



**MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILMIŞ AKTİF  
KARBON HAZIRLANMASI VE TEKSTİL BOYASI  
UZAKLAŞTIRILMASI AMACIYLA  
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tolga YEŞİLÇAYIR

DANIŞMAN

Yrd.Doç.Dr. Arzu YAKAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Temmuz 2017

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.50 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS**

**MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILMIŞ AKTİF KARBON**  
**HAZIRLANMASI VE TEKSTİL BOYASI UZAKLAŞTIRILMASI**  
**AMACIYLA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**Tolga YEŞİLÇAYIR**

**DANIŞMAN**

**Yrd.Doç.Dr. Arzu YAKAR**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**


**Temmuz 2017**

## TEZ ONAY SAYFASI

Tolga YEŞİLÇAYIR tarafından hazırlanan “Manyetik Özellik Kazandırılmış Aktif Karbon Hazırlanması ve Tekstil Boyası Uzaklatılması Amacıyla Kullanımının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 11/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Arzu YAKAR

**Başkan** : Prof. Dr. Musatafa ERSÖZ  
Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi



İmza

**Üye** : Doç. Dr. Meltem DİLEK  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



İmza

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Arzu YAKAR  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Enstitü Müdürü

## BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

03/08/2017



imza

**Tolga YEŞİLÇAYIR**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MANYETİK ÖZELLİK KAZANDIRILMIŞ AKTİF KARBON HAZIRLANMASI VE TEKSTİL BOYASI UZAKLAŞTIRILMASI AMACIYLA KULLANIMININ İNCELENMESİ

Tolga YEŞİLÇAYIR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Yrd.Doç.Dr. Arzu YAKAR

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona (AC) manyetik özellik kazandırılmıştır. Demir tuzlarından çöktürme yöntemi ile manyetit sentezi sırasında ortama AC ilave edilmiştir. Elde edilen ürünün tanımlamasını yapabilmek için bir dizi karakterizasyon analizleri yapılmıştır. X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi kullanılarak yapılan analizin sonucunda, aktif karbonun bünyesine manyetitin entegre edildiği bulunmuştur. Ürünün manyetik doygunluk değeri Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılarak 11,2 emu/g olarak tespit edilmiştir. Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile yapılan analizin sonucundan, manyetik özellikli aktif karbonun (MAC) ve AC'nin yüzey alanları sırasıyla 49,0 m<sup>2</sup>/g ve 119,5 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile yapılan analizde, AC ve MAC'nin daha çok mezo (2,0-50,0 nm) gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir. AC ve MAC'nin morfolojik analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alınan görüntülerde, AC'nin daha parlak ve gözenekli bir yüzeye sahip olduğu, MAC'nin de yine gözenekli ancak daha mat bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF), Fourier Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılan analizlerden elde edilen sonuçlarda, AC ve MAC'nin yapısında fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) aktivasyonundan gelen fosforun (P) varlığı tespit edilmiştir. Bunun yanında, MAC'ın yapısında ayrıca

manyetitten ( $Fe_3O_4$ ) gelen demirin (Fe) bulunduğu da belirlenmiştir. Yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde AC'nin izoelektrik noktasının pH 4,10'da, MAC'nin ise pH 2,71'de olduğu bulunmuştur. Her iki adsorbanın sulu çözeltilerden bir tekstil boyası olan Maxilon Blue GRL (%300)'ü uzaklaştırma davranışları değişen başlangıç boya konsantrasyonu, zaman, pH ve sıcaklık şartları altında incelenmiştir. AC ve MAC'nin boya tutma kapasitesinin zamanla, artan boya konsantrasyonu ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. En yüksek boya giderim değereri pH 7,0'da elde edilmiştir. Oda sıcaklığında en yüksek derişim değereri olan 25,0 mg/L boya çözeltilisi kullanıldığında elde edilen en yüksek boya adsorpsiyon kapasite değerleri AC için 2,22 mg/g iken MAC için 2,47 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği incelemesinde, adsorpsiyon olayının yalancı ikinci dereceden kinetikle ilerlediği ortaya koyulmuştur. Termodinamik değerlendirmesinde ise adsorpsiyon olayının kendiliğinden olduğu ve endotermik özellikli olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan adsorpsiyon izotermi değerlendirmesinden adsorpsiyon olayının Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu anlaşılmıştır.

**2017, xii + 70 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Aktif Karbon, Manyetik Özellikli Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Tekstil Boyası, Maxilon Blue GRL

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### PREPARATION OF ACTIVATED CARBON RENDERED MAGNETIC PROPERTIES AND INVESTIGATION OF THEIR USAGE IN REMOVAL OF TEXTILE DYE

Tolga YEŞİLÇAYIR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

**Supervisor:** Assist. Prof. Dr. Arzu YAKAR

In this study, magnetic property has been gained to the active carbon (AC) obtained from the sugar beet pulp. For this purpose, AC has been added to the medium during the magnetite synthesis obtaining from iron salts by co-precipitation method. A number of characterization analyzes have been carried out to identify the product obtained. As a result of the X-Ray Diffraction (XRD) analysis, it has been found that magnetite is integrated into the active carbon matrix (MAC). The magnetic saturation value of the MAC was found to be 11.2 emu/g by using VSM. The surface areas of MAC and AC were determined as 49.0 m<sup>2</sup>/g and 119.5 m<sup>2</sup>/g, respectively, by performing Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area analysis. At the result of Barrett-Joyner-Halenda (BJH) porosity analysis, AC and MAC were found to have meso (2-50 nm) porosity. Morphological analysis of AC and MAC was performed by Scanning Electron Microscope (SEM). The images taken in show that AC has a brighter and porous surface, and MAC has a porous but more matt surface. X-Ray Fluorescence (XRF) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyzes showed that the AC had phosphorus (P) presence in the structure of the MAC from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. In addition, it was also determined that iron (Fe) from magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was found in the structure of MAC. In the zeta potential measurements, it was found that the isoelectric point of AC is at pH 4.10 and MAC is at pH 2.71. The removal behavior of Maxilon Blue GRL (300%) of both adsorbents from the aqueous solution was investigated under the varying conditions such as initial dye concentration,

time, pH and temperature. It was observed that the dye adsorption capacities of AC and MAC increased over time with increasing dye concentration and increasing temperature. The highest dye removal value was obtained at pH 7.0 to 9.0. The highest dye adsorption capacity values obtained at room temperature using 25.0 mg/L dye solution were found to be 2.22 mg/g for AC and 2.47 mg/g for MAC. When adsorption kinetics were investigated, it was revealed that the adsorption process proceeded from the pseudo second order kinetic. In the thermodynamic evaluation, it was concluded that the adsorption occurred spontaneously and endothermic. From the adsorption isotherm evaluation made, it is understood that the adsorption phenomenon corresponds to the Freundlich adsorption isotherm.

**2017, xii + 70 pages**

**Keywords:** Activated Carbon, Magnetic Activated Carbon, Adsorption, Textile Dye, Maxilon Blue GRL



## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Arzu YAKAR, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm başta Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Doç. Dr. Meltem DİLEK hocama olmak üzere çok değerli bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneysel kısımla ilgili yardımlarımı benden esirgemeyen Laboratuvar Görevlisi İbrahim YALÇINKAYA' ya teşekkür ederim.

Çalışmalarında yer alan analizlerin yapılmasında katkısı olan AKÜ-TUAM ve ODTÜ Merkezi Lab. çalışanlarına, ayrıca tez çalışmamı 16.FEN.BİL.50 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK birimine teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Tolga YEŞİLÇAYIR  
AFYONKARAHİSAR, 2017

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 Suların Arıtılması.....	3
2.1.1 Arıtma Prosesleri .....	3
2.1.1.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri .....	3
2.1.1.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	4
2.1.1.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	4
2.2 Adsorpsiyon .....	5
2.2.1 Adsorpsiyon Türleri.....	7
2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....	7
2.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	7
2.2.1.3 Değişim Adsorpsiyon.....	8
2.2.2 Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Faktörler .....	9
2.2.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	9
2.2.4 Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbanlar .....	10
2.2.4.1 Doğal Adsorbanlar .....	10

2.2.4.2 Yapay Adsorbanlar .....	10
2.2.5 Adsorpsiyonun Kullanımı.....	10
2.2.6 Adsorpsiyon İzotermi .....	11
2.3 Aktif Karbon.....	12
2.3.1 Tarihçesi .....	12
2.3.2 Aktif Karbon Üretimi .....	13
2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon .....	14
2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon.....	17
2.3.3 Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
2.3.4 Aktif Karbon Çeşitleri .....	21
2.3.5 Aktif Karbon Uygulama Alanları .....	22
2.3.5.1 Buhar Faz Uygulamaları.....	22
2.3.5.2 Sıvı Faz Uygulamaları .....	22
3. MATERYAL VE METOT .....	24
3.1 Materyal.....	24
3.2 Metot.....	25
3.2.1 AC Üretimi .....	25
3.2.2 MAC Üretimi.....	25
3.2.3 Karakterizasyon .....	25
3.2.3 Sorpsiyon Çalışmaları.....	26
4. BULGULAR .....	28
4.1 Karakterizasyon .....	28
4.1.1 AC ve MAC'nin XRD Analizi.....	28
4.1.2 AC ve MAC'nin SEM-EDS Analizi .....	29
4.1.3 AC ve MAC'nin FTIR Analizi.....	31
4.1.4 AC ve MAC'nin XRF Analizi .....	33

4.1.5 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi.....	34
4.1.6 VSM Analizi.....	36
4.2 Sorpsiyon Çalışmaları.....	37
4.2.1 Sorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin ve Zamanın Etkisi.....	37
4.2.1.1 Sorpsiyon Kinetiği .....	43
4.2.2 Ortam pH'sının Boya Sorpsiyonu Üzerine Etkisi .....	45
4.2.3 Boya Sorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....	47
4.2.5 Adsorpsiyon İzotermi .....	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	56
6. KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$Al_2O_3$	Alüminyum oksit
C	Karbon
$C_d$	Adsorban yüzeyindeki adsorplanan madde derişimi
$C_e$	Adsorplanan madde denge derişimi
$C_t$	t anında çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi
$COO^-$	Karboksilat anyonu
emu/g	Birim kütle başına özel mknatıslanma
Fe	Demir
$Fe^{2+}$	Demir (II) iyonu
$Fe^{3+}$	Demir (III) iyonu
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Demir (II) klorür tetra hidrat
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Demir (III) klorür hekza hidrat
$Fe_2O_3$	Demir (III) oksit
$Fe_3O_4$	Demir oksit
g	Gram
K	Denge sabiti
$k_1$	Birinci dereceden tepkimenin hız sabiti
$k_2$	İkinci dereceden tepkimenin hız sabiti
$K_L$	Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren Langmuir sabiti
$K_f$	Freundlich sabiti
L	Litre
m	Kütle
mg	Miligram
N	Azot
$N_2$	Azot gazı
n	Freundlich yoğunluk parametresi
O	Oksijen
P	Fosfor
$PO_4^{-3}$	Fosfat anyonu
$P_2O_5$	Difosfor pentaoksit
$q_e$	Adsorpsiyon kapasitesi
$q_{max}$	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$q_t$	t süre sonunda adsorpsiyon kapasitesi
R	Gaz sabiti
S	Kükürt
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
t	Zaman
V	Hacim
ZnO	Çinko oksit
$\Delta G^\circ$	Standart serbest enerji değişimi
$\Delta H^\circ$	Standart entalpi değişimi
$\Delta S^\circ$	Standart entropi değişimi

## Kısaltmalar

---

AC	Aktif Karbon
AKM	Askıda Katı Madde
BET	Brunauer – Emmet – Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
EDS	Enerji Dağılımı Spektrometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MAC	Manyetik Özellikli Aktif Karbon
MBG	Maxilon BLue GRL (%300)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Morötesi-Görünür
VSM	Titreşim Örneklemeli Manyetometre
XRD	X-Işını Kırınımı
XRF	X-Işını Floresans

---



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2	Adsorplanacak molekülün adsorban madde ile etkileşimi.....	6
Şekil 2.3	Fiziksel aktivasyonun en genel akış şeması.....	15
Şekil 2.4	Kimyasal aktivasyonun en genel akış şeması .....	18
Şekil 3.1	Maxilon Blue GRL %300 (MBG) moleküler yapısı .....	24
Şekil 4.1	a) AC'nin ve b) MAC'ın XRD görüntüsü.....	28
Şekil 4.2	a) AC'nin ve b) MAC'ın SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.3	a) AC ve b) MAC'ın EDS analizi.....	30
Şekil 4.4	a) AC ve b) MAC'ın FTIR spektrumları.....	32
Şekil 4.5	a)AC ve b) MAC değışen pH'a bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel grafiği. .....	35
Şekil 4.6	MAC'ın manyetik histerisiz eğrisi.....	37
Şekil 4.7	AC adsorbanının MBG boya sorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi.	38
Şekil 4.8	MAC adsorbanlarının MBG boya sorpsiyon kapasitesinin zaman göre değişimi.....	39
Şekil 4.9	a) AC ve b) MAC'nin 25,0 mg/L MBG çözeltilisinde boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları.....	41
Şekil 4.10	AC ve MAC'nin MBG boya sorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	46
Şekil 4.11	Sıcaklığın a) AC ve b) MAC'nin MBG sorpsiyona etkisi.....	48
Şekil 4.12	a) AC ve b) MAC'in MBG adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	50
Şekil 5.1	AC'nin yüzeyine ait fonksiyonel gruplar .....	59
Şekil 5.2	Ortam pH'ına göre aktif karbon yüzeyinde var olan aktif gruplar .....	60
Şekil 5.3	Önerilen sorpsiyon mekanizması.....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1</b> Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması .....	8
<b>Çizelge 2.2</b> Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler .....	19
<b>Çizelge 3.1</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar .....	24
<b>Çizelge 4.1</b> AC ve MAC'ye ait FTIR pikleri ve fonksiyonel grupları .....	32
<b>Çizelge 4.2</b> AC ve MAC'ye ait XRF analizi.....	33
<b>Çizelge 4.3</b> AC ve MAC'in yüzey alanı ve gözeneklilik verileri .....	34
<b>Çizelge 4.4</b> AC ve MAC'nin yüzde boya giderimi .....	40
<b>Çizelge 4.5</b> Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetiğe ait hesaplanan parametreler .....	44
<b>Çizelge 4.6</b> AC ve MAC sorpsiyon termodinamik grafiğine ait denklem verileri.....	51
<b>Çizelge 4.7</b> AC ve MAC'in boya sorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri .....	51
<b>Çizelge 4.8</b> AC ve MAC'in boya sorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ ve $\Delta S^\circ$ .....	53
<b>Çizelge 4.9</b> AC ve MAC üzerine boya sorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri .....	54



## 1. GİRİŞ

Günümüzde su, doğal kaynakların en önemlisidir. Dünyada var olan suların %97,5'ini tuzlu sular oluşturmaktadır. Geriye kalan %2,5'lik kısım ise tatlı su kaynaklarına aittir. Dünyadaki nüfus artışı, küresel ısınma, kuraklık, düzensiz şehirleşme, hızlı sanayileşme ve iklim değişiklikleri, temiz ve içilebilir su kaynaklarının giderek azalmasını sağlayan önemli unsurlardır. Bu nedenle su kirliliğinin kontrolü gittikçe önem kazanmaktadır.

Var olan içilebilir su kaynaklarının kirlenmesi, gelecekte susuzluk gibi sorunların ortaya çıkmasına sebep olacaktır. Bu sebeple, çevre kirliliği ve suların arıtılması konularına son zamanlarda bilim insanları büyük önem vermektedir (Lillo-Rodenas *et al.* 2007, Madrakian *et al.* 2012). Özellikle insan sağlığı bakımından zararlı olan tekstil boyar maddelerin endüstriyel atık sulardan giderimine büyük önem verilmektedir.

Atık suların arıtımında adsorpsiyon prosesi tercihli olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla adsorban malzeme olarak aktif karbon kullanımı çok yaygındır. Aktif karbon; yapısında fazlaca C içeren, kolay elde edilen üretimi ve maliyeti düşük olan katı maddelerden üretilir. Bu amaçla, kömür, odun, meyve kabukları, gibi maddeler tercih edilmektedir (Gündüzoğlu 2008, Tantekin 2006). Aktif karbon üretiminde kimyasal veya fiziksel aktivasyon yöntemleri ayrı ayrı veya ikisi bir arada kullanılmaktadır (Toles *et al.* 1996). Araştırmacılar üretilen bu aktif karbonları metal, boya vb. değişik kirlilik unsurlarını sudan uzaklaştırmak amacıyla kullanmış ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Sud *et al.* 2008, Toles *et al.* 1996).

Polimerik parçacıklara manyetik özellik kazandırılması amacıyla genellikle demir oksit tanecikleri kullanılmaktadır. Ayrıca bu taneciklerin nano boyutta ve yüksek yüzey hacim oranına sahip olmaları, onların birçok alanda kullanımını mümkün kılmaktadır. Yapılan çalışmalarda atık sulardan ağır metal iyonları ve tekstil boyar maddeler gibi kirleticilerin giderilmesinde kullanımının yanı sıra ilaç taşıma sistemlerinde (Arruebo *et al.* 2007, Berry *et al.* 2003a, Gupta and Curtis 2004a, Gupta and Wells 2004b, Hassan and Gallo 1993, Olivera *et al.* 2002, Park *et al.* 2015, Zhang *et al.* 2011), manyetik

rezonans görüntüleme (Berry and Curtis 2003b, Castro *et al.* 2009), enzimlerin immobilizasyonunda (Gonçalves *et al.* 2013) vb. bir çok alanda kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbona manyetik özellik kazandırmak amacıyla aktif karbon manyetik parçacıklar (manyetit) ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon performanslarını karşılaştırabilmek için aktif karbon (AC) ve manyetik özellik kazandırılmış aktif karbon (MAC) sulu çözeltilerden boya giderimi amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca AC ve MAC'nin boya giderim performansları kinetik ve termodinamik açıdan da incelenmiştir.



## **2. LİTERATÜR BİLGİLERİ**

### **2.1 Suların Arıtılması**

Atık sular arıtılsın veya arıtılmasın son noktada genellikle deniz, nehir, göl vb. bir yüzeysel su kaynağına verilir. Nadiren zemine sızdırılır. Atık suların arıtılmadan deşarj edilmeleri, yüzeysel suların anaerobik bir ortama dönüşmesine, balık ölümlerine, koku yayılmasına vb. sebep olmaktadır. Bu durum, su kaynaklarından içme suyu teminini güçleştirmekte ve engellemektedir. Su kaynaklarına atık su deşarjı kolera, tifo, sarılık vb. enfeksiyon hastalıklarının artmasına neden olmakta ve bu suların endüstride ve tarımda kullanılmasını da kısıtlamaktadır. Atık suların arıtılması ile amaçlanan, yüzeysel su kaynaklarının, yeraltı sularının ve zeminin kirletilmemesi, çevre ve halk sağlığının zarar görmemesidir (Samsunlu 2006).

#### **2.1.1 Arıtma Prosesleri**

Atık suların arıtılması, günlük hayatta evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğere ihtiyaçlar doğrultusunda kullanılan içilebilir suların belirli bir teknik aşamalardan geçirilerek tekrar kullanımını sağlama sürecine verilen addır (İnt.Kyn.1). Atık suların arıtılması ve gerekli tesislerin planlanmasında mevcut şartlara ve ortama en uygun arıtma yönteminin seçimi çok önemlidir. Tesis kurulumu için arıtma maliyeti ve bu suyun yüzeysel su kalitesi üzerindeki etkisi önemlidir. Atık su arıtım yöntemlerinde kullanılan atık su arıtma süreçleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında toplanmıştır (Samsunlu 2006).

##### **2.1.1.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik ve kimyasal arıtma öncesi atık suda yüzen ve çökebilir katı maddeler uzaklaştırılmaktadır (İntKyn.2). Atık su içerisinde daha sonraki arıtma kademelerine zarar verebilecek, gözle görülür atıklar uygulanan çeşitli işlemlerle ayrılırlar. Fiziksel arıtmada kaba maddeler ızgaralar yardımıyla, kanalla gelen kum tutucu yardımıyla, çökebilir maddeler de çökeltim havuzu yardımıyla atık sudan uzaklaştırılır. Endüstri

sularının arıtılmasında yüzdürme (flotasyon) havuzları atık sulardaki tüm tanecikler ve suda çözünmeyen maddeleri gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Fiziksel arıtma birimleri olarak;

- Izgaralar
- Elekler
- Öğütücüler/parçalayıcılar
- Kum tutucular
- Yağ tutucular
- Yüzdürme havuzları
- Çökeltme havuzları
- Havalandırıcılar
- Filtreler

vb. sistemler kullanılmaktadır (Samsunlu 2006).

