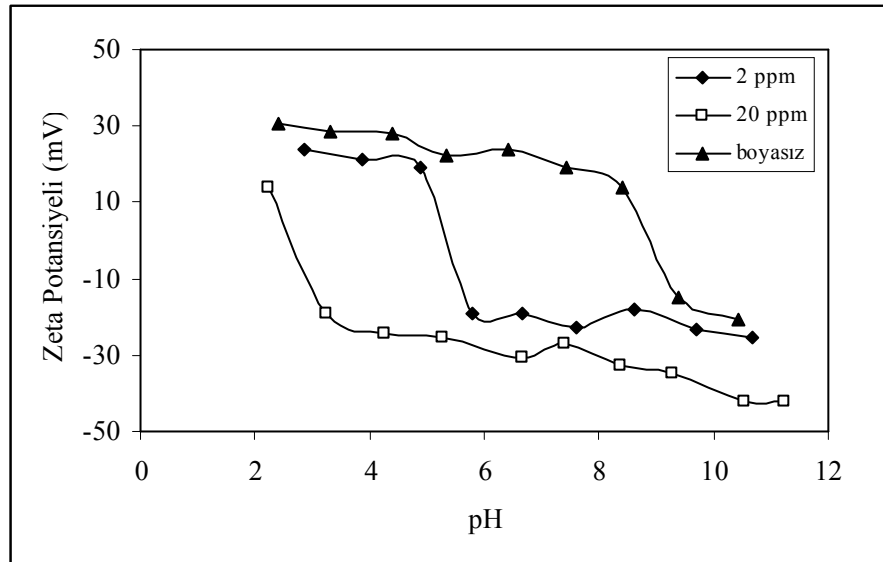
ALAC1/Metilen mavisi sisteminde pozitif yüklü boyarmaddenin derişimi arttıkça, izoelektrik nokta bazik bölgeye kaymaktadır. Şekil 4.92 incelendiğinde, adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki eğriler arasında pH: 8–11 arası bölgede bir “halka” oluştuğu görülmektedir. Katyonik boya adsorpsiyonu negatif yüklü yüzey gruplarında gerçekleştiğinden, pozitif yüklü yüzey sayısı artmıştır.



Şekil 4.92. ALAC1/ Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

4.6.3.2. ALAC1/Oranj II Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 4.93’de, ALAC1 kompozit adsorbanının boyasız, yüksek ve düşük Oranj II boyarmaddesi varlığında pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri görülmektedir.

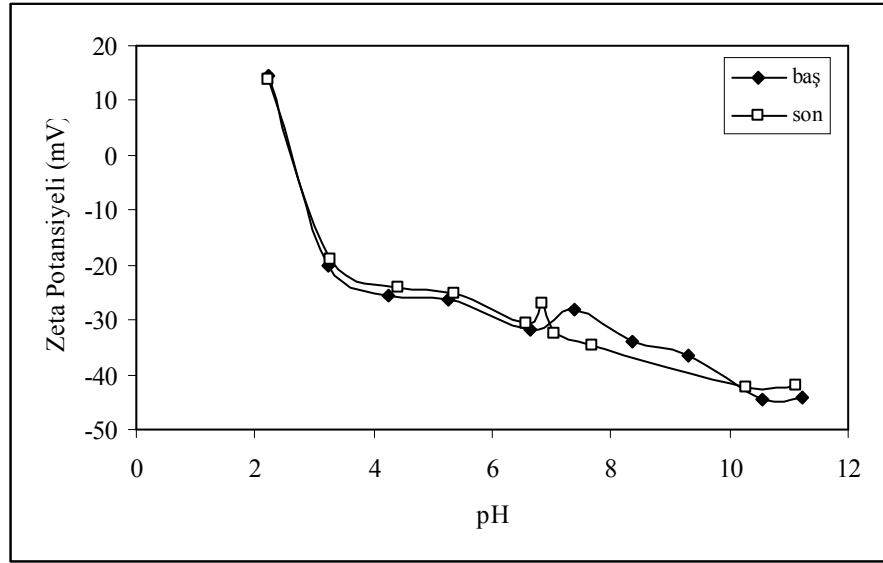


Şekil 4.93. ALAC1/ Oranj II sistemine ait pH zeta potansiyeli grafiği

ALAC1 kompozitinin yüzey yükü Oranj II boya çözeltisinde tamamen değişmiştir. Tek değerlikli anyonik boya, yüzeydeki pozitif merkezler ile etkileşerek

yüzeyin negatif yüklenmesini sağlamıştır. Bu değişim, derişimin değişimiyle daha keskin bir hal almıştır.

ALAC1/Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri Şekil 4.94’de görölmektedir. Boya adsorpsiyonu sonrasında kompozitin yüzey yükünün, adsorpsiyonun hemen başlangıcındaki ile aynı değerlere sahip olduğu görölmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyonun kompozit yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile iyonik boya molekülleri arasındaki etkileşimler aracılığıyla gerçekleştiği sonucunu desteklemektedir.

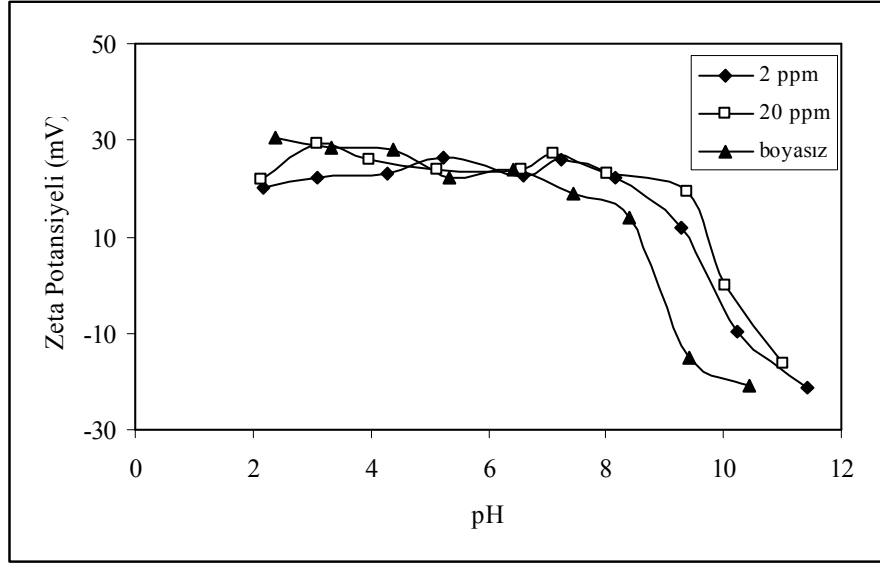


Şekil 4.94. ALAC1/Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

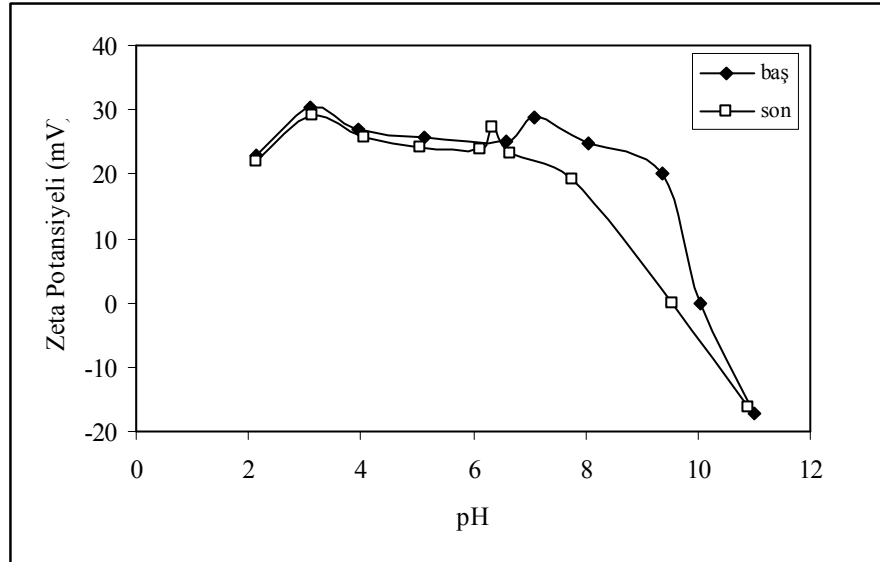
4.6.3.3. ALAC1/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 4.95–4.96’da, ALAC1 kompozit adsorbanının boyasız, yüksek-düşük Remazol mavisi boyarmaddesi varlığında ve ALAC1/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim eğrileri görölmektedir.

ALAC1 kompoziti yüzeyinde anyonik Remazol mavisi boyarmaddesi adsorpsiyonu, anyonik Oranj II boyarmaddesinin aksine yüzey yükünde çok belirgin değişime neden olmamıştır. Ancak, adsorpsiyon hemen başlagıcı ile adsorpsiyon sonrası değişim eğrileri arasında (Şekil 4.96) bir halka oluştuğu görölmektedir.



Şekil 4.95. ALAC1/ Remazol mavisi sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği



Şekil 4.96. ALAC1/ Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

ALAC1 yüzeyinde 2 değerlikli anyonik boya adsorpsiyonu ve buna bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişimler diğer kompozitlerdeki ile aynı davranışa sahiptir.

ALAC1/Remazol mavisi sisteminde, boya derişimi artıkça pH_{izo} bazik bölgeye doğru kaymaktadır.

4.6.4. Aktif Karbon Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Aktif karbonun adsorpsiyon yeteneği; yüzey kimyasal bileşimi, yüzey alanı ve gözenek yapısına bağlıdır. Aktif karbon yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için, yüzey kimyasal yapısının bilinmesi gerekmektedir. Yüzey kimyası O, H, N, P ve/veya S atomlarından dolayı heterojenlik göstermektedir. Bu heteroatomlar arasında oksijenin, çözültiden adsorpsiyonda en güçlü etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir [231].

