

**ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBON / DEMİR VE ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
UYGULAMASI**

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EDA ÇİV

ARALIK 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKTİF KARBON / DEMİR VE ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE
UYGULAMASI

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda ÇİV

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK

ZONGULDAK

Aralık 2019

KABUL:

Eda ÇİV tarafından hazırlanan “Aktif Karbon / Demir ve Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Uygulaması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 26/12/2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Devrek Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimya İşleme Teknolojisi Bölümü

Üye : Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2019

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Eda ÇİV

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKTİF KARBON / DEMİR VE ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE UYGULAMASI

Eda ÇİV

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK

Aralık 2019, 75 sayfa

Bu tez çalışmasında atık kauçuktan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretilmiştir. Daha sonra tek basamakta termal yöntem ile manyetik aktif karbon-çinko oksit (MAKZnO) nanokompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen 5 farklı özellikteki nanokompozitlerin karakterizasyonu BET, SEM ve XRD ile yapılmıştır. Son olarak, MAKZnO nanokompozitlerinin malahit yeşili (MY) boyar maddesinin karanlık, görünür ve UV ışığı altındaki sulu çözeltiden uzaklaştırılması incelenmiştir. Ayrıca laboratuvar ortamında kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

DeneySEL sonuçlara göre; MAKZnO 5 kompoziti, MY'nin 1 saatlik karanlık (% 79.17), görünür (% 91.85) ve UV (% 91.02) altında en yüksek giderime sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalarda beş nanokompozitinde birinci dereceden hız sabitine uyduğu bulunmuştur. Denge çalışmalarında ise MAKZnO nanokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanarak belirlenmiştir. Langmuir -

ÖZET (devam ediyor)

modeline uygulanarak hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 502.5 mg/g ile MAKZnO 3'de bulunmuştur. Sonuç olarak, MAKZnO nanokompozitleri görünür, UV ışığı ve karanlık ortamda dengeye geliş zamanları incelendiğinde hem fiziksel adsorpsiyonun hem de fotokatalitik olayın olduğu bir sinerjik etki oluşturduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık Kauçuk, Aktif Karbon, Nanokompozit, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ Boya giderimi.



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND APPLICATION OF ACTIVE CARBON / IRON AND ZINC OXIDE NANOCOMPOSITE

Eda ÇİV

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology Engineering**

Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Atakan TOPRAK

December 2019, 75 pages

In this thesis, activated carbon was produced from waste rubber by chemical activation. Then, magnetic active carbon-zinc oxide (MAKZnO) nanocomposites were obtained by single step thermal method. Characterization of the obtained 5 different nanocomposites was performed with BET, SEM and XRD. Finally, the removal of the malachite green (MY) dyestuff of MAKZnO nanocomposites from the dark, visible and UV light aqueous solution was investigated. In addition, kinetic studies were performed in the laboratory.

According to experimental results; The MAKZnO 5 composite has been found to have the highest removal under 1 hour dark (79.17%), visible (91.85%) and UV (91.02%). In the kinetic studies, it was found that it complies with the first order rate constant in five nanocomposites. In the balance studies, adsorption capacities of MAKZnO nanocomposites were determined by applying to Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorption capacity calculated by applying Langmuir model was found to be MAKZnO 3 with 502.5

ABSTRACT (continued)

mg/g. As a result, when MAKZnO nanocomposites were visible, UV light and equilibrium times in dark environment were examined, it was determined that it had a synergistic effect with both physical adsorption and photocatalytic event.

Keywords: Waste Rubber, Activated Carbon, Nanocomposite, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ Dye removal.



TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca desteğini bir an olsun eksik etmeyen, bilgi birikimini ve akademik tecrübesini benimle paylaşan, kendimi geliştirmeme yardımcı olan, hoşgörüsünü, sabrını, en önemlisi desteğini eksik etmeyen çok kıymetli hocam ve danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımını ve bilgi birikimini esirgemeyen, yol gösteren değerli hocalarım Arş. Grv. Dr. Kadriye BOZGEYİK ve Arş. Grv Leyla GÜNDOĞDU'ya, özellikle manevi desteklerinden dolayı Dr. Elvan SULU'ya teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince her türlü laboratuvar imkânını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans döneminde bana yardımcı olan Elif ÇETİNKAYA, Kübra SEKİN, Gül Nevruz SEZGİN, Nilüfer DAĞKIRAN ve Arife KAÇIRAN'a çalışma süresince birlikte güzel vakit geçirdiğimiz laboratuvar arkadaşlarım Uzm. Melike EREN ve Roza Hazal KOÇ'a teşekkür ederim.

Son olarak beni her koşulda destekleyen, her zaman yanımda olan ve olacak olan, herşeyden değerli, çok sevdiğim annem Bahriye ÇİV, babam İhsan ÇİV, kardeşlerim Seda ve Sema ÇİV'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmaya maddi kaynak sağlayan B.E.Ü Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkür ederim. (Aktif Karbon / Demir ve Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Uygulaması, 2018-52349806-01'nolu BEUN araştırma Fonu Projesi).



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 AKTİF KARBON DEMİR – ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİTLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.1 AKTİF KARBON.....	5
2.1.1 Aktif Karbon Üretimi.....	6
2.1.1.1 Fiziksel Aktivasyon.....	7
2.1.1.2 Kimyasal Aktivasyon	8
2.2 ÇİNKO OKSİT (ZnO) GENEL ÖZELLİKLERİ.....	10
2.2.1 Kristal Yapısı	10
2.2.2 Fiziksel Özellikleri.....	11
2.3 MANYETİK METAL OKSİTLER.....	11
2.3.1 Manyetik Demir Oksit	12
BÖLÜM 3 ADSORPSİYON	15
3.1 FOTOKATALİTİK ADSORPSİYON	16

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2 ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	17
3.3 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	18
3.3.1 Langmuir İzoterm Modeli.....	18
3.3.2 Freundlich İzoterm Modeli.....	19
3.4 ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	20
BÖLÜM 4 BOYAR MADDELER.....	23
4.1 BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI.....	24
4.1.1 Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler.....	24
4.1.1.1 Suda Çözünebilen Boyar Maddeler.....	24
4.1.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler.....	25
4.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	25
4.1.2.1 Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler.....	26
4.1.2.2 Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler.....	27
4.1.2.3 Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler.....	28
BÖLÜM 5 MATERYAL VE METOD.....	29
5.1 MATERYALLER.....	29
5.1.1 Çözücü ve Kimyasallar.....	29
5.1.2 Deneysel Cihaz Araç ve Gereçler.....	29
5.2 DENEYSEL KISIM.....	33
5.2.1 Aktif Karbon Sentezi.....	33
5.2.2 Manyetik Aktif Karbon ZnO Nanokompozitinin Üretimi (MAKZnO).....	35
5.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	36
5.2.4 Fotokatalitik Uygulaması.....	36
BÖLÜM 6 SONUÇLARIN TARTIŞILMASI.....	37
6.1 N ₂ ADSORPSİYON-DESORPSİYON İZOTERMİ.....	37

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.2 SEM (TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU) ANALİZİ	39
6.3 XRD ANALİZLERİ	41
6.4 ADSORPSİYON DENGESİ	46
6.5 ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	52
6.6 MAKZ _n O NANOKOMPOZİTLERİNİN GÖRÜNÜR, UV VE KARANLIK ORTAMINDAKİ AKTİVİTELERİN İNCELENMESİ	55
 BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	 65
 KAYNAKLAR.....	 67
 ÖZGEÇMİŞ	 75



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Aktif karbonun genel üretim şeması	6
Şekil 2.2 Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	7
Şekil 2.3 Kimyasal aktivasyon akım şeması.....	9
Şekil 2.4 ZnO kristal yapıları Kübik rocksalt (a), Kübik zincblend (b) ve Hegzagonal Würtzite(c)	10
Şekil 2.5 Demir oksitlere ait kristal yapılar gösterilmiştir.....	13
Şekil 3.1 UV oksidasyonu reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 4.1 Malahit yeşili bazik boyar maddesinin özellikleri.....	26
Şekil 4.2 Metilen mavisi bazik boyar maddesinin özellikleri.....	26
Şekil 4.3 Bazik kırmızı 9 boyar maddesinin özellikleri.....	27
Şekil 4.4 Asidik turuncu 72 boyar maddesinin özellikleri.....	27
Şekil 4.5 Asidik kırmızı 52 boyar maddesinin özellikleri.....	28
Şekil 4.6 Asidik yeşil 20 boyar maddesinin özellikleri.....	28
Şekil 5.1 a) Deneylerde kullanılan saf su cihazı, b) Hassas terazi	30
Şekil 5.2 a) Deneylerde kullanılan sonikasyon cihazı b) Sıcaklık ve zaman ayarlı manyetik karıştırıcı.....	30
Şekil 5.3 Deneylerde kullanılan kül fırın.....	31
Şekil 5.4 Deneylerde kullanılan etüv cihazı.....	31
Şekil 5.5 a) UV-Vis spektrofotometre cihazı, b) Kuvars küvet.....	31
Şekil 5.6 Fotokataliz çalışmalarının gerçekleştiği a) UV-A lambası, b) Halojen lamba.....	32
Şekil 5.7 Atık kauçuktan karbonizasyon üretim şeması.....	33
Şekil 5.8 KK'un H ₂ O ₂ ile reflux şeması.....	34
Şekil 5.9 KOH ile AK üretim şeması.....	34
Şekil 5.10 MAKZnO nanokompozit üretim şeması.....	36
Şekil 6.1 AK'un 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	38
Şekil 6.2 MAKZnO1-5 adsorbentlerinin 77 K'deki N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	38
Şekil 6.3 Adsorbentlerin gözenek dağılımları.....	39
Şekil 6.4 MAKZnO 1 SEM görüntüsü.....	40
Şekil 6.5 MAKZnO 2 SEM görüntüsü.....	40
Şekil 6.6 MAKZnO 3 SEM görüntüsü.....	40
Şekil 6.7 MAKZnO 4 SEM görüntüsü.....	41
Şekil 6.8 MAKZnO 5 SEM görüntüsü.....	41
Şekil 6.9 MAKZnO 1 XRD analizi.....	42
Şekil 6.10 MAKZnO 2 XRD analizi.....	43
Şekil 6.11 MAKZnO 3 XRD analizi.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.12 MAKZnO 4 XRD analizi.....	45
Şekil 6.13 MAKZnO 5 XRD analizi.....	46
Şekil 6.14 MAKZnO 1 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L)	47
Şekil 6.15 MAKZnO 1 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).....	47
Şekil 6.16 MAKZnO 2 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).	48
Şekil 6.17 MAKZnO 2 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).....	48
Şekil 6.18 MAKZnO 3 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).	49
Şekil 6.19 MAKZnO 3 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).....	49
Şekil 6.20 MAKZnO 4 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).	50
Şekil 6.21 MAKZnO 4 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).....	50
Şekil 6.22 MAKZnO 5 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).	51
Şekil 6.23 MAKZnO 5 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C ₀ :20 mg/L).....	51
Şekil 6.24 Birinci derece kinetik eğrileri (m _{ads} : 0.12 g/L).	52
Şekil 6.25 İkinci derece kinetik eğrileri (m _{ads} : 0.12 g/L).	53
Şekil 6.26 MAKZnO 1 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	55
Şekil 6.27 MAKZnO 1 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	56
Şekil 6.28 MAKZnO 1 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.....	56
Şekil 6.29 MAKZnO 2 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	57
Şekil 6.30 MAKZnO 2 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	58
Şekil 6.31 MAKZnO 2 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.....	58
Şekil 6.32 MAKZnO 3 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis spektrofotometresi.	59
Şekil 6.33 MAKZnO 3 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	60
Şekil 6.34 MAKZnO 3 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.....	60
Şekil 6.35 MAKZnO 4 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	61
Şekil 6.36 MAKZnO 4 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	62
Şekil 6.37 MAKZnO 4 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.....	62
Şekil 6.38 MAKZnO 5 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	63
Şekil 6.39 MAKZnO 5 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.....	64
Şekil 6.40 MAKZnO 5 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 ZnO'nun genel özellikleri.	11
Çizelge 2.2 Demir oksitlerin fiziksel ve manyetik özellikleri.....	12
Çizelge 4.1 Boyar maddelerde bulunan yaygın kromofor grupları.....	23
Çizelge 4.2 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.	25
Çizelge 5.1 MAKZnO sentezinde kullanılan kimyasallar.	35
Çizelge 6.1 Adsorbenlerin BET yüzey alanları.....	39
Çizelge 6.2 Langmuir ve Freundlich model parametreleri.	52
Çizelge 6.3 Birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m_{ads} : 0.12 g/L).....	53
Çizelge 6.4 MAKZnO'ların görünür lambası altında MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi..	54
Çizelge 6.5 MAKZnO'ların UV lambası altında MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi.....	54
Çizelge 6.6 MAKZnO'ların karanlık ortamda MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi.....	54



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

q_e	: Dengede birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g).
C_e	: Dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L).
Q_0	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir model sabiti olan (mg/g).
b	: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden bir parametredir.
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti.
$1/n$: Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden bir parametredir.
q	: Herhangi bir andaki adsorplanan madde miktarı (mg/g).
k_1	: Lagergren-birinci derece kinetik modelinin hız sabiti (1/dak).
k_2	: İkinci derece kinetik modeline ait hız sabiti (g/mg dak).
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu (mg/g^{-1}).
C_e	: Bitiş konsantrasyonu (mg/g^{-1}).

KISALTMALAR

AK	: Aktif Karbon
dak	: Dakika
HMTA	: Hekzametilentetraamin
KK	: Karbonize Kauçuk
M	: Manyetik
MAKZnO	: Manyetik AK ZnO Nanokompozit
MY	: Malahit Yeşili
nm	: Nanometre
sa	: Saat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ray Difraksiyonu



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde dünya nüfusunun büyük çoğunluğu, su kaynaklarının azalması nedeniyle çok ciddi sorunlar yaşamaktadır. Dünya sağlık örgütü (WHO) 2025 yılına kadar su kaynaklarının ciddi oranda azalacağını ve tatlı su kaynaklarında tarım ve içme suyu temininde güçlüklerin ortaya çıkacağını belirtmektedir (Vörösmarty et al. 2000). Bu sebeple atık suların tarımsal, endüstriyel ve ilaç atıklarından arındırılması, her geçen gün araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Atık suların geri dönüşümünde boyar maddelerin giderimi önemli bir yer tutmaktadır. Günümüzde boyar maddeler sanayinin çok çeşitli alanlarından sağlık endüstrisine kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Boyar maddelerin kullanımı sonucu olarak da geride kalan atıkları doğa ve canlı hayatı için büyük sorun oluşturmaktadır. Boyaların kanserojen etkisi yanında sulu ortamda artan azo boyar maddeler güneş ışığının deniz tabanına erişimini engelleyerek suda yaşayan bitki ve canlı dengesini olumsuz yönde etkilemektedir (Erdoğan 2017). Sulu ortamlardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında; koagülatif fosforilasyon (Huang et al. 2014), fotokatalitik bozunma (Liu et al. 2015, Sahel et al. 2014), membran filtrasyonu (Aluigi et al. 2014), mikrobiyolojik bozunma (Solís et al. 2012), elektrokimyasal oksidasyon (Vörösmarty et al. 2000) ve adsorpsiyon (Solís et al. 2012) gibi metotlar kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemler arasında adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma, boyar maddelerin uzaklaştırılmasında en çok uygulanan yöntemlerin başından gelmektedir. Fotokataliz yönteminin mantığı doğanın kendi kendini onarması ve temizlemesi mantığına dayanmaktadır. Ortamda ışığın varlığında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının oluşmasını sağlayan yarı iletkenler fotokatalizör olarak bilinmektedir. Fotokatalizörler; UV ve görünür ışık kaynağının etkisi ile madde yüzeyinde yükseltgen bir ortam meydana getirerek, alıcı ortamda bulunan organik, zararlı bileşiklerin parçalanmasını sağlamaktadır (Sarıbel 2017).

Fotokatalitik yöntemin yanında adsorpsiyon yönteminin de ilgi çekici olmasının nedenleri arasında adsorbentlerin üretiminin kolay, maliyetinin düşük ve geleneksel yöntemler ile

üretilebilir olması büyük rol oynamaktadır. Üretilen bu adsorbentlerin başında, biyolojik ve endüstriyel atıklardan üretilen aktif karbonlar (Demir and Yalçın 2014) ve polimerik malzemeler (Yener et al. 2006) gelmektedir.

Nanokompozit malzemeler, geniş yüzey alanı, yüksek kararlılık ve düşük maliyet gibi ihtiyaçlara en uygun alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır. Nanokompozit malzemeler tasarım benzersizliğine sahip olma anlayışından yola çıkarak geleneksel kompozitlerin sahip olmadığı özel kombinasyonlara sahiptirler (Camargo et al. 2009). Nanomalzemeler farklı şekillerde, boyutlarda ve kompozisyonlarda kendini göstermektedir. Nanokompozitlerin içerisinde yer alan ve kapsamlı olarak incelenen diğer karbon bileşikleri, karbon nanokompozitlerdir. Karbon nanokompozitler son yılların en çok ilgi gören konularındandır. Yüksek özgül yüzey alanı, düşük yoğunluk, üniform gözenek ebadı gibi özellikleri dikkate alınarak mekanik ve termal yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir (Gorria et al. 2006, Jin et al. 2007, Krolow et al. 2013).

Karbon nanokompozitlere yapılarında çinko oksit (ZnO) ve manyetik demir oksit (Fe_3O_4) barındırarak farklı özellikleri kazandırılmaktadır. Yapısında çinko oksit (ZnO) bulunduran karbon nanokompozitler fotovoltaik malzemeler olarak isimlendirilmektedir. Bu malzemeler güçlü adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek e^- hareketliliğine sahip malzemelerdir. Bunun yanında karbon nanokompozitlere manyetik (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) gibi özellikler kazandırılarak, santrifüjleme ve filtrasyon gibi ayırma gereksinimlerinden de kâr edilebilmektedir. Çünkü kirleticilerin sudaki derişimini azaltmak için adsorbentler mikro-nano boyutlarında sisteme dahil edilmektedir. Ancak bu tozlar filtrelerin tıkanmasına, proste aksamalara veya malzeme kaybına neden olmaktadır. Manyetik bir ayırma yöntemi kullanılarak bu olumsuzluklar büyük ölçüde ortadan kaldırılmaktadır (Do et al. 2011, Fuertes and Tartaj 2006, Luo and Zhang 2009, Wang et al. 2008, Zhang et al. 2007).

Bu bilgilerden yararlanılarak çalışmamızda yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip manyetik aktif karbon (AK) ve ZnO ile üçlü karbon nanokompozitleri üretildi ve sulu çözeltide uygulamaları yapılmıştır. Bu çalışma için, Zonguldak'ın Devrek ilçesinde bulunan CİLAS KAUCUK LTD.ŞTİ. fabrikasından titreşimleri önlemek için üretilen kauçukların atıkları temin edilmiştir. Atık kauçuktan üretilen adsorbentlerin üretimi kısaca aşağıdaki gibidir;

1. Atık kauçuğun toz haline getirilmesi,
2. Atık kauçuğun 800°C' de karbonizasyonu,
3. Karbonize karbonun % 7'lik H₂O₂ ile yıkanması,
4. KOH ile kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde edilmesi,
5. Tek basamakta termal yöntem ile manyetik MAKZnO üçlü nanokompozitlerin elde edilmesi,
6. Üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için, SEM-EDAX, XRD ve N₂ adsorpsiyonu yapılması,
7. UV ve görünür ışık altında boyar madde (Malahit Yeşili) gideriminin karşılaştırmalı olarak yapılması,
8. Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri kullanılarak adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon kinetik hesaplamalarının gerçekleştirilmesi, olarak sıralanabilir.



BÖLÜM 2

AKTİF KARBON DEMİR – ÇİNKO OKSİT NANOKOMPOZİTLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 AKTİF KARBON

Aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle endüstride sıvı veya gazların saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılan karbonlu malzemelerdir. Aktif karbon gözenekleri vasıtasıyla çözeltideki iyon ve molekülleri iç yüzeylerine doğru ilerleyerek maddeleri gözeneklerine hapseder. Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan renk, koku, tat ve organik kirliliklerin giderilmesi işlemidir. Aktif karbon için ilk olarak, 1785'te Lowitz'ın, odun kömürünün birçok sıvının rengini giderme özelliği olduğunu keşfetmesi ile başlamıştır. Endüstriyel anlamda ise ilk çalışma 1811 yılında İngiltere'de kemik külü ile şeker çözeltilisinin ağartma işlemi sırasında gerçekleştirilmiştir. Diğer adsorbentlerin aksine, aktif karbon yüzeyi, inorganik safsızlıklar ve yüzey oksit gruplarının bir sonucu olarak polar olmayan veya hafif polar özelliğe sahiptir ve bu özelliğiyle molekülleri diğer adsorbentlerden daha iyi adsoplar. Aynı zamanda adsorpsiyon ısısı veya bağ dayanıklılığı diğer adsorbentlere göre daha azdır. Adsorpsiyon temelinin Van der Waals kuvvetlerine dayanması, yenilenme için gerekli olan enerjinin diğer adsorbentlere oranla daha düşük olmasını sağlamaktadır (Yang 2003):

Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (IUPAC) adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır (Öneriler I. 1994, J. Rouquérol et al. 1985);

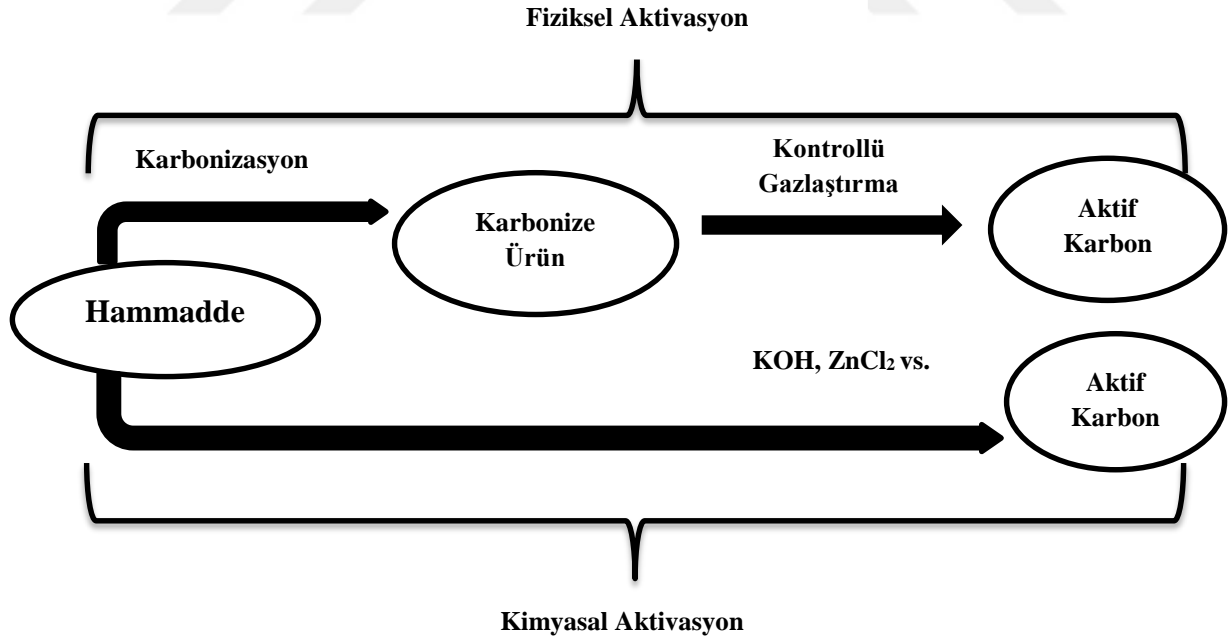
1. Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
2. Mezo gözenekler (2 nm $< r < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sisteminde mikro gözenek yapısıdır. Mikro gözenek yapısı madde bünyesinde aktifleştirilmiş yüzeyin çok büyük bir

kısmını kapsamaktadır (~% 95). Yapıda bulunan makro gözenek yapısının adsorpsiyon üzerinde nisbeten önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak mikro gözenek yönündeki difüzyonu hızlandıran bir itici kuvvet olarak sisteme dahil olmaktadır. Yapıda bulunan makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesinde ve mezo gözenek yapısının iç bölgelere doğru taşınmasında görev alırken, mikro gözenek yapıları ise adsorpsiyon olayı için kullanılmaktadır.