### **2.1.1.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri**

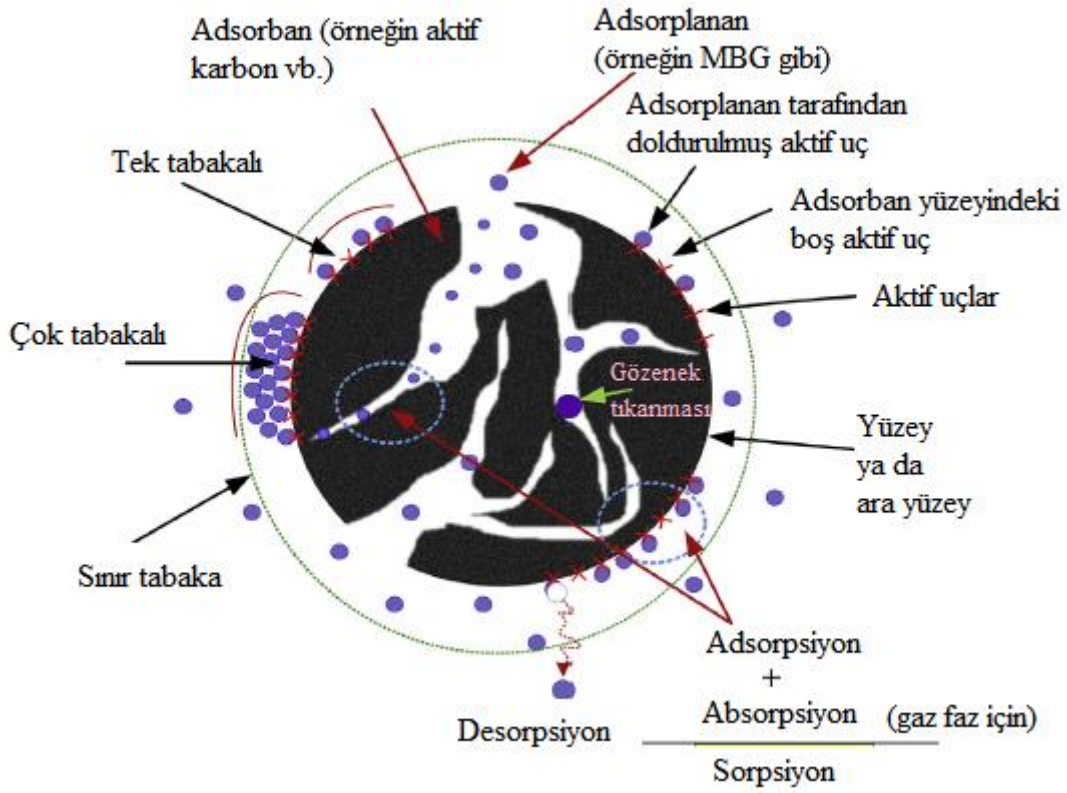
Kimyasal arıtma işlemi, atık suda çözünmüş halde ve askıda bulunan katı maddelerin koagülant adı verilen kimyasalların ilavesiyle uygun pH şartlarında çökeltilerek sudan uzaklaştırılması esasına dayanan arıtma metodudur. Kimyasal arıtma yöntemiyle suda kirlilik yapan maddelerin önemli bir kısmı sudan uzaklaştırılmaktadır. Bu durum bir sonraki adım olan biyolojik arıtmanın performansında önemli bir artış sağlar. Sudaki kirliliğin önemli bir kısmı önden bertaraf edildiği için bakteriye düşen yük hayli azaltılmış olacaktır (Akar 2016).

### **2.1.1.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtmanın amacı çözünmüş ve kolloid halde bulunan kirlenici maddelerin aerobik (havalı) ve anaerobik (havasız) şartlarda giderilmesi ve organik maddenin daha kararlı ve zararsız formlara dönüşmesi işlemidir. Evsel atık suların organik madde ve besi maddesi (azot, fosfor) içeriği biyolojik artımla giderilmektedir (Samsunlu 2006).

## 2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti ortamında oluşan atom, iyon veya moleküllerin katı adsorban yüzeyine transferine dayanan ve faz yüzeyinde oluşan ayırma işlemidir. Bir diğer ifade ile adsorpsiyon, suda çözünmeyen katının yüzeyinde onu kuşatan akışkan fazdaki atom veya moleküllerin derişiminin artması olarak adlandırılabilir. Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorbat madde (adsorplanan madde), tutan maddeye de adsorplayıcı (adsorban) madde denilmektedir (Şekil 2.1).

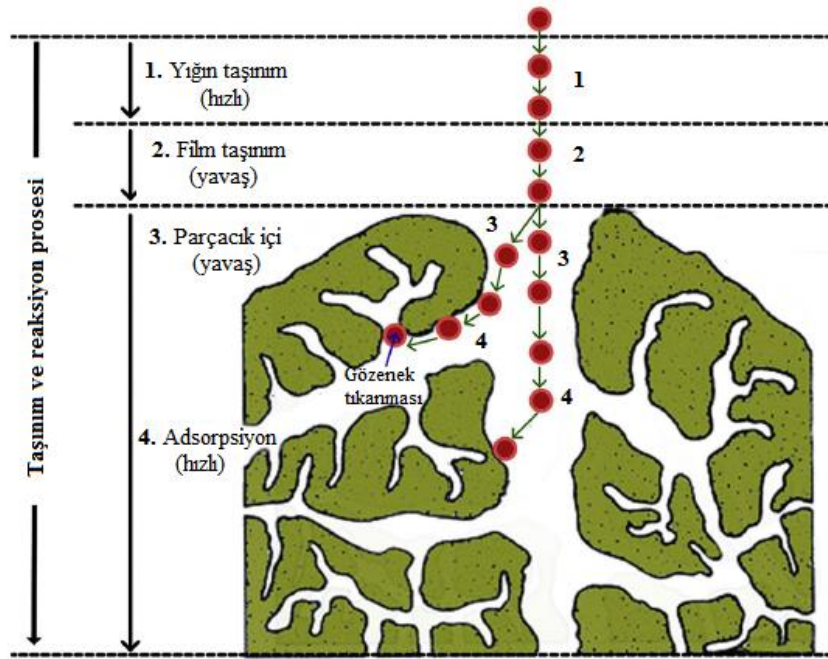


Şekil 2.1 Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi (Tran *et al.* 2017).

Su ve atık su işlemlerinde gerçekleşen adsorpsiyon tipi, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, adsorplayıcı ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlı olarak değişmektedir. Kirletici maddelerin adsorpsiyonu, birbirini izleyen 4 aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.2).

- İlk aşamada; kirletici, çözültiden adsorplayıcı partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına taşınır. Buna yığın taşınım denir.

- İkinci aşamada kirletici, çözelti içinde katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınmaktadır. Bu olaya film taşınım denir.
- Üçüncü aşamada sınır tabakasına difüze olan kirletici madde, adsorplayıcı yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro gözeneklerindeki) bağlanma noktalarına ulaşır. Oluşan bu olaya parçacık içi taşınım denir.
- Dördüncü aşamada da, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelir. (Arslanoğlu 2012, Weber and Smith 1987).



**Şekil 2.2** Adsorplanacak molekülün adsorban madde ile etkileşimi (Weber and Smith 1987).

Adsorpsiyon mekanizması, ayrılacak maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlı olarak oluşmaktadır. Sulu sistemlerde iki özelliğin birleşimi ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler adsorpsiyon prosesinde önem taşır. Katı-sıvı sistemlerde çözültiden katı-faz yüzeyine adsorpsiyon, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında bir dinamik denge ile gerçekleşmektedir. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı, adsorpsiyon verimi açısından oldukça önemlidir (Şeker 2007).

### **2.2.1 Adsorpsiyon Türleri**

Adsorplanan kimyasal ile adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olmak üzere üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

#### **2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dipol-dipol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla, Van Der Waals kuvvetleri gibi, gerçekleşiyorsa fiziksel adsorpsiyon adını alır. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir ve adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamış, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorplanan madde, adsorbanın yüzeyi üzerinde birikebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkündür. Bu tip fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra adsorplanan tümüyle desorplanabilir (Yılmaz 2007).

Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalı da olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra aktivasyon enerjisi gerekmez (Ruthven 1984).

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon yoğunlaşma ısısı mertebesindedir. (<10 kcal/mol). Fiziksel adsorpsiyon önemli endüstriyel ayırma işlemlerinden biridir (Yılmaz 2007).

#### **2.2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorban yüzeyinde bulunan moleküller ya da atomlar adsorplanan madde ile kimyasal bağ yapıyorsa, bu olaya kimyasal adsorpsiyon denir. Moleküller/atomlar arasında oluşan kimyasal bağ kuvvetleri oldukça etkindir. Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla adsorplanan maddelerin heterojen katalizörler ile etkileşimi sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki edilemez ve en fazla tek tabaka kaplanması olabilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez bir işlemdir.

Kimyasal adsorpsiyonun büyüklüğü, yüksek adsorpsiyon yoğunlaşma ısısı mertebesinde olup 10 kcal/mol'den daha büyük enerji değerine sahiptir. Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklığın çok yükselmesi prosesin kimyasal adsorpsiyona dönüşmesini sağlayabilir. (Sarıkaya 1993). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun değişik parametrelere göre karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Aşkın 1994).

<b>PARAMETRE</b>	<b>FİZİKSEL ADSORPSİYON</b>	<b>KİMYASAL ADSORSİYON</b>
<b>Bağ kuvvetleri</b>	Moleküller arasında	Moleküler içinde
<b>Kaplama</b>	Tek Tabaka/Çok tabaka	Tek tabaka
<b>Adsorplayıcı</b>	Bütün katı maddeler	Bazı katı maddeler
<b>Adsorplanan</b>	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal reaktifler
<b>Tersinirlik</b>	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
<b>Hız</b>	Hızlı ve difüzyonla limitli	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş
<b>Sıcaklık etkisi</b>	Sıcaklıkla azalır	Sıcaklıkla artar
<b>Entalpi etkisi</b>	Ekzotermik buharlaşma ısısı mertebesinde	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
<b>Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı</b>	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı tayini	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini

### 2.2.1.3 Değişim Adsorpsiyon

Değişim adsorpsiyonu; adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim olayıdır. Pozitif yüklü adsorplanan iyonları ile negatif yüklü adsorban parçacıkları arasında bulunan elektriksel çekim; yayılma (difüzyon) sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır. Bu yüzden de değişim adsorpsiyonunun verimliliğini artırır. Bu gruba dahil edilen iyon değişimi adsorpsiyonudur. Burada, zıt yüklere sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Kayacan 2007).



### **2.2.2 Adsorpsiyon Kapasitesini Etkileyen Faktörler**

Toz halindeki bir katı adsorban, örneğin aktif karbon, ile çözülden adsorpsiyon prosesinde; adsorpsiyon kapasitesine etki eden faktörler arasında pH, sıcaklık, temas süresi ve karıştırma hızı sayılabilir.

Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermiktir. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklar adsorpsiyonu yavaşlatabilir. Bunun yanında ortamın pH'sı da önemlidir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi adsorplanan madde miktarını azaltan pH koşullarında artmaktadır.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun endotermik ve ekzotermik olmasına bağlıdır. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle adsorplama dereceleri artış gösterir. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atık su arıtımında adsorpsiyon işlemlerinde çok küçük etkilere yol açar.

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorban ile çözeltinin temas süresine bağlı olarak değişebilir. Adsorban, etrafını saran maddeyi çok hızlı bir şekilde adsorplar. Başlangıçta adsorpsiyon hızı yüksektir. Belli bir süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorplanana ait temas süresinin bulunması endüstriyel uygulamalarda özellikle atık suyun arıtılmasında oldukça önemlidir (İmamoğlu 1996, Ruthven 1984).

### **2.2.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler**

Katı-sıvı adsorpsiyonu su ve atık su arıtımında doğal kaynakların korunması açısından büyük önem arz etmektedir. Adsorpsiyon prosesi, arıtımın en son basamağında yüksek oranda saflaştırma sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi aşağıdaki amaçlarla su ve atık su arıtımında kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit vb. pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı

sulara gitmemesinin önlenmesi,

- Küçük miktarda toksik bileşiklerin, örneğin fenol gibi, sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Toplam organik karbon ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Klor giderme (Deklorinasyon) (Ekmekyapar 2009).

## **2.2.4 Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Adsorbanlar**

Endüstride farklı kullanım amaçlarına hizmet eden çok çeşitli maddeler kullanılarak adsorban üretimine yönelik çalışmalar günümüzde hala yapılmaktadır. Endüstriyel uyulamalarda kullanılan adsorbanlar iki ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlardan biri doğal adsorbanlar, diğeri ise sentetik adsorbanlardır.

### **2.2.4.1 Doğal Adsorbanlar**

Doğal adsorbanlar; ön işlem gerektirmeyen, üretimi kolay, maliyeti az, kolay elde edebilen maddelerdir. Çok fazla atık çıkarmazlar ve çevreye zararı çok azdır. Doğal adsorbanlara kitosan, kömür, zeolit, kil, selüloz örnek verilebilir.

### **2.2.4.2 Yapay Adsorbanlar**

Yapay adsorbanlar, üretimleri zor, maliyeti yüksek ve fabrikalarda üretilen maddelerdir. Bazıları zehirli ve sağlığa zararlı olabilirler. Yapay adsorbanlara aktif karbon, silika jeller, moleküler elek (yapay zeolit), bazı özel seramikler örnek verilebilir. Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır (Yeganeh *et al.* 2006).

## **2.2.5 Adsorpsiyonun Kullanımı**

Adsorplanan maddeler adsorbanın tipine göre farklı şiddetlerde adsorplanır. Yani bir

madde için bir adsorban iyi bir kapasitede iş yaparken başka bir madde için ise aynı derecede iş yapmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu göstermektedir. Seçimli adsorpsiyon uygulamaları adsorpsiyon prosesinin endüstride yaygın bir şekilde kullanımını sağlamaktadır.

Adsorpsiyon atık suların arıtılmasında önemli yöntemlerden birisidir. Özellikle ağır metal derişimleri 100 mg/L'den düşük olan atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılan fiziksel ve kimyasal işlemlerin (çökelme, iyon değiştirme, elektrokimyasal arıtma) çok verimli olmadığı durumlarda, adsorpsiyon yöntemi daha ekonomik olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun suda bulunan yabancı maddeleri ve bakterileri adsorplamasına dayanmaktadır. Çözeltilerin renklerinin giderilmesinde aktif karbon en iyi adsorbandır. Gazların adsorpsiyonuna en güzel örnek ise gaz maskeleridir. Bu uygulamada aktif karbon, polar moleküllerden oluşan zehirli gazların tutulmasını sağlayan adsorban olarak kullanılmaktadır. Maskelerdeki aktif karbon, zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe edebilmektedir (Tekir 2006).

## **2.2.6 Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, adsorplanan maddenin derişimi ile adsorban arasındaki ilişkiyi tanımlamak için adsorpsiyon izoterminden faydalanılır. En yaygın kullanılan izotermi en eskilerinden ikisi Langmuir (Langmuir 1918) ve Freundlich (Freundlich 1926) izotermi'dir.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki varsayımlar kullanılarak geliştirilmiştir:

- (1) Adsorban yüzeyi üzerinde erişilebilir bir dizi aktif ucun mevcut olması ve tüm aktif bölgelerin aynı enerjiye sahip olması;
- (2) Adsorpsiyonun tersinir olması;
- (3) Bir adsorplanan madde bir alanı işgal edince, o bölgede daha fazla adsorpsiyon meydana gelmeyeceği için adsorpsiyonun tek tabakalı olması;
- (4) Adsorplanan türler arasında hiçbir etkileşim meydana gelmemesi.

Langmuir modelinin doğrusal olmayan formu Eşitlik 2.1 ile açıklanmıştır.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Burada;  $q_{max}$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $K_L$  ise adsorban ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren Langmuir sabitidir (L/mg).

Freundlich izotermi Langmuir izoterminin aksine, adsorpsiyonun adsorbanın heterojen yüzeyinde çok tabakalı şekilde geliştiğini varsaymaktadır. Freundlich eşitliği 2.2 aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (2.2)$$

Burada;  $K_f$  Freundlich sabiti ((mg/g)/(mg/L)<sup>n</sup>),  $n$  (birimsiz) ise Freundlich yoğunluk parametresidir.  $n$ ; adsorpsiyonun itici kuvvetinin büyüklüğünü veya yüzey heterojenliğini gösterir.

### 2.3 Aktif Karbon

Karbon, canlılarda en çok bulunan elementlerden biridir. Karbonun doğada üç farklı izotopu (<sup>11</sup>C, <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C) bulunmaktadır. Karbonun izotropik yapısı dışında allotropik şekilleri de önemlidir. Bunlardan elmas ve grafit kristal yapıda, odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıdadır (Arslanoğlu 2012, Tanyıldızı 1999).

Aktif karbon, geniş iç gözenek yapısı ve iç yüzey alanına sahiptir. Çözeltideki iyon ve moleküllerin gözenekler boyunca hareket etmesi ve buralarda tutunması mümkündür. İnsan sağlığına zararsızdır (Güneş 2016).

#### 2.3.1 Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarında Mısır ve Sümerlilere

aittir. İlk aktif karbonu; dumansız yakıt olarak ağaç kömüründen elde etmişlerdir. Ayrıca, Mısırlıların odun kömürünün tıp alanında kullanımını önerdiği, bulunan papürüs yazılarında görülmüştür. Hipokrat ve Pliny'nin kayıtlarına geçen odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda hastalıkları tedavi etmek amacıyla kullanılmıştır. Antik dönemde ortaya çıkan bulgular içme suyu arıtımında da odun kömürünün kullanıldığını ortaya çıkarmıştır. 18. yüzyıl kayıtlarında ise Portekizli gemicilerin içme sularını, içinde odun kömürü bulunan fiçilerinde depoladıklarını göstermiştir.

Endüstriyel alanda ilk aktif karbon kullanımı 1811 yılında İngiltere'de gerçekleştirilmiştir. Aynı yılda çok az miktarda karbon içeren kemik külü, şeker çözeltilsinin ağartılmasında kullanılmıştır. Kemik külünün yapısında kalsiyum fosfat ve az miktarda karbon bulunmaktadır.

Aktif karbonun, ticari anlamda Avrupa'da üretimi ilk defa 20.yy'da gerçekleştirilmiştir. İlk üretilen ticari ürünlerde; 1909 yılında ağaç başlangıç malzemesi olarak kullanılırken 1911 yılında ise turba başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Aktif karbonun Amerika'da ilk ticari üretimi Westvaco Corp. tarafından 1913 yılında *filteher* adı altında gerçekleştirilmiştir. 1914 senesinde 1. Dünya Savaşı'nda ortaya çıkan gaz ve koku giderici özelliği nedeniyle aktif karbon gaz maskelerinde ilk defa kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla 1918 yılında gaz maskelerinde adsorban olarak kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan ilk sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaş bitiminden sonra aktif karbon, içme suyu saflaştırması ve şeker pancarının rafine edilmesi gibi ticari anlamda geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Arslanoğlu 2012, Gündüzoğlu 2008). Bundan dolayı Birinci Dünya Savaşından sonra geniş bir alanda kullanılmak üzere yeni tür aktif karbonların üretimi hız kazanmıştır (Patrick 1995).

### **2.3.2 Aktif Karbon Üretimi**

Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan başlangıç maddesinin;

- Üretim yapılacak yüksek karbon veriminin iyi olması,
- Mineral (inorganik) madde içeriğinin düşük olması,

- Maliyetinin düşük olması,
- Kolay elde edilebilen olması,
- Depolama sırasında bozulmaması,
- Kolay aktive edilebilmesi,

gibi kriterleri sağlaması beklenmektedir (Ahmadpourr and Do 1996).

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren kısımların bir bölümü de ne yazıkki okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlemin sonunda yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki aktif karbon üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan karbonizasyon ve bölgesel oksidasyon işlemleri istenilen özellikteki aktif karbon üretiminde yeterli olamamaktadır. Bu nedenle ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de zaman zaman gerek duyulmaktadır.

Genel olarak aktif karbon üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

- I. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon),
- II. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- III. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi.

Aktif karbon, üretim prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır (Sabio and Reinoso 2004).

