

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜZENLİ YAPIDA MEZOGÖZENEKLİ KARBONLARIN ÜRETİLMESİ VE
KULLANIM ALANININ İNCELENMESİ**

SÜHEYL ERTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜZENLİ YAPIDA MEZOGÖZENEKLİ KARBONLARIN ÜRETİLMESİ VE
KULLANIM ALANININ İNCELENMESİ**

Süheyl ERTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 25 Nisan 2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Arş. Gör. Dr. Müge SARI YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi çalışmama yönelmemi sağlayan ve hazırlanması sırasında büyük anlayış, yardım ve destek gösteren, üniversiteye ilk başladığım seneden itibaren iyi kötü her zaman yanımda olan, engin bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde benimle her an değerli bilgilerini paylaşan, çalışmama önemli ölçüde katkı sağlayan, sabır ve hoşgörüsüyle beni destekleyen çok kıymetli hocam Arş. Gör. Dr. Müge SARI YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarımda yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Melike TOLU ve Ece KORKUT'a teşekkür ederim.

Ayrıca, beni bugünlere getiren, her türlü zorluklara rağmen benden sevgilerini ve maddi manevi desteklerini asla esirgemeyen annem Rengin ERTÜRK'e, babam Önder ERTÜRK'e ve bana her zaman, her türlü destekte bulunan Beril MERSİNOĞLU'na teşekkür ederim.

Nisan, 2018

Süheyl ERTÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
GÖZENEKLİ MALZEMELER	4
2.1 Mezogözenekli Malzemeler.....	5
2.1.1 M41S Mezogözenekli Malzemeleri	7
2.1.1.1 MCM-41	7
2.1.2 SBA Mezogözenekli Malzemeleri (Santa Barbara Amorfları)	7
2.1.2.1 SBA-15.....	8
2.1.3 Mezogözenekli Karbonlar.....	9
BÖLÜM 3	
ADSORPSİYON	13
3.1 Adsorpsiyonun Tarihçesi	13
3.2 Adsorpsiyonun Mekanizması.....	13
3.3 Adsorpsiyon Çeşitleri	14
3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	14
3.3.1.1 Elektrostatik Adsorpsiyon	14

3.3.1.2	Dispers Adsorpsiyon	15
3.3.2	Kimyasal Adsorpsiyon.....	15
3.3.3	İyonik Adsorpsiyon	15
3.4	Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	15
3.4.1	pH.....	15
3.4.2	Sıcaklık.....	16
3.4.3	Adsorban Özellikleri	16
3.4.4	Adsorbat Özellikleri	16
3.4.5	Polarite	16
3.4.6	Yüzey Alanı	16
3.5	Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler	17
3.6	Adsorpsiyon Kinetiği	17
3.6.1	Pseudo-Birinci Derece Kinetik Modellemesi	17
3.6.2	Pseudo-İkinci Derece Kinetik Modellemesi	18
3.6.3	Partikül İçi Difüzyon Yöntemi Modellemesi (Weber-Morris)	18
3.7	Adsorpsiyon İzotermi	19
3.7.1	Freundlich İzoterm Modeli.....	19
3.7.2	Langmuir İzoterm Modeli.....	20
3.7.3	Temkin İzoterm Modeli	21
BÖLÜM 4		
BOYAR MADDELER		22
4.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	23
4.1.1	Azo Boyalar.....	23
4.1.2	Kükürt Boya	23
4.1.3	Metal Kompleks Boyalar	23
4.1.4	İndigo Boyalar	24
4.1.5	Reaktif boyalar	24
4.2	Boyar Maddeleri Atık Sulardan Arındırma Yöntemleri	24
4.3	Tekstil Atıksuları	25
4.4	Bromokrezol Yeşili	26
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA.....		29
5.1	Kimyasal Malzemeler.....	29
5.2	Atık	30
5.3	Enstrümantal Analiz Cihazları	30
5.3.1	X-Işınları Difraktometresi (XRD)	30
5.3.2	Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı	30
5.3.3	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	31
5.4	DeneySEL Aşamada Kullanılan Ekipmanlar.....	31
5.4.1	Hidrotermal Kap	31
5.4.2	Kül Fırını.....	31
5.5	DeneySEL Yöntem.....	32

5.5.1	Atık Çamurundan SBA-15 Eldesi.....	32
5.5.1.1	Atık Çamurundan Füzyon Yöntemi ile Silisyum Çözeltisi Elde Edilmesi.....	32
5.5.1.2	Atık Çamurundan Elde Edilen Silisyum Çözeltisi ile SBA-15 Sentezlenmesi.....	33
5.5.2	Saf Silika Kaynağı'ndan (TEOS) SBA-15 Üretimi.....	33
5.5.3	Farklı Yöntemlerle CMK-3 Eldesi	33
5.5.3.1	S-A'dan CMK-3 Üretimi	33
5.5.3.2	S-T'den CMK-3 Üretimi	35
5.5.3.3	P123 Kopolimerinden CMK-3 Üretimi.....	35
5.6	Adsorpsiyon Çalışmaları	36
5.6.1	Stok ve Standart Çözelti Hazırlama	37
5.6.2	Adsorpsiyon Deney İşlemi	37
5.6.3	Adsorpsiyona pH Etkisi	37
5.6.4	Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	38
5.6.5	Adsorpsiyona Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	39
5.7	Adsorpsiyon Kinetiği	39
5.8	Adsorpsiyon İzotermi	39
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR.....		
40		
6.1	CMK-3 Eldesinde Kullanılan Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	40
6.1.1	Alkali Füzyon Yöntemi ile Elde Edilen Çözeltinin Kimyasal Analizi	40
6.1.2	S-A'nın XRD Analizi	40
6.1.3	S-T'nin XRD Analizi	41
6.2	Farklı Yöntemlerle Elde Edilen CMK-3 Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	43
6.2.1	C-S-A'nın Karakterizasyonu	43
6.2.1.1	XRD Analizi	43
6.2.1.2	Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	44
6.2.2	C-S-T'nin Karakterizasyonu.....	46
6.2.2.1	XRD Analizi	46
6.2.2.2	Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	47
6.2.3	C-P-x'in Karakterizasyonu.....	49
6.2.3.1	XRD Analizi	49
6.2.3.2	Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	50
6.3	Adsorpsiyon Deneylerinin Sonuçları.....	52
6.3.1	pH'in Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	52
6.3.2	Temas Süresinin ve Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	55
6.3.3	Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilerle Kinetik Hesaplama.....	59
6.3.4	Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre İzoterm İncelemeleri.....	71