2.1.1 Aktif Karbon Üretimi

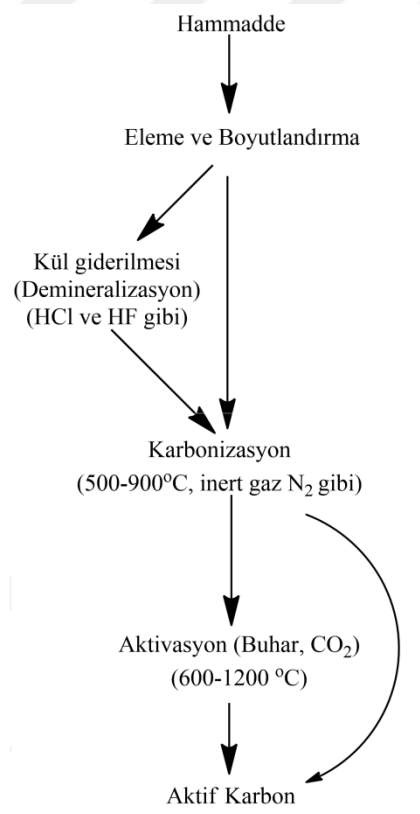
Aktif karbon karbonlu yapıya sahip biyokütlelerin inert (N_2 , Ar, He gibi) ortamda karbonizasyonu ve karbonize karbon yapısındaki ürünün aktivasyonu olarak iki basamaktan meydana gelmektedir. Aktif karbon temelde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntemle üretilir Şekil 2.1’de bu üretim şeması genel olarak verilmiştir. Karbonlu malzemeler, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon basamağından önce çeşitli işlemlere de tabi tutulmaktadır. Bu sayede tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere dönüştürülebilirler (Yoon et al. 2002).



Şekil 2.1 Aktif karbonun genel üretim şeması. (Marsh et al.’dan 1997 değiştirilerek (Yoon et al. 2002).

2.1.1.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonize olan hammaddenin su buharı ve CO₂ ile yüksek sıcaklıklarda (600-1200°C) aktivasyonunu kapsamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda fiziksel aktivasyonda maddeler arasında en çok tercih edileni su buhar ve CO₂'dir (Yang 2003). CO₂ ve H₂O ile yapılan aktivasyonlar karşılaştırıldığında; CO₂ ile gerçekleştirilen aktivasyonlar daha az enerjili reaksiyonlardır. Bu sebeple reaksiyonun tam olarak gerçekleşebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. CO₂ ile yapılan aktivasyonda yüzeyde oksidasyon artmakta, bu nedenle yüzeydeki gözenek yapısı daha da genişlemektedir. CO₂ molekülü büyük olduğundan karbonlu malzemeye çok iyi nüfuz edemediğinden mikro gözenek oluşumu tam olarak gerçekleştirilemez (Bansal et al. 1988, Kestioğlu 1990). Şekil 2.2'deki fiziksel aktivasyonun oluşum şeması aşağıdaki gibidir (Toprak and Kopac 2017).



Şekil 2.2 Fiziksel aktivasyon akım şeması.

CO₂ ve su buharı ile gerçekleşen aktivasyon endotermik bir reaksiyondur ve stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Smíšek and Černý 1970).



CO₂ için iki farklı mekanizma verilmektedir (Smíšek and Černý 1970):

I. Mekanizma



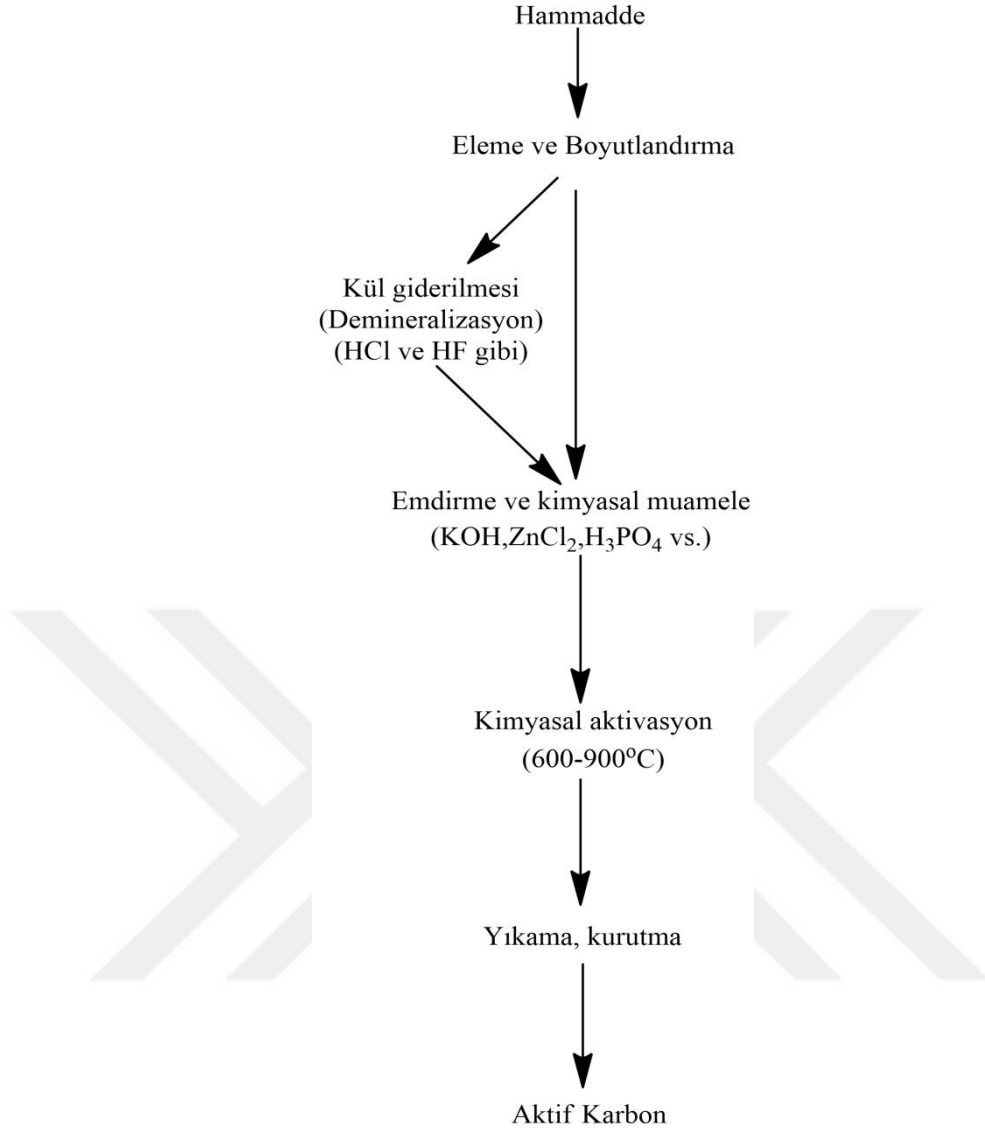
II. Mekanizma



İki mekanizma verilmesinin temel nedeni, (2.7) nolu denklemde CO'in olumsuz etkisinin belirtilmek istenmesidir. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını artırmaktadır. Prensip, reaksiyon hızı serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır (Smíšek and Černý 1970).

2.1.1.2 Kimyasal Aktivasyon

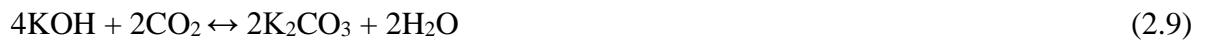
Kimyasal aktivasyon, hammadde ile aktivasyon ajanının (KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ gibi) yüksek sıcaklıkta aktivasyonuna denir. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretiminde, dehidrasyon ile organik yapıyı parçalayan veya ısıtıldıklarında oksitleyici gaz verebilen kimyasal maddeler kullanılır (Dalai et al. 2008). Şekil 2.3'de kimyasal aktivasyon şeması aşağıdaki gibidir (Toprak and Kopac 2017);



Şekil 2.3 Kimyasal aktivasyon akım şeması.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile kullanılan hammadde arasında çeşitli tepkime mekanizmaları öne sürülmüştür (Caturla et al. 1991, Ibarra et al. 1991, Marsh et al. 1984).

KOH için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir,



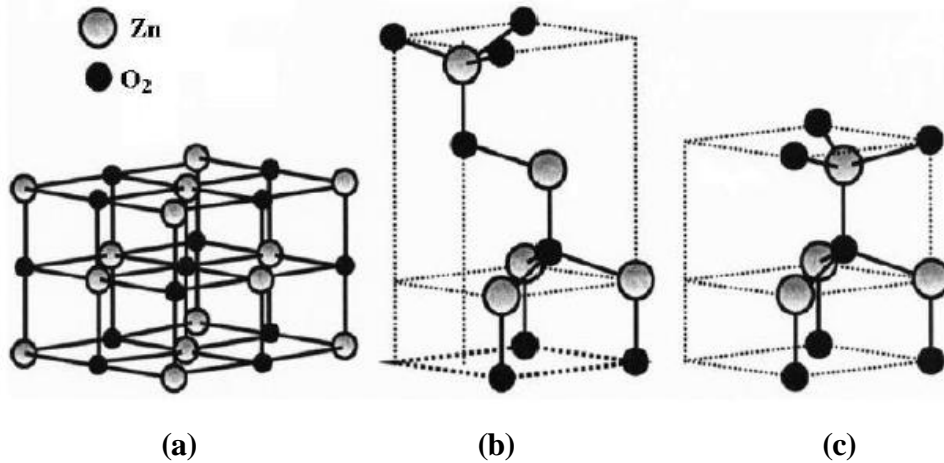
- Kimyasal aktivasyon tek basamakta gerçekleştirilebilir.

- Fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi daha kısadır.
 - Gelişmiş mikro gözenek hacmi ve daha büyük yüzey alanı oluşturulabilmektedir.
- Kimyasal aktivasyon yönteminin olumsuz yönleri ise (Kopac and Toprak 2007):
- Kullanılan aktivasyon maddelerinin olumsuz etkileri,
 - Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
 - Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulmasıdır.

2.2 ÇİNKO OKSİT (ZnO) GENEL ÖZELLİKLERİ

2.2.1 Kristal Yapısı

Saf haldeki ZnO, standart ortam şartları altında altıgen (hegzagonal) sıkı paketlenmiş yapıda (würtzite) yarı iletken bir metal oksittir. Altıgen sıkı paket örgü parametreleri $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ olduğu bilinmektedir. İdeal c/a oranı 1,633'tür (Esen 2011, Kaya 2019, Podlogar 2014, Şener 2006). Şekil 2.4'de ZnO tek birim kafes hücresi görülmektedir (Kaya 2019).



Şekil 2.4 ZnO kristal yapıları Kübik rocksalt (a), Kübik zincblend (b) ve Hegzagonal Würtzite (c)

Büyük çaplı atomlar Zn^{2+} yapısına ait atomlardır. Küçük çaplı olan atom yapıları ise O^{2-} atomlarıdır. Würtzite tipi kristal yapısı dört yüzlü (tetrahedral) yapıdadır. Köşelerinde her bir Zn atomu etrafında dört O atomu ile çevrilidir ve bunun tersi de geçerlidir (Ellmer et al. 2007, Podlogar 2014).

2.2.2 Fiziksel Özellikleri

ZnO n tipi katkılanmış bir yarı iletken olup geniş bir bant aralığına sahiptir. Fotokatalitik uygulamalarda potansiyel bir yarı iletken malzeme olarak kullanılmaktadır. Görünür bölgede optik bant aralığı ~3,37 eV'dir. UV ortamda optik bant aralığı'nda ~3,33 eV'dir. Geniş bant aralığı sayesinde çeşitli yerlerde kendine uygulama alanları edinmesi ile hem teknolojik hem de bilimsel alanda önem kazanmıştır (Kaya 2019). Çizelge 2.1'de ZnO'nun genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 ZnO'nun genel özellikleri.

Kafes parametreleri	a = b = 0,325 nm, c = 0,52066 nm c/a oranı = 1,602
Kararlı kristal yapısı	Hegzagonal sıkı paket (würtzite)
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron delik mobilitesi	n tipi iletkenlik için 200 cm ² /Vs p tipi iletkenlik için 5-50 cm ² /Vs
Yasak enerji bant aralığı	3,4 eV, direkt
Taşıyıcı konsantrasyonu katkısız	katkısız <10 ⁶ cm ⁻³ n tipi katkılama maksimum >10 ²⁰ cm ⁻³ elektron p tipi katkılama maksimum <10 ²⁰ cm ⁻³ boşluk
Erime noktası	1975°C

ZnO katkılar yapılmasına imkân vermesiyle, görünür ve kızılötesi bölgelerde bant aralığını düşürmektedir. Böylece iletkenliğinin artması sonucu optik uygulamalarda fotokatalitik uygulamalarda, güneş hücreleri ve benzeri uygulamalarda alternatif olarak kullanılabilir (Kaya 2019).

2.3 MANYETİK METAL OKSİTLER

Manyetik esaslı malzemelerin doğada bol miktarda bulunması ve partikül boyutunun değiştikçe fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmesi, bu malzemelerin teknolojinin birçok alanında kullanılma olasılığını arttırmıştır. Araştırmalarda rastlanan bazı manyetik oksitler şunlardır: Fe, α -Fe, γ -Fe, Fe₂O₃ (hematit ve magemit), manyetit, amorf demir (metal cam), demir karbür, kobalt, kobalt oksit, FeO, Fe_xC_y, Fe-Pt, Co₃O₄, organonikel bileşimler. Bunların

yanı sıra birçok metalin, organik ve inorganik yapılarla meydana getirdiği kompozitler de yer almaktadır (Gubin et al. 2005).

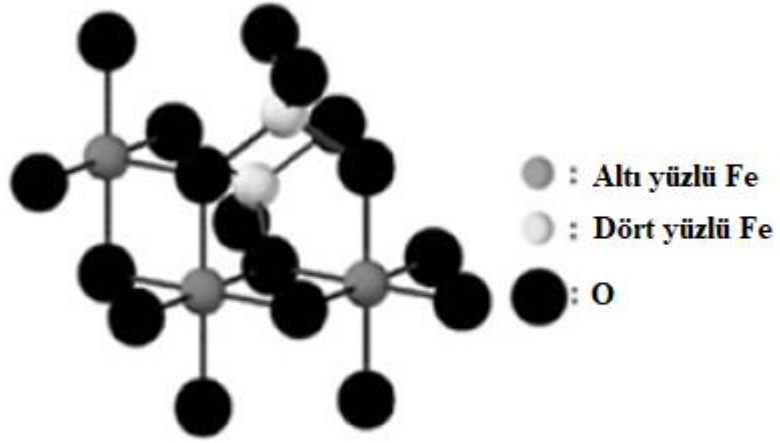
2.3.1 Manyetik Demir Oksit

Doğada farklı formlarda bulunan demir oksit bileşenlerinin yanında bunlar laboratuvarlarda da sentezlenebilmektedirler. Bu formlar, demir oksit-hidroksit ve demir hidroksit olarak ya da demir oksit olarak bulunmaktadır. Günümüzde bilimsel araştırmalarda en çok kullanılan demir bileşiği manyetit (Fe_3O_4), olarak adlandırılan demir (II, III) oksit bileşiğidir. Aşağıdaki Çizelgede 2.2’de demir oksitin fiziksel özellikleri verilmiştir (Bingöl 2012).

Çizelge 2.2 Demir oksitlerin fiziksel ve manyetik özellikleri.

Özellikler	Hematit	Manyetit	Magemit
Moleküler formül	$\alpha-Fe_2O_3$	Fe_3O_4	$\gamma-Fe_2O_3$
Yoğunluk (g/cm^3)	5.26	5.18	4.87
Erime sıcaklığı($^{\circ}C$)	1350	1583-1597	-
Sertlik	6.5	5.5	5
Manyetizma tipi	Zayıf Ferromanyetik Antiferromanyetik	Ferromanyetik	Ferrimanyetik
Curie sıcaklığı (K)	956	850	820-986
300 K’ de Ms değeri ($A \cdot m^2/kg$)	0.3	92-100	60-80
Stanadart serbest enerji ΔG (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Kristalografik sistem	Rombohedral Hekzagonal	Kübik	Kübik veya Tetrahedral

Bu üç demir oksit bileşiğinin kristal yapısı, bulunan boşluklara dört yüzlü (tetrahedral) veya altı yüzlü (oktahedral) düzende yerleşmiş demir iyonları ile sıkı istifli düzende yerleşmiş oksijen iyonlarından oluşmaktadır. Demir iyonları altı yüzlü düzende altı adet oksijen atomu ile dört yüzlü düzende ise dört adet oksijen atomu ile çevrilmiştir. Magemit ve manyetit benzer kristal yapıya sahiptirler, iki yapıda da oksijen iyonları kübik sıkı dizilimli düzlem içerisinde yer almaktadır. Bunların manyetizasyon değerinin farklı olmasının sebebi altı yüzlü örgü etkileşimlerinin varlığıdır. Manyetit malzemede ise Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları bulunur. Fe^{+3} iyonları altı yüzlü ve dört yüzlü sıralanırken Fe^{+2} iyonları sadece altı yüzlü sıralanmaktadır (Cornell and Schwertmann 2003, Moskowitz 1991, Teja and Koh 2009). Şekil 2.5’de demir oksite ait kristal yapılar görülmektedir.



Şekil 2.5 Demir oksitlere ait kristalik yapılar gösterilmiştir.





BÖLÜM 3

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, iyon ve moleküllerin bir maddenin yüzeyine tutunması olayıdır. Burada maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından meydana gelir. Başka bir ifade ile atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunmasına adsorpsiyon denir (Sarıkaya 1997). Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorbent veya adsorban adı verilmektedir. Adsorpsiyonun temel mekanizması ortamdan giderilecek maddenin çözücünden ayrılma özelliğine ve adsorbente duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde bu iki özellik bir bütün olarak etkindir. Bir sıvı–katı adsorpsiyonunda çözücülerden katı yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge meydana gelir. Denge durumunda maddenin katı ve sıvı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi için büyük öneme sahiptir (Şengül and Küçükgül 1990). Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin yapısına ve çözeltinin konsantrasyonuna da bağlıdır (Kumar et al. 2004).

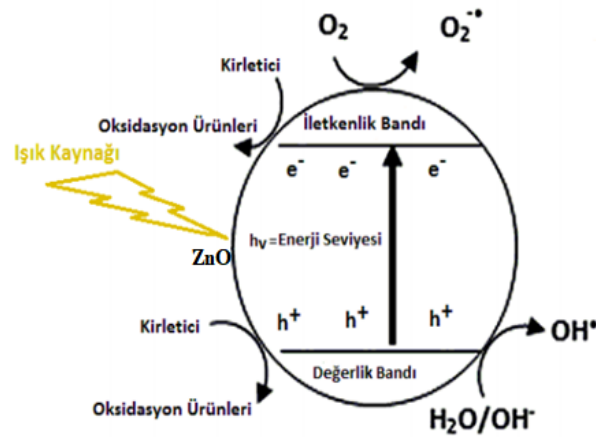
Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyon söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent arasında Van der Waals etkileri vardır. Van der Waals etkileşimleri zayıf etkileşimlerdir. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekülün enerjisi giderek azalır ve sonunda tutunma olarak adlandırılan bu yöntemle yüzeye bağlanır. Bağlanan yani adsorbe olan molekül katı yüzeyinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte adsorbanın yüzeyinde birikme meydana getirir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda atomlar veya moleküller fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye tutunurlar. Çoğu zaman adsorbant katı yüzey üzerinde bir tabaka meydana getirir ve moleküller yüzeyde sabittirler. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Bu tür adsorpsiyonun entalpisi fiziksel adsorpsiyondan oldukça büyüktür. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ek olarak değişim adsorpsiyonu (iyon değişimi) da üçüncü adsorpsiyon

yöntemidir. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirini çekmesi neticesinde gerçekleşmektedir (Atkins 1999).

3.1 FOTOKATALİTİK ADSORPSİYON

Fotokataliz yönteminin mantığında doğanın kendi kendini onarma ve temizleme özelliği yer almaktadır. Ortamdaki ışığın varlığında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının oluşmasını sağlayan yapılar yarı iletken fotokatalizör olarak bilinmektedir. Fotokatalizörler; UV ve görünür ışık kaynağının etkisi ile madde yüzeyinde yükseltgen bir ortam meydana getirerek, sulu ortamda bulunan organik, zararlı bileşiklerin parçalanmasını sağlamaktadır (Saribel 2017).

Fotokatalitik reaksiyonlar ZnO yapılarının yüzeylerinde meydana gelirler. ZnO ışık ile uyarıldığında zaman zaman reaksiyon başlar. Işık, ZnO tarafından absorplandıktan sonra yüzeyde iki tür taşıyıcı [elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)] meydana gelmektedir. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşur. Hidroksil radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız yapıda moleküller) meydana getirerek, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalarlar yani karbondioksit ve suya dönüştürürler. Şekil 3.1'de UV oksidasyonu reaksiyon mekanizması verilmiştir (Youssef et al. 2018).



Şekil 3.1 UV oksidasyonu reaksiyon mekanizması.

Bu arada, elektron boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijene elektron eklemek (redüklemek) için kullanılırlar. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen, süper oksijen radikal anyonu ($O_2\bullet$) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini peroksil radikaline bağlar. Ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen içermektedir ve bir karbondioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir. Genelde, organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha kolaydır. Bu sebeple, organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman ışık etkisiyle üretilen boşlukların, önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığını artırır (Fujishima 1999).

3.2 ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyona etki eden faktörler sırasıyla; adsorbentın gözenek büyüklüğü, adsorbentın yüzey alanı, boyar maddenin özellikleri, ortam sıcaklığı, çözeltinin pH değeri, çözelti karışımları ve basınçtır (Kayacan 2007). Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanın artması reaksiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Adsorbent yüzey alanın artması, boyar madde ile adsorbentın yüzeydeki etkileşimini artırarak adsorpsiyonu arttırmaktadır (S. Wang and Peng 2010). Adsorpsiyondaki temel mantık boyar maddenin adsorbent ile etkileşimidir. Bu durumda adsorbentın gözenek büyüklüğünün artması boyar maddenin gözeneklere tutunmasını sağlayarak, adsorpsiyon olayının artması anlamına gelmektedir (Mui et al. 2010). Boyar maddenin molekül büyüklüğünün fazla olması gözeneklere yerleşmeyi zorlaştırır. Bu durum adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Yani, molekül küçüldükçe adsorpsiyon artar. Kirleticinin iyon yükü adsorbent ile aynı yüke sahip ise, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini itecektir. Bunun sonucunda adsorpsiyon zorlaşacaktır. Kirleticinin iyon yükü adsorbent ile farklı yüklere sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirini çekecektir. Bunun sonucunda da adsorpsiyon hızlanacaktır. Boyar maddenin hidrofobik ya da hidrofilik olması da adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında yer almaktadır (Kopac and Sulu 2018). Boyar madde konsantrasyonu ile çözeltideki adsorpsiyon ters orantılıdır. Çünkü bu durumda boyar maddeyi çözülden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelmektedir (Kayacan 2007). Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünme kabiliyetine sahip (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Ortamın pH'sı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Bunun nedeni Hidronyum (H_3O^{+1}) ve Hidroksit (OH^{-1}) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, bu iyonlar boyar maddenin iyonları ile yüzeye tutunma yarışına gireceklerdir. Bu durum boyar maddenin moleküllerinin yüzeye

daha az bağlanma olasılığına neden olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon nötr duruma göre daha az gerçekleşecektir (Mittal et al. 2010). Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir bir reaksiyon olarak gerçekleşir ve azalan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi artar. Eğer reaksiyon endotermik olarak gerçekleşiyor ise adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olarak artış gösterecektir (Gupta et al. 2010). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorplanır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorpsiyon rekabetidir. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorbent daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir (Kayacan 2007).

3.3 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Katı-sıvı adsorpsiyonunun geçerli olduğu sistemler için adsorpsiyon izotermi tek bileşenlidir. Bu durum bir çözeltiden sadece çözülmüş olan maddenin adsorplanabileceği anlamına gelmektedir (Çoban 2005). Adsorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal faktör rol oynamaktadır. Bunlar, adsorpsiyonun dengesi ve adsorpsiyonun kinetiğidir. Denge çalışmaları adsorbent kapasitesini ortaya koymaktadır.

Sabit sıcaklıklarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ve denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Aktaş Uygun 2008). Sulu sistemler için yaygın olarak tercih edilen izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dönüştürülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı r^2 'nin 0.95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Tabiki izoterm bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir.

3.3.1 Langmuir İzoterm Modeli

1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilen izoterm modeli, prensip olarak adsorbent yüzeyinin aktif adsorpsiyon merkezlerinden meydana geldiği anlayışını savunmaktadır. Adsorbent sıvıyla temas ettiği andan itibaren sıvı içinde bulunan molekül ve atomlar bu aktif adsorpsiyon merkezleri tarafından adsorplanırlar. Bu merkezlerin her biri tek bir molekülü

adsorplama gücüne sahiptir. Adsorpsiyon merkezlerinin her birinin bağlanma enerjisi aynıdır. Adsorpsiyon olayı tek tabakada oluşur ve dinamik bir adsorpsiyon dengesi söz konusudur (Langmuir 1916). Langmuir adsorpsiyon izotermi genellikle bir sıvı çözültiden çözünen maddenin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermiminin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi verilir:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.1)$$

Burada q_e , denge durumunda birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g); C_e , denge durumundaki çözültinin derişimi (mg/L); Q_0 , maksimum adsorpsiyon kapasitesi yani yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktar (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabitidir (Langmuir 1916).

Langmuir denklemi doğrusal şekli ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3.2)$$

$1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından Q_0 ve eğiminden b değerlerine ulaşılabilmektedir.

