

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK YÜKLÜ MEŞE PALAMUT BAZLI  
AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN  
METİL VİYOLE GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İlknur YAKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**

**Ağustos 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK YÜKLÜ MEŞE PALAMUT BAZLI  
AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN  
METİL VİOLE GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İlknur YAKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 27 / 08 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr.  
Esra BAĞDA  
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.  
Hüseyin ALTUNDAĞ  
Üye**

**Doç. Dr.  
Esra ALTINTIĞ  
Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İlknur YAKAN

27.08.2019

## TEŞEKKÜR

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

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e, bu çalışmamın yürütülmesi aşamasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyerek, bilgi ve tecrübelerini bana sunan değerli hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte içerisinde bulunduğum her zorlukta anlayış gösteren, her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen ve hayatımda oldukları için çok şanslı olduğumu hissettiğim çok kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitimime vermiş oldukları destek ve bana vermiş oldukları güçle her zaman maddi ve manevi yanımda hissettiğim çok kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBON .....	5
2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	5
2.2. Aktif karbon Tanımı .....	6
2.3. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	6
2.3.1. Fiziksel özellikler .....	7
2.3.2. Yüzey alanı.....	8
2.3.3. Kimyasal özellikler .....	9
2.4. Aktif Karbonun Üretilmesi.....	9
2.4.1. Fiziksel aktivasyon.....	12
2.4.2. Kimyasal aktivasyon .....	13
BÖLÜM 3.	
TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER.....	15
3.1. Kullanılan Boyar Maddeler .....	15

3.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri .....	16
3.2.1. Toprak kirliliği .....	17
3.2.2. Hava kirliliği .....	17
3.2.3. Su kirliliği.....	18
3.3. Atık Sulardan Boyarmadde Arıtımı .....	18
3.4. Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	19
3.4.1. Mekanik yöntemler .....	19
3.4.2. Biyolojik yöntemler .....	19
3.4.2.1. Aerobik yöntemler .....	19
3.4.3. Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler.....	20
3.5. Metil Viyole .....	21
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>ADSORPSİYON.....</b>	<b>22</b>
4.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	23
4.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	23
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	24
4.3.1. Freundlich izotermi .....	24
4.3.2. Langmuir izotermi.....	25
4.3.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) adsorpsiyon izotermi .....	26
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	27
4.4.1. Psödo 1. dereceden denklem .....	27
4.4.2. Psödo 2. dereceden denklem .....	27
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	28
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>30</b>
5.1. Materyal .....	30
5.2. Hammadde ve Hazırlanması .....	31
5.3. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar .....	31
5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması .....	33
5.5. Aktif Karbon İle Manyetik Kompozit Malzeme Hazırlanması.....	34

5.6. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	35
5.7. Sulu Çözeltiden Metil Viyole Adsorpsiyonu .....	35
5.8. pH'nin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	36
5.9. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	37
5.10. Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	37
5.11. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	37
5.12. Desorpsiyon Çalışmaları .....	38
<b>BÖLÜM 6</b>	
<b>SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>39</b>
6.1. XRD Sonuçları .....	39
6.2. FTIR Analizi .....	42
6.3. SEM / EDS Sonuçları.....	48
6.4. Metil Viyole Adsorpsiyon Sonuçları.....	52
6.4.1. Metil viyole adsorpsiyonu üzerine pH'nin etkisi .....	52
6.4.2. MPİK-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	53
6.4.3. MV adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi .....	54
6.4.4. Karışım süresinin MV adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	55
6.5. Adsorpsiyon İzotermleri.....	57
6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	64
6.7. Kinetik Çalışma Sonuçlarının Analizi.....	67
6.8. Desorpsiyon.....	72
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>SONUÇLAR .....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>76</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>88</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
cm <sup>3</sup>	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
K	: Kelvin
L	: Litre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
m <sup>2</sup>	: Metrekare
nm	: Nanometre
ppm(mg/L)	: Milyonda bir kısım
Θ	: Teta
µm	: Mikrometre
%	: Yüzde
AK	: Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
MPİK	: Meşe Palamudu İç Kabuğu
MV	: Metil Viyole



SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)  
UV-Vis : Mor ötesi ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi  
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)  
Maks : Maksimum  
Fe : Demir



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. MPİK'undan Elde Edilen Aktif Karbon Örneği .....	7
Şekil 1.2. Aktif karbonun grafitik tabakalarının düzeni.....	8
Şekil 1.3. Aktif karbonda bulunan gözenekler.....	9
Şekil 1.4. Karbonizasyon deney sistemi. ....	10
Şekil 1.5. Aktif karbonun üretim şeması.....	11
Şekil 1.6. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması. ....	14
Şekil 3.1. Boyaların çevreye etkileri .....	17
Şekil 4.1. Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu. ....	22
Şekil 4.2. Tek, çift ve çok tabakalı katmanların adsorban üzerinde rastgele dağılımı.....	26
Şekil 5.1. Metil viyole molekülünün açık formülü. ....	30
Şekil 5.2. Meşe Palamudu.....	31
Şekil 5.3. Metil viyole.....	32
Şekil 5.4. Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın. ....	32
Şekil 5.5. MPİK'una manyetik özellik kazandırma. ....	35
Şekil 5.6. MV boyası için kalibrasyon grafiği. ....	36
Şekil 5.7. pH işlemi için numune hazırlama görseli .....	37
Şekil 6.1. MPİK XRD Spektrumu.....	39
Şekil 6.2. AK-MPİK XRD Spektrumu .....	40
Şekil 6.3. MPİK Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK XRD Spektrumu.....	41
Şekil 6.4. MPİK Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK-MV XRD Spektrumu .....	42
Şekil 6.5. XRD spektrumu toplu gösterimi.....	42
Şekil 6.6. MPİK için FTIR grafiği .....	44
Şekil 6.7. AK için FTIR grafiği .....	45
Şekil 6.8. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK için FTIR grafiği.....	46
Şekil 6.9. MV adsorpsiyonu sonrası FTIR grafiği .....	47

Şekil 6.10. FTIR spektrumu toplu gösterimi.....	47
Şekil 6.11. MPİK SEM görüntüsü .....	48
Şekil 6.12. MPİK - AK SEM görüntüsü .....	49
Şekil 6.13. MPİK- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - AK SEM görüntüsü .....	50
Şekil 6.14. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK-MV'ye ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 6.15. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> EDS analizi sonuçları. ....	51
Şekil 6.16. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS sonuçları .....	51
Şekil 6.17. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ve MV derişimine pH'ın etkisi.....	53
Şekil 6.18. MPİK-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK miktarının MV derişimi üzerine etkisi.....	54
Şekil 6.19. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi grafiği .....	55
Şekil 6.20. Temas sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	56
Şekil 6.21. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 298K'de elde edilen Langmuir İzotermleri grafiği. ....	59
Şekil 6.22. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 298K'de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği. ....	59
Şekil 6.23. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 308K'de elde edilen Langmuir İzotermleri grafiği. ....	60
Şekil 6.24. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 308K'de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği. ....	61
Şekil 6.25. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 318K'de elde edilen Langmuir İzotermleri grafiği. ....	62
Şekil 6.26. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 318K'de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği. ....	62
Şekil 6.27. MV Adsorpsiyonu Termodinamik Analizi lnK-1/T grafiği .....	65
Şekil 6.28. 50 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1.dereceden kinetiği .....	68
Şekil 6.29. 50 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği .....	68
Şekil 6.30. 100 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. dereceden kinetiği.....	69
Şekil 6.31. 100 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği.....	70

Şekil 6.32. 150 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. dereceden kinetiği.....	71
Şekil 6.33. 150 mg/L MV'nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği.....	71
Şekil 6.34. MPİK %Desorpsiyon grafiği. ....	73
Şekil 6.35. MPİK %Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği.....	74



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri. ....	12
Tablo 2.2. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler.....	13
Tablo 3.1. Bazı boya ların absorplanan dalga boyları ve görülen renkleri .....	16
Tablo 3.2. Metil viyolenin Fiziksel Özellikleri.....	20
Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar .....	23
Tablo 6.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ve MV derişiminde pH etkisi .....	52
Tablo 6.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ve MV derişimi üzerine etkisi.....	54
Tablo 6.3. Temas sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	56
Tablo 6.4. 298K’de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri.....	58
Tablo 6.5. 308K’de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri.....	60
Tablo 6.6. 318K’de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri.....	61
Tablo 6.7. Langmuir İzotermleri denklem parametreleri.....	63
Tablo 6.8. Freundlich İzotermleri denklem parametreleri.....	63
Tablo 6.9. MV adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. dereceden denklemlerin sabitleri.....	64
Tablo 6.10. MV’nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	66
Tablo 6.11. 50 mg/L MV’nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri .....	67
Tablo 6.12. 100 mg/L MV’nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri .....	69
Tablo 6.13. 150 mg/L MV’nin Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri .....	70

Tablo 6.14. MV adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. dereceden

denklemlerin sabitleri..... 72



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, nanopartikül, metil viyole, meşe palamudu, aktif karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar olarak tanınmaktadır. Aktif karbonlar insan sağlığına ve doğaya zarar vermeyen, kullanışlı ürünler olup oldukça yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Bu çalışmada meşe palamudu iç kabuklarının  $H_3PO_4$  ile kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbona manyetik özellik kazandırılarak sulardan boyarmadde giderimi amaçlanmıştır. Meşe palamudu iç kabuğu, aktif karbon ve manyetik aktif karbonun karakteristik özelliklerini belirlemek için SEM, FT-IR, XRD ve BET gibi analitik yöntemler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon şartları adsorban miktarı(0,1-1 g), başlangıç pH'ı (2-9), başlangıç boyar madde derişimi (25-150 mg/L), temas süresi (5-180dk), sıcaklık (298-318K) gibi parametrelere göre incelenmiştir. Adsorpsiyon için en uygun pH=6, adsorban miktarı 0,1 gr ve uygun sıcaklığın 298K olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde Langmuir ve Freundlich izotermelerinden ikisine de uymasına rağmen sonuçlar incelendiğinde Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Manyetik aktif karbonun 298 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q_{max}=156,25\text{mg/g}$  olarak bulunmuştur. Kinetik ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır. Manyetik aktif karbonun geri kazanım kapasitesini belirlemek için desorpsiyon işlemi yapılmıştır. NaOH ile yapılan desorpsiyon işlemleri 7 kez ard arda tekrar edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde manyetik özellik kazandırılmış aktif karbonun katyonik bir boyarmadde olan metil viyolenin uzaklaştırılmasında maliyeti düşük, doğal ve kolay uygulanabilir bir adsorbent olduğu gösterilmiştir.

# REMOVAL OF METHYLENE VIOLETE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY MAGNETICALLY LOADED ACTIVATED CARBON FROM ACORN SHELL

## SUMMARY

Keywords: Adsorption, nanoparticle, methyl viole, acorn, activated carbon

Activated carbon is known as carbonaceous adsorbents with its large crystal form and very large internal pore structure. Activated carbons are useful products that do not harm human health and nature and have very high porosity and inner surface area. The most common adsorbent known and used is activated carbon.

In this study, activated carbon was obtained by chemical activation of the acorn inner shells with  $H_3PO_4$ . It is aimed to remove the dyestuff from the water by giving magnetic property to the activated carbon obtained. Analytical methods such as SEM, FT-IR, XRD and BET have been used to determine the characteristics of the acorn inner shell, activated carbon and magnetite activated carbon.

Adsorption conditions include the amount of adsorbent (0.1-1.0 g), initial pH (2-9), initial dye concentration (25-100 mg / L), contact time (5min-180min), temperature (298-318K) were examined according to the parameters. The optimum pH = 6 for adsorption, the adsorbent amount was 0.1 g and the appropriate temperature was determined as 298K. According to the data obtained from both Langmuir and Freundlich isotherms, it is observed that the results are more suitable for Langmuir isotherm. The maximum maximum adsorption capacity of magnetite activated carbon at 298K was found to be  $Q_{max} = 156.25\text{mg / g}$ . Kinetic and thermodynamic studies were also conducted.

Desorption process was performed to determine the recovery capacity of magnetite activated carbon. Desorption procedures with NaOH were repeated 7 times in succession.

When the results were examined, it was shown that the activated carbon is a low cost, natural and easily applicable adsorbent.



## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Dünya ve ülkemiz hızla artan nüfusla birlikte birçok alandaki problemler gün yüzüne çıkmaktadır. Bunun en önemli etkenleri arasında çarpık kentleşme, hızla artan nüfus ve sanayinin plansız bir şekilde gelişimi sayılabilir. Özellikle tekstil endüstrisi alanında yapılan çalışmalar çevre kirliliklerine, canlı ve cansız birçok canlının yaşam alanlarının zarar görmesine neden olmaktadır. Bu sayılan etkenler doğal kaynakların bilinçsizce ve dikkatsizce kullanılması çevre kirliliği açısından çok önemli etkenlerdir. Ayrıca bu kirliliklerin önemli bir kısmını boyar maddelerin doğaya bırakılması oluşturmaktadır. Bu kirlilik sorunu en başta insan olmak üzere tüm canlı varlıkların yaşamını tehdit etmektedir. Her geçen gün yok olan canlı türlerinin sayısının artması bu sorunun önemini ortaya koymaktadır (Thieman ve Palladino, 2004).

Cisimlere renk vermek, güzel bir görünüm kazandırmak ve dış etkenlerden korumak için kullanılan maddeye boyarmadde denir. Tekstil endüstrisinde yoğun bir şekilde sentetik boyalar ve pigmentler kullanılmaktadır. Fabrika atıkları akarsu, göl ve deniz gibi yer altı sularına karışarak zararlı bileşikler oluşturur. Fabrikaların atık su arıtma tesislerinde genel olarak biyolojik ve kimyasal arıtım düzenekleri kullanılarak doğaya zarar vermeyen suların bırakılması sağlanır. Temizlenmiş suyun kalitesinin artırılması ve kirlilik düzeyinin azaltılması için tekrarlanabilir bir yöntem olarak adsorbanlar kullanılmıştır. Adsorban olarak ucuz ve çevresel atıklardan da elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir (Tantekin, 2006).

Adsorbsiyon maliyeti, kullanım kolaylığı açısından en çok kullanılan teknikler arasında gösterilmiştir. Çoğu araştırmalarda adsorpsiyonun gücünü artırmak için aktif karbon kullanılır.

Aktif karbon bulunan ilk adsorban olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez ve ark., 2006; Akyıldız, 2007).

Günümüzde kullanılan aktif karbonların çoğu doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Crittenden ve Thomas, 1998; Tekir, 2006).

Aktif karbon (AK), karbonizasyon aktivasyon prosesleri sonucunda oluşmuş ve yüksek karbon içeriğine uygulanan, büyük yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, yüksek gözenek değeri ve uygun gözenek dağılımına sahip materyallerdir (Oliveira ve ark., 2002). AK, günümüzde en çok kullanılan adsorbentlerden biridir (Altıntığ ve ark., 2015; Imamoglu ve ark., 2015; Aygun ve ark., 2003). AK endüstriyel alanda oldukça yaygın olarak kullanılan bir adsorban çeşididir. Aktif karbonlar, çok sayıda karbonlu ham maddeden (örneğin linyit kömür, linyit, odun, bazı tarımsal ve endüstriyel atık ürünler), fiziksel bir yöntem veya kimyasal bir yöntemle hazırlanabilir (Guo ve Lua, 1998). Boyarmadde arıtımında kullanılan aktif karbon tek başına kullanıldığında materyallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırmakta yetersiz kalmıştır. Karbon adsorbanın kullanım alanının belirlenmesinde yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve kimyasal yüzey karakteristiği önemli rol oynar (Benaddi ve ark., 2000). Bu sebepten dolayı kullanılan aktif karbon örneğine manyetit özellik kazandırılmıştır. Kirliliklerin giderilmesi için kullanılan materyal amaca yönelik hazırlanmıştır.  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  tuzlarının birlikte çöktürme yöntemiyle manyetit sentezi genellikle en çok tercih edilen bir yöntemdir. Uygulanmasının kolaylığı ve verimli bir yöntem olması tercih edilme sebebidir (Davarpanah ve ark., 2013). Çözücü olarak su kullanılmaktadır. Sentezlenen nanopartikül, boyut, şekil ve içeriği ile  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  oranına, pH'ına ve iyon gücüne göre değişiklikler gösterir. Partiküllerin hızlı oksitlenmesini önleyebilmek için partikül yüzeyi AK ile kaplanmış ve bu nedenle daha dirençli hale gelmiştir (Liu, 2006).

### 1.1. Literatür Çalışmaları

Altıntiğ ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada metilen mavisinin çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaca göre aktif karbona manyetik özellik kazandırarak sulu solüsyondaki kirliliklerin giderilmesi sağlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 357,1 mg/g olarak bulmuşlardır ve adsorpsiyon çalışması termodinamik yönden incelenmiştir (Altıntiğ ve ark., 2017).

Yapılan başka bir çalışmada pirinç samanından üretilen aktif karbonun  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  aktivasyonu ile metilen mavisinden % 41.14 ve 129.5 mg / g'ye kadar aktif karbon verimi ve maksimum metilen mavisini adsorpsiyon kapasitesi incelendi (Benaddi ve ark., 2000).

Oliveira ve ark., 2002 yılında yaptıkları çalışmada manyetik özellik kazandırılmış aktif karbonun metil portakalın fabrikasyonu, karakterizasyonu ve heterojen fenton oksidasyonu incelendi (Oliveira ve ark., 2002).

Düşük maliyetli muz ve portakal kabukları, boyaların sulu çözeltilerden adsorbe edilmesi için adsorbanlar olarak hazırlandı. Adsorpsiyon işlemi her iki örnek içinde metil turuncu (MO), metilen mavisini (MB), Rhodamine B (RB), Kongo kırmızısı (CR), metil menekşe (MV) ve Amido siyahı 10B (AB) için denenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki ilişki incelenmiştir (Annadurai ve ark., 2002).

Cengiz ve Cavas, 2010 yılında yapılan çalışmada mevsimsel olarak sahilde biriken *Posidonia oceanica* (Linnaeus) yaprakları metil menekşe (MV) rengini sulu çözeltilerden çıkarmak için alternatif düşük maliyetli biyosorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için Psödo birinci ve ikinci mertebede kinetik modelleri incelenmiştir (Cengiz ve Cavas, 2010).

Özdemir ve ark., 2006, yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit kullanarak katyonik boyaları, metilen mavisini (MB) ve metil menekşe (MV) sulu çözeltilerden çıkarmak için parti eğilim deneyleri tasarlanmıştır (Özdemir ve ark., 2006).

Malahit yeşilini sulu çözeltiden ayırmak için düşük maliyetli zirai katı atık olan palmye ağacının gövdesindeki lifleri (OPTF) adsorban olarak kullanmışlardır. Uygun çalışma koşulları altında karıştırma süresi, çözelti pH'ı ve 7 başlangıç boyarmadde derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Kinetik eşitlik olarak Freundlich izotermi, Langmuir izotermi ve çok tabaka izotermi kullanılmıştır ve en uygun olanının çok tabaka izotermi olduğu tespit edilmiştir. Çok tabaka izoterminde adsorpsiyon kapasitesi 30°C' de 149,35 mg/g bulunmuştur (Hameed ve ark., 2008).

Allura Kırmızısı, Sunset Sarısı ve İndigo Kırmızısı boyarmaddesinin uzaklaştırılması için güçlü bazik anyon değiştirici (Lewatit M 600) ve sitrin-divinilbenzin matriksi kullanmıştır. Lewatit M 600 ile adsorpsiyon kapasitesine 20 dakika içinde ulaşılmıştır. Başlangıçtaki boya konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyonunda arttığı görülmüştür (Wawrzkievicz ve ark., 2009).

Sudaki boyaların varlığı zehirli ve insan vücuduna zararlıdır, bu nedenle sudan uzaklaştırılmalıdır. Bu çalışmada, metil menekşe (MV) 'nin kahverengi algler (Padina sanctae-crucis) kullanılarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir (Mahini ve ark., 2017).

Tekstil endüstrisinde atık suları arıtma işleminde metil menekşe 2B katyonik boyasının giderilmesinde halojenit-manyetit esaslı kompozitin adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmeyi amaçlamıştır (Bonetto ve ark., 2015).

## **BÖLÜM 2. AKTİF KARBON**

### **2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi**

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde kalay, bakır ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır (Patrick, 1995; Beton, 2011).

Aktif karbon üretiminin endüstride yer alması 1794 yıllarında şeker endüstrisinde renksizleştirme amacıyla kullanılmasından ileri gelmektedir. Bu durum sıvı fazda aktif karbon çalışmalarının başladığını bizlere göstermektedir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi ise 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünün kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Bandosz, 2006).

1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur (Beton, 2011).

Aktif karbonların kalitesi ve karakteristik özellikleri hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve aktivasyon metoduna bağlıdır. Aktif karbonlar çeşitli karbon içerikli hammaddelerden üretilmektedir (Lua veYang, 2005).

## 2.2. Aktif karbon Tanımı

Aktif karbon, çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla endüstriyel alanda kullanılan adsorbanların en önemlisidir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir (Guo, 2006). Aktif karbon sahip olduğu gelişmiş yüzey alanı sayesinde birçok adsorpsiyon işleminde, boyarmaddelerinde gideriminde ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler; pirinç samanı (Ahmedna ve ark., 2000), talaş (Ayyappan ve ark., 2005), kayısı çekirdeği (Kobyay, 2005), fıstık kabukları (Wilson, 2006), hindistan cevizi özü (Santhy ve Selvapathy, 2006), ceviz kabukları (Gomez-Serrano ve ark., 2006), hurma kabuğu (Issabayeva ve ark., 2006), hindistan cevizi kabuğu (Sekar ve ark., 2004), pamuk tohumu kabuğu (Kim ve ark., 2003), fındık kabukları (Ahmedna ve ark., 2004), ceviz kabuğu (Cazetta ve ark., 2011), hurma çekirdeği kabuğu (Jumasiah ve ark., 2005), şeker pancarı melası (Acı ve ark.,2008) ve meşe palamudu (Altıntığ ve ark., 2017) kullanılmıştır.

Tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi ile, atık malzeme yararlı adsorbanlara dönüştürülür. Aktif karbonlar organik kimyasalları ve metalleri atık sudan çıkarmak için kullanılır (Johns ve ark., 1998).

## 2.3. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak karbon kullanılır. Üretilen aktif karbon çeşitli kimyasal ve ısı işlemler sonrasında gözenek yapısı başlangıçtakine göre daha da gelişir. Adsorpsiyon kapasitesinin artması için geniş spesifik yüzey alanının ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gerekir. Yapılan işleme uygun olarak toz, pellet, lif ve granül formunda aktif karbon üretilir. Aktif karbon bulunan ilk adsorban olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve

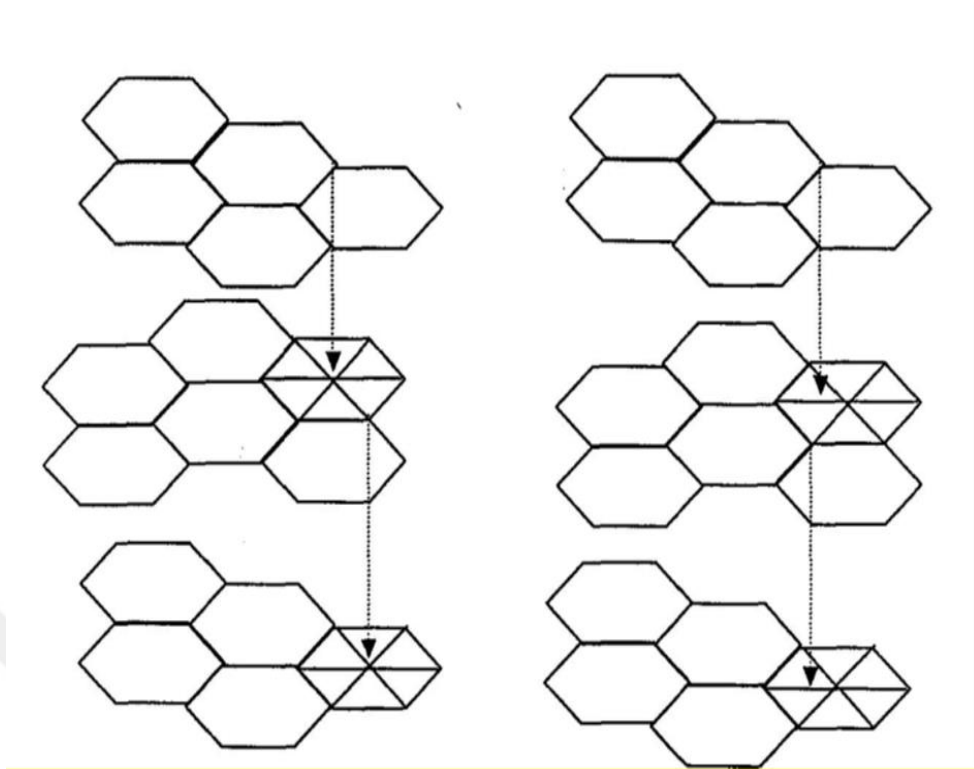
gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez ve ark., 2006; Akyıldız, 2007).