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER.....77

KAYNAKLAR.....81

ÖZGEÇMİŞ.....88



SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
°C	Santigrat
A_T	Denge bağlanma sabiti
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığını belirten sabit
C_e	Denge durumundaki derişimi
d100	XRD (100) piki için düzlemlerarası mesafe
k1	Pseudo-birinci derece hız sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^2$)
k2	Pseudo ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti
K_F	Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsü
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti, adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir
K_T	Temkin Adsorpsiyon ısısına ilişkin sabit
ml	Mililitre
mm	milimetre
M	Molarite
nm	Nanometre
n_F	Freundlich sabiti, adsorpsiyonun şiddeti
P/P_0	Bağıl denge basıncı
q_e	Dengede adsorbe edilen madde miktarı
q_m	Tek tabaka kapasitesi veya doyumluk kapasitesi
q_t	t zamanında adsorlanan miktarı
R	Evrensel gaz sabiti
R^2	Korelasyon faktörü
S_{BET}	Spesifik yüzey alanı
Θ	Teta açısı
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Hacim
V_p	Gözenek adsorpsiyon hacimleri

KISALTMA LİSTESİ

3D	Üç Boyutlu
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMK	Mezogözenekli Karbon
DNA	Deoxyribo Nucleic Acid (Deoksiribo Nükleik Asit)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi)
ICP/OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
MCM	Mobil Composition of Matter (Maddenin Mobil Kompozisyonu)
PEO	Polietilenoksit
PPO	Polipropilenoksiti
SBA	Santa Barbara Amorphous
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TMOS	Tetrametil ortosilikat
TPOS	Tetrapropil ortosilikat
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Gözenekli malzemelerin gözenek boyutuna göre karşılaştırılması	5
Şekil 2.2 Gözenekli şablondan negatif replikaya dönüşümün şematik gösterimi.....	12
Şekil 4.1 Bromokrezol yeşilinin kimyasal yapısı	26
Şekil 4.2 Bromokrezol yeşilinin üç boyutlu yapısı	27
Şekil 4.3 Bromokrezol yeşilinin asit baz rezonans reaksiyonu	28
Şekil 4.4 Deneysel aşamada kullanılan toz bromokrezol yeşili örneği.....	28
Şekil 5.1 SBA-15 ve CMK-3 numunelerinin sentezinde kullanılan hidrotermal kap.....	31
Şekil 5.2 Atık çamurundan füzyon yöntemi ile silisyum çözeltisi elde edilmesi.....	32
Şekil 5.3 S-A'dan CMK-3 üretimi prosedürü	34
Şekil 5.4 P-123 kopolimerinden CMK-3 sentezi prosedürü	36
Şekil 5.5 pH'ı ayarlanmış çözeltiler	38
Şekil 6.1 S-A'nın XRD diyagramı a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası.....	41
Şekil 6.2 S-T'nin XRD diyagramı a)Kalsinasyon öncesi b)Kalsinasyon sonrası.....	42
Şekil 6.3 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-A numunelerinin XRD diyagramları	43
Şekil 6.4 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-A numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı	45
Şekil 6.5 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-T numunelerinin XRD diyagramları	46
Şekil 6.6 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-T numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı	48
Şekil 6.7 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-P numunelerinin XRD diyagramları	50
Şekil 6.8 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-P numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı	51
Şekil 6.9 C-S-A-6 numunesinin boyar madde adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi	53
Şekil 6.10 C-S-T-4 numunesinin boyar madde adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi.....	54
Şekil 6.11 C-P-5 numunesinin, birim adsorban üzerinde olan madde miktarının pH derecesiyle değişimine ait grafiği.....	55
Şekil 6.12 C-S-A-6 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi	56
Şekil 6.13 C-S-T-4 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi	57
Şekil 6.14 C-P-5 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi	58

Şekil 6.15 C-S-A-6 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b)Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon.....	61
Şekil 6.16 C-S-T-4 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b)Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon.....	65
Şekil 6.17 C-P-5 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b) Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon.....	69
Şekil 6.18 C-S-A-6 numunesine ait izotermler a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin	72
Şekil 6.19 C-S-T-4 numunesine ait izotermler a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin	74
Şekil 6.20 C-P-5 numunesine ait izotermler a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin	76



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Bromokrezol yeşilinin özellikleri	27
Çizelge 5.1 Kullanılan malzemelerin çeşitleri, markası ve saflığı	29
Çizelge 6.1 Alkali füzyon yöntemi ile elde edilen çözeltinin kimyasal analiz sonuçları	40
Çizelge 6.2 C-S-A-x numunelerin yapısal parametreleri	45
Çizelge 6.3 C-S-T-x numunelerin yapısal parametreleri	49
Çizelge 6.4 C-P-x numunelerin yapısal parametreleri	52
Çizelge 6.5 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-S-A-6 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler	52
Çizelge 6.6 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-S-T-4 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler	53
Çizelge 6.7 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-P-5 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler	54
Çizelge 6.8 C-S-A-6 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelinden kinetik parametreler	62
Çizelge 6.9 C-S-T-4 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelinden kinetik parametreler	66
Çizelge 6.10 C-P-5 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelinden kinetik parametreler	70
Çizelge 6.11 C-S-A-6 numunesinin bromokrezol adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri	73
Çizelge 6.12 C-S-T-4 numunesine ait Langmuir, Freundlich ve Temkin parametreleri	74
Çizelge 6.13 C-P-5 numunesine ait Langmuir, Freundlich ve Temkin parametreleri	76