3.3.2 Freundlich İzoterm Modeli

1926'da Freundlich bir sulu çözültideki tek bir adsorplanan maddenin adsorpsiyonunu bir tersinir denge olarak tanımlamıştır. Freundlich'e göre çözünen madde derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Yani adsorpsiyon enerji açısından heterojen olan yüzey bölgeleri üzerinde gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküller arasında etkileşimler de mevcuttur. Çok tabakalı adsorpsiyonlara da uygulanabilen Freundlich izoterm model eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Burada q_e , denge durumundaki adsorplanan madde miktarı (mg/g); C_e , denge durumundaki çözeltinin derişimi (mg/L); K_f , adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ve $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden bir parametredir (Freundlich and Hatfield 1926).

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (3.4)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden $1/n$ ve kesim noktasından K_f değerlerine ulaşılabilmektedir. $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir parametredir ve 0-1 aralığında sayısal değerler alabilmektedir. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yaklaşır (Uğurlu 2009).

3.4 ADSORPSİYON KINETİĞİ

Adsorpsiyon hızı, kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için önemli bir parametredir. Sulu çözeltiden adsorpsiyon kinetiği ile ilgili bilgilerin elde edilmesi, tam ölçekli bir kesikli adsorpsiyon sürecinin seçici olarak yönetilmesi ve en uygun şartların belirlenmesi için gereklidir (Barka et al. 2011). Adsorpsiyon, bir çözünenin çözeltiden adsorbent yüzeyine kütle transferini içeren fizikokimyasal bir yöntemdir. Sıvı-katı sistemlerinde adsorplananın adsorpsiyon kinetik davranışının incelenmesi için Lagergren-birinci derece hız eşitliği ve ikinci derece hız eşitlikleri yaygın olarak kullanılan kinetik modellerinden ikisidir. Lagergren-birinci derece kinetik modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir (Lagergren 1898):

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.5)$$

Burada q_e , dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q , herhangi bir andaki adsorplanan madde miktarı (mg/g); k_1 , Lagergren-birinci derece kinetik modelinin hız sabitidir (1/dak). $\log(q_e - q)$ 'e karşı t grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden k_1 değeri bulunabilir. İkinci derece kinetik modelinin lineer bir şekli aşağıdaki eşitlik ile belirtilmektedir (Ho and McKay 1999):

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.6)$$

Bu eşitlik de k_2 , ikinci derece kinetik modeline ait hız sabitidir (g/mg). $1/(q_e - q)$ değerine karşı t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden k_2 değeri hesaplanabilmektedir.





BÖLÜM 4

BOYAR MADDELER

Boyar madde, kendiliğinden ya da uygun ortamlarda çözünerek, uygulandığı malzemeye renk kazandıran yoğun renkli ve karmaşık yapılu organik bileşiklere denir. Bir maddenin 'boyar madde' olarak nitelendirilmesi için farklı maddeler üzerinde sürekli olarak renklendirme sağlaması gerekir (Basibuyuk et al. 2007, İçoğlu 2006). Boyar maddeler, boyalar ve pigmentler olarak başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar sulu ortamda homojen dağılım gösterebilmek için tamamen çözünebilir özelliklere sahiptirler. Pigmentler ise sulu ortamda çözünmemeleri ile karakterize edilirler. Organik boyar maddeleri pigmentlerden ayıran özellik, yüzeylere spesifik olarak adsorplana bilmesidir (Basibuyuk et al. 2007). Boyar maddeler, 400 ile 800 nm arasındaki görünür ışığı absorbe ederek renkli bir görünüm sağlarlar. Çift bağlardaki elektronlar kolay aktifleştiklerinden, 400-800 nm görünür bölgesinde absorpsiyon için bileşiklerde çift bağların olması şarttır (İçoğlu 2006, Zollinger 2003). Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu hidrokarbon türevleridir ve yapılarında elektronların dolaşımını sağlayan aril halkaları vardır. Doğal ortamlarında hidrokarbonlar renksizdir. Fakat bunlara doymamış gruplar olan kromofor bağlanırsa renkli bir görüntü sağlarlar. Kromofor grup bağlanan hidrokarbonlara kromojen denir. Boya molekülleri kromofor ve oksokrom olarak iki grup içermektedir. Boyanın rengi boyada bulunan kromofor gruplarıyla sağlanmaktadır (Vandevivere et al. 1998). Aşağıda Çizelge 4.1'de boyar maddelerde yaygın olarak kullanılan kromofor gruplar Çizelge halinde verilmiştir (Fu and Viraraghavan 2002).

Çizelge 4.1 Boyar maddelerde bulunan yaygın kromofor grupları.

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya = N-OH)
Nitro grubu	-NO ₂ (veya = NO-OH)
Karbonil grubu	-C = O
Karbon-azot- grubu	-C = NH ve - CH = N-
Kükürt grubu	-C = S ve ≡ C-S-S-
Etilen grubu	-C = C-
Azo grubu	-N = N-

Kromofor grupları yapılarında çoğunlukla elektron çekici çift bağlar içermektedir. 12 farklı kromofor grubu bulunmaktadır. Bu gruplar arasında en önemlileri antrakinon grubu ve azo gruplarıdır (Hao et al. 2000). Antrakinon grubu boyar maddeler, molekülün temel çekirdeği antrakinon yapısında olan boyar maddelerdir. Antrakinon, antrasen halkasının yükseltgenmiş halidir. Doğada antrakinon boyar maddelerine çok sayıda örnek vardır. Doğadan elde edilen antrakinon sınıfı boyar maddeler, morindon ve alizarin bitkilerden ve bitki köklerinden, karminik asit ve kermisik asit böceklerden elde edilmektedir (Kabay Erkal 2002). Azo boyalar genellikle naftalin ve benzen halkaları içermektedirler. Monoazo boyar maddeler bir tek çift bağlı azot içerirken, diazo ve triazo boyaları 2 ve 3 adet N=N bağı içerir (Wallace 2001). Boya molekülünün diğer kısmı oksokrom, elektron verici yan gruptur. Oksokromlar sadece kromoforu tamamlamakla kalmayıp aynı zamanda molekülü suda çözünür hale getirip, boyanacak maddeye doğru etkileşimi arttırmaktadır. En önemli oksokrom grupları – NH₂, -NR₂, -NHR, -COOH, -SO₃H, -OH ve –OCH₃ gruplarıdır (Zille 2005).

4.1 BOYARMADELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddelerin sınıflandırılması, boyarmaddelerin çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ya da kimyasal yapılarına göre farklı şekillerde yapılabilir.

4.1.1 Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

4.1.1.1 Suda Çözünebilen Boyar Maddeler

Boyar madde molekülü yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyar maddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri yapılarında iyonik grup içeriyorsa oluşan boya molekülü suda çözünme özelliğini kazanmaktadır. Çizelge 4.2'de boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması verilmiştir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuzu meydana getiren grubun karakterine göre asidik, bazik ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olarak üçe ayrılır (Kabay Erkal 2002).

4.1.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılabilir. Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılım göstermektedir dispersiyon boyar maddeleri bu grupta yer almaktadır.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu grup içerisinde yer alan boyar maddeler tüm yapılarıdaki organik çözücülerde çözünme özelliğine sahiptirler. Bu boyar maddeler solvent boyar maddeler olarak da adlandırılırlar.

Çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale gelmektedirler (Demirçalı 2006).

Çizelge 4.2 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.

Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	
Suda Çözünen Boyar maddeler	Suda Çözünmeyen Boyar maddeler
Anyonik suda çözünen boyar maddeler	Substratta çözünen boyar maddeler
Katyonik suda çözünen boyar maddeler	Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
Amfifilik karakterli boyar maddeler	Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
	Polikondensasyon boyar maddeleri
	Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
	Pigmentler

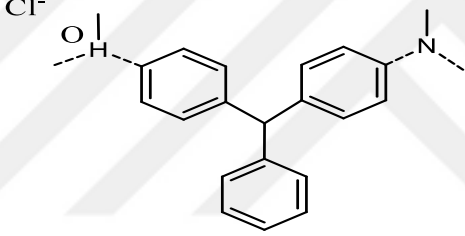
4.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddelerin kimyasal yapıları yanında boyama özelliklerini hangi koşullar altında gösterdikleri de önemlidir. Bu nedenle boyar maddeler özelliklerine göre Çizelge 4.3'deki gibi sıralanabilmektedir.

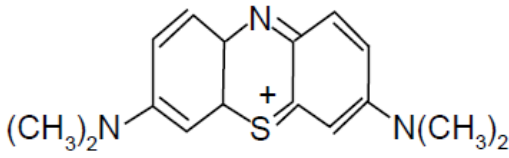
- Bazık (katyonik) Boyar maddeler
- Asidik (anyonik) Boyar maddeler
- Direkt Boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler)
- Mordan Boyar maddeler
- Reaktif Boyar maddeler
- Küpe Boyar maddeler
- İnkişaf Boyar maddeler
- Metal kompleks Boyar maddeler

4.1.2.1 Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

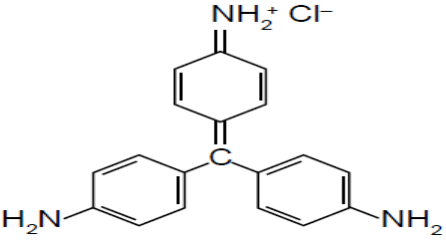
Bazik boyar maddelerin renk verici özellikleri çok yüksektir. Çözeltide 1 ppm'in altındaki miktarlarda bile görülebilir yapıdadırlar. Organik bazları hidroklorürleri şeklindedirler. Bazik boyar maddelerin kromofor grubu pozitif yüke sahiptir. Bu sayede, nötr tuzu meydana getiren asit kısım (anyon -) renksiz kısmı meydana getirirken, bazik kısım (kasyon +) renkli kısmı meydana getirir (Lakshmanraj et al. 2009). Bu tür boyalar pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Bazı bazik boyar maddelerin formülleri ve özellikleri Şekil 4.1-3'de verilmiştir (Gürkan and Çoruh 2017).

Boya Adı	Türü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Malahit Yeşili	Katyonik Boya	$C_{23}H_{26}ClN_2$	$364.92 \text{ g mol}^{-1}$
Moleküler Yapısı			
			

Şekil 4.1 Malahit yeşili bazik boyar maddesinin özellikleri.

Boya Adı	Türü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Metilen Mavisi	Katyonik Boya	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$319,85 \text{ g/mol}$
Moleküler Yapısı			
			

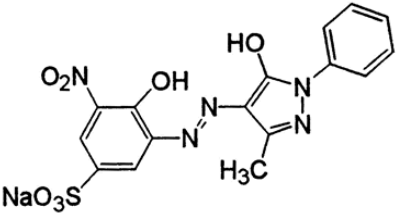
Şekil 4.2 Metilen mavisi bazik boyar maddesinin özellikleri.

Boya Adı		Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Bazik Kırmızı 9	Katyonik Boya	$C_{19}H_{18}ClN_3$	323,83 g/mol
Moleküler Yapısı			
			

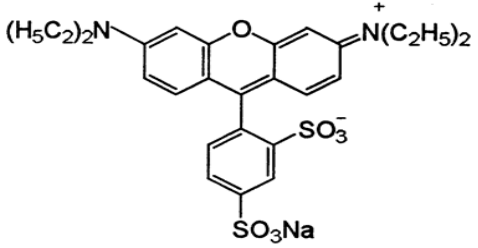
Şekil 4.3 Bazik kırmızı 9 boyar maddesinin özellikleri.

4.1.2.2 Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler

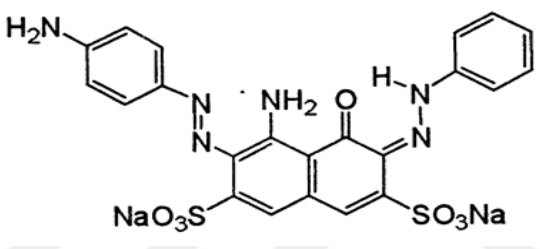
Yapılarında molekülleri üzerinde direkt asidik tesir gösteren OH^- , COO^- , SO_3^- grupları veya asitliği artırıcı $-NO_2$ gibi oksokrom grupları barındırırlar. Bu boyalar Ca^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar (Zollinger 2003). Bu boyar maddelerin asidik boyar maddeler olarak adlandırılmasının nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır. Bazı asidik boyar maddelerin formülleri ve özellikleri Şekil 4.4-6'da verilmiştir (Gürkan and Çoruh 2017).

Boya Adı		Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Asidik Turuncu 72	Anyonik Boya	$C_{16}H_{12}N_5NaO_7S$	441.35
Moleküler Yapısı			
			

Şekil 4.4 Asidik turuncu 72 boyar maddesinin özellikleri.

Boya Adı		Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Asidik Kırmızı 52	Anyonik Boya	$C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$	580.65
Moleküler Yapısı			
			

Şekil 4.5 Asidik kırmızı 52 boyar maddesinin özellikleri.

Boya Adı		Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Asidik Yeşil 20	Anyonik Boya	$C_{22}H_{16}N_6Na_2O_7S_2$	586.51
Moleküler Yapısı			
			

Şekil 4.6 Asidik yeşil 20 boyar maddesinin özellikleri.

4.1.2.3 Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler

Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar yer almaktadır ve yapılarında iç tuz oluşturabilirler. Boyama işlemi sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış sergilerler.

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOD

5.1 MATERYALLER

5.1.1 Çözücü ve Kimyasallar

Tüm kimyasallar ve çözücüler analitik derecede ve uygun saflıkta kullanılmıştır. Kimyasallar üzerinde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Bu çalışmada kullanılan;

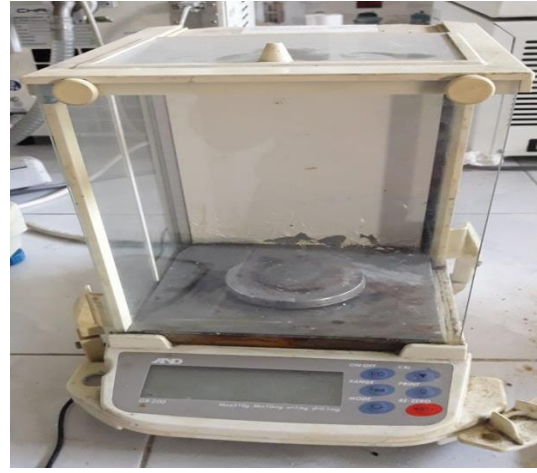
1. **Çinko klorür** ($ZnCl_2$, Carlo Erba Reagents),
2. **Etanol susuz** (C_2H_5OH , % 99, Carlo Erba Reagents),
3. **Metanol** (CH_3OH , Carlo Erba Reagents),
4. **Çinko nitrat** ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck),
5. **Demir (III) nitrat** ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck),
6. **Sodyum hidroksit** ($NaOH$, Merck),
7. **Hidrojen peroksit** (H_2O_2 , Merck),
8. **Malahit yeşili** ($C_{23}H_{25}N_2$, Merck),
9. **Hekzametilentetraamin** ($C_6H_{12}N_4$, Emir kimya) markalarından temin edilmiştir.
10. Kauçuk fabrikaların atık ünitesinden temin edilmiştir.

5.1.2 Deneysel Cihaz Araç ve Gereçler

Adsorpsiyonlarda ve boyar madde çözeltilerinin tamamının hazırlanmasında İldam İTD 5000 marka su saflaştırma ünitesi kullanılmıştır. Malzemelerinin tartımı için maksimum 220 g tartım yapabilen, 0,0001 g hassasiyette AND marka hassas terazi kullanılmıştır. Aşağıdaki Şekil 5.1'de saf su ve terazinin resmi verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.1 a) Deneylerde kullanılan saf su cihazı, b) Hassas terazi

Kimyasalların çözünmesi ve homojen bir nanokompozit yapısının elde edilmesi için Elma S 40 H marka Elmasonic sonikasyon cihazı kullanıldı. Deneylerde 100-1250 rpm arasında karıştırma hızına sahip Heidolph MR Hei-Standart model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sonikasyon ve manyetik karıştırıcının resmi Şekil 5.2’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.2 a) Deneylerde kullanılan sonikasyon cihazı b) Sıcaklık ve zaman ayarlı manyetik karıştırıcı.

Kauçuğun karbonizasyonunda, aktif karbon eldesinde ve sentez çalışmalarında Protech Lab. KF-6 marka kül fırın kullanılmıştır. Kül fırının resmi Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 Deneylerde kullanılan kül fırın.

Elde edilen ürünlerin kurutulması için Nüve FN 500 marka etüv Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 Deneylerde kullanılan etüv cihazı.

Farklı özelliklerdeki nanokompozitlerin boyar madde çözeltisindeki ölçümlerinde Carry 60 UV-Vis 100 marka spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Cihaza uygun olarak 1 cm ışık geçiş yoluna sahip kuvars küvetler kullanılmıştır. Şekil 5.5’de UV ve kuvars küvetlerin resimleri verilmiştir.

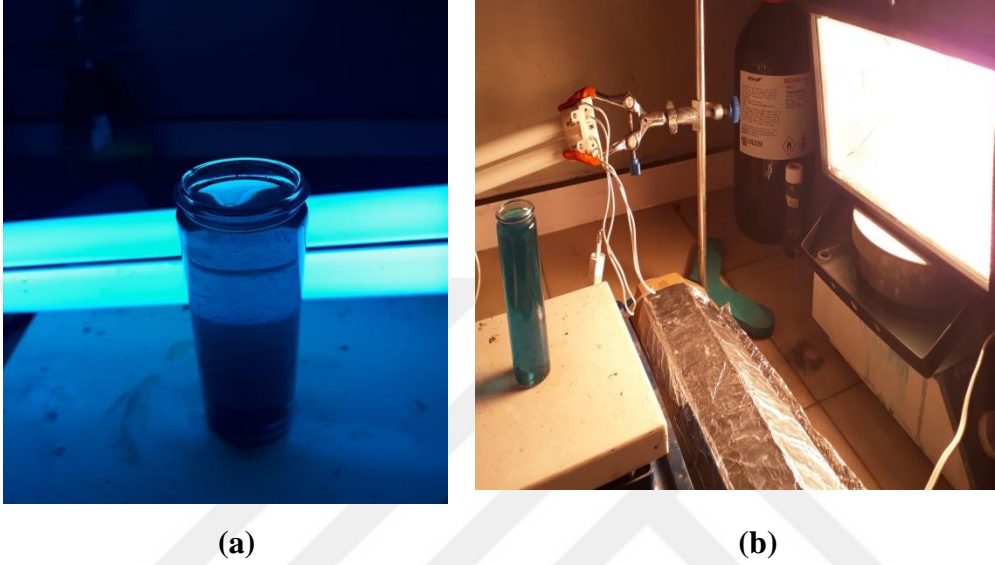


(a)

(b)

Şekil 5.5 a) Deneylerde kullanılan UV-Vis spektrofotometre cihazı, **b)** Kuvars küvet.

UV ışık altındaki fotokatalitik uygulamalar laboratuvar ekibi tarafından tasarlanan düzenek içerisinde Philips marka 36V UV-A lambası kullanılmıştır. Görünür bölge altındaki fotokatalitik uygulamalar ise yine laboratuvar ekibi tarafından oluşturulan düzenek içerisinde Doğan GT-1000W marka 230 v 50-60 1000W halojen projektör ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6'da UV-A ve Görünür ışık lambalarının resimleri verilmiştir.



Şekil 5.6 Fotokataliz çalışmalarının gerçekleştirildiği a) UV-A lambası, b) Halojen lamba.

Üretimi gerçekleştirilen nanokompozitlerin; kristal yapılarının incelenmesi için, X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Analizler Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan PANALYTICAL Empryan marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin yüzey morfolojisi analizi Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan QUANTA 450 Field Emission Gun (FEG) marka yüksek çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tarafından gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin yapılmasında Quantachrome Autosorp 1C cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozitleri yüzey alanları ve gözenek hacimleri 77 K'de N₂ adsorpsiyonu kullanılarak belirlenmiştir.

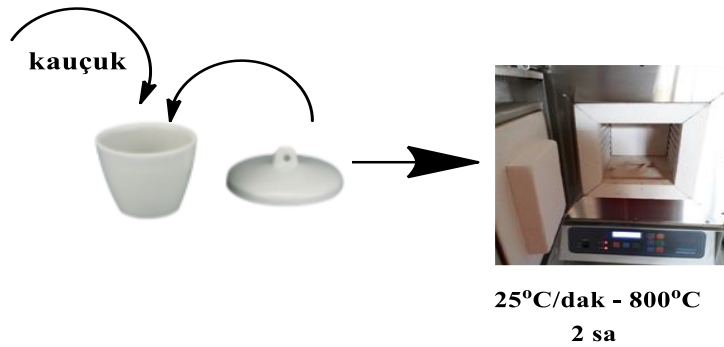
5.2 DENEYSEL KISIM

5.2.1 Aktif Karbon Sentezi

Aktif karbon üretmek amacıyla, başlangıç maddesi olarak fabrikanın atık departmanından alınan kauçuğa saf su ile yıkama işlemi yapılarak yüzeydeki kirleticiler uzaklaştırılmıştır. Gerçekleştirilen işlemler özetle aşağıda belirtilmiştir;

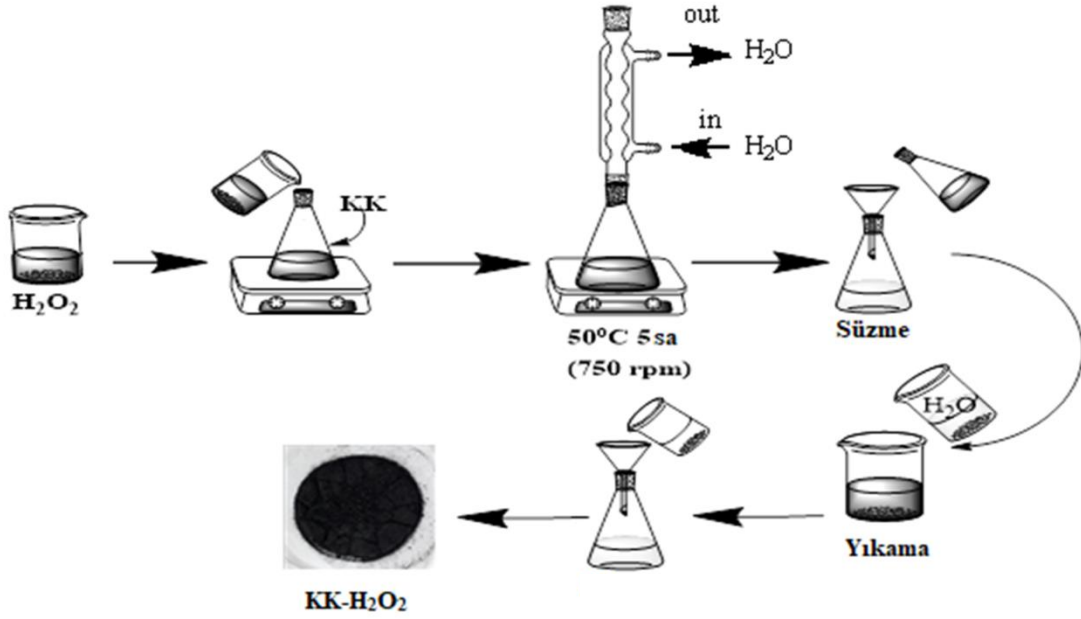
1. Ham kauçuğa karbonizasyon işlemi yapılmıştır.
2. Karbonize edilen kauçuğa (KK), H₂O₂ ile muamele edilerek yapısal organik kirleticileri uzaklaştırılmıştır.
3. Son olarak elde edilen KK-H₂O₂ yapısına KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemi uygulanmıştır.

Kauçuk numunesi öğütüldükten sonra kapaklı kroze içerisine alındı. Ardından kül fırında 25°C/dak artış hızında 800°C'ye ve 2 saat boyunca burada tutuldu. Şekil 5.7'de atık kauçuktan karbonizasyon üretim şeması gösterilmektedir.



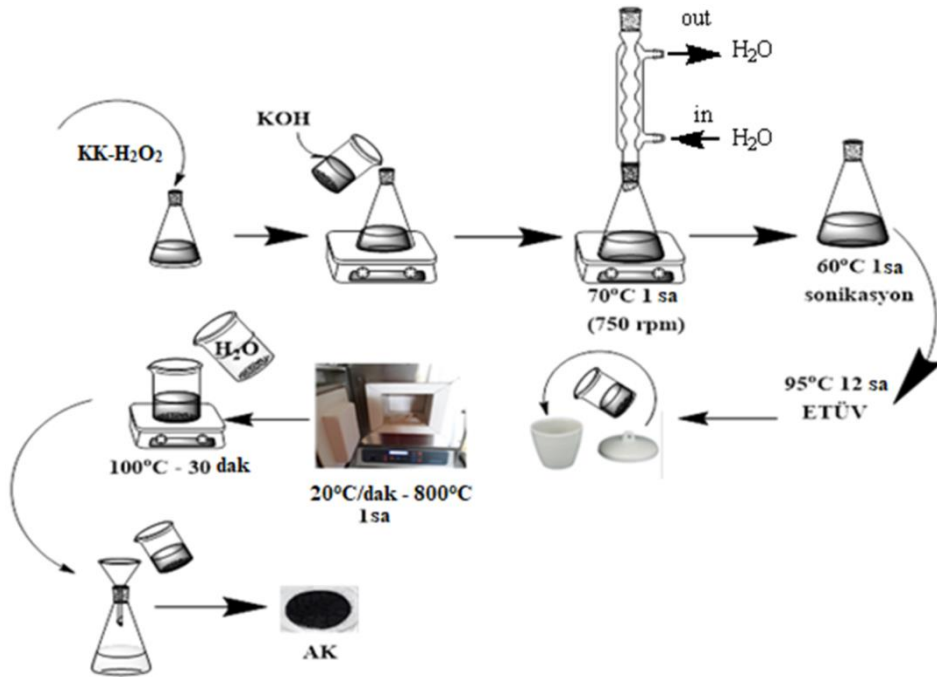
Şekil 5.7 Atık kauçuktan karbonizasyon üretim şeması.