Şekil 2.1.MPIK'undan elde edilen aktif karbon örneği.

### 2.3.1. Fiziksel özellikler

Aktif karbon yapısı ve taşıdığı özellikleri bakımından grafitte benzer. Karbon atomlarının altıgen yapıyı oluşturmak için düz tabakalardan meydana gelen yapıya grafit denir. Aktif karbon, grafitten farklı olarak birbirine paralel olarak bulunan tabakalar dikey bir eksen üzerinde bulunmayıp tabakaların birbirine açılmal konumları düzensizdir. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross- linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Dertli, 2004).

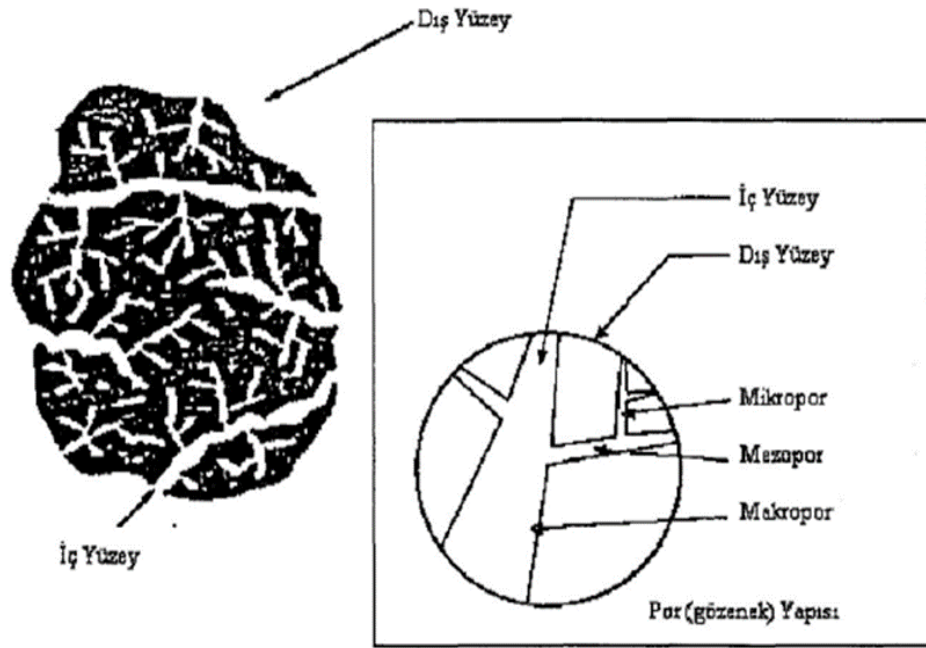


Şekil 2.2. Aktif karbonun grafitik tabakalarının düzeni (Dertli, 2004).

### 2.3.2. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi ile belirlenir (Kroschwitz, 1992). Uygulanan BET yönteminde genellikle azot gazı ya da helyum gazı kullanılmaktadır. Gazların katı yüzeylerini ince bir tabaka halinde sararak fiziksel olarak adsorbe olması prensibine dayanan BET yöntemi, fiziksel adsorbsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi verir.





Şekil 2.3. Aktif karbonda bulunan gözenekler (Dertli, 2004).

### 2.3.3. Kimyasal özellikler

Aktif karbonun kimyasal yapısında oksijen ve hidrojen elementleri bulunmaktadır. Bu elementler organik maddelerden elde edilebilmekte ve aktivasyon süresince katı yüzey ile kimyasal bağ yapabilir. Aktif karbon kullanımında kimyasal bağ sıcaklık, aktivasyon süresi ve pH ile ilişkilidir. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır (Hayashi, 2000).

### 2.4. Aktif Karbonun Üretilmesi

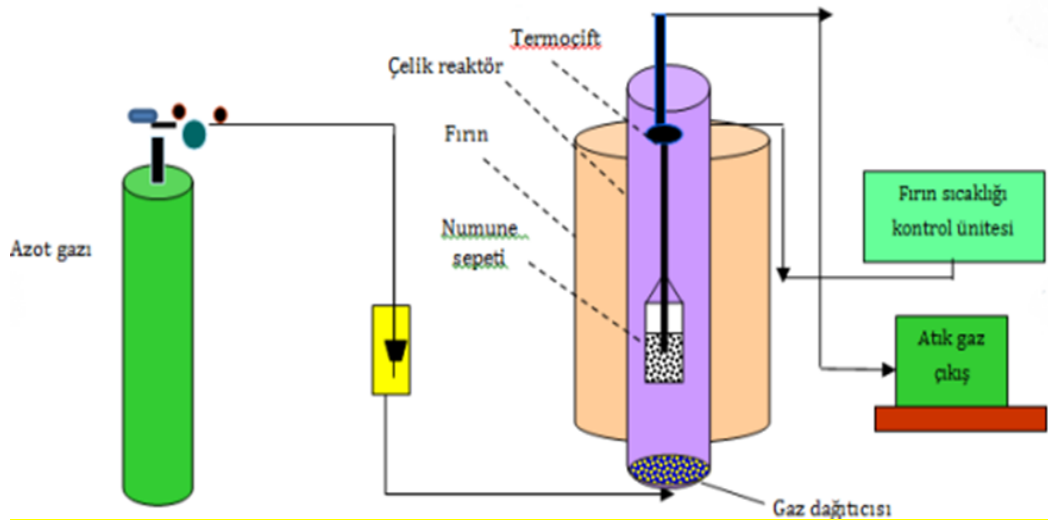
Karbonca zengin, doğal veya sentetik her türlü malzemeden aktif karbon üretebilmek mümkündür. Bununla birlikte, aktif karbon ticari olarak çoğunlukla odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılarak üretilmektedir (Attia ve Girgis, 2008). Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde yapısında yeterli miktarda karbon bulundurması gereklidir. Hammadde seçiminde maliyetinin düşük olması, yüksek saflığa sahip olması ve kolay ulaşılabilir olması aktif karbon

üretiminde kullanılan hammaddenin daha fazla tercih edilmesini sağlar. Kullanılacak olan hammaddenin sahip olması gereken özellikler;

- Verimin yüksek olması
- Safsızlık oranının düşük olması
- Kolay ulaşılabilir ve düşük maliyetli olması
- Aktivasyon şartlarını sağlaması
- Yeterli miktarda karbonize edilme
- Uzun süre saklanması ve bozulmaması

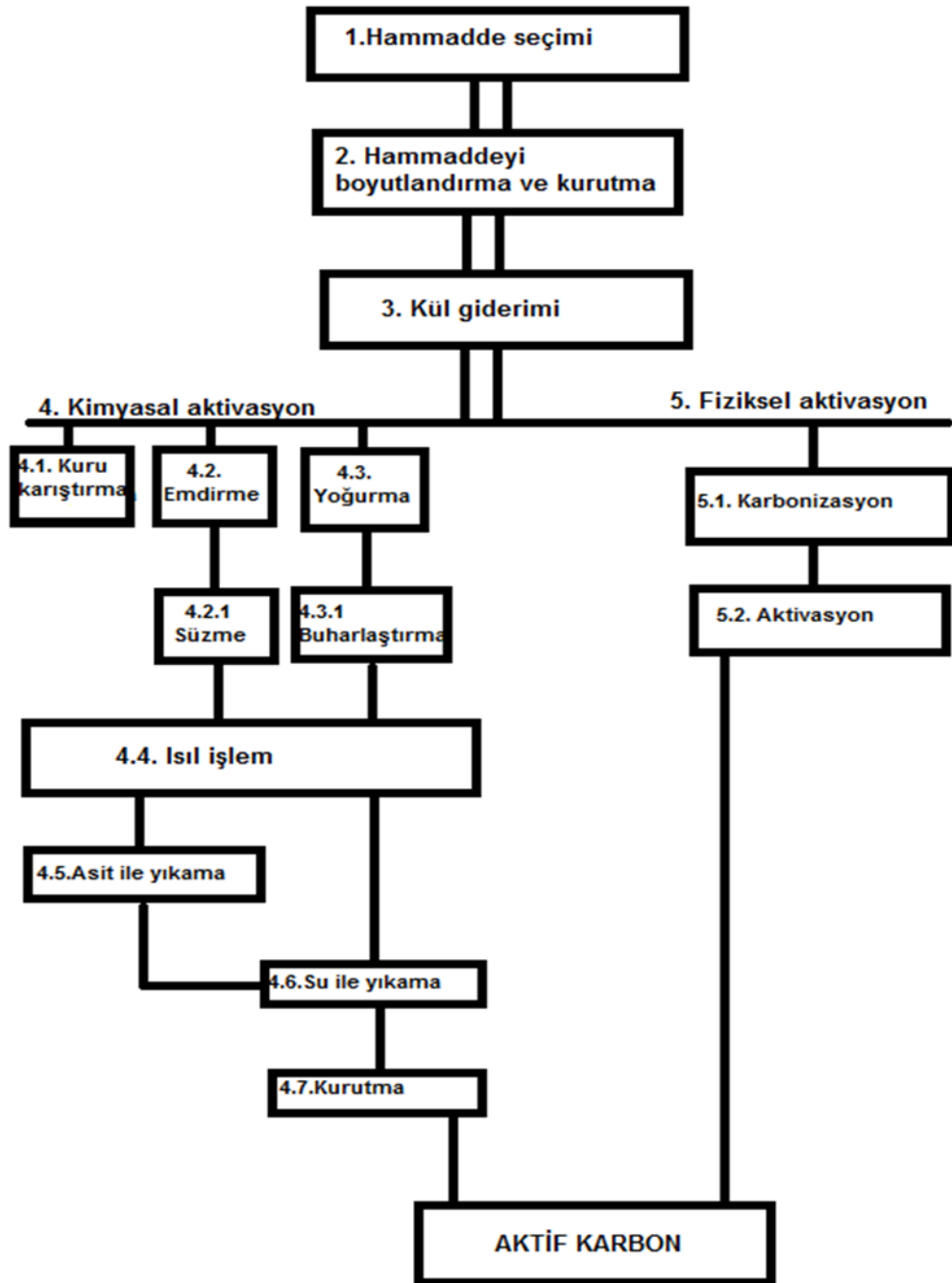
Yapılan işlemler sonucunda yeni kimyasal bağlar ve yüksek gözenek yapısı oluşmaktadır. Aktif karbon üretiminde en sık kullanılan yöntemler karbonizasyon ve aktivasyondur.

İlk adım olan karbonizasyon işleminde karbonlaşmış kalıntıdan, düzenli yığın halinde grafit tabakalar halinde bulunan hammaddelerden safsızlıklar uzaklaştırılır (Stavropoulos, 2005).



Şekil 2.4. Karbonizasyon deney sistemi (Stavropoulos, 2005).

Karbonizasyon son ürün elde etmek için yeterli değildir. İkinci adım olarak aktivasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile gerçekleşmektedir. Şekil 2.5’de aktif karbon üretimi gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Aktif karbonun üretim şeması (Gündoğdu, 2010).

Bazı ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir (Gündoğdu, 2010).

Tablo 2.1.Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri (Gündoğdu, 2010)

Başlangıç Maddesi	Kullanım Oranı(%)
Odun	35
Taşkömürü	28
Linyit	14
Turbo	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

#### 2.4.1. Fiziksel aktivasyon

Aktivasyon işleminde kullanılacak olan hammaddenin karbon kısmını etkilemektedir. Karbonizasyon işleminde küçük boyutlu gözenek yapısına sahip karbon oluşması sağlanır. Sonrasında inert bir gaz ortamında ve 800-1000° C sıcaklık aralığında aktivasyon yoluyla gerçekleştirilir. Başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulmakta olan ara materyal, su-gaz reaksiyonu ile birlikte gaz fazına dönüştürülerek var olan gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır (Akikol, 2005). Adsorpsiyon çeşitlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, hindistan cevizi kabuğunun fiziksel adsorpsiyonu için CO<sub>2</sub>, kimyasal aktivasyonu için ise H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Bu çalışmada fiziksel adsorpsiyonun daha az gözenek oluşturulduğu tespit edilmiştir (Prauchner ve Rodriguez-Reinoso, 2012).

### 2.4.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo, 2002). Kimyasal aktivasyon için ilk olarak aktivasyon kimyasalının hammaddeye emdirilmesi işlemi gerçekleştirilir. Emdirme işlemi, kullanılan hammaddeye veya kimyasal gibi değişkenlere bağlı olarak 24 saate kadar sürebilmektedir. Sıcaklık ve uygulama süresi dışında, hammaddeye uygulanan kimyasalın oranı da önemli bir parametredir. Malzemede kalan kimyasalı uzaklaştırmak için, asit veya baz ve distile suyla yıkama işlemi yapılır (Paraskeva ve ark., 2008). Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.2.'de verilmiştir (Park ve Jung, 2002; Hendawy, 2003; Alvim ve Cabral, 2000).

Tablo 2.2. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler (Park ve Jung, 2002; Hendawy, 2003; Alvim ve Cabral, 2000)

Borik Asit	Siyanitler	Demirklorür	Mangan Klorür
Kalsiyum Hidroksit	Fosforik Asit	Potasyum Permanganat	Mangan Dioksit
Kalsiyum Klorür	Sülfürik Asit	Potasyum Karbonat	Nitrik Asit
Kalsiyum Fosfat	Kükürtdioksit	Potasyum Hidroksit	Sodyum Klorür
Dolomit	Çinko Klorür	Potasyum Tiyosiyanür	Sodyum Sülfat
Kükürt	Mangan Sülfat	Klor	Sodyum Sülfat

Karışımlar fırın içinde 500-900°C arasında karbonize edilir. Elde edilen ürün su, asit veya baz ile geri kazanılabilir. Şekil 2.6'da kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.6.Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması.

Aktif karbon üretimi için kimyasal aktivasyon işleminde en yaygın kullanılan kimyasal  $H_3PO_4$ 'dür. İlk önce kullanılacak ham madde sulu çözelti halinde bulunan kimyasal ile karıştırılır. Daha sonra buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir. Buharlaştırma işleminden sonra 400-900 °C arasında ısıl işleme tabi tutulur. Bunun sonucunda fiziksel aktivasyona göre yüksek adsorpsiyon kapasiteli, daha gözenekli aktif karbonların üretimi mümkün olur (Bandosz, 2006).

## **BÖLÜM 3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER**

### **3.1. Kullanılan Boyar Maddeler**

Yapılan çeşitli araştırmalara ve kazılara bağlı olarak elde edilen sonuçlara göre eski uygarlıkların Mısırlıların, İbranilerin, Fenikelilerin, Venediklilerin ve Afrikalıların boyalarla ilgilendikleri ortaya koyulmuştur. Bitkisel ve hayvansal doğal kaynaklar yardımıyla boyarmadde elde edilmesi sağlanmıştır. 1856 yılından sonra ise Perkin'in ilk sentetik boyarmadde olan mauveini keşfetmesiyle sentetik boyarmadde üretimi başlamış ve ticari olarak yıllar içinde çok hızlı bir şekilde gelişmiştir (Venkataraman, 1952; Hunger, 2003; T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, 1991).

Cisimlerin renklendirilmesinde veya dış etkilerden koruması amacıyla kullanılan maddelere “boya”, yapılan işleme ise “boyama” ismi verilir. İpek, pamuk, naylon gibi cisimlerin dokularının renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denir. Boya ve boyarmadde kelimeleri zaman zaman birbirlerinin yerine kullanılmalarına karşın eşanlamlı sözcükler değildir. Boyalar çözünmemiş karışımlar olup, inorganik yapıda bulunmakta, boyarmaddeler ise genellikle organik yapıda olup, süspansiyonlar ve çözeltiler halinde bulunmaktadır. Boyarmaddeler doğal kökenli olabilmekte ve genellikle bitkilerin çeşitli kısımlarından, hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve çeşitli mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Boyarmaddeler uygulandığı cisim yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak etkileşim içinde olurken boyalar sadece uygulandıkları yüzeyi örterler. Bu sebeplerden ötürü boyarmaddeler ile yapılan boyama işlemi sonrasında kazıma, yıkama ve silme gibi fiziksel işlemler sonrasında boyarmaddenin rengi uzaklaştırılmazken, boya ile yapılan işlemlerden sonra uygulanan fiziksel uygulamalar sonucu boyama uygulanan alan renksizleştirilebilmektedir (Zollinger,

1987; Erdem, 2004). Boyar maddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez.

Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar (Tatlı, 2003). Boyalar kullanıldıkları işleme bağlı olarak ve üzerlerine düşürülen ışığı yansıtma özelliğine bağlı olarak farklı renklerde görülebilir. Boyalar 400-700 nm görünür aralıkta ışığı emme veya yayma özelliklerine sahiptirler (Zollinger, 2003). Bazı boyaların absorplanan dalga boyları ve görülen renkleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı boyaların adsorplanan dalga boyları ve görülen renkleri (Gürses ve ark., 2016)

Absorplanan dalga boyu(nm)	Soğurulan renk	Görülen renk
400-435	Menekşe	Sarı- Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil- Mavi	Turuncu
490-500	Mavi- Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-Yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşil- Mavi
605-700	Kırmızı	Mavi- Yeşil

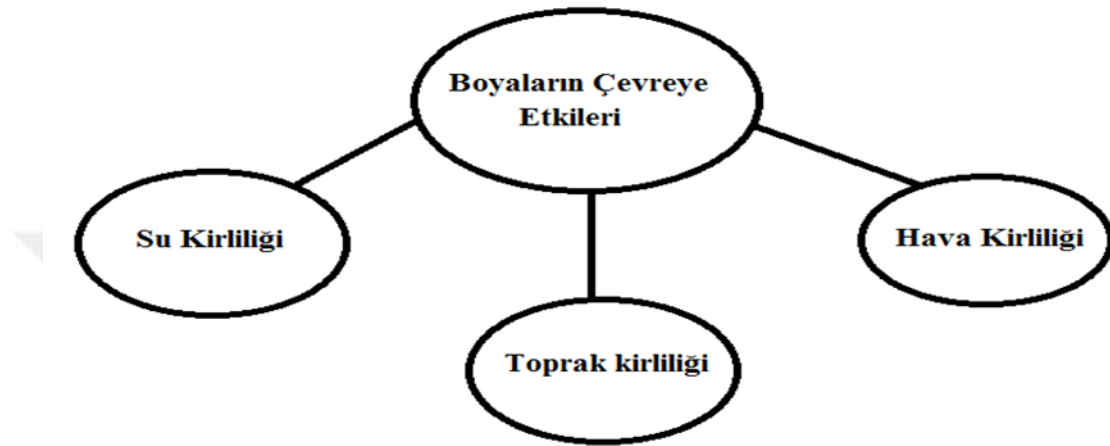
Boya olarak nitelendirdiğimiz maddeler genellikle anorganik yapıda, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır.

### 3.2. Boyarmaddelerin Çevreye Olan Etkileri

Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Sentetik boyalar ve pigmentler tekstil, boya, kağıt, baskı, plastik, gıda ve kozmetik endüstrilerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır



(Aroguz ve ark., 2008). Sentetik boyarmaddelerin yaklaşık %12'si ve üretim sırasında kaybolmakta ve su kaynaklarında kirliliğe neden olmaktadır (Arslan ve ark., 2000). Su kaynaklarında kirliliğe neden boyarmadde suyun berraklığını bozmakta ve güneş ışığının geçirgenliğini düşürmektedir. Dünya çapında boya tüketiminin her yıl artış göstermesi tekstil boyalarının dolaylı olarak çevreye verdiği zararın artmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.1.Boyalarm çevreye etkileri.

### 3.2.1. Toprak kirliliği

Kanserojen ve toksik etkilere sahip etkilere sahip boyarmaddeler toprağa etki ederler. Bu atık sulardaki boya maddeler çevreye toksik olarak da etki ederler ve toprağın verimini azaltırlar (Kapdan ve Kargı, 2000). Toprağa etki eden zararlı maddeler dolaylı yollarla insan vücuduna etki eder.

### 3.2.2. Hava kirliliği

Tekstil endüstrisinde doğaya bırakılan atık suları diğer endüstriyel atık sulardan ayıran en önemli özelliği renkli yapıya sahip olmalarıdır. Boyalı atık sular güneş ışığının geçirgenliğini azalttığı için havadaki oksijen oranını azaltmıştır. Oksijen oranının azalması çeşitli zararlı gazların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu durum dünyanın çevresini saran katmanların zarar görmesine neden olmuştur. Atık

sulardaki boyalar ekolojik dengeye ve iklimlere de bir çok zarar vermektedirler (Çelekli ve ark., 2009).

### **3.2.3. Su kirliliği**

En temel ihtiyaçların başında gelen su, canlı yaşamının sürdürülmesi için oldukça önemlidir. Hızla artan nüfus birçok ihtiyacın da artmasını dolaylı olarak sağlamıştır. Endüstrinin gelişmesi çevreye bırakılan atıkların öncelikle suya karışarak su kirliliğine neden olmuştur. Suyu karışan kimyasal atıklar akarsuların, dere yataklarının ve yer altı sularının öncelikle görünümünün bozulmasına neden olmaktadır. Doğal kaynakların kirlenmesine evsel atıklar ve birçok endüstriyel atıklar sebep olmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atık su oluşmaktadır (Erkut, 2008).

### **3.3. Atık Sulardan Boyarmadde Arıtımı**

Boyahane atıksularından rengin giderimi, tekstil boyama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Bu tekstil atıksularının arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik, arıtım metotları vardır (Özcan ve ark., 2007). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtım, fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi, biyolojik yöntemler ise; aerobik arıtım, anaerobik arıtım ve biyosorpsiyon olarak sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Adsorpsiyonun bu geleneksel arıtım metotlarına göre özellikle çevresel bakış açısından önemli avantajları vardır (Özcan ve ark., 2007).

### **3.4. Atık Su Arıtım Yöntemleri**

#### **3.4.1. Mekanik yöntemler**

Mekanik yöntemler boyarmadde içeren atık sulardaki katı taneciklerin ayrılmasını sağlayan ve bir sonraki aşamaya hazırlayan yöntemdir. Bu yöntemler ızgara ve elekler ile arıtım, dengeleme havuzları ile arıtım, çöktürme, yüzdürme ve yağ ayırma şeklinde sıralanabilir. Izgaralar büyük boyutlardaki maddeleri atıksulardan ayırarak suyun görüntüsünü iyileştirir. Eleklekler ise askıda bulunan bazı maddelerin süzülerek sudan uzaklaşmasını sağlar (Samsunlu, 1987; Demir ve ark., 2000).

#### **3.4.2. Biyolojik yöntemler**

Biyolojik yöntemlerde askıda bulunan taneciklerin mikroorganizmalar yardımıyla giderilmesi sağlanır. Bu yöntem kullanılarak elde edilen ürün miktarı organik kütle ile biyokütle arasındaki yük miktarına bağlı olarak değişir. Mikroorganizmalar askıda bulunan taneciklerin aerobik arıtım ile enerji ve besin kaynağı olarak kullanılması sağlanır. Biyolojik arıtma yöntemleri, farklı oksijen miktarına göre aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Biyolojik yöntemler ile atık su arıtılması sırasında hidrojen sülfür gazı çıkışı ve klasik biyolojik arıtma tesislerinin pH değişimine duyarlılığı arıtma şartlarının zorlaştığı görülmüştür (Fakı, 2007; Wang ve ark., 2011).

##### **3.4.2.1. Aerobik yöntemler**

Aerobik arıtma, oksijen kullanan mikroorganizmaların, atıksulardaki kirlilik yaratan maddeleri yan ürünlere dönüştürmesi şeklinde tanımlanabilir (Demir, 2000). Tekstil endüstrisinde atık suları arıtma oldukça fazla zorluklara neden olmaktadır. Atık sularda bulunan boyarmaddeler oldukça zor bir şekilde indirgenmekte veya inert olarak kalmaktadır. Aerobik arıtımı zorlaştıran bir başka durum ise biyolojik kütlelerinin büyük olmasıdır. Bu biyolojik kütlelerin büyük olması hücre zarından geçişlerin oldukça zor olmasına neden olmaktadır. Sentetik boyalar doğada hidrofilik

olmaları nedeniyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadırlar (Sponza ve ark., 2000; Manu ve Chaudhari, 2002).

#### **3.4.2.2. Anaerobik yöntemler**

Öncelikle anaerobik yöntemde karbonhidratlar, proteinler, yağlar ve asidik bakteriler gibi büyük kütleli organik maddeler daha küçük kütlelere dönüştürülmektedir. Anaerobik arıtma sistemleri oksijensiz ortamda gerçekleştirilen ve atıksularda bulunan organik maddeleri mikroorganizmalar yardımıyla  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  ve  $H_2S$  gibi son ürünlere dönüştürüldüğü sistemlerdir (Demir ve ark., 2000). Açığa çıkan biyogaz anaerobik yöntemde parçalanmanın düzeyini belirler.

#### **3.4.3. Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler**

Atık sularda bulunan kimyasal atıkların yapısı değiştirilerek arıtılması sağlanır. Arıtma işlemi sırasında kullanılan kimyasalları ve ortam şartlarını değiştirmek diğer yöntemlere göre daha uygun olduğu için kimyasal arıtma yöntemi daha çok kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, ters ozmos, kimyasal indirgeme, yükseltgeme elektrodializ gibi fizikokimyasal yöntemler yüksek oranda boya giderimi sağlamaktadır. Adsorpsiyon, fiziksel-kimyasal atıksu arıtımında en çok yaygın olarak kullanılan ve atıksulara en uygun olan yöntemdir. Adsorpsiyon yöntemi ile atıksudaki kirlilikler adsorbe edilir ve gözenekleri malzemelerin yüzeylerinden yok edilir (Wang ve ark., 2011). Tablo 3.2'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar (Karakuş, 2011).