Aktif karbon yüzeyi normal olarak apolar olmasına karşın, yükseltgenme işlemlerinden dolayı düşük bir polarlık kazanabilir. Sonuç olarak, karbon adsorbanlar hidrofobik ve organofilik olma eğilimindedir. Bu özelliğinden dolayı, yaygın olarak sudan organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında ve çözücü saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır [232].

Muller tarafından temel karbon yüzeyi [232],



şeklinde sunulmuştur. Jankowska ve arkadaşları ise [233] karbon yüzeyini,



olarak ifade etmişlerdir. 1989' da Noh ve Schwartz [234] tarafından sunulmuş olan en yaygın ifade edilen hali ise,



şeklindedir.

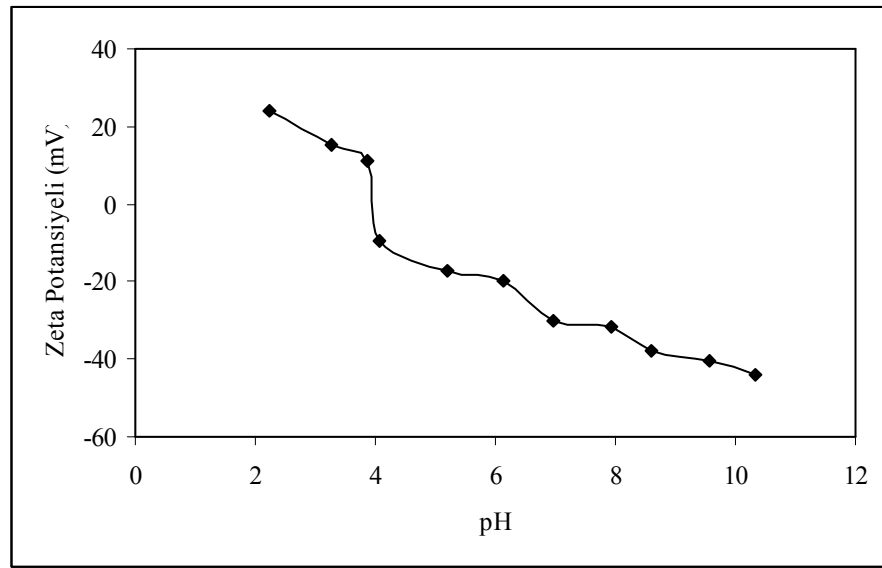
Eşitlik (2) ve (3), karbon yüzey özelliklerini, oksijen içeren diğer fonksiyonel grupları da kapsayan yüzey hidroksil grupları ile sınırlamaktadır. Parflit, aktif karbon yüzeyinin metal oksitlerle benzeştiğini önermiştir [235].

Ham çam talaşından sentezlenen aktif karbona ait element analiz sonuçları, %75 karbon, %2,3 hidrojen ve % 22,64 oksijen içerdiğini göstermiştir. FTIR ve Boehm analizinin de desteklediği bu sonuçlar, aktif karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını ifade etmektedir.

Sulu çözelti pH'si, katı taneciklerin yüzey yükü ile iyonlaşma derecelerinin belirlenmesinde ve adsorpsiyon olayının kontrolündeki en önemli parametredir. Aktif karbon, asidik bir yüzeye sahip olup, izoelektrik noktası 3.85'dir. Boehm titrasyon sonuçlarından da hatırlanacağı gibi, karboksilik asitleri kapsayan oksijen içeren fonksiyonel grupların yüksekliği toplam yüzey asitliğinin yüksek olmasını sağlar.

Element analizi sonucunda belirlenen karbon içeriğinin yüksek, kül içeriğinin düşük olması da bu sonucu desteklemektedir. İzoelektrik noktanın üstündeki pH'lerde bazik yüzey özelliği gösteren aktif karbon için beklenen bir durumdur [235–237]. Aktif karbonun düşük ve yüksek pH'lerde gösterdiği davranışlar, yüzey karakteri ile uyumludur.

Aktif karbonun destek elektroliti varlığında pH ile zeta potansiyel değişimi Şekil 4.97'de görülmektedir. Aktif karbon süspansiyonunun doğal pH'si 4,83 ve zeta potansiyeli ise 9,85 mV'dur. Süspansiyonun pH'si bazik bölgeye doğru kaydıka zeta potansiyeli de keskin bir şekilde pozitiften negatife geçmektedir.



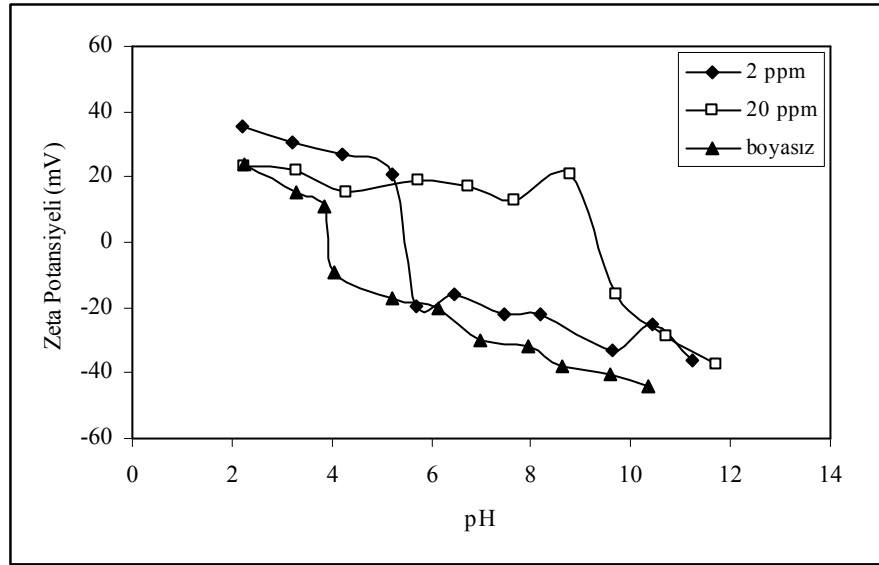
Şekil 4.97. Aktif karbona ait pH-Zeta potansiyeli grafiğı

Aktif karbon genel olarak amfoterik özellikli materyal olmasından dolayı çözelti pH'sine bağılı olarak negatif veya pozitif yüklenebilir. $pH > PH_{izo}$ olduğunda karbon yüzeyi negatif yüklenir ve katyonik türler adsorplanabilir. Zeta potansiyelindeki hızlı değişim, pH değıştikçe yüzey yükü değışen aktif karbon yüzeyinde, H^+ iyonlarının hızlı bir şekilde adsorplanmasının sonucudur.

4.6.4.1. AC/Metilen Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

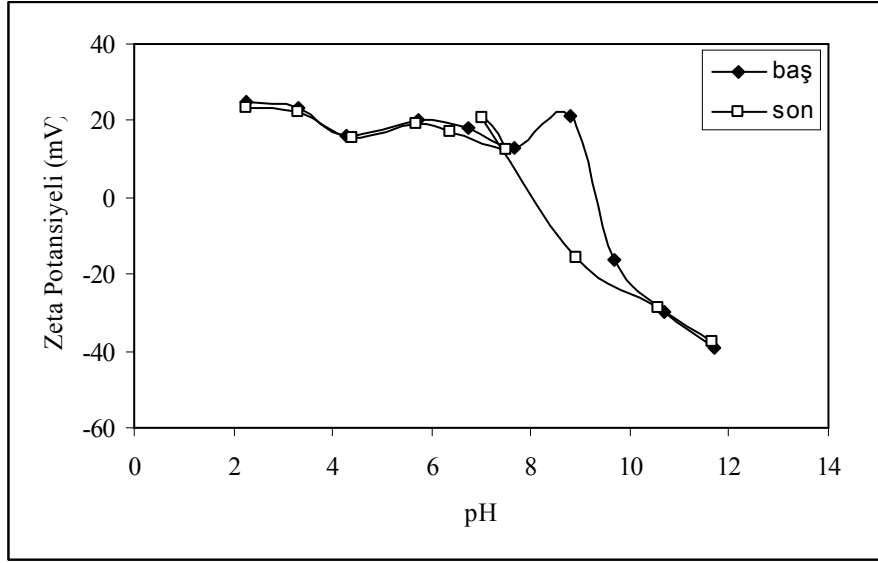
Aktif karbon-Metilen mavisi süspansiyonunun pH-zeta potansiyeli değışim grafikleri incelendiğinde, izoelektrik nokta doğal halde 3,85 iken boya derişimi artıkça daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bazik boyalar suda çözündüğünde pozitif yüklüdür, böylece asidik karakterdeki aktif karbon yüzeyinde adsorplanmıştır.