Karbonizasyon işlemi ardından KK'un organik kirleticilerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla % 7'lik H₂O₂ ile geri soğutucu (reflux) altında 50 °C'de 5 saat karıştırılmıştır (750 rpm). Daha sonra vakum altında süzme işlemi yapılmıştır. Bu yöntemin şeması Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 KK'un H₂O₂ ile reflux şeması.

KK-H₂O₂ numunesi KOH ile 4:1 oranında (KKH₂O₂: KOH 1:4) impregnasyon yapılarak 70 °C'de 1 saat karıştırılmıştır (750 rpm). Ardından 60°C'de 1 saat sonikasyon yapılarak 100°C'deki etüvde kurutulmuştur. Son olarak kapaklı krozeeye alınan karışım fırında 20 °C/dak hızla 800 °C'ye getirilerek 1 saat bekletilmiştir. Bu kimyasal aktivasyon işlemi sonucunda aktif karbon (AK) elde edilmiştir. AK sıcak saf su ile yıkama işlemleri yapılarak safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Şekil 5.9'da aktif karbon (AK) üretim şeması verilmiştir.



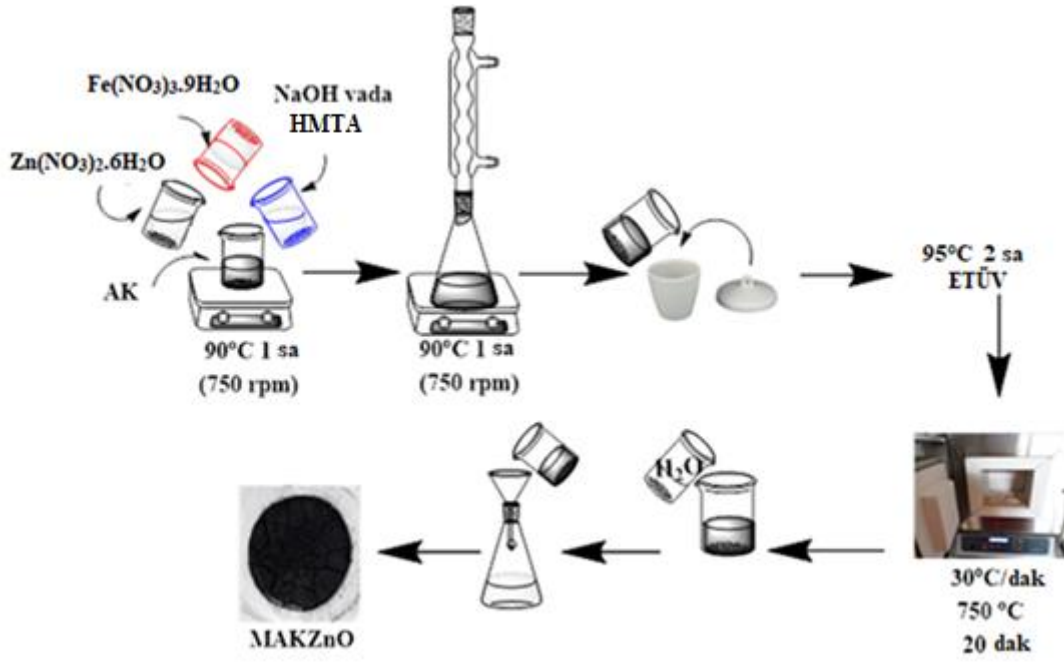
Şekil 5.9 KOH ile AK üretim şeması.

5.2.2 Manyetik Aktif Karbon ZnO Nanokompozitinin Üretimi (MAKZnO)

Çizelge 5.1 MAKZnO sentezinde kullanılan kimyasallar.

	AK	ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH	HMTA
MAKZnO 1	1	1		1	1/3	
MAKZnO 2	1	1		2	1/3	
MAKZnO 3	1	1		2		1/3
MAKZnO 4	1		1	2		1/3
MAKZnO 5	1	2		2		1/3

Çizelge 5.1’de belirtilen oranlar alınarak nanokompozit üretimi için AK, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O ve NaOH yada Hekzametilentetraamin (HMTA) tartılarak etanolde çözüldü. AK ve Zn(NO₃)₂.6H₂O çözeltisi manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırıldıktan sonra içerisine Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi yavaşça eklendi ve 10 dakika daha karıştırıldı. Son olarak hazırlanmış olan NaOH yada HMTA çözeltisi damla damla karışıma eklendi. NaOH ilavesiyle karışımda çökelti oluşmaya başladı. Karışım 90 °C’de 1 saat geri soğutucuda karıştırıldı ve 95°C’deki etüvde çözücü tamamen uçana kadar bırakıldı. Etüvden alınan kuru haldeki çökelek kapaklı krozeyle alınarak fırında 30 °C/dak artış hızında 750 °C’ye çıkarıldı ve burada 20 dakika tutuldu. Elde edilen ürün sıcak saf su ile defalarca yıkama işlemlerinden geçirildikten sonra etüvde kurutuldu. Bu şekilde manyetik (M) özelliğe sahip AK-ZnO kompoziti (MAKZnO) elde edildi. Diğer kompozitler içinde Çizelge 5.1’de belirtilen oranlar kullanılarak sentezlendi. Şekil 5.10’da MAKZnO nanokompozit’in üretim şeması gösterilmektedir.



Şekil 5.10 MAKZnO nanokompozit üretim şeması.

5.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Üretilen MAKZnO nanokompozitlerin adsorpsiyon kinetiğinin ve kapasitesinin incelenmesi için, malahit yeşilinin (MY) sulu ortamdaki adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 20 mg/L'lik MY'den 50 ml alınarak farklı miktarlardaki (2-10 mg) adsorbentler ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. MY adsorbent karışımından belirli zaman aralıklarında örnek alınarak UV-Vis cihazında 615 nm dalga boyunda adsorbans değişimleri incelenmiştir. MAKZnO 1-5 örneklerindeki elde edilen zamana karşı derişim değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak değerlendirildi.

5.2.4 Fotokatalitik Uygulaması

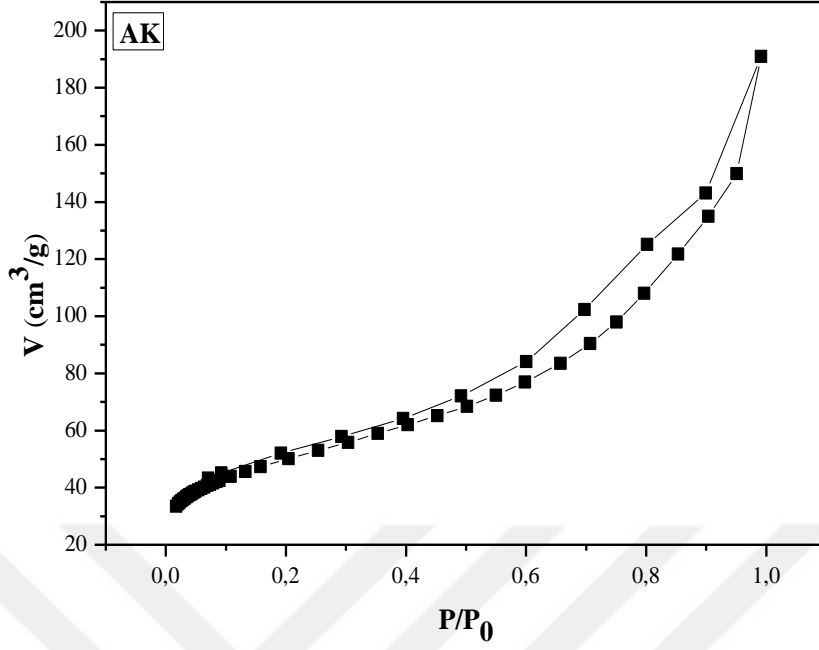
Üretilen MAKZnO nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri MY'nin UV altındaki uygulamaları Philips marka 36 V UV-A lamba ortamında, görünür ışık altındaki fotokatalitik uygulamalar ise 1000W marka 230 V halojen projektör ortamında gerçekleştirilmiştir. 20 mg/L derişimde ve oda sıcaklığındaki (25°C) 50 ml'lik boya çözeltisi (MY) cam tüplere aktarılmış ve 10 mg adsorbent ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Fotokatalitik uygulamalardan önce MY-MAKZnO karışımları 30 dakika karanlıkta adsorpsiyon - desorpsiyon dengesine getirilmiştir.

BÖLÜM 6

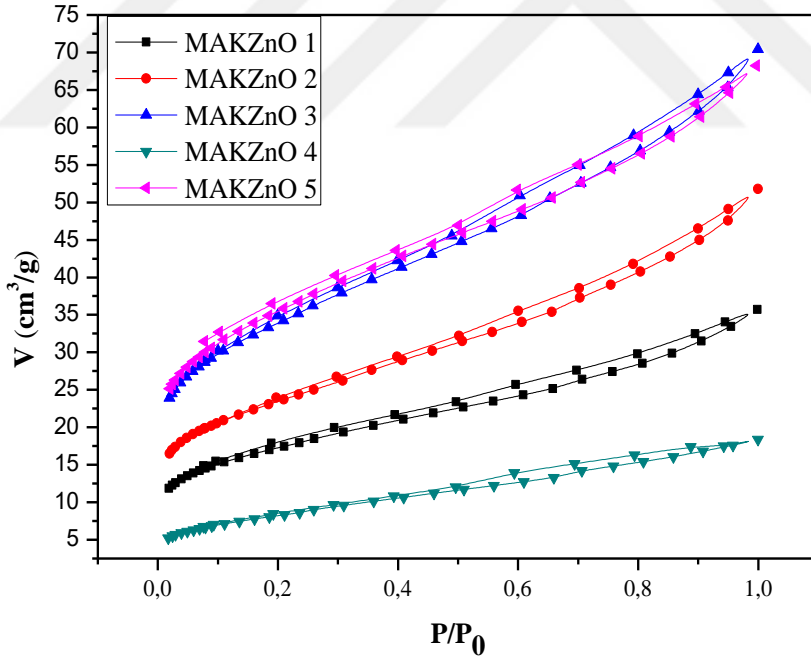
SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

6.1 N₂ ADSORPSİYON-DESORPSİYON İZOTERMİ

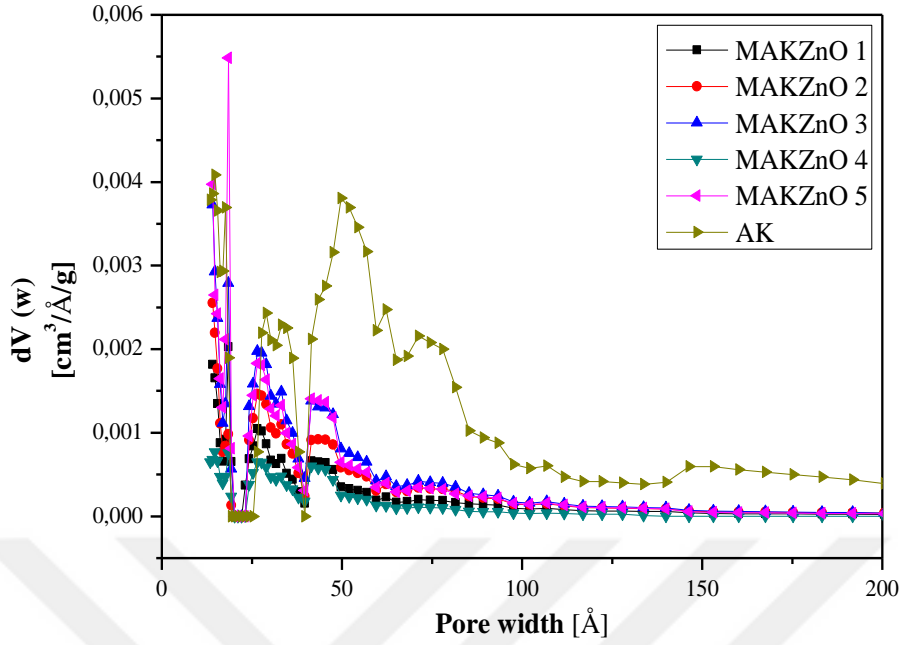
Şekil 6.1’de AK’nun ve Şekil 6.2’de de MAKZnO 1-5 örneklerinin 77 K’deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Elde edilen AK ’un ve kompozitlerinin N₂ izotermi IUPAC’ın sınıflandırmasına göre tip II izotermine uymaktadır (Gregg and Sing 1991). Ayrıca N₂ izoterminde P/P₀’ın 1 ile 0.4 aralığında histeris (H4 tip) oluştuğu yani adsorpsiyon ile desorpsiyonun çakışmadığı görülmektedir. Histeris oluşumu genellikle N₂ gazının mezo gözeneklere dolup boşalırken kapilary kondenzasyonuyla meydana gelir. Şekil 6.3’deki gözenek dağılımından da görüleceği gibi hem AK hem de MAKZnO 1-5 kompozitlerinde mikro gözenek ($V_{mi} < 20 \text{ \AA}$) ve mezo gözenek ($20 < V_{me} < 500 \text{ \AA}$) hacimlerin bulunduğu görülmektedir. Şekil 6.3’deki AK ’nun 50-200 \AA aralığında, kompozitlere göre oldukça yüksek mezo gözenek hacminin bulunduğu görülmektedir. AK ’da bulunan bu mezo gözenekler Fe₃O₄ ve ZnO ’nun yüzeye ve gözeneklere birikmesiyle azaldığı görülmektedir. AK ve kompozitlerin yüzey alanı, mikro (V_{mi}), mezo (V_{me}) ve toplam (V_t) gözenek hacimleri 77K’deki N₂ adsorpsiyon izoterminden hesaplanarak Çizelge 6.1’de verilmiştir. Zn(NO₃)₂.6H₂O ile üretilen MAKZnO 4 kompozitinin, ZnCl₂ ile üretilen MAKZnO 1,2,3 ve 5 kompozitlerine göre oldukça düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edildiği görülmüştür. Ayrıca kompozitlerde kullanılan HMTA’nin NaOH göre yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırdığı görülmüştür. AKZnO 3 ve AKZnO 5’in yüzey alanları ve gözenek hacimlerinden görüldüğü gibi ZnCl₂’nin oranın iki katına çıkarılmasının fazla etkilemediği belirlenmiştir.



Şekil 6.1 AK'un 77 K'deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 6.2 MAKZnO1-5 adsorbentlerinin 77 K'deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



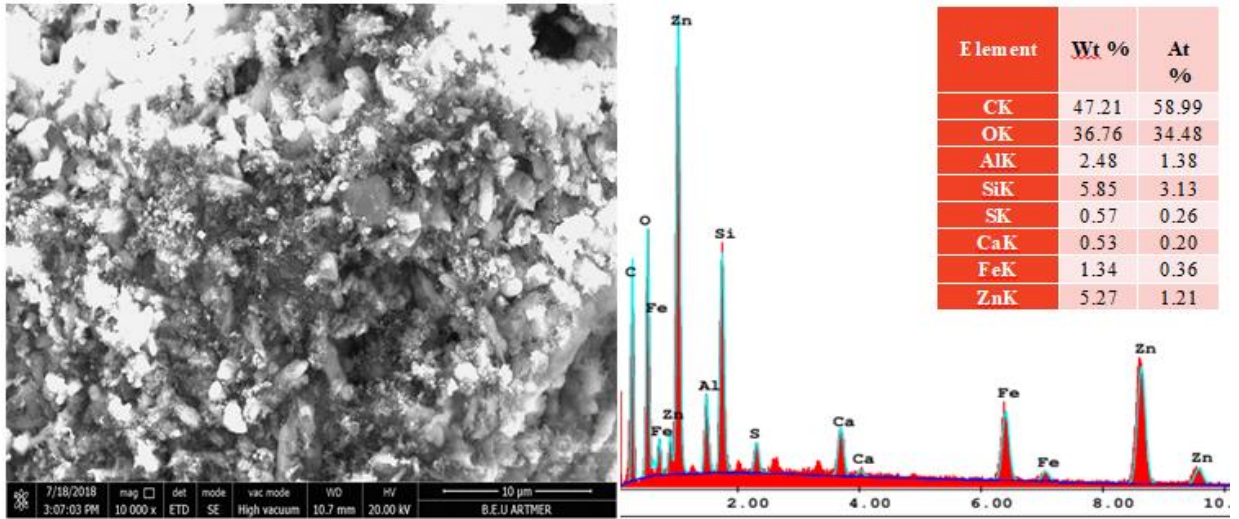
Şekil 6.3 Adsorbentlerin gözenek dağılımları.

Çizelge 6.1 Adsorbentlerin BET yüzey alanları.

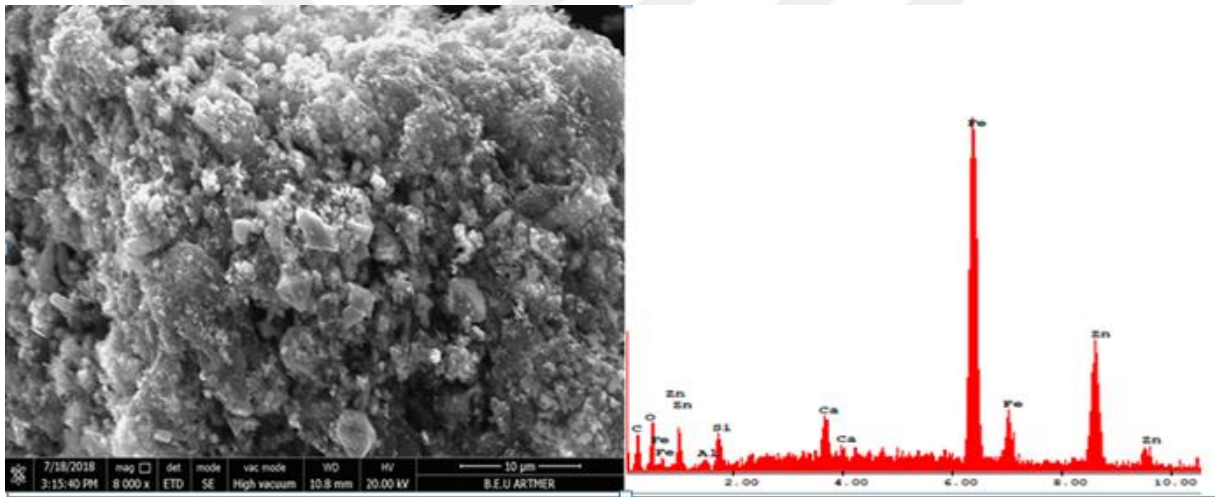
Adsorbentler	BET Yüzey Alanı	V_{mi}	V_{me}	V_t
AK	178	0.07	0.23	0.30
MAKZnO 1	62	0.025	0.03	0.055
MAKZnO 2	84	0.035	0.045	0.08
MAKZnO 3	121	0.05	0.06	0.11
MAKZnO 4	30	0.012	0.018	0.03
MAKZnO 5	127	0.05	0.06	0.11

6.2 SEM (TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU) ANALİZİ

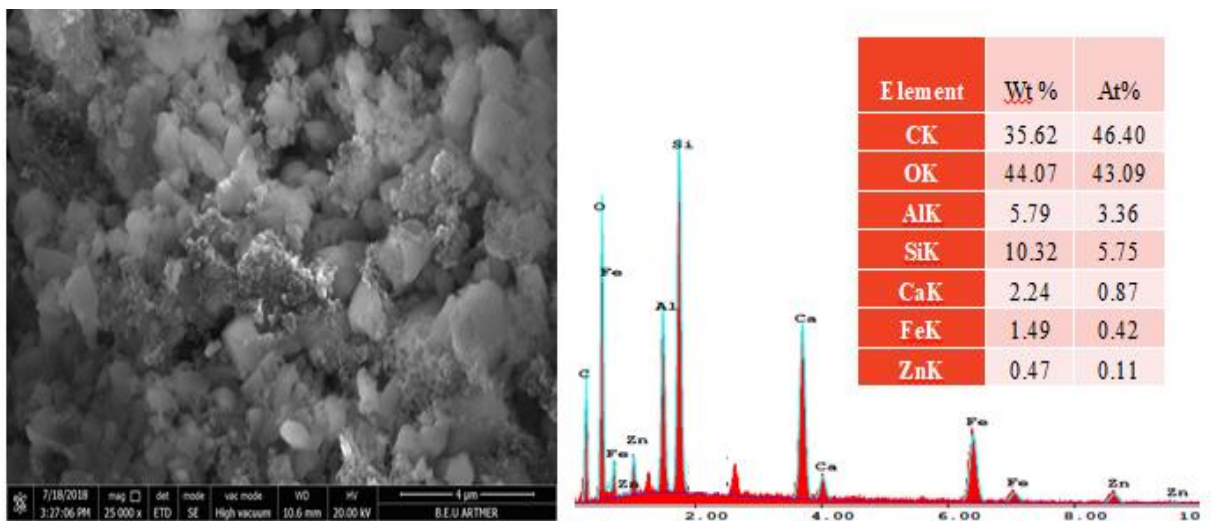
Şekil 6.4–6.8’de MAKZnO 1-5’lerin SEM ve EDAX ile yüzey morfolojisi ve elementlerin ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir. Şekil 6.4–6.8’deki SEM resimlerinin hepsinde AK’nun yüzeyinde Fe ve Zn’nun oksitleri şeklinde biriktiği gözlenmiştir. Bu kümelenmeler düzensiz ve yüzeyde farklı boyutlarda gözenekler ve oyuklar oluşturmuştur. Örneklerin N_2 adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanlarındaki düşüşte AK’nun gözeneklerinin ve yüzeyinin Fe_3O_4 ve ZnO biriktiğini ispatlamaktadır.



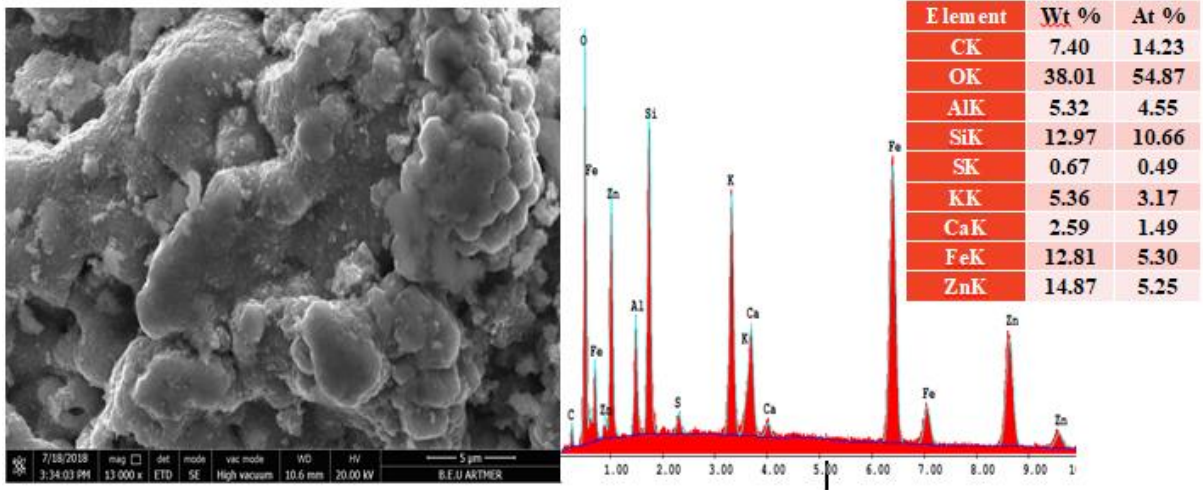
Şekil 6.4 MAKZnO 1 SEM görüntüsü.