Yapıdaki Kimyasal Grup	Bağlar
Azo	N=N
Nitro	-NO <sub>2</sub>
Nitrozo	-NO
Etilen	=C=C=
Karbonil	=CO
Karbon-Azot	=C=NH

### 3.5. Metil Viyole

Metil viyole (MV), kimyasal formülü Kristal viyole (CV) veya metil viyole (2B) kimyasal formülü C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>Cl'dir. Moleküler ağırlık MW = 393,95 g/mol'dir. Kullanılan çözücü kloroformdu. Kimyasal formülü CHCl<sub>3</sub> ve moleküler ağırlık 119,38 g/mol'dür (Kristal, 2006). Bazik özellik gösteren boyarmaddelerin en karakteristik özelliği renk ve parlaklık şiddetleridir. Tekstil endüstrisinde kullanılan metil viyole klorür veya asetat tuzu şeklindedir.

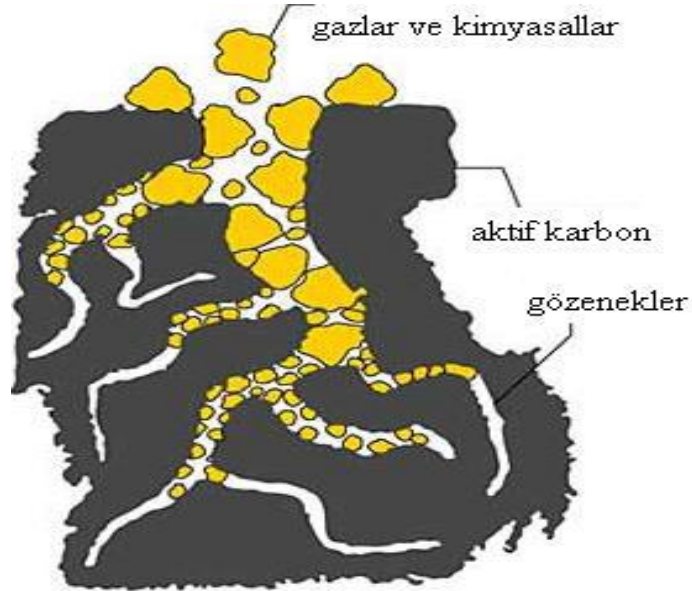
Pamuk üzerinde parlak bir renk vermesinden dolayı reaktif boyaların kullanımı azalmıştır. Tablo 3.3'de metil viyole boyarmaddesinin fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Metil viyolenin özellikleri (Li ve ark., 2010)

Boyarmadde Adı	Metil Viyole (MV)
Genel Adı	Bazik Viyole 1
Kimyasal Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> Cl
$\lambda_{max}$	579 nm
Molekül ağırlığı	393,95 g/mol
Boya grubu	Trietilmetan
Renk indeksi numarası	42535

## BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

Gelişen endüstri ile beraber çevre kirliliği de etkisini artırmaktadır. Artan bu olumsuz etkilerin önlenmesi için yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Endüstriyel atıklar arıtılmadan doğal su kaynaklarına bırakılmamalıdır. Bu amaçla oldukça etkili olan aktif karbon adsorpsiyonu yaygın kullanılan bir yöntemdir. Özellikle su kirliliği nedeniyle endüstriyel atık sular izin verilen doğal su ortamlarına boşaltılmadan önce arıtılmalıdır. Bu amaçla ileri atık su arıtma sistemlerine ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu bu sistemler içinde oldukça etkili olan ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. Dolayısıyla aktif karbon adsorpsiyonuna yönelik taleplerin artması bu işlem için etkili düzeneklerin dizaynının önemini artırmıştır. Şekil 4.1’de aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal maddelerin adsorpsiyonu görülmektedir (Bektaş, 2000).



Şekil 4.1. Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu (Bektaş, 2000).

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözünmüş maddenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir (Kılıç, 2009). Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte gerçekleşiyor ve ayrılamıyorsa buna adsorpsiyon denir. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir. Çözünen madde katının yüzeyine bağlı kaldığında, çözünen madde ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon yada Van Der Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir (Sarıkaya, 1997; Atkins, 2001; Cooney, 1999; Durmaz, 2008).

### **3.6. Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon olayında zayıf bir etkileşim olan Van Der Waals etkileşimi vardır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmesi için düşük sıcaklıklarda bulunması yeterlidir. Fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlar zayıf ve tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işlemi sırasında verilen ısıya eşittir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünmüş maddenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tanyıldızı, 1999).

### **3.7. Kimyasal Adsorpsiyon**

Çözünen madde ve adsorban aralarında kimyasal bağ oluşturuyorsa, bu olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon işlemlerinde oluşan kuvvetli bağlardır. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonda yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Kimyasal adsorpsiyon da yüzeye fiziksel adsorpsiyonda olduğu kadar kolay bir şekilde etkide bulunulamaz. Çünkü kimyasal olayda oluşan bağlar ve ihtiyaç duyulan enerji yüksektir, fiziksel olayla ise zayıf bağlar ve daha düşük enerjiye

ihtiyaç duyulmaktadır (Karge ve ark., 2008; Faruk, 2017). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar (Karge ve ark.,2008; Faruk, 2017)

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler	Kritik sıcaklığın altındaki
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limiti
Sıcaklığın etkisi	Kompleks	Sıcaklıklar azalır
Entalpi etkisi	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Ekzotermik buharlaşma ısıları mertebesinde
Adsorpsiyonun çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

### 3.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun olayının gerçekleşmesi sonucu elde edilen verilerin tanımlanabilmesi için adsorpsiyon izotermine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon izotermi denge reaksiyonlarına benzer. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde miktarı derişime ve sıcaklığa bağlıdır. Adsorpsiyon sürecini tanımlayabilmek için Freundlich, Langmuir ve Brunauer- Emmet- Teller (B.E.T.) izotermi kullanılır. Çözeltilerden adsorpsiyon için genellikle Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmaktadır ve çözeltiler için hesaplama yapılırken adsorplanan gazın basıncı yerine, adsorplanan iyon ya da molekülün derişimi kullanılır (Burak, 2008).

#### 3.8.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, akarsuların, göllerin veya atık suların temizlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini açıklamakta kullanılmaktadır. Freundlich izotermi çok katmanda gerçekleşen adsorpsiyonu açıklayan bir izotermidir. Tersinir adsorpsiyonu açıklayan bilinen ilk izoterm çeşidi



freundlich izotermdir. Alman bilim adamı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından bulunan Freundlich izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Ranjith ve Rajam, 2017}) \quad (4.1)$$

$q_e$ : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$C_e$ : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

$n$ : Adsorpsiyon şiddetine bağlı Freundlich sabiti

$K_f$ : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti (mg/g)

### 3.8.2. Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır.  $x/m$  oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen bir sınır değeri gösterir. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir izotermi kullanmıştır (Langmuir, 1916). Langmuir izotermi tek katmanda bir atom veya molekül bulunmaktadır ve adsorpsiyon işleminde absorplayıcı yüzeylerde belirli merkezlerde tutulur.

Absorpsiyon işlemi monomoleküler yüzeylerde gerçekleşir. Langmuir izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{KLq_m} \quad (\text{Kayacan, 2007}) \quad (4.2)$$

$q_e$  : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

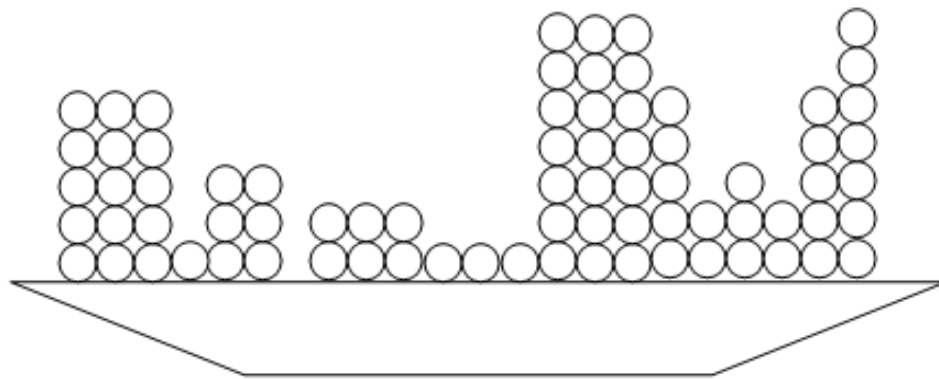
$q_m$  : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$C_e$  : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

$KL$ : Langmuir sabiti (L/mg)

### 3.8.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izotermine göre atom veya molekül adsorbanın yüzeyine çok katmanlı olacak şekilde tutunurlar. Adsorban yüzeyinin; boş merkezler, tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler, çift tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler, çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler olmak üzere farklı bölgelere ayrıldığı kabul edilir. Şekil 4.2’te sembolik olarak gösterildiği üzere farklı katmanlara sahip bu bölgeler rast gele dağılım göstermektedirler (Masel ve ark., 1996).



Şekil 4.2. Tek, çift ve çok tabakalı katmanların adsorban üzerinde rastgele dağılımı.

BET izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e) + (B+1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (\text{Savcı, 2005}) \quad (4.3)$$

$C_s$ : Çözünen doyumluk derişimi (mg/L)

$B$  : Yüzeyde olan iç etkileşim enerjisi BET sabiti

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$ : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

### 3.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir atom veya molekülün adsorbent yüzeyine tutunma mekanizmasını incelemek için adsorpsiyon kinetiği denklemlerine başvurulur. Adsorpsiyon kinetiği Psödo 1. dereceden ve Psödo 2. dereceden denklemleri ile açıklanır (Bozkan, 2012).

#### 3.9.1. Psödo 1. dereceden denklem

Psödo 1. dereceden denklem aşağıda gösterilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (\text{Koçer, 2013}) \quad (4.4)$$

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

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

$t$ : Temas süresi (dk)

$k_1$ : Hız sabiti ( $\frac{1}{dk}$ )

#### 3.9.2. Psödo 2. dereceden denklem

Psödo 2. dereceden denklem aşağıda gösterilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Orbak, 2009}) \quad (4.5)$$

$k_2$ : Psödo 2. dereceden denklem sabiti ( $g \frac{1}{mg} \frac{1}{dk}$ )

$t$ : Belirlenen süre sabiti (dk)

$q_t$ : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_e$ : Denge durumunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

### 3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında termodinamik sistemin serbest enerji, entalpi, iç enerji ve entropi değerlerinin tepkime ortamına göre değişikliklerini inceler. Bu ölçütlere bağlı olarak gerçekleşen tepkimelerin istemliliği hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Entalpi bir sistemin sahip olduğu ısı kapsamına denir ve H harfi ile ifade edilir. Kimyasal bir tepkimede girenlerin sahip entalpi değerleri ile oluşan ürünlerin sahip olduğu entalpi değerleri arasındaki farka standart entalpi adı verilir ve  $\Delta H^\circ$  ile ifade edilir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü 'entropi' olarak ifade edilir. Bir sistemin sahip olduğu entropi (S) arttıkça sistemin iş verme yeteneği azalır. Adsorpsiyon sisteminde madde miktarı arttıkça düzenli hale geçtiği için entropi (S) azalır. Kendiliğinde gerçekleşen kimyasal tepkimelerde termodinamik hal fonksiyonları serbest enerji (G) olarak ifade edilmektedir. Enerjinin tamamı kısaca 'entalpi', kullanılabilir enerji 'serbest enerji' ve kullanılmayan enerji de 'entropi' olarak ifade edilmektedir. Reaksiyonun zamanla değişimi veya adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G^\circ$ 'nin azalması veya artmasına göre reaksiyonun istemliliği belirlenmektedir (Koçer, 2013).

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (\text{Cebeci ve Güler, 2012}) \quad (4.6)$$

$\Delta G^\circ$  : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Üniversal gaz sabiti (J/mol K)

$K_d$  : Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan  $K_d$  aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{Akkaya, 2012}) \quad (4.7)$$

$C_a$  : Adsorbanın birim kütlede tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Savcı, 2010}) \quad (4.8)$$

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

In  $K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinin eğim ve kaynama değerleri hesaplanarak  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunur.

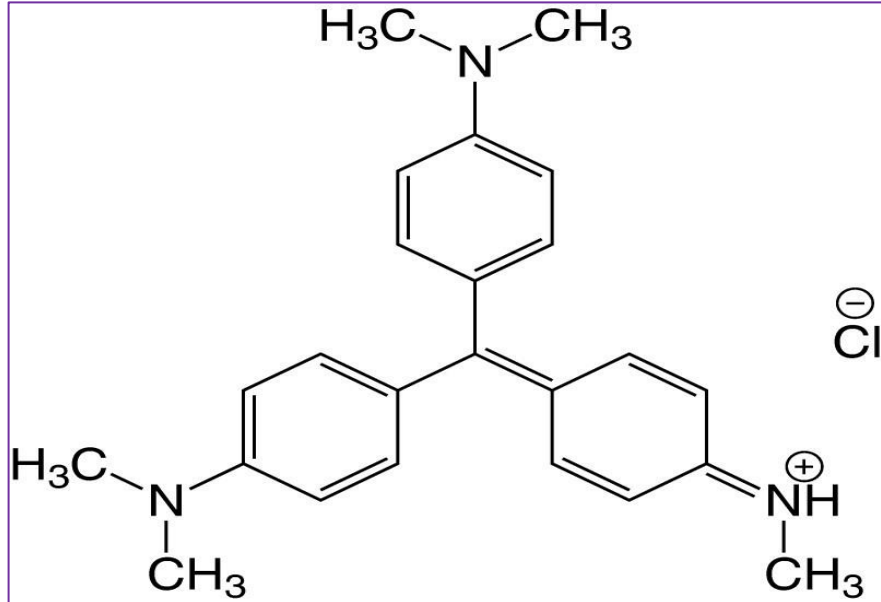
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Köylü ve ark., 2015}) \quad (4.9)$$

## BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

Yapılan bu çalışmada MPIK kullanılarak boyarmaddelerden en yüksek verimle renk giderimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda pH etkisi, zaman, madde miktarı, çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

### 5.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler HCl, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, NaOH, MV ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O analitik saflıktadır. Gerekli kimyasallar Merck'den satın alınmıştır. Metil viyole molekülünün açık formülü şekil 5.1'de gösterilmiştir. Metil viyole molekülün kapalı formülü C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>Cl ve molekül ağırlığı 393,95 g/mol'dür. Deneysel çalışmada herhangi saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 5.1. Metil viyole molekülünün açık formülü (Korkmaz ve ark., 2013).

## 5.2.Hammadde ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan meşe palamudu iç kabukları(MPİK) aktif karbon eldesi için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan MPİK'ları Türkiye'nin Marmara bölgesinde bulunan Sakarya Üniversitesi bahçesinden toplanmıştır. MPİK'ları üzerinde bulunan kirlilikleri gidermek için bir kez yıkandı. Etüvde 378 K'de 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan MPİK'ları havan ve elek ile 4 mm'den küçük boyutlara sahip olana kadar parçalandı.



Şekil 5.2. Meşe Palamudu.

## 5.3. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar

Aktif karbon hazırlanması sırasında  $H_3PO_4$  kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbona demir bağlama işlemi sırasında  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Sigma Aldrich), NaOH (Merck) ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich) markalı kimyasallar kullanılmıştır.

Manyetik özellik kazandırılan AK ( $Fe_3O_4$ ) numuneleri destile deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan temin edilerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Metil viyole Sigma Aldrich marka kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Metil viyole.

Deneysel çalışmalarda miktar analizleri Precisa XB 220A marka cihaz ile yapılmıştır. Isıtma ve karıştırma işlemleri için IKA-WERKE GmbH & Co.kG KS 501 dijital marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Aktif karbonun elde edilme işlemi iki aşamada gerçekleştirildi; aktivasyon ve karbonizasyon işlemi. Karbonizasyon işleminde Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 5.4. Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın.



Maddelerin kurutma işlemleri blulab marka etüv kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan numune örnekleri üzerinde belirli noktaya odaklanılarak elde edilen maddelerin SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde önce nano boyuta getirilen numuneye iletkenlik sağlaması için üzerine altın kaplama yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50µm-200nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. EDS analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile görüntülenmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır. FT-IR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların absorpsiyon değerleri belirlenerek bu aralıkta meydana gelen fonksiyonel grupların yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. FTIR ölçümlerinde ATR yöntemi kullanılmıştır. Metil viyole derişimi Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihaz, pH ölçümleri Mettler TOLEDO Seven Compact marka cihaz ve üretilen numunelerin nitel yapı analizinde X-Ray difraktometre (Rigaku) markalı XRD cihaz ile belirlenmiştir. Numune 10°-80°2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir.

#### 5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması

Yapılan çalışmada MPİK'u aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. MPİK'larını aktive etmek için % 98'lik (w/v) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Aktifleştirme işlemi için meşe palamudu kabukları H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 1/3 oranında karıştırılmıştır. Çözeltinin üzerine 250 mL ultra saf su eklenmiştir. MPİK ve fosforik asidin iyi bir şekilde birbiri içerisinde karışabilmesi için manyetik karıştırıcıda balık yardımıyla 70°C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek aktive edilip daha sonra süzme işlemi yapılmıştır. Kimyasal olarak aktifleştirilen meşe palamutu kabukları daha sonra 700 °C sıcaklıkta 1 saat azot gazı ile (150 cm<sup>3</sup>/min) tüp fırında karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işleminde sıcaklık istenilen maksimum değerine ulaştıktan sonra tekrardan aynı sıcaklıkta bekletilerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Saf su ile yıkayıp ardından süzülen örnekler 24 saat boyunca 100°C sıcaklığı geçmeden kurutulması sağlanmıştır. Karbonizasyon

sonucu ortamdaki uzaklaştırılamayan asit miktarının da aktif karbonun kül içeriğini artırdığı belirtilmektedir (Laine ve ark., 1989; Şen, 2009).

### 5.5. Aktif Karbon İle Manyetik Kompozit Malzeme Hazırlanması

Manyetik kompozit hazırlanabilmesi için öncelikle 500 mL lik bir beher içerisinde 10 mL 2 M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,35 g, 14 mmol) çözeltisi ile 40 mL 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (3,9 g, 14 mmol) çözeltisi eklendi. Daha sonra 6 g aktif karbon tartılarak eklenmiştir. 100 mL 5 M NaOH çözeltisi ile pH ölçümü yapıldıktan sonra  $70^\circ\text{C}$  de 80 rpm’de 180 dk karıştırmaya bırakıldı. Hazırlanan kompozitinin rengi değişirken oluşan siyah çökelti manyetik özellik gösterdiği çözeltinin bulunduğu behere neodyum mıknatis yaklaştırıldığında tüm çökeltinin mıknatısa doğru yönelmesiyle tespit edilmiştir (Liu, 2006). Manyetik özelliğin kazandırılmasıyla bu kompozit malzeme destile deiyonize su ile yıkayıp mavi bantlı süzgeç yardımı ile süzölmüştür.

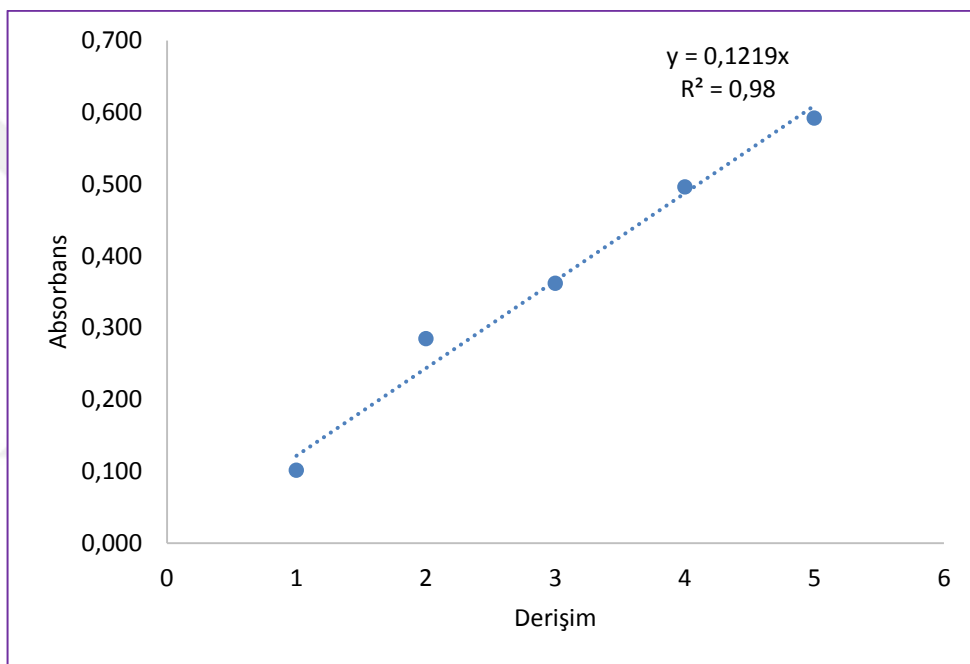
Elde edilen siyah renkli manyetik kompozit  $70^\circ\text{C}$  etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş manyetik kompozit ezilerek toz haline getirilmiştir. Şekil 5.5’de manyetik özellik kazandırma sentez aşaması gösterilmiştir.



Şekil 5.5. MPİK’una manyetik özellik kazandırma.

### 5.6. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Metil violet boya çözeltisi, öncelikle 1000 mg/L stok çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti seyreltilerek boyar madde çözeltileri (25-150 mg/L) ve standart çözeltileri (1-5 mg/L) hazırlandı. Hazırlanan numunelerin pH ayarlaması yapılırken 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. UV-VIS spektrofotometrede standart absorbansları ölçülmüş ve derişime karşı absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiğı elde edilmiştir (Şekil 5.6.).



Şekil 5.6. MV boyası için kalibrasyon grafiğı.

### 5.7. Sulu Çözeltiden Metil Viyole Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon işleminde pH (2-9), adsorbent miktarı (0,1-1 g), boyarmadde derişimleri (25-150 mg/L), temas süresi (5-180 dk) ve ortam sıcaklığı (298°-318°K) gibi deneysel parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarına ilk olarak pH incelemesi ile başlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen çözelti fazında kalan MV derişimleri kuvarz küvetler kullanılarak Shimadzu Ultraviolet marka UV-Vis spektrofotometre cihazı

ile 579 nm'de dış basınç yöntemine göre belirlendi. Kör kuvartz küvette ve çözeltileri seyreltmek için destile su kullanılmıştır. Ölçümler sonunda adsorpsiyon miktarı ve yüzde giderim aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{V} \times m \quad (\text{Hameed ve El-khaiary, 2008}) \quad (5.1)$$

$$\text{Giderim(\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Kumar ve Santhi, 2015}) \quad (5.2)$$

$q_e$ : adsorbe edilen metil viyole miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorplanmadan kalan kalan metil violet miktarı (mg/L)

$C_0$ : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

$V$ : Çözelti hacmi (mL)

$m$ : Adsorbent miktarı (g)

### 5.8. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

pH'ın adsorpsiyon işlemi üzerine etkilerini incelemek amacıyla hazırlanan 50 mg/L metil violet çözeltisinden 100 mL alınır. Numaralandırılmış 250 mL'lik erlenlere içine konular ve üzerine 0,1 g adsorbent eklenir. Daha sonra 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile pH (2-9) ayarı yapılır. Oda sıcaklığında 120 rpm'de 180 dk çalkalanır. Mıknatısla ayırma işlemi yapıldıktan sonra spektrofotometrede ölçümler alınır ve kaydedilir.



Şekil 5.7. pH işlemi için numune hazırlama görseli.

### 5.9. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorbent miktarının belirlenebilmesi için farklı miktarlarda adsorbent (0,1-1 g) ve farklı derişimlerde (25-150 mg/L) metil viyole çözeltisinin aralığında adsorbent elde edilmiştir. Çözeltilerin pH 6'ya ayarlanarak adsorpsiyon işlemi 180 dk, 120 rpm'de gerçekleştirilmiş ve son olarak MV derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

### 5.10. Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

25-150 mg/L derişimlerinde hazırlanan MV çözeltilerine 0,1 g adsorbent eklenerek pH=6'ya ayarlandı. pH ölçümleri gerçekleştirilen numuneler belirlenen sürelerde (5-180 dk) neodyum mıknatis kullanılarak süzme işlemi gerçekleşti. Alınan süzüntüler spektrofotometrede ölçülür ve kaydedilir.

### 5.11. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Son olarak elde edilen sonuçlara bakıldığında belirlenen adsorbent miktarı 0,1 g ve pH=6'ya ayarlandıktan sonra numaralandırılmış erlenler önce 298-308-318 K de 180

dk, 120 rpm'de karıştırıldıktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilir. MV derişimleri spektrofotometrik olarak belirlendi.