Adsorpsiyonun, dealekalize π - elektronlu serbest oksijen içeren Lewis bazı merkezli asidik karbon yüzeyi ile boya moleküllerindeki aromatik halka ve çoklu bağlarda yer alan serbest elektronlar arasında oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.98. Aktif karbon/Metilen mavisi sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği

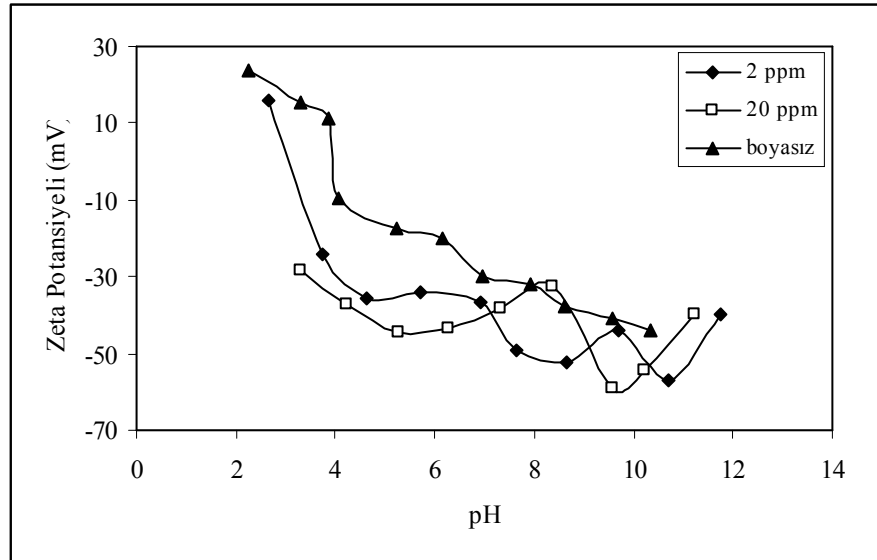
Adsorpsiyon öncesi ve sonrası incelenen zeta potansiyelleri de, boya moleküllerinin önce yüzeye difüze olup daha sonra gözeneklere geçtiğini, böylece adsorpsiyon tamamlandıktan sonra zeta potansiyellerinin asidik bölgeye kaydığını göstermektedir. Aktif karbon/Metilen mavisi sistemi sonuçları da, yüzeyin negatif yüklü merkezler açısından zengin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.99. Aktif karbon/Metilen mavisi sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafikleri

4.6.4.2. AC/Oranj II Zeta Potansiyel Ölçümleri

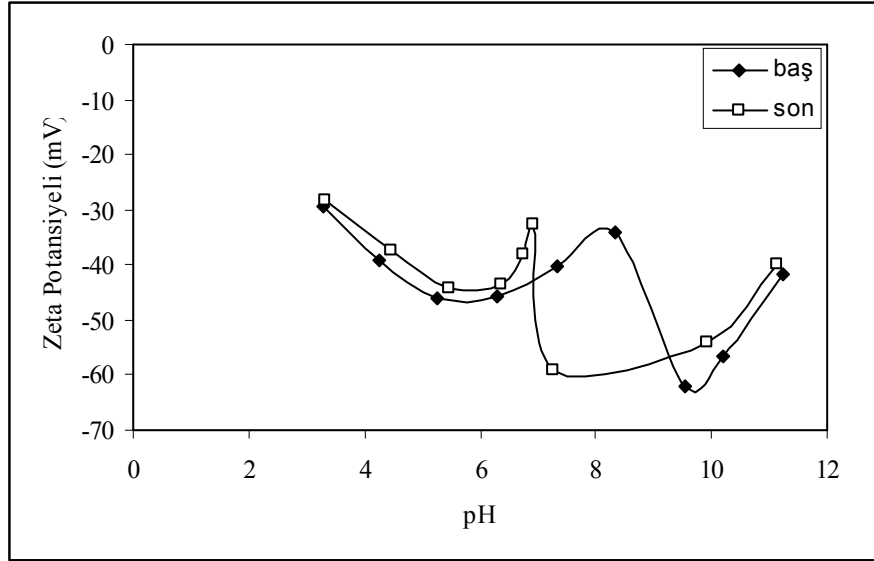
Aktif karbon/Oranj II sisteminde, boya derişiminin zeta potansiyeli üzerine etkisi Şekil 4.100'de görülmektedir.



Şekil 4.100. Aktif Karbon/Oranj II sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği

Azo grubundan tek değerlikli anyonik bir boya olan Oranj II, aktif karbonun zeta potansiyelinin daha negatife kaymasını sağlamıştır. Sabit iyonik şiddetli ortamda bu

kaymanın sebebi, sayısı az olan pozitif yüklü merkezlerde boya moleküllerinin tutunmasından kaynaklanmaktadır.

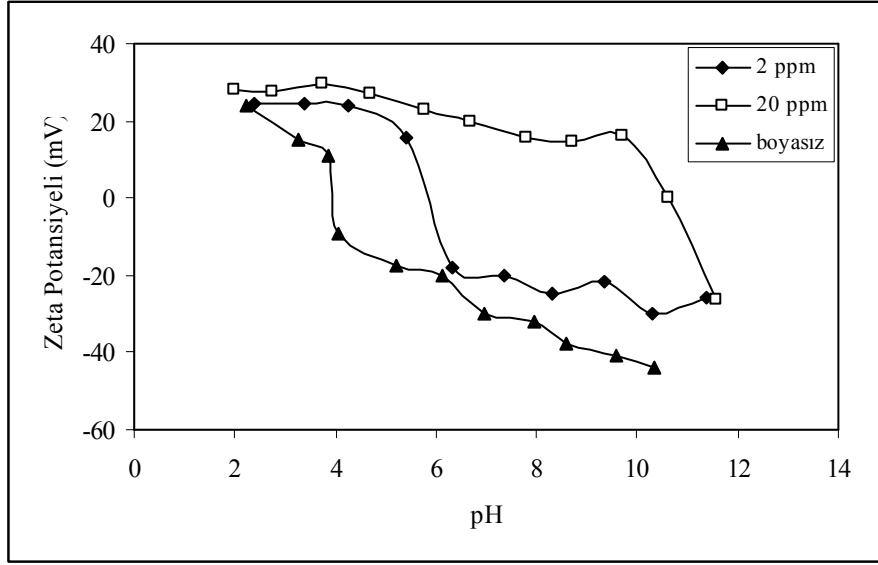


Şekil 4.101. Aktif karbon/Oranj II sistemine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

Ayrıca, boya ilavesi sonrasında zeta potansiyelerinde ciddi sapmalar gözlenmiştir. Deneysel ölçüm sırasında da aynı süspansiyon ortamında bazı taneciklerin diğerlerine zıt yönde hareket ettiği gözlenmiştir. Bu durum, aktif karbon yüzeyinin heterojenliğinin bir sonucudur.

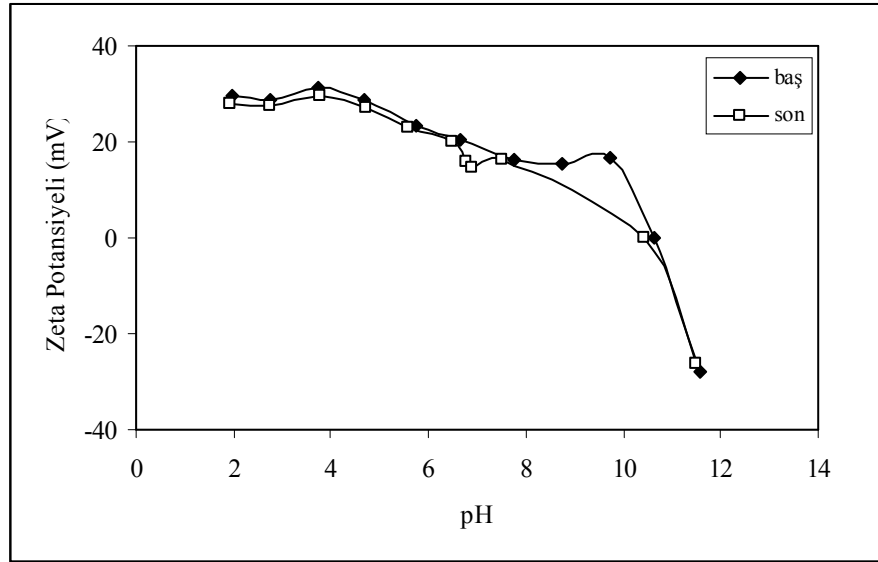
4.6.4.3. AC/Remazol Mavisi Sistemi Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Aktif karbon, Remazol mavisi içeren ortama ilave edildiğinde izoelektrik noktası bazik bölgeye kaymıştır. Derişim arttıkça bu kaymanın arttığı gözlenmiştir. Remazol mavisi, tüm adsorbanlarda aynı etkiyi göstermiştir.



Şekil 4.102. Aktif karbon/Remazol mavisi sistemine ait pH-zeta potansiyeli grafiği

Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında ise zeta potansiyelindeki değişimi diğer boyalardaki kadar belirgin değildir.



Şekil 4.103. Aktif karbon/Remazol mavisi sistemine ait adsorpsiyonu öncesi ve sonrası pH-zeta potansiyeli değişim grafiği

5. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, bilinen önemli endüstriyel kirliliklerden olan, farklı kimyasal özellikteki Metilen mavisi, Oranj II ve Reaktif Remazol Brilliant mavisi boyarmaddelerinin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmak üzere kompozit adsorban materyaller ve aktif karbon hazırlanmıştır.

Kompozit adsorbanlar, tarımsal bir atık olan ham çam talaşı ile $Ti(OPr^n)_4$, $Ti(OBu^n)_4$ ve $Al(OBu^s)_3$ metal alkoksit bileşiklerinin sol-jel yöntemiyle elde edilen hidroliz ürünlerinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Aktif karbon ise, kompozit oluşumunda kullanılan ham çam talaşının kimyasal aktivasyonu ile elde edilmiştir.

Element analizleri sonucunda, adsorbanların karbon içeriklerinin $AC > TAC1 > TAC2 > ALAC1$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Sıralama, aktif karbon için beklenen bir sonuç olup, kompozitler için ise sentezlerinde kullanılan metal alkoksitlere bağlı grupların özellikleri ile paralel olarak değişmektedir. En yüksek oksijen içeriğine sahip olan ALAC1 kompozitinin, yüzey fonksiyonel gruplar açısından diğerlerine kıyasla zengin olduğu ve bu sonucun Boehm titrasyonu ile yüzey yükü sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, FTIR spektrumlarından kompozit materyallerde M-O-C bağlarının olduğu gözlemlenmiştir.

TAC1 ve TAC2 kompozitlerinin anataz-rutil karışımı kristal yapılı TiO_2 , ALAC1 kompozitinin $AlO(OH)$ kristalini içerdiği ve aktif karbonun amorf yapıda olduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir. SEM analizleri sonucunda; kompozit materyallerin yapı içinde iyi kristallenmesine karşın homojen bir dağılım sergilemediği, aktif karbonun ise amorf, tabakalı ve kapiler şeklinde gözeneklere sahip olduğu görülmüştür.