DÜZENLİ YAPIDA MEZOGÖZENEKLİ KARBONLARIN ÜRETİLMESİ VE KULLANIM ALANININ İNCELENMESİ

Süheyl ERTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Eş Danışman: Arş. Gör. Dr. Müge SARI YILMAZ

Mezogözenekli karbonlar, yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimleri gibi birbirinden eşsiz olan özellikleri sayesinde adsorpsiyon, kataliz, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde tercih edilen önemli malzemelerin başında gelmektedir. Bu tez çalışmasında, SBA-15 ve P123 kopolimeri kullanılarak üç farklı CMK-3 mezogözenekli karbon malzemesi sentezlenmiştir. Mezogözenekli silika kaynağı olan SBA-15, altın madeni atığında bulunan silisyumdan ve ticari olarak satılan saf silika kaynağından sentezlenmiştir. CMK-3 üretimi aşamasında farklı karbonizasyon süreleri denenmiş ve yapılan analizler sonucu belirlenen en uygun karbonizasyon süresine sahip numuneler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon aşamasında, özellikle dokuma endüstrisindeki atık sularda bulunan bromokrezol yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH değeri parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenerek optimum parametreler belirlenmiştir.

Belirlenen parametreler ile yapılan çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, en uygun adsorpsiyon kinetiği modellenmesi incelenmiş ve Pseudo-ikinci derece kinetik modelinin tüm sentezlenen malzemeler için de daha uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen veriler adsorpsiyon izoterm modelleri üzerinde de incelenmiş ve SBA-15'den sentezlenen numunelerin hem Langmuir hem Temkin

izoterm modelleriyle uyumlu olduğu ancak P123 kopolimerinden sentezlenen numunenin verilerinin sadece Temkin izoterm modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bromokrezol Yeşili, CMK-3, Mezogözenekli Karbon, SBA-15



**SYNTHESIS OF ORDERED MESOPOROUS CARBONS AND INVESTIGATION
OF APPLICATION**

Süheyl ERTÜRK

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PiŞKİN

Co-Adviser: Res. Assist. Dr. Müge SARI YILMAZ

Mesoporous carbon is one of the most important materials preferred for adsorption, catalysis, separation and purification processes due to their unique properties such as high surface areas and pore volumes. In this thesis study, three different CMK-3 mesoporous carbon materials were synthesized using SBA-15 and P123 copolymers. Mesoporous silica source SBA-15 was synthesized from the silicon found in the gold mine waste and from commercially available pure silica source. Different carbonization times were studied at the CMK-3 production stage and the samples with the most suitable carbonization duration due to the results of the analyzes studied for adsorption experiments.

In the adsorption step, the adsorption of bromochrezol green dye, especially found in waste water in the textile industry, has been investigated. The optimum parameters were determined by examining the effect of different initial concentration, contact time and pH value on adsorption.

By using the data obtained from the studies with the determined parameters, the optimal adsorption kinetics model was investigated and it was determined that the pseudo second order kinetic model is more suitable for all synthesized materials. The data obtained from the adsorption experiments were also examined on the adsorption isotherm models and it was determined that the samples synthesized from SBA-15 were

compatible with both the Langmuir and Temkin isotherm models, but the data of the sample synthesized from the P123 copolymer were compatible only with the Temkin isotherm model.

Keywords: Adsorption, Bromocresol Green, CMK-3, Mesoporous Carbon, SBA-15



1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda sanayileşme, teknolojinin gelişmesiyle birlikte gelişmekte ve her geçen gün daha da ileri bir seviyeye gelmektedir. Bu hızlı gelişimin, insan yaşamına katkısı tartışılmazken, bunun yanında doğaya ve çevreye verdiği zarar ve yol açtığı problemler büyük bir sorun oluşturmaktadır. Kirletici maddelerin, suda, toprakta ve havada bulunması ve yüksek oranda birikmesi acil bir şekilde önlenmesi gereken büyük bir çevre sorunudur. Katı, sıvı ve gaz halde bulunabilen kirletici maddeler, toksik ve radyoaktif olabilmelerinin yanında, yüksek oranda birikmesiyle çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Nüfusun hızla artışı, doğal kaynakların her geçen gün azalması, bu sorunun önlenmesi açısından insanlık için büyük önem arz etmektedir. Ekolojik dengenin bozulması ve küresel ısınmanın her geçen gün artmasıyla, çevreyi korumaya yönelik çalışmaların arttırılarak devam etmesi, bilim insanlarının bu yöndeki çalışmalarının uygulamaya koyularak çevre sorunlarının bir nebze azalması gerekmektedir.

Çevre kirliliğinin önlenmesi ve farklı çalışmalarda kullanılmak amacıyla bilim insanları tarafından adsorpsiyon tekniği geliştirilmiştir. Temeli 1700'lü yıllardan atılan adsorpsiyon çalışmalarının, endüstriyel anlamda kullanılmasına 1900'lü yıllarda başlanmıştır. Adsorpsiyonun, çevre problemlerin ve dolayısıyla çevreyi koruma bilincinin artmasıyla birlikte hem endüstride hem bilimsel çalışmalarda her geçen gün kullanımı artmaktadır. Özellikle sıvı ve gaz uygulamalarında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon işlemi, her geçen gün yeni keşfedilen gözenekli malzemelerin ve mevcut bulunan gözenekli malzemelerin geliştirilmesiyle, kullanımı fazla önemli bir ayırma işlemidir.