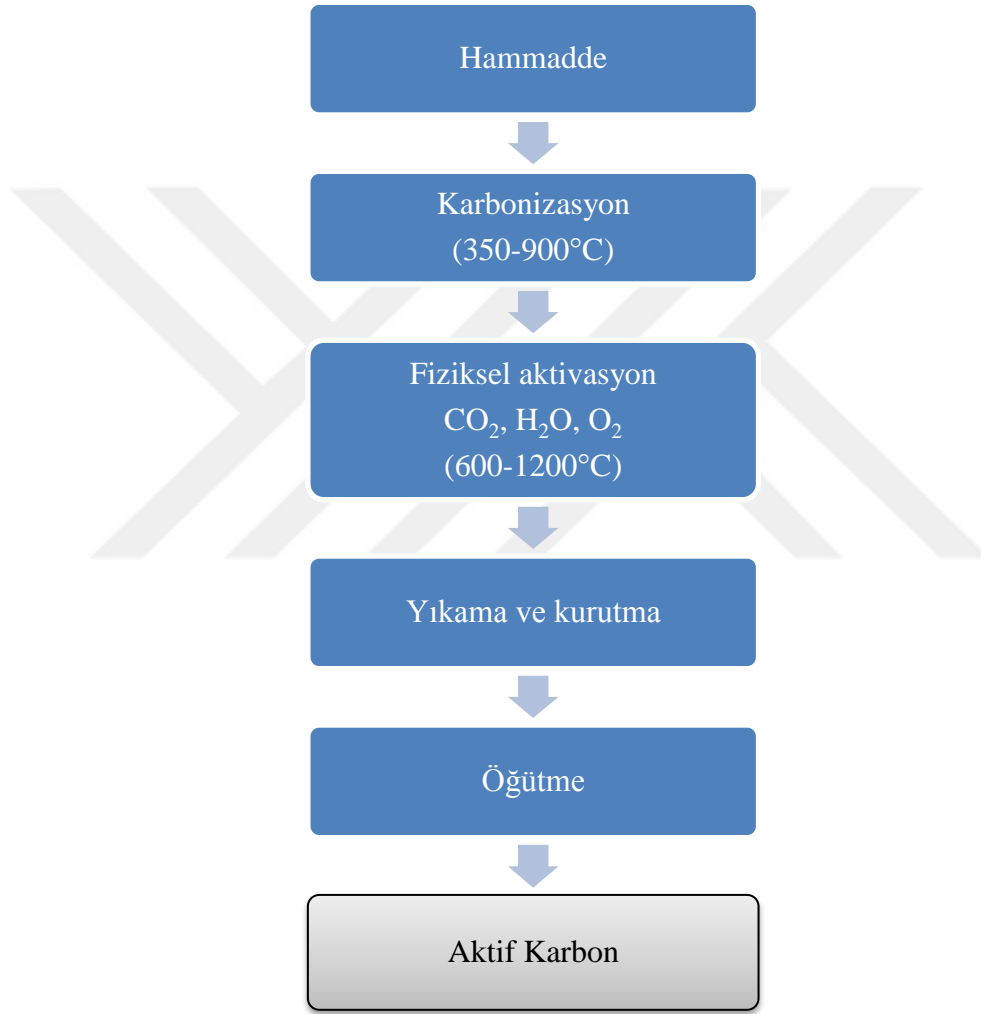
### **2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon**

Başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve karbonize yapının aktivasyonu iki aşamada gerçekleştirilmektedir.

1. Karbonizasyon işlemi sırasında, hidrojen ve oksijen gibi elementler hammaddeden uzaklaştırılır. Bu yolla gözenekli bir yapıya sahip olan karbon iskeleti üretilmiş olur.
2. Aktivasyon işlemi sırasında, oksitleyici bir ortamda kömürleşmiş malzemeden

uçucu maddelerin uzaklaştırılması sağlanırken geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir.

Karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon işlemi; direkt ısıtmalı döner fırınlar, çok bölmeli fırınlar ve bununla birlikte akışkan yataklar kullanılarak gerçekleştirilir (Praunchner 2012). Şekil 2.3'de fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması görülmektedir.



**Şekil 2.3** Fiziksel aktivasyonun en genel akış şeması (Gupta and Suhas 2009).

Karbonizasyon işlemi genellikle 873-923 K'de gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işlemi tek başına aktif karbon üretimi için yeterli olmasa da malzemede gözeneklilik artışı için yeterlidir.

Karbonun 1123 ile 1223 K arasında kızgın buhar, CO<sub>2</sub> veya ikisinin karışımı bir ortamda aktivasyonu da gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu işlem sırasında kendiliğinden aynı anda meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.



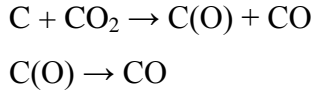
Oluşan bu reaksiyonlar endotermik reaksiyonlardır. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlar ile yoğun olarak bir yönde temas ettirilmelidir. Bu işlem, meydana gelen tepkimelerin sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi takdirde ısı enerjisi eldesi oldukça güç olur. Çünkü 1073 K'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. İhtiyaç duyulan ısı desteği, aktivasyon işlemi sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içerisine hava ya da oksijen girişi yapılır. Böylece işlem sırasında açığa çıkan CO ve H<sub>2</sub>'nin reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanır.

CO ve H<sub>2</sub>'nin, aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. CO<sub>2</sub> ve su buharı kullanılarak yapılan aktivasyon işleminde reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.





Yukarıdaki tepkimelerde C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H<sub>2</sub>'nin yavaşlatılmış hareketi, C(O) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasıyla açıklanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararlı bir şekilde oluşur. Bu şekilde oksijen (O) adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen (H) tarafından engellenmiş olur.

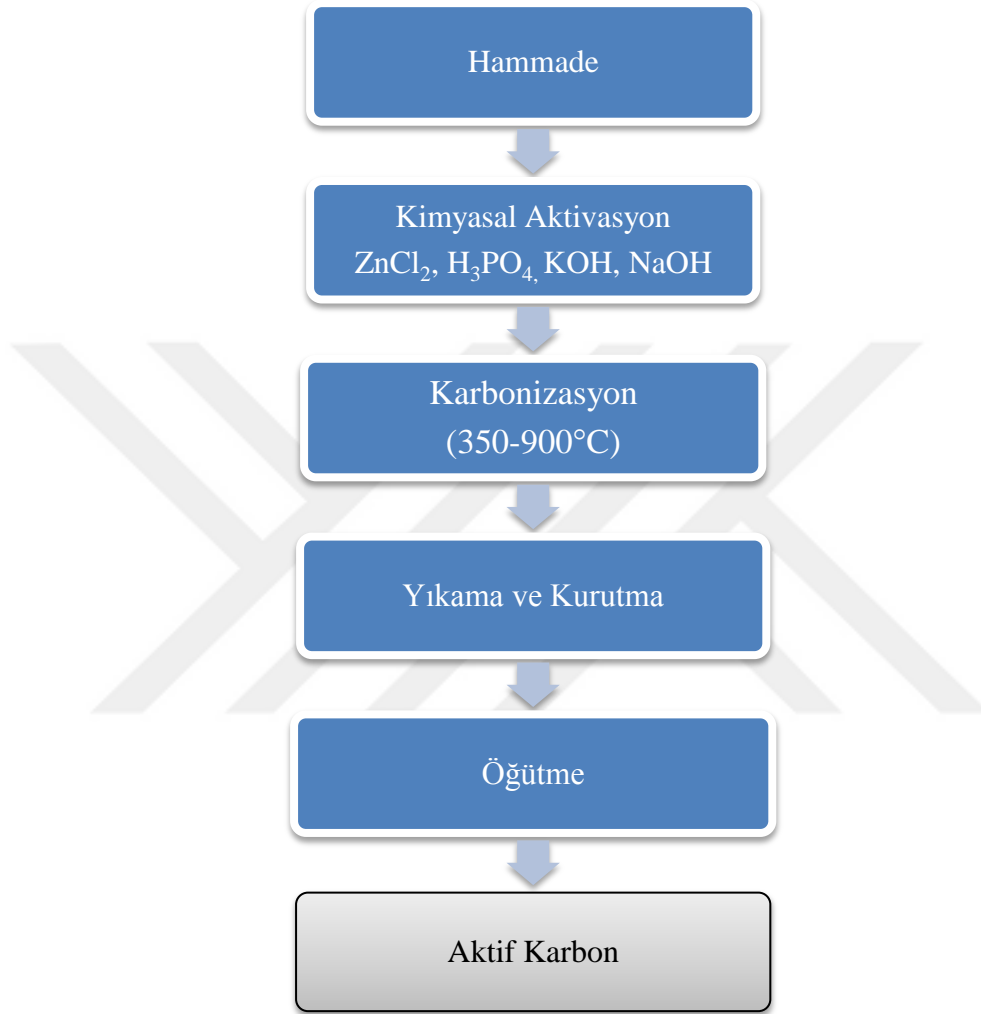
Tek başına hava veya oksijen, aktivasyon gazı için uygun bulunmamaktadır. Ancak inert gaz veya su buharı gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça yüksek gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlamış olur. Aktivasyon şartlarında oluşan tepkimeler, CO<sub>2</sub>'nin karbonla tepkimesine oranla 100 kez daha hızlıdır.

Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma sonucu oksijenle daha hızlı reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonun (CO)<sub>x</sub> ve karboksil (-COO)<sup>-</sup> gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedir (Akikol 2005, Arslanoğlu 2012, Gündüzoğlu 2008, Klass 1998).

### 2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yoludur (Lillo 2002). Kimyasal aktivasyon işlemi, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773 ile 1173 K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilmektedir. Fiziksel aktivasyona oranla kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda yapılabilir. Şekil 2.4'de kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretim akış şeması görülmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek (por) yapısı elde edilmesi, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin

geri kazanılabilirliği, yöntemin en önemli avantajlarından bazılarıdır. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli aktifleştirici kimyasal maddeler Çizelge 2.2’de verilmiştir (Gündüzoğlu 2008, Hendawy 2003). Endüstriyel uygulamalarda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon maddesi çinko klorürdür.



Şekil 2.4 Kimyasal aktivasyonun en genel akış şeması (Gupta and Suhas 2009).

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlar;

- Karbonizasyon süresi,
- Karbonizasyon sıcaklığı,
- Aktive edici maddenin oranı,
- Hammaddenin tane boyutu,
- Hammadde aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi ve tepkime mekanizması.

**Çizelge 2.2** Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler (Gündüzoğlu 2008).

Borik Asit	Kalsiyum Fosfat	Mangan Dioksit
Kalsiyum Hidroksit	Dolomit	Nitrik asit
Kükürt	Demir klorür	Mangan sülfat
Potasyum tiyosiyaniür	Sodyum klorür	Klor
Potasyum permanganat	Sodyum fosfat	Siyanitler
Potasyum hidroksit	Sodyum sülfat	Fosforik asit
Çinko klorür	Sülfürik asit	Kükürt dioksit

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile aktif karbon üretimi amacıyla kullanılan hammadde arasındaki reaksiyon mekanizmaları ile ilgili olarak bazı fikirler öne sürülmüştür (Marsh *et al.* 1984).

Kimyasal madde olarak çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon işlemi, 1970'li yıllardan bu yana geniş uygulama alanı bulmuştur. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir ve karışım daha düşük sıcaklıkta bir karıştırma işlemine tabi tutulur. Kimyasal madde ile karıştırma sırasında başlangıç maddesinde büyük oranda yumuşama oluşmaktadır. Karışım kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon-aktivasyon işlemine tabi tutulur. Seçilen karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon yapısını belirlemede önemli rol oynar. İşlem sonrası elde edilen ürün, asit ve su ile yıkama işlemine tabi tutularak çinko tuzları geri kazanılmaya çalışılır. Aktif karbon yapısında daha küçük gözenekler elde edebilmek için bazen kimyasal aktivasyon sonrası ürüne su buharı ile aktivasyon işlemi de uygulanabilmektedir (Dertli 2004). Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sürecinin ekonomikliğı, kullanılan çinko klorürün büyük oranda geri kazanılmasına bağlıdır. Kimyasal aktivasyon süreçlerinde kullanılan çinko klorürün genellikle %80-85'i geri kazanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyon sürecinde fosforik asit kullanımı, asitin geri kazanımı kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Fosforik asit, çok basamaklı özütleme ile yüksek derişimlerde geri kazanılabilmektedir.

Kimyasal aktivasyon işleminde kimyasal olarak nitrik asit ve sülfürik asit kullanılması durumunda elde edilen aktif karbonun iyon değıştirme özelliğine sahip olduğı görülür.

Potasyum sülfür kullanımı ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda ise çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilir.

Kimyasal aktivasyonda başlangıç maddesinin; alüminyum klorür, demir klorür ve çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktivite edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür (Dertli 2004).

### 2.3.3 Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Aktif karbon genel olarak çok yüksek olan yüzey alanlarıyla karakterize edilir. Aktif karbon ile sıvı ya da gaz ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sırasında gözlenen ilişkilerin açıklanmasında; gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir.

Aktif karbon yüzey alanı, genellikle Brunauer–Emmet–Teller (BET) yöntemiyle belirlenir. Bu yöntemle azot-helyum gaz karışımı adsorplanan madde olarak kullanılır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon özelliği kullanılarak belirlenen yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Farklı basınçtaki katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından yola çıkılarak yapılan ölçümlerden numunenin gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilir. BET yöntemi dışında, sıvı faz fenol yöntemi ile metilen mavisi sorpsiyon testlerinden de yüzey alanı belirlenebilmektedir.

Aktif karbonun gözenek yapısının bilinmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir. Aktif karbon aktivasyon sürecinde gözeneklilik aşağıdaki adımlarla oluşmaktadır.

- Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Bu yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.
- Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı içerisinde artan basınçları nedeni ile mikro kanallar açarlar.
- Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.

- Sıcaklık artışı etkisi ile selüloz yapısı, karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede birçok hata içermektedir.
- Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur.
- Selüloz yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer yapısı farklı bir reaksiyon izlediği için aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbonlarda üç çeşit gözenek yapısı vardır ve aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Mikrogözenek: Çapları 2 nm'den küçük olan gözeneklerdir. Bunlar genel olarak aktif karbonun yüzey alanının en geniş kapsamlı kısmını oluşturur.
2. Mezogözenek: Çapları 2 – 50 nm arasında olan gözeneklerdir.
3. Makrogözenek: Çapları 50 nm'den büyük olan gözeneklerdir (Bandosz 1999, Gergova and Eser 1996).

#### **2.3.4 Aktif Karbon Çeşitleri**

Aktif karbon üretim şekillerine göre üç türde hazırlanır.

- Toz aktif karbonlar,
- Granüler aktif karbonlar,
- Pellet aktif karbonlar,

Genellikle atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan toz aktif karbonlardır. Granüler ve pellet aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Fakat granüler aktif karbonlar atık suların temizlenmesi işleminde de genellikle kullanılmaktadır.

### **2.3.5 Aktif Karbon Uygulama Alanları**

Aktif karbonun en önemli uygulama alanları sudan rengin giderilmesi, istenmeyen tat, kötü koku ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Aktif karbonun, dünyadaki su temizleme ve çevresel uygulama alanlarında yıllık kullanımını 300 bin ton olup, her yıl %7 oranında artış gösterir (Lussier *et al.* 1994). Aktif karbonun günümüz uygulamaları arasında buhar faz uygulamaları ve sıvı faz uygulamaları sayılabilir. Sıvı faz uygulamalarında özellikle su arıtımı önemli bir yer tutmaktadır.

#### **2.3.5.1 Buhar Faz Uygulamaları**

Çözücü buharı, hava ile karıştırıldığı zaman yanıcı özellikler gösterir. Kimyasalın cinsine bağlı olan uygun değişen hava/kimyasal buhar oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanma için gerekli ortam oluşmaktadır. Bu ortamda buhar derişimi belli bir değerin altında tutulmalıdır. Aktif karbon ile çözücü buharının geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili bir şekilde çalışmaktadır. Bu uygulamaya günlük hayatta sigara içmek için kullanılan ağızlıklarda bile rastlanılabilmektedir. Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre malzemesi olarak kullanılır ve duman içinde bulunan kötü koku ve zararlı maddelerin uzaklaştırılmasını sağlar (Nagai *et al.* 1975).

#### **2.3.5.2 Sıvı Faz Uygulamaları**

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon, meyve ve sebze sularından, pancar, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden tat ve kokunun uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Gür 1994). Bunun yanında aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de su arıtım işlemleridir. Toz aktif karbonlar sulardaki koku ve tadın giderilmesinde, organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılır.

Son zamanlarda granüler aktif karbonlar geri kazanımları mümkün olduğundan toz aktif karbonlardan daha pahalı olmasına rağmen yüksek oranda su arıtımında tercih edilmektedir. Granüler aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri ve kütle transferleri daha hızlı olmaktadır.

İçme sularında, yüzlerce sentetik organik bileşik, pestisit ve birçok inorganik kirletici bulunmaktadır. Granüler aktif karbonlar trihalometan (THM), deterjan, pestisit, metal, poliaromatik hidrokarbonların gideriminde düşük konsantrasyonlarda etkin bir şekilde kullanılabilirler. Bununla beraber yüksek çözünürlükteki kirlilikler ve organik tuzların gideriminde etkisizdirler.

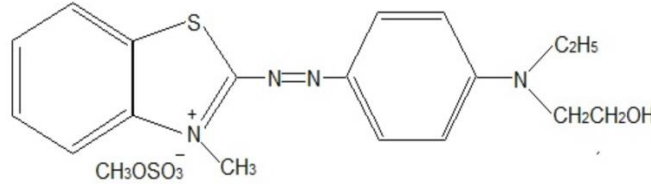
Aktif karbonda yer alan adsorpsiyon olayı, bazı kirliliklerin molekül büyüklüklerine göre değişiklikler göstermektedir. Su içerisinde düşük çözünürlükteki küçük organik moleküllerin büyüklüğü 0,6–0,8 nm arasında olup mikrogözeneklerde, renkli maddeler ve hümik asitler ise 1,5–3,0 nm arasında olup mezogözeneklerde, bakterilerin büyüklükleri ise 500–2000 nm arasında olup makrogözeneklerde adsorplanmaktadırlar.

Suya istenilen özellikleri verebilmek için atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gereklidir. Atık suların arıtılmasında aktif karbon; azot ve fosfat giderilmesinde, iyon değişiminde, dezenfeksiyon işlemlerinde ve membran proseslerinde kullanılmaktadır (Bansal and Goyal 2005, Patrick 1995).

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1 Materyal

Aktif karbon (AC) üretiminde, fosforik asit ( $H_3PO_4$ , Merck ) kullanılmıştır. Manyetik özellik kazandırılmış aktif karbon (MAC) eldesinde, demir (II) klorür tetrahidrat ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , Sigma-Aldrich, %99), demir (III) klorür heksahidrat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich, %97) ve %26'lık amonyak çözeltisi (Merck, ekstra saf) kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında boyar madde olarak ticari adı Maxilon Blue GRL %300 (MBG) olan tekstil boyası kullanılmıştır. Boyanın moleküler yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Maxilon Blue GRL %300 (MBG) moleküler yapısı (Aljeboree *et al.* 2017).

Çözelti pH'sını ayarlamak için hidroklorik asit (HCl, Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck) kullanılmıştır. AC ve MAC boya adsorpsiyonu deneyleri sırasında kullanılan cihazlara ait bilgi Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.

Cihaz	Marka	Model
Mekanik Karıştırıcı	Scilogex	OS40-Pro
Isıtmalı Mekanik Karıştırıcı	IKA	RCT ST
Kül Fırın	Protherm	PLF 110/8
Etüv	Lab. Companion	OF-11E
Analitik Terazî	OHAUS	PA214C
Hassas Terazî	OHAUS	PA4102C
pH Metre	WTW	pH/Cond 3320
Spektrofotometre	Shimadzu	UVmini-1240



## 3.2 Metot

### 3.2.1 AC Üretimi

Şeker pancarı küspesinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile AC üretimi yapılmıştır. Kimyasal aktivasyonu gerçekleştirebilmek için  $H_3PO_4$  kullanılmıştır. Bu deneylerde kimyasal madde/şeker pancar küspesi oranları (kütlece) 3/1 olarak belirlenmiştir. 2 saat boyunca karıştırılarak şeker pancarı küspesinin kimyasal madde ile teması sağlanmıştır. Bu süre sonunda karışım beherden alınarak etüvde  $105^\circ C$ 'da kurutulmuştur. Elde edilen ürün belirli bir pH değeri sağlanıncaya kadar distile su ile yıkanmıştır. Isıtma işlemi için kimyasal madde emdirilen örnek,  $600^\circ C$ 'da 4 saat boyunca fırında bekletilmiştir.

### 3.2.2 MAC Üretimi

Adsorpsiyon prosesinde adsorban olarak kullanılması planlanan AC'ye manyetik özellik kazandırılmıştır. Bu işlem, demir oksit üretimi için kullanılan ortak çöktürme yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Liu *et al.* 2006). Üretim sırasında aktif karbon,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  2:1 mol oranı olacak şekilde  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  birlikte beş boyunlu balona koyulmuş, üzerine 150 mL su ilave edilmiştir. Reaksiyon  $N_2$  atmosferinde gerçekleştirildiği için amonyak çöktürme ajanı olarak kullanılmıştır. Cam balonun boyunlarına sırasıyla  $N_2$  gaz probu, sıcaklık probu, geri soğutucu ve cam karıştırıcı yerleştirilmiştir. Cam balon içerisindeki çözelti mekanik karıştırıcı ile  $90^\circ C$ 'da 1 saat karıştırıldıktan sonra sisteme % 26'lık amonyak çözeltisi eklenmiştir. Bu işlem sonrası çözelti karışımı 30 dakika daha karıştırılmıştır. 30 dakikanın sonunda, sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenilmiştir. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra MAC bir mıknatıs yardımıyla çözülden uzaklaştırılmış, su ile yıkama işleminden geçirildikten sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur.

### 3.2.3 Karakterizasyon

AC ve MAC'nin yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla değişik analizler yapılmıştır.

Üretilen AC ve MAC'nin yapısal karakterizasyonu X-Işını Kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yöntemiyle yapılan analizler ile belirlenmiştir. XRD analizi için Bruker Marka D 8 Advance cihaz ve FTIR analizi için ise Perkin Elmer 400 model spektrofotometre kullanılmıştır.