Kompozit materyaller ile aktif karbona ait termal analiz sonuçlarının, element analizi ve kül içeriği sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Anataz-rutil karışımı kristal yapılı TiO_2 içeren TAC1 ve TAC2 ile $AlO(OH)$ kristalini içeren ALAC1 kompozitlerinin termogramlarında; hem dehidrasyon ve uçucu organik türlerin uzaklaşmasına hem de faz dönüşümüne karşılık gelen kütle kayıpları ile eksotermik pikler tespit edilmiştir.

Sentezlenen kompozit materyaller ve aktif karbonun yüzey alanları karşılaştırıldığında; aktif karbonun en yüksek yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Kompozit materyallerin ise, sentezinde kullanılan çıkış maddeleri hidroliz ürünlerine kıyasla daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, BET ve

DFT Plus analiz sonuçlarından kompozit materyallerin mikrogözenek dağılımının aktif karbona oranla daha yüksek olduğu ve homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyonu sonucunda; ALAC1, TAC2 ve aktif karbonun Tip I, H-tipi izotermine TAC1' in ise L-tipi izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Boehm metodu sonuçlarından, TAC1 kompoziti ile aktif karbonun asidik, TAC2 ve ALAC1 kompozitlerinin ise bazik özellik gösteren yüzeye sahip oldukları tespit edilmiştir. Element analiz sonuçları ile Boehm sonuçlarının birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Tüm adsorbanların adsorpsiyon özellikleri üç boyarmadde için incelenmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu üzerine; adsorban miktarı, adsorbat derişimi, karıştırma süresi, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmış ve en uygun adsorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Katyonik bir boya olan Metilen mavisi adsorpsiyonu için TAC1, TAC2, ALAC1 ve aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 59,8; 90,0; 60,0; 60,0 mg/g olarak tespit edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda; kullanılan TAC2 kompozitinin çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, asidik bir yüzeye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Oranj II boyarmaddesi için TAC1, TAC2, ALAC1 ve aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 60; 60; 90; 90 mg/g olarak tespit edilmiştir. Tek değerlikli anyonik bir boya olan Oranj II boyarmaddesi adsorpsiyonunda bazik yüzey özelliğine sahip ALAC1 kompozitinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimler aracılığıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Asidik özellikte yüzeye sahip aktif karbonun yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ise, izoelektrik noktanın üzerindeki pH'lerde aktif karbonun bazik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Reaktif Remazol Brilliant mavisi için ise TAC1, TAC2, ALAC1 ve aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 59,8; 15,0; 45,0; 29,8 mg/g olarak tespit edilmiş olup, adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanından bağımsız olduğu gözlenmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için, sıcaklık ve derişime bağılı olarak adsorpsiyon denge izoterm incelemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon denge deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm denklemlerine uyumları incelenerek; adsorpsiyon denge sabiti, tek tabaka kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısısı, adsorpsiyon şiddeti ve bağlanma enerjisi ile adı geçen özelliklerin sıcaklıkla değişimi araştırılmıştır.

Kompozit adsorbanlar ve aktif karbon yüzeyinde her bir boyarmadde adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği, tüm sıcaklık ve derişimlerde Langmuir izoterminin uygulanabileceği tespit edilmiştir. Redlich-Peterson ve Dubinin-Rasudkevich parametrelerinin Langmuir izoterm sonuçlarını desteklediği gözlenmiştir. Endotermik doğaya sahip adsorpsiyon sistemlerinde; sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin doğru, eksotermikler de ise ters orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir. Tüm adsorban/adsorbat sistemlerinde, adsorpsiyonun genel olarak kimyasal olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik incelemeleri yapılmıştır. Kinetik verilerin Yalancı I. ve II. dereceden, Elovich ve Bangham's, Molekül İçi Difüzyon ve Modifiye Freundlich kinetik modellerine uygulanmasıyla; adsorpsiyon hız sabiti, adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamağı, yüzeyin kaplanma kesri, teorik adsorpsiyon kapasitesi parametreleri ile adı geçen parametrelerin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Tüm adsorban/adsorbat sistemlerinin yalancı II. dereceden kinetik modeline uyduğu, adsorpsiyonun basamaklı gerçekleştiği ve molekül içi difüzyonun hız belirleyici basamak olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla yüzeyin kaplanma kesrinin artması sonucu molekül içi difüzyonun azaldığı tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için; sıcaklığın fonksiyonu olarak adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon aktivasyon termodinamik parametreleri incelenerek, adsorpsiyonun ısısal karakteri araştırılmıştır. Tüm adsorbanların yüzeyinde; Metilen mavisi adsorpsiyonunun eksotermik, Reaktif Remazol Brilliant mavisi'nin ise endotermik karaktere sahip olduğu tespit edilmiştir. Oranj II adsorpsiyonunun aktif karbon yüzeyinde endotermik, kompozit materyallerde ise eksotermik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon aktivasyon termodinamiği sonuçları, boyarmadde adsorpsiyonu için aşılması gereken bir enerji bariyerinin olduğunu ve aktivasyon geçiş halinde sistemin serbet enerjisinin (ΔG^*) pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, denge izoterm sonuçları ile uyumlu olup, adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği sonucunu desteklemektedir. Adsorbanların yüzey özellikleri, boya moleküllerinin kimyasal yapısı ve büyüklüğüne bağlı olarak adsorpsiyon standart entalpi ve adsorpsiyon aktivasyon entalpi değişimlerinin mutlak değerlerinin paralel olarak değiştiği gözlenmiştir.

Tezde adsorban olarak kullanılan aktif karbon ve kompozit materyallerin, $1,0 \times 10^{-2}$ M NaCl destek elektroliti varlığında çözelti pH'sine bağlı olarak yüzey

potansiyeli değişimleri incelenmiştir. TAC1, TAC2, ALAC1 ve aktif karbonun elektrokinetik potansiyeli sırasıyla 9,00; -16,40; 22,90; 9,85 mV olarak tespit edilmiştir.

Tüm adsorbanların her bir boyarmadde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası pHye bağlı olarak zeta potansiyeli değişimleri de incelenmiş ve adsorbanın yüzey yapısına, boyarmadde yapısı ile yüküne bağlı olarak yüzey potansiyelinde farklı değişimler olduğu gözlenmiştir. Sulu çözeltide katyonik formda olan Metilen mavisi boyarmaddesinin, net negatif yüzey yüküne sahip olan TAC2 kompoziti yüzeyinde adsorpsiyonunun maksimum olması, etkileşimlerin elektrostatik olduğunu göstermektedir.

Sulu çözeltide anyonik karaktere sahip azo grubu boyarmaddesi Oranj II'nin tüm adsorbanlar yüzeyinde adsorpsiyonu sonucu, tüm adsorbanların yüzey yükünün tersinmez olarak değiştiiği tespit edilmiştir. Oranj II boyarmaddesi adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar, ALAC1 kompoziti ve aktif karbondur. ALAC1 kompozit adsorbanının yüzey yükünün pozitif olması nedeniyle bu beklenen bir sonuç iken, aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonun daha farklı gerçekleştiğini göstermektedir. Aktif karbonda, izoelektrik noktanın dışındaki asidik ve bazik bölgelerde yüzey yükü değişmekte ve bunun sonucunda adsorpsiyon olayında hem gözeneklilik hem de yüzey yükü önemli hale gelmektedir. Aktif karbon yüzeyinde elektrostatik ve dispersif etkileşimleri kapsayan iki paralel adsorpsiyon mekanizması söz konusudur.

Reaktif boyarmadde grubundan Remazol Brilliant mavisi boyarmaddesinin kompozit materyaller ve aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonu, yüzey yükünde diğer anyonik boyarmadde Oranj II'nin aksine ciddi bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Çift değerlikli ve diğer boyalara kıyasla daha hacimli olan Remazol mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyonu, adsorban yüzeyinde pozitif yüklü aktif merkezlerin oluşumuyla açıklanmaktadır. Metal oksit içeren kompozit adsorbanlarda; metal atomuna bağlı yüzey gruplarının varlığı ve bu grupların çözelti doğal pH'sine bağlı olarak pozitif/negatif yüklenmesi ile boya molekülerinin sahip olduğu delokalize π -elektronlarının (aromatik halka ve çoklu bağlarda) neden olduğu etkileşimler adsorpsiyon doğasını etkilemektedir.

Tüm adsorban/boyarmadde adsorpsiyon sistemleri için çözelti pH-zeta potansiyeli değişimleri, yüzey yükü değişiminin adsorpsiyon olayındaki önemini göstermiştir.

Daha sonra yapılması düşünölen ve önerilen alışmalar,

- Kompozit adsorban materyaller ve aktif karbonun diğer endüstriyel kirliliklere karşı adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi,
- Kompozit materyaller ile aktif karbonun fiziksel ve kimyasal yöntemlerle rejenere edilerek, tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi,
- Kompozit materyallerin fotokatalitik özelliklerinin incelenerek, herhangi bir substrat yüzeyinde ince film şeklinde kaplanması,
- Farklı destek elektrotlileri ve derişimdeki boyarmadde varlığında yüzey yükü değişimlerinin incelenmesi,
- Farklı impregnantlar kullanılarak yeni kompozit materyallerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesidir.