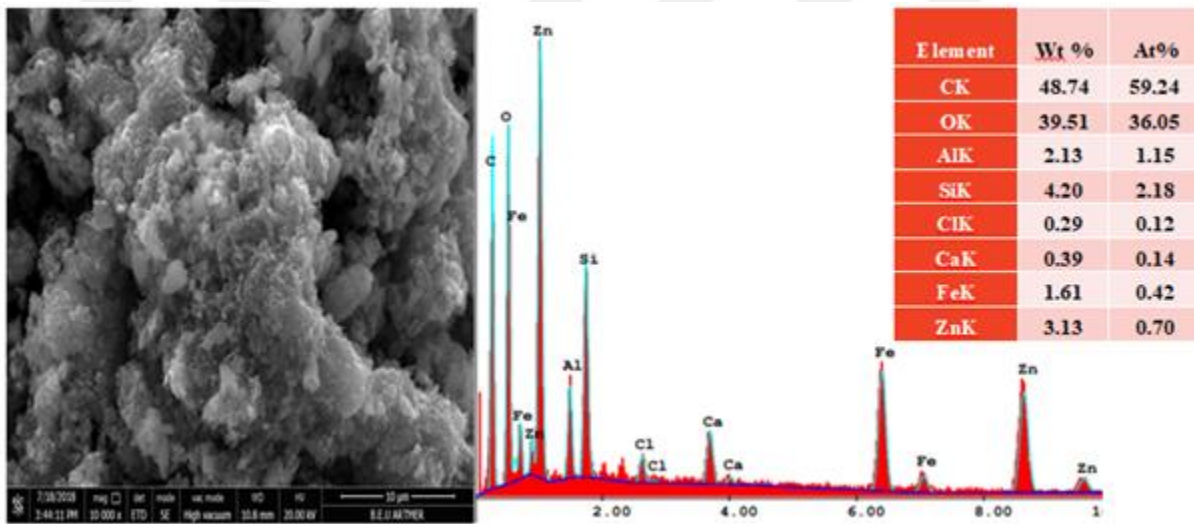
Şekil 6.5 MAKZnO 2 SEM görüntüsü.



Şekil 6.6 MAKZnO 3 SEM görüntüsü.



Şekil 6.7 MAKZnO 4 SEM görüntüsü.

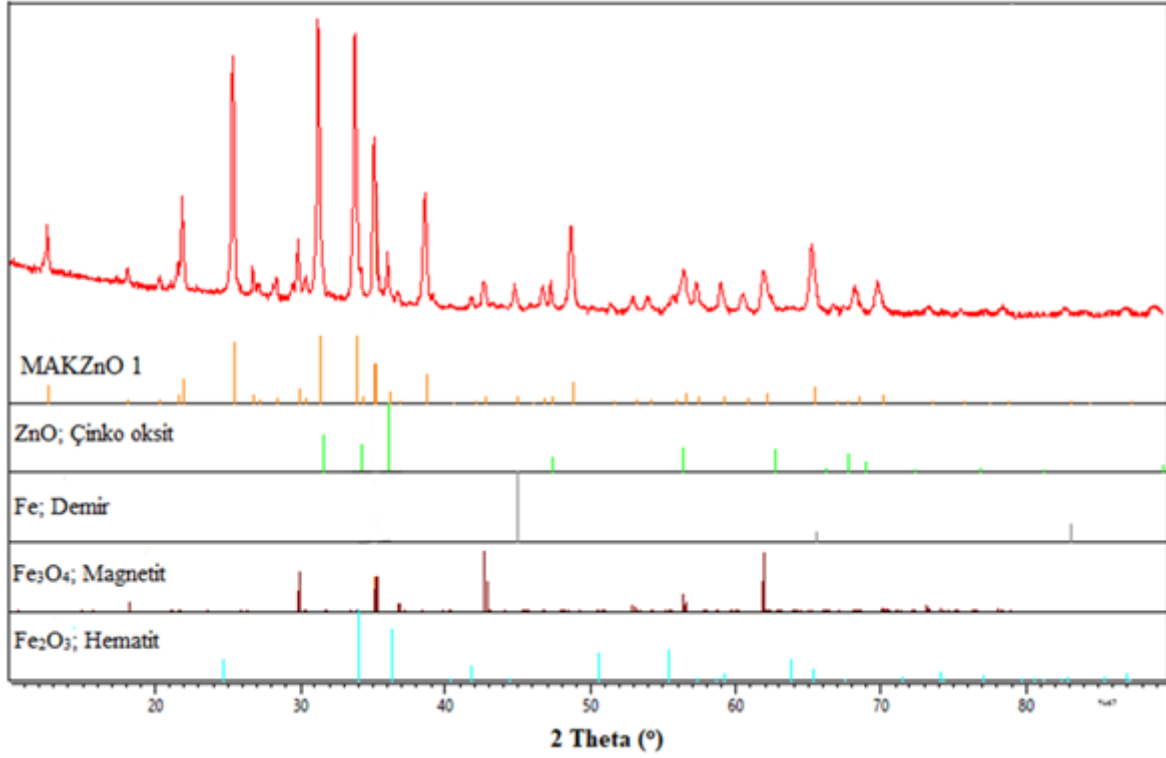


Şekil 6.8 MAKZnO 5 SEM görüntüsü.

6.3 XRD ANALİZLERİ

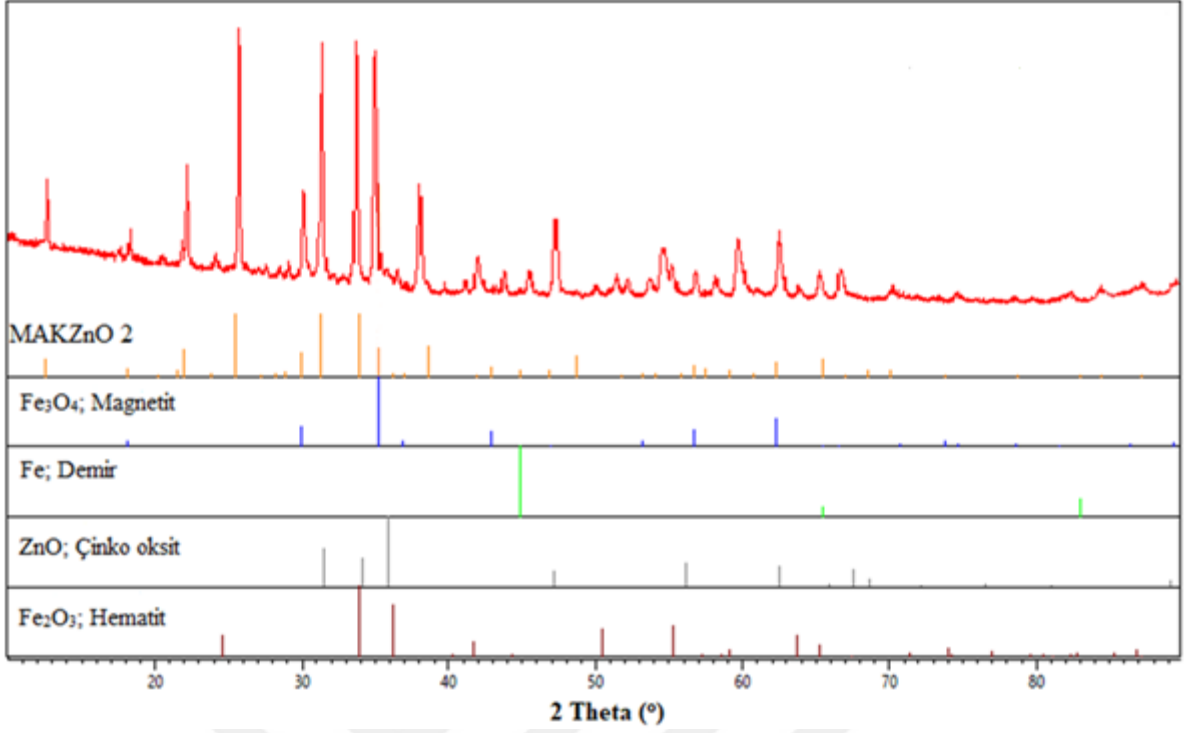
Şekil 6.9’da AK’nun $ZnCl_2$ ve $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ile eşit oranlarda ve bazik ortam sağlaması için NaOH kullanılarak üretilen MAKZnO 1’in XRD pikleri görülmektedir. MAKZnO 1 kompozitinde XRD piklerinden yararlanılarak; Fe_3O_4 (Magnetit), Fe_2O_3 (Hematit), ZnO kristalleri ve metalik Fe olduğu belirlenmiştir. Fe_3O_4 ’ün $2\theta = 35,5^\circ$ ’deki pikinin (311) yönelimli kübik yapıda olduğunu göstermektedir. $25,5^\circ$ ve 34° ’deki pikler ise Fe_2O_3 ’ün karakteristik (012) ve (104) düzelmelerinin indeksidir. ZnO’nun $2\theta = 31,5^\circ$ ’deki karakteristik (100) düzlemlili piki kompozitte ZnO kristallerinin oluşumunu ispatlamaktadır. Ayrıca MAKZnO 1’in Debye-Scherrer eşitliği, yukarıda belirlenen karakteristik XRD piklerine uygulayarak Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ve ZnO’nun ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. Buna göre;

ZnO, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃'ün ortalama kristal boyutları sırasıyla, 48.16, 42.56 ve 55.45 nm olarak bulunmuştur.



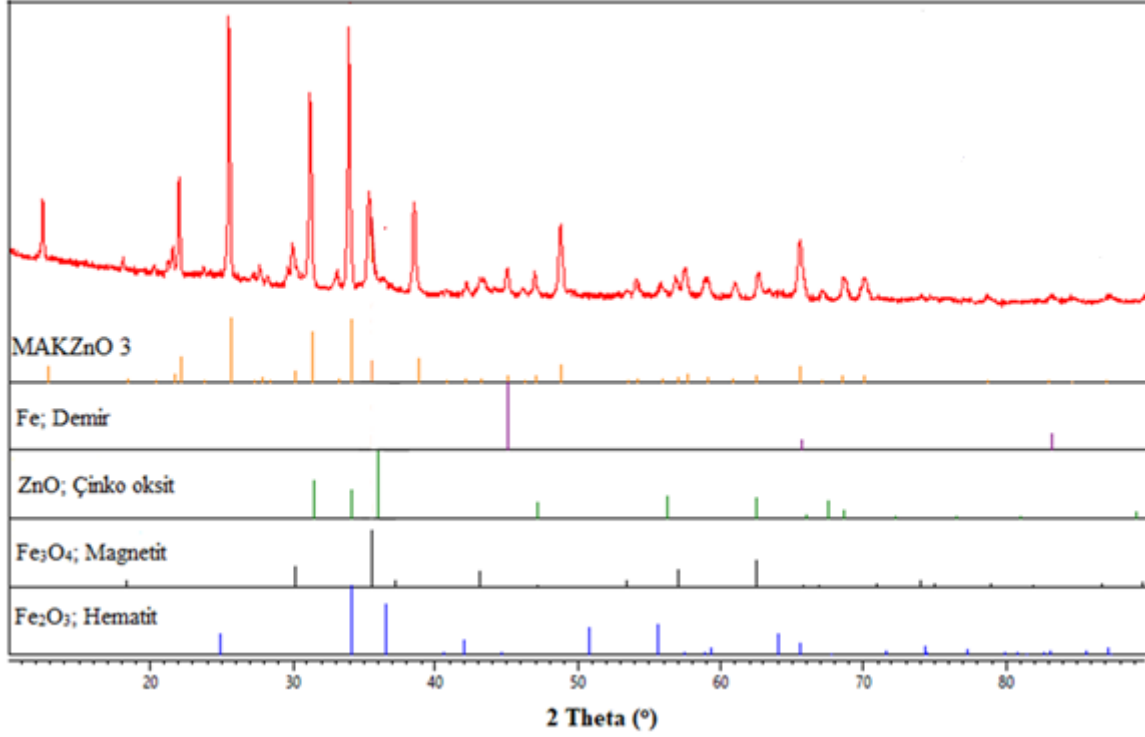
Şekil 6.9 MAKZnO 1 XRD analizi.

Şekil 6.10'da MAKZnO 2'in XRD pikleri görülmektedir. MAKZnO 2, MAKZnO 1'e göre sadece Fe(NO₃)₃.9H₂O oranının 2 katına çıkartılarak üretilmiştir. MAKZnO 2'nin XRD piklerinden de Fe₃O₄ (Magnetit), Fe₂O₃ (Hematit), ZnO kristalleri ve metalik Fe olduğu belirlenmiştir. MAKZnO 2'nin Debye-Scherrer eşitliğinden yararlanılarak ortalama gözenek boyutları hesaplanmıştır. Buna göre; Fe₃O₄'ün 2θ = 35,5°deki pikinden (311) bulunan ortalama kristal boyutu 37.83 nm'dir. Fe₂O₃'ün karakteristik 25.5°deki (012) yönelimli pikinden hesaplanan ortalama kristal boyutu 66.54 nm olarak bulunmuştur. ZnO'nun 2θ = 31.5°deki karakteristik (100) düzlemlilikten hesaplanan ortalama kristal boyutu ise 56.18 nm'dir.



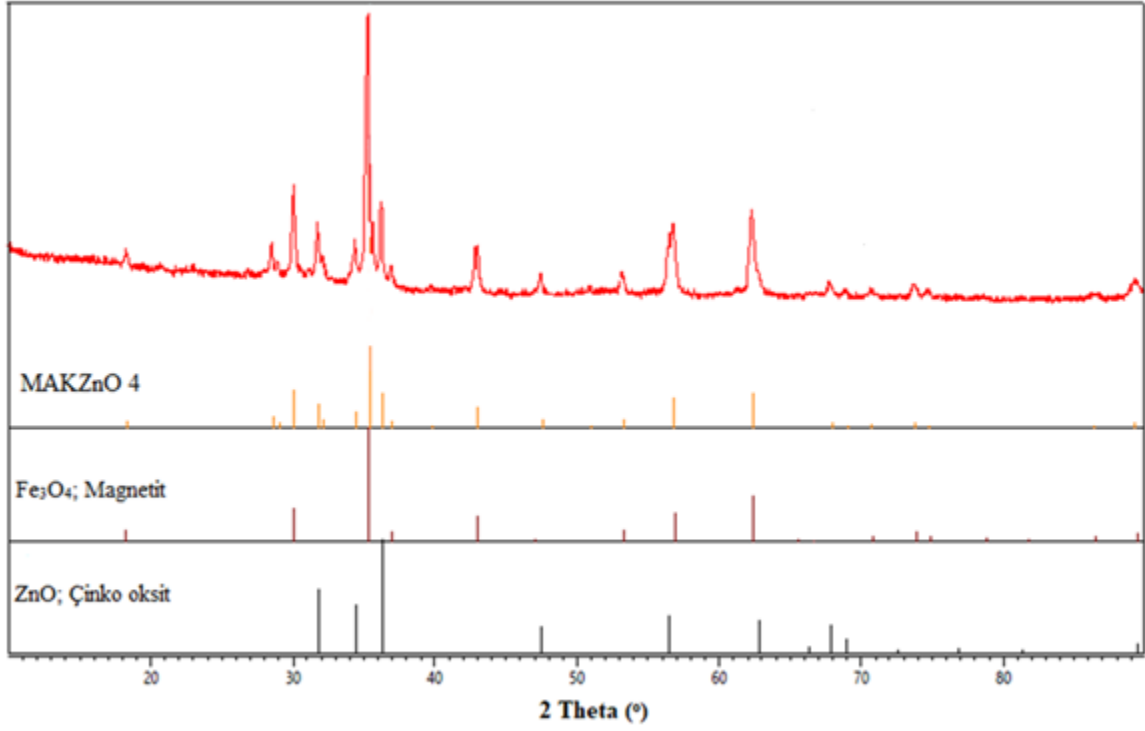
Şekil 6.10 MAKZnO 2 XRD analizi.

Şekil 6.11’de MAKZnO 3’ün XRD pikleri görülmektedir. MAKZnO 3, MAKZnO 2’ye göre sadece bazik ortam sağlayıcısı olarak NaOH yerine HMTA kullanılarak üretilmiştir. MAKZnO 3’de de Fe₃O₄ (Magnetit), Fe₂O₃ (Hematit), ZnO kristalleri ve metalik Fe olduğu XRD piklerinde görülmüştür. MAKZnO 3’deki ZnO (100), Fe₃O₄ (311) ve Fe₂O₃’ün (012) hesaplanan ortalama kristal boyutları sırasıyla, 48.14, 48.65 ve 66.55 nm olarak bulunmuştur.



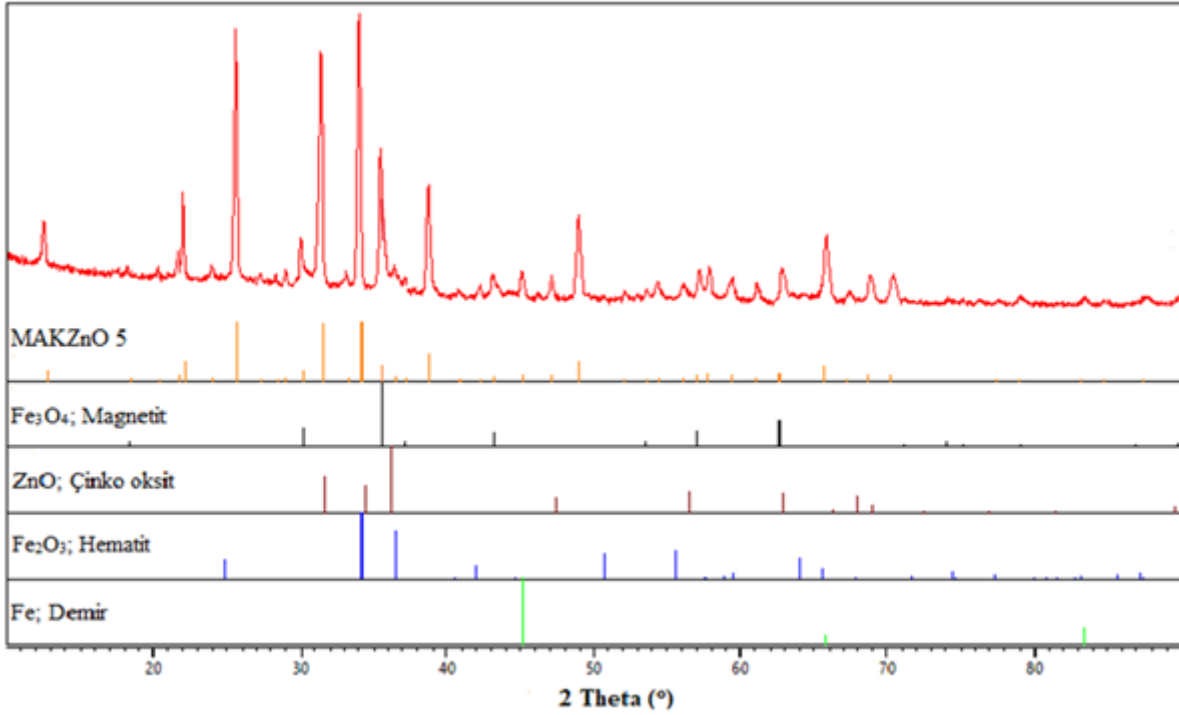
Şekil 6.11 MAKZnO 3 XRD analizi.

MAKZnO 4, $ZnCl_2$ yerine $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak üretilen kompozitin XRD spektrumu Şekil 6.12’de verilmiştir. $ZnCl_2$ ile üretilen kompozitlerin hepsinde Fe_2O_3 (Hematit) elde edilmiştir. Ancak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile üretilen MAKZnO 4’de Fe_2O_3 oluşmamıştır. MAKZnO 4 kompozitinde; $2\theta = 35.5^\circ$ ’deki Fe_3O_4 pikinin hesaplanan ortalama kristal boyutu 37.83 nm’dir. $2\theta = 31.5^\circ$ ’deki ZnO pikinin ise ortalama kristal boyutu 56.23 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 6.12 MAKZnO 4 XRD analizi.

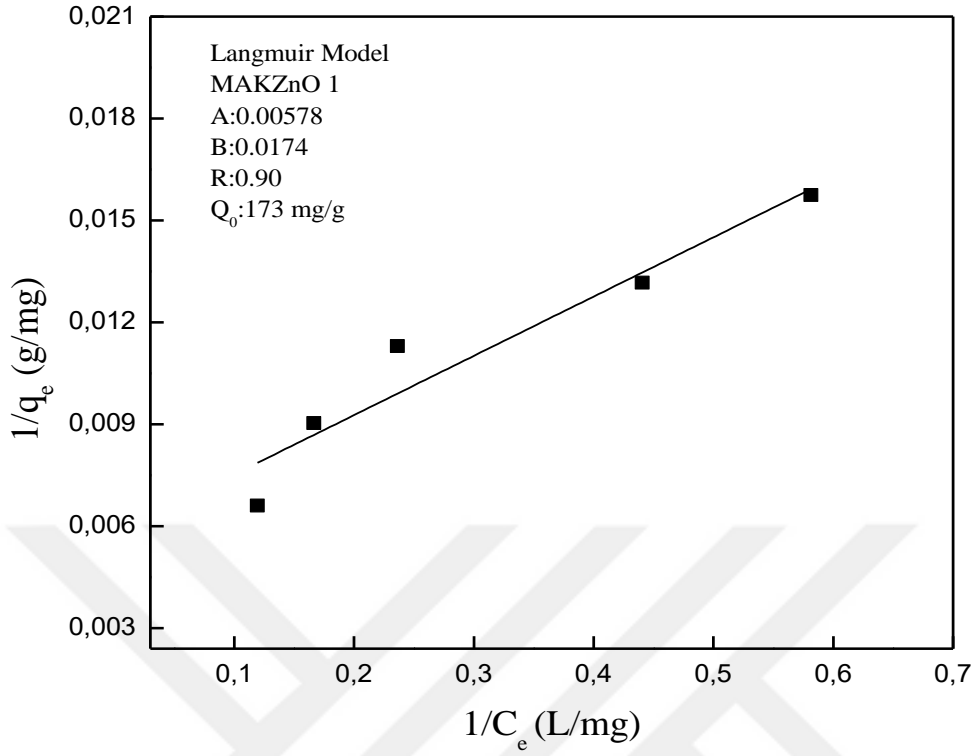
Şekil 6.13’de MAKZnO 3’e göre; ZnCl₂’nin iki katı kullanılarak üretilen MAKZnO 5’ün XRD spektrumu görülmektedir. MAKZnO 5’de de Fe₃O₄ (Magnetit), Fe₂O₃ (Hematit), ZnO kristalleri ve metalik Fe olduğu XRD piklerinde görülmüştür. MAKZnO 5’deki ZnO (100), Fe₃O₄ (311) ve Fe₂O₃’ün (012) hesaplanan ortalama kristal boyutları sırasıyla, 42.13, 42.58 ve 55.46 nm olarak bulunmuştur.



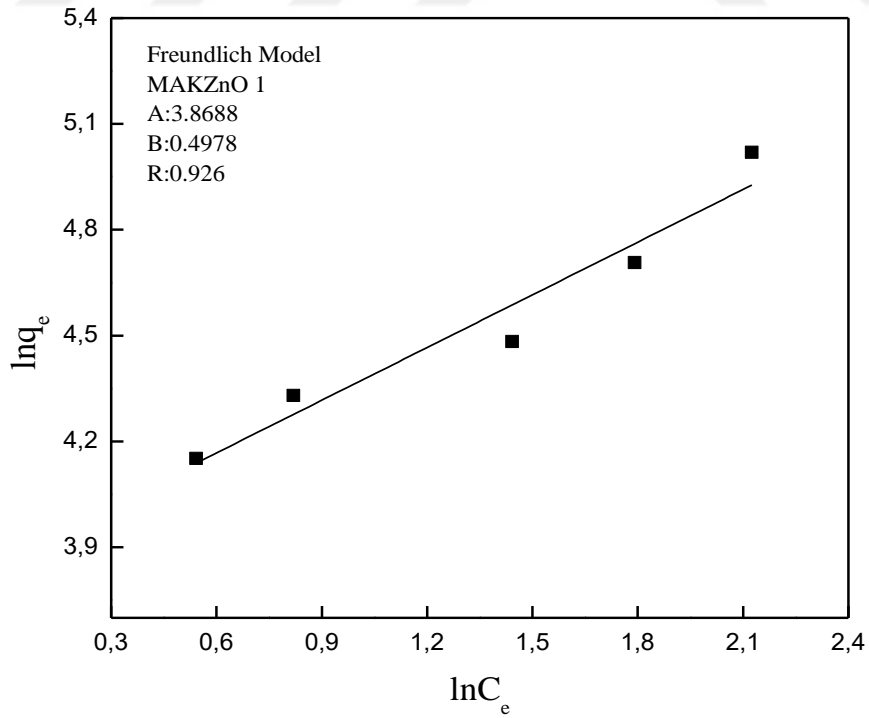
Şekil 6.13 MAKZnO 5 XRD analizi.