### 5.12. Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminin tam tersi olan desorpsiyon işleminde adsorbent üzerine tutunmuş taneciklerin başka bir madde ile yer değiştirmesi durumudur. Desorpsiyon işlemine başlamadan önce adsorplayıcıları metil viyolede ayırmak için yıkama işlemi yapıldı. Yıkama sonrası elde edilen numuneler 298 K'de yani oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Desorpsiyon işlemi için 0,1-0,5 M NaOH çözeltisi kullanıldı. Uygulama sırasında 0,1 g numune 100 mL NaOH çözeltisi bulunan erlene konular ve 120 rpm'de 60 dk boyunca çalkalandı. Daha sonra süzme işlemi yapıldı ve elde edilen süzüntülerde MV derişimleri spektrofotometrik olarak belirlendi. Adsorplayıcı maddeler destile su ile yıkanıp 298 K'de kurutulur. Kurutulan numuneler üzerinde desorpsiyon döngüsü 7 kez tekrarlandı. Spektrofotometreden elde edilen sonuçlar karşılaştırılır ve yüzde hesabı yapıldı.

$$\%D = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (\text{Salman ve ark., 2011}) \quad (5.3)$$

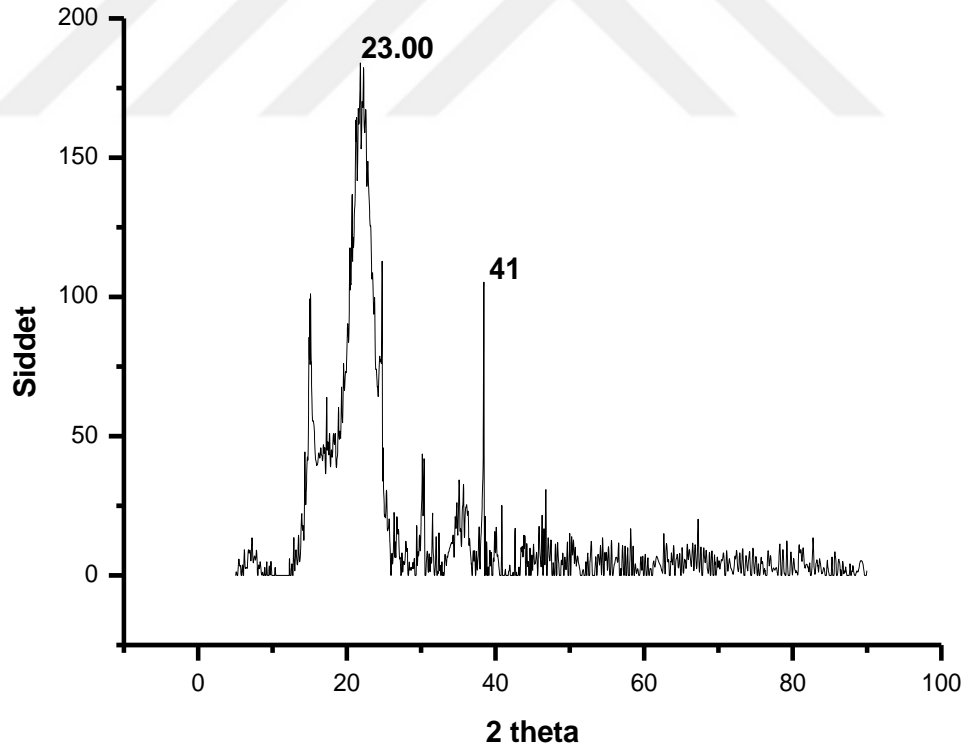
$C_d$ : Metil viyolenin desorpsiyon sürecindeki denge derişimi (mg/L)

$C_a$ :Metil viyolenin adsorpsiyon sürecindeki denge derişimi

## BÖLÜM 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

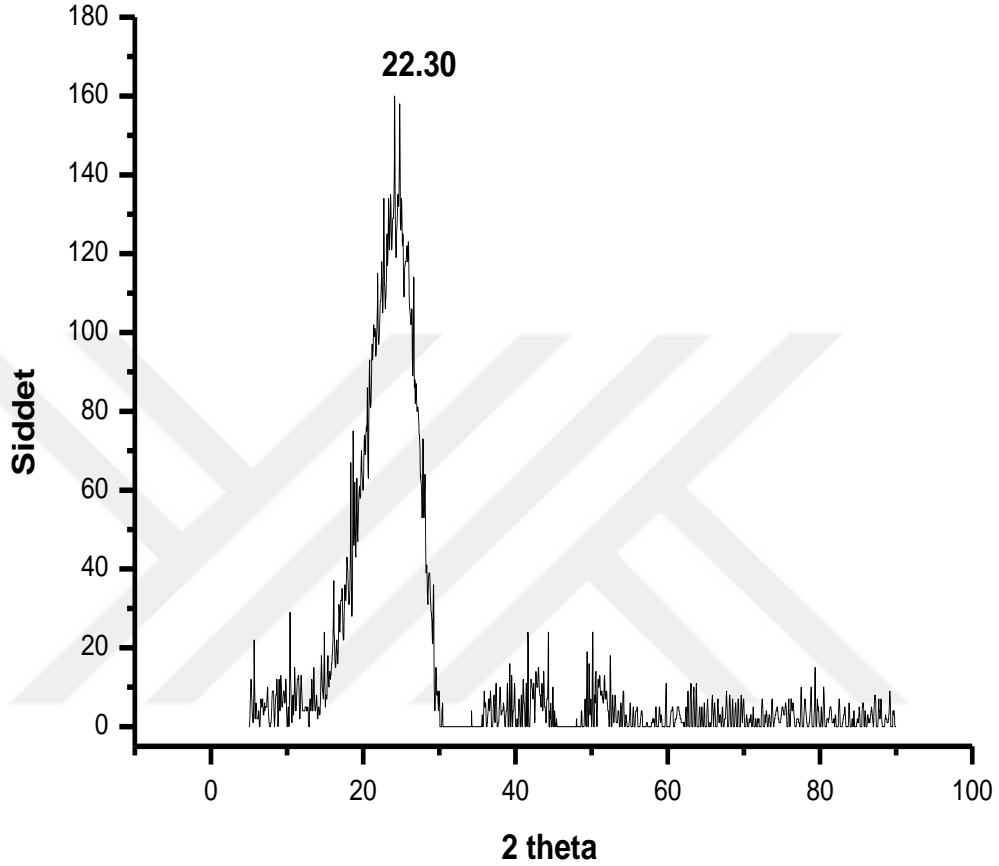
### 6.1. XRD Sonuçları

Nano boyuttaki MPİK, AK-MPİK, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve adsorpsiyon sonrası elde edilen MPİK sahip olduğu kristal yapıyı belirleyebilmek için X-ışını difraktometresi (XRD) yöntemi ile analizi yapılmıştır. Farklı kristal yapıların oluşturduğu kırınımlar XRD spektrumunda gösterilmiştir. Yapıdaki inorganik materyalin bileşiği hakkında XRD yoluyla önemli veriler elde edilir (Xu ve ark., 2014).



Şekil 6.1. MPİK XRD Spektrumu.

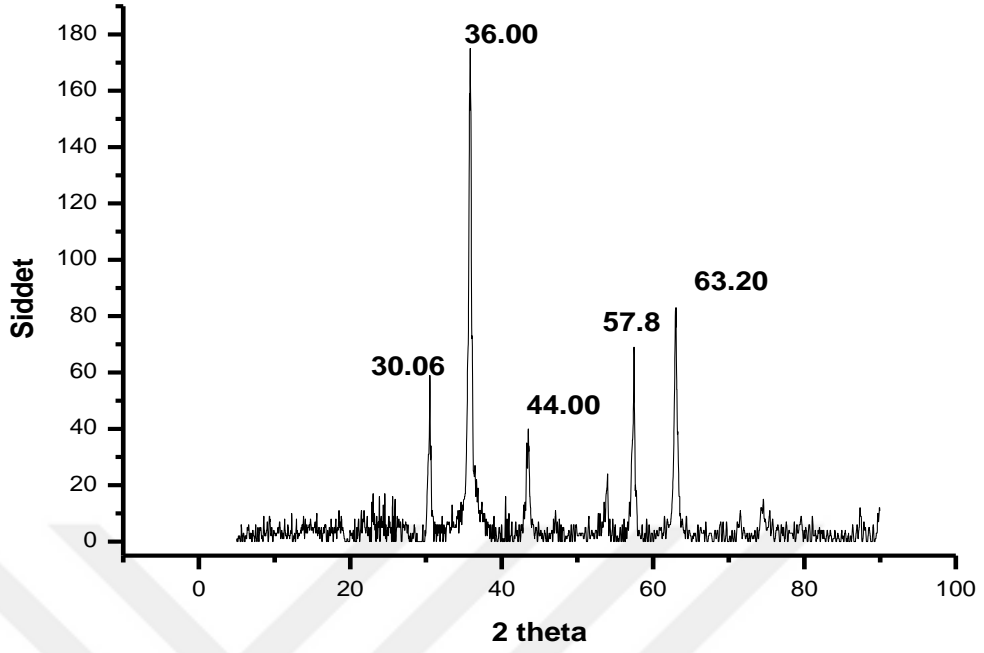
Şekil 6.1’de görülen XRD spektrumu incelediğinde MPİK nano partiküllerinin 2 theta karakteristik yarılma pikleri 23.00, 41.00’de görülmüştür. İndeks değerleri ise 100 ve 210 karakteristik yarılmasına karşılık gelen tepe noktalarıdır.



Şekil 6.2. AK-MPIK XRD Spektrumu.

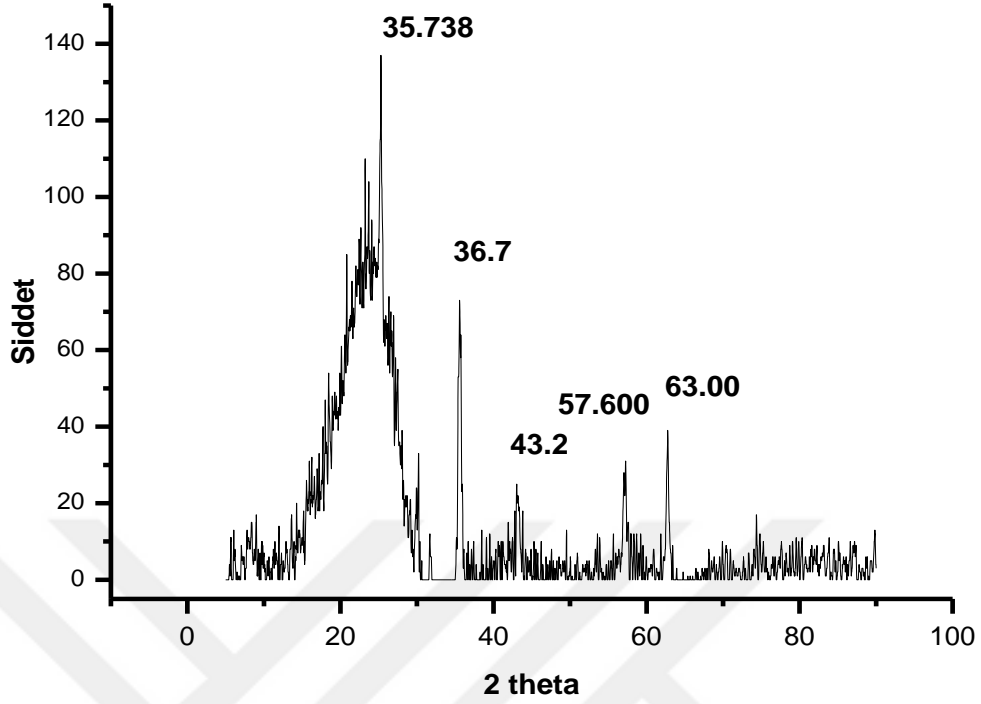
Şekil 6.2’de AK-MPIK nano partiküllerinin XRD spektrumu incelendiğinde yarılma pikleri 22.30’ da görülmektedir. İndeks değeri 46,7 karakteristik yarılmasına karşılık gelen tepe noktasıdır. Yapı amorfudur. 22,30 piki C’a karşılık gelmektedir. Literatürde benzer çalışmalar incelendiğinde, kırınım sonuçlarında görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça, uçucu maddeler uzaklaştırılmış ve amorf yapılarda kristalleşme meydana gelmiştir. 25° ve 43°’de gösterilen pikler, AK’daki kristal yapılar olarak kabul edilir (Omri ve ark., 2013).





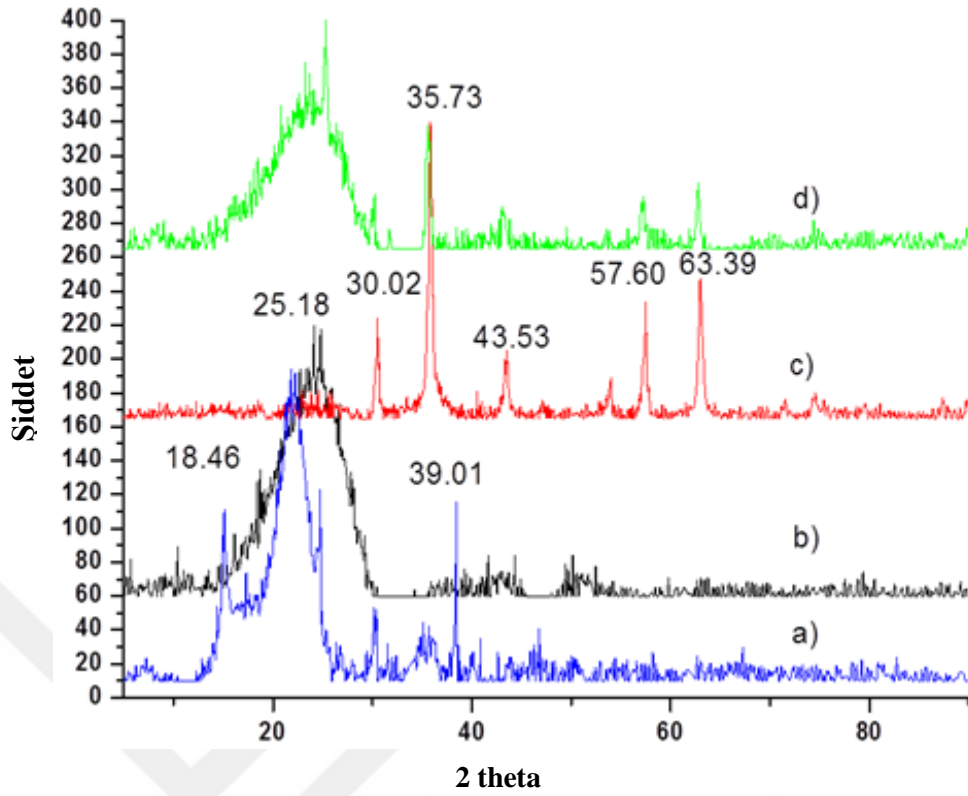
Şekil 6.3. MPIK Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK XRD Spektrumu.

Şekil 6.3'de MPIK Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK nano partiküllerinin XRD spektrumu incelendiğinde yarılmaya pikleri 30.06, 36.00, 44.00, 57.8 ve 63.20'de görülmüştür. İndeks değerleri 35, 100, 23,3, 41,8 ve 48,6 karakteristik yarılmaya karşılık gelen tepe noktalarıdır.



Şekil 6.4. MPIK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK-MV XRD Spektrumu.

Şekil 6.4'de meşe palamudu iç kabuğu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK-MV XRD spektrumu incelendiğinde yarımla pikleri 35.738, 36.7, 43.2, 57.600 ve 63.00'de görülmüştür. İndeks değerleri 0.047, 0.052, 0.072, 0.068 ve 0.047 karakteristik yarımlasına karşılık gelen tepe noktalarıdır. Benzer çalışmalar incelendiğinde AK'nin manyetik özellik kazandırıldıktan sonra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pikleri olarak tanımlanan değeri 35,3° (220), 42,9° (400), 62,5° (440) olan bazı yeni karakteristik pikler oluşmuştur (Ai ve ark., 2011).

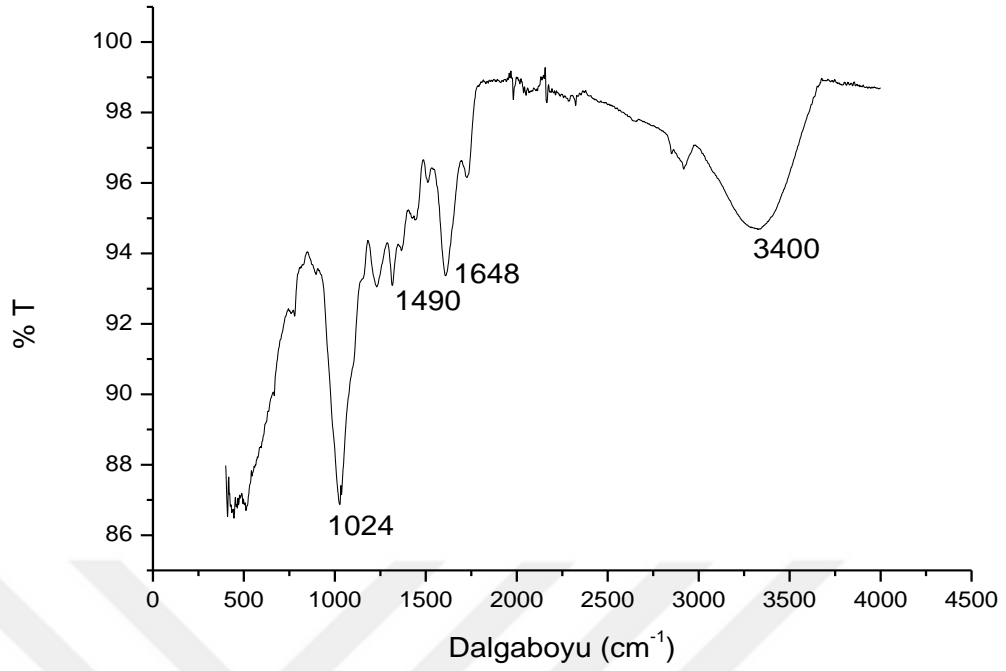


Şekil 6.5. XRD spektrumu toplu gösterimi (a: MPİK, b: AK, c: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK, d: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK-MV).

Şekil 6.5’de her bir numunenin XRD spektrumu ile karakteristik yarımla pikleri toplu olarak gösterilmiştir.

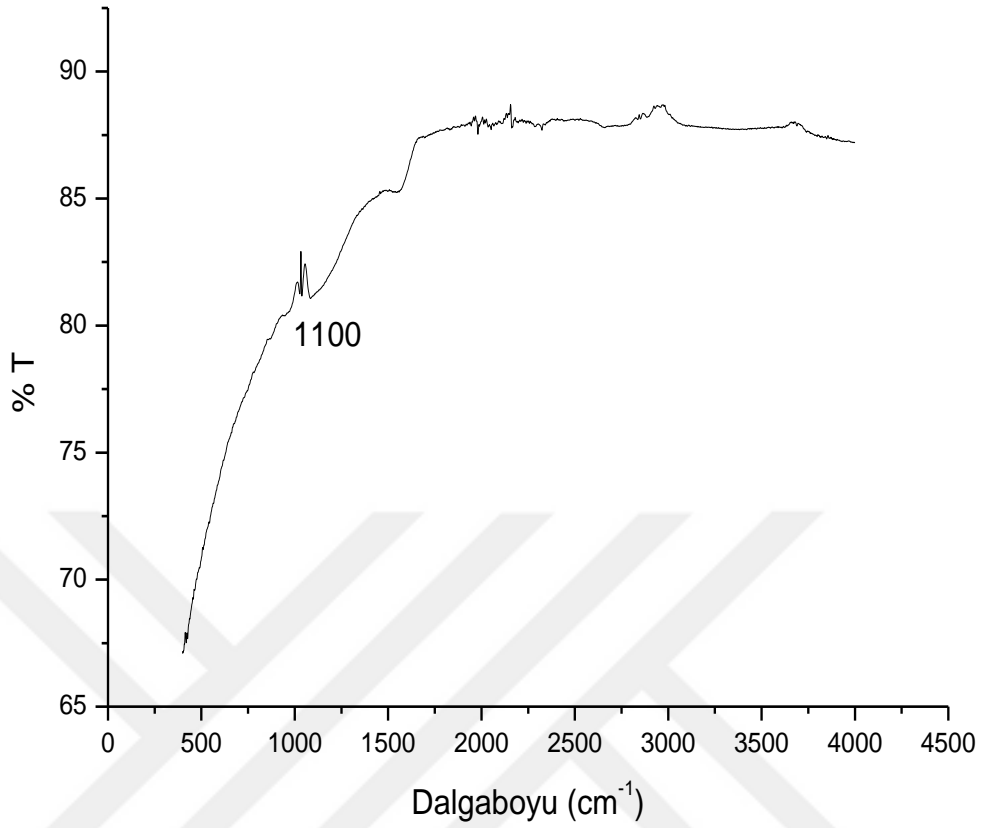
## 6.2. FTIR Analizi

Belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilerek üretilen aktif karbon numunelerinde meydana gelen yapısal değişimleri belirlemek amacıyla, söz konusu numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. MPİK, MPİK-AK, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve boyar madde adsorpsiyonu sonucunda elde edilen numunelerin FTIR analizi sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



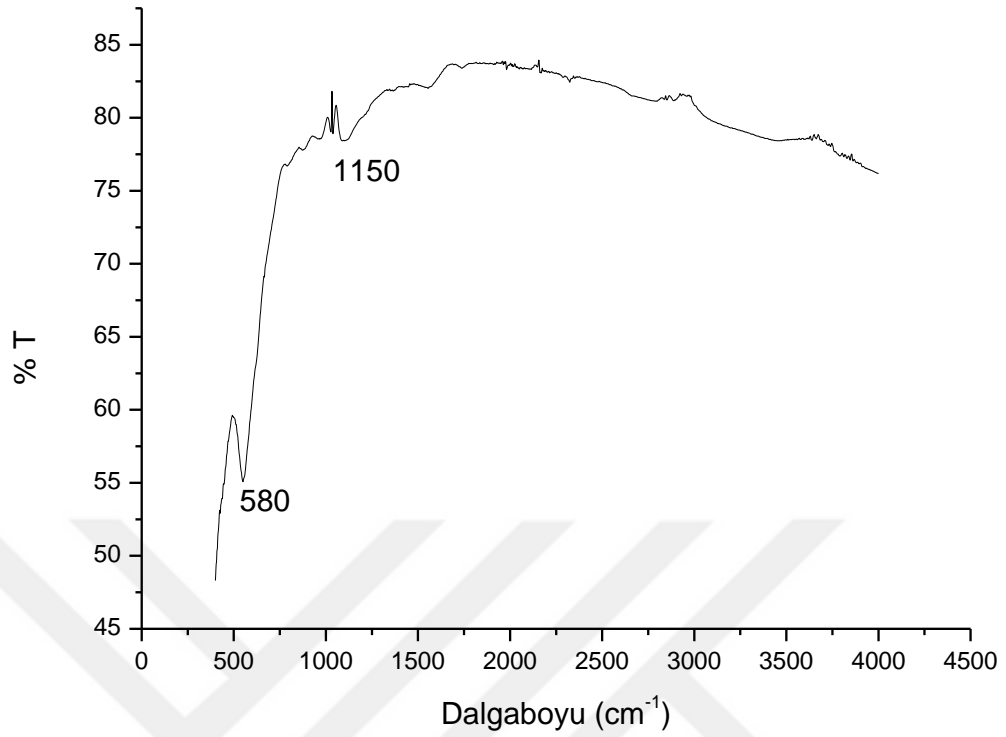
Şekil 6.6. MPİK için FTIR grafiği.

Şekil 6.6'da MPİK'unda FTIR analizi sonuçlarına göre 1024, 1490, 1648 ve 3400  $\text{cm}^{-1}$  pikleri gözlemlendi. 3500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen bant [OH] gruplarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Maurya ve ark., 2006). 1648  $\text{cm}^{-1}$ ' de bulunan pik C=O gerilme titreşimi gözlemlendi. 1490  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_2$  bükme titreşimine,  $\text{CH}_3$  bükme titreşimine (Xu ve ark., 2013) bağlıdır. 1024  $\text{cm}^{-1}$ 'de alkol gruplarını (ROH) göstermektedir.



