

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NOHUTTAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNE
BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU**

MEHMET ALİ ÖZKILIÇ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

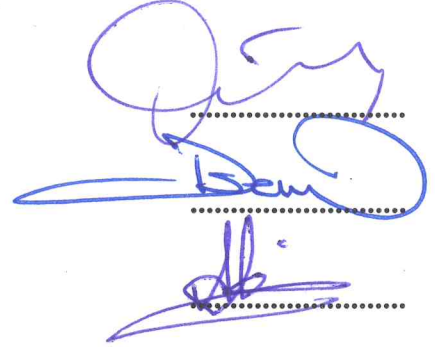
KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NOHUTTAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNE
BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU

MEHMET ALİ ÖZKILIÇ

Prof.Dr.Nalan TEKİN
Danışman, Kocaeli Üni.
Prof.Dr.Sibel ZOR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üni.
Prof.Dr.Ali KARA
Jüri Üyesi, Uludağ Üni.



Handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'M' followed by a surname, with a horizontal dotted line below it.

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm, danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Prof. Dr. Nalan TEKİN'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez yazım sürecinden itibaren her anımda yanımda olan ve özellikle lisans ve yüksek lisans dönemim boyunca desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, güven ve ilgisiyle bana daima güç katan değerli eşim Esra ÖZKILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamı 2018/153 numaralı proje ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Temmuz – 2019

Mehmet Ali ÖZKILIÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
GİRİŞ.....	1
1.GENEL BİLGİLER.....	3
1.1.Boyar Maddeler.....	3
1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
1.1.1.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler.....	3
1.1.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	3
1.1.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler.....	4
1.1.2. Basic Yellow 28 Boyar Maddesinin Genel Özellikleri.....	4
1.1.3. Boyar maddelerin kullanım alanları.....	5
1.1.4. Boyar maddelerin insan sağlığına etkisi ve arıtım yöntemleri.....	5
1.2 Adsorpsiyon.....	6
1.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	6
1.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	7
1.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	7
1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	7
1.4. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler.....	8
1.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	9
1.5.1. Langmuir izotermi	10
1.5.2. Freundlich izotermi.....	10
1.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
1.6.1. Yalancı-birinci-derece kinetik modeli.....	12
1.6.2. Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli.....	12
1.6.3. Parçacık-içi difüzyon kinetik modeli.....	12
1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
1.8. Aktif Karbon.....	14
1.9. Aktif Karbonun Yapısı ve Özellikleri.....	15
1.10. Aktif Karbon Türleri	16
1.10.1. Toz aktif karbonlar.....	16
1.10.2 Granül aktif karbonlar	16
1.10.3 Pelet aktif karbonlar.....	17
1.11. Aktif Karbon Üretimi.....	17
1.11.1 Kimyasal aktivasyon.....	17
1.11.2.Fiziksel aktivasyon.....	18
1.12. Literatür Özeti.....	18

2.MALZEME VE YÖNTEM.....	22
2.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	22
2.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar ve Temin Edilen Firmalar.....	22
2.1.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar.....	22
2.2. Aktif Karbon Örneklerinin Sentezi.....	23
2.2.1. ZnCl ₂ ile Aktivasyon İşlemi.....	23
2.2.2. H ₃ PO ₄ ile Aktivasyon İşlemi.....	23
2.2.3 Karbonizasyon İşlemi.....	23
2.3. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu.....	23
2.4. Adsorpsiyon Deneyleeri.....	24
2.4.1. Adsorpsiyon Denge Verilerinin Değerlendirilmesi.....	24
2.5.Tayin Yöntemi.....	25
2.5.1. Standart Çözeltinin Hazırlanması.....	25
2.5.2. Basic Yellow 28 İçin Kalibrasyon Grafiği.....	25
2.6. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi.....	26
2.7. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi.....	26
2.8. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi.....	27
2.9. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Çözelti Değişimi Etkisinin İncelenmesi.....	27
2.10. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi.....	27
2.11. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kinetik Analiz.....	27
2.12. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC Örneklerinin Tekrar Kullanılabilirlikleri.....	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
3.1. H ₃ PO ₄ ve ZnCl ₂ Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu.....	29
3.1.1 Zeta Potansiyeli Analizi.....	29
3.1.2. XRD Analizi.....	30
3.1.3. FTIR Analizi.....	32
3.1.4. BET Analizi.....	32
3.1.5. SEM Analizi.....	33
3.1.6. TGA/DTA Analizi.....	34
3.2. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC Üzerine Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu.....	36
3.2.1. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi.....	36
3.2.2. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	39
3.2.3. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	39
3.2.4. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC Üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna boya çözeltilerinin başlangıç derişiminin etkisi.....	42
3.2.5. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi.....	45
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	47
3.4. Parçacık-İçi Difüzyon.....	52
3.5. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	57

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	62
3.7. ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC Örneklerinin Tekrar Kullanılabilirliği.....	65
4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
4.1. Sonuçlar.....	64
4.2. Öneriler.....	65
KAYNAKLAR.....	66
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Basic Yellow 28'in yapısal formülü.....	5
Şekil 2.1.	Basic Yellow 28'in kalibrasyon grafiği.....	28
Şekil 3.1.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC örneklerinin Zeta-potansiyel eğrileri.....	29
Şekil 3.2.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC örneklerinin XRD grafikleri.....	30
Şekil 3.3.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC örneklerinin FTIR spektrumları.....	32
Şekil 3.4.	ZnCl ₂ -AC'nin (a) 100 µm (b) 20 µm büyütmede SEM görüntüleri.....	33
Şekil 3.5.	H ₃ PO ₄ -AC'nin (a) 100 µm (b) 20 µm büyütmede SEM görüntüleri.....	33
Şekil 3.6.	ZnCl ₂ -AC örneğinin TGA/DTA eğrileri.....	34
Şekil 3.7.	H ₃ PO ₄ -AC örneğinin TGA/DTA eğrileri.....	34
Şekil 3.8.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi.....	36
Şekil 3.9.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	37
Şekil 3.10.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 3.11.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi.....	40
Şekil 3.12.	ZnCl ₂ -AC ve H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi.....	41
Şekil 3.13.	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri.....	44
Şekil 3.14.	H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C,(b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.....	46
Şekil 3.15.	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C,(b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.....	48
Şekil 3.16.	H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C,(b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.....	50
Şekil 3.17.	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.....	54

Şekil 3.18.	H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.....	56
Şekil 3.19.	$ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için çizilen 1/T'ye karşı $\ln K_L$ grafiği.....	58
Şekil 3.20.	H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için çizilen 1/T'ye karşı $\ln K_L$ grafiği.....	58
Şekil 3.21	Rejenerasyondan önce ve sonra $ZnCl_2$ -AC üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı.....	60
Şekil 3.22	Rejenerasyondan önce ve sonra H_3PO_4 -AC üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı.....	61



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1	Deneylerde kullanılan kimyasallar.....	22
Tablo 2.2	Deneylerde kullanılan cihazlar.....	22
Tablo 3.1	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	42
Tablo 3.2	H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	43
Tablo 3.3	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun izoterm sabitleri ve R ² değerleri.....	52
Tablo 3.4	H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun izoterm sabitleri ve R ² değerleri.....	53
Tablo 3.5	ZnCl ₂ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C ve d) 55 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri.....	59
Tablo 3.6	H ₃ PO ₄ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C ve d) 55 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

n	: Enerji ile ilgili Freundlich sabiti
m	: Adsorbanın ağırlığı, (g)
V	: Çözelti hacmi, (L)
R	: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K)
T	: Mutlak sıcaklık, (K)
t	: Zaman, (dk)
q _e	: Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)
q _m	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g, mol/g)
q _t	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
C _o	: Adsorbatın başlangıç derişimi ,(mg/L, mol/L)
C _e	: Adsorbatın denge anındaki derişimi, (mg/L, mol/L)
K _L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K _F	: Freundlich Eşitliği'ndeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit.
k ₁	: Yalancı-birinci-derece adsorpsiyon hız sabiti
k ₂	: Yalancı-ikinci-derece adsorpsiyon hız sabiti
K'	: Adsorpsiyon denge sabiti
pH _{iep}	: İzoelektrik nokta
ΔS°	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
ΔG°	: Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
R ²	: Korelasyon katsayısı

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmet-Teller
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi)
UV-Vis	: Ultraviole-visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

NOHUTTAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNE BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU

ÖZET

Bu çalışmada, nohutun $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış aktif karbon örneklerinin ($ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC) Basic Yellow 28 için adsorpsiyon verimi araştırılmıştır. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örnekleri, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA/DTA) ve Brunauer, Emmet and Teller (BET) gibi farklı analiz yöntemleri ile karakterize edildi. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin spesifik yüzey alanları sırası ile $6,999 \text{ m}^2/\text{g}$ and $4,528 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Batch adsorpsiyon deneyleri Basic Yellow 28'in başlangıç derişimi, temas süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorban miktarı ve pH gibi çeşitli şartlar altında gerçekleştirildi. Deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak çalışıldı ve yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve parçacık-içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak analiz edildi. Sonuçlar boya giderim yüzdesinin pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve boyanın başlangıç derişiminin artmasıyla arttığını, tüm karıştırma hızlarında ise sabit kaldığını gösterdi. Deneysel adsorpsiyon denge verilerinin adsorpsiyon sitelerinin homojen dağılımını kabul eden Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği bulundu. Kinetik çalışmalar $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-derece kinetik modeli izlediğini gösterdi. Termodinamik parametreler $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC ile Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana gelen ve endotermik bir işlem olduğunu ortaya koydu. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC kolaylıkla rejenere edildi ve adsorpsiyon kapasitesinde bir kayıp olmaksızın 4 kez tekrar kullanıldı. Sonuçlar $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC'nin sulu çözeltilerden Basic Yellow 28'in giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Basic Yellow 28, Kimyasal Aktivasyon, Nohut.

ADSORPTION OF BASIC YELLOW 28 ONTO ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM CHICKPEA

ABSTRACT

In the present study, the adsorption efficiency of activated carbon samples (ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC) prepared from chickpea chemical activated with ZnCl_2 and H_3PO_4 were investigated for Basic Yellow 28. The ZnCl_2 and H_3PO_4 samples were characterized by different analysis techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA/DTA) and Brunauer, Emmet and Teller (BET). The specific surface areas of synthesized ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC samples were $6,999 \text{ m}^2/\text{g}$ and $4,528 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Batch adsorption experiments were conducted under varying conditions of initial concentration of Basic Yellow 28, contact time, temperature, agitating rate, adsorbent dosage and pH. The experimental equilibrium data were examined using Langmuir and Freundlich isotherms and analyzed using pseudo-first-order, pseudo-second-order and the intra-particle diffusion kinetic models. The results showed that the percentage of dye removal increased as pH, temperature, adsorbent dosage and the initial concentration of dye but it remained stable even at agitating rates. The experimental adsorption equilibrium data were found to be described by Langmuir isotherm model suggesting homogeneous distribution of adsorption sites. Kinetic studies showed that the adsorption Basic Yellow 28 onto ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC followed pseudo-second-order kinetic model. The thermodynamic parameters indicated that Basic Yellow 28 adsorption by ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC was a spontaneous and endothermic process. ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC were easily regenerated and were repeatedly used for at least 4 cycles without losing the adsorption capacity. The results indicated that ZnCl_2 -AC and H_3PO_4 -AC could be used as a low-cost adsorbent for the removal of Basic Yellow 28 from aqueous solution.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Basic Yellow 28, Chemical Activation, Chickpea

GİRİŞ

Sanayileşme ve nüfusun hızlı artışı endüstriyel gelişmeleri de beraberinde getirmiştir. Endüstriyel faaliyetler ise, toprak, su ve hava kirliliğinin oluşmasına neden olarak çevre ve insan sağlığına önemli ölçüde zarar veren sonuçlara sebep olmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını özellikle su kaynaklarını tehdit eden ve pek çok sektörde kullanım alanı bulan boyar maddeler oluşturmaktadır [1]. Tekstil, kozmetik, gıda, boyama, baskı ve kağıt endüstrilerinde kullanılan boyar maddeler, bu sektörlerin çıktısı olan atık suları kirletmektedir. Bu atık sular ise içerdikleri boyar maddelerin kanserojen ve zehirli etkileri sebebi ile önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır [2]. Türkiye Ekonomi Bakanlığı verilerine göre 2007 yılında yaklaşık 6,36 milyar dolar olan tekstil ihracatı, 2017 yılı sonunda yaklaşık 10,11 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir ve 2023 yılında ise tekstil sektöründe 23,5 milyar dolar ihracat hedeflenmiştir [3]. Bu veriler göz önüne alındığında tekstil sektöründe hedeflenen gelişme ile birlikte, tekstil atık sularının arıtımının gerekliliği de daha fazla önem kazanmaktadır. Tekstil endüstrisinde gerekli işlemler için bol miktarda su kullanılması zorunluluğu sebebi ile pek çok sektörle kıyaslandığında daha fazla miktarda kirlenmiş atık su oluşur. Tekstil atık sularında bulunan boyar maddeler ise suda renklenmeye sebep olarak suyun görünümünü bozar ve ayrıca ışık geçirgenliğini de azaltır. Böylece suda yaşayan canlıların ihtiyaç duyduğu çözülmüş oksijen miktarının azalmasına ve hatta bu canlıların ölümüne sebep olur [4]. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı açısından atık suların arıtımı çok büyük önem taşımaktadır.

Literatürde atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon, biyolojik arıtma, elektoliz ve iyon değişimi gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur [5]. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon kolay uygulanabilirliği, düşük maliyeti ve çok çeşitli adsorbanlarla çalışılabilmesi açısından en çok tercih edilen yöntemdir [6]. Boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan giderimi için literatürde en çok kullanılan adsorbanlardan biri aktif karbondur [7]. Aktif karbonlar yüksek yüzey alanına, yüzey

reaktivitesine ve gözenek hacmine sahip gözenekli maddelerdir [2]. Aktif karbonlar elementel karbon içerikli, ucuz, düşük kül miktarına sahip ve kolay bulunabilir ekonomik ham maddelerden elde edilebilmektedir [8]. Sentez işleminde kullanılan aktivasyon metodu ve ham maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri elde edilecek aktif karbonların kalitesini ve karakteristik özelliklerini etkiler [9]. Ham maddenin kimyasal aktivasyonu için potasyum hidroksit, çinko klorür veya fosforik asit yoğun olarak kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyondan sonra ise ham madde 500-800°C'ye kadar kül fırınında ısıtılarak karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir ve aktif karbon sentezi tamamlanmış olur [8].

Bu çalışmada nohut, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak kimyasal olarak aktive edildi ve daha sonra karbonizasyon işlemine tabii tutularak aktif karbon örnekleri ($ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC) sentezlendi. Hazırlanan $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin farklı analiz yöntemleri ile karakterizasyonları yapıldı ve sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 tekstil boyasının giderimi için adsorban olarak kullanıldı. Adsorpsiyon işlemine temas süresinin, çözelti başlangıç pH'sının, sıcaklığın, boyar madde başlangıç derişiminin, karıştırma hızının ve adsorban miktarının etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon denge verileri kullanılarak, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği araştırıldı. Basit bir rejenerasyon işlemi sonucu, sentezlenen $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinden Basic Yellow 28'in desorpsiyonu sağlanarak, temizlenen aktif karbon örneklerinin art arda 4 kez boyar madde gideriminde kullanılabilceği bulundu.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Boyar Maddeler

Uygulandığı materyale renk kazandıran karmaşık yapılı yoğun renkli organik bileşiklere boyar madde denir. Boyar maddelerin çoğu kömür, petrol katranlarının hidrokarbon gruplarından açığa çıkarlar. Kömür ve petrol katranları haricinde bitkisel ve hayvansal kökenli olanları da mevcuttur. İndigo boyar maddesinin tarihte ilk bitkisel kökenli boyar madde olduğu bilinmektedir [10].

1.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler.

1.1.1.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlük özelliklerine göre suda çözünen ve çözünmeyen şekilde ikiye ayrılır:

- a) Suda çözünen
- b) Suda çözünmeyen

1.1.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre dokuz başlık altında gruplandırılabilir:

- a) Asit boyar maddeler
- b) Reaktif boyar maddeler
- c) Bazik boyar maddeler
- d) Mordan boyar maddeler
- e) Direkt boyar maddeler
- f) Pigment boyar maddeler
- g) Metal-kompleks boyar maddeler

- h) Dispers boyar maddeleri
- i) Küp boyar maddeler

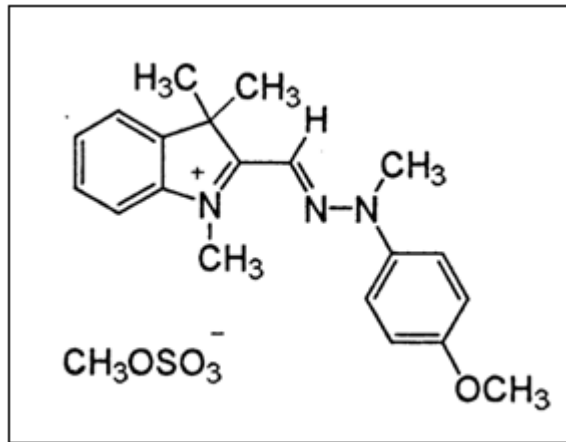
1.1.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre yedi başlık altında toplanabilir:

- a) Polimetin boyar maddeler
- b) Arilmetin boyar maddeler
- c) Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- d) Azo boyar maddeler
- e) Karbonil boyar maddeler
- f) Kükürt boyar maddeler
- g) Aza anulen boyar maddeler

1.1.2 Basic Yellow 28 boyar maddesinin genel özellikleri

Basic Yellow 28, çözüldüğünde ortama pozitif yüklü boya molekülü vermesi ve yapısında bazik grup bulundurması sebebi ile katyonik bir boyar maddedir. Aynı zamanda, yapısında genellikle amonyum grubu bulunduğu için bazik boyar madde de denmektedir. Bazik (proton alan) olarak etki ettiği için anyonik grup içeren asidik gruplara veya liflere bağlanır. Basic Yellow 28 suda çözünebilir bir boyadır ve yapısal formülü Şekil 1.1’de verilmiştir [11].



Şekil 1.1. Basic Yellow 28'in yapısal formülü

1.1.3 Boyar maddelerin kullanım alanları

Boyar maddeler çok geniş kullanım alanına sahiptirler ve özellikle yün, ipek, pamuk gibi maddelerin boyanması için tekstil sanayide yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunun haricinde, deri, plastik, otomotiv, inşaat, matbaacılık gibi alanlarda da kullanımları söz konusudur [11].

1.1.4 Boyar maddelerin insan sağlığına etkisi ve arıtım yöntemleri

Boyar maddeler doğada parçalanmadığından canlı üzerinde toksik etki oluşturabilir. Örnek olarak, azo boyalarının insan vücuduna girmesi halinde bu boyaların indirgenmesi bağırsak ve karaciğer enzimleri tarafından yapılır. İndirgenme sonucunda ortaya çıkacak olan aromatik yapı kanserojen özelliğe sahiptir. İnsan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir [12].

Tekstil endüstrisinde boyar maddelerin kullanımı bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz, doğal boyalara göre renklerinin fazla olması sebebiyle daha fazla tercih edilmektedir. Kompleks kimyasal yapılara sahip boya moleküllerinin sulu çözeltilerden giderilmesi de zor bir işlemdir. Bu işlemler; fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtım ve elektrokimyasal yöntemler olmak üzere 4 farklı işlem ile gerçekleştirilmektedir [12].

1) Fiziksel yöntemler üçe ayrılmaktadır:

- a) Adsorpsiyon ve aktif karbon
- b) Membran filtrasyonu
- c) İyon Değişimi

2) Kimyasal yöntemler ikiye ayrılmaktadır:

- a) Oksidatif Yöntemler
- b) Kimyasal flokleştirme ve çöktürme

3) Biyolojik arıtım yöntemleri ikiye ayrılmaktadır:

- a) Anaerobik arıtım
- b) Aerobik arıtım

4) Elektrokimyasal arıtım yöntemleri üçe ayrılmaktadır:

- a) Elektro-Fenton Prosesi
- b) Elektrokoagülasyon Prosesi
- c) Mikroelektroliz

1.2.Adsorpsiyon

Yukarıda sıralanan yöntemler arasında boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderimi için en çok tercih edilen yöntem adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, moleküllerin çekme kuvveti etkisiyle temas ettikleri yüzeye veya bölgeye tutunması olayıdır. İki faz arasındaki derişimin artışıyla yüzeyde oluşan bir ayırma işlemidir [13,14]. Adsorpsiyon olayında adsorplayan katıya adsorban; birikim gösteren maddeye adsorbat denir [15,16]. Adsorbatın ortama geri verilerek, yüzey derişiminin azalması olayına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için belli koşulların sağlanması gerekmektedir. İşlem sırasında serbest entalpi ve entropi değişimi sıfırdan küçük olmalıdır, bu durumda adsorpsiyon işlemi sabit sıcaklık ve basınç altında kendiliğinden gerçekleşir ve çözelti içinde bulunan tanecikler yüzeye daha düzenli olarak tutunurlar [16,17].

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç çeşittir. Adsorpsiyon çeşitleri arasında birlikte veya art arda oluşabilmeleri nedeni ile kesin bir ayırım yapılamaz [18,19].

1.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbatın, adsorban yüzeyine tutunması fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle oluşur. Eğer tutunma van der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmişse olay fiziksel adsorpsiyondur. Van der Waals etkileşimleri zayıf etkileşimlerdir ve adsorpsiyon enerjisi çok düşüktür. Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri şunlardır [18]:

- a) Aktivasyon enerjisi gerekmez.
- b) Adsorpsiyon çok tabakalıdır.
- c) Elektron alış veriş ya da paylaşımı yoktur.
- d) Tersinir bir reaksiyondur.
- e) Adsorpsiyon işlemine van der Waals etkileşimi hakimdir.

- f) Adsorpsiyon hızı artan sıcaklıkla ters orantılıdır.
- g) Düşük sıcaklıkta da gerçekleşebilir.