REFERANSLAR

- [1] T. Robinson, McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., “*Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative*”, **Bioresour. Technol.**, 77 (2001), 247-255.
- [2] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, “*Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review*”, **Bioresour. Technol.**, 58 (1996), 217-227.
- [3] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, “*The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review*”, **Dyes Pigments**, 58 (2003), 179–196.
- [4] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, “*Microbial decolourisation and degradation of textile dyes*”, **Appl. Microbial. Biotechnol.**, 56 (2001), 81-87.
- [5] C. O’Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W. Dele, “*Colour in textile effluents sources, measurement, discharge consents and simulation: a review*”, **J. Chem. Technol., Biotechnol.**, 74 (1999), 1009-1018.
- [6] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstrate, “*Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging Technologies*”, **J. Chem. Technol., Biotechnol.**, 72 (1998), 289-302.
- [7] Q. Sun, L. Yang, “*The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*”, **Water Res.**, 37 (2003), 1535-1544.
- [8] M.N. V Ravi Kumar, T.R. Sridhari, K.D. Bhavani, P.K. Dutta, “*Trends in color removal from textile mill effluents*”, **Colorage**, 40 (1998), 25–34.
- [9] S.M. Ghoreishi, R. Haghghi, “*Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent*”, **J. Chem. Eng.**, 95 (2003), 163–169.
- [10] K. Jain, A. Gupta, V.K. Bhatnagar, A. Suhas, “*Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes*”, **J. Hazardous Mater.**, B101: (2003), 31-42.
- [11] Y.S. Ho, G. McKay, “*Sorption of dyes and copper ions onto biosorbent waste product pith*”, **Process Biochem.**, 38 (2003), 1047-1061.
- [12] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke, “*Carbon materials in environmental applications In: Radovic, L.R. (Ed), Chemistry and Physics of Carbon*, 27, **Marcel Dekker**, New York, 1–66, 2001.
- [13] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, “*Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review*”, **Sci. Total Environ.**, 333 (2004), 37-58.
- [14] S. Babel, T.A. Kurniawan, “*Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*”, **J. Hazardous Mater.**, B97: (2003), 219-243.
- [15] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, “*Dye removal using low cost adsorbents*”, **Water Sci. Technol.**, 36 (1997), 189-196.
- [16] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, J. Martin-Villacorta, M. Otero, “*Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems*”, **Bioresour. Technol.**, 87 (2003), 221-230.
- [17] G. McKay, J.F. Porter, G.R. Prasad, “*Removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials*”, **Water Air Soil Pollut.**, 114 (1999), 423-438.
- [18] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay, “*Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse from acid dye solution*”, **Chemosphere**, 56 (2004), 493–501.

- [19] R.S.Juang, R.L.Tseng, F.C. Wu, "Role of microporosity of activated carbons on their adsorption capabilities for phenols and dyes", **Adsorption**, 7 (2001), 65–72.
- [20] C. Namasivayam, D. Kavitha, "Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste", **Dyes Pigments**, 54 (2002), 47–58.
- [21] C. Namasivayam, M. D. Kumar, K. Selvi, R. B. Asruffunissa, T. Vanathi, R.T. Yamuna, "Waste coir pith a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters", **Biomass Bioenergy**, 21 (2001), 381–387.
- [22] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", **Bioresour. Technol.**, 87 (2003), 129-132.
- [23] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, "Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters", **Process Biochem.**, 39 (2003), 193-202.
- [24] N. Kanan, M.M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study", **Dyes Pigments**, 51 (2001), 25–40.
- [25] M.M. Mohamed, "Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk", **J. Colloid Int. Sci.**, 272 (2004), 28-34.
- [26] P.K. Malik, "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36", **Dyes Pigments**, 56 (2003), 239–249.
- [27] Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang, H. Xu, "Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based activated carbon", **Dyes Pigments**, 56 (2003), 219–229.
- [28] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman, "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", **Micropor. Mesopor. Mater.**, 66 (2003), 189-195.
- [29] R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, "Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons", **Carbon**, 41 (2003), 487–495.
- [30] K. Kadirvelu, M. Palanivel, R. Kaplana, S. Rajeswari, "Activated carbon prepared from an agricultural by-product for the treatment of dyeing industry wastewater", **Bioresour. Technol.**, 74 (2000), 263-265.
- [31] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, "Preparation of activated carbons from bamboo and adsorption capabilities for dyes and phenol", **J. Environ. Sci. Health A**, 34 (1999), 1753–1775.
- [32] K. Nakawaga, A. Namba, S.R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, "Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes", **Water Res.**, 38 (2004), 1791-1798.
- [33] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, J. Martin-Villacorta, M. Otero, "Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems", **Bioresour. Technol.**, 87 (2003), 221-230.
- [34] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran, "Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges", **Biochem. Eng.**, 15 (2003), 59-68.

- [35] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran, “*Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge*”, **Dyes Pigments**, 57(2003), 55–65.
- [36] N. Graham, X.G. Chen, S. Jeyaseelan, “*The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal*”, **Water Sci. Technol.**, 34 (2001), 245-252.
- [37] K. Okada, N. Yamamat, Y. Kameshima, A. Yasumori, “*Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*”, **J. Colloid. Int. Sci.**, 262 (2003), 194-199.
- [38] E. Giladi, E. Kinova-Eisner, J. Penciner, “*Interfacial Electrochemistry An Experimental*”, **Addison-Veslay**, 1975.
- [39] D.T. Sawyer, A. Sabkowsk, J. L. Roberts, “*Electrochemistry for Chemistry*”, **II. Edition**
- [40] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, “*Adsorption by Powders and Porous Solids*”, **Academic Press**, 1999.
- [41] D.H. Everett, “*UIPAC Manual Appendix II*”, Part I, Pure Appl. Chem. 31 (1973) 579; Part II: “*Heterogeneous Catalysis*”, **Pure Appl. Chem.**, 31 (1976), 71.
- [42] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, **Academic Press**, 1982.
- [43] J. Oscik, “*Adsorption*”, Ellis Horwood, **Chichester**, PWN, 1975.
- [44] IUPAC Recommendations **Pure Appl. Chem.** 57 (1985), 603.
- [45] J.T. Nolan, T.W. McKeehan, R.P. Danner, “”, J. Chem. Eng. Data, 26 (2): 112–115, 1981.
- [46] S.Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, “*On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 62 (1940), 1723-1732.
- [47] Y. Sarikaya, “*Fizikokimya*”, **Gazi Büro Kitabevi**, 1997.
- [48] Prof.Dr. Marc Donohue’un web sayfası
- [49] I. Langmuir, “*The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 38 (1916), 2221-2295.
- [50] S.Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*” **J. Am. Chem. Soc.**, 60 (1938), 309-319, 1938.
- [51] M.I. Temkin, Pyzhev, V., “*Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts*”, **Acta Physiochim. URRs**, 12 (1940), 327–356.
- [52] R.T. Yang, “*Gas Separation by Adsorption Processes*”; **Butterworth**, 1987.
- [53] O. Talu A.L. Myers, “*Rigorous thermodynamic treatment of gas-adsorption*”, **J. AIChE**, 34 (1988), 1887–1893.
- [54] J.H. HacsKaylo, M.D. LeVan, “*Correlation of adsorption equilibrium data using a modified Antoine equation: a new approach for pore-filling models*”, **Langmuir**, 1 (1985), 97–100.
- [55] Dominic O’Hanlon and Robert J. Forster, “*Intermolecular Hydrogen Bonding: Two-Component Anthraquinone Monolayers*”, **Langmuir**, 16: (2000), 702–707.
- [56] T. Jozhef, “*Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis*”, **Marcel Dekker**, 2002.
- [57] J. Karger, D.M. Ruthven, “*Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids*”, **Wiley**, 1992.
- [58] A. Dabrowski, “*Adsorption-from theory to practice*”, **Advanced in Colloid and Interface Science**, 93 (2001), 135–224.

- [59] M. Jaroniec, “Desorption of kinetics and equilibrium state of adsorption from multicomponent gas-mixtures on solid-surface”, **Thin Solid Films**, 71 (1980), 273–304.
- [60] J. Czarniecki, M. Jaroniec, “A stochastic approach to the kinetics of adsorption from binary gas mixtures on homogeneous solid surfaces”, **Thin Solid Films**, 75 (1981), L11–14.
- [61] J. Czarniecki, M. Jaroniec, “Mass transfer kinetics of mixed gas adsorption in porous media”, **Thin Solid Films**, 17 (1981), 347–353.
- [62] J. Czarniecki, M. Jaroniec, “Stochastic modelling of adsorption kinetics on solid surfaces I: Kinetics of localized monolayer gas adsorption on energetically heterogeneous surfaces without lateral interactions in the surface phase”, **Thin Solid Films**, 94 (1982), 365–372.
- [63] T.J. Gray, P.W. Darby, “The Relationship between Adsorption Kinetics and the Defect Solid State”, **Phys. Chem.** 60(2): (1956), 201–209.
- [64] G.F. Cerofolini, A. Dabrowski, V.A. Tertykh (Eds.), “Adsorption New and Modified Inorganic Sorbents”, **Elsevier**, 1996.
- [65] Lagargren S., “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*”. **Handlinga**, 24 (1898), 1–39.
- [66] Y.S. Ho, G. McKAY, J. Waseda J C.F. Foster, “Study of the sorption of divalent metal ions on to peat”. **Adsorp. Sci. Technol.**, 18 (2000), 639-650.
- [67] M. Ungarish, C. Aharoni “Kinetics of chemisorption-deducing kinetic laws from experimental-data”, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 1(77): (1981), 975-985.
- [68] W.J. Weber and J.C. Morris ” Kinetics of adsorption on carbon from solution”, **J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.** 89 (1963) 31–60.
- [69] S. Kuo, E.G. Lotse, “ Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soil “**Soil Sci. Soc. Am. J.**, 44(5): (1980), 969-974.
- [70] Y.Cohen, R.W. Peters, “Novel Adsorbents and their Environmental Applications”, **AIChE Symp.**, 91, 1995.
- [71] J. W. Patrick (Ed.), “Porosity in Carbons”, **Edward Arnold**, 1995.
- [72] J. A. Schwartz, C.J. Contescu (Eds.), “Surface of Nanoparticles and Porous Materials”, **Marcel Dekker**, 1998.
- [73] T.D. Burchell (Ed.), “Carbon Materials for Advanced Technology”, **Pergamon**, 1999.
- [74] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Read, T.L. Thomas, “Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A” **J. Am. Chem. Soc.**, 78 (1956), 5963-5972.
- [75] K.R. Ramakrishna and T. Viraragharan, “Dye removal using low cost adsorbents” **Water Sci. Technol.** 36 (2-3), (1997), 189-196.
- [76] R. Bansal, M. Gonyal, “Activated Carbon Adsorption”, **Taylor&Francis**, (2005), 33.
- [77] Ghobarkar, H., Schaf, O., Guth, U., “Zeolits-from kitchen to space”, **Prog. Solid State Chem.**, 27 (1999), 29-73.
- [78] B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, “Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite”, **Desalination**, 170 (2004), 33–39.
- [79] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A.E. Rodrigues, “Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite”, **Water Res.**, 35 (2001), 3357-3366.
- [80] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, “Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes”, **Dyes Pigments**, 51 (2001), 111–125.