6.4 ADSORPSİYON DENGESİ

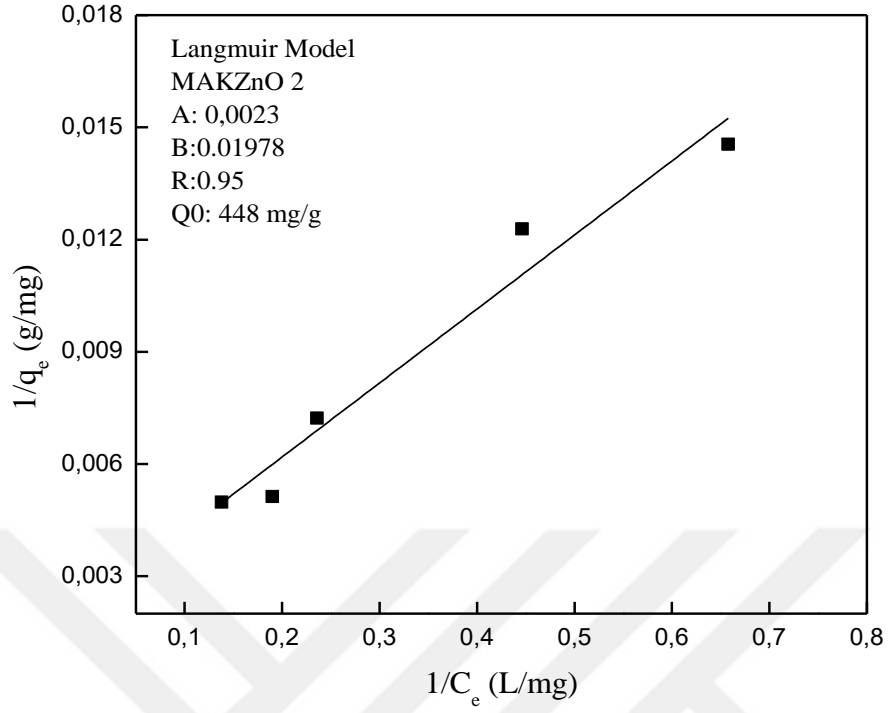
Üretilen MAKZnO 1 – MAKZnO 5 numunelerinin farklı miktarlarda (2-10 mg) ve 50 ml MY boya çözeltisinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde zamana karşı (t) adsorplanan boya (q) miktarlarından elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmıştır ve Şekil 6.14 – 23’de çizilmiştir. Elde edilen verilerden hesaplanan Q_0 değerleri sırası ile 173 mg/g, 448 mg/g, 502.5 mg/g, 427.4 mg/g, 458.7 mg/g olarak bulunmuştur. MAKZnO 3’ün en yüksek Q_0 değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 6.2’de verilen model parametreleri ve r^2 değerleri incelendiğinde hem Freundlich hem Langmuir için uyumlu olduğunu göstermiştir.



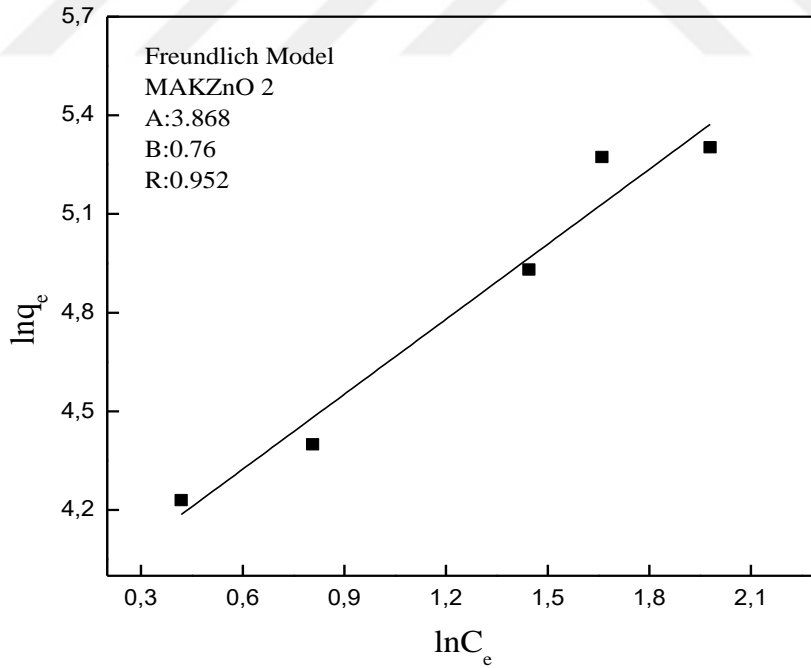
Şekil 6.14 MAKZnO 1 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C₀:20 mg/L)



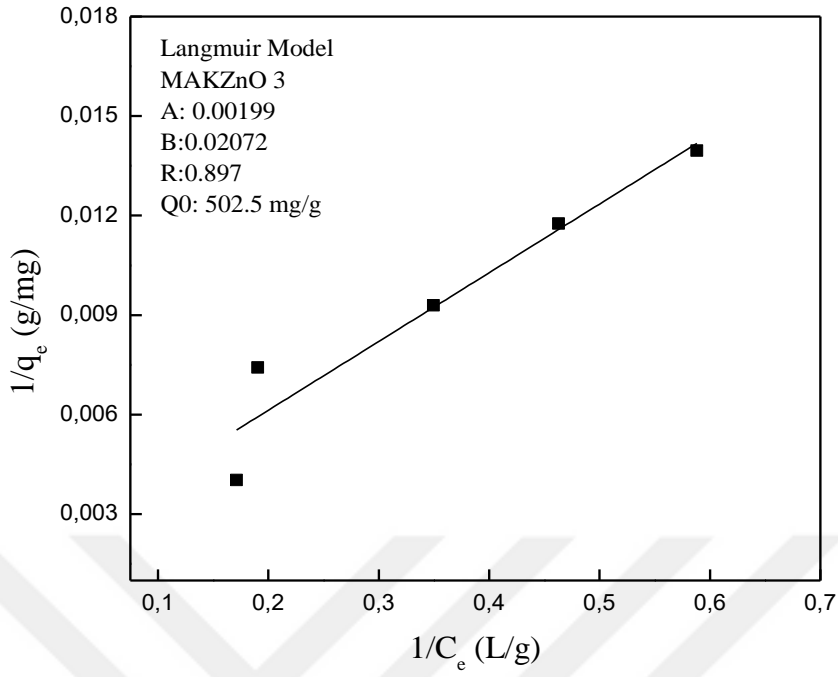
Şekil 6.15 MAKZnO 1 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C₀:20 mg/L).



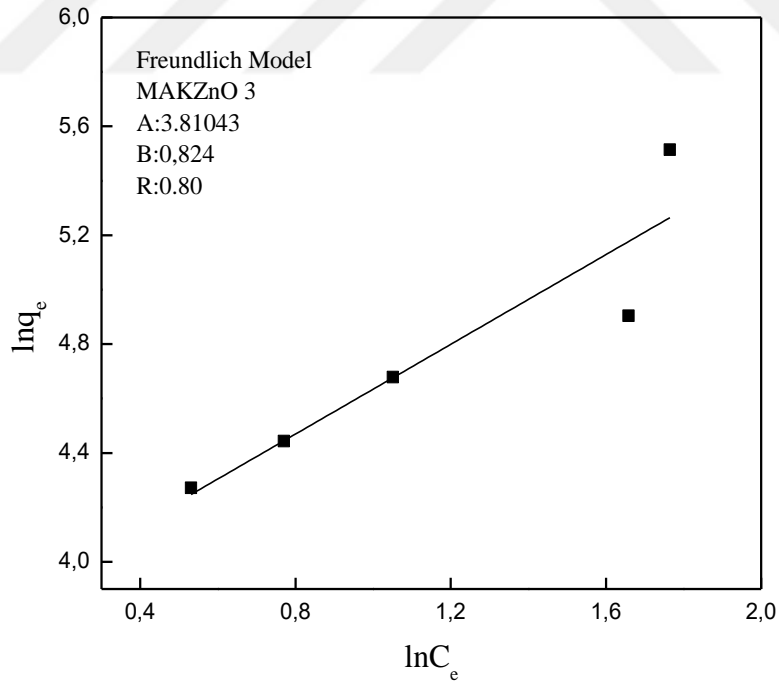
Şekil 6.16 MAKZnO 2 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



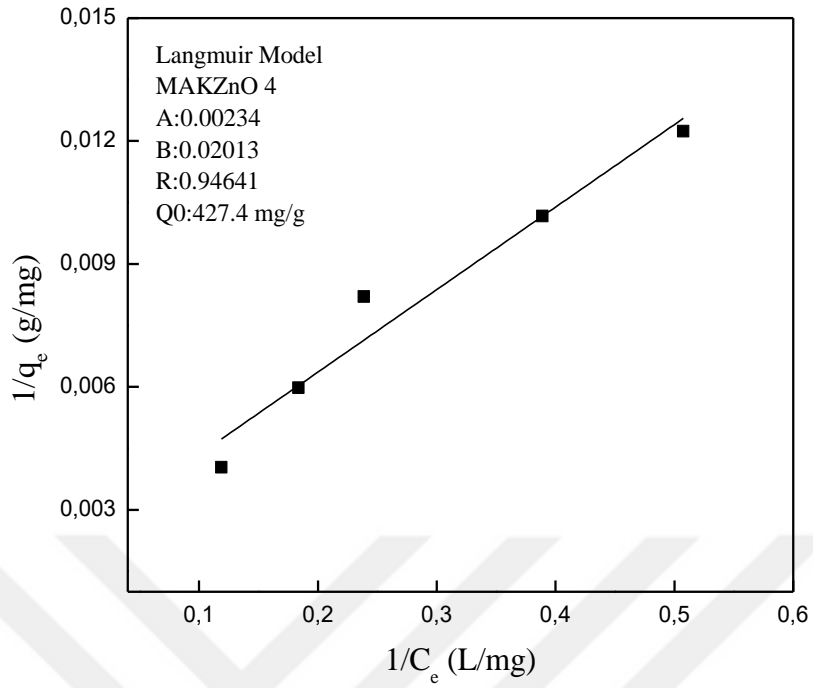
Şekil 6.17 MAKZnO 2 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



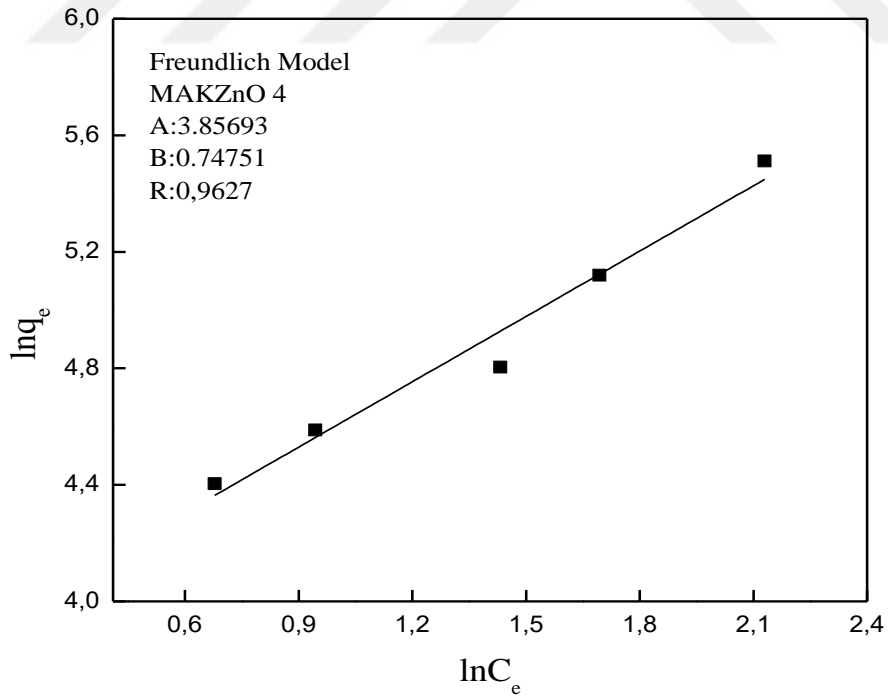
Şekil 6.18 MAKZnO 3 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



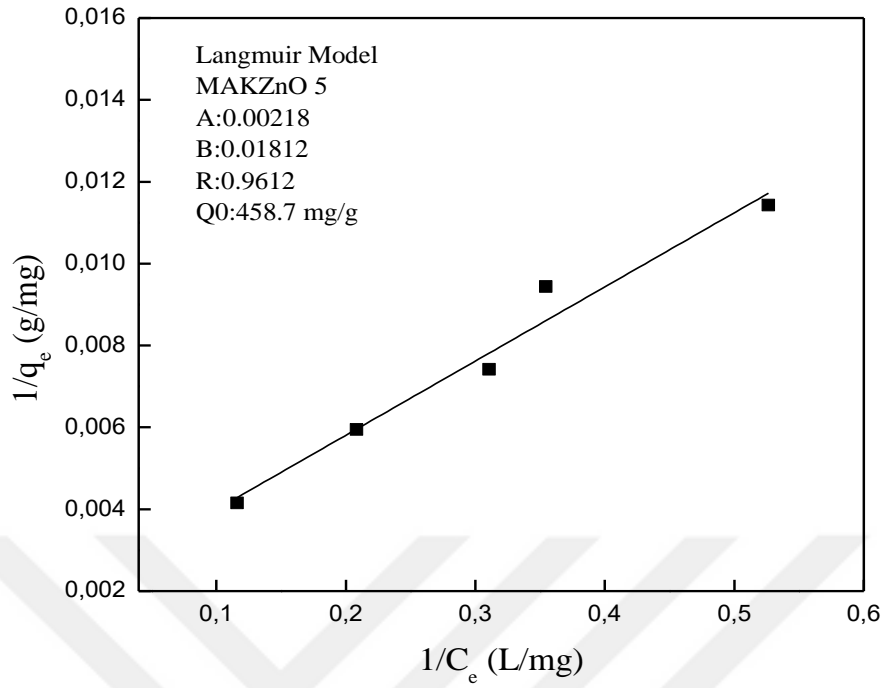
Şekil 6.19 MAKZnO 3 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



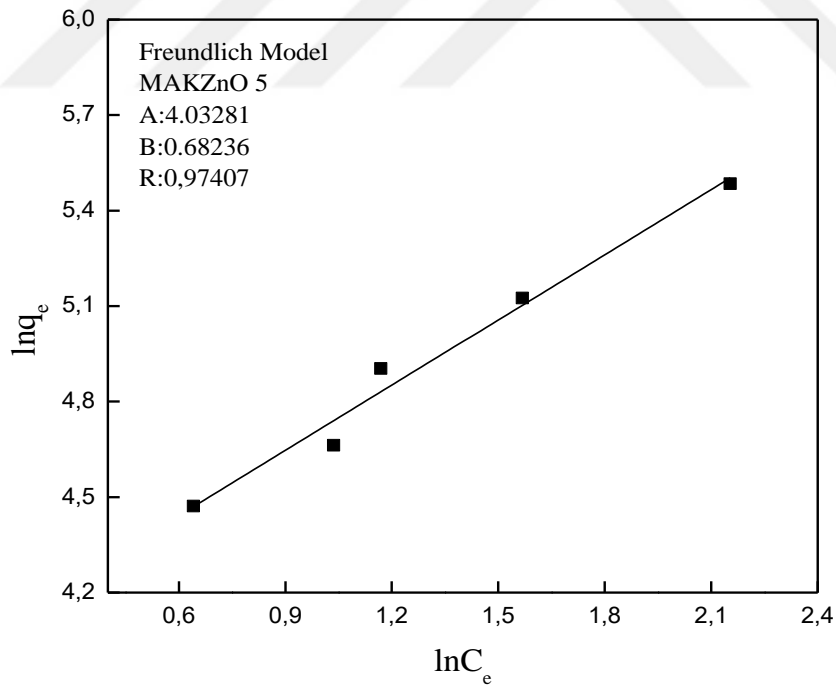
Şekil 6.20 MAKZnO 4 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



Şekil 6.21 MAKZnO 4 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



Şekil 6.22 MAKZnO 5 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).



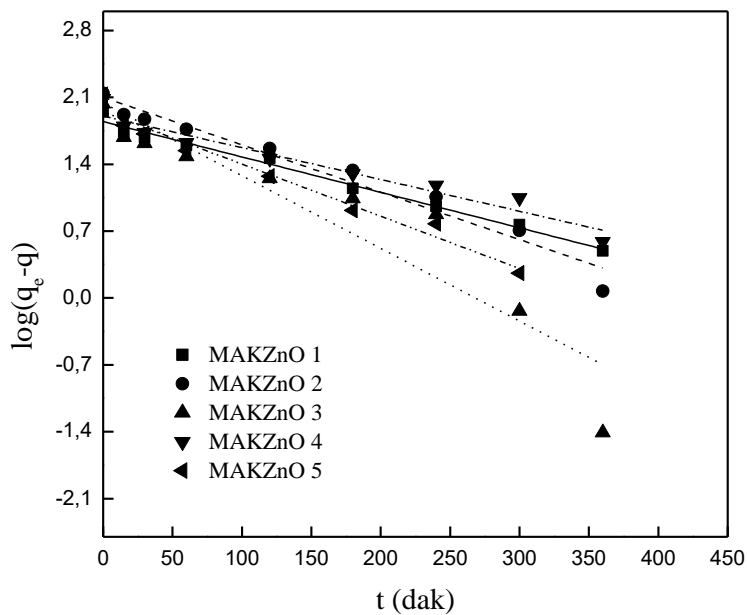
Şekil 6.23 MAKZnO 5 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C_0 :20 mg/L).

Çizelge 6.2 Langmuir ve Freundlich model parametreleri.

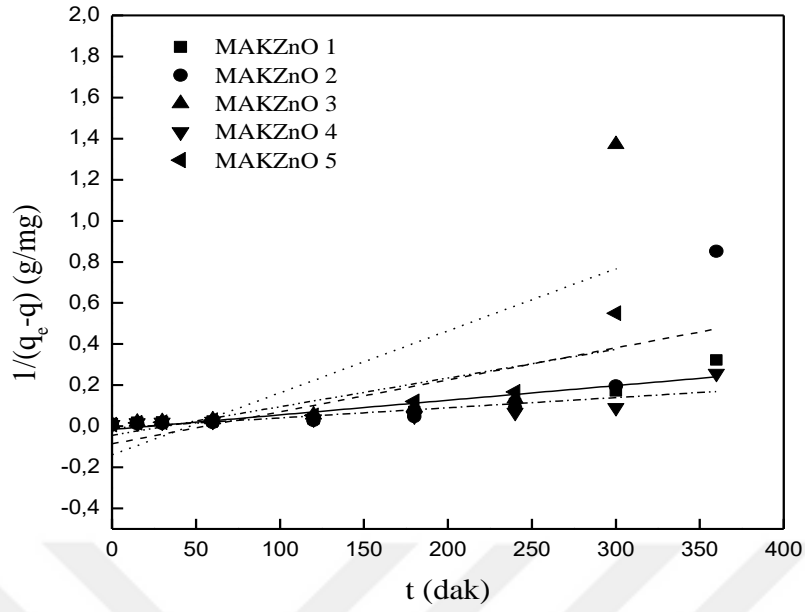
ADSORBENT	MAKZnO 1	MAKZnO 2	MAKZnO 3	MAKZnO 4	MAKZnO 5
Langmuir $q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	Q ₀ : 173 mg/g b: 0.33 r ² : 0.81	Q ₀ : 448 mg/g b: 0.011 r ² : 0.90	Q ₀ : 502.5mg/g b: 0.096 r ² : 0.80	Q ₀ : 427.4 mg/g b: 0.11 r ² : 0.90	Q ₀ : 458.7 mg/g b: 0.12 r ² : 0.92
Freundlich $q_e = K_f C_e^{1/n}$	K _f : 47.8 1/n: 0.50 r ² : 0.86	K _f : 47.8 1/n: 0.76 r ² : 0.90	K _f : 45.2 1/n: 0.82 r ² : 0.65	K _f : 47.3 1/n: 0.75 r ² : 0.93	K _f : 56.4 1/n: 0.68 r ² : 0.94

6.5 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Şekil 6.24 ve Şekil 6.25’de MAKZnO – MY adsorpsiyon sistemlerinin birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin elde edilmesi için zamana karşı $\log(q_e - q)$ ve $1/(q_e - q)$ değerlerinin değişimleri verilmiştir. Bu grafiklerdeki doğruların eğiminden ve kesim noktasından yararlanarak k_1 , k_2 ve korelasyon katsayıları karesi (r^2) değerleri bulunmuştur. Çizelge 6.3’de verilmiştir. k_1 , k_2 hız sabitlerinin r^2 değerleri karşılaştırıldığında, birinci derece için r^2 değerlerinin tüm ortamlar için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre boyar maddenin MAKZnO üzerine adsorpsiyonu üzerine tutunmanın fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 6.24 Birinci derece kinetik eğrileri (m_{ads} : 0.12 g/L).



Şekil 6.25 İkinci derece kinetik eğrileri (m_{ads} : 0.12 g/L).

Çizelge 6.3 Birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m_{ads} : 0.12 g/L).

ADSORBENT	MAKZnO 1	MAKZnO 2	MAKZnO 3	MAKZnO 4	MAKZnO 5
k_1 (dak ⁻¹)	0.009	0.011	0.018	0.008	0.012
r^2	0.97	0.92	0.72	0.88	0.94
k_2 (g/mg.dak)	7×10^{-4}	0.0015	0.003	5×10^{-4}	0.014
r^2	0.66	0.25	0.19	0.45	0.47

MAKZnO kompozitlerinin MY'nin görünür, UV lambaları ve karanlık ortam altında 1 saatteki giderimi aşağıdaki denkleme göre elde edilmiştir.

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6.1)$$

Burada; C_0 (mg/g): başlangıç konsantrasyonunu, C_e (mg/g): bitiş konsantrasyonunu göstermektedir. Çizelge 6.4 'de görünür lambanın altında bir saat içinde giderilen MY miktarı yüzde olarak verilmiştir. En yüksek giderim % 91.85 ile MAKZnO 5 kompozitinde elde edilmiştir. Çizelge 6.5 'deki UV lambasının altında elde edilen sonuçlara bakıldığında ise,

MAKZnO 5 hariç diğer kompozitlerde MY'nin adsorpsiyonunda düşüş olduğu görülmüştür. Çizelge 6.7 'de de karanlık ortamdaki MY'nin adsorpsiyonu düşük çıkmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, karanlık ortamda kompozitlerin önemli derecede fiziksel adsorpsiyon özelliği olduğu görülmektedir. Bunun yanında görünür ışık altında, numunelerdeki ZnO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ gibi yarı iletkenlerin etkisiyle sinerjik etki yaratarak oldukça yüksek giderim yüzdesine ulaşmıştır. UV ışığı altında ise özellikle MAKZnO 4 kompozitindeki düşüş, yüzeyde fiziksel adsorplanabilen MY'nin UV ışığının etkisiyle tekrar su fazına geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu tür malzemeler UV duyarlı malzemeler olarak da adlandırılabilir.

Çizelge 6.4 MAKZnO'ların görünür lambası altında MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi.

Kompozitler	% Giderim
MAKZnO 1	86.09
MAKZnO 2	82.30
MAKZnO 3	85.11
MAKZnO 4	82.09
MAKZnO 5	91.85

Çizelge 6.5 MAKZnO'ların UV lambası altında MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi.

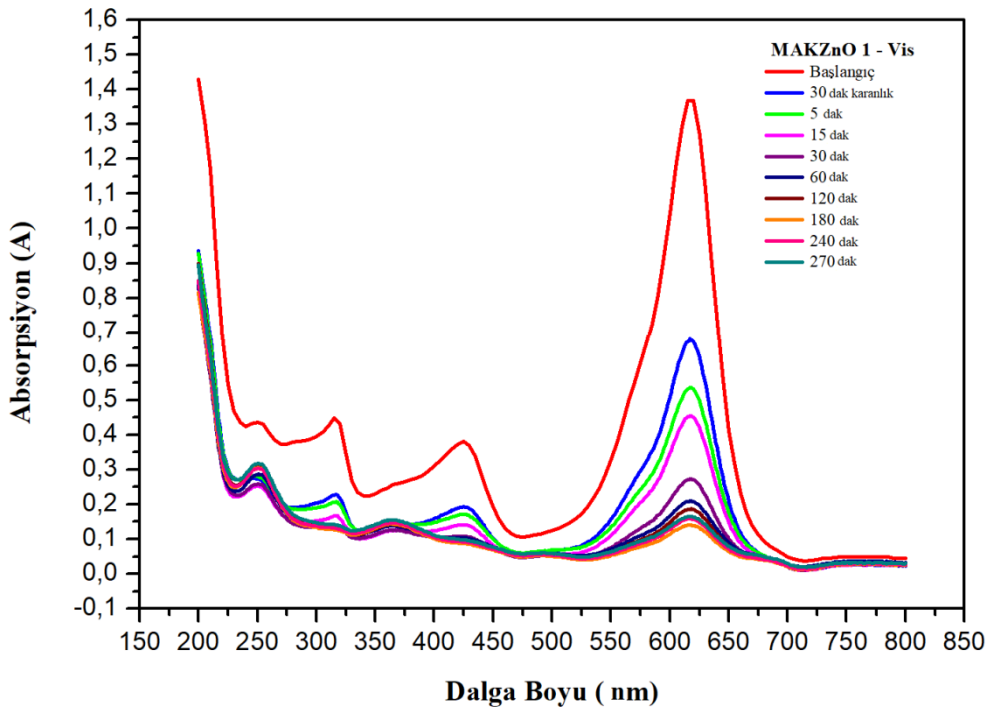
Kompozitler	% Giderim
MAKZnO 1	64.27
MAKZnO 2	60.95
MAKZnO 3	76.36
MAKZnO 4	44.44
MAKZnO 5	91.02

Çizelge 6.6 MAKZnO'ların karanlık ortamda MY'nin 1 saatteki giderim kapasitesi.