1.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbe edilen maddeler yüzeye kuvvetli bir bağ ile tutunuyorsa kimyasal adsorpsiyonun varlığından söz edilebilir. Kimyasal adsorpsiyon işleminde görülen bağlar kovalent bağlardır. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun özellikleri şunlardır [19]:

- a) Tersinmez reaksiyon vardır.
- b) Adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- c) Adsorban ile adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağ vardır.
- d) Adsorpsiyon hızı artan sıcaklıkla doğru orantılıdır.
- e) Aktivasyon enerjisi gereklidir.
- f) Yüksek sıcaklıkta bile gerçekleşebilir.
- g) Elektrostatik etkileşim hakimdir.

1.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasında zıt elektrik yüklerinin birbirini çekmesi sonucu gerçekleşir.

1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler; adsorban gözenekleri, adsorbanın yüzey alanı, ortamın pH'sı, sıcaklık, hidrofilik ve hidrofobik özellikler gibi etkenlerdir. Bunlar belli başlıklar altında aşağıda sıralanmıştır:

- a) Ortamın pH değeri: Çözücü ortamında hidroksit ve hidrojen iyonlarının fazla olması adsorpsiyonu olumsuz etkiler. Bu iyonlar substrat yüzeyine bağlanma eğilimi gösterirler. Nötral ortamlarda bu yüzden adsorpsiyon daha iyidir. Organik asitler düşük pH değerinde daha fazla adsorbe olurlar. Organik bazlar ise yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar [20].

- b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın önemi fazladır. Çünkü adsorpsiyon işleminin tipini karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Adsorpsiyon kapasitesi azalan sıcaklıkla artar [11].
- c) Karıştırma hızı: Karıştırma hızı arttıkça, adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından adsorpsiyon hızı artar. Karıştırma hızının fazla olması adsorban ile adsorbat arasındaki bağı bozar ve bu nedenle belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır [11, 12].
- d) Adsorbanın özelliği: Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, parçacıklı yapıya ve gözenekli dağılıma sahip olması istenen bir durumdur. Adsorplama kapasitesinin parçacık boyutunun azalması ile arttığı belirtilmiştir [21].
- e) Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Hidrofilik yapıya sahip inorganik bileşikler genellikle az, hidrofobik maddeler ise daha çok adsorplanır. Fakat kolay çözünebilir bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olabilir ve zayıf çözülebilen birçok bileşik de zor adsorbe olabilir [22]. Dolayısıyla suda çözünebilirlik durumu adsorpsiyon olayında farklı sonuçlar göstermektedir.
- f) Adsorbanın yüzey alanı: Adsorpsiyona etki eden önemli parametrelerdendir. Yüzey alanının artması sonucu adsorbat ile adsorban arasında temas yüzeyi de artmaktadır. Bu durum ise adsorpsiyonun artmasına sebep olur.
- g) Adsorbanın gözenekleri: Adsorbat molekül ve atomlarının tutunmasını kolaylaştırır. Bu da adsorpsiyonun artmasına sebep olur.

1.4. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler

Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşıncaya kadar devam eder. Denge anına erişince adsorpsiyon işlemi sona erer. Bu dengeyi hesaplamak için sabit sıcaklıkta çözüldüğüden adsorplanan madde miktarına karşı yüzeye tutunan adsorban miktarı grafik edilir. Bu grafikte derişim değışikliğı sebebiyle doğrusallıktan sapmalar oluşur. Bu eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Sabit sıcaklıkta 1 g adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplanır [11]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

Eşitlikte q_e , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g); C_o , adsorbatın başlangıç derişimi (mg/L, mol/L); C_e , adsorbatın denge anındaki derişimi (mg/L, mol/L); V , çözelti hacmi (L) ve m , adsorban ağırlığı (g)'dir.

Adsorpsiyon izotermi,

- Adsorbat ile adsorbanın etkileşimi için denge şartlarını gösterir.
- Sabit bir sıcaklık için çizilir.
- Deneysel veriler tüm izoterm eşitliklerine uygulanıp grafiğe dökülür. Adsorpsiyon verilerinin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu) bir veya daha fazla izoterm çeşitleri adsorpsiyon için en uygunları olmaktadır.
- Kesikli ya da sürekli olarak çalışmaktadır.

1.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Araştırmacılar bilimsel çalışmalar sonucunda çeşitli izoterm eşitlikleri ortaya çıkarmış olsalar da en çok tercih edilenler Langmuir ve Freundlich izotermidir [10]. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Langmuir adsorpsiyon izotermi
2. Freundlich adsorpsiyon izotermi
3. BET adsorpsiyon izotermi
4. Temkin adsorpsiyon izotermi
5. Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi
6. Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi
7. Dubinin-Kaganer adsorpsiyon izotermi
8. Polonyi adsorpsiyon izotermi
9. Kiselev adsorpsiyon izotermi
10. De Boer-Lippens adsorpsiyon izotermi
11. Sýlgin-Frumkin adsorpsiyon izotermi

1.5.1. Langmuir izotermi

Bu izoterm adsorpsiyon yüzeyinin tek tabakalı olduğunu göstermektedir. Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Bu durum tüm adsorban yüzeyinin kaplandığını gösterir. Yüzeğe adsorplanmış madde miktarı sabittir ve aktif bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyinde olup etkileşimde bulunmazlar. Langmuir izoterm modeli, aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [10]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.2)$$

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli aşağıda verilmiştir [10]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.3)$$

Eşitlikte q_m , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg adsorplanan/g adsorban); K_L , sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı, adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirine olan yakınlıklarıyla alakalı Langmuir sabitidir (L/mg, L/mol). q_e , birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g, mg/g veya mol/g) ve C_e , adsorpsiyondan sonra çözeltilde kalan madde derişimidir (mg/L, mol/L). Langmuir izotermine uyan adsorpsiyon işleminde, C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği; eğimi $1/q_m$ ve kesimi $1/q_m K_L$ olan düz bir doğru verecektir [17,22].

1.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki çok tabakalı adsorpsiyonun varlığından haberdar eder. Başlangıçta adsorplanan madde derişimi zamanla artar. Adsorban yüzeylerin adsorbat tarafından dolmasıyla adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Kirletici derişiminin artması ile dengede adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Eşitlikte q_e , birim adsorban ağırlığı başına adsorbat miktarı (g/g, mg/g veya mol/g); K_F , adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g); n , enerji ile ilgili sabit; C_e , adsorbatın çözeltildeki kalan derişimidir (mg/L, mol/L). Freundlich denkleminin lineerize edilmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Freundlich izoterminde $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde, eğim $1/n$ ve kesim de $\ln K_F$ değerlerini verir [11].

1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için etkin adsorban ve adsorbat derişimi ile alıkonma suresinden faydalanılır. Bir reaksiyonu veya mekanizmayı anlayabilmek için elde edilen deneysel sonuçları en iyi şekilde yorumlamak gerekir. Adsorpsiyon işleminde oluşan reaksiyon tersinir veya tersinmezdir ve bu reaksiyonlarda hız belirleyici basamağı bulmak çok önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği ile aktif adsorbat-adsorban temas suresi bulunur. Çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması birkaç basamaktan oluşabilir [23]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat moleküllerinin, adsorbatı kaplayan film tabakasına hareketi söz konusudur. Adsorpsiyon işleminde bu basamak genellikle ihmal edilir.
2. Film tabakasına ulaşan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu yani ktle transferi gerçekleşir.
3. Tanecik içi difüzyon yani adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareketiyle adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu.
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması meydana gelir.

Mikro-gözeneklerde hareket genellikle Fick Yasası ile açıklanabilir. Fakat gözeneksiz katılarda hareket ihmal edilir. Adsorbanın bulunduğu faz durgun, hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu durumda akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. 4. basamak çok hızlı olacağından ölçülemez ve ilk basamakta iyi bir karışım söz konusu olduğundan dolayı adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirler. Adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında 2.basamak, işlemin daha sonraki zamanlarında 3.basamak gerçekleştiği için hızı etkileyen basamak 3.basamak olur.

1.6.1. Yalancı-birinci-derece kinetik modeli

Lagergren'in yalancı-birinci-derece kinetik modeli eşitliği aşağıda verilmiştir [24]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (1.6)$$

Eşitlikte k_1 , yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk); t , zaman (dk); q_e , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir. $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde kesim noktası $\log q_e$ değerini; eğim ise $k_1/2,303$ değerini verir.

1.6.2. Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli

Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [25]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{q}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

k_2 = yalancı ikinci derece hız sabiti ((g/mg)/dk)

q_e = dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t = herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir.

t/q_t 'ye karşı t grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $1/k_2 \cdot q_e^2$ 'yi; eğim ise $1/q_e$ değerini vermektedir.

1.6.3. Parçacık-içi difüzyon kinetik modeli

Difüzyon mekanizmasının yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleriyle açıklanamadığı durumlarda, parçacık-içi difüzyon modelinden yararlanılır. Bu süreçte, difüzyonun kuvveti adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Difüzyon kuvveti ile çözeltinin adsorbat derişimi doğru orantılı olarak değişir. Bu faktörlerin artması ile difüzyon da lineer bir şekilde artar. Parçacık-içi difüzyon modeli Eşitlik (1.8) ile ifade edilmektedir [26];

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Eşitlikte,

q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C, ekstrapolasyon değeri ve sınır tabaka hakkında bilgi veren sabit

K_{dif} , parçacık içi difüzyon hız sabiti ((mg/g)/dk^{1/2})'dir.

Bu modelde, q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğe geçirildiğinde eğim k_{dif} değerini; y ekseninde kesim noktası C değerini veren düz bir doğru elde edilmektedir.

1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik kelimesinin kökü “thermo” sıcaklık ve “dynamic” değişimden gelmektedir. Doğada gerçekleşen her türlü tepkimede enerji yayılması ve değişimi gerçekleşmektedir. Bu tepkimelerin incelenmesi termodinamik tarafından yapılmaktadır. Termodinamik, bir tepkimedeki iç enerji, entropi, entalpi ve serbest enerji değerlerini belirler. Termodinamik, denge halindeki tepkimeleri de inceler. Fakat tepkimenin hızını söyleyemez. Tepkime hızı kinetik modellerden yararlanılarak bulunabilir. Termodinamik, tepkimenin zamanıyla ilgilenmez, tepkimenin ilk ve son halleriyle ilgilenir. Maddenin yapısında bulunan enerjiye veya depoladığı enerjiye entalpi denir. Maddenin entalpisi ölçülemez. Bir tepkimenin entalpisi ürünlerin entalpi toplamı ile reaktantların entalpi toplamının farkına denir. Bu tepkimenin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirler.

Bir tepkimenin düzensizliğinin ölçüsüne “entropi” denir. Bir tepkime sonucunda düzensizlik artarsa entropi de artar. Adsorpsiyonda ortamdan giderilen kirlenici adsorban yüzeyinde birikimle daha düzenli hale geçeceği için entropi azalır. Entalpi değişimleri tepkimenin oluşup oluşmayacağı hakkında bir fikir oluşturabilir. Fakat kesin hüküm oluşturamaz. Entropi değişimi ise tepkimenin dengede olup olmadığını bildiren genel termodinamik ölçütüdür. Denge halinin istemliliğinin derecesini ifade etmek için en uygun ölçüt serbest enerjidir. İki tür serbest enerji vardır, Gibbs ve Helmholtz serbest enerjisi. Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleşiyorsa, hesaplanan ΔG° (serbest enerji değişimi) negatif işaretlidir. ΔH° (entalpi değişimi)'in negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değerleri endotermik olduğunu gösterir. ΔS° (entropi değişimi)'in pozitif değerleri ise

katı/çözelti arayüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir. ΔH° ve ΔS° değerlerini bulmak için kullanılan van't Hoff denklemi aşağıda verilmiştir [11]:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (1.9)$$

1/T değerine karşı $\ln K_L$ grafiğe geçirildiğinde eğim ΔH° 'ı ve y ekseninde kesim noktası ΔS° 'ı vermektedir. Her bir sıcaklık için ΔG° değerini belirlemek için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (1.10)$$

1.8. Aktif Karbon

Aktif karbon büyük yüzey alanına ve yüksek oranda gözeneğe sahip işlenmiş karbon materyalidir. Büyük yüzey alanından dolayı endüstride çok amaçlı adsorban olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun yapısının %80-95'i karbondur. Fakat hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi elementleri de yapısında bulundurur. Genellikle aktif karbonlar endüstri alanında gelişmiş kullanıma sahiptir. Endüstri atık sularında istenmeyen koku, tat, renk veya kirliliklerin uzaklaştırılmasında, kimya endüstrisinde havanın temizlenmesinde, araba egzoz gazlarının hava kirliliği kontrolünde adsorban olarak kullanılırlar. Bazı ilaçlarda toksinlerin uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanımı yaygınlaşmaktadır. Aktif karbonun maliyetinin ucuz olması yaygın kullanılmasının sebeplerinden biridir. Aktif karbon sıklıkla sıvı ve gaz çözeltilerden zararlı bileşenleri uzaklaştırmak, kötü koku ve tatlarını gidermek, süzmek ve modifiye etmek için kullanılmaktadır [10].

Aktif karbonların belli bir formülü ve kimyasal yapısı yoktur. Bir aktif karbonun kalitesini anlamak için aktif karbonun aktivasyon metoduna bakılmalıdır. Aktif karbon üretiminde ucuz, maliyeti düşük fakat yüksek karbon içerikli ve düşük kül miktarına sahip biokütlelerden aktif karbon elde edilebilmektedir. Bunlardan en yaygın olanları kömür, odun ve hindistan cevizi kabuğudur ve aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır [10,27].

1.9. Aktif Karbonun Yapısı ve Özellikleri

Bir aktif karbonun yapısı ve özellikleri adsorpsiyon kapasitesine bakılarak anlaşılabilir. Adsorpsiyon kapasitesini belirleyen etkenler yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü, gözenek dağılımı ve gözenek yapısıdır [27].

Aktif karbonun karakterizasyonunda önemli olaylardan biri yüzey alanıdır. Aktif karbon yüzey alanı ve gözenek hacmini belirlemek amacıyla en çok kullanılan yöntemlerinden biri BET (Branauer-Emmet-Teller) yöntemidir. Bu yöntemde adsorplanan madde helyum veya azot gazıdır. Prensip olarak yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon merkezlerinin o kadar büyük olduğu düşünülür. Adsorplanan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü adsorplamada oldukça etkili bir faktör olarak kabul edilir.

Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Girintiler, çıkıntılar, boşluklar ve yarıklar içeren bir katı materyalin gözenekli olduğu kabul edilir. Genellikle aktif karbonlarda üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından aktif karbonun gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre üç grupta sınıflandırılmıştır [27]:

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

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi; yüzey alanı ve gözenek yapısının yanında yüzeyin kimyasal doğasıyla da açıklanabilmektedir. Aktif karbonun yapısında fonksiyonel gruplar halinde heteroatomlar bulunmaktadır. Heteroatomlar sayesinde aktif karbonların kimyasal özellikleri büyük ölçüde belirlenir. Önemli ve güçlü bir teknik olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile aktif karbonun yapısı hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Aktif karbon yapısında sadece karbon ve oksijen gibi yapılar bulunmayıp azot, hidrojen, kükürt ve fosfor gibi heterojen yapılarda bulunabilmektedir. Bu elementlerin türü ve miktarları,

hammadenin doğal yapısı ve aktifleştirme esnasında ilave edilen kimyasal maddeler tarafından belirlenmektedir. Fonksiyonel gruplar, aktif karbonun yapısını asidik veya bazik olarak belirlemektedir.

Aktif karbonun asidik ve bazik özellik sergilediği bilinmektedir. Asidik karakterdeki yüzey oksitleri arasında en önemlileri fenolik veya karboksilik yapı taşlarıdır. Bazik karakterleri açıklamak oldukça zordur. Bazik karakterlerin yüzey oksitlerinde piron, kromen, keton ve eter gibi gruplar bulunabilmektedir [26,27].

1.10. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonlar, toz aktif karbonlar, granüler aktif karbonlar ve pelet aktif karbonlar olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar. Granüler aktif karbon, granül halindeki ham maddelerden, toz aktif karbon granül halindeki aktif karbonun toz haline getirilmesiyle, pelet aktif karbon ise silindirik formdaki hammaddenin uygun hücreye sıkıştırıldıktan sonra karbonize edilmesiyle oluşur [27].

1.10.1. Toz aktif karbonlar

Toz aktif karbonlar, 1 mm'den daha küçük tanecik boyutuna sahip aktif karbonlardır. Sıvı faz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık sularda tat ve kokunun giderilmesinde kullanılırlar. Su arıtım işlemlerinde kullanıldığında düşük miktarda suya eklenirler. Uygun difüzyon süresi geçtikten sonra filtrasyon ve durulama yöntemiyle sudan uzaklaştırılırlar. Geri kazanımı ekonomik olmadığı için atılırlar [27].

1.10.2. Granül aktif karbonlar

Granül aktif karbonlar toz aktif karbonlara kıyasla nispeten daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Granül aktif karbonlar, 0,2-5 mm boyutlarındaki öğütülmüş karbonlardır. Difüzyon hızlarının yüksek olması sebebiyle gaz ve buhar adsorpsiyonu uygulamalarında çokça tercih edilmektedirler. Sıvı ve gaz faz uygulamalarında kullanılırlar. Sıvı faz uygulamalarında kötü koku ve tat gideriminde, gaz faz uygulamalarında ise gazların saflaştırılmasında kullanılırlar [27].

1.10.3. Pelet aktif karbonlar

Pelet aktif karbonlar, basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdaki aktif karbonlardır. Düşük basınç düşüşü, yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadırlar [27].

1.11. Aktif Karbon Üretimi

Günümüzde aktif karbonların tercih edilmesinin sebeplerinden biri maliyeti düşük ve doğada bulunan karbon oranı yüksek materyallerden elde edilebilmeleridir. Aktif karbon üretimini etkileyen faktörler, başlangıç maddesi seçimi, maliyet, saflık, aktivasyon ve rejenerasyon potansiyelidir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler, zeytin çekirdeği, buğday, çam kozalağı, badem kabukları, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği, şeftali çekirdeği, fıstık kabuğu, pirinç kabuğu, mısır koçanı ve fındikkabuğudur.

Tarım ürünleri, doğada kolay bulunabilen ve düşük maliyetle elde edilebildiği için aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu tarım ürünleri düşük kül içeriğine ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları için aktif karbon üretiminde kullanılabilirler. Aktif karbon üretiminde uygulanan iki temel işlem mevcuttur. Bunlar, fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur. Hammaddelerin aktif karbona dönüşümü için kullanılan aktivasyon yöntemi adsorpsiyon kapasitesini belirleyen parametrelerden biridir [10,27].

1.11.1. Kimyasal aktivasyon

Büyük gözenek hacimli ve geniş aktif yüzeye sahip aktif karbon elde etmenin bir yolu kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon işleminde, borik asit, kalsiyum klorür, fosforik asit, sülfürik asit, çinko klorür, kalsiyum hidroksit, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, nitrik asit, sodyum klorür ve sodyum sülfat gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işlemine, kimyasal aktifleştirici kullanılarak hammaddenin belirli sıcaklıklarda bozundurulması işlemi de denir. Kimyasal aktivasyonda, karbonizasyon işleminden önce hammadde bazı aktifleştiriciler ile emdirme işlemine tabi tutulur. Kullanım amacına göre granül, pelet ve toz haline getirilir.

Kimyasal aktivasyon işleminin tek adımda gerçekleşmesi, aktivasyonda karbonizasyon ve aktivasyon aşamasının eş zamanlı olarak devam etmesi sebebiyledir. Kimyasal aktivasyon işleminde, aktivasyonun daha kısa zamanda, tek adımda ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ise fiziksel aktivasyona oranla daha fazla tercih edilmesine yol açmıştır.

Kimyasal aktivasyon işlemi bittikten sonra aktifleşmiş karbonun yıkama işleminden geçmesi şarttır. Çünkü temas ettiği akışkanı kirletebilir ve yıkama işlemi aynı zamanda gözeneklerin açılmasına da sebep olur. Bu sebeple yıkama işlemi sonunda aktivasyon kimyasalı ve gözeneklerde birikmiş olan is giderilmiş olur [26].

1.11.2 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon karbonizasyon ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini izleyen iki kademedir oluşur. Fiziksel aktivasyon işleminde, genellikle su buharı, karbondioksit, hava veya oksijen gibi aktifleştirici maddeler kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyon işleminde, su buharı ve CO₂'in birlikte kullanılmasıyla aktivasyon işlemi gerçekleşir. Su buharı veya karbondioksitle yapılan aktivasyonda genellikle 1073-1373 K sıcaklık aralığında çalışılmaktadır. Hava ve oksijenle gerçekleştirilen aktivasyonda ise 873 K'in üzerine çok fazla çıkılmamaktadır. Karbonun hava ve oksijenle tepkimesi ekzotermik ve çok şiddetli olduğundan, tepkimenin kontrolü oldukça zordur. Bu sebeple hava ve oksijenin aktifleştirici olarak kullanımı oldukça azdır [26,27].

1.12. Literatür Özeti

Literatürde sulu çözeltilerden boya giderimi için yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bunun yanı sıra son yıllarda aktif karbonun boya giderimi için adsorban olarak kullanılması ile ilgili de birçok çalışma mevcuttur. Düşük maliyeti ve etkili olması ile aktif karbonun yüksek yüzey alanına sahip olması bu çalışmalarda adsorban olarak tercih sebeplerindedir. Literatürde yer alan bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Alkaim ve arkadaşları [28], H₂SO₄ ile aktive edilmiş Hindistan cevizi kabukları kullanarak aktif karbon örnekleri hazırlamışlar ve sulu çözeltilerden maxilon blue

GRL ve direct yellow DY 12 tekstil boylarının giderimini çalışmışlardır. Hazırlanan rnekleri FTIR ve SEM analizleri ile karakterize etmişler ve adsorpsiyona etki eden fizikokimyasal parametreleri belirlemişlerdir. Çalışılan boyların pH 12’de en yüksek oranda giderildiğini ve başlangıç boya derişimi ve temas süresi ile adsorplanan boya miktarının artarken, adsorban miktarı, parçacık boyutu ve sıcaklıkla azaldığını gözlemişlerdir. Boyaların hazırlanan aktif karbon örnekleri üzerine adsorpsiyonlarının kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik bir işlem olduğu bulunmuştur.