Gözenekli malzemeler üç farklı çeşitten oluşmakta olup, bunların en önemlisi 2 nm ile 50 nm arasında değişen mezogözenekli malzemelerdir. Bunun sebebi hem mikrogözenek yapısına hem de makro gözenek yapısına benzer olması ve içeriğinde farklı bileşenler olabilmesi sebebiyle kullanımı açısından geniş bir yelpazeye sahiptir. Silisyum, titanyum, çinko ve demir gibi metallerin oksitlerin kombinasyonlarıyla oluşabilmektedirler. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorplayıcı olarak kullanılmasının yanında, katalizör olarak da kullanılabilen mezogözenekli malzemelerin sentezi, yüzey aktif madde şablonu kullanılarak içinin organik bileşenler ile doldurulması ve daha sonradan bu yüzey aktif madde şablonunun çıkarılmasıyla yapılmaktadır. Sentezlenme aşamasında kullanılan maddelerin çeşitlerine göre, elde edilen malzemenin yapısı, gözenek büyüklüğü değişebilmektedir.

Yapılan mezogözenekli malzeme araştırmalarının arasında en önemlilerinden birisi de karbon elementinin kullanılmasıyla elde edilen mezogözenekli karbon malzemeleridir. Aktif karbon gibi tarihçesi çok eskiye dayanan farklı gözenek büyüklüklerine sahip malzemelerin öneminin her geçen gün artmasıyla yeni mezogözenekli karbonların geliştirilmesi amacıyla farklı yöntemlerle, farklı hammaddelerle sentezlenmesi ve uygulama alanlarının incelenerek, hangi ortamlarda nasıl bir etki göstereceğine yönelik araştırmalar ve çalışmalar yapılmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans tezi kapsamında, ülkemizde bulunan Bergama altın madeni atığının geri dönüştürülmesiyle elde edilen silisyumdan SBA-15 mezogözenekli maddesi sentezlenecektir. Mevcut saf silika kaynaklarının pahalı olması ve atıkta bulunan yüksek silisyum maddesinin değerlendirilmesi açısından, altın madeni atığının geri dönüştürülerek, CMK-3 sentezlenmesinde yeni bir yol açması amaçlanmıştır. Endüstriyel atıkların geri dönüşmesiyle elde edilen hammaddelere ilginin yoğun olmasının yanında, mevcut atıktan elde edilen silisyumdan sentezlenen SBA-15 maddesi ilk kez bir mezogözenekli karbon çeşidi olan CMK-3 sentezinde kullanılacaktır. Elde edilen mezogözenekli karbonla karşılaştırma yapılabilmesi için, saf silika çözeltisinden elde edilen SBA-15 ile başka bir CMK-3 sentezi gerçekleştirilecektir. Diğer bir yöntem olarak P123 kopolimeri kullanılarak direk CMK-3 sentezi yapılacaktır.

Tez çalışmasının bir diğ er amacı ise, elde edilecek numunelerin adsorpsiyon özelliklerinin test edilerek, özellikle dokuma endüstrisinde önemli kullanımı olan ve atık sularında bulunan bromokrezol yeş ilinin giderilmesi üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılması amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda SBA-15 malzemesi saf ticari pahalı silisyum kaynaklarıyla üretilmektedir. Buna daha ucuz ve çevreye vereceği katkı açısından alternatif olması için altın madeni atık ç amurunun içinde bulunan silisyum kullanılacaktır. Ardından üretilen numunelerin kıyaslanabilmesi için, biri aynı yöntemde saf silisyum kaynağı denenerek, diğ eri ise farklı bir yöntemle CMK-3 mezogözenekli karbonu sentezlenecektir. Tüm yöntemlerde, üretim aş amasında farklı karbonizasyon süreleri denenerek, en uygun olan sürenin seç ilmesi, yapılacak olan farklı analizler sonucunda belirlenecektir. Elde edilen SBA-15 ve CMK-3 maddelerinin karakterizasyon analizi için, X-ış ını kırınım difraktometresiyle yapıları karakterize edilerek literatüre göre uygunluğu belirlenecektir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiziyle sentezlenen numunelerin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek ç apı gibi gözenek özellikleri analizi gerçekleştirilip, analizler sonucunda üç farklı çeş it CMK-3 malzemesi için de uygun karbonizasyon süresine sahip numuneler seç ilcektir.

Sentezlenen CMK-3 numunelerinin adsorpsiyon özelliklerinin uygulamada test edilebilmesi amacıyla, özellikle dokuma endüstrisinde önemli kullanımı olan ve atık sularında bulunan bromokrezol yeş ilinin giderilmesi üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılacaktır. Adsorpsiyon koş ullarının optimize edilmesi için, pH, baş langıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon için en uygun temas süresinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalış malar yapılacaktır. Belirlenen optimum koş ulların ardından, bu koş ullar altında yapılan deneysel çalış malardan elde edilen adsorpsiyon verilerinden, kinetik ve izoterm çalış maları yapılarak uygun modellerin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