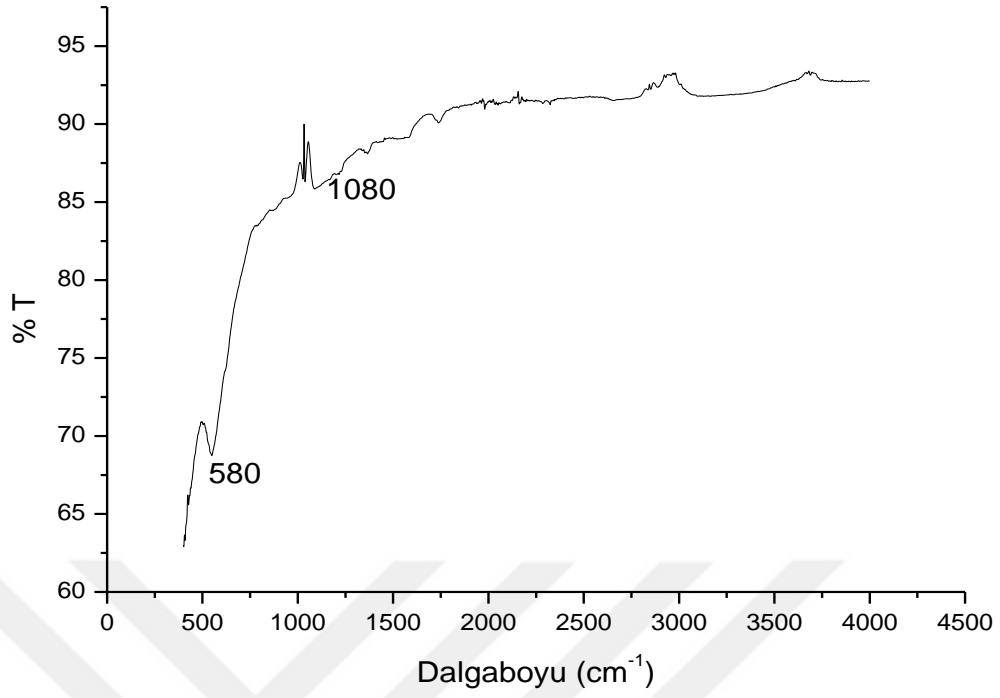
Şekil 6.7. MPİK-AK için FTIR grafiği.

Şekil 6.7’de MPİK-AK FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında pik oluştuğu gözlemlenmiştir. 1100  $\text{cm}^{-1}$ ’de alkol ve fenol gruplarındaki C-OH ve O-H gerilmesi gözlemlenmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip olan AK’un diğer metalleri tutma yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir (Xu ve Ji., 1999).



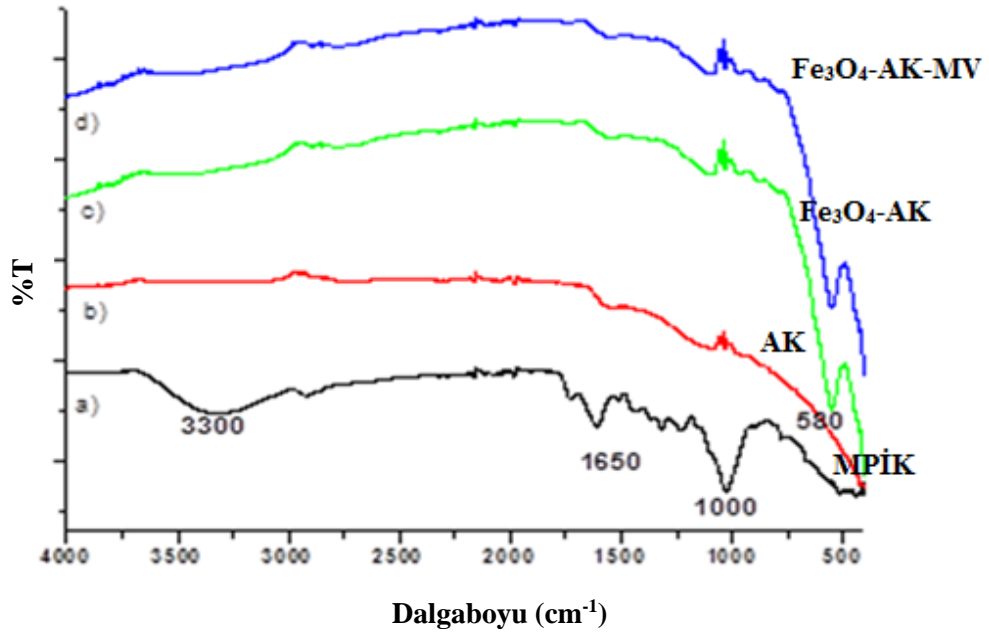
Şekil 6.8. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -AK için FTIR grafiği.

Şekil 6.8’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde 580 ve 1150 cm<sup>-1</sup>’de pik oluşmuştur. 500-750 cm<sup>-1</sup>’de görülen adsorpsiyon bantları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> titreşimine karşılık gelmektedir (Doğar, 2006). 1150 cm<sup>-1</sup>’de ise alifatik eter C-O ve ester C-O gerilmesi görülmektedir



Şekil 6.9. MV adsorpsiyonu sonrası FTIR grafiği.

Şekil 6.9'da MV adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde 580 ve 1080 cm<sup>-1</sup>'de pik oluşmuştur. 1080 cm<sup>-1</sup>'deki pik alkol gruplarına işaret etmektedir.

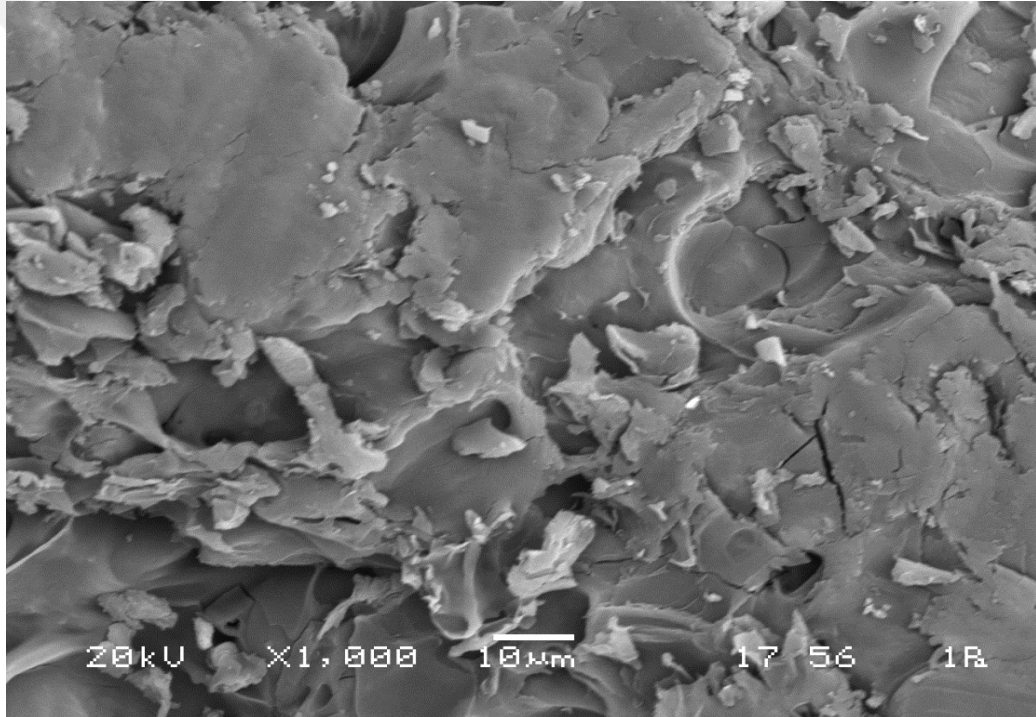


Şekil 6.10. FTIR spektrumu toplu gösterimi.

Şekil 6.10'da her bir numunenin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Üst üste çakıştırılmış pikler MPİK ve uygulanan işlemler sonucunda oluşan yeni numunelerin yapısını belirgin şekilde göstermektedir.

### 6.3. SEM / EDS Sonuçları

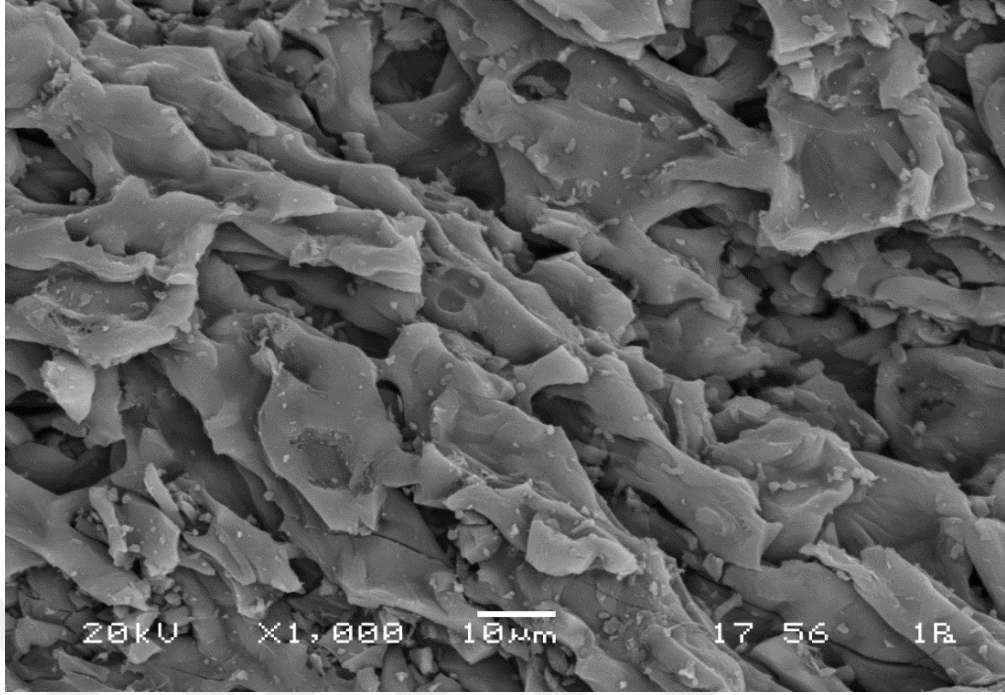
SEM, numune üzerindeki seçilen noktasal yerlerin 50 ile 100 nm'lik mekansal çözünürlük varyasyonları sağlayarak 2 boyutlu görüntü oluşturulur. MPİK, AK, adsorpsiyon öncesi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve adsorpsiyon sonucunda elde edilen numunelerin SEM sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 6.11. MPİK SEM görüntüsü.

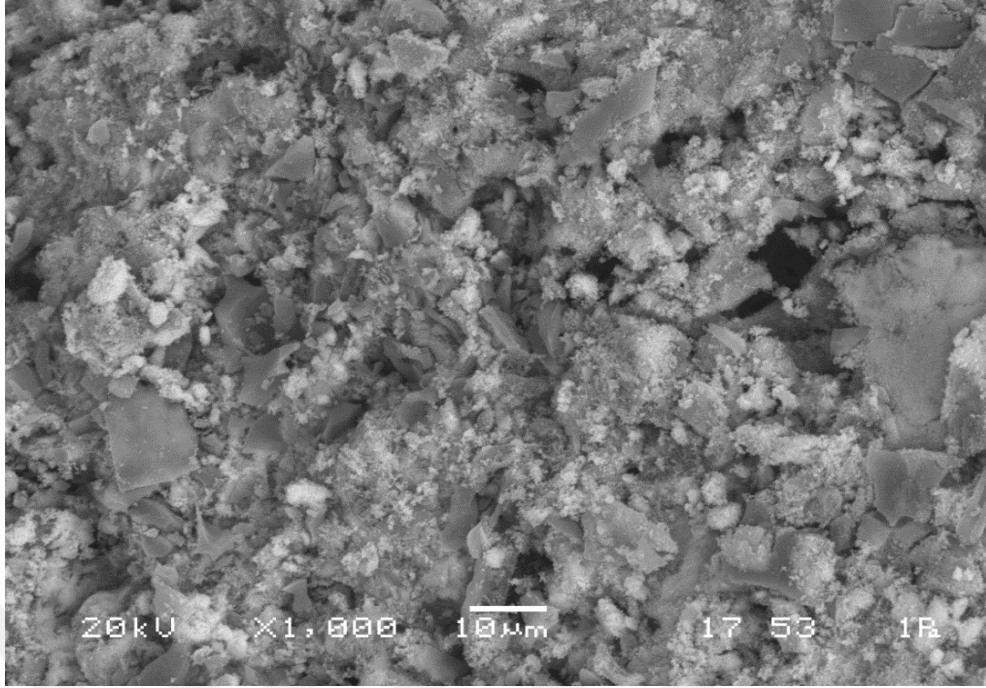
Şekil 6.11'de görüldüğü gibi MPİK yüzeyi gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekli yapı SEM fotoğrafında açıkça görülmektedir.





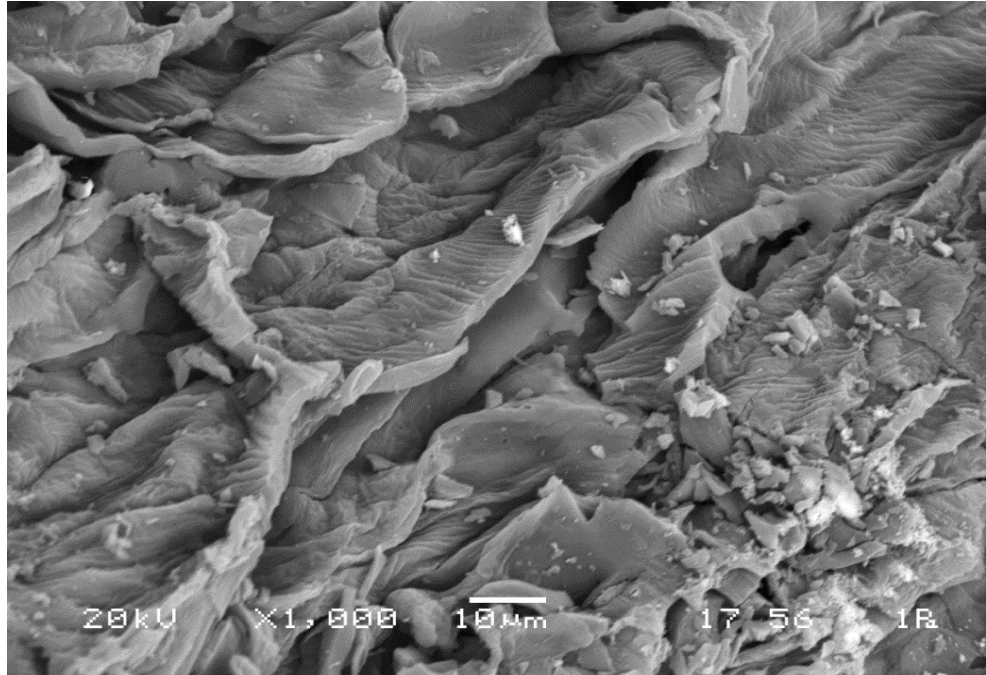
Şekil 6.12. MPİK - AK SEM görüntüsü.

Şekil 6.12’de AK, aktiveştirme işlemi öncesi gözenekli bir yapıya sahip olduğu için SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeydeki boşlukların, daha önceden kimyasal reaktif tarafından doldurulduğu ve karbonizasyon sırasında kimyasal maddenin buharlaşmasıyla aktif karbonun yüzeyinde görülen bu boşlukların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir (Hsu ve Teng, 2000; Deng ve ark., 2010).



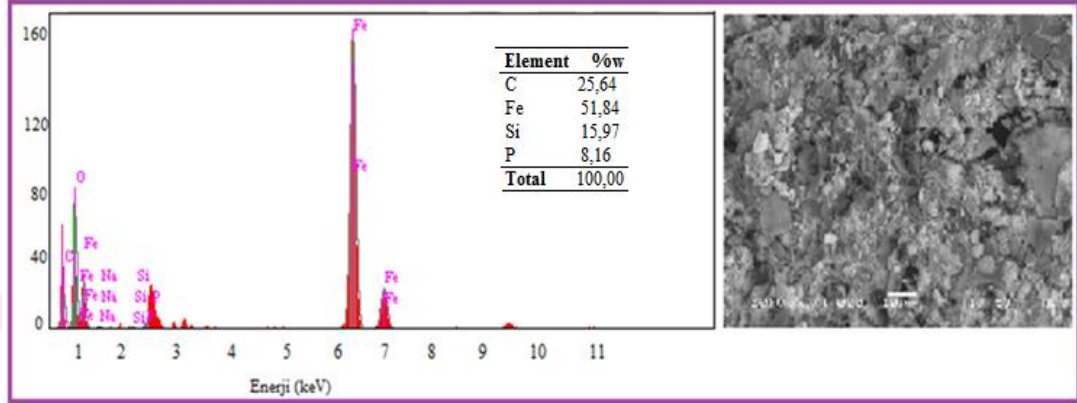
Şekil 6.13. MPİK- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - AK SEM görüntüsü.

Şekil 6.13’de MPİK-AK üzerine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesi gerçekleştiğinde üzerinde bulunan girinti ve çıkıntıların nano boyuttaki parçacıklarla kısmen etkileşmesi ile parçacıkların yüzeyde tutunduğu gözlenmektedir.

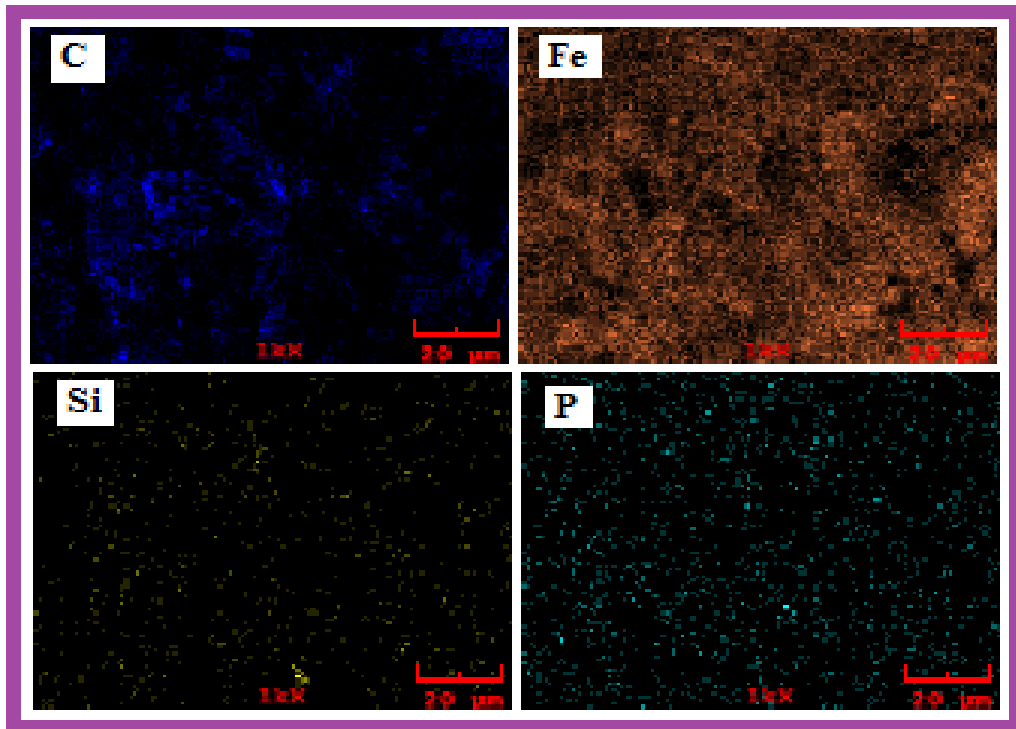


Şekil 6.14. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK-MV’ye ait SEM görüntüleri.

Şekil 6.14’de AK üzerine  $Fe_3O_4$  yüklemesi işlemi gerçekleştirildikten sonra MV’in  $Fe_3O_4$ -AK’nin gözenekli yüzeyine ve yarıkların içlerine tutunduğu, yüzeyinin ise homojen görünüme sahip olduğu görülmektedir. Küçük partikül boyutu, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapıdaki adsorbanlar adsorpsiyonu artırır (Diaz ve ark., 2013).



Şekil 6.15.  $Fe_3O_4$  EDS analizi sonuçları.



Şekil 6.16.  $Fe_3O_4$ -AK sorbenti için elde edilen SEM/EDS sonuçları.

Şekil 6.15 ve 6.16’da gösterildiği gibi nano boyuttaki parçacıkların EDS analizleri incelendiğinde % ağırlıkça Fe oranı en yüksek olup, bunun kaynağı olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tespit edilmiştir. C varlığı meşe palamudu iç kabuğu ve AK’dan gelmektedir. P ise aktifleştirme işlemi sırasında kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>’ten kaynaklanmaktadır. Yapılan analizde gözlemlenen Si ise topraktan gelmektedir (Altıntaş ve ark., 2017).

#### 6.4. Metil Viyole Adsorpsiyon Sonuçları

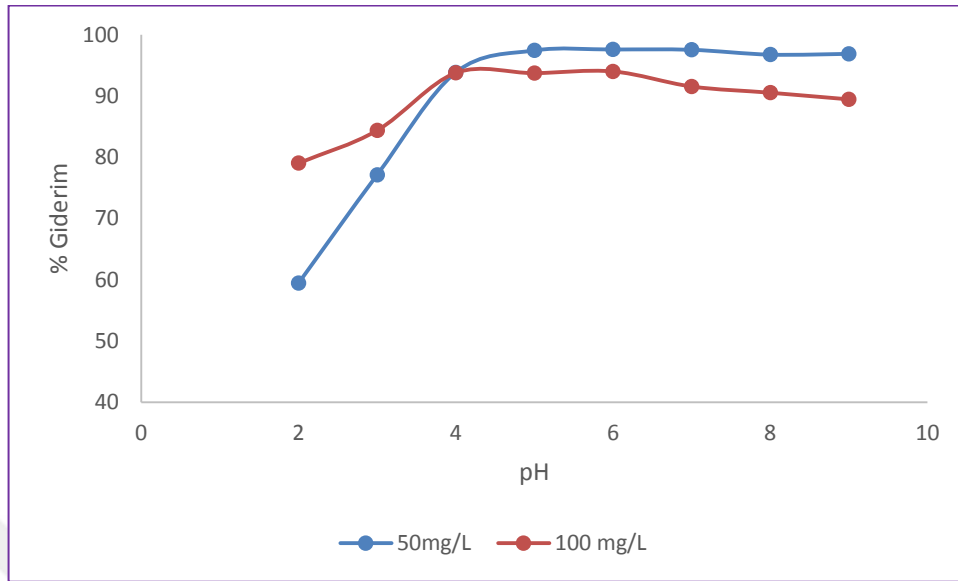
Çalışmalar sonunda üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK’un adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için boyarmadde olarak metil viyole kullanılmıştır. Stok metil viyole çözeltisinden hazırlanan farklı derişimlerde MV çözeltileri farklı pH, farklı adsorbent miktarı, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda 180 dk boyunca 120 rpm’de karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

##### 6.4.1. Metil viyole adsorpsiyonu üzerine pH’ın etkisi

pH katı madde yüzeylerindeki partiküller üzerinde boyarmadde adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametrelerden biridir. Boyarmadde çözeltisinin pH’sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar (Bulut ve ark., 2006). Hazırlanan çözeltinin pH değeri adsorpsiyon derecesini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve MV adsorpsiyonu üzerine pH’ın etkisini incelemek için 2 ile 9 arasındaki pH’larda 50 mg/L ve 100 mg/L gibi iki farklı derişimlerde 0,1 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile inceleme yapılmıştır. Yapılan işlemler sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.1’de ve MV adsorpsiyonu üzerinde pH’ın etkisi şekil 6.17’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve MV derişimine pH etkisi

pH	50 mg/L	100 mg/L
2	29,72	79,03
3	38,56	84,38
4	46,92	93,78
5	48,73	93,74
6	48,80	94,02
7	48,77	91,56
8	48,38	90,54
9	48,45	89,46



Şekil 6.17. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ve MV derişimine pH'ın etkisi.

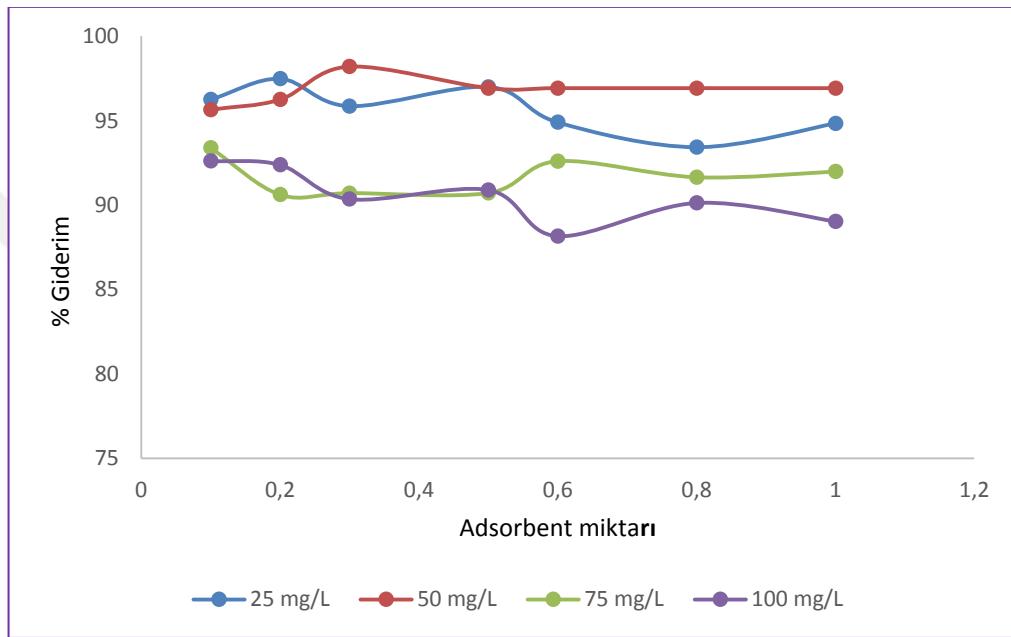
Hazırlanan MV çözeltilerinde pH değerinin artmasıyla birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun belirli bir değere kadar arttığı görülmektedir. Ortamda bulunan OH<sup>-</sup> iyonu fazlalığının bu duruma etki ettiği ve boyarmaddenin yapısının katyonik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak en yüksek verimin elde edildiği optimum pH 6 olarak alınabilir. Literatürde muz ve portakal kabuklarıyla yapılan çalışmada katyonik boyalarla gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde en yüksek verimin pH 6-7 aralığında olduğu benzer sonuçlarla desteklenmiştir (Annadurai ve ark., 2002).