- [81] Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S. Celik, “*Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors*”, **Water Res.**, 39 (2005), 487-493.
- [82] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennesy, H. Mass, A. Devaux, A. Graf, “*Playing with dyemolecules at the inner and outer surface of zeolite*”, **L. Solid states Sci.**, 2 (2000), 421-447.
- [83] O. Altin, H.O. Ozbelge, T. Dogu, “*Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions*”, **J. Colloid Int. Sci.**, 198 (1998), 130-140.
- [84] T. Shichi, K.Takagi, “*Clay minerals as photochemical reaction fields*”, **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.** 1 (2000), 113–130.
- [85] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Celikçapa, M. Dogan, “*Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite*”, **J. Hazardous Mater.**, 116 (2004), 135-145.
- [86] S. Babel, T.A. Kurniawan, “*Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a riview*”, **J. Hazardous Mater.**, B97 (2003), 219-243.
- [87] M. Alkan, S. Celikçapa, O. Demirbaş, M. Dogan, “*Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite*”, **Dyes Pigments**, 65 (2005), 251–259.
- [88] A. Gürses, S. Karaca, C. Dogar, R. Bayrak, M. Acikyildiz, M. Yalcin, “*Determination of adsorptive properties of clar/water system: methylene blue sorption*”, **Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 180 (2004), 131–140.
- [89] C.C.Wang, L.C. Juang, T.C.Hsu, C.K. Lee, J.F. Lee, F.C. Huang, “*Adsorption of basic dyes onto montmorillonite*”, **J. Colloid Int. Sci.**, 273 (2004), 80-86.
- [90] N. Al-Bastaki, F. Banat, “*Combining ultrafiltration and adsorption on bentonite in a oe-step process for the treatment of colored waters*”, **Resour. Conser. Recycl.**, 41 (2004), 1347-1361.
- [91] A.S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, “*Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite*”, **J. Colloid Int. Sci.**, 280 (2004), 44-54.
- [92] O. Özdemir, B. Armagan, M. Turan, M.S. Çelik, “*Comparisn of the adsorption characteristic of azo-reactive dyes on mezoporous minerals*”, **Dyes Pigments**, 62 (2004), 49–60.
- [93] M.A. Al-Ghouti, M.A. M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, “*The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristic and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*”, **J. Environ. Manage.**, 69 (2003), 229-238.
- [94] Atun, G., Hisarli, G., “*Adsorption of carminic, a dye onto glass powder*”, **Chem. Eng. J.**, 95 (2003), 241-249.
- [95] A.G. Espantaleon, J.A. Nieto, M. Fernandez, A. Marsal, “*Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters*”, **Appl. Clay Sci.**, 24 (2003), 105-110.
- [96] M. Bagane, S. Guiza, “*Removal of a dye from textile effluents by adsorption*”, **Ann. Chim. Sci. Mater.**, 25 (2000), 615-626.
- [97] R.G. Haris, J.D. Wells, B.B. Johnson, “*Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces*”, **Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 180 (2001), 131–140.
- [98] G. Atun, G. Hisarli, W.S. Sheldrick, M. Muhler, “*Adsorptive of removal of methylene blue from colored effluents on Fuller’s earth*”, **J. Colloid Int. Sci.**, 261 (2003), 32-39.

- [99] R.A. Shawabkeh, M.F. Tutunji, “*Experimental study and modelling of basic dye sorption by diatomaceous clay*”, **Appl. Clay Sci.**, 24, 111-120, 2003.
- [100] Y.S. Ho, C.C. Chiang, Y.C. Hsu, “*Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay*”, **Sep. Sci. Technol.**, 36 (2001), 2473-2488.
- [101] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, “*Adsorption of methylene blue on kaolinite*”, **Appl. Clay Sci.**, 20 (2002), 295-300.
- [102] A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, T. Jesionowski, “*Adsorption of dyes on a silica surface*”, **Appl. Surf. Sci.**, 199 (2002), 31-39.
- [103] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, “*Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds*”, **J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.**, 38 (2000), 345-359.
- [104] M.N. Ahmed, R.N. Ram, “*Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent*”, **Environ. Pollut.**, 77, 79-86, 1992.
- [105] M. Özacar, A.I. Sengil, “*Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon*”, **Adsorption**, 8 (2002), 301–308.
- [106] M. Özacar, A.I. Sengil, “*Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions*”, **J. Hazardous Mater.**, B98 (2003), 211-224.
- [107] H.G. Dill, “*The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review*”, **Earth Sci. Rev.**, 53 (2001), 35-93.
- [108] G.M. Walker, L. Hansen, J.A. Hana, S.J. Allen, “*Kinetics of a reactive dye adsorption on dolamitic sorbents*”, **Water Res.**, 37 (2004), 2081-2089.
- [109] M. Dogan, M. Alkan, A. Türkyılmaz, Y. Özdemir, “*Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite*”, **J. Hazardous Mater.**, B109 (2004), 141-148.
- [110] M. Dogan, M. Alkan, “*Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite*”, **J. Colloid Int. Sci.**, 267 (2003), 32-41.
- [111] M. Dogan, M. Alkan, “*Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite*”, **Chemosphere**, 50 (2003), 517–528.
- [112] F. Sebesta, A. Motl, J. John, “*Composite ion exchangers and their possible use in treatment of low/intermediate level liquid radioactive wastes*”, **Proc. Intern. Conf. on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation**, 3 (1993), Czech Republic, 871.
- [113] F. Sebesta, J. John, “*An Overview of the Development, Testing and Application of Composite Absorbers*”, **Project Report, LA-12875-MS, Los Alamos Laboratory**, 30.,1995.
- [114] Z. Szeglovski, O. Constantinescu, M. Hussonnois, A. Abdul- Hadı, G. J.Arddisson, “*Sorption behavior of I to V group elements on a nickel hexacyanoferrate(II) composite ion-exchanger*”, **Radiochim. Acta**, 64 (2): (1994), 127–130.
- [115] M. H. Abo-Shosha, N. A. Ibrahim, A. El-Halwagi, **Amer. Dyestuff Reporter**, 41, 1993.
- [116] A. Mardan, J. O. Liljenzin, “*Dynamic capacity and mass-transfer for removal of Na⁺ by a composite hydrated antimony pentaoxide-organic ion-exchanger*”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 133 (1989), 343-348.
- [117] H. Polowska-Motrenko, W. Zmijewska, B. Bartos, A. Bilewicz, J. Narbutt,

- “Composite ion-exchanger for removal of Na-24 from mineralizates of biological-materials in neutron-activation analysis”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 164 (1992), 115-122.
- [118] T. A. Todd, N. R. Mann, T. J. Tranter, F. Sebesta, J. John, A. Motl, “Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 254 (2002), 47-52.
- [119] J. Moon, K. Kim, C. Jung, Y. Shul, “Preparation of inorganic-organic composite adsorbent beads of removal of radionuclides and heavy metal ions”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 246 (2): (2000), 299–307.
- [120] P. Rajec, J. Orechovska, I. Novak, “NIFSIL: A new composite sorbent for cesium”, **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 245 (2000), 317-321.
- [121] Z. Szeglovski, O. Constantinescu, M. Hussonnois, “Sorption behavior of I to V group elements on a nickel hexacyanoferrate(II) composite ion-exchanger”, **Radiochim. Acta**, 64 (1994), 127–130.
- [122] N. R. Mann, T. A. Todd, T. J. Tranter, F. Sebesta, “Development of novel composite sorbents for the removal of actinides from environmental and analytical solutions” **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 254(1): (2002), 41-45.
- [123] S. Hocevar, B. Drzaj, A. Zajc, “Electronegativity and catalytic properties of zeolites”, **J. of Catalysis.**, 73(2): (1982), 205-215.
- [124] S. Akyil,* M. Eral, “Preparation of composite adsorbents and their characteristics”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Vol. 266 (1): (2005), 89-93.
- [125] S. Şimşek, U. Ulusoy, Ö. Ceyhan, Adsorption of UO_2^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Ra^{2+} and Ac^{3+} onto polyacrylamide–bentonite composite, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 25(2): (2003), 315–320.
- [126] J. Mrowiec-Bialon, A. B. Jarzebski, A. I. Lachowski, J. J. Malinowski, Y. I. Aristov, “Effective Inorganic Hybrid Adsorbents of Water Vapor by the Sol-Gel Method”, **Chem. Mater.**, 9 (1997), 2486-2490.
- [127] J. Mrowiec-Bialon, A. B. Jarzebski, L. Pajak, “Water Vapor Adsorption on the $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$ Sol-Gel Composites”, **Langmuir**, 15 (1999), 6505–6509.
- [128] J. Mrowiec-Bialon, A.I.Lachowski, A.B. Jarzebski, L.G. Gordeeva, Y.I. Aristov, “ $\text{SiO}_2\text{-LiBr}$ Nanocomposite Sol–Gel Adsorbents of Water Vapor: Preparation and Properties”, **J. Colloid Interface Sci.**, 218 (1999), 500-503.
- [129] J. Mrowiec-Bialon and A. B. Jarzebski*, *Water Vapor Adsorption on the Sol-Gel Composites Prepared Using Ethyl Silicate 40 as a Silica Precursor*, **Langmuir**, 17 (2001), 626–630.
- [130] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, “Sol-gel transition in simple silicates II” **J. Non-Cryst. Solids**, 63(1-2):(1984), 45-59.
- [131] L.G. Gordeeva, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski, A.L. Lachowski, J.J. Malinowski and Yu.L. Aristov, “Selective water sorbents for multiple applications, 8. sorption properties of $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel composite”, **React.Kinet.Catal.Lett.**, 66(1): (1999), 113-120.
- [132] X. Xu, I. Novochinskii, C. Song, “Low-Temperature Removal of H_2S by Nanoporous Composite of Polymer-Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 as Adsorbent for Fuel Cell Applications”, **Energy&Fuels**, 19 (2005), 2214–2215.