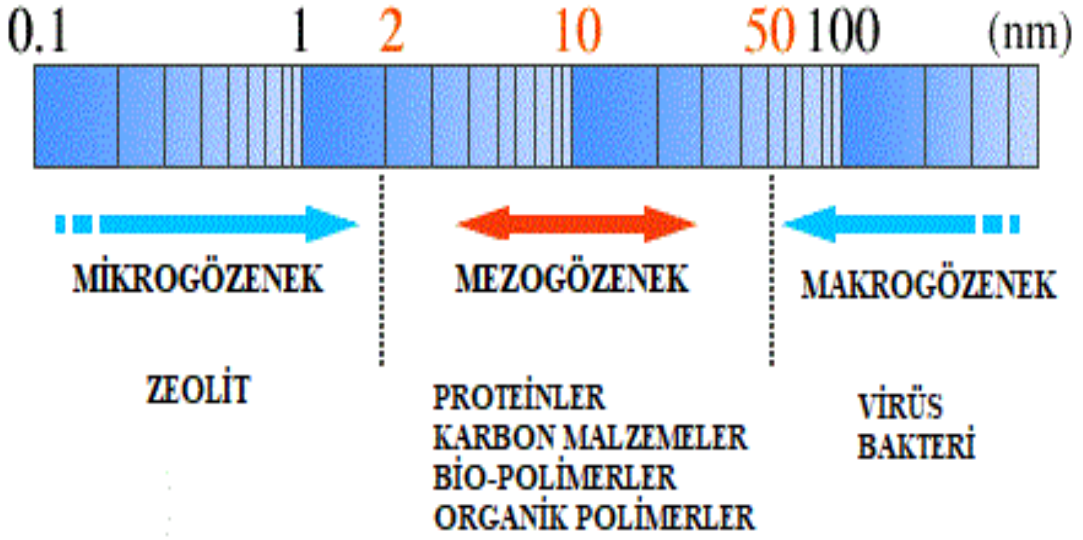
GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli malzemeler, başlıca adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olmak üzere, sahip oldukları özelliklere göre birçok uygulama alanına sahiptirler [1]. Gözenekli malzemelerin yüzey alanları, gözenekli olmayan malzemelerle kıyaslandığında daha yüksektir. Özellikle malzemelerin yüzeyinde veya faz sınırlarında, heterojen olarak katalize edilen kimyasal reaksiyonlar nedeniyle, daha yüksek bir değere sahip yüzey alanı, teorik olarak, doğrudan geliştirilmiş reaktivite ile sonuçlanmaktadır. Gerçekte, farklı türlerde sınırlamalar olabilir ve bunlar dikkate alınmalıdır. Yüzey alanının yanında, gözenekli malzemelerin başka önemli özellikleri de vardır. Kristallik veya düzensizliğin bulunması, gözenek boyutlarının dağılımı ve gözenek duvarlarının yapısı bu özellikler için bazı örneklerdendir.

İdeal bir gözenekli malzeme, uygulamanın ihtiyaçlarına bağlı olarak yapılmalıdır. Ticari açıdan tercih edilebilmesi için, gözenekli malzemenin rejenerasyon için kararlı, ucuz ve yüksek gözenek alanına sahip olması gerekmektedir. Silika esaslı malzemeler bu esnekliği gösterebilmektedir. Bu nedenle, silika esaslı gözenekli malzemeler, endüstriyel anlamda çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir [2]. Gözenekli katı malzemeler, genellikle gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek bağlantısı gibi parametrelerle karakterize edilmektedirler.

Uluslararası Temel ve Uygulamaları Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre gözenekleri 2 nm'den küçük olan malzemeler, mikro gözenekli malzemeler, 2 ile 50 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olan malzemeler, mezogözenekli malzemeler ve 50 nm'den büyük gözenek boyutuna sahip olan malzemeler ise makro gözenekli malzemeler olarak

isimlendirilmektedir. Gözenekler, küresel veya silindirik gibi farklı şekillere sahip olabildikleri gibi farklı yapılara da sahip olabilmektedirler.



Şekil 2.1 Gözenekli malzemelerin gözenek boyutuna göre karşılaştırılması

Mikrogözeneğe sahip malzemelerin bilinen en iyi çeşidi zeolitlerdir. Kristal alüminosilikat ağlara sahip olan zeolitler bu özellikleri ile yüksek adsorplama kapasitesi, geniş yüzey alanı ve moleküler elek özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Fakat, mikrogözenek yapıları nedeniyle, büyük moleküller içeren reaktanların, başka kimyasal ürünlere dönüşümünde, kütle transfer sınırlamaları ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle, daha büyük gözeneklere sahip, yüksek yüzey alanına, düzenli gözenek yapısına ve katalitik olarak birçok aktif merkeze sahip mezogözeneğe sahip malzemeler sentezlenmeye başlanmıştır.

Mezogözeneğe sahip malzemeler, mikrogözenekli malzemeler ile karşılaştırıldığında, daha düşük gözenek hacmine, yüzey alanına ve aktif yüzey merkezine sahip olmasına karşın, kütle sınırlamalarını ortadan kaldıracak kadar geniş gözenek yapılarına, farklı uzun zincire sahip organik yüzey aktif maddeler kullanılarak sağlanmaktadır [3-6].

2.1 Mezogözenekli Malzemeler

Mezogözenekli malzemeler, IUPAC tarafından, gözenekleri, 2 ile 50 nm aralığında değişen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bazı durumlarda, malzeme yapıları 50 nm'den büyük boyutlara sahip olabilmekte ancak gözenek boyutları 50'den küçük

olduğu için yine mezogözenekli malzemeler sınıfına girmektedirler. Mezogözenekli malzemeler, geniş bir yelpazede bileşimler içerebilmektedirler ancak genel olarak, SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 veya metal oksitlerin kombinasyonları gibi oksitlerden oluşmaktadırlar [7].

Mezogözenekli malzemeler, mikrogözenekli malzemelere göre geniş gözenekli yapılarıyla, kütle transferini kolaylaştırdığı, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları, birim kütle başına aktif merkez sayısının fazla olması ve difüzyon limitasyonu kısıtlamalarını yok etmeleri nedeniyle, adsorpsiyon işlemlerinde adsorplayıcı, katalizör maddesi ve katalizör destekçisi olarak birçok uygulama alanına sahiptir [8]. Bu malzemelerin sentezi, yüzey aktif şablonu kullanılarak silika duvarının oluşturulması ve sentezden sonra yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan yüzey aktif madde ve silika kaynağı, gözeneklerin ve duvarların özelliklerinde farklılıkların oluşmasına neden olmaktadır [1].