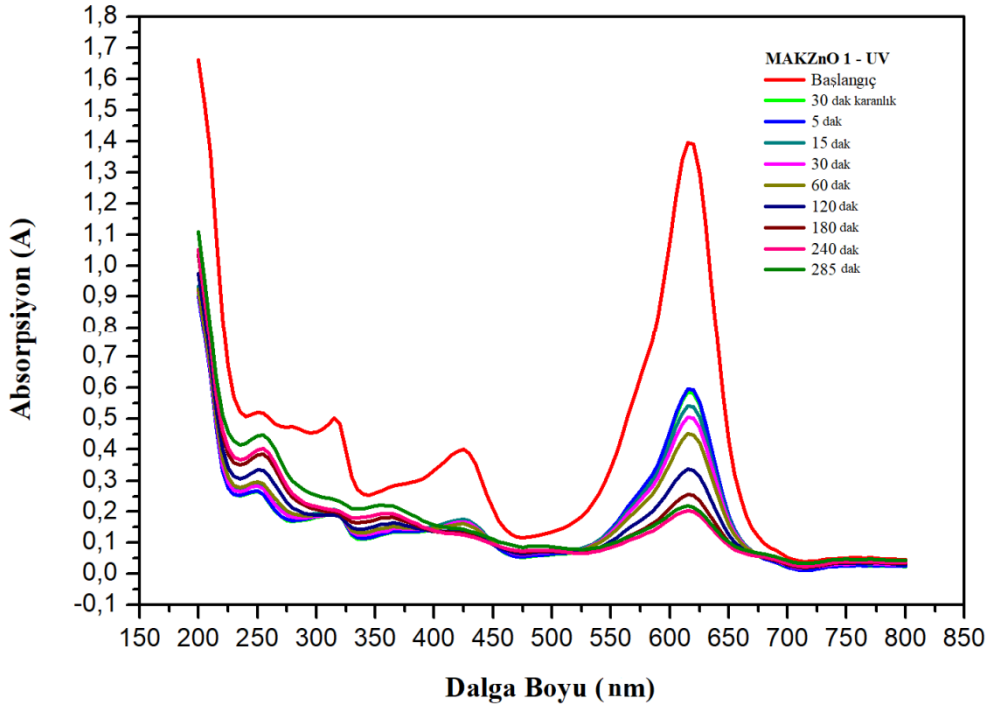
Kompozitler	% Giderim
MAKZnO 1	72.44
MAKZnO 2	71.25
MAKZnO 3	67.52
MAKZnO 4	59.30
MAKZnO 5	79.17

6.6 MAKZnO NANOKOMPOZİTLERİNİN GÖRÜNÜR, UV VE KARANLIK ORTAMINDAKİ AKTİVİTELERİN İNCELENMESİ

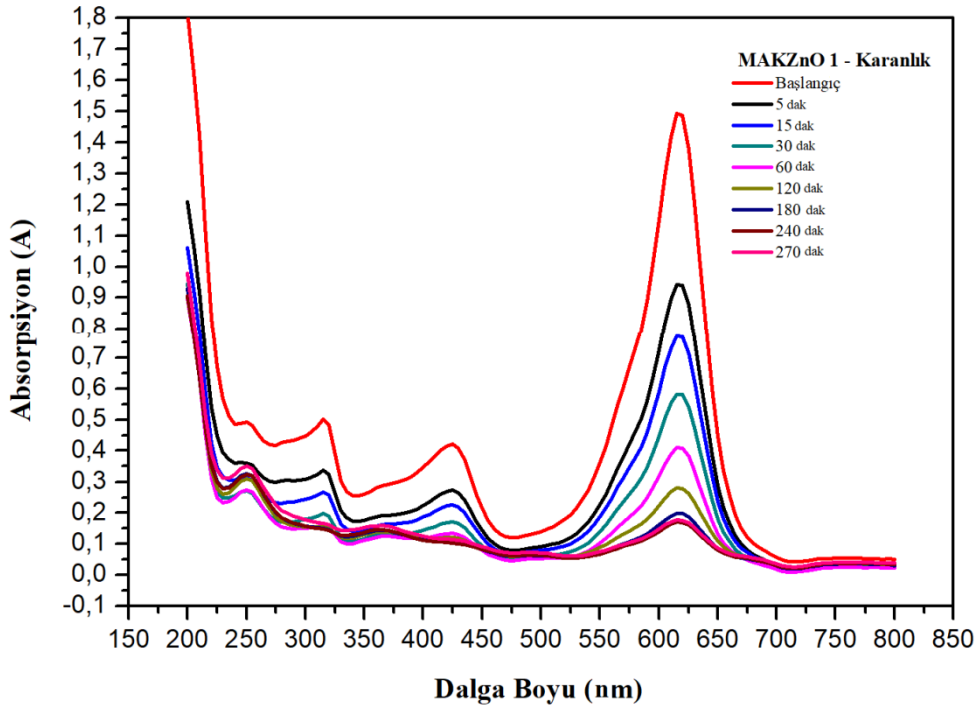
MAKZnO 1-5 nanokompozitlerinin karanlık, görünür ve UV lambası altında MY boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Deneyler sırasında pH değiştirilmemiş ve MY'nin doğal pH'sında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.26 'da MAKZnO 1 kompozitinin 30 dakika karanlık (boya ile kompozitin fiziksel adsorpsiyon dengesine ulaşması için) ardından görünür lamba altında zamana karşı adsorbans değişimi görülmektedir. UV-Vis spektrumuna bakıldığında, 30 dakikalık karanlık ortamda MY'nin yaklaşık % 50'sinin adsorplandığı görülmüştür. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalarda da, MAKZnO 1-5 kompozitlerinin fiziksel olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ispatlanmıştır. MAKZnO 1'in görünür ve karanlık (Şekil 6.28) ortamdaki zamanla değişimi benzerlik göstermektedir. Ancak Şekil 6.27 'ye bakıldığında UV lambası altında özellikle 5 - 60 dakika arasında adsorbans değerlerindeki düşüş çok yakın olduğu görülmektedir. Buna göre yüzeyde ve gözeneklerdeki Fe₃O₄, Fe₂O₃ ve ZnO ile fiziksel olarak etkileşen MY'nin, UV ışığının etkisiyle fiziksel etkileşimini yenerek düşük miktarda sulu faza geçtiği görülmektedir. UV ışığının altında 60 dakikanın ardından ise, MY'nin tekrar kompozite adsorpsiyona devam ettiği belirlenmiştir.



Şekil 6.26 MAKZnO 1 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.



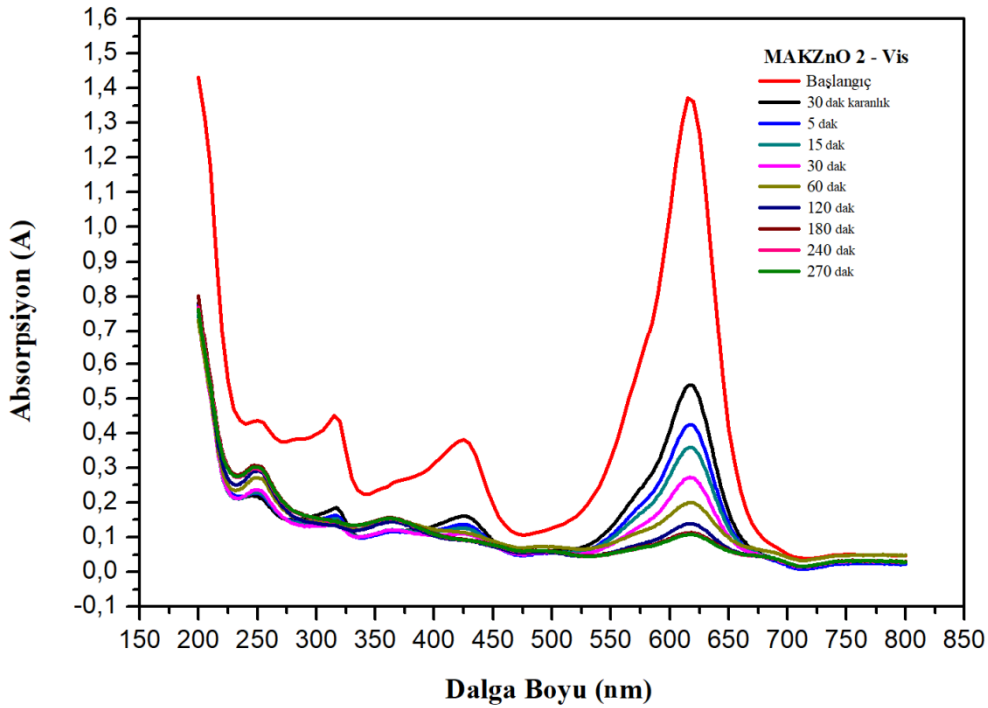
Şekil 6.27 MAKZnO 1 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.



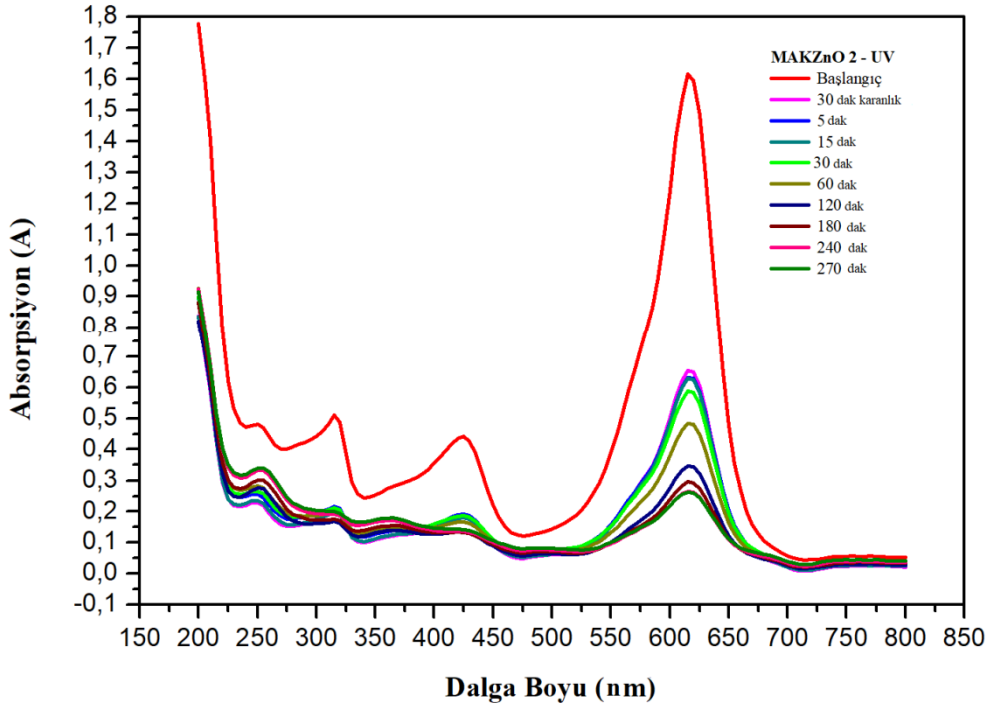
Şekil 6.28 MAKZnO 1 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.

Şekil 6.29-31'de sırasıyla, MAKZnO 2'nin görünür, UV lambası ve karanlık altındaki MY'nin UV-Vis spektrumu verilmiştir. MY'nin karanlık ve UV lambası altında 270 dakika

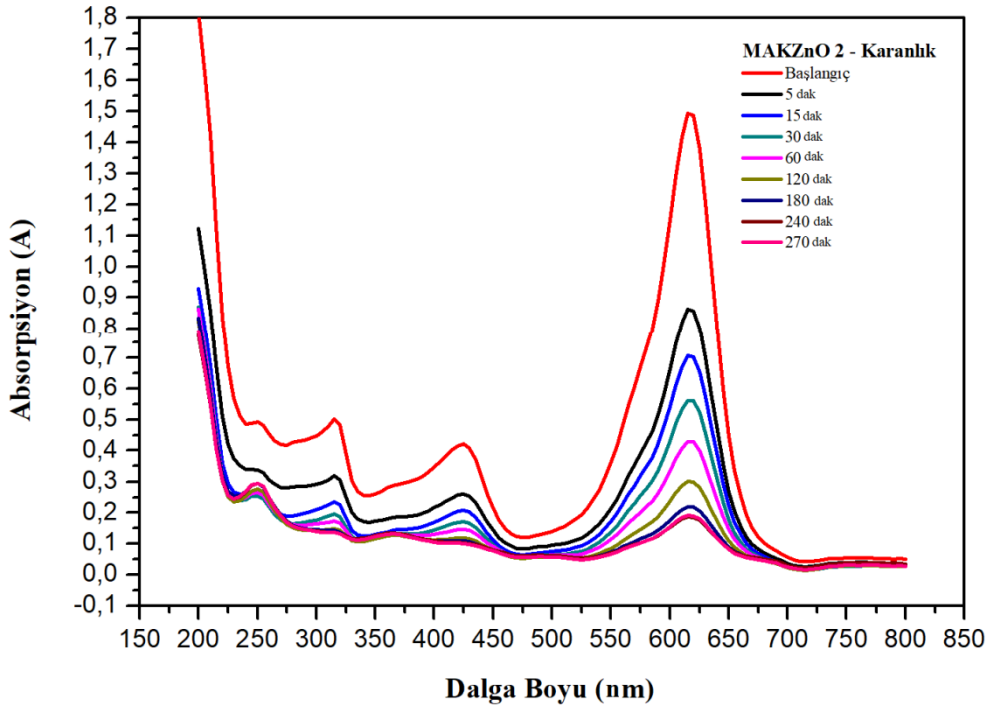
sonunda, görünür lamba altındaki göre daha yüksek absorpsiyon değerinde kaldığı görülmektedir. Ayrıca UV lambası altındaki spektrumda, 30 dakika karanlık sonrası uygulanan UV ışığı, ilk 30 dakikada adsorbans değerinde bir düşüş meydana gelmemiştir. Ardından UV ışığının 60 ve 120 'inci dakikalarında adsorbans değerinde düşüş gerçekleşmiştir. MAKZnO 2, MAKZnO 1'e göre benzer kapasitede MY giderimi sağlamıştır. MAKZnO 1'e göre $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'nun 2 katı oranında hazırlanan MAKZnO 2'nin yüzey alanını $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $84 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. Langmuir'den hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi de 173 mg/g 'dan 448 mg/g 'a yaklaşık 3 kat artırmıştır. Ancak MAKZnO 2, UV ve görünür ışık ortamlarında MY'nin giderimi için MAKZnO 1' göre önemli bir artışı olmamıştır.



Şekil 6.29 MAKZnO 2 – MY'nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.

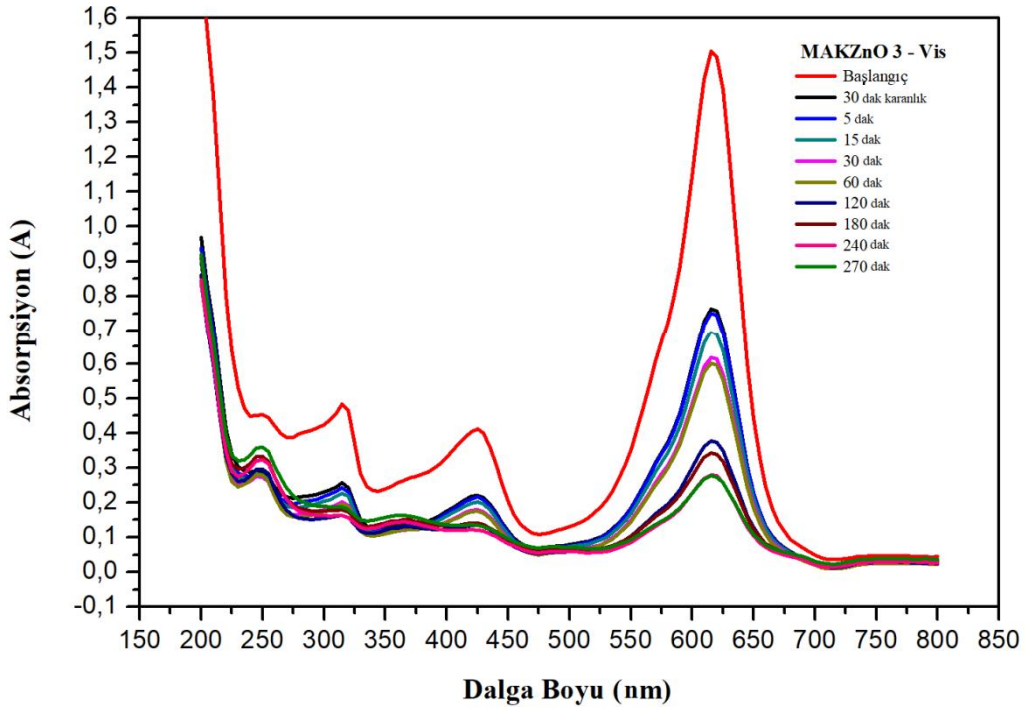


Şekil 6.30 MAKZnO 2 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.

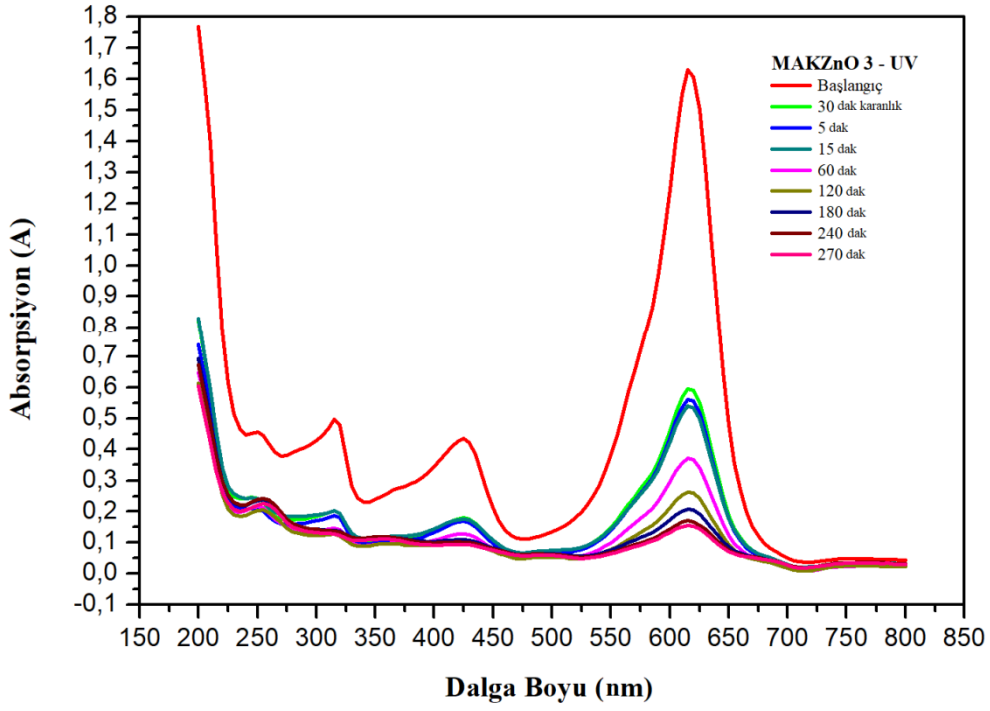


Şekil 6.31 MAKZnO 2 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.

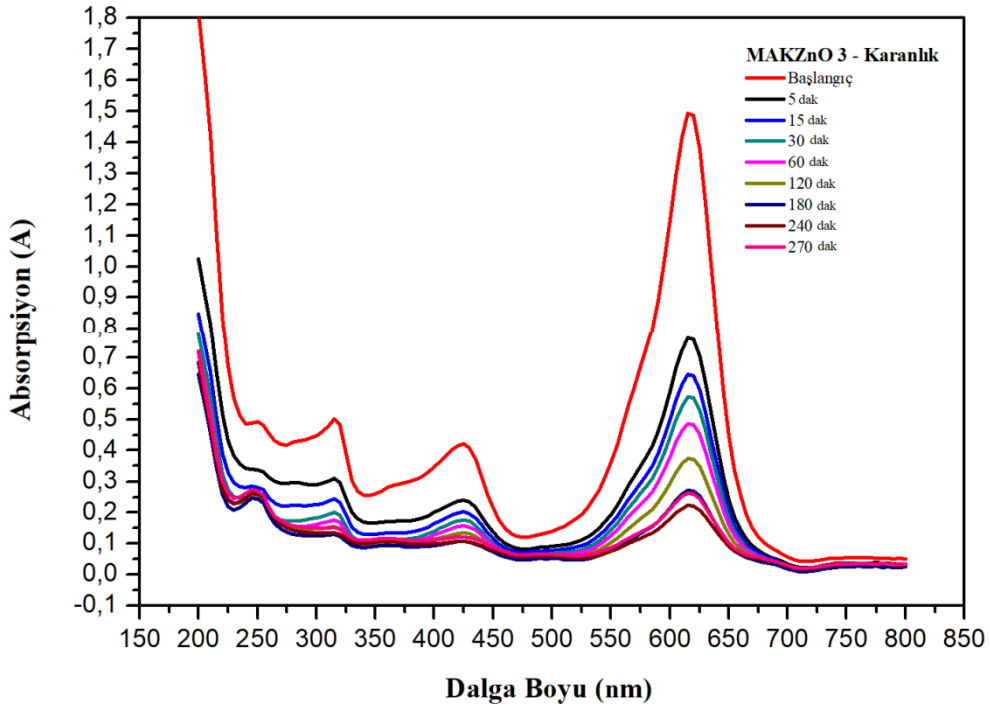
Şekil 6.32 ve 33’de MAKZnO 3 için sırasıyla görünür ve UV lambası altındaki MY’nin sulu çözeltiden zamanla giderimi verilmiştir. Spektrumda 30 dakika karanlıktan sonra uygulanan görünür ışık altında 5’inci, UV’de ise 30’uncu dakikadan sonra adsorbans değerinde düşüş başladığı görülmüştür. Özellikle UV lambası altında yüksek fiziksel adsorpsiyon kapasitesine sahip MAKZnO 3’ün yüzeyine tutunan MY molekülleri, UV ışığının enerjisi ile boya moleküllerinin tekrar sulu faza geçmesine neden olmaktadır. UV lambası altında belirli bir süreden sonra MAKZnO 3 kompozitindeki aktif siteler tekrar MY moleküllerinin yakalamaya veya fotokatalitik olarak sulu çözeltiden gidermeye devam ettiği düşünülmektedir. Şekil 6.34’deki MAKZnO 3’ün karanlık ortamdaki 240 ’ıncı dakikadan sonra 270 ’inci dakikaya geldiğinde tekrar adsorbans değerinde bir miktar yükseldiği ve MY’nin tamamen giderilemediği görülmektedir. UV ışığı altında ise, MAKZnO 3’ün MY boyasını neredeyse tamamen giderilmesi fotokatalitik etkiden kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 6.32 MAKZnO 3 – MY’nin görünür lambası altındaki UV-Vis spektrofotometresi.

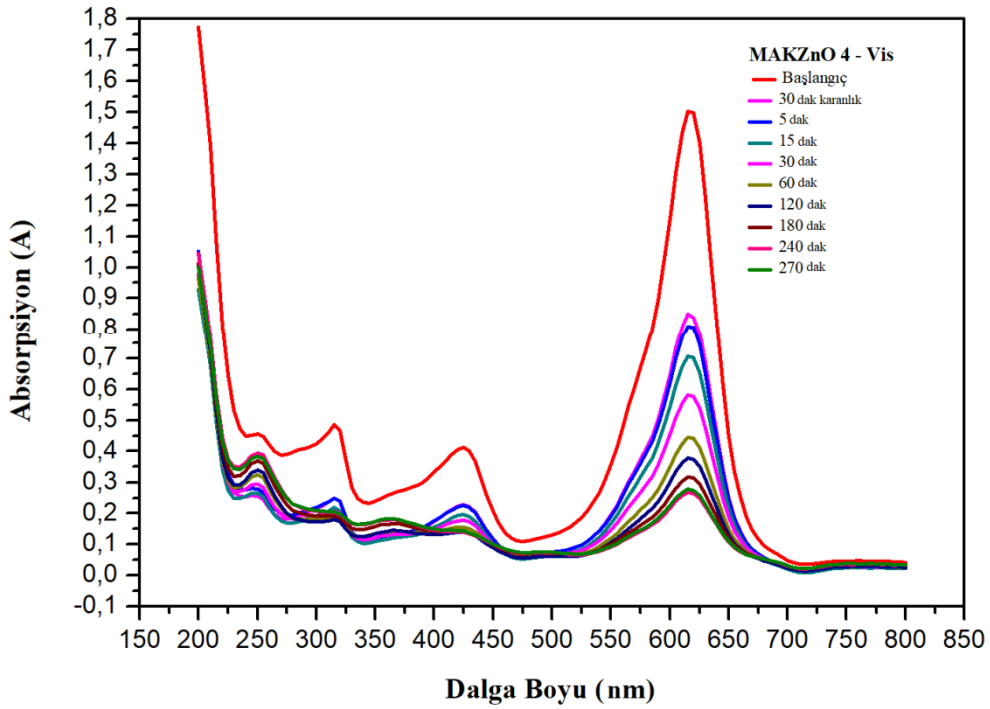


Şekil 6.33 MAKZnO 3 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.