Danish ve arkadaşları [4], fosforik asit ile kimyasal olarak aktive edilmiş muz ağacı gövdesi kullanarak aktif karbon örnekleri hazırlamışlar ve sulu zeltilerden Methylene Blue boyasının giderimini çalışmışlardır. Elde edilen aktif karbon örneğinin yüzey alanı 1173,16 m²/g ve 25°C’de adsorpsiyon kapasitesi ise 166,51 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen kinetik verilerden adsorpsiyon dengesinin 20 dakika gibi oldukça kısa bir sürede kurulduğu belirlenmiştir. Termodinamik alışmalar adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Ahsaine ve arkadaşları [6], potasyum hidroksit ile aktive edilmiş badem kabuğu kullanarak yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örnekleri hazırlamışlar ve XPS, XRD, TGA/DTA, SEM, FTIR, BET ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanı 2054 m²/g olarak bulunmuş ve sulu zeltilerden Methylene Blue ve Crystal Violet boylarının giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen adsorbanın Methylene Blue için 833,33 mg/g ve Crystal Violet için 625,0 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Velosa ve arkadaşları [29], sarı mombin meyve çekirdeklerinin H₃PO₄ ve KOH ile aktive edilmesi ile elde edilen aktif karbon örneklerini sulu zeltilerden Dianix® royal blue CC boyasının giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyona etki eden fizikokimyasal parametreler çalışılmış ve fosforik asit ile aktivasyonun aktif karbon için daha büyük bir yüzey alanına sebep olduğu bulunmuştur. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri asit aktivasyonu için 147,47 mg/g, baz aktivasyonu için ise 82,28 mg/g olarak belirlenmiştir.

Sundaram ve arkadaşları [30], chromotrope boyasının giderimi için çeşitli bitki tohumlarının HNO_3 ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerini hazırlamışlar, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize etmişler ve geleneksel aktif karbon ile karşılaştırmışlardır. Adsorpsiyona etki eden fizikokimyasal parametreler çalışılmış ve optimum pH yaklaşık 2 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-mertebe kinetik ve Langmuir izoterm eşitliğine uyduğu belirlenmiştir.

Mergen ve arkadaşları [31], Bromocresol Purple boyasının atık sulardan giderimi için adsorban olarak aktif karbon ve *Xanthoria Parietina* kullanmışlardır. Adsorpsiyon işlemine pH, başlangıç boya derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modeller kullanılarak adsorpsiyon verileri analiz edilmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

Onaran ve arkadaşları [12], Kestane kabuklarının ZnCl_2 ile kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon örnekleri elde etmişlerdir. Bu çalışmada ortak çökme yöntemi olan Fe_3O_4 -AK (magnetik aktif karbon) adsorbanı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu adsorban üzerine çözültiden malahit yeşili boya giderimi çalışılmıştır.

Kılıç ve arkadaşları [32], katyonik boyar maddelerden Basic Yellow 51 ve Basic Blue 3 ikili karışımlarının, kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımının K_2CO_3 ile kimyasal olarak aktive edilmesiyle sentezlenmiş aktif karbon örnekleri üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Kayar ve arkadaşları [33], adsorban madde olarak Bıttım kabuğundan elde edilen aktif karbon örnekleri kullanarak Methylene Blue ve Crystal Violet'in sulu çözültülerden giderimini çalışmışlardır. Derişim ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi ve deneysel verilerin üç farklı adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Akdeniz ve arkadaşları [34], adsorban madde olarak Meşe Palamutu'ndan elde edilen aktif karbon örneklerini kullanarak sulu çözültülerden Methylene Blue giderimini çalışmışlardır. Başlangıç boya derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu belirlenmiştir.

Şimşek ve arkadaşları [35], fındık çotanağından H_2SO_4 aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbon örneklerinin sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç derişimi, sıcaklık, adsorban miktarı ve etkileşim süresinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur.

Yapılan kapsamlı literatür taramasında nohutun $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak aktive edilmesi ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 boyasının giderimi için kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamış olması bu çalışma için ana hedefimiz olmuştur. Bu çalışmanın amacı, öğütülerek belirli tane büyüklüğüne getirilen nohut örneklerinin, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonu ve sonrasında karbonizasyon işlemi ile aktif karbon örneklerinin elde edilmesi ve sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 giderim kapasitesinin belirlenmesidir. Elde edilen aktif karbon örneklerinin karakterizasyon işlemleri için FTIR, XRD, SEM, TGA/DTA, BET ve Zeta-potansiyeli analizleri uygulanmıştır. Çalışma kapsamında, temas süresi, başlangıç boya derişimi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi faktörlerin adsorpsiyona etkisi araştırılmış, elde edilen veriler kullanılarak termodinamik, kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve temin edilen firmalar

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve temin edilen firmalar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Basic Yellow 28	Yerel Tekstil Firması, Bursa
Hidroklorik Asit (HCl)	Sigma
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	Sigma
Çinko Klorür (ZnCl ₂)	Alfa Aesar
Etil alkol (CH ₃ OH)	Sigma

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Deneysel çalışmalarda stok çözeltilerin hazırlanması ve istenilen derişimde çözeltilerin hazırlanması için stok çözeltilerin seyreltilmesi işlemleri için destile su kullanıldı.

Deneylerde kullanılan cihazlar ve marka modelleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	Üretici ve Model
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu UV-2450 UV-vis
pH-metre	Hanna pH 211 Microprocessor pH-meter
Isıtmalı Manyetik karıştırıcı	IKA CMAG HS7 model
Vakum etüvü	NÜVE EV 018 model

2.2. Aktif Karbon Örneklerinin Sentezi

100 g nohut alınarak, sabit tartıma ulaşınca kadar 105°C’de etüvde kurutuldu. Kurutulan örnekler boyutu 2-3 mm oluncaya kadar kırma ve eleme işleminden geçirilerek tane boyutuna göre ayrıldı.

2.2.1 ZnCl₂ ile aktivasyon işlemi

Elenmiş ve toz haline getirilmiş olan 100 g nohut, kütlece %50’lik 100 mL ZnCl₂ çözeltisinde yaklaşık 12 saat boyunca çalkalayıcılı su banyosunda karıştırılarak bekletildi. Daha sonra, klorür iyonları giderilinceye kadar saf su ile ön yıkama yapıldı. Klor iyonlarının kalıp kalmadığını anlamak için AgNO₃ ile beyaz çökelek (AgCl) verip vermediği kontrol edildi. Böylece örnek ısı aktivasyona hazır hale getirildi. Elde edilen örnekler ZnCl₂-AC olarak isimlendirildi.

2.2.2 H₃PO₄ İle Aktivasyon İşlemi

Elenmiş ve toz haline getirilmiş olan 100 g nohut, %85’lik 100 mL H₃PO₄ çözeltisinde yaklaşık 4 saat karıştırılarak bekletildi ve sonrasında saf su ile ön yıkama yapıldı. Elde edilen örnekler H₃PO₄-AC olarak isimlendirildi.

2.2.3 Karbonizasyon işlemi

Kimyasal aktivasyon işleminden sonra, ön yıkama yapılarak süzülen numuneler 12 saat boyunca 105°C sıcaklığa sahip etüvde kurutuldu. Kurutulan numuneler porselen

kaplara konularak azot gazı (1 lt/dk, 10°C/dk) atmosferi altında 600°C sıcaklıkta 120 dakika boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutuldu.

2.3. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

1. Sentezlenen aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanları çok noktalı BET cihazı ile belirlendi.
2. Sentezlenen aktif karbon örneklerinin yapısal özellikleri FTIR ve XRD analizleri ile araştırıldı.
3. Sentezlenen aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojileri ve içsel yapıları SEM analizleri ile belirlendi.
4. Sentezlenen aktif karbon örneklerinin termal özelliklerinin belirlenebilmesi için TG/DTA analizleri gerçekleştirildi.
5. Sentezlenen aktif karbon örnekleri sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 giderimi için adsorban olarak kullanılacağından Zeta-potansiyel ölçümlerinden izoelektrik noktaları belirlendi.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Batch deneyleri sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Deneylerde derişimi 1g Basic Yellow 28/1000mL su olacak şekilde hazırlanan bir stok çözelti kullanıldı. Boya giderimi için optimize şartları belirleyebilmek için adsorban miktarının, ortam sıcaklığının, boya çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin, karıştırma hızının ve pH'ın etkisi araştırıldı. Batch adsorpsiyon deneyleri için her deneyde 50mL boya çözeltisi kullanıldı. Boya çözeltilerinin başlangıç pH'larını değiştirmek için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanıldı. Adsorpsiyon dengeye ulaşıncaya kadar belirli zaman aralıklarında sistemden örnekler çekilip şırınga ucu filtre ile süzölüp örneklerde kalan Basic Yellow 28 miktarları UV-vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Belirli bir zamanda çözeltide kalan boya miktarını belirlemek için Eşitlik 1.1 kullanıldı.

2.4.1 Adsorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyon mekanizmasını ve potansiyel hız kontrol edici basamağı belirleyebilmek için deneysel veriler yalancı-birinci-derece kinetik model, yalancı-ikinci-derece kinetik model ve parçacık-içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak analiz edildi ve adsorpsiyonu tanımlayan en iyi model belirlendi.

Adsorban olarak kullanılan aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon kapasitesini ve aktif karbon örnekleri ile boya arasındaki etkileşimi belirleyebilmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri deneysel verilere uygulandı ve izoterm parametreleri hesaplanarak adsorpsiyonu en iyi tanımlayan izoterm modeli belirlendi.

Farklı sıcaklıklarda belirlenen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak, adsorpsiyon işlemi için entalpi değişimi, entropi değişimi ve Gibbs serbest enerji değişimi değerleri belirlendi. Bu hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon işleminin doğası tartışıldı.

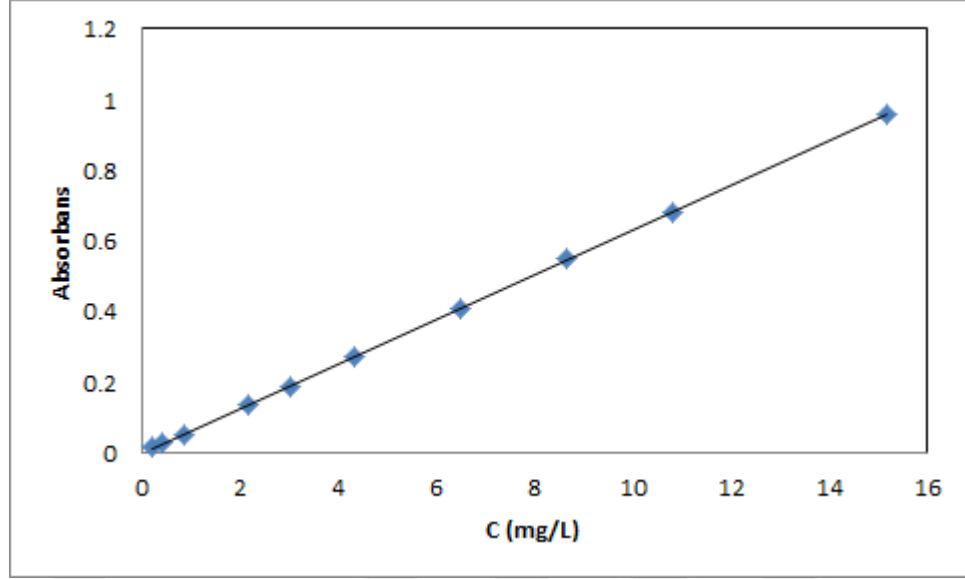
2.5. Tayin Yöntemi

2.5.1. Standart çözeltinin hazırlanması

Basic Yellow 28 boyar maddesinin derişimi 1g Basic Yellow 28/1000 mL su olacak şekilde saf suda çözülerek stok çözeltisi hazırlandı ve sonraki deneylerde belirli derişimdeki boya çözeltileri bu stok çözelti seyreltilerek kullanıldı. Stok çözeltden hazırlanan farklı derişimdeki boya çözeltileri UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilerek kalibrasyon grafiği çizildi.

2.5.2. Basic yellow 28 için kalibrasyon grafiği

Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye ulaştıktan sonra adsorplanmış boyar madde derişimlerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi kullanıldı. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği Şekil 3.1.'de verildi. Kalibrasyon grafiği Basic Yellow 28 için $\lambda_{\max}=438$ nm'de çizildi.



Şekil 2.1. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği

2.6. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık, zaman ve boya çözeltisinin derişimi sabit tutularak, farklı çözelti başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelendi. Basic Yellow 28'in stok çözeltisinden seyreltme yoluyla 20 mg/L derişimde ve 50 mL hacimde numuneler hazırlandı. 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH aralığı 3,0–11,0 olacak şekilde $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla pH-metre ile ayarlandı. pH'ı ayarlanan 50 mL'lik çözeltilere 125 mg $ZnCl_2$ -AC ve 125 mg H_3PO_4 -AC farklı beherde ve karıştırıcıda olacak şekilde ilave edildi ve beherlerin üzeri parafilm ile kapatıldı. Magnetik karıştırıcıda 25°C'de 200 rpm'de adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar karıştırıldı. 5 dakikada bir olmak üzere 2 saat boyunca 4 mL'lik örnekler alınarak şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltide kalan boya miktarı UV-Vis spektrofotometresiyle belirlendi.

2.7. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

$ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55°C'de incelendi. Tüm sıcaklıklardaki adsorpsiyon incelemesi için ısıtmalı magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sıcaklık incelemesinde yapılan deneylerde 125 mg $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC adsorbanları, belirtilen sıcaklıklarda, doğal pH'da, 20 mg/L derişimde ve 50 mL hacimdeki boyar madde çözeltileriyle muamele

edilerek adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar izlendi. Başlangıç çözeltileri ve işlem sonrası süzüntüler, çözeltide kalan boyar madde derişiminin belirlenebilmesi için UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edildi. Sıcaklığın Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna etkisi değerlendirildi.

2.8. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisinin İncelenmesi

25, 50, 75, 100 ve 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örnekleri ayrı ayrı beherlere konularak doğal pH'da, 20 mg/L başlangıç derişiminde, 50 mL boyar madde çözeltileriyle 25°C'de adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmıcaya kadar magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Filtreleme işleminin ardından dengede çözeltide kalan boyar madde derişimleri belirlenerek adsorpsiyon verimi değerlendirildi.

2.9. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Çözelti Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L boya çözeltisi başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanarak, 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanları ayrı beherlere konularak doğal pH'da, 50 mL boyar madde çözeltileriyle, 25°C'de adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmıcaya kadar 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Filtreleme işleminin ardından dengede çözeltide kalan boya derişimi belirlenerek adsorpsiyon veriminin en iyi olduğu başlangıç çözelti derişimi belirlendi.

2.10. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi

Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için izoterm analizi 25, 35, 45, 55°C olmak üzere dört farklı sıcaklık; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 mg/L olmak üzere on farklı derişim ve 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanları için çoklu manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin uygulanması ile izoterm analizi gerçekleştirildi.

2.11. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kinetik Analiz

Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için kinetik analiz 25, 35, 45, 55°C olmak üzere dört farklı sıcaklık; 20 mg/L boya çözeltisi başlangıç derişiminde ve 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanları için manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için

elde edilen deneysel verilere yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve parçacık-içi difüzyon kinetik model eşitliklerinin uygulanması ile kinetik grafikleri çizildi ve kinetik parametreler belirlendi.

2.12. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC Örneklerinin Tekrar Kullanılabilirlikleri

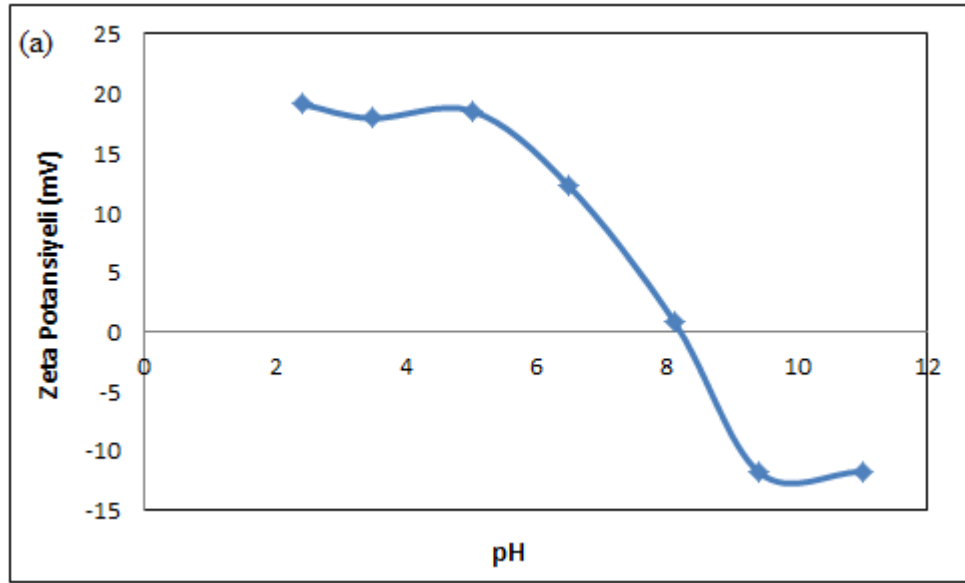
Adsorbanların basit bir rejenerasyon işlemi sonucunda tekrar kullanılabilirliği, özellikle maliyet açısından oldukça önemlidir [36]. Bu çalışmada rejenerasyon işleminde ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC adsorbanlarının her ikisi için 125 mg tartım alındı, başlangıç derişimi 20 mg/L olacak şekilde boya çözeltileri hazırlandı ve 200 rpm karıştırma hızıyla 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 2 saat sonunda UV-Visible spektrofotometresiyle adsorplanan boya miktarları bulundu. Boyar madde adsorplamış ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örnekleri karışımdan süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrıldı ve etüvde kurutuldu. Kurutulan örneklere 5 ml 0,01 M HCl ile 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda muamele edildi. Desorpsiyon işleminden sonra ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örnekleri aşırı saf su ile yıkanıp, kurutularak art arda 4 kez Basic Yellow 28 adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için kullanıldı. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri 25°C sıcaklık, 125 mg adsorban miktarı, 200 rpm karıştırma hızı ve doğal pH'da gerçekleştirildi.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

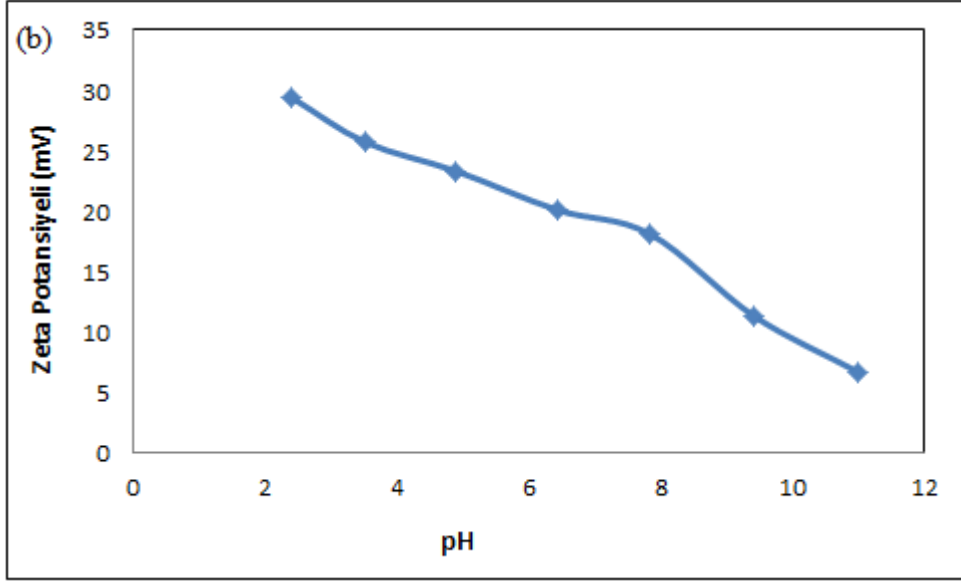
3.1. H₃PO₄ ve ZnCl₂ Aktivasyonu İle Sentezlenen Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

3.1.1 Zeta-potansiyeli analizi

ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örneklerinin yüzey yüklerinin ve izoelektrik noktalarının belirlenmesi amacı ile Zeta-potansiyeli pH'nin bir fonksiyonu olarak ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 (a) ZnCl₂-AC ve (b) H₃PO₄-AC örneklerinin Zeta-potansiyel eğrileri



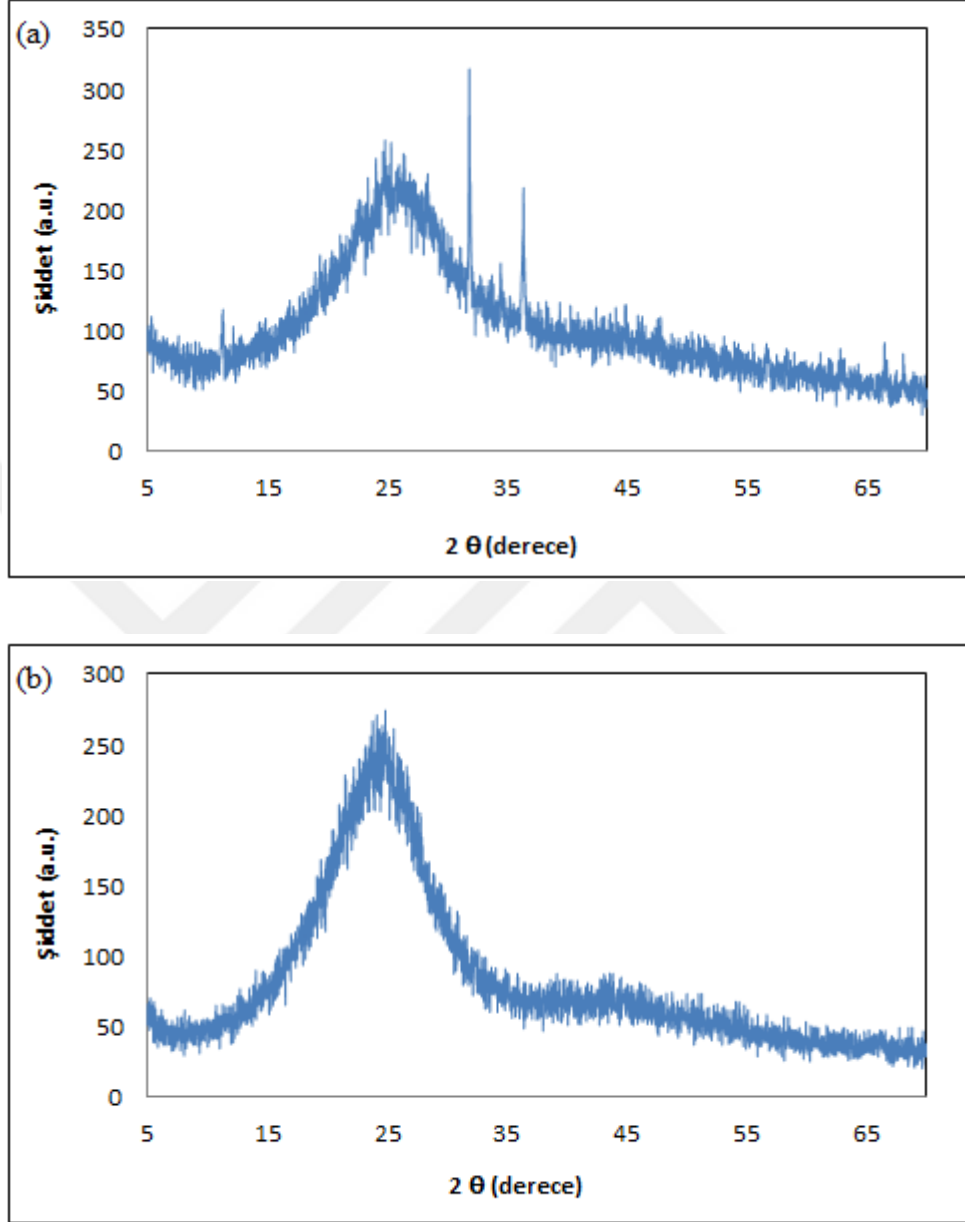
Şekil 3.1 (Devam) (a) $ZnCl_2$ -AC ve (b) H_3PO_4 -AC örneklerinin Zeta-potansiyel eğrileri

Şekil 3.1'den görüldüğü gibi H_3PO_4 -AC örneği çalışılan pH aralığında izoelektrik noktaya sahip değildir. Çalışılan tüm pH değerlerinde yüzey yükü pozitiftir. pH değeri arttıkça yüzey yükünün pozitifliği ise azalmaktadır. $ZnCl_2$ -AC örneği ise pH 8,23'de bir izoelektrik noktaya sahiptir. İzoelektrik noktanın altındaki pH aralığında $ZnCl_2$ -AC örneğinin yüzey yükü pozitif, üstündeki pH'larda ise negatiftir. Basic Yellow 28 katyonik özellik gösteren bir boyar maddedir. Bu nedenle H_3PO_4 -AC örneğinde çalışılan pH aralığında yüzey yükünün pozitif olması sonucu adsorplanan boya miktarı pH ile çok fazla değişmemektedir. $ZnCl_2$ -AC örneğinde ise boyanın aktif karbon örneğinin yüzey yükünün negatif olduğu izoelektrik noktanın üzerindeki pH'larda daha çok adsorplanacağı beklenmektedir.