Elde edilen AC ve MAC'nin morfolojileri ve boya sorpsiyonu sonrası yüzeylerinde meydana gelen değişim Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve ayrıca yüzeylerin elementel kompozisyonu Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) LEO 1430 VP model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler karbon gridlere yerleştirildikten sonra analiz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen AC ve MAC parçacıklarının kimyasal analizi, X-Işını Floresans (XRF) yöntemi ile Rigaku/ZSX Primus 2 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Zeta Potansiyel ölçümleri (MALVERN Nano ZS90) pH 2-10 aralığında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen MAC'nin manyetik özelliği Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) (Cryogenic Limited PPMS) ile belirlenmiştir.

### **3.2.3 Sorpsiyon Çalışmaları**

Sorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak daha önceden sentezlenip kurutulmuş olan AC ve MAC; adsorbat olarak da Maxilon Blue GRL 300 % (MBG) tekstil boyası kullanılmıştır.

Sorpsiyon çalışmalarında kullanılacak adsorban miktarı daha önceki yapılan çalışmalarda 0,10 g olarak belirlendiği için bu çalışmalarda da bu miktar kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında 10 mL boya çözeltisine 0,10 g adsorban ilave edilmiş, denge durumuna ulaşıldıktan sonra çözeltide kalan boya derişimi UV-Vis spektrofotometresinde (Shimadzu marka, UVmini-1240 model) ölçülmüştür. Kullanılan boyanın absorbans dalga boyu 609 nm olarak belirlenmiştir. Alınan ölçümler,

adsorbanın sorpsiyon kapasite değerlerini ( $q_e$ ) belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Sorpsiyon kinetiği çalışmalarında adsorpsiyonun zamanla değişimi incelenmiştir. Sorpsiyona boya derişimi etkisi çalışmaları için 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 ve 25,0 mg/L derişime sahip boya özelteleri kullanılmıştır. Sorpsiyona ortam pH'nın etkisini araştırmak amacıyla 5 farklı pH değerinde (3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0) sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ortam sıcaklığının sorpsiyona etkisini incelemek için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır.

AC ve MAC'nin sorpsiyon kapasite değeri aşağıdaki (Eşitlik 3.1) eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.1)$$

Bu bağıntıda,

$C_0$ , başlangıç boyar madde derişimini (mg/L),

$C_e$ , denge anında sorplanan kalan boyar madde derişimini (mg/L),

$V$ , boyar madde çözeltisinin hacmini (L),

$m$ , kullanılan adsorbanların gram (g) cinsinden kütlesini,

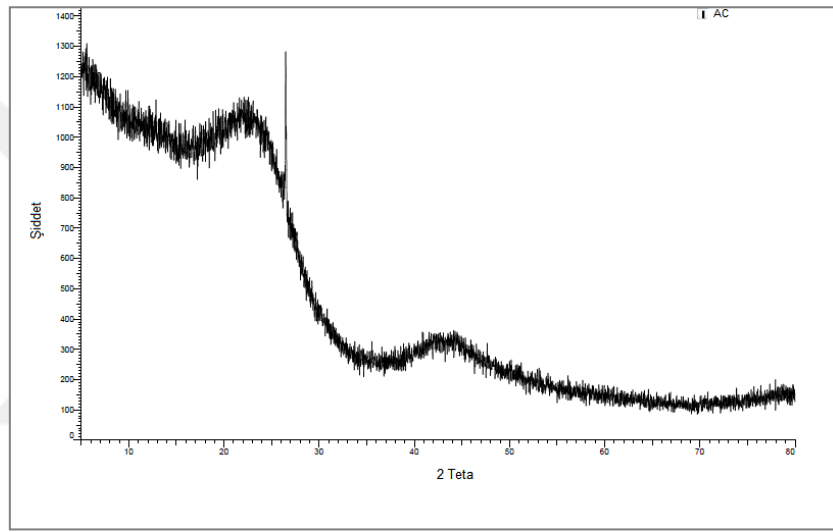
göstermektedir. Bu eşitliğe göre,  $q_e$ , mg/g biriminde hesaplanmıştır.

## 4. BULGULAR

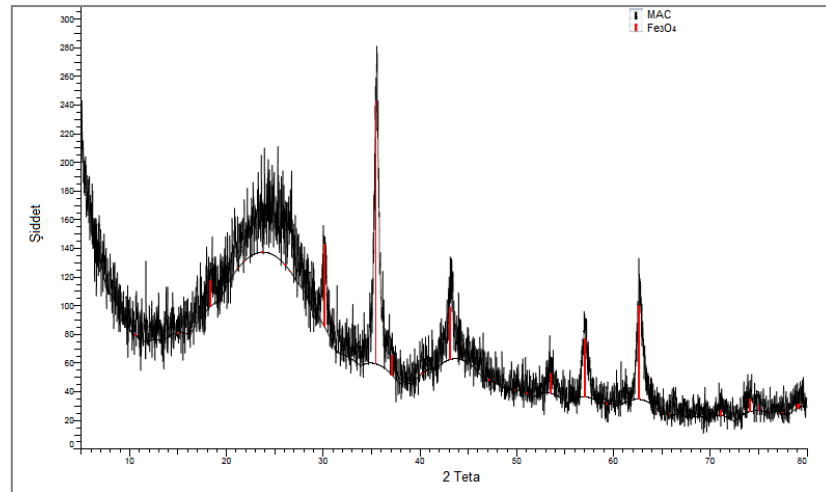
### 4.1 Karakterizasyon

#### 4.1.1 AC ve MAC'nin XRD Analizi

AC ve MAC'ın yapısal tayini için XRD analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1a'da AC'ye ait Şekil 4.1b'de MAC'ye ait XRD pikleri görülmektedir.



a)



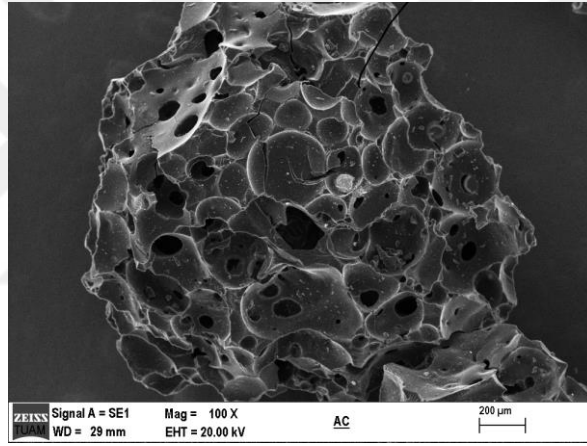
b)

Şekil 4.1 a) AC'nin ve b) MAC'ın XRD görüntüsü.

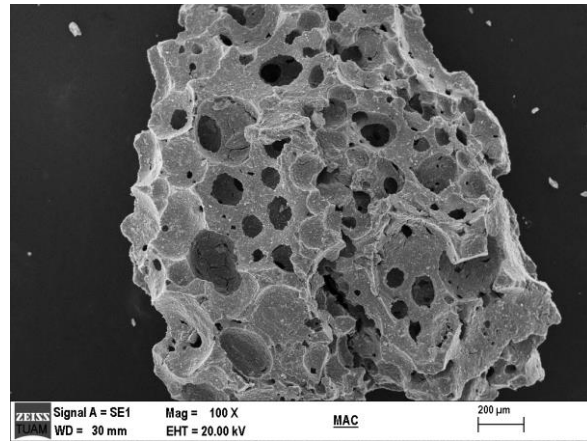
XRD analiz sonucundan da anlaşılacağı üzere AC amorf yapıya sahip olduğu için pikler gürültü şeklinde çıkmıştır. AC'ye manyetit ( $Fe_3O_4$ ) ilave edilip edilmediğini anlamak için yapılan analizde (Şekil 4.1b) AC'dekinden farklı olarak şiddetli pikler görülmüştür. Bu piklerin hangi yapıya ait olduğunu belirlemek için yapısal eşleştirme analizi yapılmıştır. Yapılan eşleştirmede keskin piklerin  $Fe_3O_4$ 'e ait (kırmızı renkli) piklerle birebir uyduğu görülmüştür. Böylece AC'ye manyetik özellik kazandırıldığı XRD analizi ile doğrulanmıştır.

#### 4.1.2 AC ve MAC'nin SEM-EDS Analizi

Sentezlenen AC ve MAC'nin morfolojisinin tayini için SEM analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir.



a)

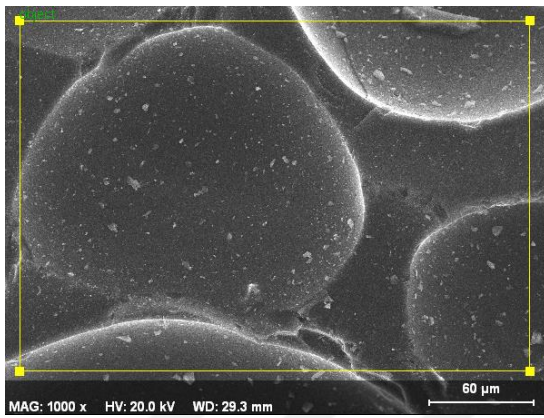


b)

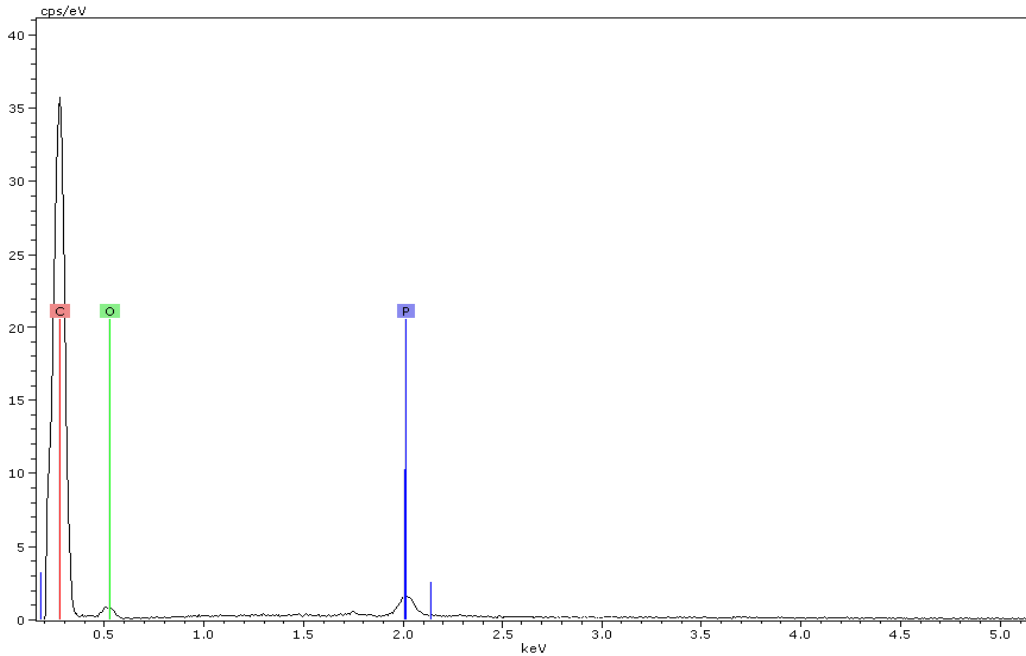
Şekil 4.2 a) AC'nin ve b) MAC'ın SEM görüntüsü.

Şekil 4.2a ve b'de görüldüğü gibi elde edilen malzeme irili ufaklı gözeneklere sahiptir. Bu gözenekler adsorpsiyon işlemi için adsorban malzemede olması istenen bir özelliktir. Şekil 4.2a'daki adsorbannın yüzeyinin daha az pürüzlü ancak 4.2b'deki adsorbannın daha çok pürüzlü olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin MAC'ın yüzeyinde var olan kristal oluşumlardan ( $Fe_3O_4$ ) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yüzey elementel analizi için örneklerin EDS analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen görüntüler Şekil 4.3'de verilmiştir.

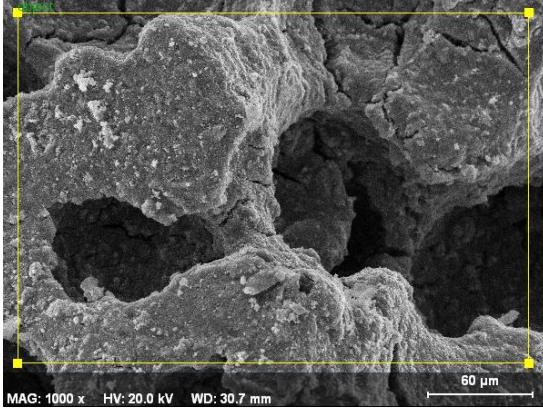


AC	
Element	%
	<b>Bileşim</b>
C	76,87
O	21,62
P	1,50

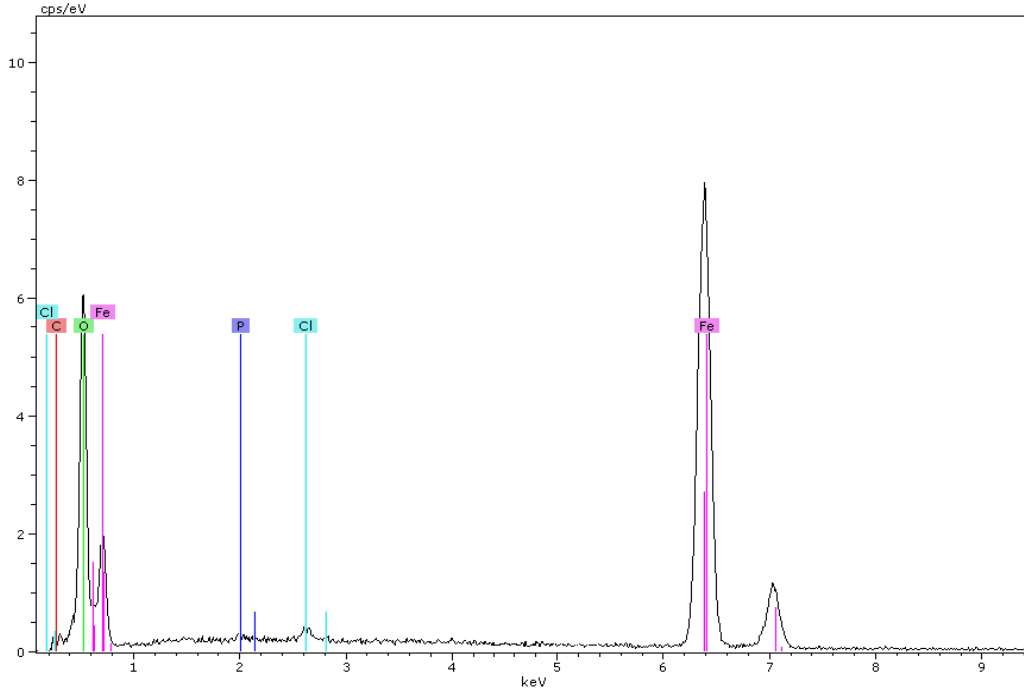


a)

Şekil 4. 3 a) AC ve b) MAC'ın EDS analizi.



MAC	
Element	%
	<b>Bileşim</b>
Fe	68,60
C	1,46
O	29,90
P	0,04



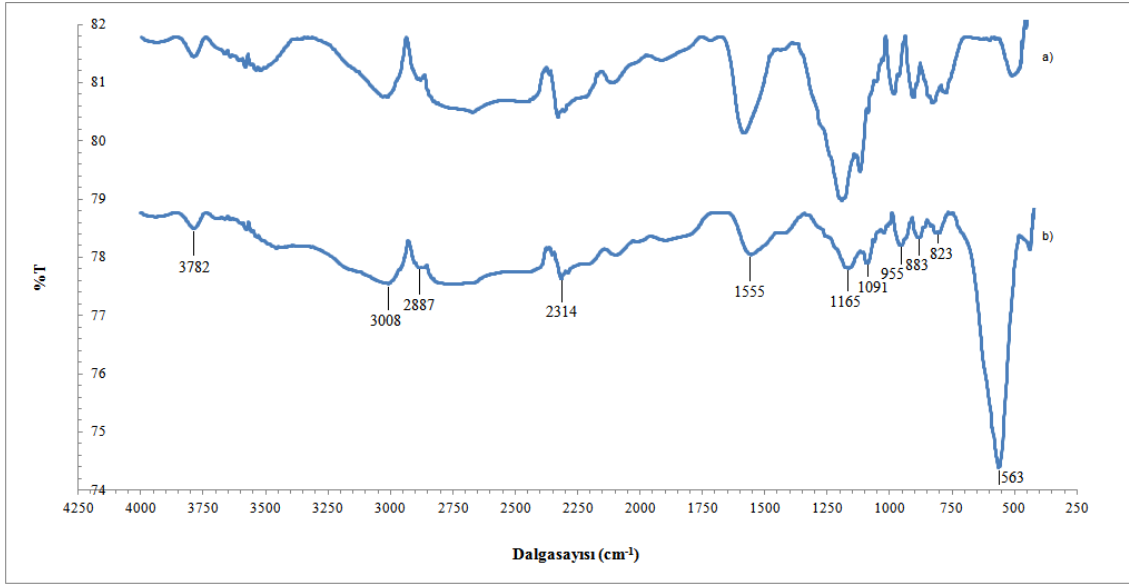
b)

Şekil 4. 3 (Devam) a) AC ve b) MAC'ın EDS analizi.

Şekil 4.3a'dan da görüldüğü gibi AC'nin yüzeyinde aktifleştirmede kullanılan fosforik asitten kaynaklanan P'nin bulunduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında MAC'nin EDS analizinde (Şekil 4.3b) ise yüzeyde P'nin yanında oldukça yüksek oranda Fe'nin olduğu görülmektedir.

#### 4.1.3 AC ve MAC'nin FTIR Analizi

AC ve MAC'nin FTIR analizleri yapılmış, analize ait FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 a) AC ve b) MAC'ın FTIR spektrumları.

Şekil 4.4'te görülen pikler ve piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.1) verilmiştir.

Çizelge 4.1 AC ve MAC'ye ait FTIR pikleri ve fonksiyonel grupları.

Dalgasayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel grup
3600-3000*	O-H (alkol, fenol)
3100-3000	C-H (aromatik)
2960-2850	C-H (alifatik)
2500-2225	P-H
1600-1430	C=C (aromatik)
1250-1160	P-O (aromatik)
1300-1000**	C-O (alifatik)
1040-930	P-O-H
1050-950	P-O-C (alifatik)
1050-870	P-O (aromatik)
830-750	P-O-C (alifatik)
567	Fe-O

\*1400 cm<sup>-1</sup> fenol bandı yok

\*\* 1310-1250 cm<sup>-1</sup> aromatik C-O yok

Şekil 4.4 incelendiğinde, AC ve MAC adsorbanlarına ait FTIR spektrumlarında çok az farklılıklar görülmektedir. 3600-3000 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler aromatik ve alifatik alkol



grubuna ait O-H fonksiyonel grubunun pikleridir. 3600 cm<sup>-1</sup>'de bulunan pik alkole ait iken 3550-3500 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler fenol O-H gerilimine ait piklerdir. Bu veriyi 1400 cm<sup>-1</sup>'deki pikin desteklemesi beklenmektedir. Ancak Şekil 4.4'te 1400 cm<sup>-1</sup>'deki pik görülmemektedir. Aromatik yapılardaki C-H bağına ait pikler 3100-3000 cm<sup>-1</sup> band aralığında görülürken 2960-2850 cm<sup>-1</sup> band aralığındaki pikler alifatik yapılardaki C-H bağına aittir. 1600-1430 cm<sup>-1</sup> band aralığında görülen pikler ise aromatik yapıya bağlı C=C pikleridir. Bunun yanında 1300-1000 cm<sup>-1</sup> band aralığında görülen pikler ise alifatik C-O titreşimine aittir ancak 1310-1250 cm<sup>-1</sup> aralığında varlığını gösteren aromatik yapıya ait C-O pikleri görülememektedir. Bunun yanında 2500-2250 cm<sup>-1</sup> band aralığında gözlenen pikler P-H grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca 1250-1160 cm<sup>-1</sup> ve 1050-870 cm<sup>-1</sup> band aralığındaki pikler aromatik yapıya bağlı olan P-O yapısının varlığını göstermektedir. 1050-950 cm<sup>-1</sup> band aralığında alifatik P-O-C asimetrik gerilme pikinin yanında 830-750 cm<sup>-1</sup> band aralığında alifatik P-O-C simetrik gerilme piki, aynı zamanda 1040-930 cm<sup>-1</sup> band aralığında P-OH fonksiyonel grubuna ait pikler de görülmektedir. Bunun yanında 3300-2500 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler karboksilik asite bağlı O-H gerilme bandlarına aittir. Bu pikleri 930 cm<sup>-1</sup>'deki karboksilik asite ait C-O-H bükülme bandı desteklemektedir. Buraya kadar belirtilen pikler her iki adsorbanda aynı iken 567 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki Fe-O yapısına ait pik sadece MAC'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar EDS analizi ile benzer sonuçlar içermektedir.

#### 4.1.4 AC ve MAC'nin XRF Analizi

AC ve MAC'nin kimyasal bileşimini anlamak için XRF analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** AC ve MAC'ye ait XRF analizi.

<b>Kütlece %</b>	<b>AC</b>	<b>MAC</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	4,26
<b>ZnO</b>	0,02	3,00
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1,05	1,81
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,90	10,3
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*</b>	-	14,9
<b>Kızdırma Kaybı</b>	96,0	79,7

\* Hesaplanan değer, Geri kalan miktar eser elementlere aittir.