#### 6.4.2. MPİK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

MPİK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK madde miktarının MV üzerine etkisi, 25-100 mg/L derişimlerinde ve 0,1-1 g adsorbent kullanılarak işlemler gerçekleştirildi. Yapılan işlemler sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 6.18'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarının MV derişimi üzerine etkisi

% MV derişimi etkisi				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK (g)	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
0,1	96,25	95,65	93,38	92,62
0,2	97,48	90,99	90,62	92,37
0,3	95,86	90,58	90,71	90,35
0,5	96,99	96,92	90,72	90,89
0,6	94,89	96,92	92,59	88,16
0,8	93,43	96,92	91,65	93,13
1	94,84	96,92	91,98	89,03

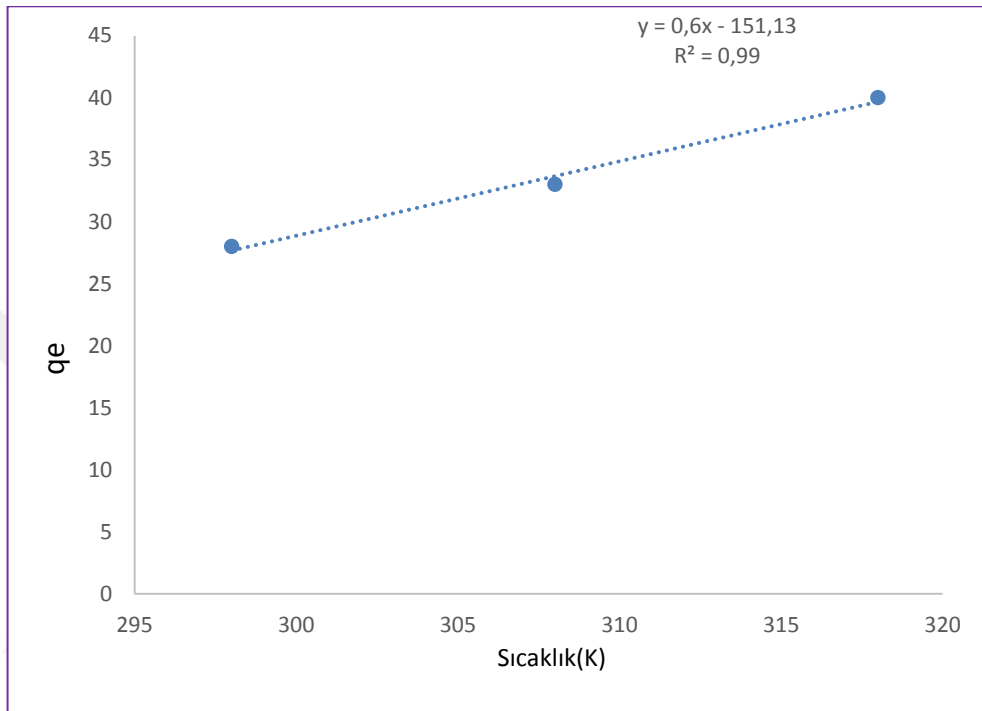
Şekil 6.18. MPİK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarının MV derişimi üzerine etkisi.

MPİK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi 4 farklı derişimlerde yapılmıştır. Yapılan işlemler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek verimin 0,1 g'da gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Madde kaybını önlemek amacıyla daha sonraki çalışmalarımızda 0,1 g adsorbent kullanılarak işlemler devam etmiştir.

#### 6.4.3. MV adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisi temel olarak adsorbent moleküllerinin difüzyon hızını artırarak çözelti viskozitesini düşürmesinden ve adsorbentin özelliklerini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Singh ve ark., 2008). 0,1 g

adsorbent ile MV boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin(298-318K) etkisi belirlendi. pH=6'da ve 100 mL MV çözeltisi ile 0,1 g adsorbentin 180 dk ve 120 rpm'de 3 farklı sıcaklık (298-308-318 K) aralığında karıştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler şekil 6.19'da gösterilmiştir.



Şekil 6.19. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi grafiği.

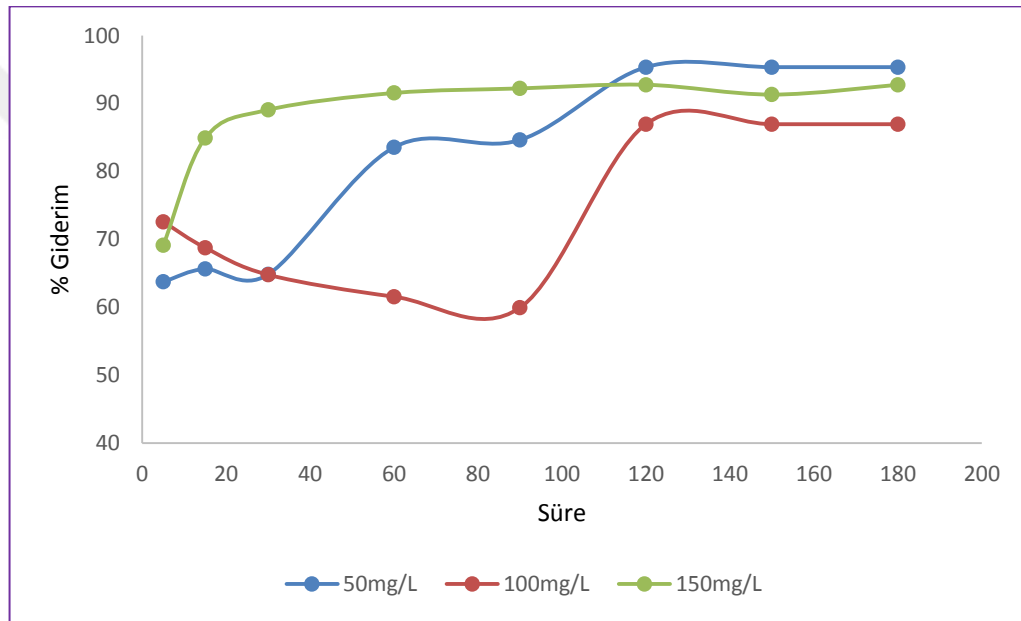
Şekil 6.19'da sıcaklık değerinin MV adsorpsiyonu üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile MV adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir (Elouear ve ark., 2008).

#### 6.4.4. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

MPIK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile MV adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek için 0,1 g adsorbent 100 mL MV çözeltisi pH=6'da 5-180 dk arasında incelenmiştir. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi Tablo 6.3'de ve şekil 6.20'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3. Temas sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

Süre (Dakika)	% MV adsorpsiyonu etkisi		
	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L
5	63,74	72,58	69,12
15	65,63	68,76	84,91
30	64,83	64,78	89,08
60	83,56	61,56	91,56
90	84,64	59,93	92,23
120	95,36	86,96	92,77
150	95,36	86,96	91,32
180	95,36	86,96	92,77



Şekil 6.20. Temas sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi.

Deneysel parametreler sabit tutularak 5-180 dk aralığında üç farklı derişimde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi arttıkça % verim genel olarak 120 dakikaya kadar artmış ve ve bu süreden sonra sabit kalmıştır. Tablo 6.3'deki değerler incelendiğinde 120 dk 50 mg/L derişimindeki verimin %95 olarak bulunduğu ve bu süreden sonra verimin sabit kaldığı gözlenmektedir. Böylece MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonu için 180 dk'nın optimum olduğu gözlemlenmiştir.



## 6.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının aydınlatılmasında Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Langmuir izotermi, kontaminantların sıvı çözeltilerden teorik olarak adsorpsiyonu açısından en yaygın kullanılan izotermdir. Belirli homojen alanlar için kirleticilerin tek kat adsorpsiyonu için geçerlidir (Khaled ve ark., 2009). Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini tanımlayan birinci denklemdir. Ampirik denklem olarak, bu izoterm heterojen bir sistemin özelliklerini tanımlamak için kullanılır. Bu izoterm, adsorbe entalpinin, işgal edilen alanla logaritmik olarak azaltıldığını varsayar. Freundlich izotermi, heterojen yüzeyler için önerilmektedir (El Nemr ve ark., 2009). İzoterm eşitliklerinin deneysel verilerle uyumluluğu lineer denklemler kullanılarak elde edilen izoterm ile grafiklerinin  $R^2$  değerleri üzerinden değerlendirilir (Mutlu, 2010).

$Fe_3O_4$ -AK adsorbentinin MV adsorpsiyon izotermelerini incelemek için Freundlich ve Langmuir denklemleri sırasıyla 6.1 ve 6.2'deki gibi gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{KLq_m C_e}{1+KLC_e} \quad (6.1)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.2)$$

Bu denklemde:

$q_m$ ; maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg / g),

$KL$ ; Langmuir sabiti,

$q_e$ ; sorbent (g) birim kütlesi başına adsorbe edilen metal miktarı (mg),

$C_e$ ; metal konsantrasyonu çözeltide (mg/L) dengede kaldı,

$K_f(L/g)$ ; adsorpsiyon kapasitesi  $1/n$  ile sabitlenen bir sabit; adsorpsiyon yoğunluğunu içeren bir model parametresi.

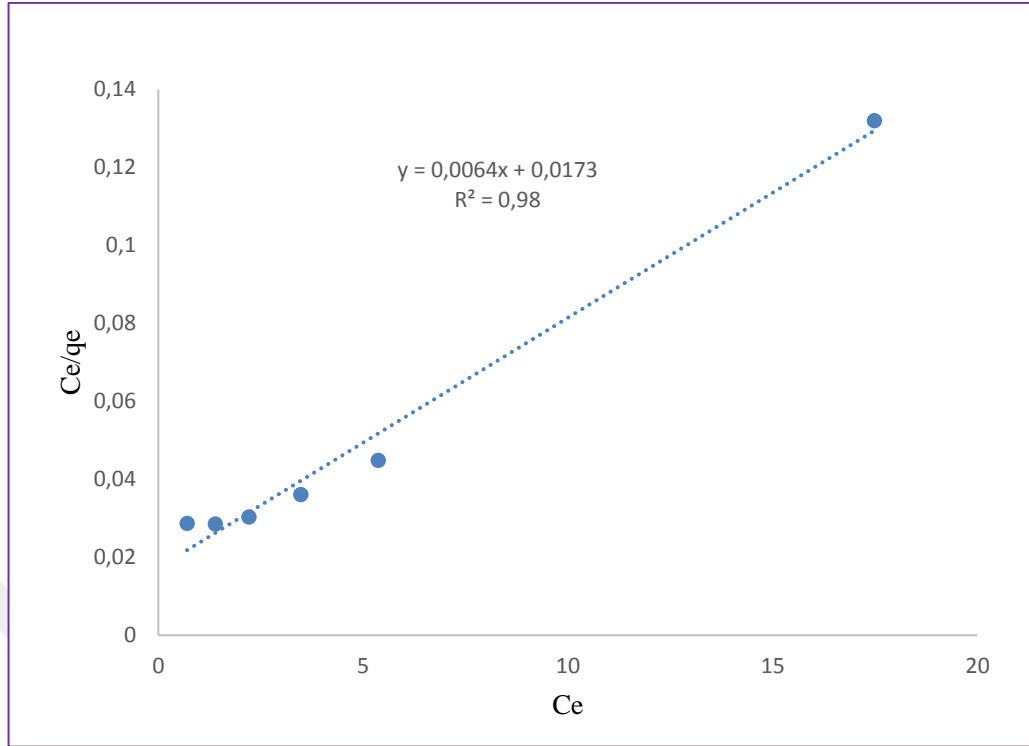
$n$ : adsorpsiyon yoğunluğu

Dengeye ulaşıldığı durumda adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önemlidir. Farklı çalışmalardan elde edilen verilerden yararlanılarak, farklı adsorpsiyon izotermi yardımıyla (Langmuir ve Freundlich izotermi) incelenmiştir. Yapılan deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde Langmuir izoterm modelinin deney verilerine daha iyi uygunluk gösterdiği korelasyon sayısının değeri ( $R^2=0,95$ ) ile tespit edilmiştir.

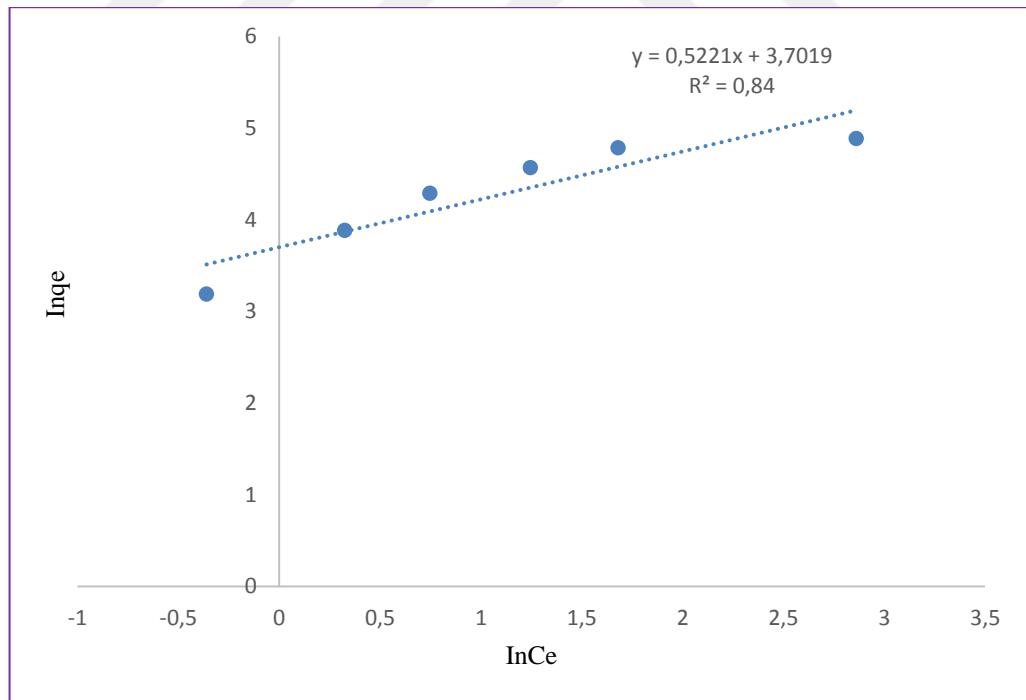
Tablo 6.4’de 298 K’de  $Fe_3O_4$ -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilere bağlı olarak 298 K için Şekil 6.21’de Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.22’de ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.4. 298 K’de  $Fe_3O_4$ -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri.

<b>Konsantrasyon MV (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Absorbans</b>	<b>C<sub>e</sub> (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>	<b>lnC<sub>e</sub></b>	<b>lnq<sub>e</sub></b>
25	0,14	0,69	24,30	0,03	0,34	3,19
50	0,29	1,38	48,61	0,03	1,71	3,88
75	0,23	2,21	72,79	0,03	2,86	4,28
100	0,36	3,47	96,52	0,03	4,72	4,56
125	0,56	5,36	119,63	0,04	7,05	4,78
150	0,73	17,47	143,01	0,13	8,94	4,88



Şekil 6.21. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 298 K'de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.



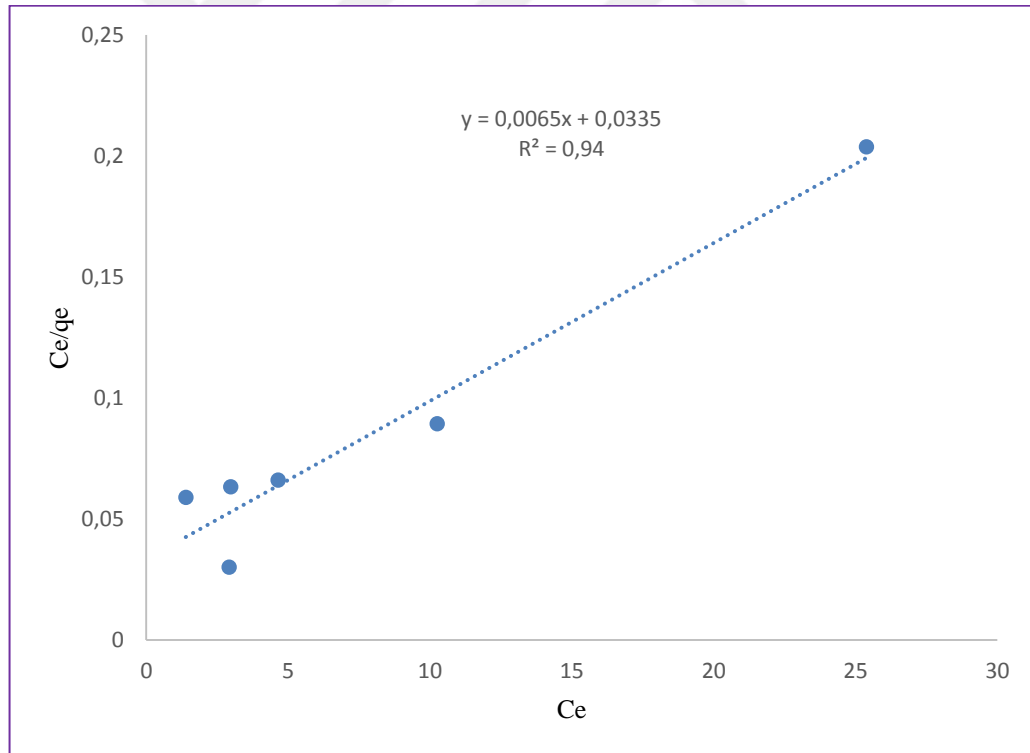
Şekil 6.22. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 298 K'de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.

Tablo 6.5'de 308 K'de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak

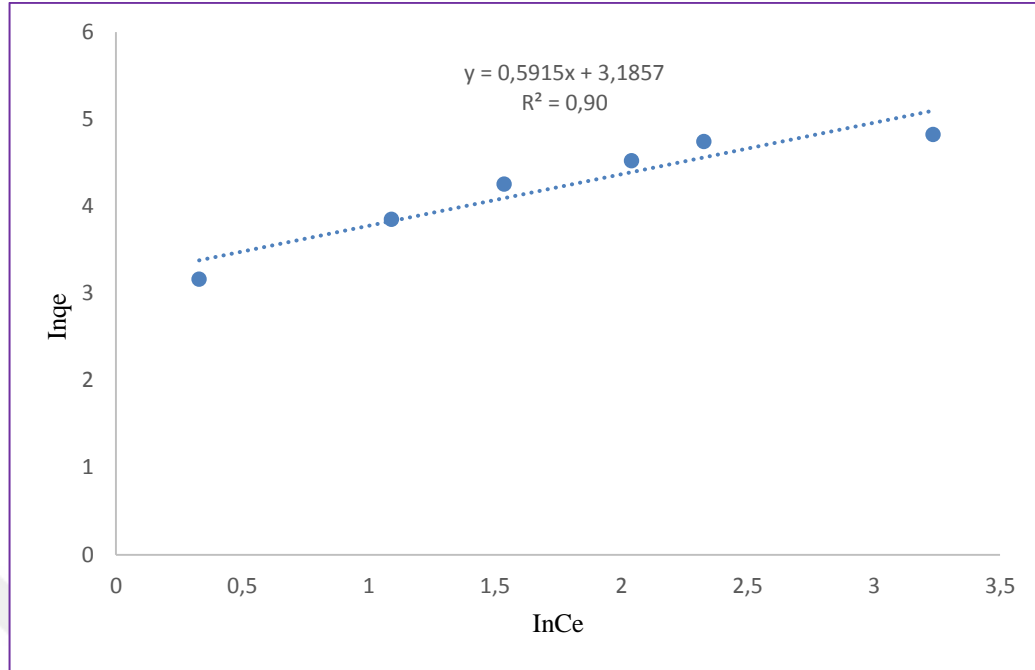
308 K için Şekil 6.23'de Langmuir İzotermleri grafiği ve Şekil 6.24'de ise Freundlich İzotermleri grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.5. 308 K'de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri.

Konsantrasyon MV (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbans	C <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,291	1,38	23,61	0,05	0,33	3,16
50	0,623	2,97	47,02	0,06	1,09	3,85
75	0,973	4,64	70,35	0,06	1,54	4,25
100	0,611	2,92	92,31	0,03	2,04	4,52
125	2,146	10,25	113,23	0,08	2,47	4,73
150	2,658	25,38	130,39	0,20	2,98	4,87



Şekil 6.23. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 308 K'de elde edilen Langmuir İzotermleri grafiği.

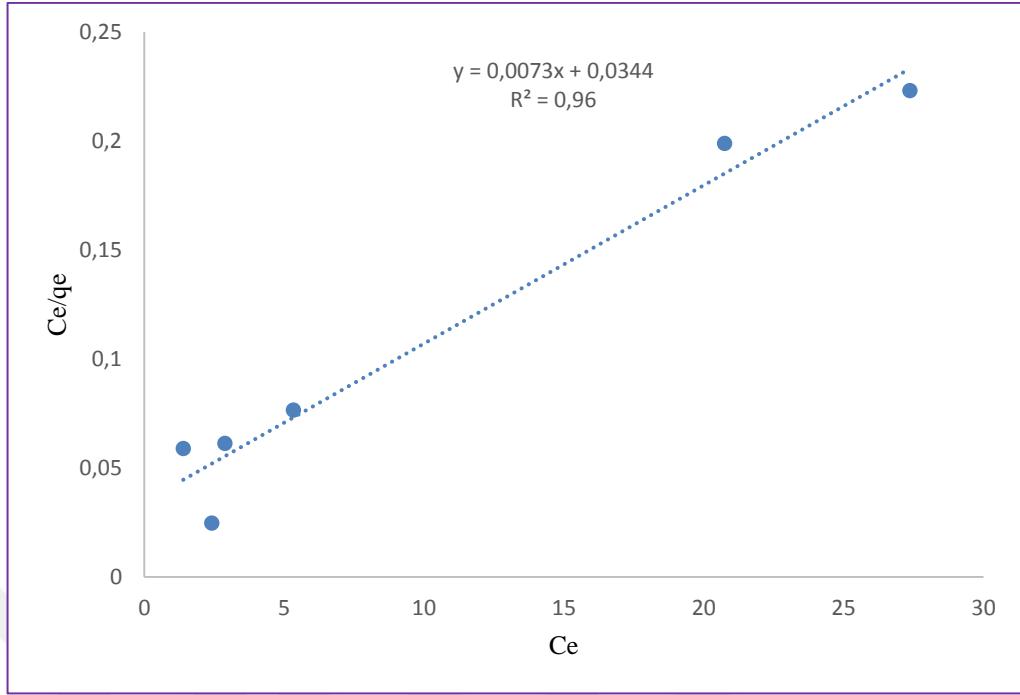


Şekil 6.24. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 308 K’de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği.

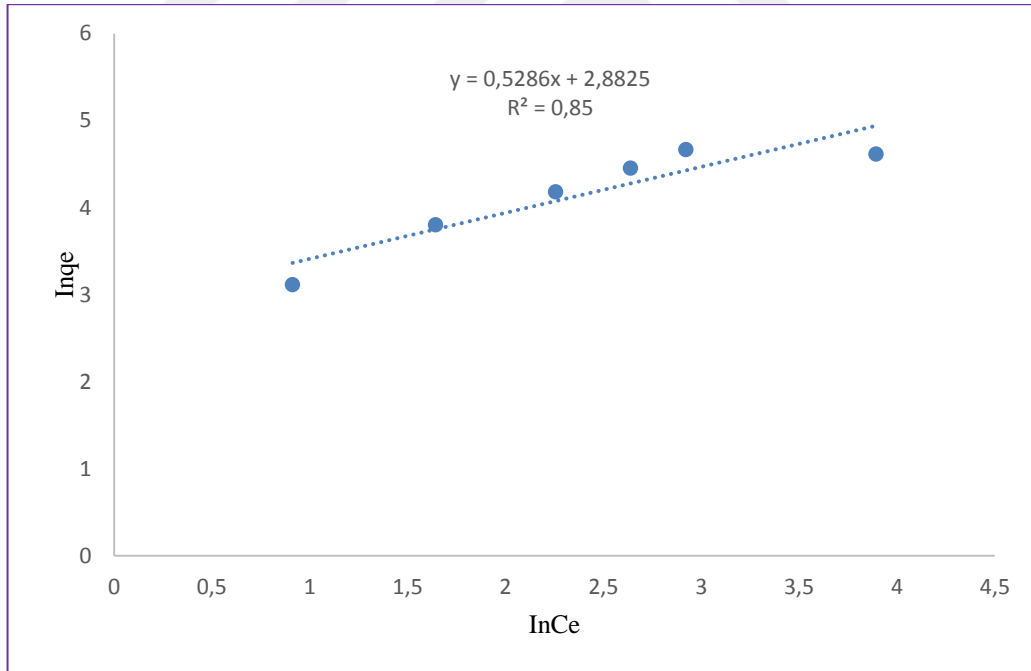
Tablo 6.6’de 318 K’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri verilmiştir. Bu verilere bağlı olarak 318 K için Şekil 6.25’de Langmuir İzotermleri grafiği, Şekil 6.26’da ise Freundlich İzotermleri grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.6. 318 K’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri

Konsantrasyon MV (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbans	C <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,29	1,38	22,51	0,05	0,91	3,11
50	0,60	2,88	44,83	0,06	1,64	3,80
75	1,12	5,32	65,45	0,07	2,26	4,18
100	0,50	2,41	86,01	0,02	2,64	4,45
125	2,17	20,74	87,84	0,19	3,62	4,47
150	2,86	27,37	110,96	0,22	3,67	4,71



Şekil 6.25.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 318 K'de elde edilen Langmuir İzotermi grafiği.