3.1.2. XRD analizi

$ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile gerçekleştirilmiştir ve kırınım desenleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir. XRD grafiklerinde $2\theta = 24,67^\circ$ ve $2\theta = 26,30^\circ$ 'de gözlenen geniş pikler kristalit grafitin (002) kırınımını göstermektedir [37]. $ZnCl_2$ -AC örneğinin XRD grafiğinde (Şekil 3.2 (a)) $2\theta = 30^\circ$ ve $2\theta = 40^\circ$ arasında gözlenen iki adet keskin pikin kimyasal

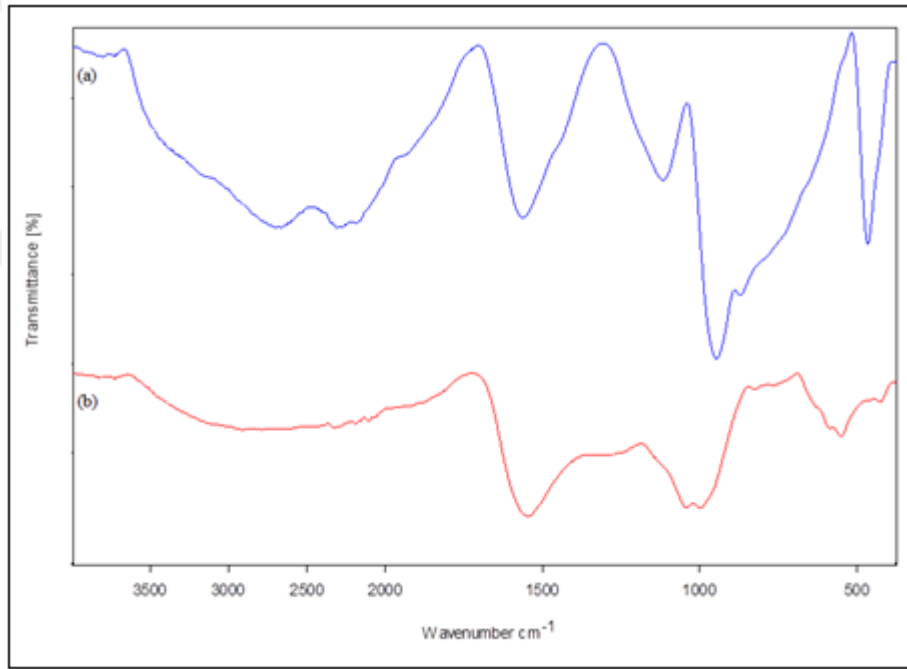
aktivasyon işlemi boyunca ortamda var olan Zn türlerinden kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir [38].



Şekil 3.2 (a) ZnCl₂-AC ve (b) H₃PO₄-AC örneklerinin XRD grafikleri

3.1.3. FTIR analizi

Şekil 3.3’de $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin FTIR grafikleri verilmiştir. Her iki örnekte de $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen yayvan pikler $-OH$ gerilme bandından ileri gelmektedir [27]. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örnekleri için sırasıyla 1549 cm^{-1} ve 1565 cm^{-1} ’de gözlenen pikler aromatik $C=C$ gerilmelerinden [39], 900 cm^{-1} ’lerdeki titreşimler ise $C-H$ bağlarından kaynaklanmaktadır [27]. $ZnCl_2$ -AC’nin FTIR spektrumunda 2918 cm^{-1} ve H_3PO_4 -AC’ninkinde ise 2850 cm^{-1} ’de gözlenen pikler örneklerin yapısında bulunan alifatik grupları göstermektedir. H_3PO_4 -AC’nin FTIR spektrumunda 1120 cm^{-1} ’de yer alan pik örneğin yapısında bulunan eterler, asitler, fenoller, esterlerde ve alkollerde yer alan $C-O$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır [40].



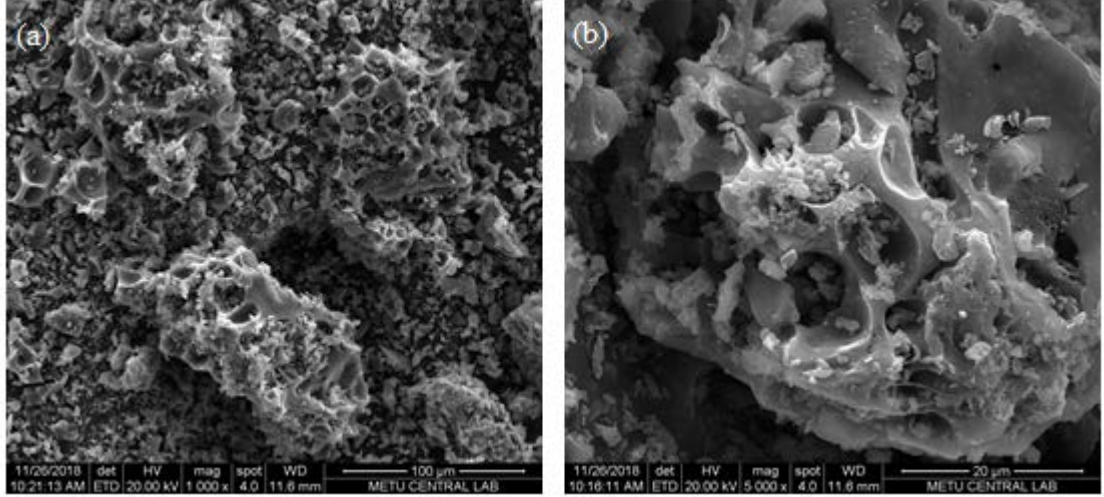
Şekil 3.3 (a) $ZnCl_2$ -AC ve (b) H_3PO_4 -AC örneklerinin FTIR spektrumları.

3.1.4. BET analizi

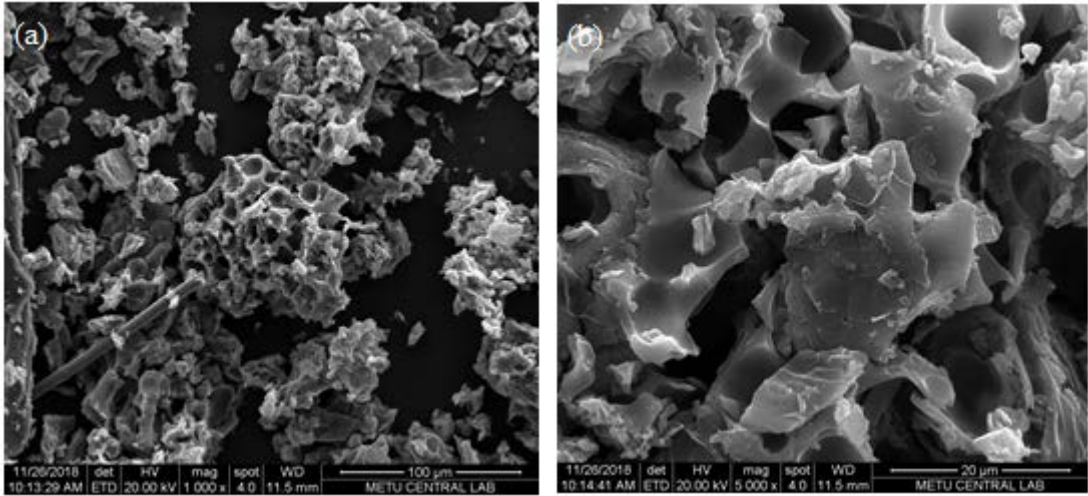
$ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin spesifik yüzey alanı ve gözenekli yapısı 77 K’de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülerek incelenmiştir. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örnekleri için BET yüzey alanları sırası ile $6,999\text{ m}^2/g$ and $4,528\text{ m}^2/g$ olarak bulunmuştur.

3.1.5. SEM analizi

ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örneklerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile araştırılmış ve elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.4. ZnCl₂-AC'nin (a) 100 μm (b) 20 μm büyütmede SEM görüntüleri.



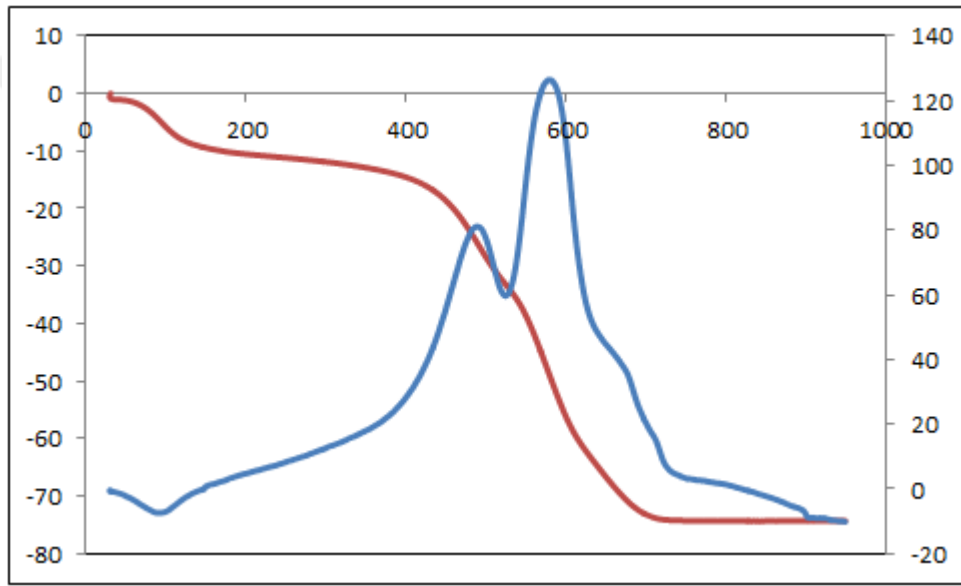
Şekil 3.5. H₃PO₄-AC'nin (a) 100 μm (b) 20 μm büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’den görülebileceği gibi hazırlanan ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC örneklerinin dış yüzeyleri girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahiptir ve karbonizasyon sırasında ZnCl₂ ve H₃PO₄’ün buharlaşmasından sonra birçok gözenek oluşmuştur. ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilen ZnCl₂-AC’nin SEM fotoğrafları, H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilen H₃PO₄-AC’den daha farklı bir yüzey yapısına sahip olduğunu göstermektedir. ZnCl₂-AC’nin yüzeyi daha fazla oyuk içermektedir. Ayrıca SEM görüntülerinde oluşan oyukların bir kısmının ortamda

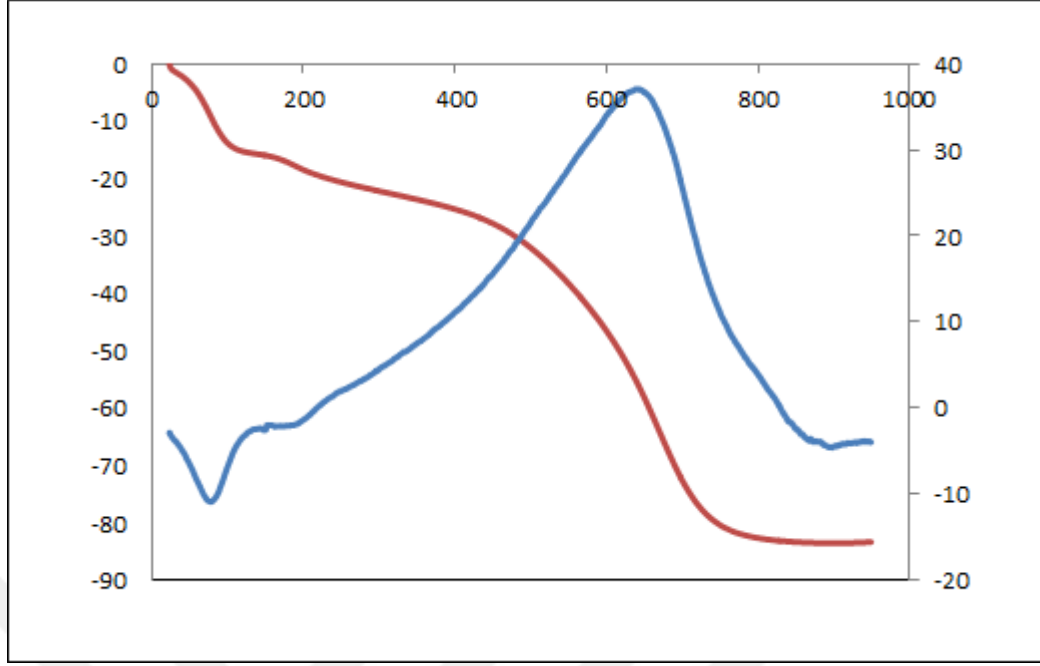
bulunan ve tam olarak giderilemeyen maddeler ile doldurulduğu gözlenmiştir. Bu durum ise $ZnCl_2-AC$ ve H_3PO_4-AC örneklerinin spesifik yüzey alanlarının beklenenden daha düşük değere sahip olmasını açıklamaktadır.

3.1.6. TGA/DTA analizi

Sentezlenen $ZnCl_2-AC$ ve H_3PO_4-AC örneklerinin ısısal özellikleri TGA/DTA analizleri ile belirlenmiş ve termogramlar Şekil 3.6. ve Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.6. $ZnCl_2-AC$ örneğinin TGA/DTA eğrileri.



Şekil 3.7. H₃PO₄-AC örneğinin TGA/DTA eğrileri.

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'den görülebileceği gibi ilk ağırlık kayıpları ZnCl₂-AC için 30°C ve H₃PO₄-AC için ise 24°C'de başlamakta ve yaklaşık 200°C'ye kadar sürmektedir. Bu esnada adsorbe edilmiş su molekülleri yapıdan ayrılarak sırasıyla yaklaşık %10 ve %15'lik bir ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Ağırlık kayıpları ZnCl₂-AC için 700°C, H₃PO₄-AC için ise 800°C'ye kadar sürmekte ve toplamda sırasıyla %74 ve %83'lük bir kayıp ile tamamlanmaktadır. 200-400°C arasındaki ağırlık kayıpları kimyasal aktivasyon için kullanılan ZnCl₂ ve H₃PO₄'ün bozunmaya veya erimeye başlaması nedeniyle. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda her iki örneğin yapısında bulunan organik grupların bozunması sonucu en önemli ağırlık kaybının yaşandığı basamak tespit edilmiştir. Bu basamakla beraber örnek yüzeylerinde gözeneklerin oluştuğu düşünülmektedir [41].

3.2. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC Üzerine Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu

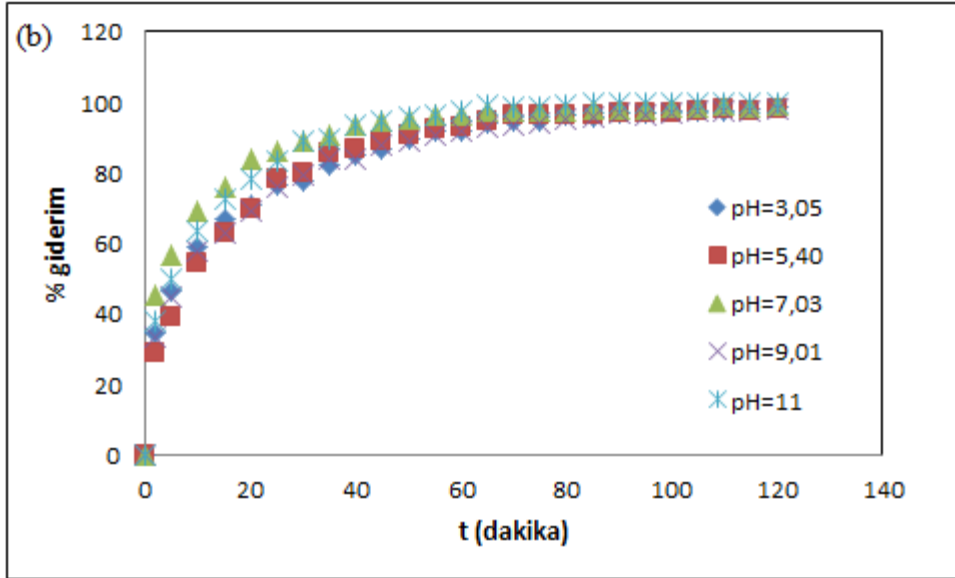
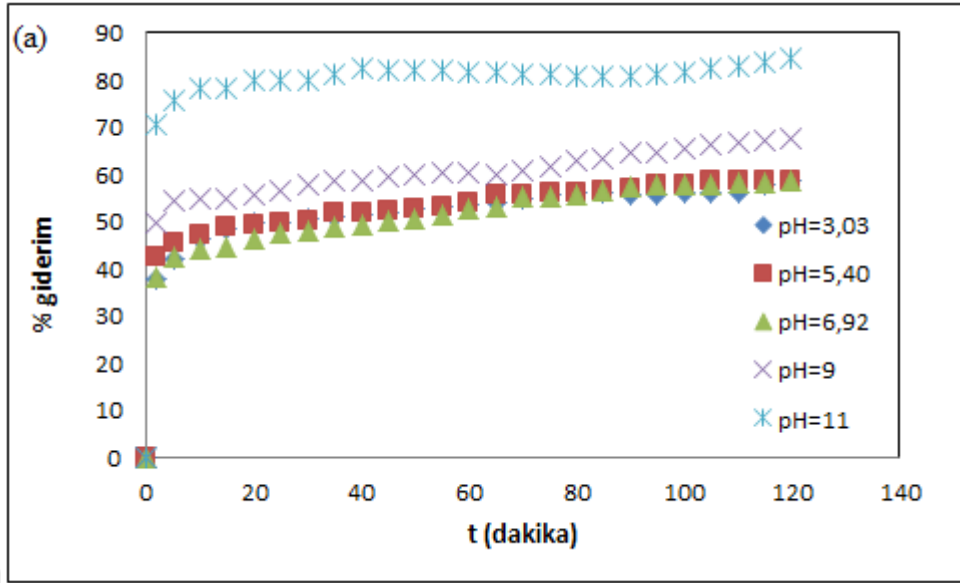
3.2.1. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi

Aktif karbonlar yapılarında karboksilik asit, fenolik asit ve laktonik asit gibi fonksiyonel gruplar bulundurlar. Fonksiyonel grupların aktif karbonun yapısındaki miktarı ise aktif karbonun asitliğini veya bazikliğini gösterir [27].

Adsorpsiyondaki denge yönünü, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini etkileyen önemli parametrelerden biri ortamın pH değeridir. Basic Yellow 28 adsorpsiyonunda ortam pH'sının etkisinin incelenmesi pH 3-11 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyona, boya çözeltilerinin başlangıç pH'sının etkisi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Çözeltinin pH'sı arttıkça ZnCl₂-AC tarafından giderilen boya miktarı artmaktadır. Asidik pH değerlerinde ZnCl₂-AC yüzeyi pozitif yüklüdür. ZnCl₂-AC örneğinin izoelektrik noktasının pH 8,23 (Şekil 3.1) olduğu Zeta-potansiyeli analizi ile belirlenmiştir. İsoelektrik noktanın altında kalan pH değerlerinde ZnCl₂-AC yüzey yükü pozitifdir. Basic Yellow 28 katyonik bir boya olduğu için ZnCl₂-AC yüzeyi ile etkileşimi elektrostatik itmeler nedeni ile zayıftır. İsoelektrik noktanın üzerindeki pH değerlerinde ise yüzey yükü negatif olacağı için elektrostatik çekim nedeniyle giderilen boya miktarı artmaktadır.