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi iki adsorbanın kızdırma kaybı değerleri içeriğinin büyük çoğunluğunun C'dan oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanında MAC'in demir içeriği (% 10,3) oldukça yüksektir. AC'nin sahip olduğu Fe, Zn, Al gibi eser elementlerin şeker pancarı küspesinin kendi bileşiminden gelebileceği gibi şeker pancarının şekere dönüşüm sürecindeki uygulanan işlemlerden de gelebileceği düşünülmektedir. MAC'nin içeriğindeki Fe elementinin fazla olmasının nedeni ise AC'ye manyetik özellik kazandırma sırasında  $Fe_3O_4$ 'ün yapıya entegre edilmesindedir. Bunun yanında diğer elementlerin miktarındaki artış, kızdırma kaybındaki azalmanın elementlerin bileşimindeki yüzdeyi artırmasından kaynaklanmaktadır. AC ve MAC'in kimyasal analiz sonuçları EDS ve FTIR analiz sonuçlarıyla uyum içindedir.

#### 4.1.5 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi

AC ve MAC'nin tane boyu ve gözeneklilik analizleri sırasıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

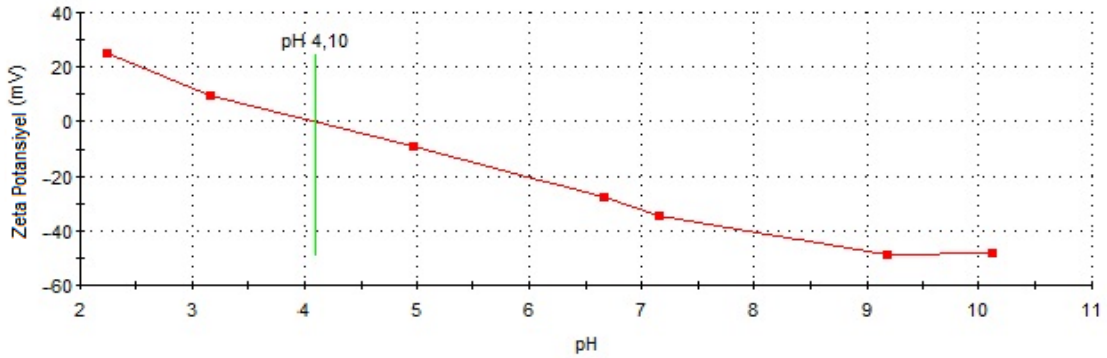
**Çizelge 4.3** AC ve MAC'ın yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.

BET ve BJH analiz sonuçları	AC	MAC
BET yüzey alanı ( $m^2/g$ )	119,49	48,987
BJH Adsorption gözeneklerin kümülatif yüzey alanı ( $m^2/g$ )	105,27	11,186
Tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi ( $cm^3/g$ ) (genişliği 123,32 nm'den az olan gözeneklerin)	0,076326	0,045284
BJH adsorpsiyon kümülatif gözenek hacmi ( $cm^3/g$ ) (gözenek genişliği 1,7000 nm-300,0000 nm)	0,067937	0,030497
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm) (4V/A-BET)	2,5551	3,6976
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm) (4V/A-BET)	2,5702	3,8216
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm) (4V/A-BJH)	2,5814	10,906
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm) (4V/A-BJH)	18,221	12,975

Çizelge 4.3 incelendiğinde AC ve MAC'nin yüzey alanı ve gözenek boyutu arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. AC'in BET yüzey alanı yaklaşık  $119,5 m^2/g$  değer

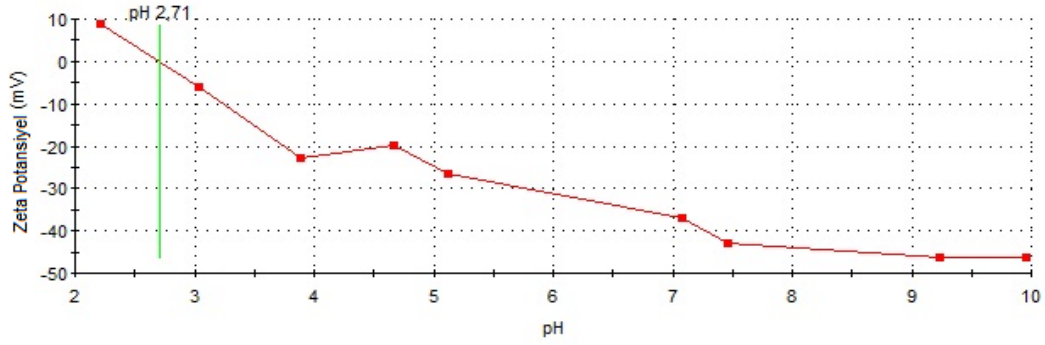
iken MAC'in BET yüzey alanı yaklaşık 49,0 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise AC'a manyetik etki kazandırma aşamasında AC'nin gözenekli bölgelerinde demir iyonlarının reaksiyona girerek manyetit kristallerini oluşturması olarak yorumlanmıştır. Böylece AC'de var olan gözenekli bölge miktarında bir azalma görülmüştür. Adsorbanların yüzey alanındaki bu azalma BJH yöntemiyle yapılan ölçüm sonuçlarında da görülmektedir. Adsorbanların sahip olduğu gözeneklilik ve ebatlar onların sorpsiyon davranışlarını anlama bakımından çok önemlidir. Gözenek genişliği 2-50 nm aralığında olan adsorban malzemelere mezo gözenekli yapılar denilmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde AC ve MAC'nin mezo gözenekli adsorbanlar olduğu anlaşılmaktadır.

AC ve MAC üretimleri sırasında değişik aktivasyon işlemlerine tabi tutulduğu için yüzeyleri fonksiyonel gruplarla kaplanmıştır. Bu gruplar değişik pH ortamlarında değişik davranışlar göstermektedirler. Ortam pH'ı adsorbanların adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Değişik pH değerlerine sahip sulu ortamlardaki AC ve MAC'nin kararlılıkları ve davranışları hakkında bilgi edinebilmek için zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.5'teki görüntü elde edilmiştir.



a)

Şekil 4.5 a)AC ve b) MAC değışen pH'a bağı olarak elde edilen zeta potansiyel grafiğı.



b)

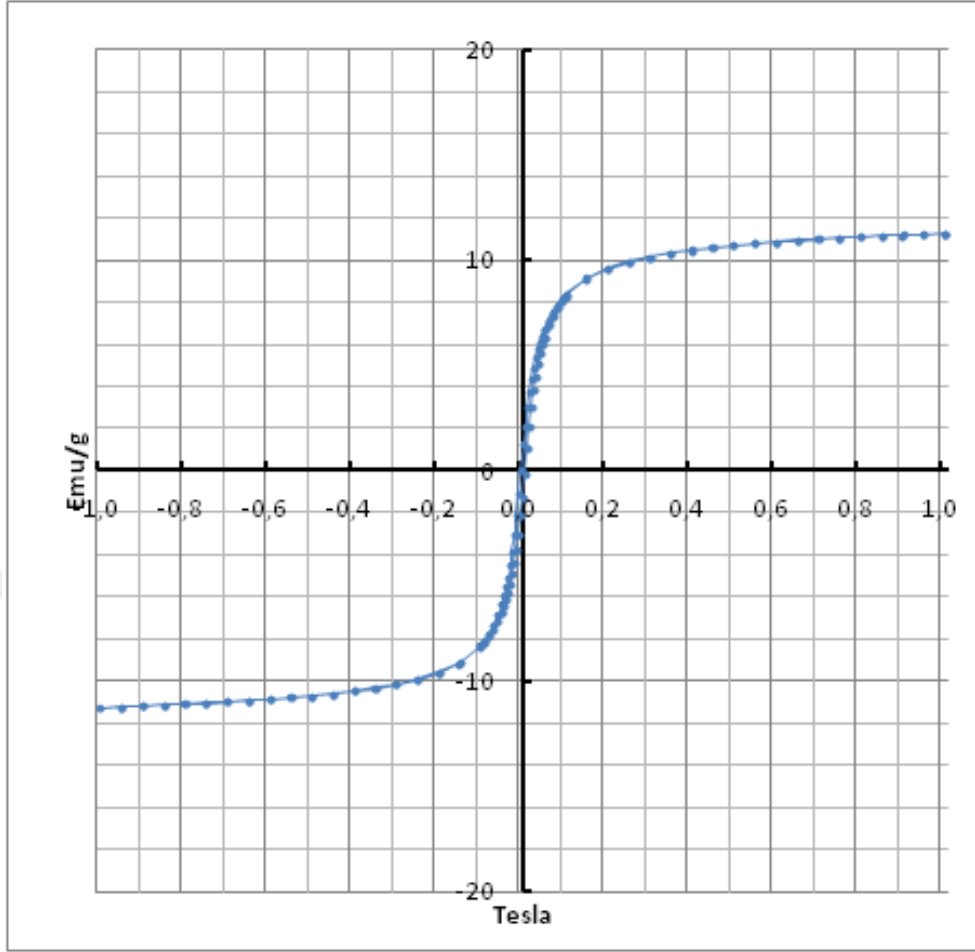
Şekil 4.5 (Devam) a) AC ve b) MAC değişen pH'a bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel grafiği

Şekil 4.5'te her iki adsorban için de düşük pH'larda zeta potansiyel değerinin pozitif olduğu görülmektedir. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta denilmektedir. Maddelerin bu pH değerinde yüzey yükü nötrdür. AC için izoelektrik nokta pH 4,10 iken MAC için bu değer pH 2,71'dir. Bu değerlerden sonra taneciklerin yüzey yükü negatif olmaktadır. Bu durum, yüzeyde bulunan iyonlaşmış karboksilik asit ( $-\text{COO}^-$ ) ve fosfat ( $-\text{PO}_4^{3-}$ ) fonksiyonel gruplarının varlığı ile açıklanabilmektedir.

#### 4.1.6 VSM Analizi

Üretilen MAC'nin manyetik özelliği VSM ile tayin edilmiştir. Oda koşullarında değişen manyetik alan değerleri içinde örneğin manyetik doygunluğu tespit edilmiştir. Alınan veriler grafiğe geçirilerek histerisiz eğrisi oluşturulmuş, bu eğri Şekil 4.6'da verilmiştir.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi MAC dışarıdan uygulanan manyetik alandan etkilenmiş ve yaklaşık 11,2 emu/g maksimum manyetik doygunluk değerine ulaşmıştır. Histerisiz eğrisi incelendiğinde, manyetik alan ortadan kaldırıldığında taneciklerin manyetik olarak birbirini etkilemediği yani süperparamanyetik özelliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır. Süperparamanyetik özellik maddelerin tane boyu ile ilişkili bir özelliktir. Literatürde, 25,0 nm'den daha küçük tane boyuna sahip olan Fe esaslı nanomalzemelerin süperparamanyetik özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Arruebo *et al.* 2007). VSM analizinin sonucundan, AC'a manyetik özelliği veren manyetit taneciklerinin nanoboyutta olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6 MAC'ın manyetik histerisiz eğrisi.

## 4.2 Sorpsiyon Çalışmaları

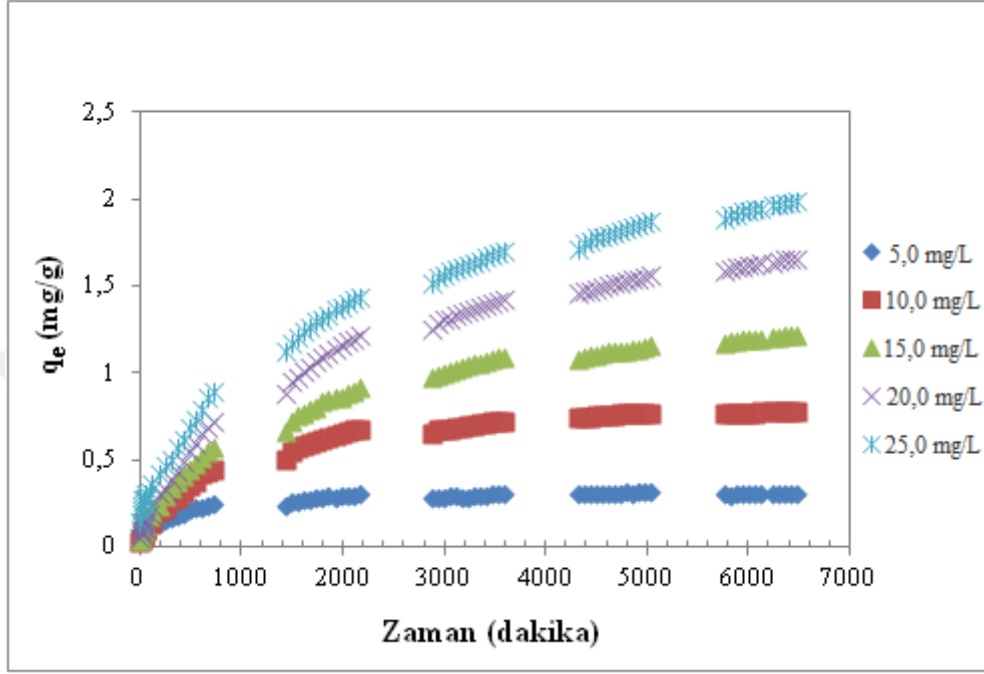
### 4.2.1 Sorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin ve Zamanın Etkisi

Üretilen AC ve MAC bir tekstil boyası olan MBG'nin adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi incelenmiş olup, tüm deneysel çalışmalar oda sıcaklığında kesikli sistemde 5,0-25,0 mg/L başlangıç derişimi koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Belirli bir  $t$  süre sonunda AC ve MAC adsorbanlarının gramı başına sorplanan MBG miktarı,  $q_t$ , aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (4.1)$$

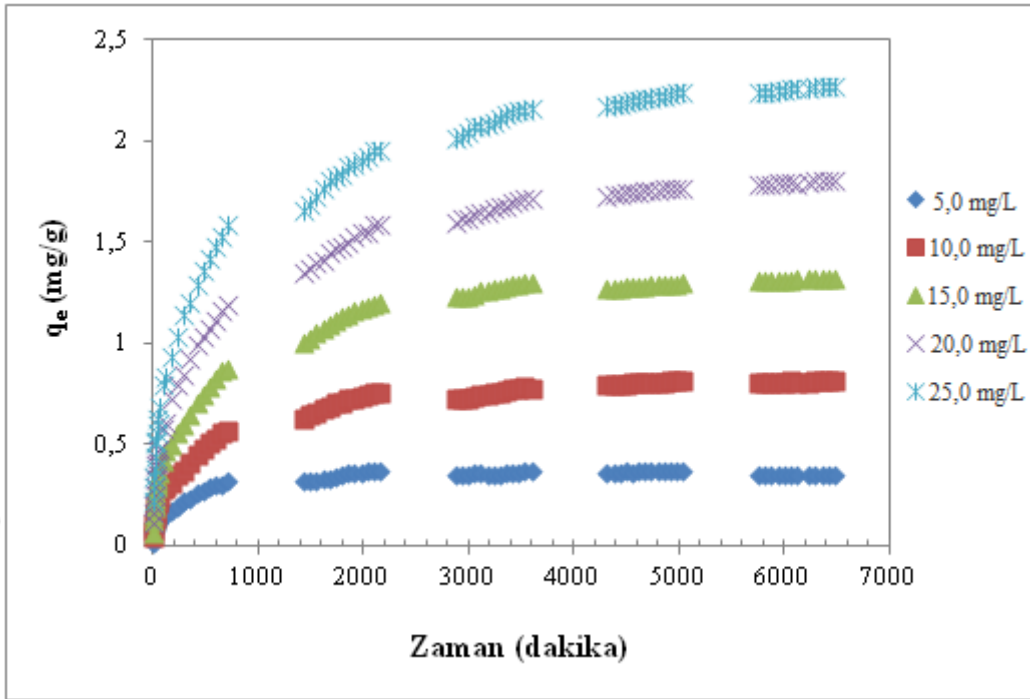
Bu bağıntıda,  $C_t$ , t anında çözeltilde sorplanmadan kalan boyar madde derişimini göstermektedir. AC ve MAC kullanılarak elde edilen verilerden oluşturulan grafik Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7 AC adsorbanının MBG boya sorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi.

Şekil 4.7’de AC’ye boya adsorpsiyonunun ilk dakikalardan itibaren düzenli bir şekilde arttığı ve zaman ilerledikçe maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşıldığı görülmektedir. Başlangıç derişimine bağlı olarak adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı da değişmektedir. Hem düşük hem de yüksek boya derişimine sahip çözeltilerde adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarda oldukça hızlı ilerlediği, daha sonra yavaşladığı ve en sonunda da dengeye ulaştığı görülmektedir. En düşük 5,0 mg/L boya derişiminde ilk 500 dakikada neredeyse boyanın büyük miktarı AC’ye tutunmuştur. Sonraki 1500 dakikada ise sorpsiyon işlemi tamamlanmaktadır. AC’nin sorpsiyon kapasite değeri 0,32 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında, en yüksek boya derişim değeri olan 25,0 mg/L MBG derişiminde ise, yaklaşık ilk 3000 dakika içinde sorpsiyonun hızlı ilerlediği, yaklaşık 4000 dakikadan sonra ise sorpsiyon miktarında artışın yavaşladığı ve 6300-6500 dakikalarda sorpsiyonun denge değeri ulaştığı görülmektedir. Aynı zamanda artan boya derişimi ile AC’nin boya sorpsiyon kapasitesinde bir artış meydana gelmektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde AC’nin en yüksek boya uzaklaştırma değeri

( $q_e = 2,22$  mg/g) 25,0 mg/L boya derişimine sahip çözeltili kullanıldığında ulaşılmıştır.



Şekil 4.8 MAC adsorbanlarının MBG boya sorpsiyon kapasitesinin zaman göre değişimi.

Şekil 4.8 incelendiğinde, AC'ye benzer durumun MAC ile yapılan boya sorpsiyon deneylerinde de gerçekleştiği görülmektedir. MAC'in boya sorpsiyon kapasitesi artan boya derişimiyle artmaktadır. En düşük boya derişimine sahip boya çözeltilisinde (5,0 mg/L) MAC'nin sorpsiyon kapasite değeri yaklaşık 0,36 mg/g iken, en yüksek derişimdeki (25,0 mg/L) bu değer 2,47 mg/g'dır. Ayrıca en düşük derişimde sorpsiyon işlemi yaklaşık 1500 dakikada dengeye ulaşırken, en yüksek boya derişimine sahip çözeltilide ise yaklaşık 6500 dakikada dengeye ulaşabilmektedir. Ancak AC ve MAC'nin her bir boya derişim değeri elde edilen boya giderim kapasitesi değerlerinde farklılık meydana geldiği de görülmektedir. MAC'nin boya sorpsiyon kapasite değerinin AC'den fazla olmasının nedeni, MAC'daki birim kütleye düşen gözenek hacminin artması olarak yorumlanabilir. Buna ek olarak, bu farklılığın bir nedeninin de yüzeyde var olan manyetitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen manyetitin yüzey yükü asidik ortamda pozitif iken bazik ortamda negatif olmaktadır (Broomberg *et al.*, 1999). Bu durum, adsorbanın sorpsiyon özelliğini artırıcı bir etki oluşturmaktadır. Sorpsiyon verileri kullanılarak AC ve MAC'nin yüzde boya giderim verimleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4** AC ve MAC'nin yüzde boya giderimi.

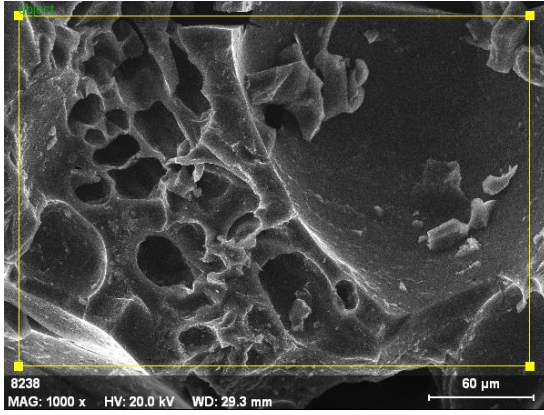
<b>Boya Derişimi</b>	<b>AC-% Giderim</b>	<b>MAC-% Giderim</b>
<b>5,0 (mg/L)</b>	64,06	72,41
<b>10,0 (mg/L)</b>	81,75	85,29
<b>15,0 (mg/L)</b>	83,22	89,95
<b>20,0 (mg/L)</b>	84,40	92,03
<b>25,0 (mg/L)</b>	88,98	98,62

Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi artan derişim miktarına bağılı olarak iki adsorbanın yüzde giderim değerleri artmaktadır. Ayrıca AC ve MAC'nin boya yüzde giderim verileri karşılaştırıldığında MAC'nin boya gideriminin AC'ye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin yapıya ilave edilen  $Fe_3O_4$ 'den kaynaklandığı anlaşılmaktadır. AC'nin en yüksek boya giderim verimi, 25,0 mg/L boya derişimine sahip çözültiden % 88,98 olarak tespit edilirken aynı çözültide MAC'nin boya giderim yüzdesi % 98,62 olarak belirlenmiştir. Kumara ve Kumaran (2005) yaptıkları çalışmada, mango çekirdeğinden aktif karbon (AC) elde etmişler ve bu elde ettikleri AC'yi sulu çözültiden metilen mavisi (MB) boyasını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Sorpsiyona zamanın ve başlangıç boya çözültisi derişiminin etkisini incelerken artan bekleme süresi ve boya derişimiyle birlikte ortamdan uzaklaştırılan boya miktarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde edilen en yüksek boya giderim kapasite değerini 120 dakika sonunda 76,8 mg/g olarak en yüksek boya derişimi olan 100,0 mg/L boya derişimi içeren çözültiden elde etmişlerdir. Tan ve arkadaşları (2012) aktive edilmiş mısır koçanına manyetit yükleyerek elde ettikleri adsorban maddesini sulu ortamdan MB uzaklaştırmak için kullanmışlardır. 100,0-250,0 mg/L MB derişim aralığında yaptıkları boya giderim çalışmalarında ilk 5-10 dakika içinde denge sorpsiyon kapasite değerine ulaşıldığını ve bu değer artan boya derişimi ile arttığını bulmuşlardır. 100,0 mg/L boya derişiminde elde ettikleri sorpsiyon kapasite değeri 31,99 mg/g iken, 250,0 mg/L boya derişiminden elde ettikleri kapasite değeri 70,29 mg/g'dır. Bunun nedenini, artan boya derişimi ile birlikte kütle transferi itici gücünün daha da artması olarak yorumlamışlardır.