Şekil 6.26.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK sorbenti üzerine MV adsorpsiyonu 318 K'de elde edilen Freundlich İzotermi grafiği.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  ve Langmuir sabiti  $K_L$ , grafiklerde eğim ve kesim noktalarına göre hesaplanmış ve elde edilen veriler, (6.3) ve (6.4) eşitlikleri

kullanılarak grafiklerden uygun parametreler alınarak hesaplandığında oluşan veriler Tablo 6.7’te gösterilmiştir.

$$q_e = KLq_m C_e + KLC_e \quad (6.3)$$

Tablo 6.7. Langmuir İzotermi denklemin parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	$R^2$
298	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	156,25	0,37	0,98
308	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	155,84	0,19	0,95
318	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	136,98	0,21	0,96

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.4)$$

$K_f$  : Deneysel olarak hesaplanır ve adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu

MV adsorpsiyon sonucunda elde edilen adsorplanan madde miktarları ve (6.4) numaralı Freundlich eşitliği kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Burada bulunan parametreler eşliğinde denklemden faydalanılarak,  $K_f$  ve  $n$  sabitleri hesaplanır. Hesaplanan değerler Tablo 6.8’de gösterilmiştir.

Tablo 6.8. Freundlich İzotermi denklemin parametreleri

Sıcaklık (K)	Numune	$K_f$	$n(\text{l/mg})$	$R^2$
298	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	40,52	1,91	0,84
308	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	24,18	1,69	0,90
318	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	17,85	1,89	0,85

Deneysel verilerden yararlanarak elde edilen korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri ( tüm sıcaklıklarda >0,95) yüksek korelasyon değerine sahip olduğundan dolayı Langmuir

ve Freundlich izotermine uygun olduğu söylenebilmektedir. Her iki izoterme de uyumlu olan adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde her iki izoterme de uyumlu olmasına rağmen elde edilen verilerin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir sabiti değerlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $q_m$  değeri,  $Fe_3O_4$ -AK için en yüksek 273 K'de,  $q_m=156,25$  mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise,  $b=0,37$  L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich sabiti değerlerinden yararlanarak  $Fe_3O_4$ -AK için en yüksek 273'de,  $K_f=40,52$  olarak bulunmuştur. Bazı hesaplamalar sonucunda görüldüğü üzere Langmuir izotermine hesaplanan  $R^2$  değerlerinin  $>0,95$  olarak bulunmasıyla, fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir.

### 6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

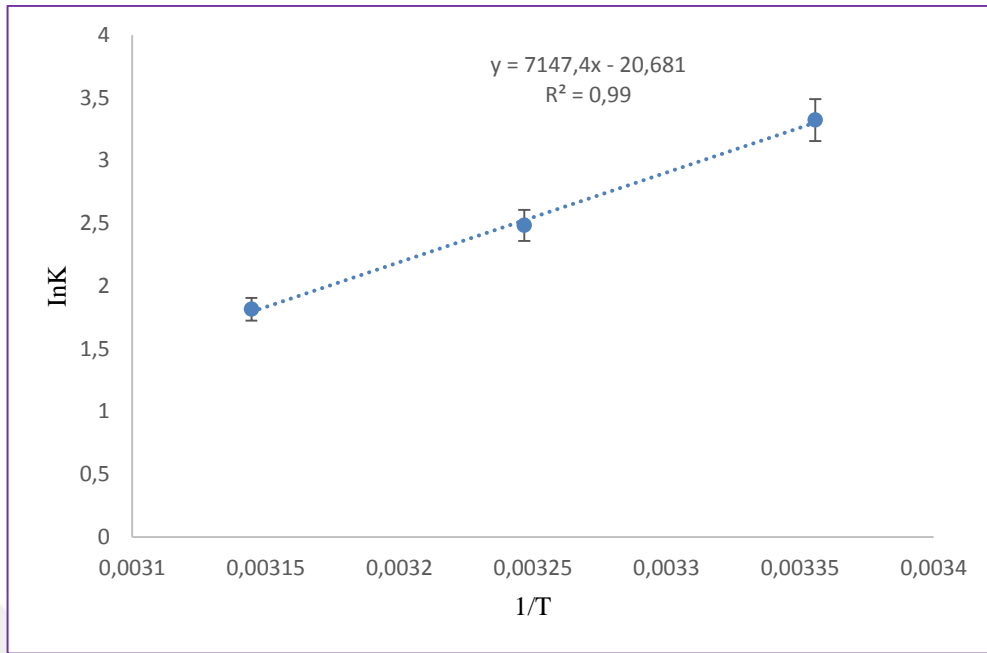
MV adsorpsiyonu sırasındaki entalpi, serbest entalpi değişimi, entropi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyon işleminin ısı özelliklerini belirleyebilmek için önemli olan parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Çalışmamızda 0,1 g  $Fe_3O_4$ -AK'nin 100 mg/L derişiminde MV çözeltileri kullanılarak, denge süreleri üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.9'da görüldüğü gibi MPİK ile MV adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik verilerden yararlanarak  $\ln K-1/T$  grafiği elde edilmiştir. Şekil 6.27'de termodinamik analiz sonuçları gösterilmektedir.

Tablo 6.9. MV Adsorpsiyonu Termodinamik parametreler (MV derişimi:100 mg/L, sıcaklık:298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL)

K(Sıcaklık)	1/T	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K(q_e/C_e)$ (L/g)	$\ln K$
298	0,0034	3,48	96,52	27,74	3,32
308	0,0033	7,69	92,31	12,00	2,49
318	0,0032	13,97	86,01	6,16	1,82





Şekil 6.27. MV Adsorpsiyonu Termodinamik Analizi  $\ln K$ - $1/T$  grafiği (MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g, pH:6).

Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -AK sorbentleri üzerine MV adsorpsiyonunu termodinamik olarak tanımlamak için uygulanmıştır. Serbest enerjinin entalpi ve entropi cinsinden ifadesi denklem 6.5'de verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.5)$$

Burada;

$\Delta G^\circ$  : Serbest enerjideki değişimi kJ/mol

$\Delta H^\circ$  : Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^\circ$  : Entropi değişimi, J/K.mol

T : Mutlak sıcaklık (K)

Gibbs serbest enerjisi termodinamik denge sabiti K ile bağlantılıdır. Denklem 6.6 kullanılarak denge sabiti K hesaplanır.

$$K = q_e / C_e \quad (6.6)$$

K: Adsorpsiyon denge sabiti

$q_e$ : Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K, aşağıdaki denklem 6.7’de yerine yerleştirildiğinde adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6.7)$$

K: Adsorpsiyon sisteminde elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol.K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

MV adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 6.10’da verilmektedir.

Tablo 6.10. MV’nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Numune	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/mol.K)
	298	-8,23		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -AK	308	-6,35	-59,43	-0,172
	318	-4,81		

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK için sonuçlara bakıldığında Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir.  $\Delta G^\circ$ ’nin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun spontane olduğunu ortaya koymaktadır (Liu ve ark., 2012). Ayrıca Gibbs serbest enerjisinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol aralığında bulunması adsorpsiyonun fiziksel, -80 kJ/mol ve -400 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir (Uğurlu, 2009). Hesaplanan  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Standart entropi değerleri ( $\Delta S^\circ$ ) tüm sıcaklıklarda negatif değerde bulunmuştur.  $\Delta S^\circ$  değerinin negatif

olarak bulunması adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olmadığını ifade etmektedir.

### 6.7. Kinetik Çalışma Sonuçlarının Analizi

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla psödo 1. mertebeden ve psödo 2. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kaplı MPİK adsorpsiyon kinetiği, Psödo 1. dereceden (Lagergren, 1898), Psödo 2. dereceden (Chien ve Clayton, 1980) ve partikül içi difüzyon modellerini (Weber ve ark., 1963) kullanarak analiz edildi.

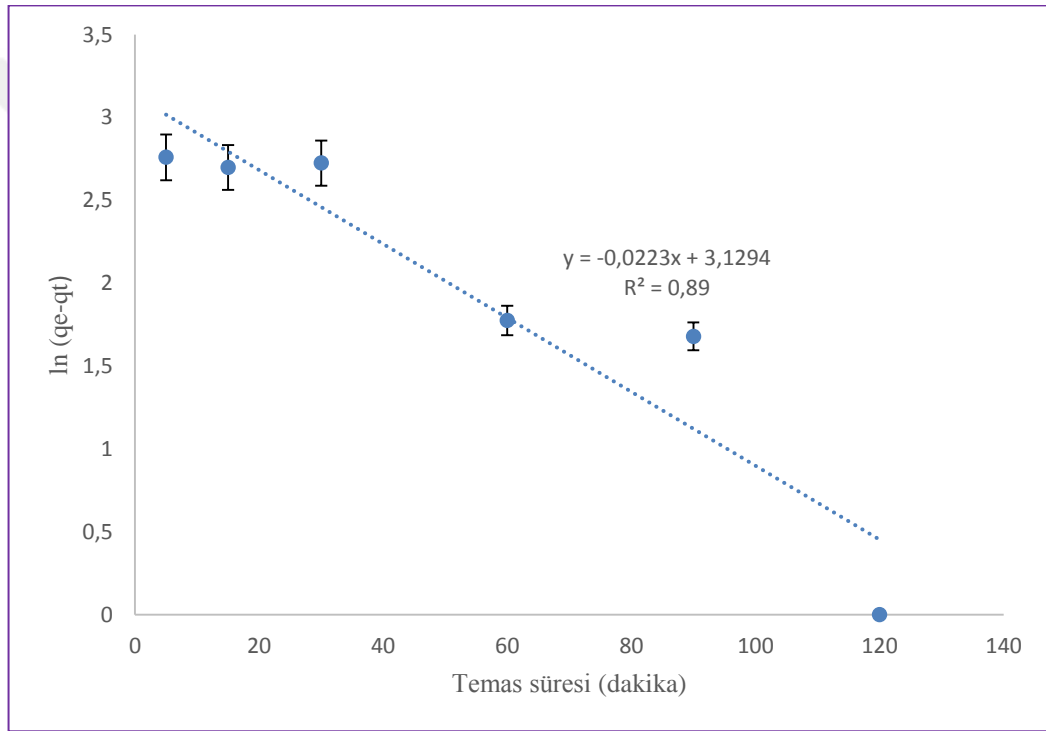
MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorbenti adsorpsiyonun kinetik mekanizması Psödo 1. ve Psödo 2. dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenir. MV derişimi (50-100-150 mg/L) ile MPİK-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK adsorpsiyonunda 1. mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri  $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı (>0,80) büyük olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun olduğu ifade edilmektedir.

Psödo 2. dereceden  $t/q_t$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Grafikten yararlanılarak elde edilen doğrunun katsayısı (>95) büyük olması dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun olduğu ifade edilmektedir.

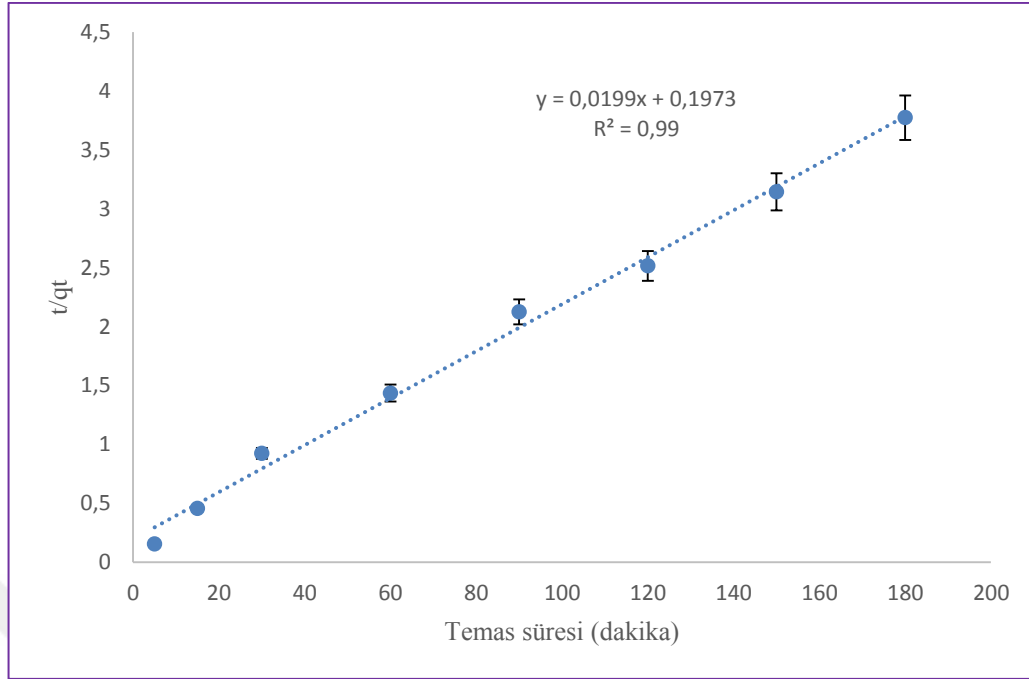
50 mg/L'de MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve Psödo 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.11. 50 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem

Zaman(dk)	Co	Abs	Ct	q <sub>e</sub>	ln(qe-qt)	t/q <sub>t</sub>
5	100	1,89	18,12	31,87	2,76	0,15
15	100	1,79	17,18	32,82	2,69	0,45
30	100	1,84	17,58	32,41	2,72	0,92
60	100	1,72	8,21	41,78	1,77	1,43
90	100	1,60	7,67	42,32	1,67	2,12
120	100	0,48	2,31	47,68		2,51



Şekil 6.28. 50 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1.dereceden kinetiği ( Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).

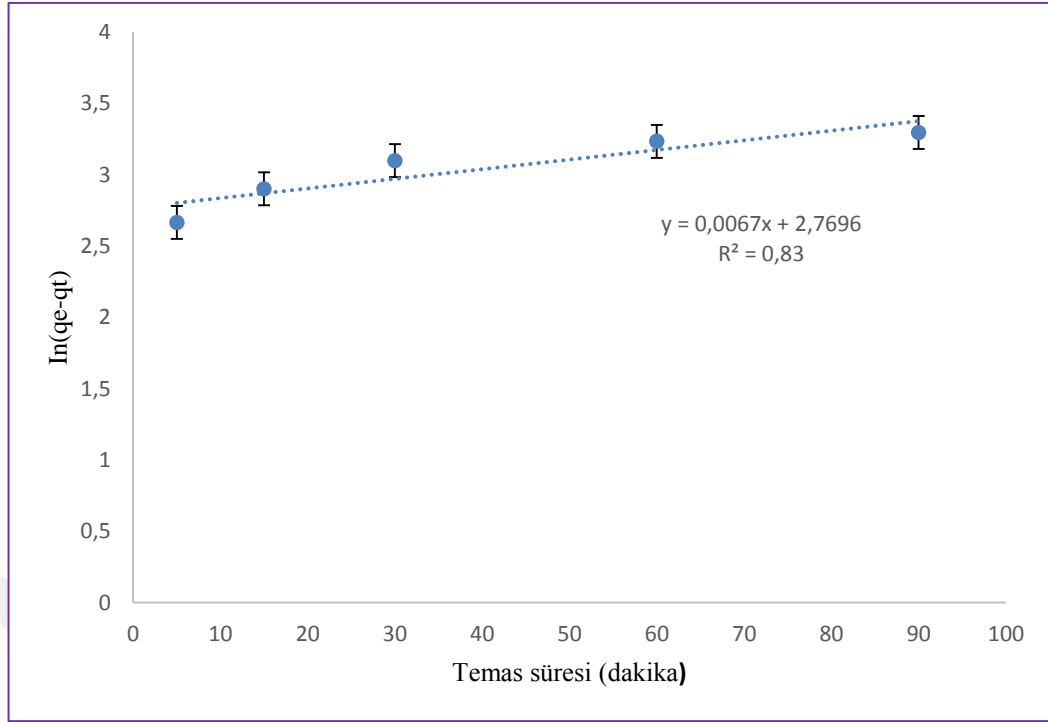


Şekil 6.29. 50 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).

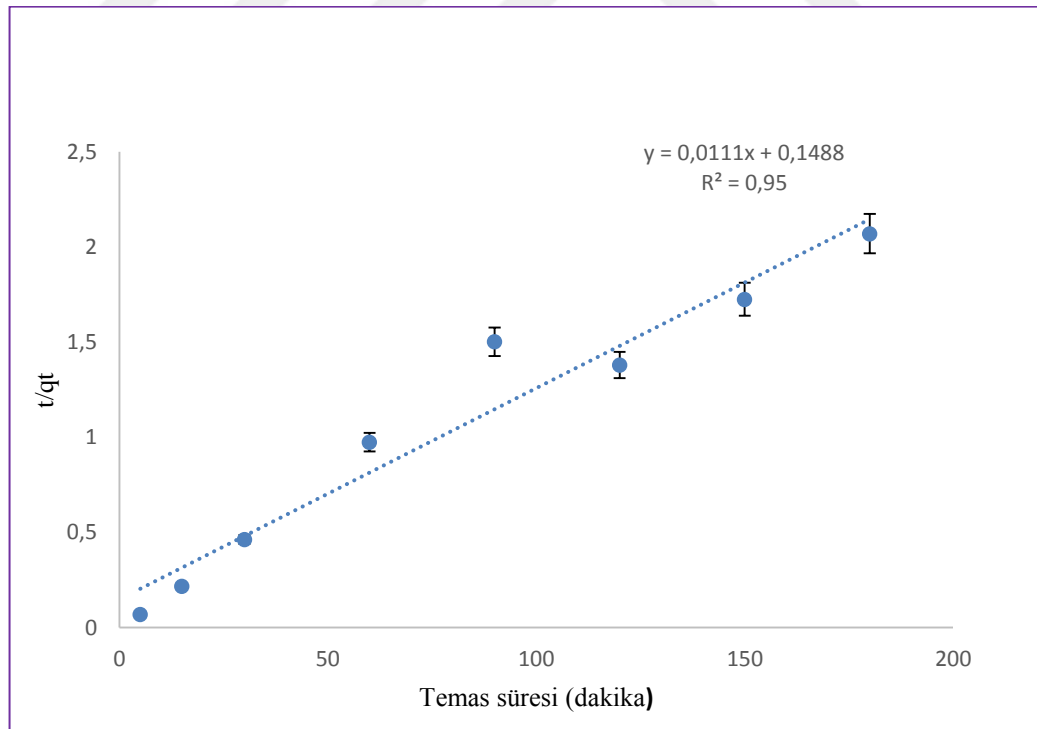
100 mg/L'de MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve Psödo 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.12'de verilmiştir.

Tablo 6.12. 100 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Zaman(dk)	Co	Abs	Ct	qe	ln(qe-qt)	t/qt
5	100	1,14	27,41	72,58	2,66	0,06
15	100	1,30	31,23	68,76	2,90	0,21
30	100	1,47	35,22	64,78	3,09	0,46
60	100	1,61	38,44	61,55	3,23	0,97
90	100	1,67	40,06	59,93	3,29	1,50
120	100	0,54	13,03	86,96		1,37



Şekil 6.30. 100 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. dereceden kinetiği (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).

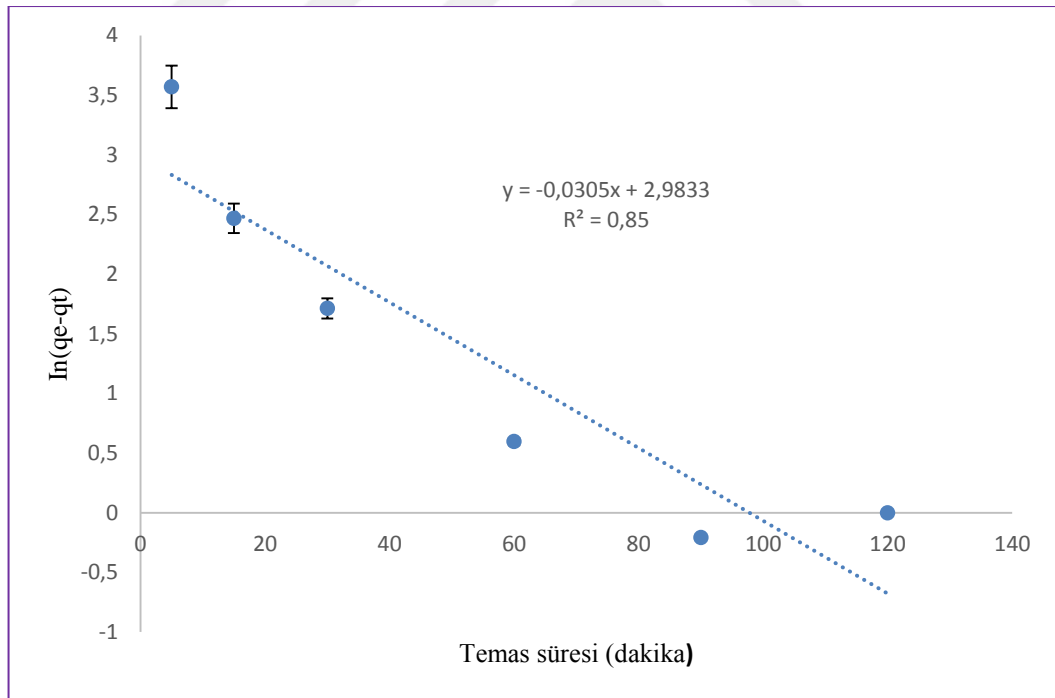


Şekil 6.31. 100 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).

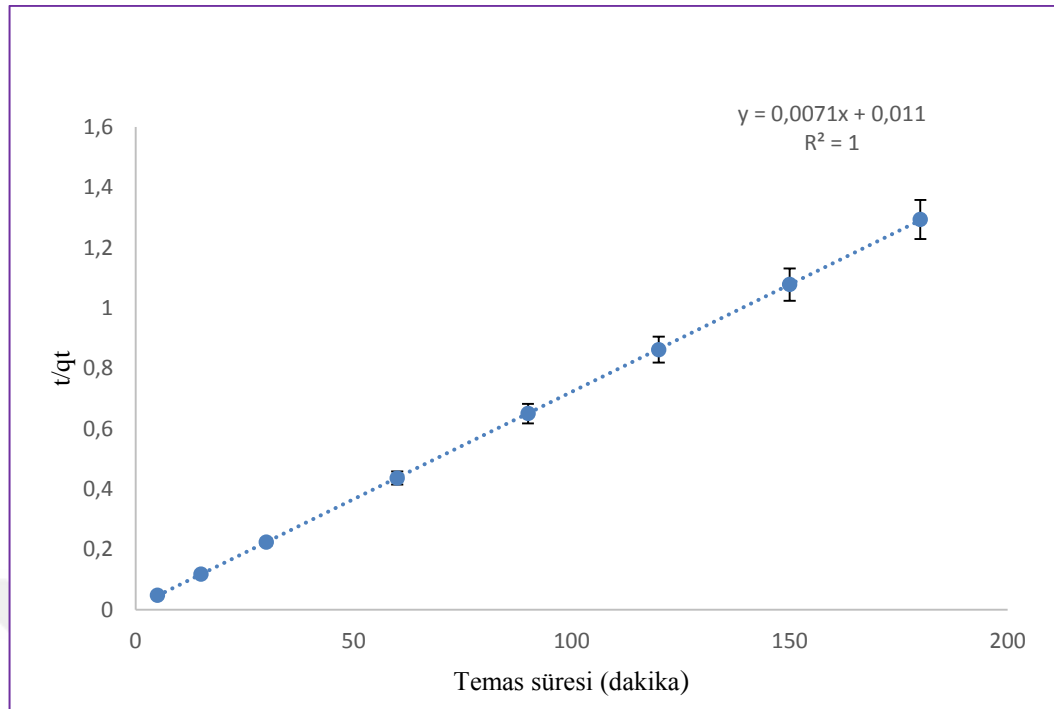
150 mg/L'de MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve Psödo 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.13'de verilmiştir

Tablo 6.13. 150 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. ve 2. dereceden kinetiği denklem verileri

Zaman(dk)	Co	Abs	Ct	qe	ln(qe-qt)	t/qt
5	100	0,97	46,32	103,67	3,56	0,04
15	100	0,94	22,63	127,36	2,46	0,11
30	100	0,68	16,38	133,62	1,71	0,22
60	100	0,53	12,65	137,34	0,59	0,43
90	100	0,48	11,65	138,34	-0,21	0,65
120	100	0,45	10,84	139,15		0,86



Şekil 6.32. 150 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 1. dereceden kinetiği (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).