Literatürde birçok mezogözenekli malzeme tanımlanmış olmasına karşın, son yıllarda, SiO_2 esaslı olarak, M41S türevleri, SBA türevleri ve CMK türevleri ön plana çıkmaktadırlar. Bu yapıların sentezinde temel olarak dört bileşen yer almaktadır; şablon (yüzey aktif madde), silika kaynağı, mineralleştirici olarak asit veya baz ve çözücü (saf su). Farklı özellikleri bulunan hammadde kaynakları kullanılarak sentezlenen malzemelerin, gözenek boyutları ve duvar kalınlıkları farklılık göstermektedir. Yüzey aktif maddeler, şablon olarak akla gelen ilk malzemelerdir. Kullanılan yüzey aktif maddenin yapısı, sentezlenen malzemenin mezogözenek yapısını belirlemektedir [1,3].

Mezogözenekli malzeme sentezinde, yüzey aktif madde suda çözündürülerek çeşidine bağlı olarak hegzagonal veya kübik geometride misel şablonlar oluşmaktadır. Miselin üzerine silikanın eklenmesiyle, yapıya bağlı olarak silika duvarlar ve bu duvarların bir araya gelmesiyle kararlı yapılar oluşmaktadır. Son aşamada, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi ile yapıda kullanılan şablon uzaklaştırılarak, mezogözenekli malzeme elde edilmektedir [3].

2.1.1 M41S Mezogözenekli Malzemeleri

Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu tarafından 1992'de çalışılmış ve sentezlenmiş olan, M41S ailesi, mezogözenekli malzemeler MCM (Mobil Composition of Matter) olarak isimlendirilmişlerdir. M41S, mezogözenekli aralıktaki MCM materyalleri için genel terimdir.

Tüm M41S malzemeleri, iyi tanımlanmış, aynı boyutta gözeneklere sahiptirler. Bununla birlikte, gözeneklerin duvarları, alüminyum, titanyum, kobalt, bakır, demir, çinko gibi çeşitli hetero elementleri içerebilen amorf silisten oluşmaktadır [3]. Sentez koşullarını değiştirerek, malzemenin düzenini değiştirmek ve bununla birlikte M41S ailesine ait yeni yapı türleri yaratmak mümkün olmaktadır. M41S malzemelerinin çeşitli türleri kısaltmadan sonra sayı ile ayırt edilebilmektedir. En önemli üç M41S çeşidi: altıgen yapıdaki MCM-41, kübik yapıdaki MCM-48 ve lamel yapıdaki MCM-50'dir [9].

2.1.1.1 MCM-41

MCM-41 tek boyutlu yapıda kararlı ve düzenli gözenek yapısına sahip bir materyaldir. Yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı M41S ailesinin diğer çeşitlerine göre daha fazla kullanılmaktadır. Genellikle başka malzemelerle karşılaştırılmak için bir model olarak veya sorpsiyon, kataliz gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bunun nedeni, basitliği ve sentezlenme kolaylığıyla, ihmal edilebilir gözenek ağı ve gözenekleri engelleme etkisidir. Altıgen gözenek oluşturan amorf silikat çerçeveden meydana gelmektedir [3]. MCM-41 malzemeleri, $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerinde, yüksek yüzey alanına değerlerine sahiptirler ve gözenek boyutu 2-4 nm aralığında üniform bir yapıdadırlar. Gözenekler tek yönlü olmakla beraber, tekdüze dar gözenek boyut dağılımlarında bulunmakta ve mikrometre uzunluklarında petek yapısında bulunmaktadırlar [1,10,11].

2.1.2 SBA Mezogözenekli Malzemeleri (Santa Barbara Amorfları)

1998 yılında, düzenli mezogözenekli silika malzemelerin yeni bir çeşidi bulunmuştur. Bu malzeme, asit ortamında, kolaylıkla temin edilebilir, Polietilenoksit (EO_n) ve Polipropilenoksit (PO_m) blokları içeren aniyonik triblok kopolimerler ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$) kullanılarak sentezlenmiştir [12,13]. Çeşitli periyodik düzenlemeler içeren farklı

malzemeler hazırlanmış ve SBA malzemeleri (Santa Barbara Amorfları) olarak adlandırılmıştır. Literatürde üretim yöntemlerine ve dolayısıyla yapılarına bağlı olarak birçok çeşit SBA malzemesi mevcuttur. Örneğin; SBA-1 ve SBA-11 kübik şeklindedir. SBA-12 üç boyutlu hekzagonal ağ yapısına sahipken, SBA-14 lamel yapıdadır. SBA-15, 2 boyutlu hekzagonal bir yapıda bulunurken, SBA-16 ise kübik kafes yapısındadır [12,14].

2.1.2.1 SBA-15

SBA-15, hekzagonal yapıda, düzenli, 4 ile 14 nm arasında ayarlanabilir mezogözenek porlar içeren, mikro ve mezo gözeneklere sahip bir materyaldir. Mikro gözeneklerin boyutunun sentez koşullarına bağlı olduğu bulunmuş ve boyutu 0,5 ila 3 nm arasında değişebildiği gözlenmiştir. MCM-41, MCM-48 ve HMS gibi ince gözenek duvarlarına sahip diğer mezogözenekli materyallere kıyasla, SBA-15'in yüksek hidrotermal stabilitesine sahip olmasının, kalın mezogözenekli silis gözenek duvarlarından kaynaklı olduğu belirlenmiştir [15]. SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri, düşük açılarda, iki boyutlu hekzagonal yapılandırılmış gözenekleri (p6mm uzay grubu) ortaya çıkarırken, gözenek duvarlarının amorf doğası nedeniyle yüksek açılarda herhangi bir kırınım deseni gözlemlenmemektedir. Bununla birlikte, kısa veya düz kanallara sahip SBA-15 malzemelerinin sırasıyla karıştırma süresini değiştirerek veya sentez sırasında tuz ekleyerek sentezlenebileceği belirlenmiştir [16-18].