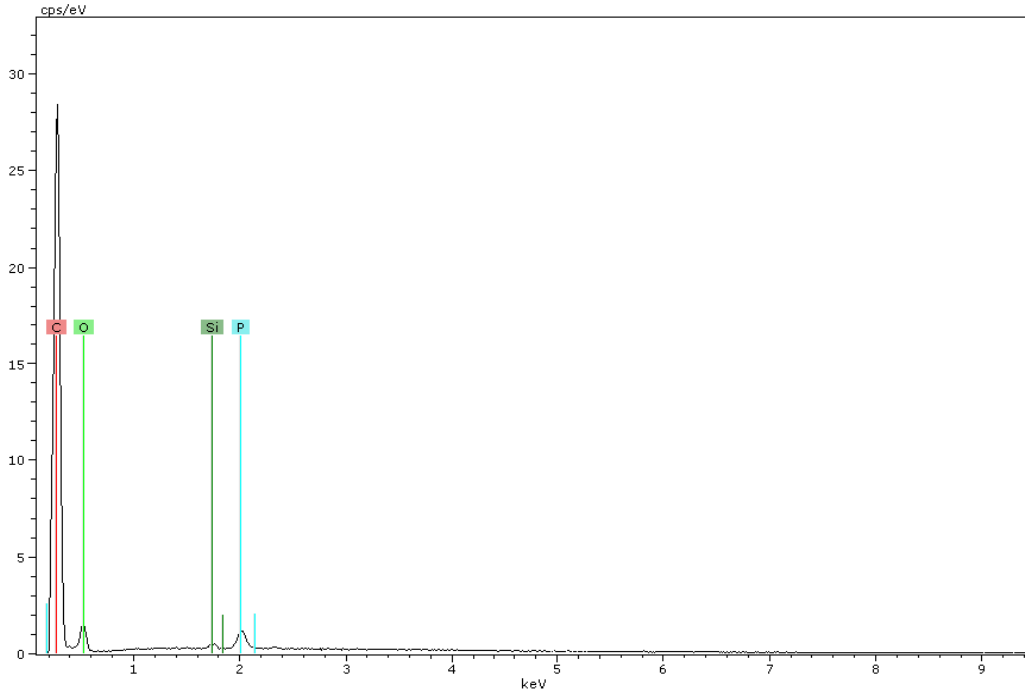
Boya adsorplamış AC ve MAC'ler kullanılarak SEM-EDS yüzey analizi yapılmış ve morfolojik ve yüzey elementel kompozisyondaki değişiklikler tespit edilmeye



çalışılmıştır. Elde edilen görüntüler ve yüzey elementel pikleri Şekil 4.9'da verilmiştir.

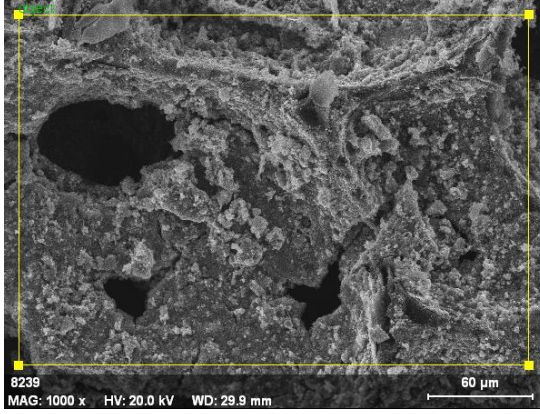


AC	
Element	%
C	57,32
O	28,04
N	13,71
P	0,93

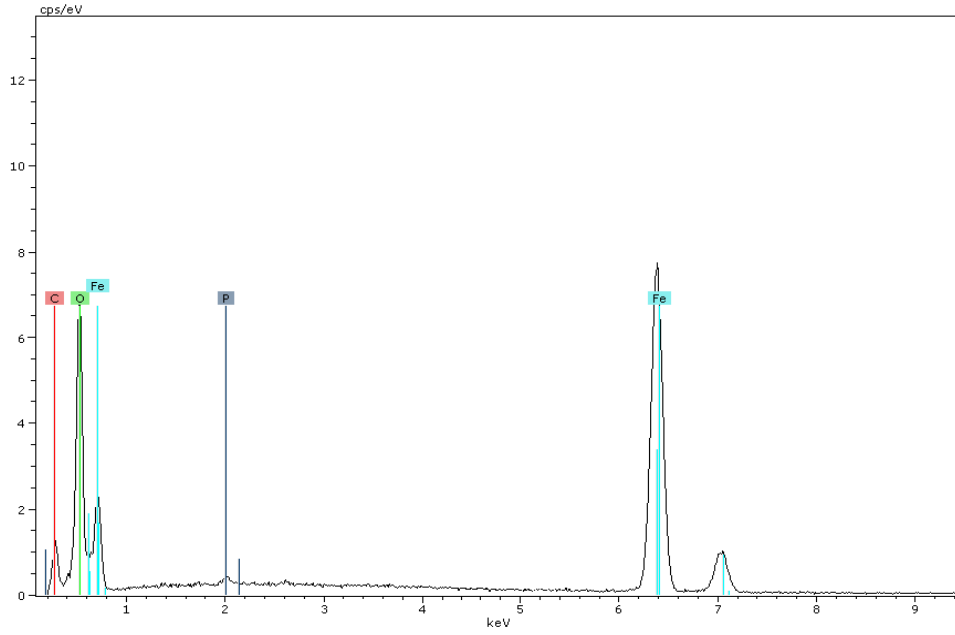


a)

Şekil 4.9 a) AC ve b) MAC'nin 25,0 mg/L MBG çözeltisinde boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları.



MAC	
Element	%
	<b>Bileşim</b>
Fe	56,48
C	4,22
O	34,27
N	4,58
P	0,38
S	0,08



b)

Şekil 4.9 (Devam) a) AC ve b) MAC'nin 25,0 mg/L MBG çözeltisinde boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları.

Şekil 4.9a incelendiğinde AC'nin gözenekli bölgesinden alınan görüntü ve elementel analizinin MAC'nin verilerinden farklı olduğu görülmektedir. AC'nin yüzeyine boyanın tutunduğu yüzde azot (N) değerinden de anlaşılmaktadır. Ancak % N'in miktarının diğer elementlerin yanında çok düşük olması nedeniyle, N piki grafikte görülememektedir. Şekil 4.9b incelendiğinde MAC'nin de boya adsorpladığı elde edilen elementel analizden de anlaşılmaktadır. Yüzeyden alınan verilerde gözenekli bölgenin elementel analizinin büyük kısmını Fe'nin oluşturduğu görülmektedir. Bunun yanında elementel analizde aktivasyon işleminden gelen P ve boya sorpsiyonundan kaynaklanan N verileri görülmektedir.

#### 4.2.1.1 Sorpsiyon Kinetiği

Gözenekli adsorbanların yüzeyine organik ya da inorganik kirliliklerin tutunma işlemi, gerçek dengeye ulaşılması bakımından gözenekli olmayan adsorbanlara göre günler ya da haftalar alabilir. Bu farklılık adsorbanların farklı adsorpsiyon mekanizmasına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Gözeneklerin dolma mekanizması, gözenekler boyunca adsorban ve adsorpalananın özelliklerine bağlı etkileşimlerin, örneğin elektrostatik çekim, hidrojen bağı, yüzey çökmesi, p-p etkileşimi, n-p etkileşimi ve kation değişimi gibi, sonucunda oluşan en yaygın sorpsiyon mekanizmasıdır. Bu nedenle, sorpsiyon kinetiği çalışmaları, bir sorpsiyon prosesinin dengeye ulaşması için gereken sürenin ve optimum temas süresinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Sulu faz sorpsiyonunda, iki kinetik reaksiyon modeli gerçek kinetik sorpsiyon sabitini matematiksel olarak tanımlamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi eşitliği bulan bilim adamının adıyla da anılan Lagergren veya yalancı birinci derece (Lagergren 1898), diğeri ise yalancı ikinci derece kinetik modelidir (Ho and McKay 1999).

Sorpsiyon işleminin kinetiğini incelemek için elde edilen veriler yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik eşitliklerine uygulanmıştır. Bu yolla sorpsiyon işleminin hangi dereceden yürüdüğü belirlenmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik hesaplamaları için kullanılan doğrusallaştırılmış denklem Eşitlik 4.2, yalancı ikinci dereceden kinetik hesaplamaları için kullanılan doğrusallaştırılmış denklem ise Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.2 kullanılarak  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden yararlanarak hız sabiti  $k_1$ ,  $y$  eksenini kestiği noktadan ise  $q_e$  değeri hesaplanarak bulunmuştur. Eşitlik 4.3 kullanılarak  $t/q_t$  değerlerinin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden  $q_e$ ,  $y$  eksenini kestiği noktadan ise hız sabiti  $k_2$  değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5** Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetiğe ait hesaplanan parametreler.

<b>5,0 mg/L</b>				
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>2</sub></b> (g/dk.mg)
AC	0,90	0,314	0,201	8,00 x 10 <sup>-4</sup>
MAC	0,86	0,370	0,184	9,00 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>2</sub></b> (g/dk.mg)
AC	1,00	0,314	0,319	1,45 x 10 <sup>-2</sup>
MAC	1,00	0,370	0,376	1,73 x 10 <sup>-2</sup>
<b>10,0 mg/L</b>				
<b>Yalancı birinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>1</sub></b> (1/dk)
AC	0,94	0,779	0,751	8,00 x 10 <sup>-4</sup>
MAC	0,94	0,814	0,589	8,00 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>2</sub></b> (g/dk.mg)
AC	1,00	0,779	0,835	2,22 x 10 <sup>-3</sup>
MAC	1,00	0,814	0,841	4,32 x 10 <sup>-3</sup>
<b>15,0 mg/L</b>				
<b>Yalancı birinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>1</sub></b> (1/dk)
AC	0,94	1,22	1,22	6,00 x 10 <sup>-4</sup>
MAC	0,83	1,32	0,860	7,00 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>2</sub></b> (g/dk.mg)
AC	0,99	1,22	1,39	6,70 x 10 <sup>-4</sup>
MAC	1,0	1,32	1,37	2,56 x 10 <sup>-3</sup>
<b>20,0 mg/L</b>				
<b>Yalancı birinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel)</b> mg/g	<b>q<sub>e</sub> (teorik)</b> mg/g	<b>k<sub>1</sub></b> (1/dk)
AC	0,91	1,66	1,78	6,00 x 10 <sup>-4</sup>
MAC	0,95	1,81	1,43	8,00 x 10 <sup>-4</sup>

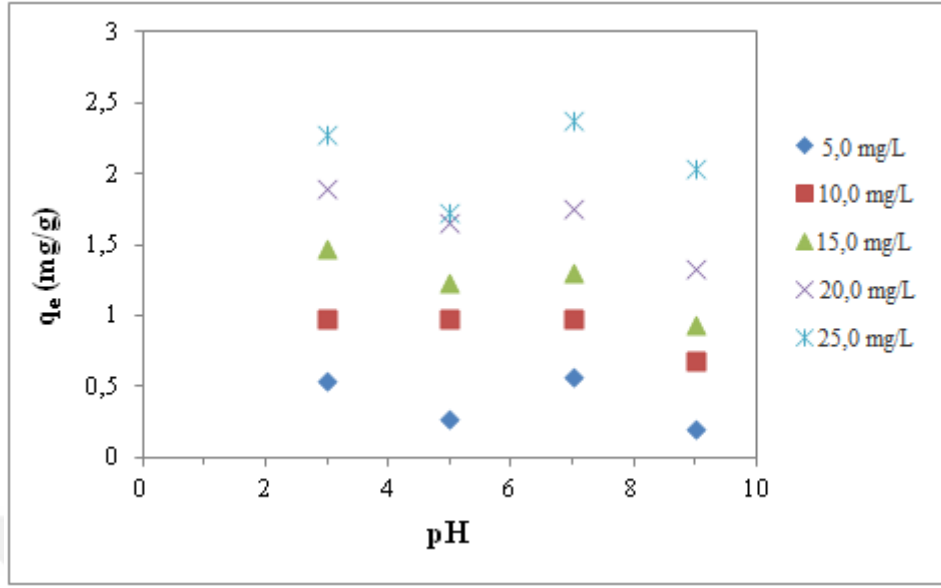
**Çizelge 4.5** (Devam) Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetiğe ait hesaplanan parametreler.

	$R^2$	$q_e$ (deneysel)	$q_e$ (teorik)	$k_2$
<b>Yalancı ikinci derece</b>		<b>mg/g</b>	<b>mg/g</b>	<b>(g/dk.mg)</b>
AC	0,98	1,66	1,81	$6,09 \times 10^{-4}$
MAC	1,00	1,81	1,87	$1,67 \times 10^{-3}$
<b>25,0 mg/L</b>				
	$R^2$	$q_e$ (deneysel)	$q_e$ (teorik)	$k_1$
<b>Yalancı birinci derece</b>		<b>mg/g</b>	<b>mg/g</b>	<b>(1/dk)</b>
AC	0,92	1,99	1,98	$6,00 \times 10^{-4}$
MAC	0,97	2,27	1,70	$7,00 \times 10^{-4}$
	$R^2$	$q_e$ (deneysel)	$q_e$ (teorik)	$k_2$
<b>Yalancı ikinci derece</b>		<b>mg/g</b>	<b>mg/g</b>	<b>(g/dk.mg)</b>
AC	0,98	1,99	2,11	$6,24 \times 10^{-4}$
MAC	1,00	2,27	2,34	$1,40 \times 10^{-3}$

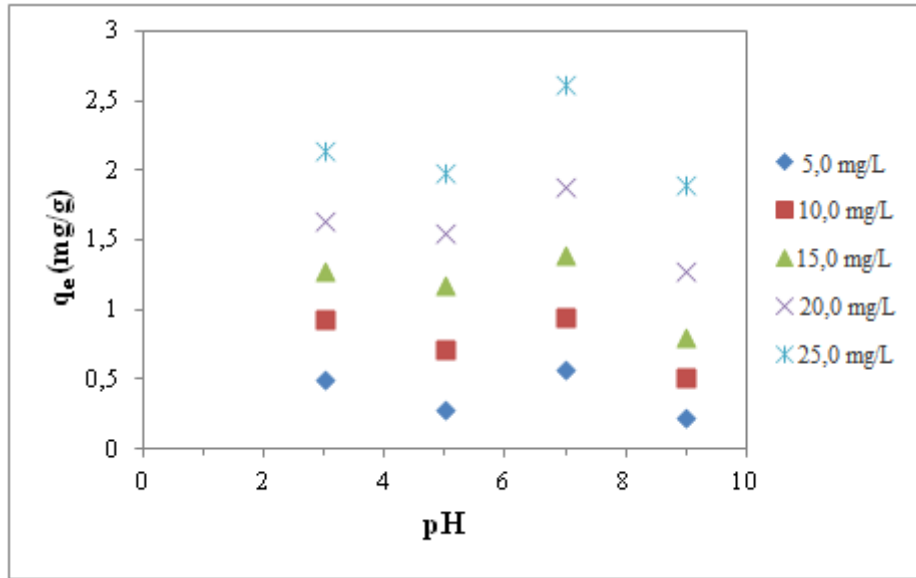
Çizelge 4.5 incelendiğinde AC ve MAC adsorbanlarına MBG boyasının sorpsiyon olayının yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir. İkinci dereceden elde edilen denklemlerin  $R^2$  değerleri her iki adsorban için de yaklaşık 1,00 olarak çıkmıştır. Her iki adsorban için elde edilen deneysel  $q_e$  değerleri teorik olarak hesaplanan  $q_e$  değerleri ile uyum içindedir. Kumara (2005) ve Tan (2012) yaptıkları çalışmada boya sorpsiyon çalışmalarının yalancı ikinci derece kinetiğiyle gerçekleştiğini elde ettikleri verilerden bulmuşlardır.

#### 4.2.2 Ortam pH'sının Boya Sorpsiyonu Üzerine Etkisi

Sorpsiyon üzerine ortam pH'sının etkisini gözlemlemek için deneyler 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 ve 11,0 pH değerlerine sahip 5,0-25,0 mg/L arasında değişen derişime sahip boya çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Ancak sorpsiyon deneyi sırasında pH 11,0 değerinde boya çözeltilisinde meydana gelen renk değişikliği ve ardından meydana gelen bulanıklıklar nedeniyle deney çalışmalarına devam edilememiştir. Elde edilen veriler kullanılarak çizilen grafikler AC için Şekil 4.10a'da ve MAC için Şekil 4.10b'de verilmiştir.



a)



b)

Şekil 4. 10 AC ve MAC'nin MBG boya sorpsiyonuna pH'nın etkisi.

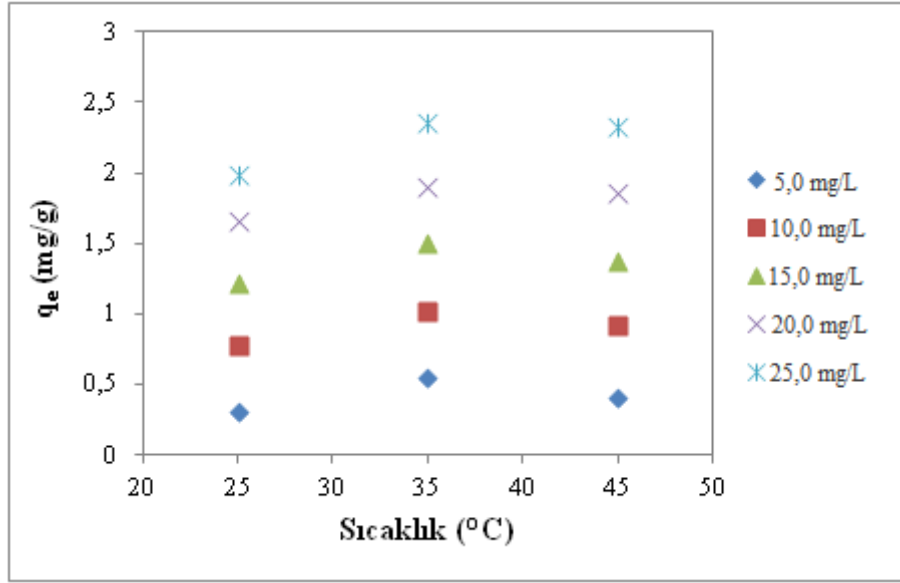
Şekil 4.10'da görüldüğü gibi AC ve MAC'nin boya sorpsiyonuna pH'nın etkisi incelendiğinde beş farklı boya derişiminde en yüksek giderim değerlerine pH 7,0'de ulaşıldığı görülmektedir. Bunun nedeni ise adsorban maddeleri zeta potansiyel verilerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.5) pH 7,0 değerlerinde negatif değerlere sahiptir, kationik bir boya olan MBG negatif yüklerle dolu adsorban yüzeyine daha fazla tutunma davranışı gösterecektir. Bunun yanında MAC'ın bünyesinde bulunan manyetit

düşük pH'larda pozitif, yüksek pH'larda negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu nedenle MAC'ın boya giderimi AC'ye göre daha başarılı olmuştur. Boya derişimi 25,0 mg/L ve pH'sı 5,0 olan çözeltideki AC'nin boya giderim kapasitesi 1,72 mg/g iken çözelti pH'sı 7,0 olduğunda ise bu değer yaklaşık 2,37 mg/g değerine ulaşmıştır. Aynı durum MAC için değerlendirildiğinde boya derişimi 25 mg/L ve pH'sı 5 olan çözeltideki MAC'nin boya giderim kapasitesi 1,97 mg/g iken çözelti pH'sı 7 olduğunda ise bu değer yaklaşık 2,61 mg/g değerine ulaştığı görülmüştür.