Çözeltinin pH'sı arttıkça H₃PO₄-AC tarafından adsorplanan boya miktarı neredeyse aynı kalmaktadır. Çalışılan pH aralığında H₃PO₄-AC örneği izoelektrik noktaya sahip değildir (Şekil 3.1) ve yüzeyi pozitif yüklüdür. Basic Yellow 28 katyonik bir boya olduğu için H₃PO₄-AC yüzeyi ile etkileşimi elektrostatik itmeler nedeni ile zayıftır ve giderilen boya miktarında anlamlı bir değişim belirlenmemiştir.

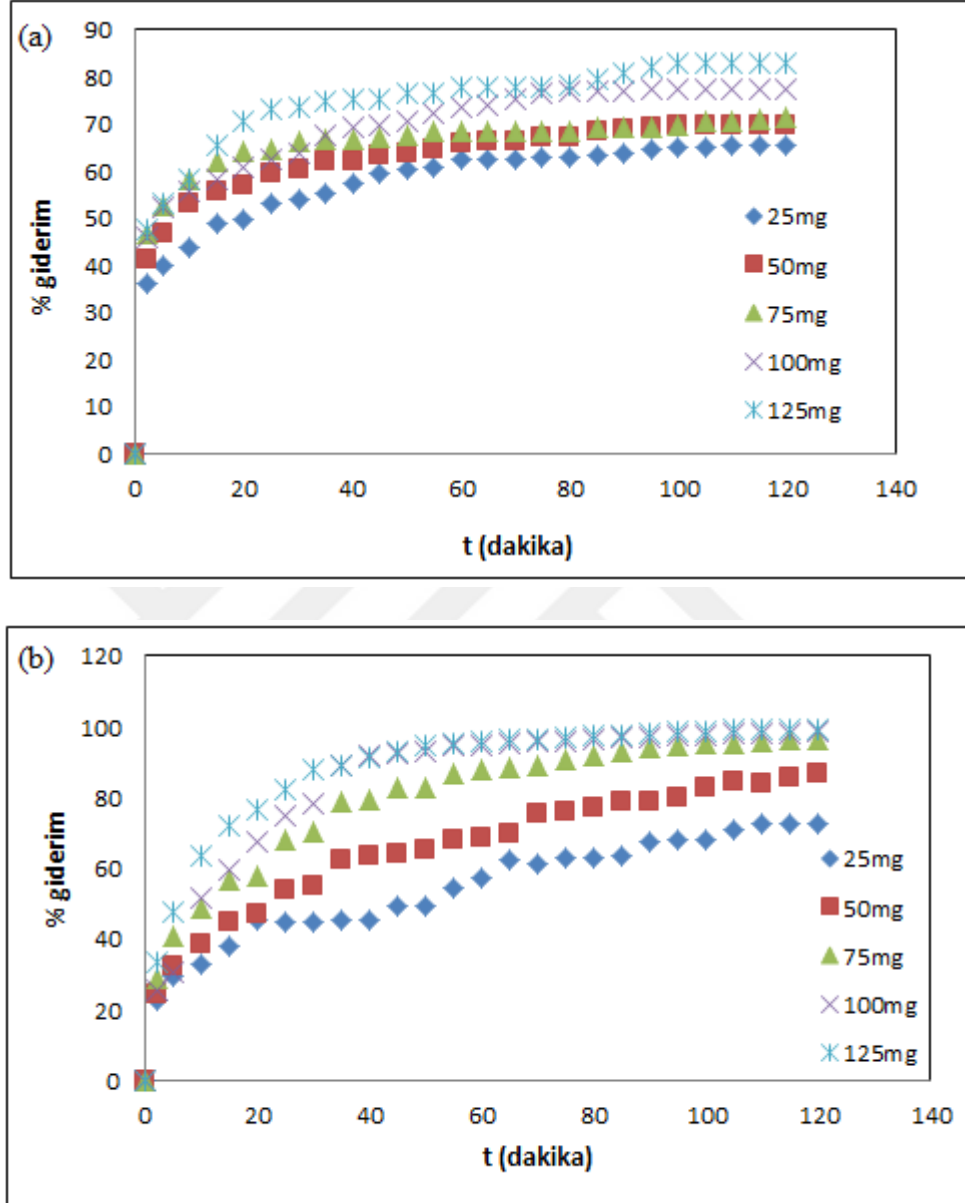


Şekil 3.8. (a) ZnCl₂-AC ve (b) H₃PO₄-AC üzerine BasicYellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi

3.2.2. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Yüze tutunabilen boya miktarının gereğinden fazla olması veya yetersiz olması adsorpsiyon işlemi için istenmeyen faktörlerden biridir. Bu durumların olması halinde adsorpsiyon işlemi verimli sonuç vermez. Adsorbatın gereğinden fazla adsorbe olması deneysel yük anlamına gelir. Bu sebeple Basic Yellow 28 adsorpsiyonu işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil

3.9.'da $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisi grafik olarak verilmiştir.



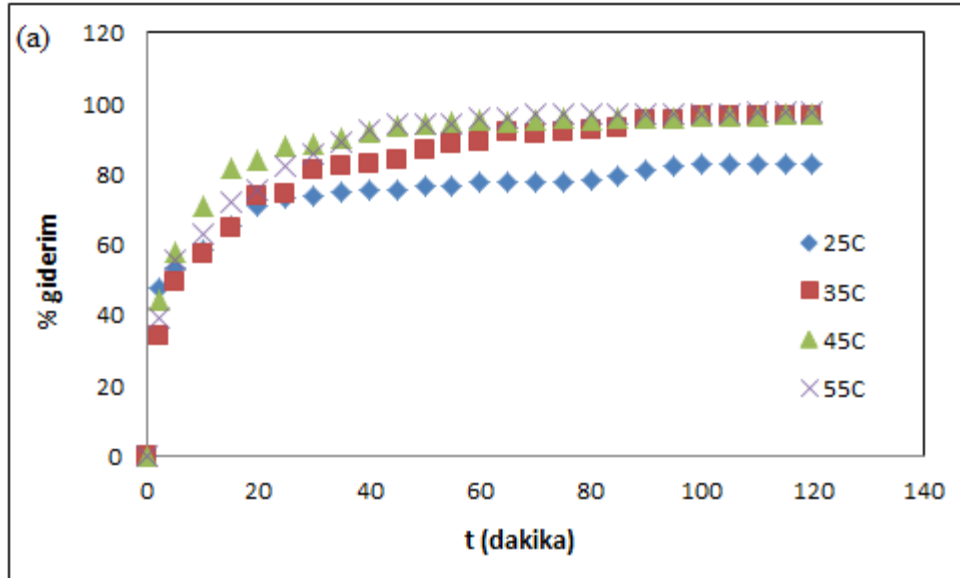
Şekil 3.9. (a) $ZnCl_2$ -AC ve (b) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça Basic Yellow 28'in giderim yüzdesi de artmaktadır. Adsorban miktarı 25 mg'dan 125 mg'a çıkarıldığında boyanın giderim yüzdesi artmaktadır. Bu durumun nedeni $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin ortamdaki miktarının artmasıyla Basic Yellow 28'in örnekler üzerine adsorplanabileceği aktif merkezlerin sayısının artmasıdır. Bu çalışmada boya

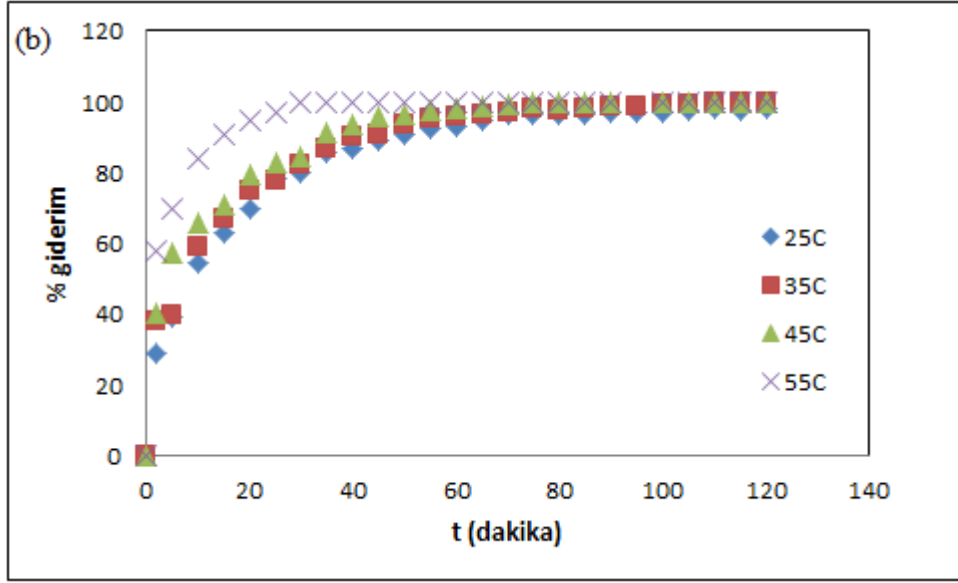
giderimi için 125 mg adsorban miktarında maksimum giderim yüzdesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 125 mg olarak seçilmiştir.

3.2.3. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

$ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi 25, 35, 45 ve 55°C'de araştırılmıştır. Şekil 3.10. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için sıcaklığın etkisini göstermektedir.



Şekil 3.10. (a) $ZnCl_2$ -AC , (b) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

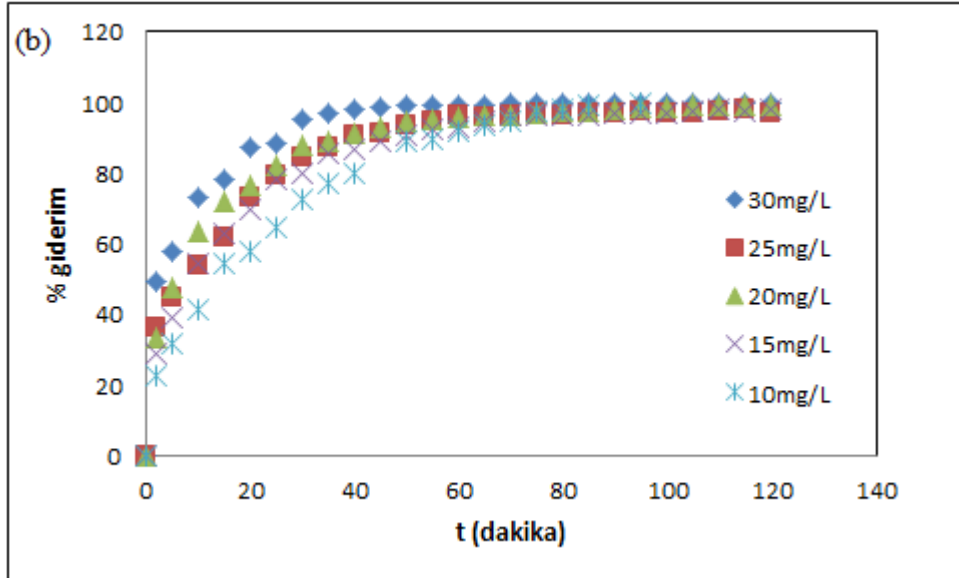
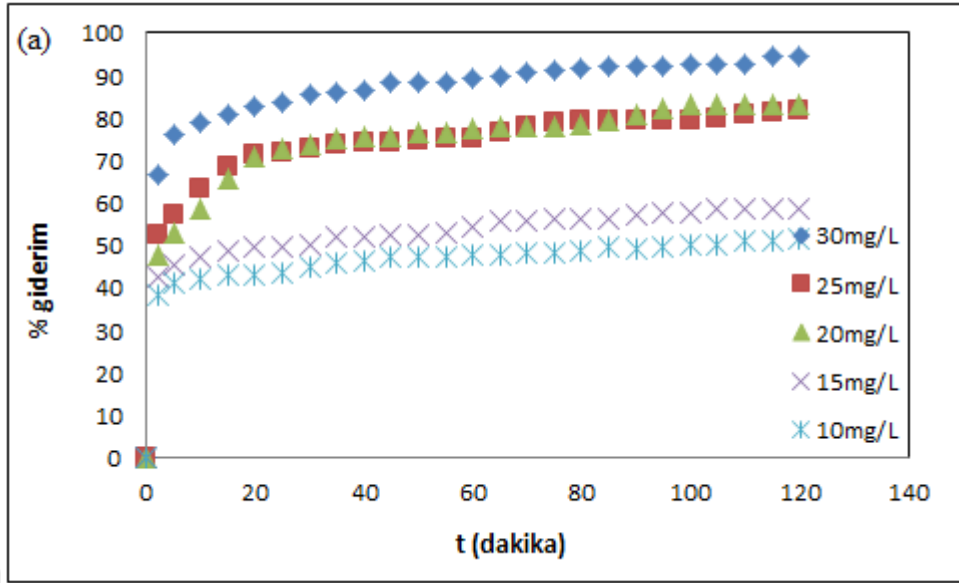


Şekil 3.10.(Devam) (a) ZnCl₂-AC , (b) H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine adsorplanan Basic Yellow 28'in giderim yüzdesinde artış görülmektedir. Sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye çıkarılmasıyla Basic Yellow 28 giderim yüzdeleri sırasıyla ZnCl₂-AC için %83,01'den %97,39'a, H₃PO₄-AC için ise %97,90'dan, %100,00'e artmıştır. Bu sonuç, sıcaklığın artmasıyla belli bir oranda boya gideriminin arttığını ve adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha tercih edilir olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan Basic Yellow 28 miktarının artması işlemin endotermik olduğunun bir kanıtıdır.

3.2.4. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna boya çözeltilerinin başlangıç derişiminin etkisi

ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna boya çözeltilerinin başlangıç derişiminin etkisi 10, 15, 20, 25 ve 30 mg/L çözelti derişimlerinde araştırılmıştır. Şekil 3.11. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisini göstermektedir.

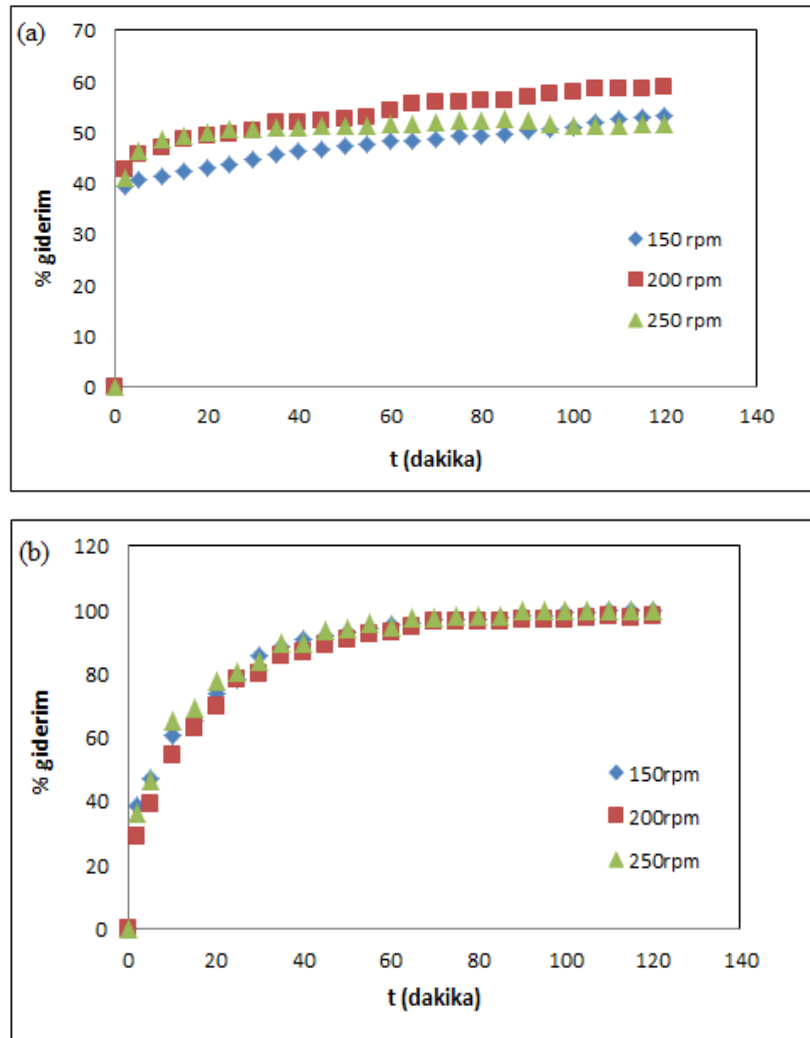


Şekil 3.11. (a) ZnCl₂-AC ve (b) H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi boya çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin artmasıyla adsorban üzerinde Basic Yellow 28’in giderim yüzdesi de artmaktadır. Derişimin artması adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin artması sonucu adsorbanın kapasitesini arttırıcı bir güçtür. Derişimin daha da artması adsorbanın doyunluğa ulaşmasını ve böylece adsorbanın kapasitesinin tayin edilmesini sağlar [26]. Bu çalışmada optimum derişim 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu derişimde adsorban kapasitesi belli bir doyunluğa ulaşmıştır.

3.2.5. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 boyasının adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının etkisinin araştırılması için başlangıç derişimi 20 mg/L olmak üzere 50 ml'lik boya çözeltilerine, 25°C'de ve 120 dakikada 150, 200 ve 250 rpm karıştırma hızında, 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC ile muamele edilmiştir.Şekil 3.12. Basic Yellow 28 üzerine karıştırma hızı verilmiştir.



Şekil 3.12. (a) ZnCl₂-AC ve (b) H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 üzerine karıştırma hızının etkisi

Şekil 3.12'de görüldüğü gibi karıştırma hızının artmasıyla boya giderim yüzdesindeki değişim miktarı ZnCl₂-AC için az da olsa anlamlı bir artış gösterirken H₃PO₄-AC için net bir değişim gözlenememiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için optimum karıştırma hızı olarak 200 rpm seçilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Deneysel veriler, doğal pH ve 125 mg ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC için, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda ve 200 rpm karıştırma hızında ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile belirlenmiştir. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları sırasıyla Tablo 3.1. ve Tablo 3.2.'de verilmiştir.

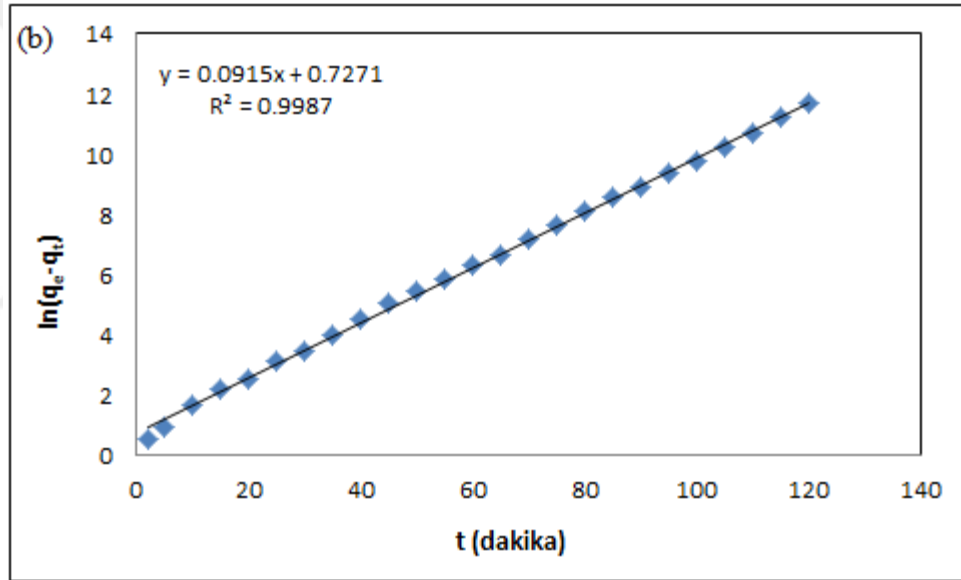
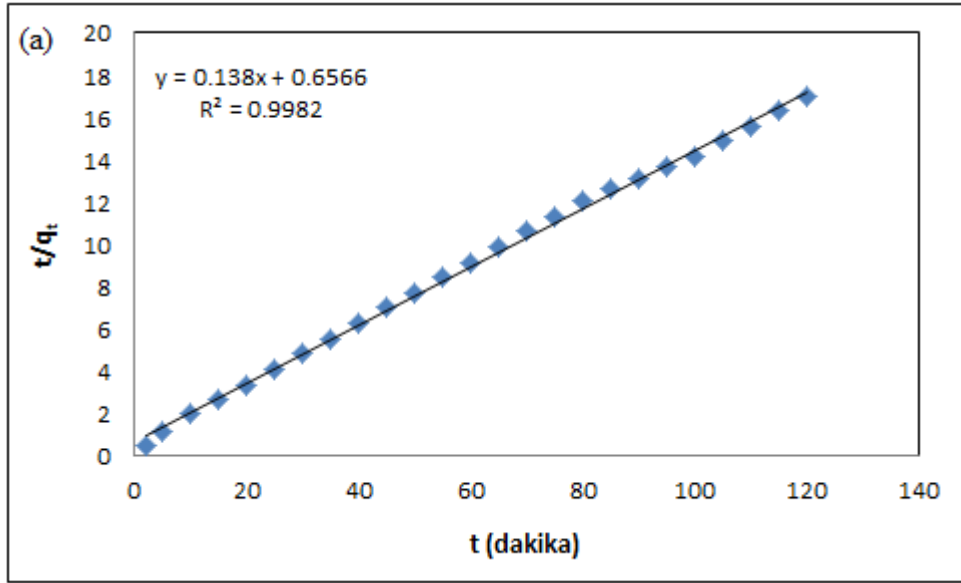
Tablo 3.1. ZnCl₂-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Kinetik Modelleri	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Yalancı-birinci-derece	k ₁ (1/min)	0,0566	0,0513	0,0437	0,0553
	q _e (mg/g)	6,4006	9,8996	3,9428	6,4064
	R ²	0,7435	0,9115	0,9267	0,9738
Yalancı-ikinci-derece	k ₂ (g/mg.min)	0,0290	0,0115	0,0290	0,0178
	q _e (mg/g)	7,2464	10,9290	10,3093	11,2108
	R ²	0,9982	0,9987	0,9999	0,9993
Parçacık-içi difüzyon	k _{int} [mg(g.min ^{1/2}) ⁻¹]	0,2688	0,5948	0,4183	0,5494
	C	4,3912	4,5447	6,1704	5,6331
	R ²	0,8691	0,8869	0,7209	0,7999
	k _{int,1}	0,6235	1,1960	1,2772	1,1219
	C	3,1192	2,2619	3,0573	3,2383
	R ²	0,9915	0,9739	0,9708	0,9808
	k _{int,2}	0,1561	0,3276	1,1258	0,0903
	C	5,3749	6,8996	8,7296	9,7528
	R ²	0,9450	0,9556	0,8167	0,8065