Bu kısa kanallı SBA-15 malzemeleri, daha küçük ve daha az agregalı parçacıklara neden olmaktadır. Gözeneklerin şekli ve eğriliğinin, moleküllerin yapılar arasındaki difüzyonu ve nihai adsorpsiyon kapasitesinde önemli olduğu tahmin edilmektedir. SBA-15 mezogözeneklerinin duvarlarındaki mikro gözenekler, sulu çözeltiliye yönlendirilen triblok kopolimerlerdeki polietilenoksit bloklarından (PEO) kaynaklanırken, polipropilenoksit blokları (PPO) daha hidrofobiktir ve mezogözeneklerin iç yapısına neden olur. Polietilenoksit bloklarının uzunluğunu değiştirerek, farklı miktarlarda mikro gözenekler ve gözeneklerin duvar kalınlığında değişiklikler elde edilebilmektedir.

Dahası, polietilenoksit birimlerinin sayısının, polipropilenoksit birimlerinin sayısına oranı, mezogözenek yapısını (tabakalı, altıgen, kübik vb.) yönlendirmektedir. Öte yandan, polipropilenoksit bloklarının uzunluğunun değiştirilmesi, farklı mezogözenek çaplarına neden olacaktır. Sıcaklık, pH ve yardımcı yüzey aktif maddeler, şişme ajanları,

elektrolitler, tuzlar gibi katkı maddelerinin eklenmesi gibi sentez parametreleri, gözenek boyutunun mühendisliği ve SBA-15'in genel özelliklerini ve morfolojilerini istenilen ölçülerde ayarlamasına izin vermektedir.

SBA-15 mezogözenekli malzemesinin sentezlenmesinin ardından, malzemelerin yapısının, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için, karakterizasyon yöntemleri önemli bir yer tutmaktadır [12-13]. Sentez aşamasında, yüzey aktif madde olarak Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) olarak isimlendirilen malzeme kullanılmakta olup, X-ışını kırınım difraktometresi analizinde 4 tane ana pik görülmektedir. Bunlar hekzagonal yapıyı belirten, (100), (110), (200) ve (210) noktalarında yansımalar yapmakta olan $p6mm$ simetrisini belirten piklerdir. Sentezlenen malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve gözenek hacmi değerleri için yapılan azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucu elde edilen veriler, malzemenin uygun olarak sentezlenip, düzenli veya düzensiz olarak belirlenmesini sağlamaktadır [1].

Hekzagonal yapıdaki SBA-15 mezogözenekli malzemesinde, TEOS (tetraetil ortosilikat) en fazla tercih edilen silika kaynağı olmakla beraber, TMOS (tetrametil ortosilikat) ve TPOS (tetrapropil ortosilikat) ardından gelmektedir. Mineralleştirici olarak asit kullanılmakla beraber, HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 ve H_3PO_4 maddeleri, sentezi asidik koşullara getirerek gerçekleşmesini sağlayabilecek asit kaynaklarıdır [12-13].

2.1.3 Mezogözenekli Karbonlar

Gözenek çapları 2 ile 50 nm arasında değişen malzemeler, mezogözenekli malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu mezogözenekli malzemelerin, düzenli diziler şeklinde bulunan karbon malzemelerine, düzenli mezogözenekli karbonlar denilmektedir. Gözenekli karbon malzemeleri, yüksek yüzey alanları, üniform gözenek boyutları ve büyük gözenek hacimleri olan eşsiz özellikleri sayesinde bilimsel ve teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu tür gözenekli katı malzemeler, kataliz, adsorpsiyon, enerji ve gaz depolama, ayırma ve saflaştırma gibi farklı alanlarda çok çeşitli uygulamalara sahiptirler.

Mezogözenekli karbonlar, iki farklı yolla sentezlenmektedirler. İlk yöntem, yumuşak kalıplama yöntemidir. Bu yöntem basit ve tek adımlık bir yöntem olup, triblok

kopolimerleri şablon görevi görmektedirler. Polimerik karbon öncüsü, triblok kopolimeri ile etkileşime girmekte ve ısıtma sonrasında, kopolimer molekülleri bozunmakta ve düzenli mezogözenekli karbon malzemesi elde edilmektedir [19].

Bir diğer yöntem ise, nano kıştırma yöntemidir. Nanometrelerin uzunluk ölçeğinde yapılara sahip şablonlarla yapılan ve daha sonradan şablonun çıkarıldığı bir işlemdir [20]. Bir diğer ismi, sert kalıplama olan bu yöntemde, düzenli mezogözenekli karbonlar, silika kalıplarının içine, karbon öncüsü doldurulmasının ardından karbonizasyon işlemine tabii tutulur ve son işlem olarak başlangıçta kullanılan silika kalıpları asidik ve bazik çözeltilerle yıkanarak çıkarılmaktadır [19]. Bu yöntemle paralel olarak, mezogözenekli yapının oluşturulması için, uygun organik şablon kullanılarak karbon öncüsü ile mezogözenekli karbon elde edilmesine yönelik araştırmalar da yapılmaktadır [21]. Yapılan bu teknikte gözeneklere, furfural alkol [22,23], sukroz [24], di-vinil benzen [25], poliakrilonitril [26], siklodekstrin [27], fenol, resorsinol ve formaldehit [28, 29] gibi karbon öncülleri infiltrasyonu gerçekleştirilerek farklı yapılara sahip gözenekli karbonlar sentezlenebilmektedir [30].