Şekil 6.33. 150 mg/L MV'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK ile adsorpsiyonunun Psödo 2. dereceden kinetiği (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 6).

Çalışmalar sonunda elde edilen  $q_e$  değerleri, korelasyon katsayıları ve hız sabitleri Tablo 6.14.'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini aydınlatabilmek için kinetik veriler Psödo 1. ve 2. derece kinetik modeline uygulanmıştır. 1. derece denklemdeki  $R^2$  değeri 1'den oldukça düşük olmakla birlikte, 2. dereceden denklemin  $R^2$  değerinin 0,90'dan büyük olması, 1'e yakın olması ve adsorban başına uzaklaştırılan MV miktarının fazla olduğunu göstermektedir. 1. dereceden denkleme göre 2. dereceden denklemin fazla olması adsorpsiyon kinetiğini aydınlatabilmek için kinetik verilerin 2. derece kinetik modele daha uygun olduğunu göstermektedir (Köylü ve ark., 2015).

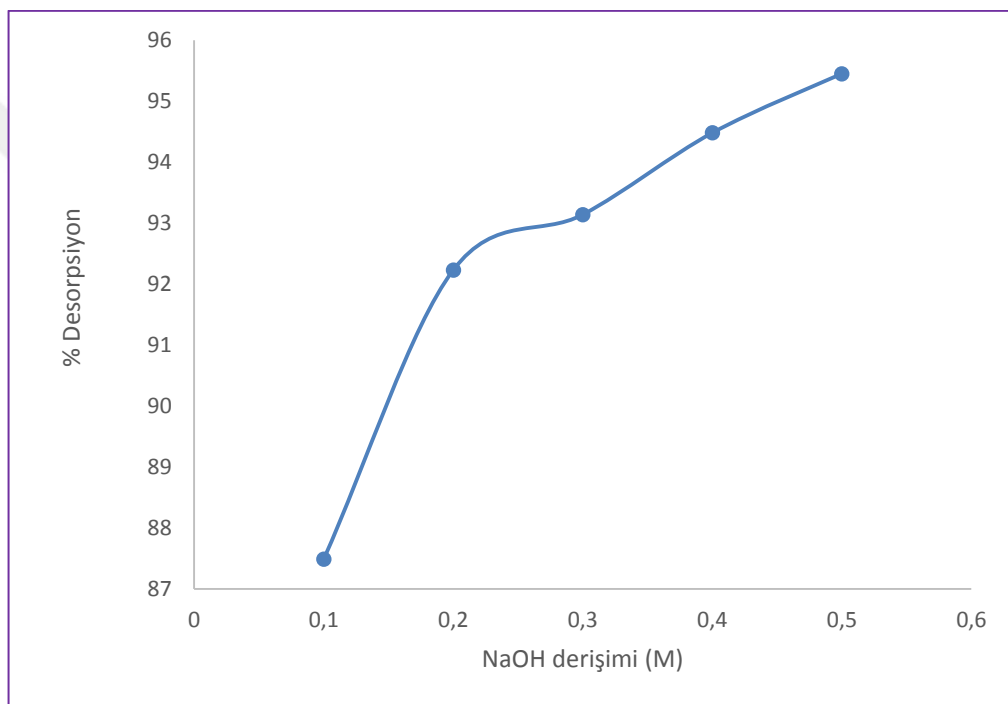
Tablo 6.14. MV adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. dereceden denklemlerin sabitleri

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	Psödo 1. derece				Psödo 2. derece		
	$q_{e \text{ exp}}$	$k_1 \times 10$ (dak <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2 \times 10^3$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
100	48,02	0,015	15,95	0,83	0,07	90,90	0,94
150	139,15	0,07	19,75	0,85	0,65	140,85	1,00



## 6.8. Desorpsiyon

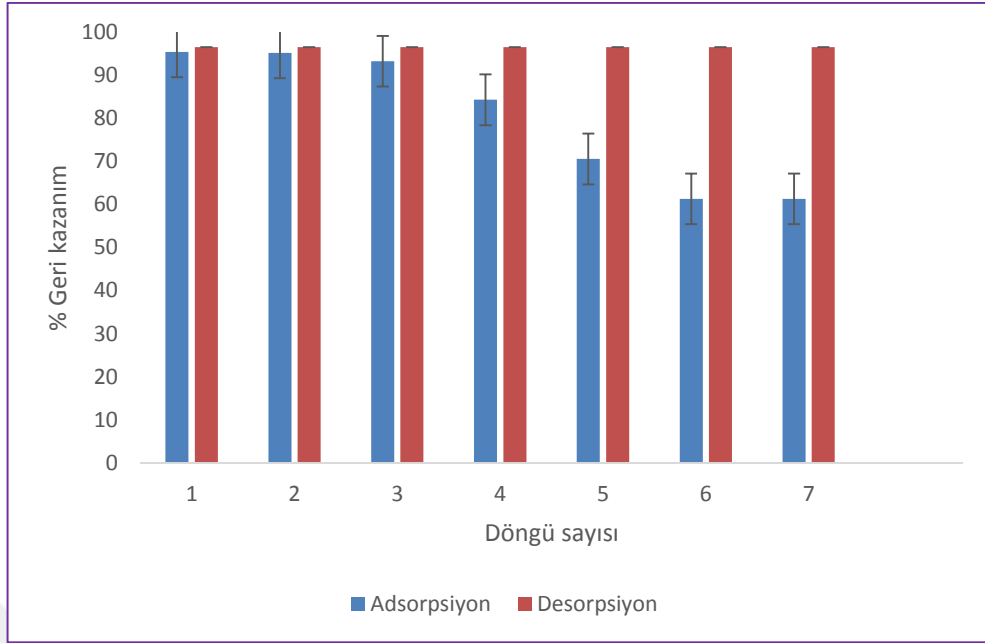
$Fe_3O_4$ -AK üzerine tutunmuş MV boyarmaddesini geri kazanmak için 0,1-0,5 M NaOH çözeltileriyle işlemler gerçekleştirilmiştir.  $Fe_3O_4$ -AK üzerine MV adsorpsiyon işleminden sonra döngüsel olarak desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Absorbanın tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması gerekir. Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi çalkalamalı sistemde 7 kez ard arda tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.34. MPİK %Desorpsiyon grafiği.

0,1-0,5 M NaOH çözeltisi ile 7 kez tekrarlanan desorpsiyon işleminde elde edilen veriler şekil 6.34'de gösterilmektedir. Derişimi arttırılan NaOH çözeltileriyle doğru orantılı olarak % desorpsiyon sonuçlarının da arttığı grafikte gösterilmektedir.

Elde edilen verilere dayanarak MPİK'nun tekrar kullanım için uygun olan bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. En iyi desorpsiyon verimi döngüsel olarak tekrarlandığında 0,5 M NaOH olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.35. MPIK %Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği.

Şekil 6.35’de adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait veriler grafikte gösterilmiştir. Manyetik özellik kazandırılmış AK sorbenti üzerine adsorbe edilen MV miktarının 1-7 döngü arasında gerçekleştirilen desorpsiyon işlemi sırasında yaklaşık % 40’lık bir azalmaya neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde % 60’lık geri kazanım gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar tekrar kullanılabilirlik açısından  $Fe_3O_4$ -AK sorbentinin uygulanabilirliğini göstermektedir.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Kullanılan aktif karbon bu çalışmada meşe palamudu iç kabuklarının  $H_3PO_4$  aktivasyonu ile elde edilmiştir.  $Fe_3O_4$ -AK manyetik nanopartiküller kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Manyetik özellik kazandırılması boyarmadde gideriminin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaşmasını sağlamıştır. Buna göre MV'nin optimum seviyede adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon düzeyinin maksimum olduğu pH=6, temas süresi=180 dk, adsorbent miktarı= 0,1 g ve sıcaklık için en uygun değer 298 K olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin her iki izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışmada yararlandığımız Langmuir ve Freundlich izotermelerinde  $R^2$  değerini 0,80 ve üzeri büyük değerlerde adsorpsiyonda kompleksleşmenin daha etkili olduğu görülmüştür.  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olarak bulunması sorbent için adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^\circ$  değerinin negatif olarak bulunması adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olmadığını ifade etmektedir. Psödo 1. ve Psödo 2. derece denklemlere uygulandığında  $R^2$  değerlerine göre incelenmiş ve 2. Dereceden denkleme uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada,  $Fe_3O_4$ -AK üzerine MV'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m=156,25$  mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında çalkalayıcı kullanılarak 7 kez tekrar yapılmıştır. 7. Döngüye ulaşıldığında adsorpsiyon veriminde %40'a varan bir azalma görülsede  $Fe_3O_4$ -AK nano partiküllerinin MV giderimi etkisinin halen devam ettiği görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde meşe palamudu iç kabukları kullanım açısından, maliyetinin düşük ve kolay ulaşılabilir olmasından dolayı uygun bir adsorbenttir.

## KAYNAKLAR

- [1] A. Jumasiah, T. G. Chuah, J. Gimbon, T.-S.-Y. Choong, I. Azni, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination* 186 (2005) 57–64.
- [2] Acı, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M.ve Kucukislamoglu, M., Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17(8), 997-1001,2008.
- [3] Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. Hazard. Mater.* 198,282–290.
- [4] Akyıldız, H. 2007. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Akaya, G. 2012. Sulu çözeltilerden bazı boyar madde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- [6] Akikol, İ. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
- [7] Altıntığ, E., Acar, I., Altundag, H., Ozyıldırım, O., 2015. Production of activated carbon from rice husk to support Zn<sup>+2</sup> ions. *Fresenius Environ. Bull.* 24 (4), 1499– 1506.
- [8] Altıntığ E., Altundag H., Tuzen M., Sar A., 2017 Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chem. Eng. Res. Des.* 122(2017)151–163.
- [9] Alvim Feraz, M. C. M., Cabral Monteiro, J. L., 2000, Impregnated Activated Carbons Produce With Almond Shells-Influence Of Impregnation Methodology, *Fuel*, 79, 645-650.

- [10] Annadurai, G., Juang, S. R., Lee, D. J., 2002. Use of cellulose- based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* B92, 263-274.
- [11] Aroguz, A. Z., Gulen, J., Evers, R. H., 2008, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment, *Bioresource Technology*, 99, 1503-1508.
- [12] Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I. and Bahnemann D.W., 2000, Advanced chemical oxidation of Reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton UV-A and TiO<sub>2</sub> UV-A processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207-218.
- [13] Aşkın, B. A., 1994, Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Attia, A. A., Girgis, B. S., Fathy, N. A., 2008. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. Volume 76, Issue 1, 2008, Pages 282-289.
- [15] Atkins, P. W., 1998, *Physical Chemistry*, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
- [16] Bandosz, T. J., 2006, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier Ltd., 571 p.
- [17] Banerjee, S. Uma., Sharma, Y. C., Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19: 1099-1105, 2013.
- [18] Bektaş, T.E., 2000, Boyar madde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 114 s.
- [19] Benaddi, H., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzard, L. N., Legras, D. And Beguin, F., 2000, Surface Functionality And Porosity Of Activated Carbons Obtained From Chemical Activation Of Wood, *Carbon*, 38, 669-674.
- [20] Beton, İ. (2011). Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonda CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Bonetto L. R., Ferrarini, F., Marco, D. C., Crespo, J. S. 2015. Removal of methylene violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, Elsevier, 6:11-20.

- [22] Bozkan, H. 2012. Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Selçuk üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek lisans Tezi.
- [23] Bulut, Y., Aydın, H., “A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells”, *Desalination*, (2006) 194, 259.
- [24] Burak, B. 2008. Teknesyum elementinin aktif karbon yardımıyla adsorpsiyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s.
- [25] Cazetta, A. L., Vargas, M. M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., Silva, T. S., Moraes, J. C. G., Almeida, V. C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.*, 174, 117-125.
- [26] Cebeci, M. S., Güler, Ü. A. 2012. Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu; denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 13(41):13-28.
- [27] Cengiz, S., Cavas, L., 2010. A Promising Evaluation Method for Dead Leaves of *Posidonia oceanica* (L.) in the Adsorption of Methyl Violet. *Mar Biotechnol*(2010) 12:728.
- [28] Çelekli A., Yavuzatmaca M., Bozkurt H. 2009. Reaktif sarı 81 boyasının sulu ortamdan *Spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellenmesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*. 2(2):59-69.
- [29] Cooney, O. D., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*”, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- [30] Crittenden, B., Thomas, W.J. 1998. *Adsorption Technology & Design*, 1. Baskı, Butterworth-Heineman yayinevi, Oxford.
- [31] Çiçek, H., 2005, *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 114 s.
- [32] Davarpanah, J., Kiasat, A. R., Nanomagnetic double-charged diazoniabicyclo [2.2.2] octane dichloride silica as a novel nanomagnetic phase-transfer catalyst for the aqueous synthesis of benzyl acetates and thiocyanates. *Catal. Commun.*, 42: 98-103, 2013.
- [33] Demir A., Kanat G. ve Debik E., 2000, *Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar*, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, 175 s.

- [34] Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J., Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Chemical Engineering Journal* (163), 373–381,2010.
- [35] Dertli, H. 2004. Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] Diaz, T.J., Nevskaa, D.M., Jerez, A., 2013. Study of chemicalactivation process of lignocellulosic material with KOH by XPSand XRD. *Microporous Mesoporous Mater.* 60, 173–181.
- [37] Doğar, Ç. "Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [38] Eckenfelder, W. W., *Industrial water pollution control*, Mc-Graw Hill, USA, 100-118, 1977.
- [39] Doğar, Ç. "Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [40] Durmaz F., 2008, Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.
- [41] El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A., 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new AC developed from orange peel. *J. Hazard. Mater.* 161, 102–110.
- [42] Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben N., Feki, M., Jamoussi F. ve Montiel, A., 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 412–420
- [43] Erdem, B., 2004, Na–Bentonit ve Organo–bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 74 s.
- [44] Erkut, E., 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [45] Fakı, A. Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [46] Faruk, Ö. 2017. Aktif karbona sol jel yöntemi ile bağlanan gümüşün etkisi ve metilen mavisi adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- [47] G. Issabayeva, M. K. Aroua, N. M. N. Sulaiman, Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2350–2355.
- [48] Gireesh, K. M. P. 1996. Chemical treatment of waster for agricultural and industrial usage. The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Department of Chemistry, Faculty of Science, Doctoral Thesis.
- [49] Gurnham, C. F., *Industrial waste water control*, Academic Press, USA, 168-199, 221-285, 339-357, 1965.
- [50] Guo, J., Lua, A. C., 1998. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 46, 113–125.
- [51] Guo, Y. P., Zhao, J. Z., Zhang, H., Yang, S. F., Wang, Z. C., The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons. *Dyes Pigments.* 51: 25-40, 2005.
- [52] Guo, Y., Rockstraw, D. A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and craft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon*, 44, 1464-1475, 2006.
- [53] Gürses A., Açıkıldız M., Güneş K., M. S. 2016. *Dyes and Pigments. İçinde: Their Structure and Properties.* Springer, Berlin, 13-29.
- [54] Gündoğdu, A. 2010. *Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.* Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [55] Hameed, B. H., El-khaiary, M. I. 2008. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *J. Hazard. Mater.*, 155(3): 601-609.
- [56] Hameed, B. H. ve El-Khaiary, M. I. (2008). "Batch Removal of Malachite Green From Aqueous Solutions by Adsorption on Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies", *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 237-244.
- [57] Hayashi, Y., Mitra, S., 2000. Neuro-fuzzy rule generation: survey in soft computing framework. *IEEE Transactions on Neural Networks.* Volume: 11 , Issue: 3 , May 2000.
- [58] Hendawy, A. N., 2003, Influence Of HNO<sub>3</sub> Oxidation On The Structure And Adsorptive Properties Of Corncob-Based Activated Carbon, *Carbon*, 41, 713-722.
- [59] Hsu, L. Y., Teng, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbon from bituminous coal. *Fuel Process. Technol.* (64), 155-166, 2000.



- [60] Kapdan, K. I., Kargı, F. 2000. Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. Turk J. Engin Environ. Sci.24:161-169.
- [61] Karakuş, S., Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [62] Karge, H. G., Weitkamp, J. 2008. Adsorption and Diffusion, 7. Edition. Springer, 3-18.
- [63] Kayacan, S. 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi.
- [64] K. Santhy, P. Selvapathy, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, Bioresour. Technol. 97 (2006) 1329–1336.
- [65] K. Wilson, H. Yang, C. W. Seo, W.-E. Marshall, Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, Bioresour. Technol. 97 (2006) 2266–2270.
- [66] Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing DirectYellow 12 by orange peel carbon. Desalination 238, 210–231.
- [67] Kılıç, M., 2009, Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s.
- [68] Klass, D. L., 1998, Biomass For Renewable Energy, Fuels And Chemicals, Academic Pres, California- USA.
- [69] Kocaer, F. O., Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- [70] Koçer, O. 2013. Zeytin posası üzerine malahit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi.
- [71] Köylü, E., Gönen, F., Önalın, F. 2015. Asidik boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderilmesi. AÜ Bilim ve Teknoloji Dergisi Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 16(2):145-153.
- [72] Kubota, M., Hata, A., Matsuda, H., Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating, Carbon (47), 2805–2811, 2009.

- [73] Kumar, P. E., Santhi, M. 2015. Adsorption of Rhodamine B from an Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 4(2): 497-510.
- [74] Lagergren, S., 1898. Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlingar.* 24, 1.
- [75] Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- [76] Laine, J., Calafat, A. and Labady, M., 1989. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid. *Carbon*, 27(2): 191-195.
- [77] Liu, W. T., Nanoparticles and their biological and environmental applications. *J. Biosci. Bioeng.*, 102(1): 1-7, 2006.
- [78] Liu, T. Y., Zhao, L., Wang, Z. L., Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Water Sci. Technol.*, 64: 1044-1051, 2012.
- [79] Li, P., Su, Y., Wang, Y., Liu, B. and Sun, L., 2010, Bioadsorption of methyl Violet from aqueous solution onto Pu'erh tea powder, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 43–48.
- [80] Lua, A. C., Yang, T., 2005, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 290, 505-513.
- [81] Mahini, R., Esmaeili, H., Foroutan, R., 2017 Metil menekşenin sulu çözümlerden kahverengi algler *Padina sanctae-crucis* kullanılarak adsorpsiyonu. *Türkiye Biyokimya Dergisi Cilt 43, Sayı 6, 2017-0333.*
- [82] Masel, A. I. 1996. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley, New York.
- [83] Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D. M. 2006 Preparation and characteristics of activated carbon from olive Stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23: 23–28.
- [84] M. Ahmedna, W.-E. Marshall, R.-M. Rao, Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Bioresour. Technol.* 71 (2000) 113–123.
- [85] M. Ahmedna, W. E. Marshall, A. A. Husseiny, R. M. Rao, I. Goktepe, The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals, *Water Res.* 38 (2004) 1062–1068.

- [86] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521.
- [87] M. Korkmaz, C. Ozmetin, B. A. Fil, E. Ozmetin, Y. Yasar, 2013. Methyl violet dye adsorption onto clinoptilolite (natural zeolite): Isotherm and kinetic study. *Fresenius Environ. Bull.* 22, 1524-1533.
- [88] M. M. Johns, W. E. Marshall, C. A. Toles, Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71 (1998) 131–140.
- [89] M. ROSSBERG, Klorlu hidrokarbonlar, İçindekiler: Vllmann'ın Endüstriyel Kimya ansiklopedisi: Kimyanın tanıtımı, willey VCH, Weinheim dol. 10.1002 / 14.356.007. Kristal. (2006).
- [90] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 307–313.
- [91] Manu, B., Chaudhari S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- [92] Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour Techno.*, 97(3): 512-521, 2006.
- [93] Mutlu, S., Halosit/poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [94] Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R. M., 2002. AC/iron oxide magnetic composites for theadsorption of contaminants in water. *Carbon* 40 (12),2177–2183.
- [95] Omri, A., Benzina, M., Ammar, N., 2013. Preparation, modificationand industrial application of activated carbon from almondshell. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 2092–2099.
- [96] Orbak, İ. 2009. Aktif Karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü Doktora Tezi.
- [97] Othmer, K., 1971, *Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Dekker Inc., 2.
- [98] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S., 2007, Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *Journal Of Hazardous Materials*, 140 , 173–179.

- [99] Özdemir, Y., Doğan, M., Alkan, M., 2006. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96:419-427.
- [100] Paraskeva, P., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., Production of activated carbon from agricultural by-products, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83,581-592,2008.
- [101] Park, S.J., Jung, W.Y., 2002, Preparation Of Activated Carbons Derived From KOH Impregnated Resin, *Carbon*, 40, 2021-2022.
- [102] Patrick, J. W. 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold(eds), Halsted Pres, London.
- [103] Prauchner, M. J., Rodriguez-Reinoso, F., Chemical versus physical activation of coconut shell:A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*,152, 163-171,2012.
- [104] Ranjith, R., Rajam, P. S. 2017. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mesoporous TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> Nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Technology*,3(3):273-280.
- [105] R. Ayyappan, A. Carmalin Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochem.* 40 (2005) 1293–1299.
- [106] Salman, J. M., Njoku, V. O., Hameed, B. H. 2011. Bentazon and carbofuran Adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium. *Chem. Eng. J.*, 173(2):361-368.
- [107] Samsunlu, Y., 2007, Fizikokimya ve problem Çözümleri, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- [108] Savcı, S. 2005. Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [109] Savcı, S. 2012. Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- [110] Saleh, T. A., Naeemullah, Tuzen, M., Sarı, A., 2017. Polyethylenimine modified activated carbon as novelmagnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueoussolution. *Chem. Eng. Res. Des.* 117, 218–227.
- [111] Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. ve Meikap, B.C., 2008. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by

activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 221–228.

- [112] Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-653.
- [113] Sarıkaya, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, 633-650, Ankara.
- [114] Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Artılabilirliklerinin İncelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2, Sayı: 3, 23-34.
- [115] Stavropoulos, G. G., Precursor materials suitability for super activated carbons production. *Fuel Processing Technology* 86, 1165– 1173, 2005.
- [116] Şen, N. 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [117] Thieman, W. J. and Palladino, M. A., 2004, *Introduction to Biotechnology*, Pearson, 304 p.
- [118] Tantekin, T., 2006, Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Ü. Fen Bil. Ens., 85 s.
- [119] Tanyıldızı, M. Ş., 1999, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu Ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 91 s.
- [120] Tatlı, İ. A., Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 12-15, 34-45, 2003.
- [121] T.-Y. Kim, I. H. Baek, Y. D. Jeoung, S. C. Park, Manufacturing activated carbon using various agricultural wastes, *J. Ind. Eng. Chem.* 9 (2003) 254–260.
- [122] Tekir, O. 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [123] Uğurlu, M., Kula, I., Haraoğlu, M. H., Arslan, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using activated-carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Environmental Progress & Chemical Energy*, Vol. 28, No. 4, 547-557, 2009.
- [124] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1986, Gerhartz, W., A5, VCH.

- [125] V. Gomez-Serrano, E.-M. Cuerda-Correa, M.-C. Fernandez-Gonzalez, M. F. Alexandre-Franco, A. Macias-Garcia, *Smart Mater. Struct.* 14 (2005) 363–368.
- [126] Venkataraman, K., 1952, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York, 1007 p.
- [127] Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z. *Textile dyeing wastewater treatment, İçinde: Advances in Treating Textile Effluent. InTech*, 92-116,2011.
- [128] Wawrzekiewicz, M. ve Hubicki, Z. 2009. "Kinetic Studies of Dyes Sorption From Aqueous Solutions onto the Strongly Basic Anion-Exchanger Lewatit Monoplus M-600", *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3): 509-515.
- [129] Xu, J. C., Rong, X. S., Chi, T.Y., Wang, M., Wang, Y. Y., Yang, D. Y., Qiu, F. X., 2013. Preparation, characterization of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate and the application in metal iron surface protection. *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (5), 3142e3152.
- [130] Xu J., Ji W., Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route. *J Mater Sci* 1999;18:115–17.
- [131] Xu J., Chen L., Qu H., Jiao Y., Xie J., Xing G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with  $H_3PO_4$  . *Appl Surf Sci* 2014;320:674–80.
- [132] Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe, N. Çetinkaya, E., Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by  $H_3PO_4$ , *Fuel Processing Technology*, 91 (1), 2010.
- [133] Zhang, F., Lan, J., Yang, Y., Wei, T., Tan, R., Song, W. J., Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles., *J. Nanopart. Res.*, 15: 1-10, 2013.
- [134] Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., Wang, Y., Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ $Fe_3O_4$ /activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 173: 494-502, 2011.
- [135] Zollinger, H., 1987, *Color Chemistry–Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments*, VCH, 92–100.
- [136] Zollinger, H. 2003. *Color Chemistry*. Wiley-vch,1-38.

## ÖZGEÇMİŞ

İlknur YAKAN, 18.01.1992 tarihinde Giresun'da doğdu. İlköğretim ve Liseyi İstanbul'da tamamladı. 2010 yılında Samsun On Dokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yüksek Lisans öğrenimi devam etmektedir.