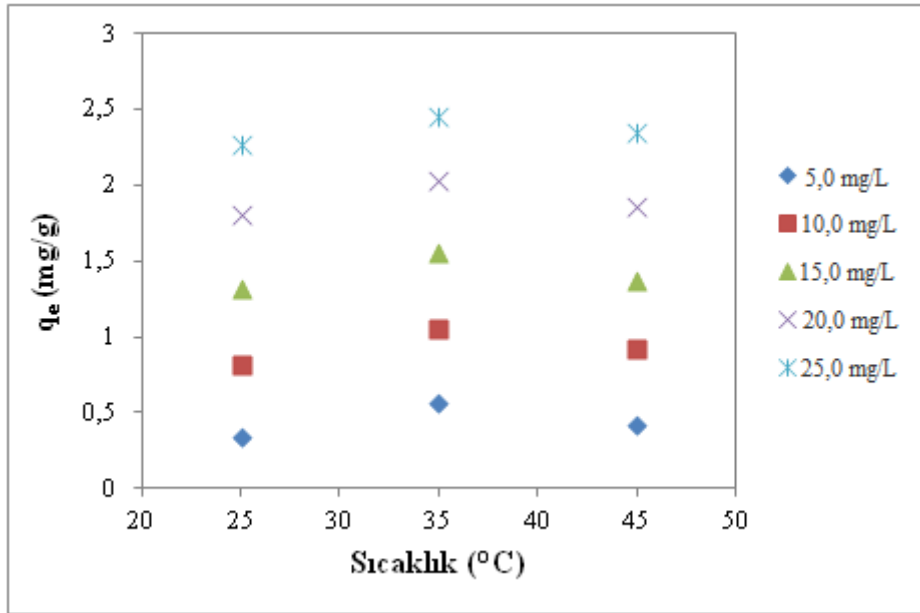
Doğan ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada adsorban olarak sepiyoliti kullanmışlar ve sulu çözeltiden MBG uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Sorpsiyona pH'nın etkisini incelemek için pH'sı değişen boya çözeltileri kullanmışlardır. Artan pH değerlerinde, adsorbanın boya sorpsiyon kapasite değerlerinde de artış görmüşlerdir. Sepiyolitin izoelektrik pH değerini 6,6 bulmuşlardır. Böylece pH 6,6'dan büyük pH değerlerinde sepiyolitin yüzeyinde iyonlaşan uçların sayısında artış meydana geldiği için katyonik bir boya olan MBG'nin sorpsiyon miktarında da artışın meydana geldiğini göstermişlerdir.

#### **4.2.3 Boya Sorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi**

Sorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artışı ile çözeltinin viskozitesinde azalma olur. Aynı zamanda adsorplanacak moleküllerin kinetik enerjilerinde de bir artış meydana gelir. Moleküllerin kinetik enerjilerindeki bu artış nedeniyle, adsorbanın dış sınır tabakası ve iç gözenekleri boyunca bu moleküllerin difüzyon hızı da artmaktadır (Şekil 2.2). Sıcaklığın boya sorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için her bir adsorbanın üzerine başlangıç boyar madde derişimeri 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 ve 25,0 mg/L olan boyar madde çözeltileri eklenmiş, sorpsiyon işlemi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



a)



b)

Şekil 4.11 Sıcaklığın a) AC ve b) MAC'nin MBG sorpsiyona etkisi.

Sorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boyar madde derişimleri spektrofotometre ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilerek başlangıç derişiminin sorpsiyon işlemi üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.11).

Şekil 4.11 incelendiğinde AC ve MAC'nin MBG sorpsiyonunda sıcaklık ile sorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı, büyük boyar madde iyonlarının



hareketliliğini arttırmaktadır. Ayrıca, sıcaklık ile çözünürlük ve moleküler etkileşim de değişmektedir. Böylece moleküllerin difüzyon hızındaki artış, sorpsiyon miktarının da artmasına neden olmaktadır. Sıcaklığın sorpsiyon işlemine etkisini daha iyi anlayabilmek için veriler termodinamik açılarından değerlendirilmiştir.

AC ve MAC'nin üzerine MBG'nin sorpsiyonunun termodinamiğini incelenmek amacıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık değerlerinde elde edilen veriler kullanılmıştır. Gerekli hesaplamalar (Eşitlik 4.4-4.5) yapılarak sorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için ilk olarak  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  arasındaki ilişkiyi veren aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 4.4) kullanılmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (4.4)$$

Bunun yanında adsorpsiyon denge sabiti ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki ilişki Eşitlik 4.5 ile değerlendirilmiştir.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (4.5)$$

İki eşitlik birbirine eşitlendiğinde ise yeni bir eşitlik (Eşitlik 4.6) elde edilmiştir.

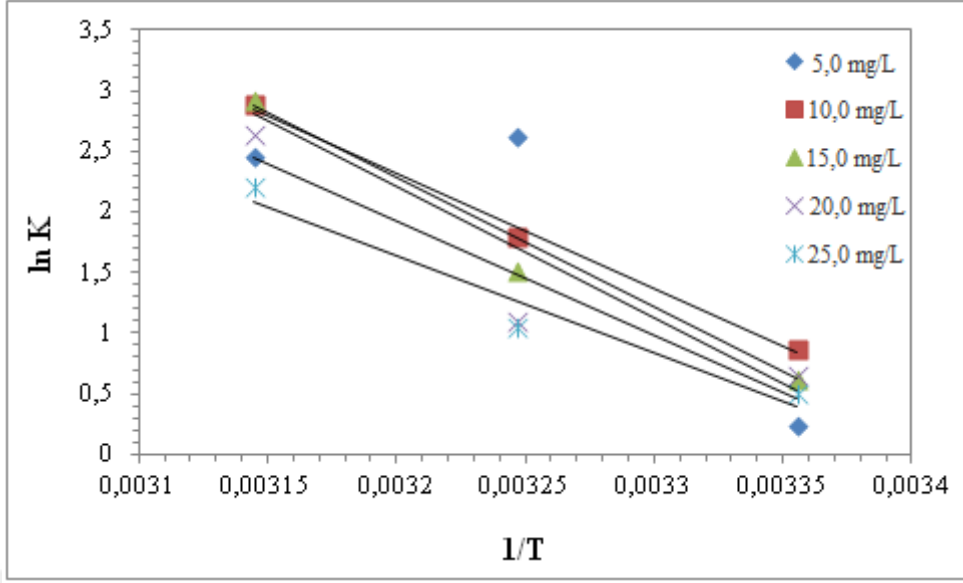
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.7'deki denge sabiti K aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır.

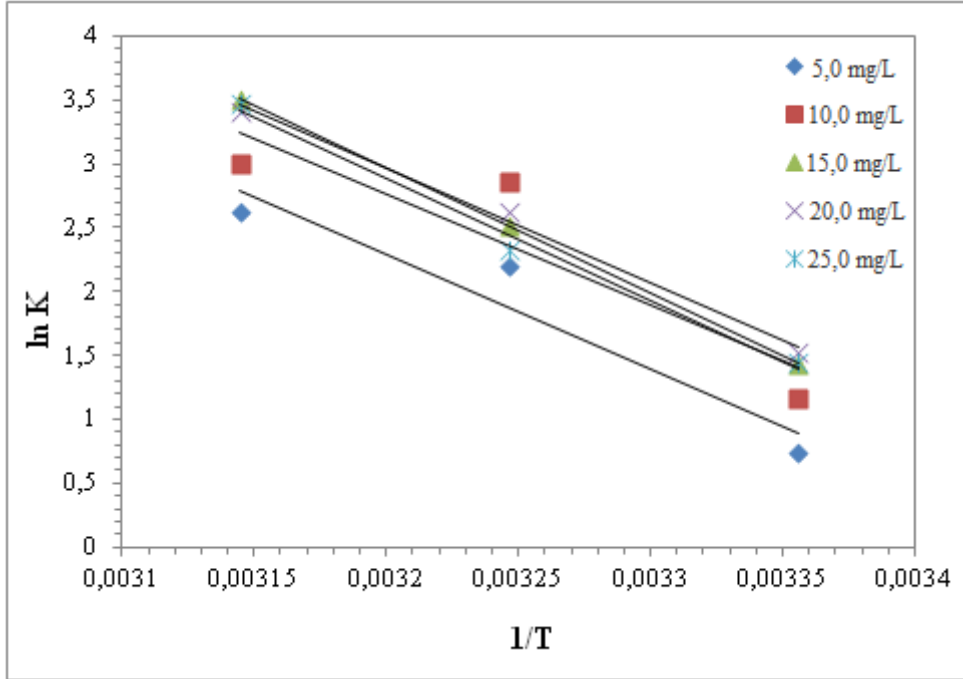
$$K = \frac{C_d}{C_e} \quad (4.7)$$

Burada  $C_d$ ; adsorbanda bulunan boya derişimi (mg/L), R ise ideal gaz sabitini (J/mol.K) ifade etmektedir.

Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra  $\ln K$  değerlerine karşılık  $1/T$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.12), elde edilen doğru denklemlerinden  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri hesaplanmıştır. Çizilen grafiklerden hesaplanan parametreler ve doğru denklemleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



a)



b)

**Şekil 4.12** a) AC ve b) MAC'in MBG adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (49. saatteki denge derişim değerleri kullanılmıştır.).

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi bazı ölçüm değerleri beklenen sonuçlardan farklılık göstermiş bu da elde edilen doğrunun  $\ln K$ - $1/T$  değerleri arasındaki ilişkiyi veren  $R^2$  değerinin 1,00'den farklı çıkmasına neden olmuştur (Çizelge 4.6).

**Çizelge 4.6** AC ve MAC sorpsiyon termodinamik grafiğine ait denklem verileri.

$C_0$ (mg/L)	AC		MAC	
	Doğru Denklemi	$R^2$	Doğru Denklemi	$R^2$
5,0	$y = - 10660 x + 36,404$	0,71	$y = - 8974,5 x + 31,012$	0,92
10,0	$y = - 9552,9 x + 32,89$	1,00	$y = - 8729,2 x + 30,701$	0,82
15,0	$y = - 10850 x + 36,93$	0,98	$y = - 9822,1 x + 34,402$	1,00
20,0	$y = - 9407,7 x + 32,027$	0,90	$y = - 9005,2 x + 31,777$	0,99
25,0	$y = - 8048,7 x + 27,399$	0,95	$y = - 9603,9 x + 33,621$	0,99

Çizelge 4.6 incelendiğinde doğrusallıktan en fazla sapma en düşük boya derişimi olan 5,0 mg/L'de görülmüştür. Bunu 10,0 mg/L boya derişimi kullanılarak yapılan deney verileri izlemiştir. Derişim arttıkça elde edilen denklemlerin  $R^2$  değerleri neredeyse 1,00 çıkmıştır. Bu durum  $\ln K$  ve  $1/T$  arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Yani sıcaklıkla birlikte sorpsiyon miktarında artış meydana gelmiştir. Doğru denklemleri kullanılarak elde edilen  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.7** AC ve MAC'ın boya sorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri (49. saat).

AC				
$C_0$ (mg/L)	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol . K)
5,0	298	- 0,579	88,6	303,0
	308	- 6,70		
	318	- 6,49		
10,0	298	- 2,15	79,4	273,0
	308	- 4,61		
	318	- 7,64		
15,0	298	- 1,53	90,2	307,0
	308	- 3,85		
	318	- 7,70		
20,0	298	- 1,60	80,7	266,0
	308	- 2,80		
	318	- 6,99		
25,0	298	- 1,24	66,9	228,0
	308	- 2,66		
	318	- 5,83		
MAC				
$C_0$ (mg/L)	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol . K)
5,0	298	- 1,83	74,6	258,0
	308	- 5,63		
	318	- 6,94		
10,0	298	- 2,89	72,8	255,0

**Çizelge 4.7** (Devam) AC ve MAC'ın boya sorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri (49. saat).

	308	- 7,32		
	318	- 7,91		
	298	- 3,56		
<b>15,0</b>	308	- 6,45	81,7	286,0
	318	- 9,28		
	298	- 3,76		
<b>20,0</b>	308	- 6,71	74,9	264,0
	318	- 9,03		
	298	- 3,58		
<b>25,0</b>	308	- 5,97	79,8	280,0
	318	- 9,19		

Çizelge 4.7 incelendiğinde her iki adsorban kullanılarak yapılan 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklardaki sorpsiyon çalışmalarında tüm  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olduğu ve dolayısıyla sorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Dikkat çeken durumlardan bir diğeri de artan sıcaklıkla birlikte  $\Delta G^\circ$  değerleri negatif değerde bir artış göstermesidir. Yani sıcaklık artışıyla birlikte sorpsiyon işlemi daha istemli hale gelmiş ve boya sorpsiyon miktarında da artış meydana gelmiştir. Hesaplanan tüm  $\Delta H^\circ$  değerlerinin pozitif olduğu aynı çizelgeden görülmektedir.  $\Delta H^\circ$  değerlerinin pozitif olması sorpsiyon olayının endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Yani tepkimenin gerçekleşmesi için sistemin dışarıdan enerji almaya ihtiyacı vardır. AC ve MAC'nin Çizelge 4.7'deki entropi değişim ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri incelendiğinde, değerlerin pozitif olduğu görülmektedir. Entropi değişiminin pozitif değeri, adsorbanda bazı yapısal değişikliklerle çözelti-katı ara yüzeyinin rastgelelik derecesinin arttığını göstermektedir. Bu durum adsorbe edilen türlerin özgürlük oranlarının artmasına karşılık gelmektedir (Sharma 2015). Sadece en yüksek boya derişimi (25,0 mg/L) ile yapılan deney dikkate alınarak, en uzun bekleme süresi için elde edilen veriler ile termodinamik değerlendirme tekrar yapılmıştır. Çizilen grafikten elde edilen doğru denklemi kullanılarak  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri yeniden hesaplanmıştır. Bulunan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 incelendiğinde hem AC hem de MAC için  $\Delta G^\circ$  değerlerinin yine negatif olduğu görülmektedir. Yani, boya moleküllerinin adsorban yüzeyine sorpsiyonu kendiliğinden olmaktadır. Her iki adsorban için  $\Delta H^\circ$  değerlerinin pozitif olması sorpsiyon olayının endotermik olduğunu ifade etmektedir. Bunun yanında  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması sorpsiyon olayı ile entropinin arttığını ifade eder. Bu düzensizlik artışı,

adsorbanda meydana gelen bazı yapısal değişikliklerle, çözelti-katı ara yüzeyinin rastgelelik derecesinin arttığını göstermektedir.

**Çizelge 4.8** AC ve MAC'ın boya sorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri (97-145 saat)  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ .

AC				
$C_0$ (mg/L)	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol . K)
25	298	- 5,17	86,0	305,0
	308	- 8,04		
	318	- 1,13		
MAC				
$C_0$ (mg/L)	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol . K)
25	298	- 10,6	107,0	393,0
	308	-14,2		
	318	- 18,4		

Bagha ve arkadaşları (2011) kaolini kullanarak sulu çözümlerden değişik sıcaklıklarda (10°C-40°C sıcaklık aralığında) katyonik boyaları (metilen mavisi, malaşit yeşili ve bazık sarı 28) uzaklaştırma çalışmalarında sorpsiyon işleminin kendiliğinden ( $\Delta G^\circ$  yaklaşık -1,0 ile -7,0 kJ/mol) olduğunu ve uzaklaştırma işleminin endotermik ( $\Delta H^\circ$  yaklaşık +18 ile +69 kJ/mol) yolla gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Aynı zamanda entropi değişimi değerlerinin pozitif çıkmasından ( $\Delta S^\circ$  yaklaşık +63 J/molK ile +241 J/molK) sorpsiyon işlemi ile entropide artış olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

#### 4.2.5 Adsorpsiyon İzotermi

AC ve MAC'ye boya adsorpsiyonunun izotermini belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermilerinin doğrusallaştırılmış denklemleri sırasıyla Eşitlik 4.8 ve Eşitlik 4.9 kullanılmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (4.8)$$

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

Verilerin işlenmesi sonucu  $C_e/q_e$  verilerine karşılık  $C_e$  ile  $\log q_e$ 'ye karşılık  $\log C_e$

verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların denklemleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich parametreleri bulunmuştur. Elde edilen parametreler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9** AC ve MAC üzerine boya sorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.

<b>AC-Langmuir İzoterm Parametreleri</b>			
<b>Doğru Denklemi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>max</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>
y = 0,2405 x + 3,8094	0,94	4,16	0,0631
<b>MAC-Langmuir İzoterm Parametreleri</b>			
<b>Doğru Denklemi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>max</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>
y = - 1,2788 x + 6,438	0,87	-	-
<b>AC-Freundlich İzoterm Parametreleri</b>			
<b>Doğru Denklemi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1/n</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
y = 0,7399 x - 0,5249	0,99	0,740	0,2986
<b>MAC-Freundlich İzoterm Parametreleri</b>			
<b>Doğru Denklemi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1/n</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
y = 1,9963 x - 0,8685	0,98	2,00	0,135

Çizelge 4.9 incelendiğinde, sorpsiyon verilerinden elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemlerinin R<sup>2</sup> değerleri arasında en yüksek R<sup>2</sup> değerlerine, Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemlerinden elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla AC ve MAC'ye boya sorpsiyon çalışmalarının Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve bu izotermle açıklanabileceği söylenebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermiminin en önemli özelliği çok tabakalı sorpsiyonu açıklayabilmesidir. Ayrıca Freundlich izotermi, sorpsiyonun adsorbanın heterojen yüzeylerinde gerçekleştiğini ifade etmektedir. 1/n değeri 1'den küçük ise, sorpsiyon işlemi elverişlidir, sorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşur. 1/n değeri 1'den büyük ise, adsorpsiyon bağı zayıf olur ve elverişsiz sorpsiyon gerçekleşir dolayısıyla sorpsiyon kapasitesi azalır (Özcan et al. 2004).

Kayranlı (2011) demir içerikli içme suyu arıtma tesisi çamurunu kullanarak değişik özellikteki tekstil boya maddelerini sulu çözeltiden uzaklaştırma davranışını incelemiştir. Sorpsiyon olayının izotermier açısından değerlendirmesinde, elde ettiği

hesaplamalardan yola çıkarak boya sorpsiyonun en iyi Freundlich izotermine uyduğunu bulmuştur. n değerlerine (n 1,07-1,19 birimsiz) bakarak, belirtilen koşullarda sorpsiyon olayının istemli olduğu ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varmıştır.



## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada organik bir atık olan şeker pancarı küspesinden fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon (AC) ve demir tuzları yardımı ile manyetik özellik kazandırılmış aktif karbon (MAC) üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar değişik analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapısal tanımlama yapabilmek için XRD analizi uygulanmıştır. Elde edilen XRD desenlerinden AC'nin amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür. MAC'nin XRD deseninde, aktif karbona ait amorf piklerin yanında manyetite ( $Fe_3O_4$ ) ait kristalin piklerin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen AC ve MAC'nin morfolojik analizi için SEM cihazı kullanılmıştır. SEM ile elde edilen görüntülerde AC'nin oldukça gözenekli ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu, MAC'nin ise pürüzlü ve AC gibi gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. MAC'nin pürüzlü yapısının yüzeyde bulunan manyetit kristallerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu düşüncüyü doğrulamak için EDS ile yüzey analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda AC'nin yüzeyinde C ve O'nin yanında azda olsa P elementine rastlanılmıştır. MAC'nin yüzey analizinde ise AC'deki elementlerin yanında Fe'ye de rastlanılmıştır. Hatta yapılan yüzde element değerlendirmesinde % 68,60 ile en fazla Fe elementi olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz sonucu, MAC'nin yüzeyindeki pürüzlü görüntünün kaynağının manyetit olduğunu doğrulamaktadır. AC ve MAC'nin yüzey fonksiyonel özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda AC ve MAC'nin yüzeyinde alkol ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) ve karboksilik asite ait O-H ( $3300-2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$ ) fonksiyonel grubunun varlığını gösteren piklerin yanında  $H_3PO_4$  ile aktivasyon işleminden kaynaklanan P-H ( $2425-2325\text{ cm}^{-1}$ ), P-O-H ( $1040-930\text{ cm}^{-1}$ ) ve P-O-C ( $1050-950\text{ cm}^{-1}$ ) gruplarının pikleri de tespit edilmiştir. Ayrıca MAC'de  $567\text{ cm}^{-1}$ 'de Fe-O'ya ait pik de tespit edilmiştir. Bu pikin kaynağı ise yapının bünyesindeki manyetitten kaynaklanmaktadır. AC ve MAC'nin kimyasal bileşimini tespit etmek için XRF analizi yapılmıştır. Yapılan analizde AC'nin kızdırma kaybı % 96,0 olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan, AC'nin büyük çoğunluğunu C elementinin oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında AC'nin yapısında % 1,05 oranında  $P_2O_5$  tespit edilmiştir. Geriye kalan bileşim ise eser miktardaki elementlere (Zn, Al, Fe vb.) aittir. Bu eser elementler, şeker pancarı küspesinin bünyesinde bulunan elementlerden ve/veya şeker üretimi sırasında şeker pancarının geçirdiği işlemlerden bünyesine katılan



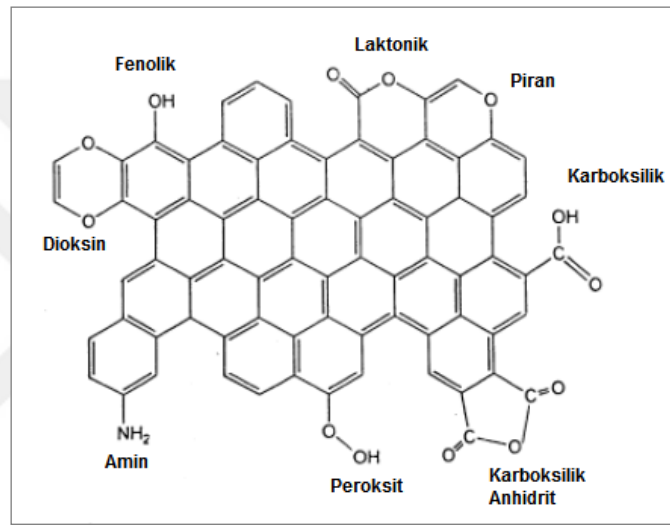
elementler olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında MAC'nin kimyasal analiz sonuçları AC ile benzerlik gösterirken farklılığı manyetit ile yapıya giren büyük miktardaki Fe oluşturmaktadır. XRF sonuçlarının EDS ve FTIR analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Üretilen AC ve MAC sulu çözeltilerden boya uzaklaştırmak amacıyla sorpsiyon prosesinde adsorban olarak kullanılması planlandığı için yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri araştırılmıştır. Bunun için BET ve BJH yöntemleri kullanılarak analizleri yapılmıştır. En yüksek yüzey alanı değerleri BET analiziyle yapılan ölçümlerden elde edilmiştir. AC'nin yüzey alanı 119,49 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülürken MAC'nin yüzey alanı ise 48,987 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Elde edilen gözenek verilerinden AC ve MAC'nin büyük çoğunluğunun gözenek genişliğinin 2-50 nm arasında olduğu ve bu adsorbanların mezo gözenekli yapılar olduğu ortaya koyulmuştur. Adsorbanların sulu ortamdaki kararlılıklarını ve adsorbanların izoelektrik özelliklerini belirleyebilmek için zeta potansiyel analizleri yapılmıştır. AC'nin ve MAC 'nin izoelektrik noktası sırasıyla pH 4,10 ve pH 2,71 olarak bulunmuştur. Her iki adsorbanda bu izoelektrik noktalarının altındaki pH'larda pozitif, üstündeki pH'larda ise negatif yüzey yüküne sahiptirler. Üretilen MAC'nin manyetik özelliğinin tespiti için manyetik doygunluk analizi VSM ile yapılmıştır. Oda sıcaklığında değişen manyetik alan değerlerinde MAC'nin ölçülen manyetik doygunluk değeri 11,2 emu/g'dır. Ayrıca çizilen histerizis eğrisinden yapıda bulunan manyetitin süperparamanyetik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Süperparamanyetik özellik, Fe içerikli maddelerin tane büyüklüğüne bağlı olarak ortaya çıkan bir özellik olduğu bilinmektedir. 25 nm'den küçük tane boyutunda olan manyetiti süpermanyetik özellik göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan MAC'nin yapısındaki manyetitin 25 nm'den küçük olduğu anlaşılmaktadır.

Sorpsiyon deneylerinde AC ve MAC adsorban, MBG ise tekstil boyası olarak kullanılmıştır. Sorpsiyon deneylerinde, boya derişiminin, zamanın, ortam pH ve sıcaklığının sorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için 5,0-25,0 mg/L aralığında değişen boya derişimlerinde sorpsiyonun zamana karşı değişimi incelenmiştir. Adsorbanların en yüksek sorpsiyon kapasite değeri en yüksek boya derişimine sahip çözeltilerden elde edilmiştir. AC için sorpsiyon kapasitesi 2,22 mg/g iken MAC için bu değer 2,47 mg/g olarak bulunmuştur. AC'nin denge sorpsiyon değerine ulaşması boya derişimine bağlı olarak değişmektedir. Her iki adsorban içinde en düşük boya

derişimine sahip çözeltilerde denge sorpsiyon değerine yaklaşık 1500 dakikada ulaşılırken, yüksek boya derişime sahip çözeltilerde ise denge sorpsiyon değerine yaklaşık 6500 dakikada ulaşılmıştır. En yüksek boya giderim verimi % 98,2 ile MAC adsorbanının 25,0 mg/L çözeltilisinden elde edilmiştir. Sorpsiyon sonrası yapılan EDS yüzey analizinde her iki adsorbanın yüzeyinde N elementi tespit edilmiştir. Sorpsiyon işleminin kinetiğini tespit etmek için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece eşitlikleri kullanılmıştır. Elde edilen grafikler ve doğru denklemlerinden her iki adsorban için de sorpsiyon işleminin ikinci dereceden kinetikle yürüdüğü tespit edilmiştir. Ortam pH'sının sorpsiyon işlemine etkisini incelemek amacıyla 3,0-11,0 pH aralığında boya çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda pH 11,0 boya çözeltilisinde meydana gelen bozulmalar nedeniyle sadece pH 3,0; 5,0; 7,0 ve 9,0 çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki adsorbanda da en yüksek boya giderim değerleri pH'sı 7,0 olan çözeltiden elde edilmiştir. Yapılan zeta potansiyel ölçümlerinden bu pH değerlerinde adsorbanların yüzey yükünün negatif olduğu ve dolayısıyla katyonik özelliğe sahip boya moleküllerini daha fazla adsorpladığı anlaşılmaktadır. Sıcaklığın sorpsiyon işlemine etkisini anlamak için üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) boya sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen verilerden önce sıcaklığın 25°C'den 45°C'a çıkarılmasıyla boya sorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Elde edilen veriler sorpsiyon termodinamiğini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Verilerin işlenmesi sonucu 1/T değerlerine karşılık çizilen ln K grafiklerinden elde edilen denklemlerden  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplamaları yapılmıştır. Her iki adsorbanın verilerinden hesaplanan  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olduğu görülmüştür. Sonuçlar, adsorbanlara boyanın sorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekteşme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Her iki adsorban için hesaplanan  $\Delta H^\circ$  değerleri ise pozitif çıkmıştır. Bu durum ise sorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$  değerlerinin pozitif çıkması ise boyanın adsorplanması işleminin entropi değerini artıran bir olay olduğunu düşündürmektedir. Entropi değişiminin değerinin pozitif olması, adsorbanda bazı yapısal değişikliklerle çözelti-katı ara yüzeyinin rastgelelik derecesinin arttığını göstermektedir. Bu durum adsorbe edilen türlerin özgürlük oranlarının artmasına karşılık gelmektedir. Yapılan sorpsiyon izoterm değerlendirmesinde AC ve MAC'ye MBG boyasının sorpsiyon işleminin Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sorpsiyonun adsorbanın heterojen

bölgelerinde gerçekleştiğini ve sorpsiyonun çok tabakalı oluştuğunu açıklamaktadır.

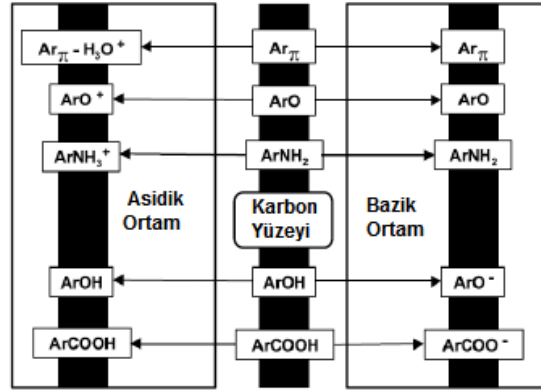
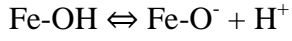
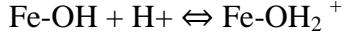
Elde edilen veriler sorpsiyon mekanizmasını açıklamak için oldukça faydalıdır. AC'nin yüzeyinde doymamış bağlar (-C=C) bulunmaktadır (Şekil 5.1). Oksidasyon işlemi sonrasında yüzeyde karbon oksijen yüzey gruplarından iki tür yüzey oksijen grubu oluşur. Bunlardan biri asidik diğeri ise asidik olmayandır. Asidik yüzey oksijen grupları polar karakterdedir ve karboksiller ve laktonlar olarak kabul edilirler, asidik olmayan gruplar ise kinonlar olarak tanımlanır (Bansal and Goyal 2005, Ridder 2012).



Şekil 5.1 AC'nin yüzeyine ait fonksiyonel gruplar (Brennan *et al.* 2001).

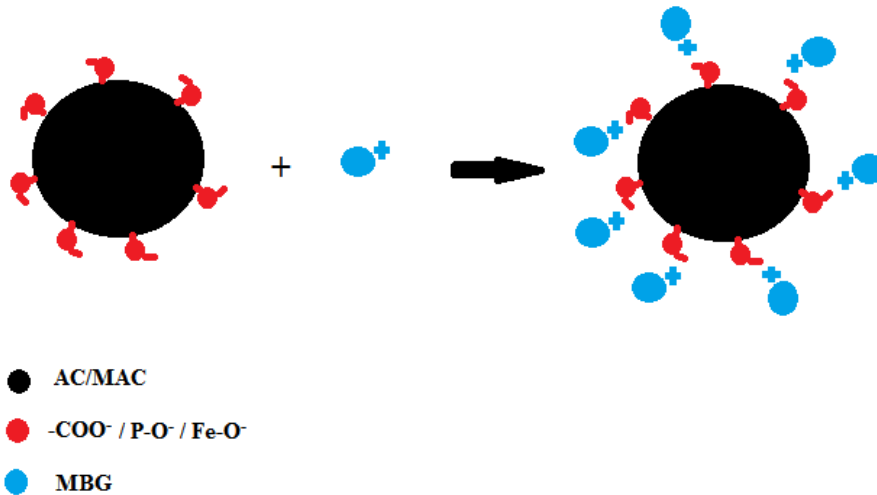
Okside olmuş AC su içine bırakıldığında asidik yüzey grupları iyonlaşır (-COO<sup>-</sup>) ve H<sup>+</sup> iyonu üretir. H<sup>+</sup> iyonu direk sulu faza geçer, karbon yüzey grubunu negatif yüklü bırakır (Ridder 2012) (Şekil 5.2). Bunun yanında fosforik asitten gelen fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) grubu yüzey negatifliğine katkı sağlamaktadır. AC yüzeyindeki bu negatif yüklü uçlara tutunmak için ortamda bulunan H<sup>+</sup> ve pozitif gruplu MBG arasında yarış başlar. AC'nin yüzeyinde ne kadar çok negatif yüklü uç bulunursa yüzeye o kadar fazla pozitif yüklü grubun dolayısıyla boyanın tutunması mümkün olur. MAC'de ise durum biraz farklıdır. MAC'nin yüzeyinde iyonlaşmış karboksilik asit gruplarının ve fosfat gruplarının yanında manyetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ait Fe-O grupları yer almaktadır. Manyetit amfoterik özelliğe sahip bir katıdır. Yüzeyindeki Fe-OH grupları proton aldığı zaman yüzeyi pozitif, proton verdiğinde negatif yüke sahip olur (Tombácz *et al.* 2006). Yapılan zeta potansiyel ölçümlerinden AC ve MAC'nin izoelektrik noktasının sırasıyla pH 4,10 ve 2,71 olduğu

tespit edilmiştir. Bu pH değerinden büyük pH'larda adsorbanların yüzeyinin negatif yüklü olduğu bilinmektedir.



Şekil 5.2 Ortam pH'ına göre aktif karbon yüzeyinde var olan aktif gruplar (Moreno-Castilla et al. 1995).

Eldeki bilgiler değerlendirilip, adsorbanların en iyi sorpsiyon kapasite değerinin pH 7,0'de elde edildiği düşünüldüğünde, her iki adsorban için sorpsiyon mekanizması\* kabaca aşağıdaki şekilde önerilebilir (Şekil 5.3).



\*Yüzeydeki mekanizma gözeneklerde de benzer şekilde gerçekleşebilir.

Şekil 5. 3 Önerilen sorpsiyon mekanizması.

Yapılan çalışmaların sonucunda MAC'nin adsorban olarak kullanımının sorpsiyon kapasitesi açısından AC'ye oranla daha avantajlı olduğu görülmüştür. Manyetik ayırma özellikle son zamanlarda atık su arıtma tesislerinde sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. AC'ye manyetik özellik kazandırılması, MAC'nin atık su arıtma havuzlarında rahatlıkla kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Sorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla adsorban, ortamdan rahatlıkla uzaklaştırılabildiği için ekstra adsorpsiyon havuzları ya da kolonlarının kullanımının zorunluluğu ortadan kaldırılmaktadır. Bu nedenle elde edilen MAC, var olan atık su arıtma tesislerinde adsorban madde olarak kullanılabilme kolaylığı sağlamaktadır. MAC'nin özellikle katyonik boya kullanan tekstil atık su ünitelerinde kullanımı önerilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A. and Do D.D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, **34** (4): 471–479.
- Akar, M. (2016). Tekstilde Atık Su Arıtma Yöntemleri. *Denge Akademi Dergisi*, Sayı 1, Tekirdağ.
- Akikol, İ. (2005). Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aljeboree, A.M., Alshirifi A.N., Alkaim A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: 3381-3393.
- Arruebo, M, Fernández-Pacheco, R, Ibarra, Santamaría, J. (2007). Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today*, **2**(3): 22–32.
- Arslanoğlu Işık, H. (2012). Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aşkın, A. (1994). Mezogözenekli Katılarda Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bagha, A.R.T., Nikkar, H., Mahmoodi, N.M., Markazi, M., Menger, F.M. (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Desalination* **266**: 274–280.
- Bandosz, T.J. (1999). Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon*, **37**: 483-491
- Bansal, R. C and Goyal, M (2005). *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis, London.
- Berry, C.C., Wells, S., Charles, S. and Curtis, A.S.G. (2003a). Dextran and albumin derivatised iron oxide nanoparticles: influence on fibroblasts in vitro. *Biomaterials*, **24**: 4551-4557.

- Berry, C.C. and Curtis, A.S.G. (2003b). Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**: 198-206.
- Brennan J.K., Bandosz T.J., Thomson K.T., Gubbins K.E. (2001). Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **187-188**:539-68.
- Broomberg, J., Gelinas, S., Finch, J.A., Xu, Z., (1999), Review of Magnetic Carrier Technologies for Metal Ion Removal, *Magnetic and Electrical Separation*, **9**: 169-188.
- Castro, C.S., Guerreiro, M.C., Gonçalves, M., Oliveria, L.C.A., Anastacio, A.S. (2009). Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 609-614.
- Dertli, H. (2004). Farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbon özelliklerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., Özmetin, C. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **124**: 89–101.
- Ekmekyapar, Z. (2009). Doğal ve İşleme Tabii Tutulmuş Adsorbentler ile Atık sulardan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*; Methuen: London, p 39.
- Gergova, K., Eser, S. (1996). Effects Of Activation Method The Pore Structure Of Activated Carbons From Apricot Stone. *Carbon*, **34**: 879-888.
- Gonçalves, M., Guerreiro, M.C., Oliveira L.C.A., Castro, C.S. (2013). A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, **127**: 206-211
- Gündüzoğlu, G. (2008). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Eskişehir.

- Güneş, S. (2016). Portakal (*Citrus sinensis L.*) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gupta, A.K. and Curtis, A.S.G. (2004a). Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: interaction studies with human fibroblasts in culture. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **15**: 493-496
- Gupta, A.K. and Wells, S. (2004b). Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterisation and cytotoxicity studies. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, **3**: 66-73
- Gupta, V. K. and Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, **90**: 2313–2342.
- Gür, N. (1994). Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- Hassan, E.E. and Gallo, J.M. (1993). Targeting anticancer drugs to the brain. I: enhanced brain delivery of oxantrazole following administration in magnetic cationic microspheres. *Journal of Drug Targeting*, **1**: 7-14.
- Hendawy, A.N. (2003). Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon*, **41**: 713-722.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**: 451–465.
- İmamoğlu, M. (1996). Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kayacan, S. (2007). Kömür ve Koklarda Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kayranlı, B. (2011). Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical*



*Engineering Journal*, **173**: 782– 791.

- Klass, D.L. (1998). Biomass For Renewable Energy, Fuels And Chemicals, Academic Prec, California-USA.
- Kumara, K.V., Kumaran, A. (2005). Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal* **27**: 83–93.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, **241**: 1–39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. American Chemical Society*, **40 (9)**: 1361-1403.
- Lillo-Rodenas, M.A. (2002). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an Insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, **41**: 267-275.
- Lillo-Rodenas, M.A., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. (2007). Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **80**: 166–174.
- Liu X, Kaminski MD, Guan Y, Chen H, Liu H, Rosengart AJ. (2006). Preparation and characterization of biodegradable magnetic carriers by single emulsion-solvent evaporation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **306**:248–253.
- Lussier, M. G., Shull, J. C. and Miller, D. J. (1994). Activated Carbon from Cherry Stones, *Carbon*, **32**: 1493-1498
- Madrakian, T., Afkhami, A., Zolfigol, M.A., Ahmadi, M., Koukabi, N. (2012). Application of Modified Silica Coated Magnetite Nanoparticles for Removal of Iodine from Water Samples, *Nano-Micro Letters*, **4**: 57-63.
- Marsh, H., Yan, D., O’Grady and Wennerberg, A. (1984). Formation Of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide, *Carbon*, **22**: 603.
- Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Lopez-Ramon MV, Carrasco-Marin F. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*, **33**:845-51.

- Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y. (1975). Apparatus for supplying fuel to a dual-catalyst exhaust, U.S. Patent 3, 909, 449.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.A., Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, **40**: 2177-2183.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* **280**: 44–54.
- Park, H., Koduru, J.R., Choo, K., Lee, B. (2015). Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials*. **286**: 315-324.
- Patrick, P.W. (1995). Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- Prauchner, M. J., Rodríguez-Reinoso, F. (2012). Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*, **152**: 163–171.
- Ridder D.J. (2012). Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites, Water Management Academic Press, Netherlands.
- Ruthven, D.M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, *John Wiley and Sons*, New York.
- Sabio, M. M., Reinoso, F. R. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241**: 15–25.
- Samsunlu, A. (2006). Atıksuların arıtılması. Birsen Kitabevi, 2.Baskı, Ankara
- Sarıkaya, Y. (1993). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 2. baskı, Ankara.
- Sharma, S.K. (2015). Green Chemistry for dyes removal from waste water, Research trends and applications, *John Wiley & Sons*, Canada, p 433.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology*, **99**: 6017–6027.

- Şeker, A. F. (2007). Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Tan, K.A., Morad, N., Teng, T.T., Norli, I., Panneerselvam, P. (2012). Removal of Cationic Dye by Magnetic Nanoparticle ( $Fe_3O_4$ ) Impregnated onto Activated Maize Cob Powder and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption, *APCBEE Procedia*, **1**: 83–89.
- Tantekin, T. (2006). Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Tanyıldızı, M. Ş. (1999). Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Tekir, O. (2006). Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Toles, C.A., Rimmer, S., Hower, J.C. (1996). Production of activated carbons from a washingtonlignite using phosphoric acid activation. *Carbon*, **34**: 1419-1426.
- Tombácz E., Majzik A., Horvát Z.S., Illés E. (2006). Magnetite in aqueous medium coating its surface and surface coated with it. *Romanian Reports in Physics*, **58**:281–286.
- Tran, H.N., You, S.J., Bandegharaei, A. H., Chao, H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, **120**: 88-116.
- Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T. And Soleimani, M. (2006). Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chem. Eng. Technol.*, **10**: 1247-1251.
- Yılmaz, N. (2007). Doğal Kil Minarali Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X., Gao, N.Y. (2011). A method preparing ferric

activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water.  
*Journal of Hazardous Materials*, **148**: 671-678.

Weber, W.J., Smith, E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, **21**: 1040-1050

### **İnternet Kaynakları**

- 1) <http://www.su.gen.tr/atik-sularin-aritilmasi.html>, 21.04.2017
- 2) <http://www.keremcevre.com/atiksu-fiziksel-aritma.html> 21.04.2017



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tolga YEŞİLÇAYIR  
Doğum Yeri ve Tarihi : AFYON 24/03/1992  
Yabancı Dili : İNGİLİZCE  
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 538 961 51 41 / [yesilcayir.tolga@gmail.com](mailto:yesilcayir.tolga@gmail.com)

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Cumhuriyet lisesi 2007-2011

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2011-2015  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Lisans : Anadolu Üniversitesi 2013-Devam ediyor  
Açıköğretim Fakültesi  
İşletme Bölümü

Formasyon : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2016-2017  
Pedagojik Formasyon  
Kimya/Kimya Teknolojisi  
Pedagojik Formasyon

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2015-2017  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği ABD

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

➤ Adaçal Endüstriyel Mineral A.Ş. Kimya Mühendisi 2017-Devam ediyor

- Afyon Süleyman Demirel Fen Lisesi Stajyer Öğretmen 2017
- Nanopan Ahşap A.Ş. Kalite Kontrol Mühendisi 2016-2017
- Young Guru Academy (YGA) Gönüllülük 2014-2015
- Oruçoğlu Yağ Fab. San. ve Tic. A.Ş. Stajyer Mühendis 2014
- Afyon Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Stajyer Mühendis 2013