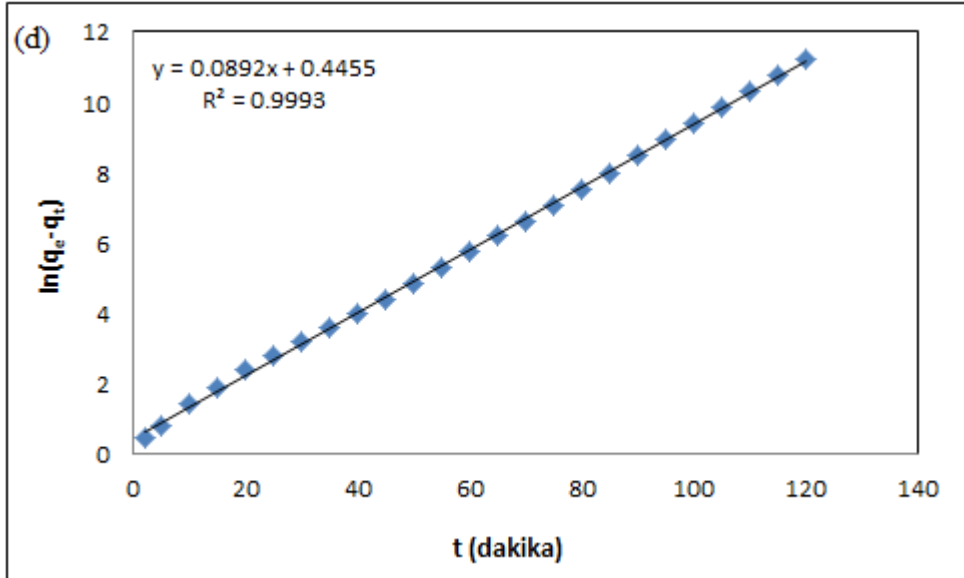
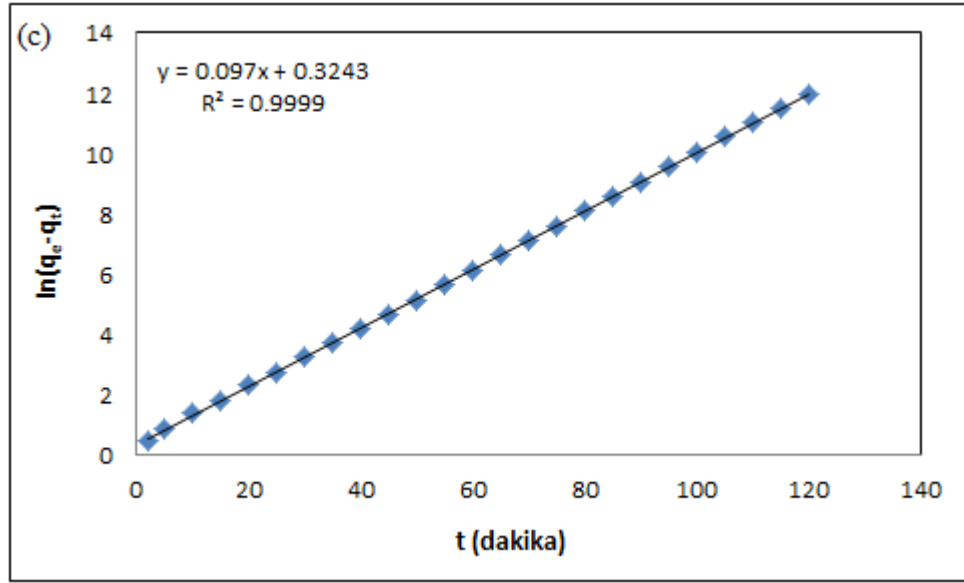
Tablo 3.2.H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Kinetik Modelleri	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Yalancı-birinci-derece	k ₁ (1/min)	0,0501	0,0439	0,0635	0,1281
	q _e (mg/g)	8.1727	7.1306	8,2128	7,0153
	R ²	0,9867	0,9893	0,9895	0,9712
Yalancı-ikinci-derece	k ₂ (g/mg.min)	0,0110	0,0114	0,0170	0,0770
	q _e (mg/g)	10,8225	11,3379	11,1857	10,6383
	R ²	0,9991	0,9991	0,9991	0,9998
Parçacık-içi difüzyon	k _{int} [mg(g.min ^{1/2}) ⁻¹]	0,6577	0,6484	0,5602	0,3055
	C	3,8751	4,4988	5,5002	7,8342
	R ²	0,8455	0,8507	0,8128	0,5692
	k _{int,1}	1,2456	1,2048	1,0875	1,0777
	C	1,4204	2,1673	3,2767	4,9428
	R ²	0,9853	0,9780	0,9750	0,9552
	k _{int,2}	0,1937	0,1966	0,0992	---
	C	8,0359	8,5550	9,6232	---
	R ²	0,8386	0,8788	0,7602	---

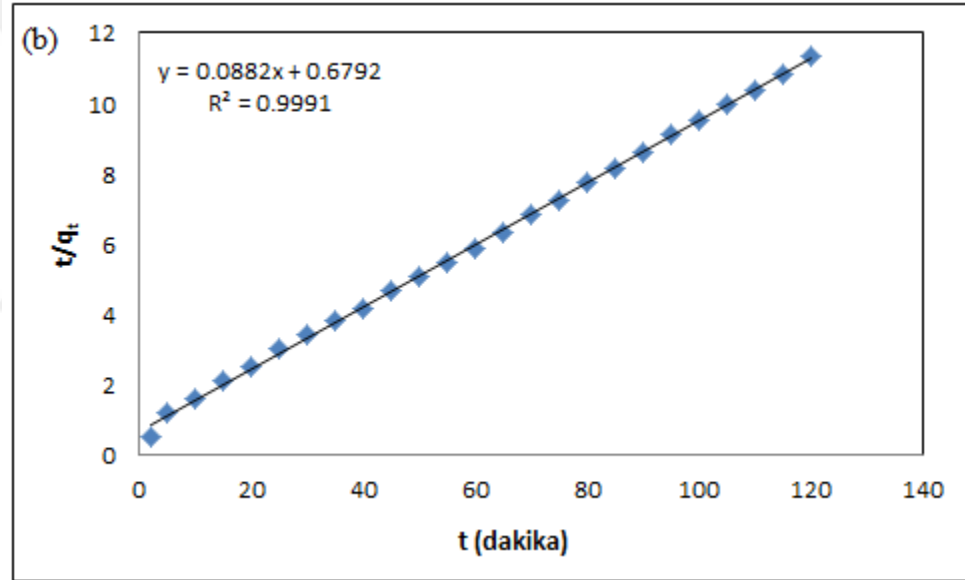
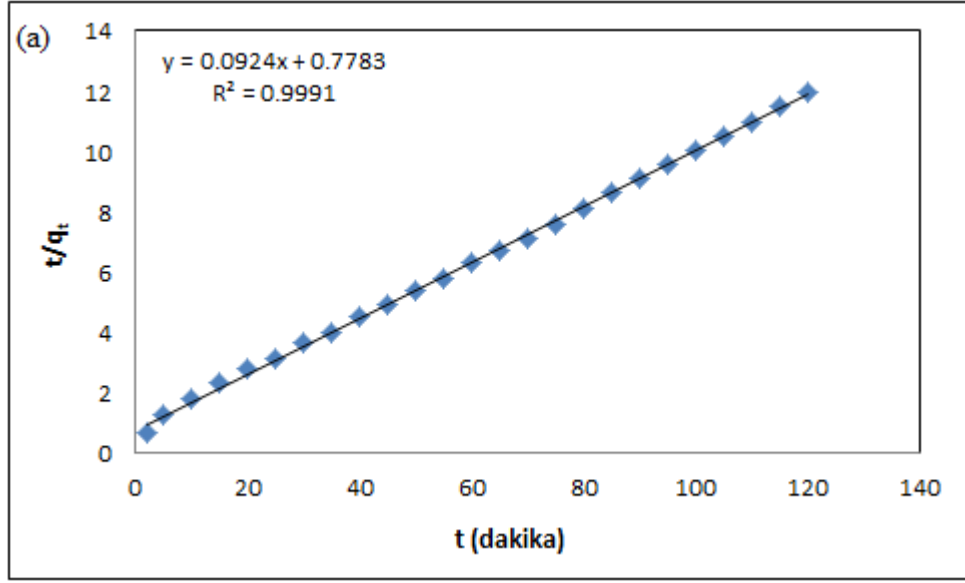
Adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uyduğunu anlamak için iki yöntem vardır. Bunlar, regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerleridir. Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'den görülebileceği gibi R² değerlerinin 0,99'dan büyük olması ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olması nedeni ile Basic Yellow 28 adsorpsiyonu yalancı-ikinci-derece kinetik modele uymaktadır. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'de verilmiştir.



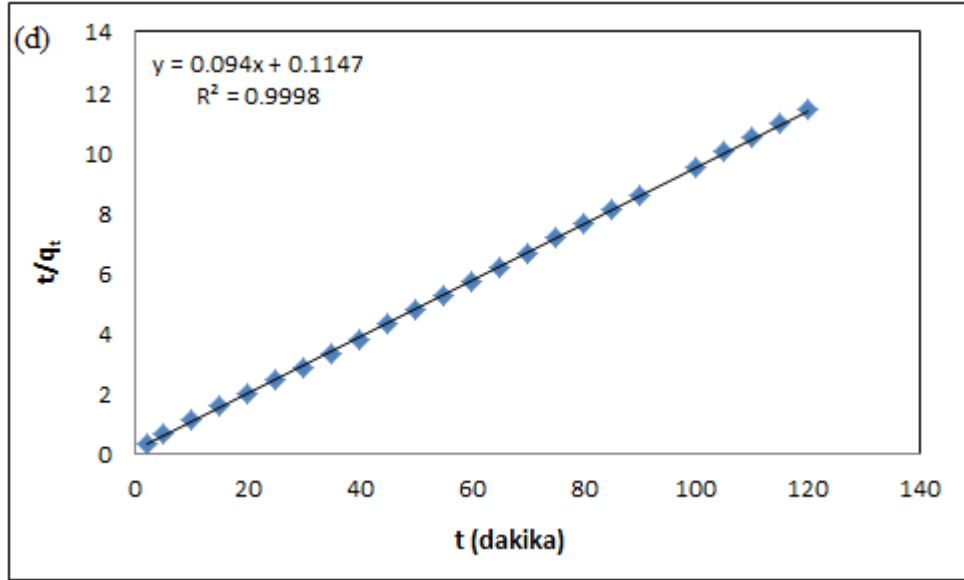
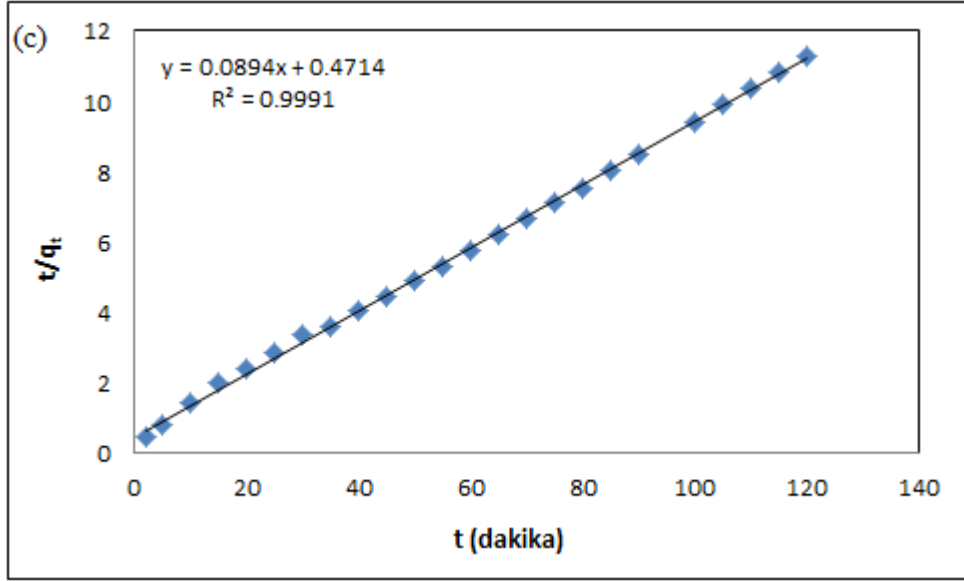
Şekil 3.13. ZnCl₂-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C'deki yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri.



Şekil 3.13. (Devam) $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C'deki yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri.



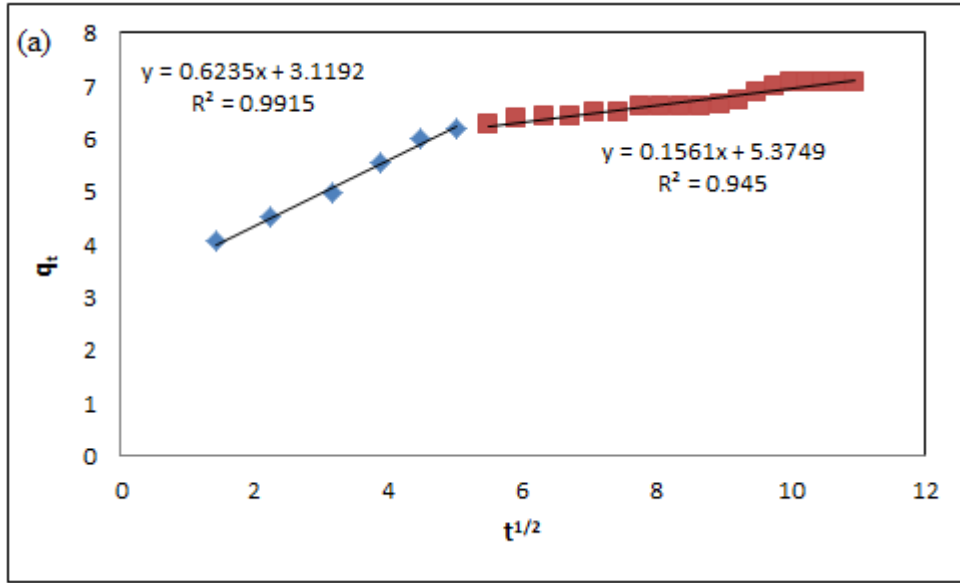
Şekil 3.14. H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C'deki yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri.



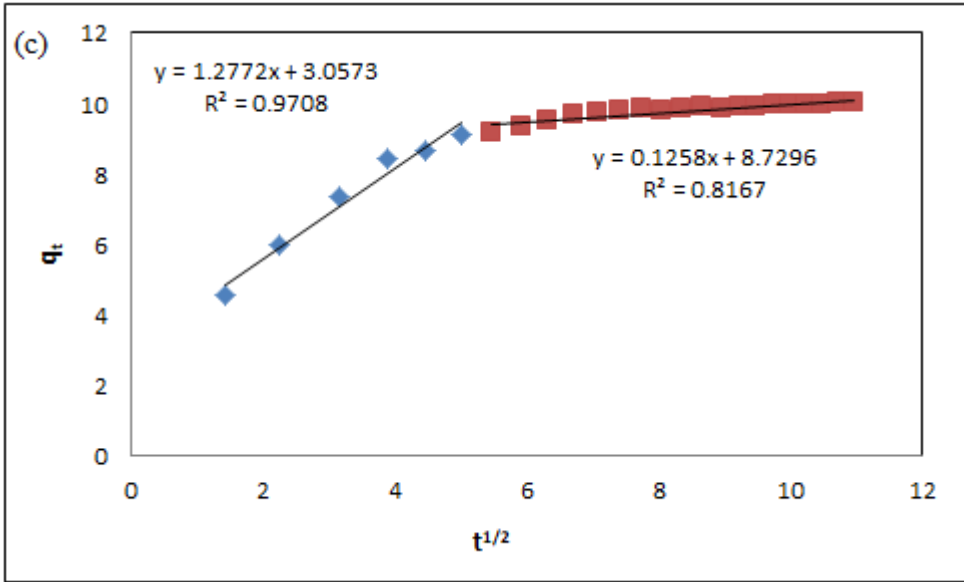
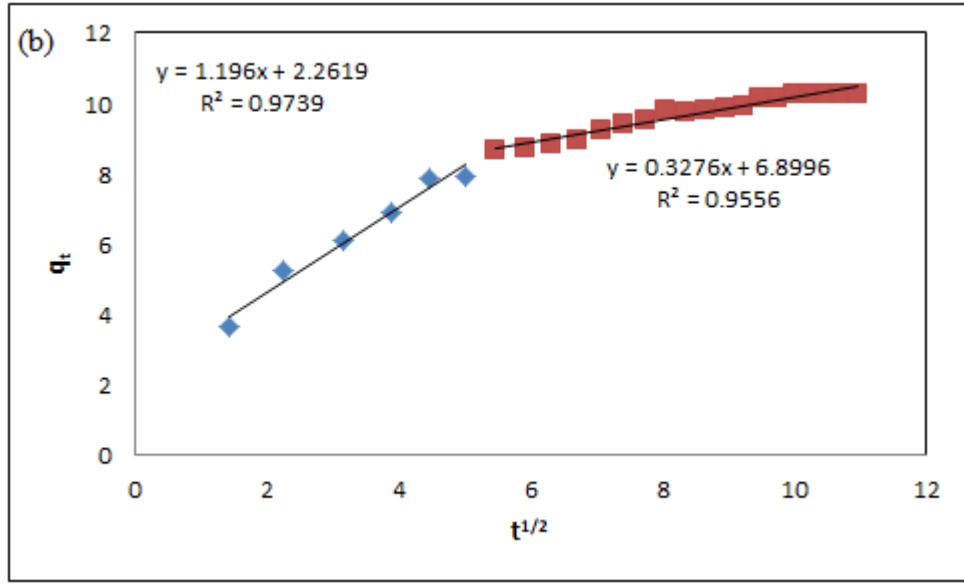
Şekil 3.14.(Devam) Şekil 3.14.H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 45°C, (d) 55°C'deki yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri.

3.4. Parçacık-İçi Difüzyon

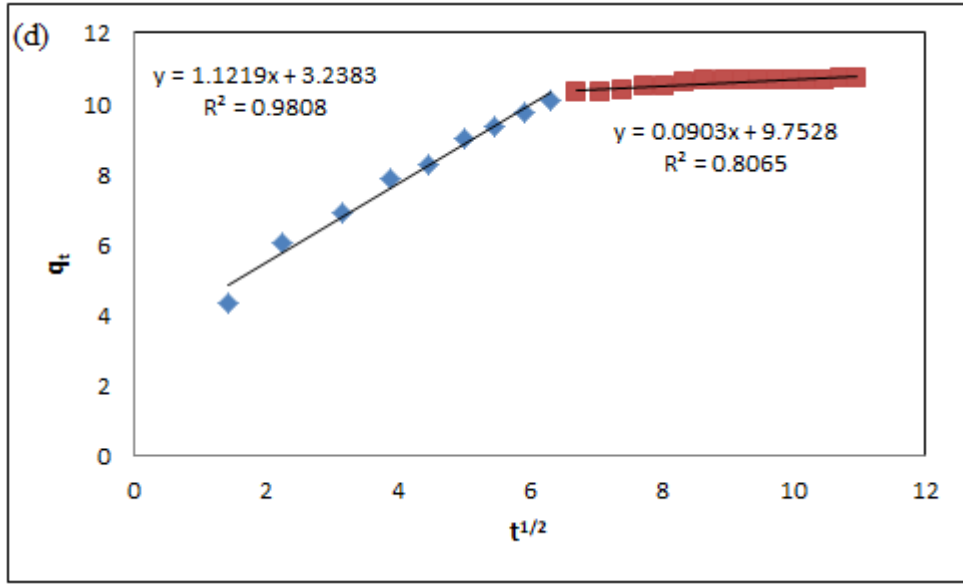
Parçacık-İçi difüzyon kinetik modelinde üç mekanizma yer alır. Bunlardan birincisi, çözünen moleküllerin sınır tabakası difüzyonu veya adsorbentin dış yüzeyine çözelti içinden adsorbatların difüzyonudur ve karıştırma oranına bağlıdır. İkincisi, kademeli adsorpsiyon işlemidir. Üçüncüsü ise, son denge aşamasına dayanan bir mekanizmadır. Parçacık-İçi difüzyonda makro ve mikro gözeneklerde adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenir. İlk aşamada makro daha sonra mikro gözenekler çözüldükten uzaklaştırılmak istenen kirleticiyi adsorplar. Difüzyon mekanizması yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modeller tarafından açıklanamazsa, kinetik sonuçlar parçacık-İçi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılmaktadır [10]. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda parçacık-İçi difüzyon kinetik grafikleri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmiştir.