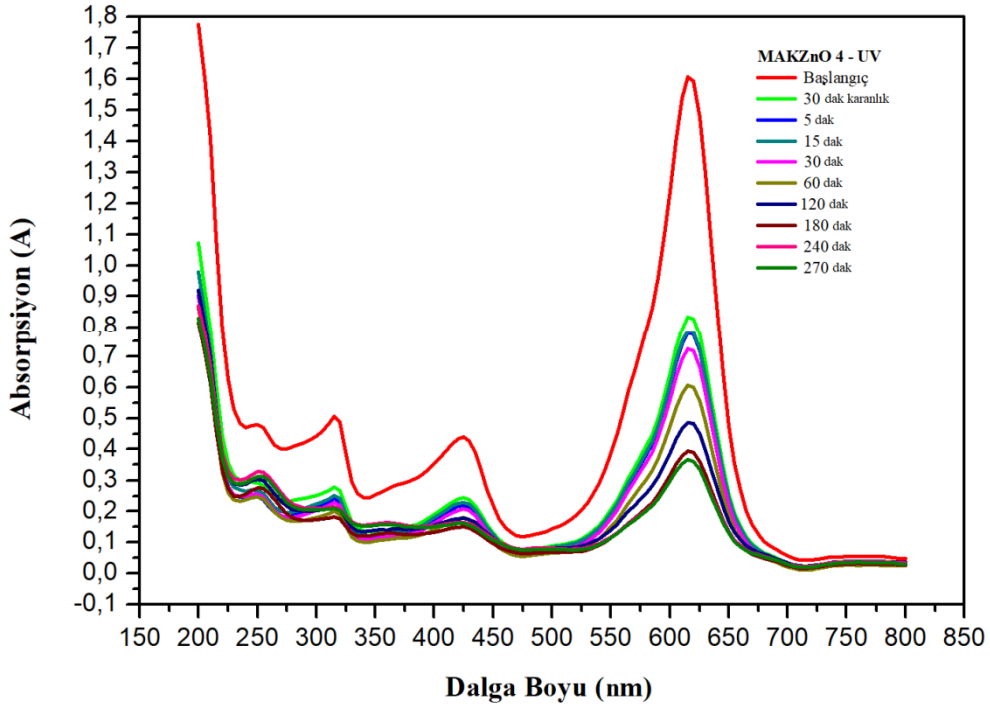


Şekil 6.34 MAKZnO 3 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.

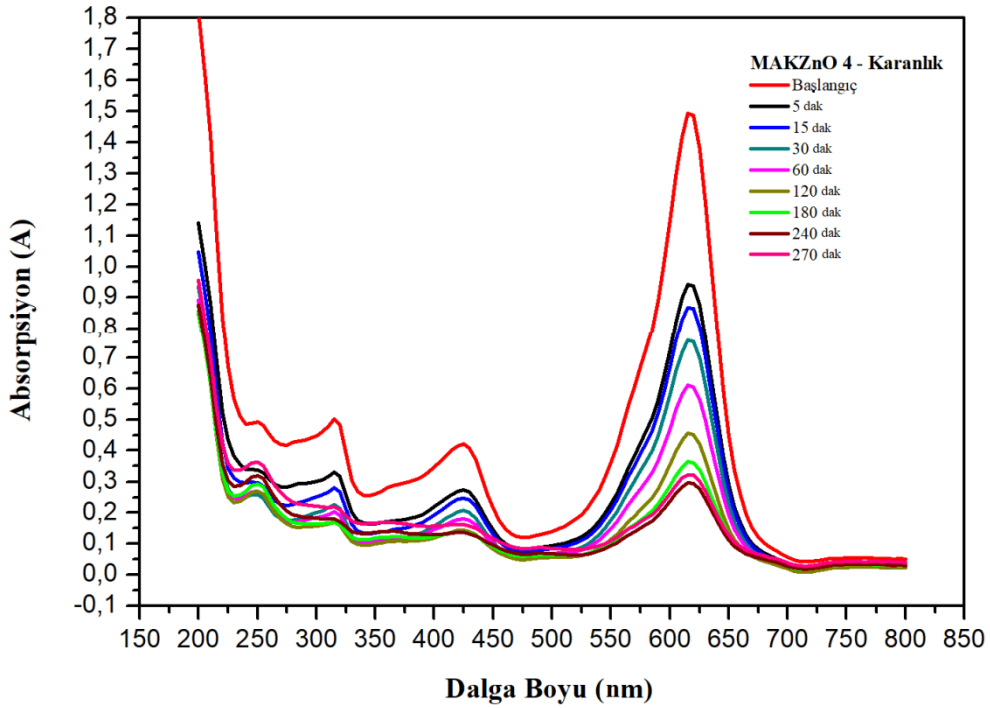
MAKZnO 4 $ZnCl_2$ yerine $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak üretilmiştir. Diğer kompozitlerden farklı olarak yapısında Fe_2O_3 bulunmamaktadır. Ayrıca $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak hazırlanan kompozitin yüzey alanı da diğer 4 kompozitten oldukça düşük olduğu görülmüştür. MAKZnO 4 kompozitinin yüzey alanının düşük olması, Şekil 6.37’de karanlık ortamda MY’nin fiziksel adsorpsiyonunun yavaş ilerlemesini de göstermektedir. Şekil 6.35’de MAKZnO 4 görünür ışık altında, UV lambası (Şekil 6.36) altındaki gibi daha hızlı ve daha yüksek oranda MY’yi giderdiği spektrumdan anlaşılmaktadır.



Şekil 6.35 MAKZnO 4 – MY’nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.

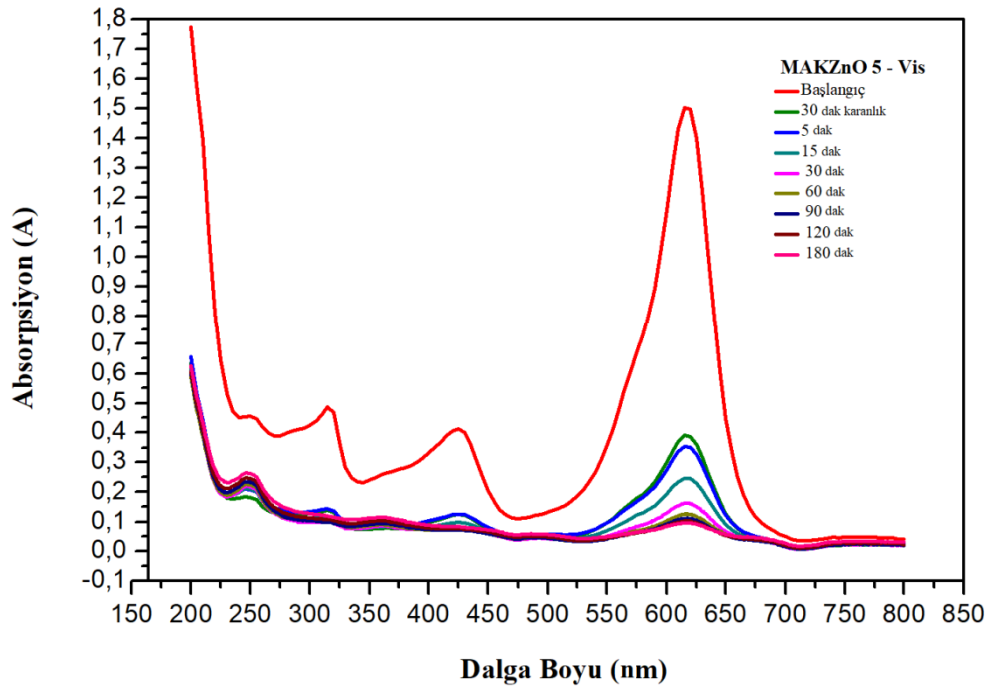


Şekil 6.36 MAKZnO 4 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.

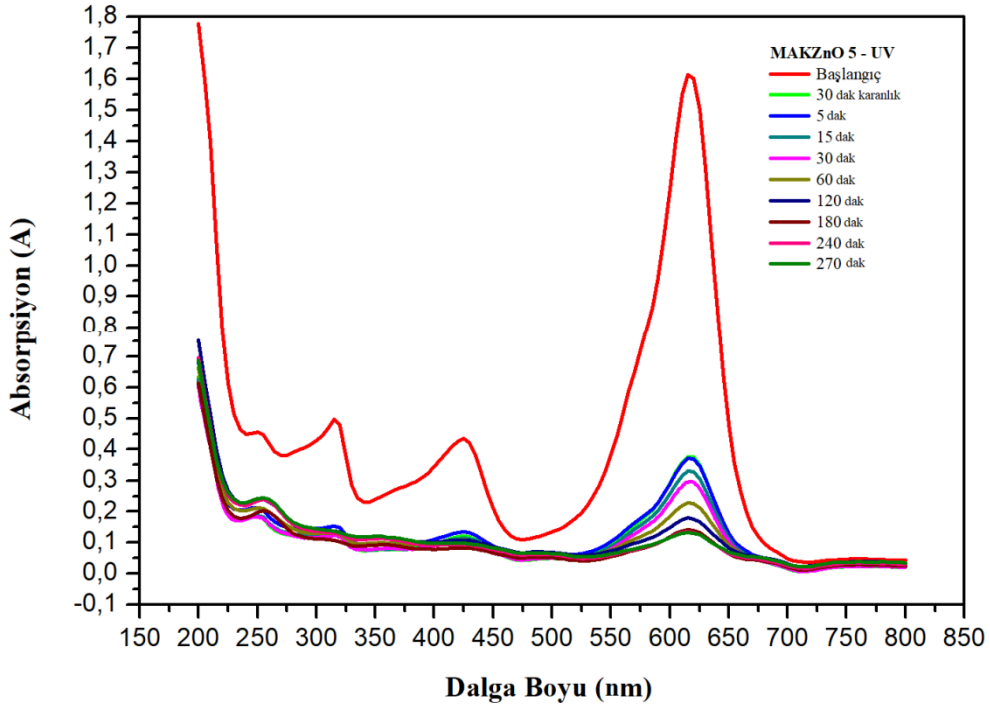


Şekil 6.37 MAKZnO 4 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.

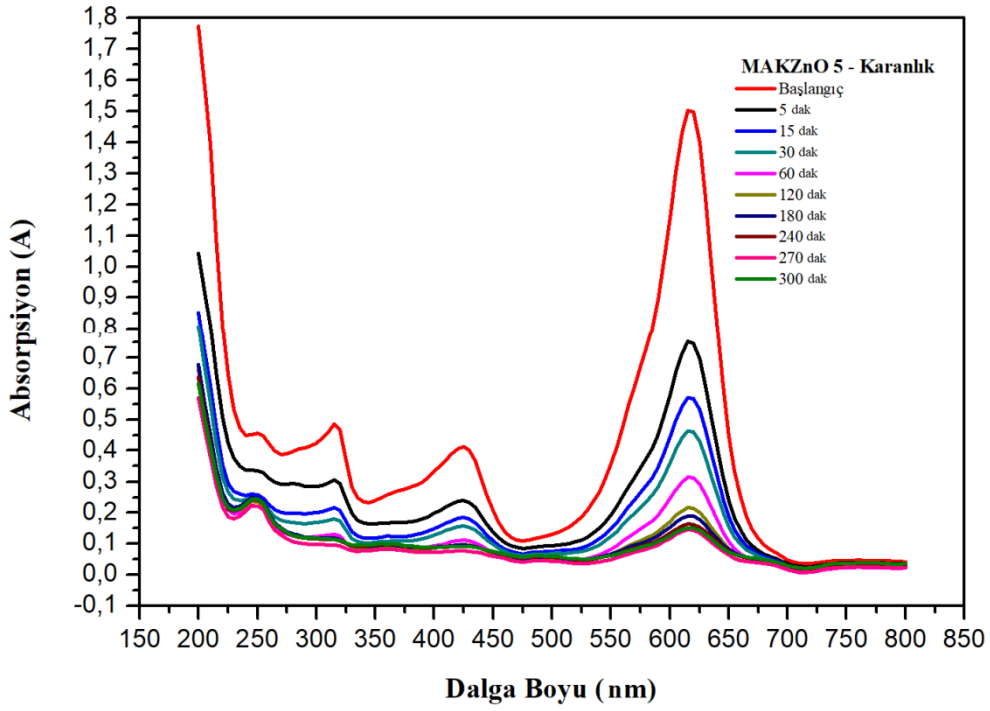
Şekil 6.38-40’da farklı ortamlarda UV-Vis spektrumları verilen MAKZnO 5 kompoziti, diğer kompozitlere göre $ZnCl_2$ ’nin 2 katı kullanılarak hazırlanmıştır. Diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. $ZnCl_2$ ile hazırlanan kompozitlerde, $ZnCl_2$ hem ZnO oluşumu hem de aktivasyon ajanı gibi davranarak sinerjik bir etki yaratmıştır. Bu sebeple, görünür, UV ışığı ve karanlık ortamlarda oldukça hızlı MY’nin sulu çözeltiden giderilmesini sağlamıştır. MAKZnO 1- 5 adsorbentlerinin içerisinde en iyi sonuçlar MAKZnO 5’de elde edilmiştir. Fotokatalitik bozunma hızı incelendiğinde boyar maddenin renk ve aromatikliğinin gideriminin 180 dakikada büyük oranda bittiği görülmüştür. $ZnCl_2$ ’nin fotokatalitik bozunma üzerindeki olumlu etkileri nanokompozit üretiminde kullanılan miktarları ile doğru orantılı olarak ilerlemektedir.



Şekil 6.38 MAKZnO 5 – MY’nin görünür lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.



Şekil 6.39 MAKZnO 5 – MY'nin UV lambası altındaki UV-Vis Spektrofotometresi.



Şekil 6.40 MAKZnO 5 – MY'nin karanlık ortamdaki spektrofotometresi.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu çalışmada, atık kauçuktan KOH ile kimyasal aktivasyon metodu kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbondan $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, HMTA ve NaOH kullanılarak tek basmakta termal yöntem ile manyetik özelliğe sahip aktif karbon-ZnO nanokompozitleri elde edilmiştir. Nanokompozitlerin farklı ortamlarda MY'nin sulu çözeltiden giderimi ile ilgili uygulamaları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. MAKZnO 1-5 kompozitlerinin kinetik çalışmalarında birinci dereceden hız sabitine uyduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre, kompozitler ile boya arasında fiziksel etkileşim olduğu görülmüştür.
2. MAKZnO 1-5 kompozitlerinin MY ile denge çalışmalarında Langmuir ve Freunlich modellerine uygulanarak kapasiteleri belirlenmiştir. Buna göre, MAKZnO 1-5'in Langmuir modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 173, 448, 502.5, 427.4 ve 458.7 mg/g olarak bulunmuştur.
3. MAKZnO 1-5 kompozitlerinin 10 mg alınarak, 20 mg/L MY'nin 50 ml'lik çözeltisinde 1 saat içindeki görünür, UV ve karanlık ortamlarındaki en yüksek giderim kapasitesi sırasıyla; % 91.85, % 91.02 ve % 79.17 ile MAKZnO 5 numunesinde bulunmuştur.
4. MAKZnO 1-5 kompozitlerinin fiziksel adsorpsiyon ve fotokatalitik etkisini için MY çözeltinin görünür, UV ve karanlık ortamında dengeye gelene kadar farklı zaman aralıklarında konsantrasyon değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak, kompozitlerin hem yüksek fiziksel adsorpsiyon kapasitesi hem de fotokatalitik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Aktaş Uygun D** (2008) Protein saflaştırılması için magnetik nano yapıların hazırlanması ve karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya (Biyokimya) Anabilim Dalı, Aydın, 153 s.
- Aluigi A, Rombaldoni F, Tonetti C and Jannoke L** (2014) Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes. *Journal of hazardous materials*, 268: 156-165.
- Atkins P W** (1999) *Fizikokimya*, Birinci baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 25-1016 s.
- Bansal R C, Donnet J B and Stoeckli F** (1988) Active carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 11(3):108 - 482.
- Barka N, Abdennouri M and Makhfouk M E** (2011) Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2): 320-326.
- Basibuyuk, M., Savci, S., Keskinan, O., and Cakmak, M. E.** (2007). Investigation of a basic dye adsorption characteristics of a non-living submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Asian Journal of Chemistry*, 19(3): 1693.
- Bingöl, E.** (2012). Yağ Temelli Polimer/silika-magnetit Kompozit Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 67 s.
- Camargo P H C, Satyanarayana K G and Wypych F** (2009) Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1): 1-39.
- Caturla F, Molina-Sabio M and Rodriguez Reinoso F** (1991) Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29(7): 999-1007.
- Cornell R M and Schwertmann U** (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley and Sons, İkinci Baskı, ISBN: 9783527302741, e - book, 694 pp.
- Çoban C** (2005) Sudaki Bazı Uçucu Organik Bileşikler ve Ağır Metallerin Ftalosiyanın Kaplanmış Bir Sensör İle Algılanma Mekanizmasının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İstanbul, 98 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dalai A K, Pradhan N C, Liu J, Majumdar A and Tollefson E L** (2008) Activation of Canadian coals in a fixed-bed reactor: Effect of the particle size on product quality. *Energy and Fuels*, 22(4): 2443-2449.
- Demir E and Yalçın H** (2014) Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.
- Demirçalı A** (2006) Yeni disazo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 96 s.
- Do M H, Phan N H, Nguyen T D, Pham T T S, Nguyen V K, Vu T T T and Nguyen T K P** (2011) Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 85(8): 1269-1276.
- Ellmer K, Klein A and Rech B** (2007) *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells* (Vol. 104): Springer Science & Business Media, e - book, 76 pp.
- Erdoğan F O** (2017) Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(3): 889-898.
- Esen B** (2011) Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 83 s.
- Freundlich H and Hatfield H S** (1926) *Colloid and capillary chemistry*: Methuen And Co. Ltd; London, 114-122 pp.
- Fu Y and Viraraghavan T** (2002) Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7(1): 239-247.
- Fuertes A B and Tartaj P** (2006) A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. *Chemistry of Materials*, 18(6): 1675-1679.
- Fujishima, F.** (1999). TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in cleaning technology*, 14-21.
- Gorria P, Sevilla M, Blanco J A and Fuertes A B** (2006) Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon. *Carbon*, 44(10): 1954-1957.
- Gubin S P, Koksharov Y A, Khomutov G and Yurkov G Y** (2005) Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 74(6): 489.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gupta V K, Jain R and Shrivastava M** (2010) Adsorptive removal of Cyanosine from wastewater using coconut husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(2): 309-314.
- Gürkan E H and Çoruh S** (2017) Atık Döküm Kumu İle Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Çalışmaları. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(2): 515-521.
- Gregg S J and Sing K S W** (1991) *Adsorption, surface area, and porosity*. 2nd Ed., London, UK: Academic doi: 10.1149 / 1.2426447J. *Electrochem.Soc.*1967, 114(11): 279-957 pp.
- Hao O J, Kim H and Chiang P C** (2000) Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4): 449-505.
- Ho Y S and McKay G** (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5): 451-465.
- Huang X, Bo X, Zhao Y, Gao B, Wang Y, Sun S and Li Q** (2014) Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. *Bioresource Technology*, 165: 116-121.
- Ibarra J, Moliner R and Palacios J** (1991) Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. *Fuel*, 70(6): 727-732.
- İçoğlu H** (2006) Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 187 s.
- Jin J, Li R, Wang H, Chen H, Liang K and Ma J** (2007) Magnetic Fe nanoparticle functionalized water-soluble multi-walled carbon nanotubes towards the preparation of sorbent for aromatic compounds removal. *Chemical Communications*, (4): 386-388.
- Kabay Erkal N** (2002) Yeni oo'-Dihidroksi Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 130 s.
- Kaya A** (2019) Al, Ga Katkılı N-Tipi ZnO Saydam İletken Oksitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Metalurji ve Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı, Hatay, 58 s.
- Kayacan S** (2007) Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 74 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kestioğlu K** (1990) Fındık Kabuđundan Üretilen Aktif Karbonun Atıksu Arıtımına Uygulanması. *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 98 s.
- Kopac T and Sulu E** (2018) Comparison of the adsorption behavior of Basic Red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 34(3):1227-1240.
- Kopac T and Toprak A** (2007) Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18): 5005-5014.
- Krolow M Z, Hartwig C A, Link G C, Raubach C W, Pereira J S F, Picoloto R S and Mesko M F** (2013) *Synthesis and Characterisation of Carbon Nanocomposites*. Avellaneda C. (eds) Springer, Berlin, Heidelberg, 3: 33-47..
- Kumar K V, Subanandam K, Ramamurthi V and Sivanesan S** (2004) Solid liquid adsorption for wastewater treatment: principle design and operation. *Anna University College of Technology*, 3: 15-22.
- Lagergren S** (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24: 1-39.
- Lakshmanraj L, Gurusamy A, Gobinath M and Chandramohan R** (2009) Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3): 1141-1145.
- Langmuir I** (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11): 2221-2295.
- Liu X, Yang Y, Shi X and Li K** (2015) Fast photocatalytic degradation of methylene blue dye using a low-power diode laser. *Journal of hazardous materials*, 283: 267-275.
- Luo X and Zhang L** (2009) High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3): 340-347.
- Marsh H, Yan D S, O'Grady T M and Wennerberg A** (1984) Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*, 22(6): 603-611.
- Mittal A, Mittal J, Malviya A, Kaur D and Gupta V** (2010) Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2): 463-473.
- Moskowitz B M** (1991) Hitchhiker's guide to magnetism. *Environmental Magnetism Workshop*, 5-8 June 1991, Spain 279(1): 48 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mui E L, Cheung W and McKay G** (2010) Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): 151-158.
- Podlogar M** (2014) Synthesis of Micro-and Nano-sized ZnO Particles from Solutions. *PhD Thesis*, Jožef Stefan Enstitüsü, Ljubljana, Slovenya, 127–131 pp.
- Recommendations I** (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57(4): 603-619.
- Recommendations I** (1994) J. Rouquérol, D. Avnir, CW Fairbridge, DH Everett, JH Haynes, N. Pernicone, JDF Ramsay, KSW Sing and KK Unger. *Pure & Appl. Chem*, 66(8): 1739.
- Sahel K, Bouhent M, Belkhadem F, Ferchichi M Dappozze F, Guillard C and Figueras F** (2014) Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. *Applied clay science*, 95: 205-210.
- Saribel M** (2017) SnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 60 s.
- Sarıkaya Y** (1997) *Fizikokimya*, İkinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 3:1151 s.
- Smíšek M and Černý S** (1970) Active carbon: manufacture, properties and applications, *Elsevier Publishing Company*, (Vol. 12): Amsterdam – Londra – New York , 479 pp.
- Solís M, Solís A, Pérez H I, Manjarrez N and Flores M** (2012) Microbial decolouration of azo dyes: a review. *Process Biochemistry*, 47(12): 1723-1748.
- Şener D** (2006) Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 76 s.
- Şengül F and Küçükgül E Y** (1990) Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 1:211 s.
- Teja A S and Koh P Y** (2009) Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55(1-2), 22-45.
- Teng H, Yeh T S and Hsu L Y** (1998) Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9): 1387-1395.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Toprak A and Kopac T** (2017) Carbon dioxide adsorption using high surface area activated carbons from local coals modified by KOH, NaOH and ZnCl₂ agents. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(3): 1-16.
- Uğurlu M** (2009) Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119(1-3): 276-283.
- Vandevivere P C, Bianchi R and Verstraete W** (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 72(4): 289-302.
- Vörösmarty C J, Green P, Salisbury J and Lammers R B** (2000) Global water resources: vulnerability from climate change and population growth. *Science*, 289(5477): 284-288.
- Wallace T H** (2001) Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds. *Master Thesis*, Environmental Engineering, Virginia Tech, Blacksburg - Virginia, 70 pp.
- Wang D W, Li F, Lu G Q and Cheng H M** (2008) Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon. *Carbon*, 46(12): 1593-1599.
- Wang S and Peng Y** (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1): 11-24.
- Yang R T** (2003) *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons. Ralph T. Yang. p., ISBN 0-471-29741-0 (cloth : acid-free paper) 1. Adsorption. I. Title. TP156.A35Y36, 115-409: 424 pp.
- Yener J, Kopac T, Dogu G and Dogu T** (2006) Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2): 255-264.
- Yoon S B, Sohn K, Kim J Y, Shin C H, Yu J S and Hyeon T** (2002) Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures. *Advanced Materials*, 14(1): 19-21.
- Youssef Z, Colombeau L, Yesmurzayeva N, Baros F, Vanderesse R, Hamieh T, Acherar S** (2018) Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. *Dyes and Pigments*, 159: 49-71.
- Zhang G, Qu J, Liu H, Cooper A T and Wu R** (2007) CuFe₂O₄/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*, 68(6): 1058-1066.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zille A (2005) Laccase reactions for textile applications, *Universidade do Minho, Escola de Engenharia*, 1-21 .

Zollinger H (2003) *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, John Wiley & Sons, Üçüncü Baskı, ISBN-10: 1560811498 Wiley-VCH, Cambridge, 485 pp.





ÖZGEÇMİŞ

Eda ÇİV, 1994 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimi Zonguldak Kozlu Atilla İlk Öğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Zonguldak Yayla Kız Teknik ve Endüstri Meslek Lisesinde tamamladı. 2013 yılında Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümüne girdi ve 2017 yılında mezun oldu. Aynı yıl Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya başladı.

İLETİŞİM BİLGİLERİ:

E-posta: edacivgen@gmail.com