- [133] J. Lee, J. Kim, J. Kim, J. Suh, J. Lee, and C. Lee*, “*Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite*”, **J. Chem. Eng. Data**, 47 (2002), 1237–1242.
- [134] Z. Zhang, L. Zhang, L.Chen, L. Chen, and Q.Wan, “*Synthesis of Novel Porous Magnetic Silica Microspheres as Adsorbents for Isolation of Genomic DNA*”, **Biotechnol. Prog.**, 22 (2006), 514-518.
- [135] A.D. Ebner, J. A. Ritter, and J.D. Navratil, “*Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite*”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40 (2001), 1615-1623.
- [136] L. Pino, Y.U. Aristov, G. Cacciola and G. Restuccia, “*Composite Materials Based on Zeolite 4A for Adsorption Heat Pumps*”, **Adsorption**, 3 (1996), 33–40.
- [137] A. Bakandritsos, E. Kouvelos, Th. Steriotis, and D. Petridis, “*Aqueous and Gaseous Adsorption from Montmorillonite-Carbon Composites and from Derived Carbons*”, **Langmuir**, 21 (2005), 2349–2355.
- [138] M.Seredych and T.J. Bandoz, “*Removal of Cationic and Ionic Dyes on Industrial-Municipal Sludge Based Composite Adsorbents*”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46 (2007), 1786-1793.
- [139] R. Donat, S. Aytas, “*Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on Ulva sp..Na bentonite composite adsorbent*”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 265 (1): (2005), 107-114.
- [140] A.M.M. Santos and W.L. Vasconcelos, “*Properties of Porous Silica glasses Prepared via Sol-gel Process*”, **J. Non-Cryst. Solids**, 273 (2000), 145–149.
- [141] Y. Hu, “*Preparation of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Sol-gel Method*”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 18: (2000), 235-247.
- [142] J. Gallardo, P Galliano, R. Moreno and A. Duran, *Bioactive Sol-gel Coating for Orthopedic Prosthesis*, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 19 (1-3): (2000), 107-111.
- [143] R. Urlaub, U. Posset and R. Thull, “*FT-IR Spectroscopic Investigations on Sol-gel-derived Coatings from Acid-modified Titanium Alkoxides*”, **J. Non-Cryst. Solids**, 265 (2000), 276–284.
- [144] R. Nass, E. Arpaç, W. Glaubitt and H. Schmidt, “*Modelling of Ormocer Coatings by Processing*”, **J. Non-Cryst. Solids**, 121 (1990), 370–374.
- [145] M.A. Aegerter, “*Sol-gel Niobium pentoxide: A Promising Material for Electrochromic Coatings, Batteries, Nanocrystalline Solar Cells and Catalysis*”, **Solar En. Mater. & Solar Cells**, 68 (2001), 401–422.
- [146] M. Ettlinger, T. Ladwig and A. Weise, “*Surface Modified Fumed Silicas for Modern Coatings*”, **Progress in Organic Coatings**, 40 (2000), 31–34.
- [147] P.J.A. Derks, “*Curing of Sol-gel Coatings on Television Tubes*”, **Thin Solid Films**, 351 (1999), 284–289.
- [148] T. Ito, “*Sol-gel Coating for Contrast Enhancement of Color Cathode-Ray Tubes*”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 18 (2000), 287-292.
- [149] H. Sayılkan, E. Ekinçi and E. Arpaç, “*The Synthesis and Some Properties of an Inorganic-Organic Polymer as a Coating Material*”, **Doğa-Tr. J. of Chemistry**, 17(1993), 194–200.
- [150] S. Pacheco and R. Rodriguez, “*Adsorption Properties of Metal Ions Using Alumina Nano-particles in Aqueous and Alcoholic Solutions*”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 20 (3): (2001), 263-277.
- [151] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert and G. Tomandl, “*Development and Characterization of Ceramic Nanofiltration Membranes*”, **Sep. and Purific. Technol.**, 22-23 (2001), 231-237.

- [152] K. Nishio and T. Tsuchiya, “Organic-inorganic Hybrid Ionic Conductor Prepared by Sol-Gel Process”, **Solar En. Mater. & Solar Cells**, 68 (2001), 295–306.
- [153] T.C. Chang, Y.T. Wang, Y.S. Hong and Y.S. Chiu, “Organic-inorganic Hybrid Materials Part 9: Dynamics and Stability of PMMA Modified Aluminium-EAA Complex”, **Thermochimica Acta**, 372 (2001), 165–173.
- [154] K. Ramanathan, B.R. Jönsson and B. Danielsson, “Sol-gel Based Thermal Biosensor for Glucose”, **Anal. Chim. Acta**, 427 (2001), 1–10.
- [155] M Kumar, D.P.S. Rathore and A.K. Sing, “Amberlit XAD–2 Functionalized with *o*-amino-phenol: Synthesis and Applications as Extractant for Cu(II), Cadmium(II), Nickel(II), Zinc(II) and Lead(II)”, **Talanta**, 51 (2000), 1187–1196.
- [156] C. Sanchez and J. Livage, “Sol-gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors”, **New Journal of Chemistry**, 14 (1990), 513–521.
- [157] M. Kallala, C. Sanchez and B. Cabane, “Structure of Inorganic Polymers in Sol-gel Process Based on Titanium oxide”, **Physical Review E.**, 48 (5): (1993), 3692-3703.
- [158] M. In, C. Gerardin, J. Lambart and C. Sanchez, “Transition Metal Based Hybrid Organic-Inorganic Copolymers”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 5 (1995), 101-114.
- [159] H. Reuter, *Sol-Gel Process*, Adv. Mater., 3 (5), 258-259, 1991.
- [160] J.D. Mackenzie, “Applications of Sol-Gel Process”, **J. Non-Cryst. Solids**, 100 (1998), 162–168.
- [161] U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, “Hybrid Inorganic-Organic Materials by Metal Alkoxides”, **Chem. Mater.**, 7(11): (1995), 2010-2027.
- [162] J.Y. Ying, “Preface to the Special Issue: Sol-Gel Derived Materials”, **Chem. Mater.**, 9 (11): (1997), 247-248.
- [163] D. Segal, “Chemical Synthesis of Ceramic Materials”, **J. Mater. Chem.**, 7 (8): (1997), 1297-1305.
- [164] H. Sayılkan, Ş. Şener, E. Şener and E. Arpaç, “New Metal Alkoxides: Synthesis and Hydrolysis-Condensation Reactions; Some Adsorption Features of the Hydrolysis-Condensation Products”, **J. Mater. Sci.**, 34 (1999), 5325-5330.
- [165] F. Sayılkan, “Organik Kirliliği Önlemede Kullanılabilecek Adsorban Sentezi ve Uygulaması”, **Yüksek Lisans Tezi**, 2003.
- [165] M. Akarsu, H. Sayılkan, F. Sayılkan, Ş. Şener and E. Arpaç, “Synthesis, Characterization and Applications of Sol-Gel Derived Zirconium Oxide Adsorbent Powder: Removal From Aqueous Solution of Phenol and *p*-Chlorophenol”, **T. J. Chem.**, 27 (4): (2003), 477-486.
- [166] Ş. Şener, S. B. Erdemoğlu, F. Gurer ve H. Sayılkan, **XIII. Ulusal Kimya Kongresi**, 9–14 Eylül (1999), 170, Samsun.
- [170] J. Zhang, X. Ju, B-J. Wang, Q-S. Li, T. Liu and T-D. Hu, “Study on the Optical Properties of PPV/TiO₂ Nanocomposites”, **Synt. Met.**, 118, 181-185, 2001.
- [171] A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, R. Haberkon and H.P. Beck, “Sol-Gel Preparation and Characterization of Manganese-substituted Superconducting YBa₂(Cu_{1-x}Mn_x)₄O₈ Compounds”, **J. Europ. Ceram. Soc.**, 21, 399-408, 2001.
- [172] D. Bersani, P.P. Lottici and A. Montenero, “A Micro-Raman Study of Iron-Titanium Oxides Obtained by Sol-Gel Synthesis”, **J. Mater. Sci.**, 35 (2000), 4301-4305.
- [173] Y. Ishikawa, H. Honda and Y. Sugahara, “Preparation of Titania from Tetrakis(diethylamino)titanium via Hydrolysis”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**,