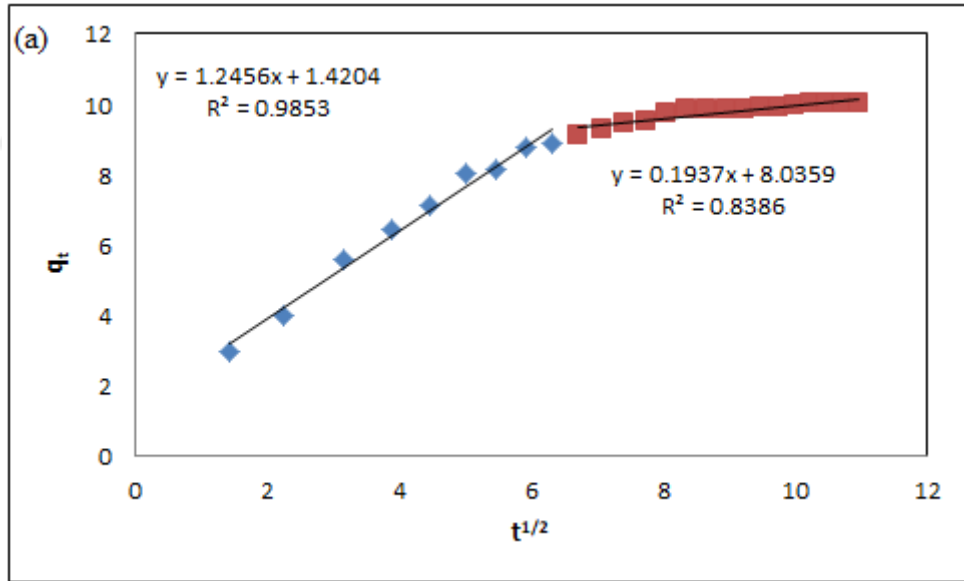
Şekil 3.15. $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-İçi difüzyon kinetik grafikleri



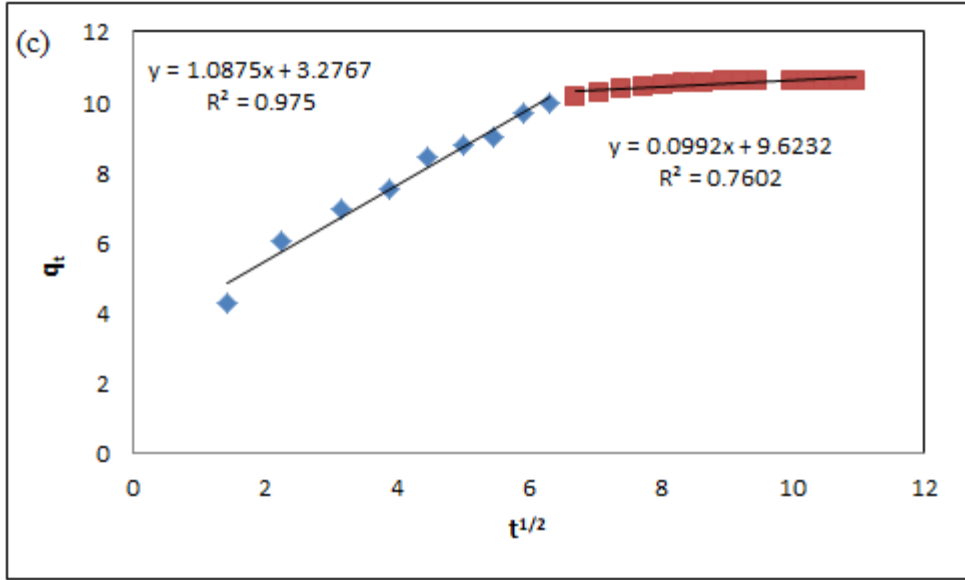
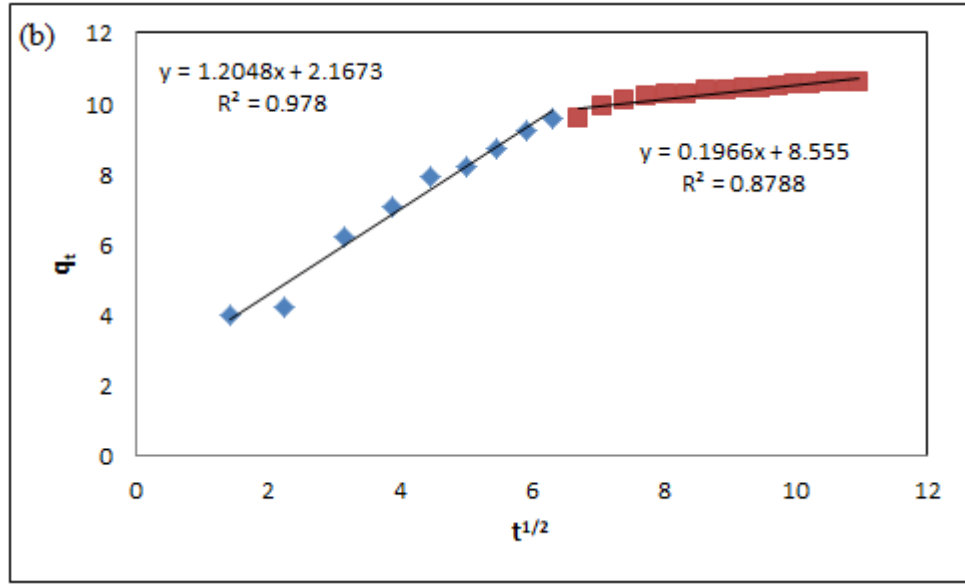
Şekil 3.15.(Devam) $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.



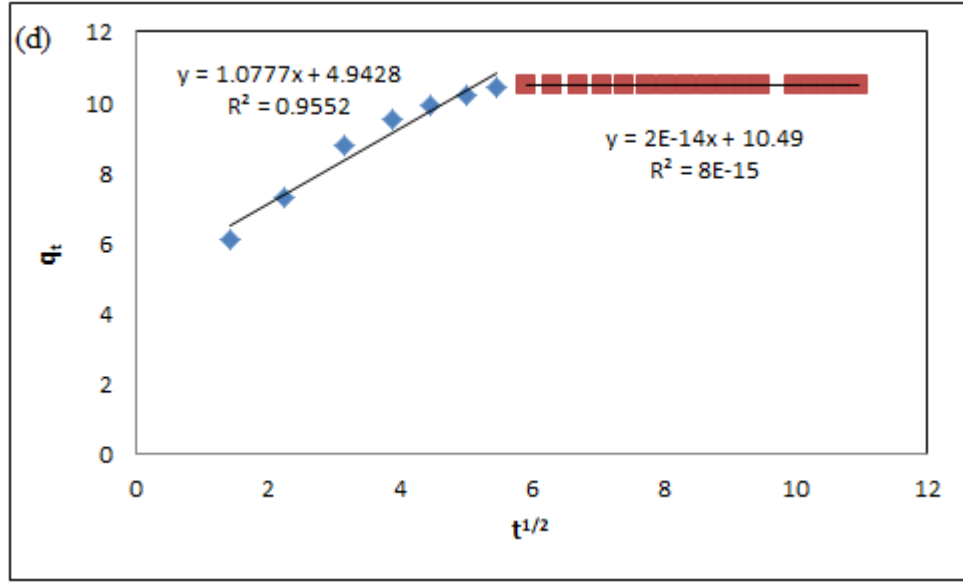
Şekil 3.15.(Devam) $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.



Şekil 3.16. H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri



Şekil 3.16.(Devam) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri



Şekil 3.16.(Devam) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiklerinden görülebileceği gibi adsorpsiyon işlemi iki farklı basamak içermektedir. Şekildeki grafiklerde görülen iki basamak, adsorpsiyon işleminin ilk önce yüzey adsorpsiyonu şeklinde oluştuğunu daha sonra ise parçacık-içi difüzyon ile devam ettiğini ifade etmektedir. Grafiklerde yer alan ilk eğri sınır tabaka etkisini gösterirken, ikinci düz kısım ise parçacık içi veya gözenek içi difüzyon sebebi ile oluşur. Grafiklerin ilk basamağı için belirlenen $k_{int,1}$ değerleri $k_{int,2}$ değerlerinden daha yüksek olduğundan bu basamak hız belirleyici basamak olamaz. Grafiklerin ikinci basamaklarının eğimleri ise $k_{int,2}$ değerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Şekillerdeki grafik doğrularının kesim noktaları ise sınır tabaka etkisini yansıtmaktadır ve kesim değerleri sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir bilgi verir; belirlenen daha büyük kesim değerleri hız belirleyici basamağa yüzey adsorpsiyonunun katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir [42,43]. Dış yüzey üzerine adsorpsiyon doygunluğa ulaştığında ise Basic Yellow 28 molekülleri aktif karbon gözeneklerine girmeye başlayarak aktif karbonun iç yüzeyine adsorbe olurlar. Çözeltideki Basic Yellow 28 moleküllerinin derişiminin azalması sonucu difüzyon işlemi dengeye ulaşıncaya kadar difüzyon hızı azalmaya devam eder. Bu çalışmada adsorpsiyon işlemi için parçacık-içi difüzyon kinetik modeli kullanılarak belirlenen daha düşük $k_{int,2}$ değerlerinden dolayı hız belirleyici basamak parçacık-içi difüzyondur.

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC'nin Basic Yellow 28 adsorpsiyon kapasitesini analiz etmek amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi seçildi ve bu izotermilerin eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri hesaplandı. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun izoterm sabitleri ve R^2 değerleri sırasıyla Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'de verilmiştir.

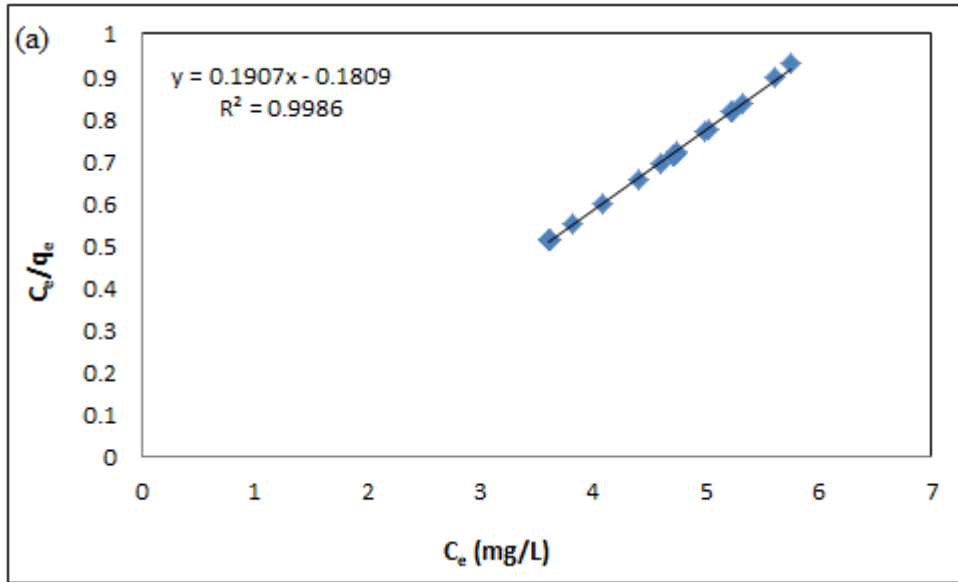
Tablo 3.3. $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun izoterm sabitleri ve R^2 değerleri

İzoterm	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir İzotermi	q_e (mg/g)	5,2434	8,0321	8,8496	9,6246
	K_L (L/mg)	1,0543	3,0970	8,4328	11,8069
	R^2	0,9986	0,9941	0,9993	0,9992
Freundlich İzotermi	k_f (L/mg)	12,8996	11,3589	10,3356	10,6611
	n	2,2712	4,1068	4,9603	5,2165
	R^2	0,9391	0,7444	0,7975	0,7807

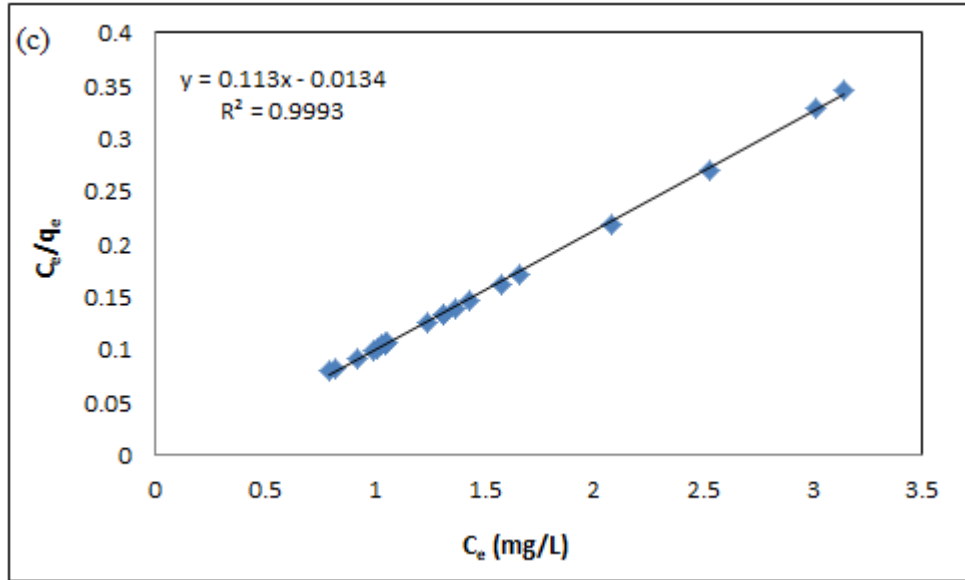
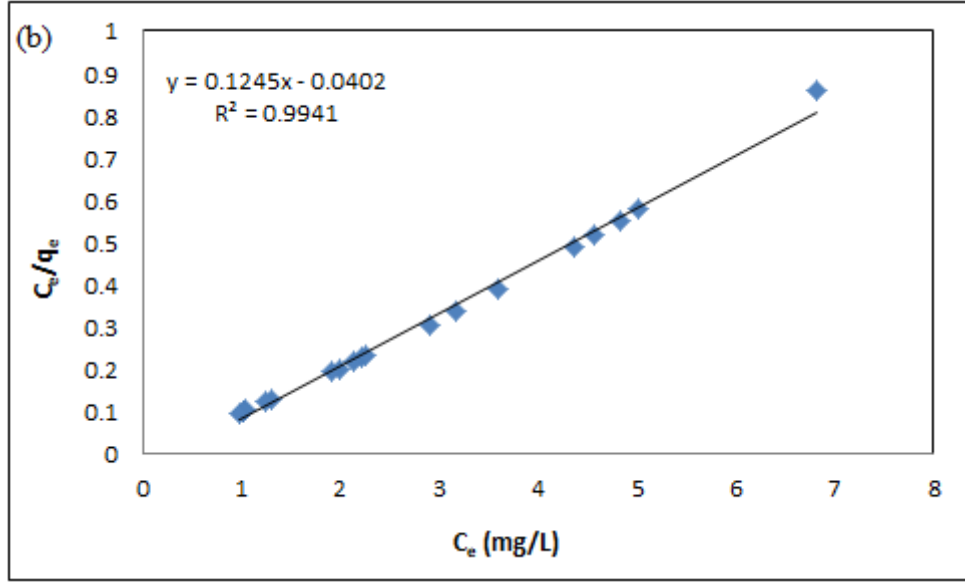
Tablo 3.4. H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun izoterm sabitleri ve R^2 değerleri

İzoterm	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir İzotermi	q_e (mg/g)	9,0010	9,5969	9,7466	9,8912
	K_L (L/mg)	13,7159	24,8096	41,0399	84,2499
	R^2	0,9994	0,9992	0,9993	0,9998
Freundlich İzotermi	k_f (L/mg)	9,8779	10,3657	10,4353	10,5087
	n	4,3592	4,5871	5,0050	5,4083
	R^2	0,7116	0,733	0,754	0,8596

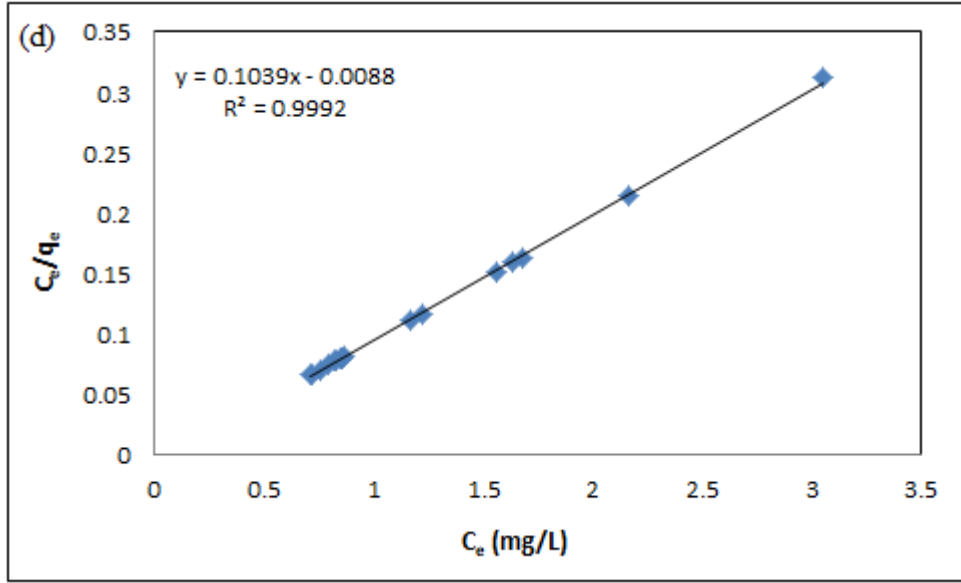
Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'de verilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi için sırasıyla Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.5) kullanılarak elde edilmiştir. R^2 değerleri en küçük kareler metodundan hesaplanmıştır. Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'de görüldüğü gibi, $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için belirlenen R^2 değerlerinin çalışılan dört farklı sıcaklık için daha yüksek olması nedeniyle, adsorpsiyon işlemini en iyi temsil eden izotermin Langmuir izotermi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon için önerilmiştir ve adsorban yüzeyinin homojen olduğu ve eş enerjili aktif sitelerin varlığını kabul etmektedir. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55°C'de çizilen Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmiştir.



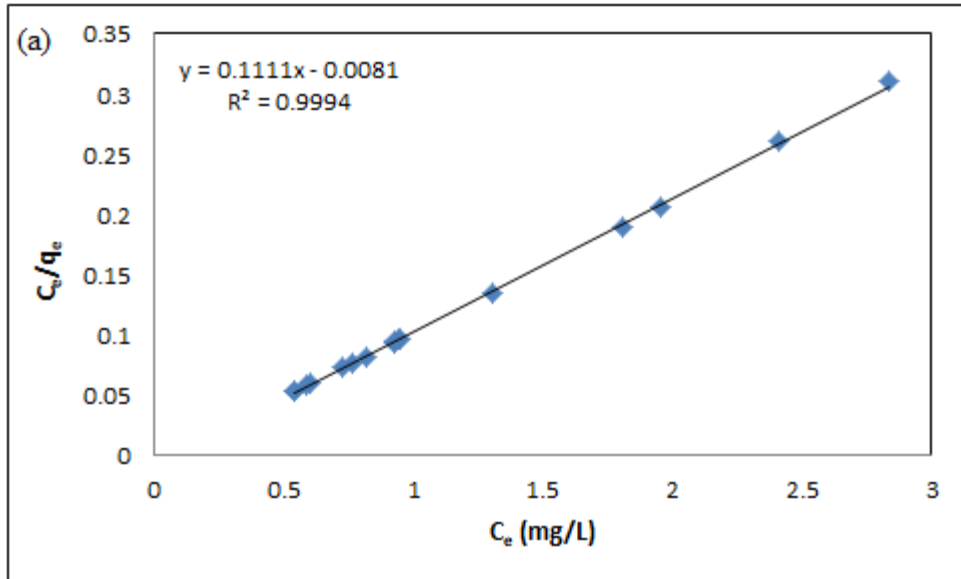
Şekil 3.17. $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C'de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.



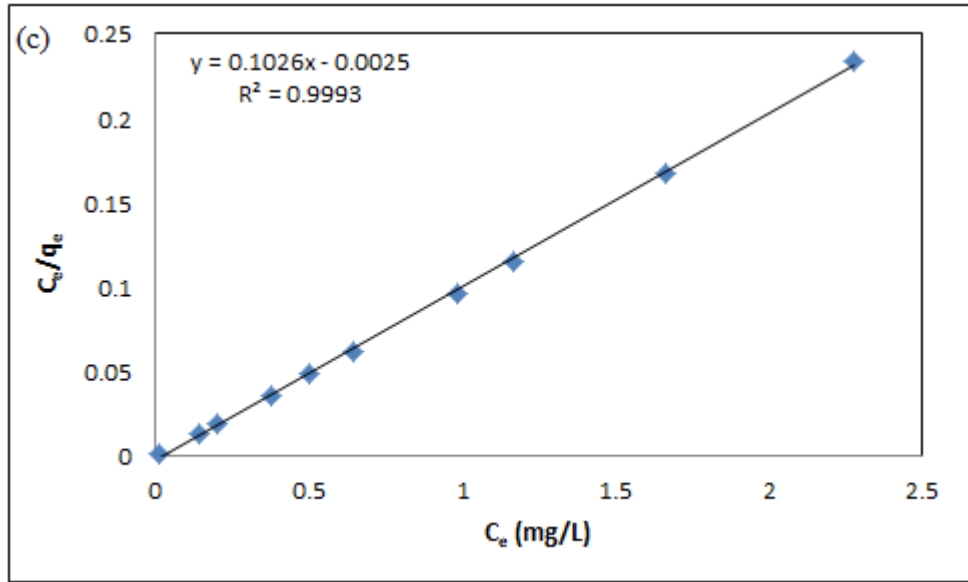
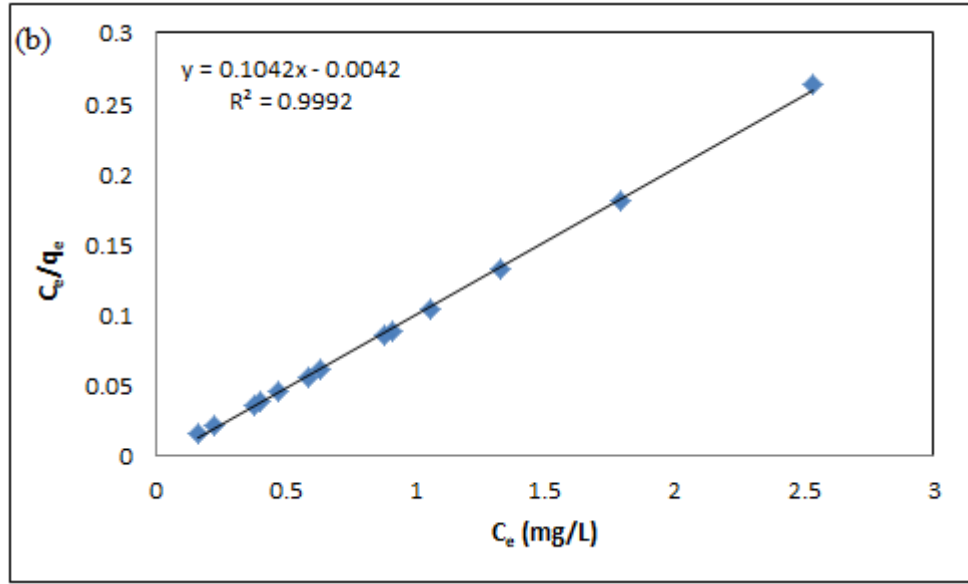
Şekil 3.17. (Devam) $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25° (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.