- 19 (1–3): (2000), 365–369.
- [174] H. Schmidt, “*Chemistry of Materials Preparation by the Sol-Gel Process*”, **J. Non-Cryst. Solids**, 100 (1988), 51–64.
- [175] R.C. Mehrotra, “*History of Precursors, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels*”, **Sol-Gel Sci. Technol.**, World Scientific, Sao-Carlos, 1-16.
- [176] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, “*Metal Alkoxides*”, Academic Press, 1978.
- [177] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, “*Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*”, Reprints from Progress in Solid State Chemistry, 83, 1989.
- [178] C. Sanchez and F. Ribot, “*Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry*”, **New Journal of Chemistry**, 18 (1994), 1007–1047.
- [179] M. Nabavi, D. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, “*Chemical Modification of Metal Alkoxides by Solvents: A Way to Control Sol-Gel Chemistry*”, **J. Non-Cryst. Solids**, 121 (1990), 31–34.
- [180] H. Sayılkan and E. Arpaç, “*The Synthesis of New Organic Modified Titanium Alkoxides*”, **Chim. Acta Turc.**, 22 (1994), 213-220.
- [181] C.J. Brinker and G.W. Scherer, “*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, **Academic Press**, 1990.
- [182] E. Arpaç and E. Avşar, “*Hydrolysis and Condensation Reactions of Methacrylate- Modified Aluminium Alkoxides*”, **Tr. J. Of Chem.**, 21 (1997), 420-427.
- [183] K. Velez, J.F. Quinson and B. Fener, “*Modification Study of Aluminium sec-butoxide by Acrylic Acid*”, **J. Sol-Gel Sci. and Technol.**, 16(3): (1999), 201-208.
- [184] H. Sayılkan, E. Arpaç and E. Şener, “*The Modification of Aluminium tri-sec-butoxide with Different Alcohols and Chelating Ligands: Hydrolysis and Condensation of the Products*”, **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 27(10) (1997), 1437-1452.
- [185] Ş. Şener, H. Sayılkan and E. Şener, *Synthesis of Some New Sol-Gel Derived Metal-Organic Compounds and Their Hydrolysis-Condensation Reactions*, **Bull. Chem. Soc. Japan**, 73 (16): (2000), 1419–1423.
- [186] H. Sayılkan and E. Arpaç, “*Hydrolysis-Condensation Process of Titanium(IV)-n-butoxide and Titanium-n-Butoxide Modified by Methacrylic Acid*”, **Doğa, Tr. J. Of Chem.**, 17 (1993), 92-97.
- [187] H. Hayashi, H. Suzuki and S. Kaneko, “*Effect of Chemical Modification on Hydrolysis and Condensation Reaction of Zirconium Alkoxide*”, **J. Sol-Gel Sci. And Technol.**, 12 (2): (1998), 87-94.
- [188] E.R. Trotman, “*Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*”, **4th Edition**, 1970.
- [189] www. Wikipedia.com
- [190] S. Netpradit, P. Thiravetyan and S. Towprayoon, “*Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*” **Water Res.** 38 (2004), 71–78.
- [191] M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao, “*Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization*”, **Bioreource Technology**, 71 (2000), 103–112.
- [192] H. Sayıklan, E. Arpaç, E. Şener, “*The Modification of Aluminium tri-sec-butoxide with different alcohols and chelating ligands: Hydrolysis and*

- condensation of the products*”, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.**, 27(10): (1997), 1437-1452.
- [193] M. Asilturk, F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Akarsu, H. Sayilkan, M. Erdemoglu, E. Arpaç, “ *Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and photocatalytic degradation of Rhodamine B*”, **J. Hazardous Materials**, 129 (1-3): (2006), 164-170.
- [194] S. Erdemoglu, F. Sayilkan, F.B Emre, M. Akarsu, Ş. Şener, H. Sayilkan, “*Removal of inorganic-organic bound Cu(II) from different aqueous solutions by new adsorbents synthesized by sol-gel process*”, **Separation Science and Technology**, 39(6): (2004), 1385, 1405.
- [195] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R.Nonaka, M. Inagaki, “*Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity*”, **Applied Catalysis B**, 71 (2007), 163–168.
- [196] K. Parkodi, S. D. Arokiamary, “*Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst*” ,**Materials Characterization**, 58(6): (2007), 495–503.
- [197] A.D. Weisz, L.G. Rodenas, P.J. Morando, A.E. Regazzino, M.A. Blesa, “*FTIR study of single pollutants and mixtures of pollutants onto titanium dioxide in water: oxalic and salicylic acids*”, **Catalysis Today**, 76 (2002), 103–112.
- [198] A.Ahmadpour and D.D.Do, “*The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*”, **Carbon**, 34 (1996), 471–479.
- [199] G.Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, “*A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive*”, **Catalysis Today**, 76, 91–101, 2002.
- [200] T.Tsumura, N.Kojitani, H.Umemura, M.Toyoda, M.Ingaki, “*Composites between photoactive anatase-type TiO₂ and adsorptive carbon*”, **Applied Surface Science**, 196 (2002), 429–436.
- [201] G.Colon, M.C. Hidalgo, M. Macies, J.A. Navio, J.M. Dona, “*Influence of residual carbon on the photocatalytic activity of TiO₂/C samples for phenol oxidation*”, **Applied Catalysis**, 43 (2003), 163–173.
- [202] F. R. Reinoso and M.M. Sabio, “*Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview*”, **Carbon**, 30 (1992), 1111–1192.
- [203] E. Köseoğlu, “*Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözümlerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi*”, **Y. Lisans Tezi**, 2005.
- [204] H.P. Boehm, “*Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*”, **Carbon**, 40, 145, 2002.
- [205] A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera and J. A. Schwarz, “*Surface acidity of carbon characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration*”, **Carbon**, 35 (1996), 83–94.
- [206] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K.Agarwal, I.M. Mishra, “*Removal of congo red from aqueous solution by baggasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses*”, **Chemosphere**, 61 (2005), 492–501.
- [207] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K.Agarwal, I.M. Mishra, “*Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by baggasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses*”, **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, 264 (2005), 17–28.

- [208] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, “*Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite*”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 101 (2007), 388–396.
- [209] R. Sivaraj, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, “*Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions*”, **Waste Management**, 21 (2001), 105–110.
- [210] Y. Önal, C.A. Başar, D. Eren, Ç.S. Özdemir, T. Depci, “*Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek*”, **J. Hazardous Materials**, B128: (2006), 150–157.
- [211] E. Coates, “*Aggregation of dyes in aqueous solutions*”, **J. Soc. Dyers Colour.**, 85 (1969), 355–368.
- [212] J.J.M. Orfao, A.I.M. Silvia, J.C.V. Pereria, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, “*Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH*”, **J. Colloid and Interface Science**, 296 (2006), 480–489.
- [213] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, “*Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azzadirachta indica) leaf powder*”, **Dyes and Pigments**, 65 (2005), 51–59.
- [214] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, “*Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetics studies*”, **J. Colloid and Interface Science**, 288, 371–376, 2005.
- [215] Y. Qui, F. Ling, “*Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents*”, **Chemosphere**, doi: 10.1016/j.2006.01.003
- [216] O. Demirbaş, M. Alkan and M. Doğan, “*The removal of Victoria Blue from Aqueous Solution by Adsorption on a Low-Cost Material*”, **Adsorption**, 8 (2002), 341–349.
- [217] Z. Aksu, “*Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption lead(II) ions onto Chlorella vulgaris*”, **Process Biochemistry**, 38 (2002), 1922–1932.
- [218] C. Namasivayam, D. Kavitha, “*Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon*”, **J. Hazardous Materials**, B98: (2003), 257–274.
- [219] C.A. Başar, “*Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot*”, **J. Hazardous Materials**, B135: (2006), 232–241.
- [220] E. Oğuz, “*Adsorption characteristics and the kinetics of the Cr(VI) on the Thuja orientalis*”, **Colloid Surf.**, 252 (2005), 121–128.
- [221] D. G. Kinniburgh, “*General Purpose Adsorption Isotherms*”, **Environ Sci. Technol.**, 20 (1986), 895–904.
- [222] Yu-Run Lin, Hsisheg Teng, “*Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration*”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 54 (2002), 167–174.
- [223] P.V. Messina, P.C. Schulz, “*Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials*”, **J. Colloid and Interface Science**, 299 (2006), 305–320.
- [224] M. E. Zawadski, A.W. Adomson, “*Foundations on Adsorption: Engineering Foundation*”, 1987, 619.
- [225] P. Somasundaran, S. Shrotri, L. Huang, **Pure Appl. Chem.**, 70(3): (1998), 621.
- [226] G. A. Somorjai, W.J. Thomas, “*Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*”, **Wiley-VCH**, 1997.

- [227] A. Gürses, S. Karaca, Ç. Doğar, R. Bayrak, M. Açıkyıldız, M. Yalçın, “*Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption*” **J. Colloid Interface Sci.**, 269 (2004), 310-315.
- [228] T. Jesionowski, “*Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system*”, **Colloids and Interface Surface A**, 222 (2003), 87–94.
- [229] W. Janus, M. Matysek, “*Coadsorption of Cd(II) and oxalate ions at the TiO₂/electrolyte solution interface*”, **J. Colloid and Interface Sci.**, 296 (2006), 22–29.
- [230] P. K. Dutta, A.K.Ray, V. K. Sharma, F.J. Millero, “*Adsorption of arsenata and arsenite on titanium dioxide suspensions*”, **J. Colloid and Interface Sci.**, 278 (2004), 270-275.
- [231] J.X. Xion, Y. Zhang, C. Wang, J. Zhang, C.M. Wang, Y.X. Bao, Z.G. Zhao, “*Adsorption cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon*” **Carbon**, 43 (2005), 1032–1038.
- [232] C. Muller, C.J. Radke and J.M. Prausnitz “*Adsorption of weak organik electrolytes from aqueous solution on activated carbon: effect of pH*”, **J. Phys. Chem.**, 84 (1980), 369-376.
- [233] H. Jankowska, S. Neffe and A. Swiatkowski, “*Investigation of electrochemical properties of activated carbon and carbon black*”, **Electrochim. Acta**, 26 (1981), 1861–1866.
- [234] J.S. Noh and J.A. Schwartz, “*Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*”, **J. Colloid Interface Sci.**, 130 (1989), 157-164.
- [235] G.D. Parfitt, “*Surface chemistry of oxides*”, **Pure Appl. Chem.**, 48 (1976), 415-418.
- [236] F. Rodriguez-Reinoso, “*The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*”, **Carbon**, 36 (1998), 159–175.
- [237] L.R. Radovich, I.F.Silva, J.I. Uma, J.A. Menedez, C.A. Leon, A.W. Scaroni, “*An experimental and thoretical study of the adsorpsiton of aromatics possessing electron-with drawing and electron donating functional groups by chemically modified activated carbons*”, **Carbon**, 35 (1997), 1339–1348.

ÖZGEÇMİŞ

28.11.1976 Malatya doğumlu olan Meltem ASİLTÜRK, İlkokul öğrenimini Bursa' da, ortaokul ve lise öğrenimini Ankara'da tamamlamıştır. 1993 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1997 yılında mezun olmuştur. Yüksek Lisans öğrenimini 2001 yılında tamamlayarak, aynı yıl doktora çalışmalarına başlamıştır. 2000 yılından bu yana İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. SCI kapsamına giren 17 yayını olan Meltem ASİLTÜRK, İngilizce bilmektedir.