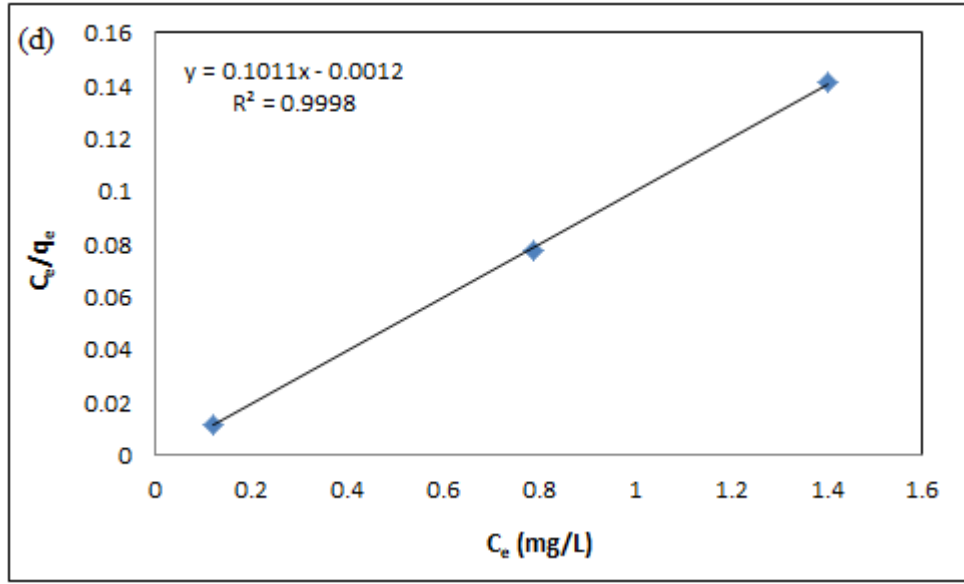
Şekil 3.17. (Devam) $ZnCl_2$ -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.



Şekil 3.18. H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.



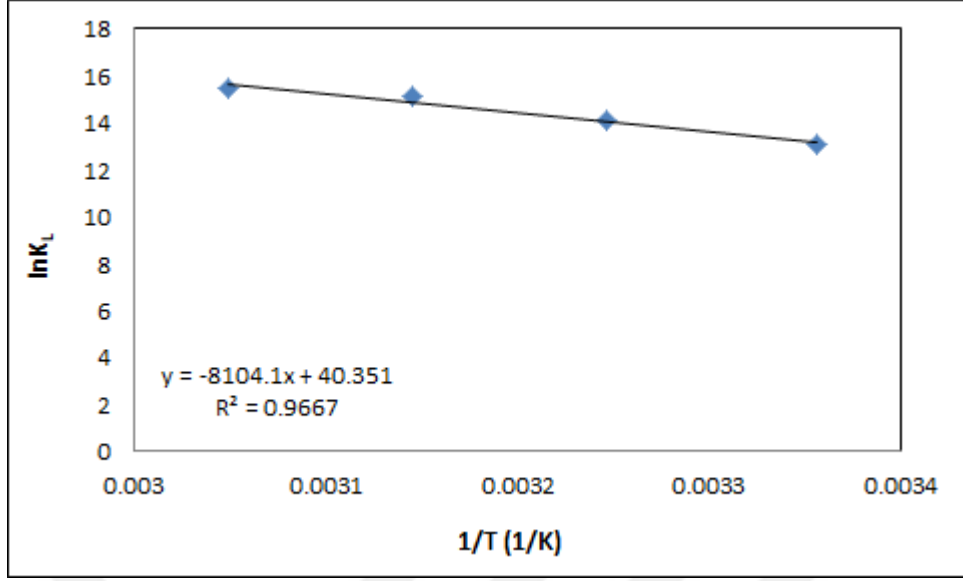
Şekil 3.18.(Devam) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.



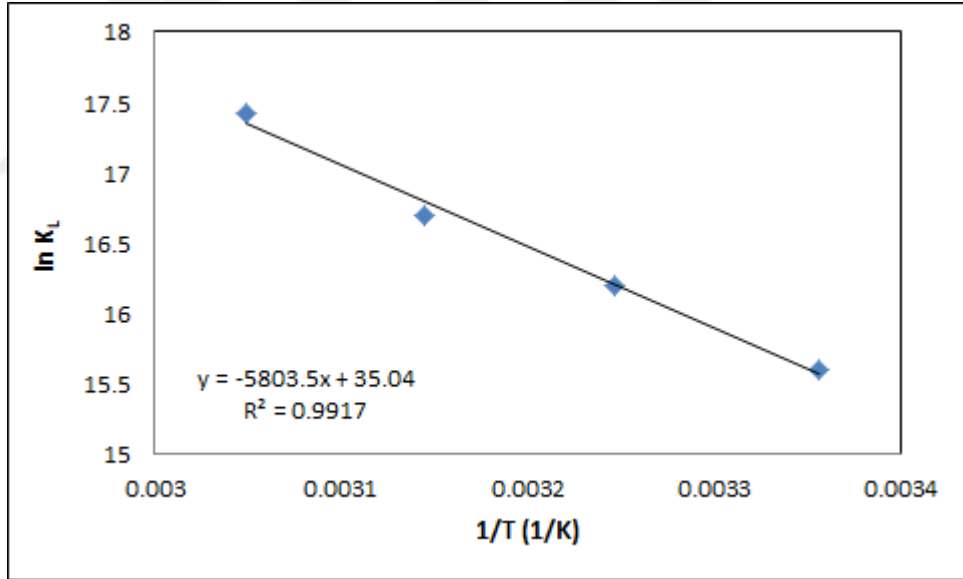
Şekil 3.18.(Devam) H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için (a)25°C, (b)35°C, (c) 45°C ve (d) 55°C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi bir adsorpsiyon işleminde katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen olayların, mekanizma ve yürütücü kuvvetlerin kilit noktasıdır. Termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için, Eşitlik (1.9) kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği çizilmiş, doğrunun eğiminden yararlanarak ΔH° ve kesim noktasından yararlanarak da ΔS° değeri hesaplanmıştır. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için termodinamik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan grafikler sırasıyla Şekil 3.19 ve Şekil 3.20.’de gösterilmiştir. Tablo 3.5. ve Tablo 3.6.’da ise grafikler yardımı ile bulunan ΔH° ve ΔS° değerleri ile üç farklı sıcaklık için hesaplanan ΔG° değerleri verilmiştir.



Şekil 3.19. ZnCl₂-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için çizilen 1/T'ye karşı lnK_L grafiği.



Şekil 3.20. H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için çizilen 1/T'ye karşı lnK_L grafiği.

Tablo 3.5. ZnCl₂-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25°C b) 35°C, c) 45°C ve d) 55 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri

T	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol	ΔG° kJ/mol
298	67,376	335,4780	-32,596
308			-35,951
318			-39,306
328			-42,660

Tablo 3.6. H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve 25°C b) 35°C, c) 45°C ve d) 55 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri

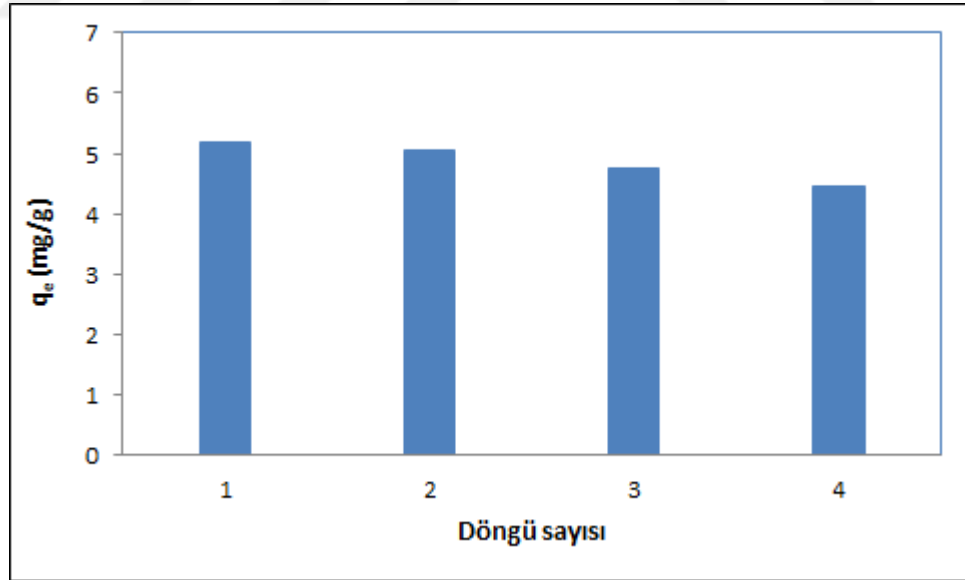
T	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol	ΔG° kJ/mol
298	+48,250	+291,320	-38,563
308			-41,476
318			-44,389
328			-47,303

Hesaplanan ΔH° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir [44] ve ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklığın artması sonucu adsorplanan Basic Yellow 28 miktarının arttığı bulunmuştur. ΔS° 'ın hesaplanan pozitif değeri adsorpsiyon işlemi sırasında var olan su yapısının bozulduğunu ve su moleküllerinin yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olması sonucu katı-sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir [45]. ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu sonucu Basic Yellow 28 çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Negatif ΔG° değerleri ZnCl₂-AC ve H₃PO₄-AC üzerine Basic Yellow 28

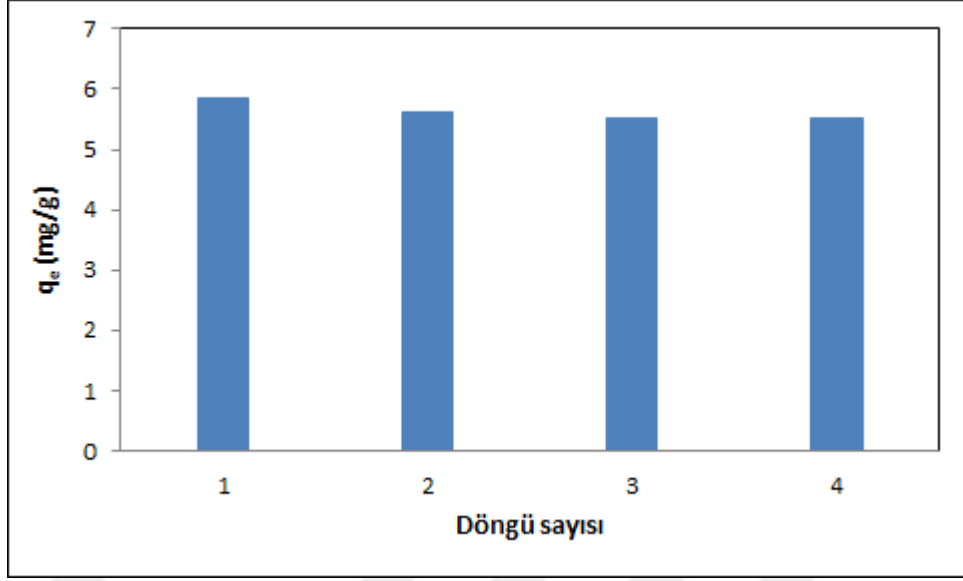
adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi -20 ile 0 kJ/mol arasında değişirken, kimyasal adsorpsiyon için bu aralık -80 ile -400 kJ/mol arasında değişmektedir [46]. Bu çalışmada hesaplanan ΔG° değerleri adsorpsiyonun çoğunlukla fiziksel olduğunu ancak bu fiziksel adsorpsiyonun zayıf kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir.

3.7. $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC Örneklerinin Tekrar Kullanılabilirliği

Bir adsorban için sentez ve rejenerasyon maliyeti ile tekrar kullanılabilirlik özellikle atık suların temizlenmesi işleminde kullanılan adsorban için en önemli parametrelerdir [47]. Bu çalışmada adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örnekleri için 4 kez araştırıldı. 4 döngü sonucunda $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 5,1808 mg/g'dan 4,4420 mg/g'a ve 5,8576 mg/g'dan 5,5228 mg/g'a azaldığı belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik deneyi ile ilgili elde edilen sonuçlar $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC için sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'da verilmiştir.



Şekil 3.21. Rejenerasyondan önce ve sonra $ZnCl_2$ -AC üzerine adsorplanan BasicYellow 28 miktarı.



Şekil 3.22. Rejenerasyondan önce ve sonra H₃PO₄-AC üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı.

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

- $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örnekleri, nohutun $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu ve sonrasında karbonizasyon işlemi sonucu sentezlenmiştir.
- $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin spesifik yüzey alanları BET yöntemiyle sırasıyla $6,999 \text{ m}^2/\text{g}$ and $4,528 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.
- $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ortam pH'sının etkisi incelenmiş ve ortam pH'sı arttıkça boyar maddenin giderim yüzdesinin arttığı bulunmuştur.
- Ortam sıcaklığı arttıkça $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC ile Basic Yellow 28'in giderim yüzdesi artmıştır. Bu ise adsorpsiyon işleminin endotermik bir olay olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin değerleri 25°C 'de $ZnCl_2$ -AC için sırasıyla $-32,596 \text{ kJ/mol}$, $+67,376 \text{ kJ/mol}$ ve $+335,478 \text{ J/molK}$; H_3PO_4 -AC için ise sırasıyla $-38,563 \text{ kJ/mol}$, $+48,250 \text{ kJ/mol}$ ve $+291,320 \text{ J/molK}$ olarak belirlenmiştir. Negatif serbest enerji değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif ΔS° değerleri ise adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.
- Deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiş ve $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir modeline uyması $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığını yani yüzeyin homojen olduğunu ortaya koymaktadır.

- Yalancı-birinci-mertebe ve yalancı-ikinci-mertebe kinetik modeller deneysel adsorpsiyon verilerine uygulanmış ve yalancı-ikinci-mertebe kinetik model için belirlenen regresyon katsayısının büyük olduğu, böylece $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-mertebe kinetik modele uyduğunu belirlenmiştir.
- Deneysel adsorpsiyon verilerine parçacık-içi difüzyon kinetik modeli uygulanmış ve adsorpsiyon işleminin iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için hız belirleyici basamağın ise $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin iç kısımlarına Basic Yellow 28 moleküllerinin adsorplandığı parçacık-içi difüzyon basamağı olduğu belirlenmiştir.
- Deneysel işlemler sonucunda $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için optimum parametreler her iki aktif karbon örneği için de, en yüksek giderim yüzdesinin elde edildiği $55^{\circ}C$ sıcaklık, 125 mg adsorban miktarı, 200 rpm karıştırma hızı ve pH 11 olarak belirlenmiştir.
- Sentezlenen $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin, basit bir rejenerasyon işlemi sonucunda Basic Yellow 28 giderimi için tekrarlı olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.
- Deneysel işlemler sonucunda elde edilen veriler sentezlenen $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin, sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 giderimi için potansiyel adsorbanlar olduğunu göstermiştir.

4.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen $ZnCl_2$ -AC ve H_3PO_4 -AC örneklerinin Basic Yellow 28 için göstermiş olduğu giderim kapasitesi göz önüne alındığında, atık sularda kirletici olarak bulunan diğer boyar maddeler için de kullanılabilcek bir adsorban potansiyeli olduğu açıktır. Ayrıca sentezlenen örnekler sadece boyar madde giderimi için değil, pestisitler, ağır metaller, fenol ve türevleri ve antibiyotikler gibi diğer pek çok kirletici için de adsorban olarak denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Dar A., Safdar A., Anwar J., Removal of Anionic dye from Industrial Effluents with Raw and Chemically Modified Chickpea Husk, *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 2018, **40**(02), 319–326.
- [2] Hazzaa R., Hussein M., Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive Stones, *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **4**, 36–51.
- [3] Uyanık S., Çelikel D., Türk Tekstil Endüstrisi Genel Durumu, *Teknik Bilimleri Dergisi*, 2019, **9**(1), 32–41.
- [4] Danish M., Ahmad T., Majeed S., Ahmad M., Ziyang L., Pin Z., Iqbal S.M., Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies, *Bioresource Technology Reports*, 2018, **3**, 127–137.
- [5] Aboua K.N., Yobouet Y.A., Yao K.B., Goné D.N., Trokourey A., Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit, *Journal of Environmental Management*, 2015, **156**, 10–14.
- [6] Ahsaine H.A., Zbair M., Anfar Z., Naciri Y., El haouti R., El Alem N., Ezahri M., Cationic dyes adsorption onto high surface area ‘almond shell’ activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling, *Materials Today Chemistry*, 2018, **8**, 121–132.
- [7] Novais R.M., Caetano P.F., Seabra M.P., Labrincha J., Pullar R., Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 2015, **156**, 10–14.
- [8] Kula İ., Uğurlu M., Karaoğlu H., Çelik A., Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 492–501.
- [9] Lua A.C., Yang T., Characteristics of activated carbon prepared from pistachionut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **290**, 505–513.
- [10] Gökara G., İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2013, 346483.

- [11] Kuzucuk. S., $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ Magnetik Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 521697.
- [12] Onaran M., Demir ile Kaplanmış Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2018, 525439.
- [13] Ateş A., Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2006, 181822.
- [14] Aksu Z., Gönen F., Atık sularda İkili Ağır Metal ve Fenol-Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonun Karşılaştırılması Olarak İncelenmesi. TÜBİTAK-TDABÇAĞ 1987097 No'lu Proje Raporu, 2000.
- [15] Ekmekyapar F., Bakır ve Kurşun İyonlarının *Cladonia Rangiformis Hoffm. Gle.* Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004, 155569.
- [16] Kayacan S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213801.
- [17] Damla M., Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 284345.
- [18] Korkut İ., İğde Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Van, 2019, 542175.
- [19] Balçık B., Atık lastiklerden aktif karbon eldesi ve boyar madde gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018, 539889.
- [20] Yiğit H., Ayçiçeği küspesinden hidrotermal karbonizasyon ve naoh aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2017, 468148.
- [21] Çoksöyler D.E., Kızılcık çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi olan rhodamine B'yi adsorplama özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2003, 506936.
- [22] Weber W.J., Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J. San. Engt. Diy., 1964, **89**, 31–39.
- [23] Mathews A.P., Weber W.J., Physical, chemical wastewater treatment, AIChE Symp. Ser., 1976, **73**, 91–98.

- [24] Lagergen S., Zur theorie der sogennanten Adsorption gel oster stoffe. Kunglia Vetenskapsakademiens, Handlingar, 1898, **25**(4), 1–39.
- [25] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second-order model for sorption proceses, Process Biochemistry, 1999, **34**, 451–465.
- [26] Gündoğdu A., Fabrika ay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010, 273654.
- [27] Şamdan C.A., Kabak ekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013, 348594.
- [28] Aljeboree A.M., Alshirifi A.N., AlkaimA.F., Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, Arabian Journal of Chemistry, 2017, **10**, 3381–3393.
- [29] Brito M.J.P., Veloso C.M., Santos L.S., Bonomo R.C.F., Fontan R.C.I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies, Powder Technology, 2018, **339**, 334–343.
- [30] Hameed K.S., Muthirulan P., Sundaram M.M., Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies, Arabian Journal of Chemistry, 2017, **10**, 2225–2233.
- [31] Mergen C., Aktif Karbon, Amberlyst ve Doğal Biyokütle Kullanılarak Bromocresol Purple Boyasının Atık Sulardan Giderim Koşullarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 2018, 515788.
- [32] Şaştım A., Kayısı ekirdeği ve Badem Kabuğu Karışımından Aktif Karbon Üretimi Ve Sulu Ortamlardan Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2018, 509299.
- [33] Ösoy K., Bazı boyar maddelerin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2019, 544286.
- [34] Akdeniz Z., Metilen Mavisinin Meşe Palamutu Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorbsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Van, 2016, 449649.
- [35] Şimşek G., Fındık otanağından Sülfirik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2015, 397345.

- [36] Guan Z., Liu L., He L., Yang S., Amphiphilic hollow carbonaceous microspheres for the sorption of phenol from water, *J. Hazard. Mater.* 2011, **196**, 270–277.
- [37] Guo F., Li X., Jiang X., Zhao X., Guo C., Rao Z., Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis, *Colloids and Surfaces A*, 2018, **555**, 43–54.
- [38] Hidayu A.R, Muda N., Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture, *Procedia Engineering*, 2016, **148**, 106–113.
- [39] Orbak İ., Aktif Karbon ile Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 252372.
- [40] Bağcı S., Lupinus Albus'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014, 380939.
- [41] Arsyad N.A., Razab M.K, Noor A.M., Amini M.H., Yusoff N.N., Halim A.Z., Yusuf N.A, Masri M.N., Sulaiman M.A., Abdullah N.H., Effect of Chemical Treatment on Production of Activated Carbon from *Cocos nucifera* L. (Coconut) Shell by Microwave Irradiation Method, *Journal of Tropical Resources and Sustainable Science*, 2016, **4**, 112–116.
- [42] Gülbayır D.D., Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 238137.
- [43] Tekin N., Şafaklı A., Bingöl D., Process modeling and thermodynamics and kinetics of Basic Yellow 28 adsorption onto sepiolite, *Desalination and Water Treatment*, 2015, **54**, 2023–2035.
- [44] Özdemir İ., Tekin N., Kara A., Magnetic porous polymer microspheres: Synthesis, characterization and adsorption performance for the removal of phenol, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2019, **56**(6), 564–576.
- [45] Kara A., Tekin N., Alan A., Şafaklı A., Physicochemical parameters of Hg(II) ions adsorption from aqueous solution by sepiolite/poly(vinylimidazole), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**, 1642–1652.
- [46] Tekin N., Bayrak M.A., Can E., Adsorption of Brilliant Yellow onto Sepiolite: Evaluation of Thermodynamics and Kinetics and the Application of Nonlinear Isotherm Models, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, **37**, 1783–1792.
- [47] Özdemir İ., Kara A., Tekin N., Olgun A., Synthesis and characterization of polymer microspheres and its application for phenol adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 2019, **159**, 290–303

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Özkılıç M.A, Tekin N, Zor S, "Adsorption of Basic Dye Onto Activated Carbon Samples Derived from Chickpea: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies, 18th International Chromatography Congress, 15-18 November 2018, Istanbul University, Istanbul, Turkey.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Fatih İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Kırımlı İsmail Rüştü Olcay Anadolu Lisesi'nde 2010 yılında tamamladı. 2010-2011 yılları arasında Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümünde, 2011-2014 yılları arasında ise Kocaeli Üniversitesi, Kimya Bölümünde öğrenim gördü. 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