Kullanılan şablonlar arasında, koloidal silika [31], zeolitler [32] ve mezogözenekli silikadan [33], mezogözenekli silika kontrol edilebilir gözenek büyüklüğü ve yapısı nedeniyle en çok alıntı yapılanlardır. Tipik olarak, mezogözenekli silika şablonları, yüzey aktif madde ve silikatların altıgen, kübik, lamel ve diğer sıralı liyotropik sıvı-kristalin mezofazlara kooperatif olarak birleştirilmesiyle sentezlenir [30].

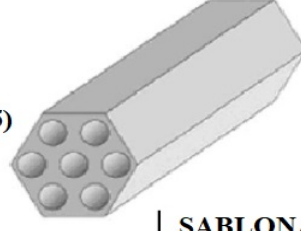
Mezogözenekli karbon parçacıklarının sentezlenmesi, gözenek yapılarının, partikül morfolojilerinin ve partikül boyutlarının eşzamanlı kontrolünün gerekli olabileceği kolon paketlenmesi, dolgu maddeleri ve diğer uygulamalar için önemlidir. Genel olarak, mezogözenekli karbon parçacıklarının morfolojik kontrolü, şablon morfolojisinin kopyalanmasıyla gerçekleştirilir. Örneğin, çubuk [34], lif, levha ve donat [35] benzeri morfolojileri olan mezogözenekli karbon parçacıkları, ilgili geometrik şekillere sahip olan mezogözenekli silika şablonları kullanılarak hazırlanmıştır. Şablonlar, Pluronic-P123 kopolimeri gibi sürfaktanlar kullanılarak ve ardından hidrotermal işlemlerle sentezlenmektedir [30].

Gözenekli yapının şablondan kopyalanmasıyla elde edilen nano kastırma yöntemi bilinen en umut verici sentetik üretim yollarından biridir. İlk olarak 1999 yılında Ryoo ve arkadaşları tarafından [36], MCM-48 mezogözenekli malzemesini sert kalıp olarak kullanarak mezogözenekli karbon CMK-1'i sentezlediler. Ardından bu yöntemle birçok yeni malzeme üzerinde çalışmalar yapıldı. Bu şekilde üretilen mezogözenekli karbon çeşidine CMK-n adları verilmektedir. CMK-n ismindeki n yerine farklı sayılar gelerek, yapının çeşidini belirten isimler oluşturulmaktadır [37].

CMK-3 mezogözenekli karbon malzemesinin sentezlenmesinde, nano kastırma prosesi uygulanmaktadır. Dört temel adım içeren bu yöntemde, ilk aşamada sert şablon olarak kullanılacak olan silika materyali, SBA-15, sentezlenmekte veya hazır kullanılacak olan silika hammaddesi, TEOS, kullanılmaktadır. İkinci aşamada karbon öncüsü olarak kullanılacak olan şeker, silika şablonla karıştırılmaktadır. Üçüncü aşama sentez prosesisin bağlayıcı noktası olup, karbon öncüsü ile silika şablonunun inert gaz atmosferi altında yüksek sıcaklıklarda karbonlaşması gerçekleşmektedir. Son aşamada ise asidik veya alkali çözelti kullanılarak silika şablonunun çıkarılması gerçekleşmektedir [38].

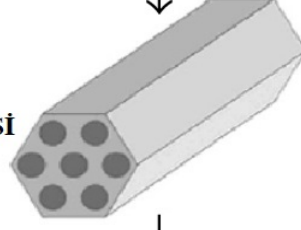
CMK-3'ün yapısı ve gözenekleri, SBA-15 maddesinin negatif replikası olarak da adlandırılmaktadır [39]. MCM-48 yerine SBA-15 kullanılarak sentezlenen CMK-3 maddesi, düzenli mezogözenekli karbon malzemeleri arasında, silika şablonun yapısal şeklini, herhangi bir dönüşüm gerektirmeden, kopyası olarak veren ilk örnektir [40].

**GÖZENEKLİ
ŞABLON (SBA-15)**



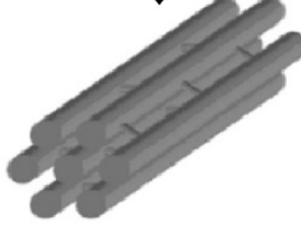
**ŞABLONA
ÖNCÜNÜN
YÜKLENMESİ**

**KATI ÜRÜNE
DÖNÜŞÜMÜN
GERÇEKLEŞMESİ**



**ŞABLONUN
ÇIKARILMASI**

**NEGATİF
REPLİKA
(CMK-3)**



Şekil 2.2 Gözenekli şablondan negatif replikaya dönüşümün şematik gösterimi

ADSORPSİYON

Atomların, iyonların, biyomoleküllerin, gazların veya çözünen maddelerin katıların veya sıvıların yüzeylerine temas etmeleri sonucu, bu yüzeylere tutunmalarına adsorpsiyon denir [41]. Adsorpsiyon iki faz arasındaki yüzeyde olabileceği gibi ara yüzeyde de gerçekleşebilmektedir. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz, katı-sıvı olabilir. Yüzeye tutunan tanelerin yüzeyden ayrılması olayı ise desorpsiyon olarak isimlendirilmektedir. Yüzeye tutunan moleküllere adsorplanan veya adsorbat, tutunulan yüzeye ise adsorban veya adsorplayıcı denir [42].

3.1 Adsorpsiyonun Tarihçesi

Adsorpsiyon ilk olarak, çözeltilerde Lowitz tarafından 1785 yılında incelenmiştir ve şekerden renk ayırımını yapmak için rafinerizasyon işleminde uygulanmıştır. I. Dünya Savaşı'nda, gaz maskelerinde adsorpsiyonda kullanılması için aktif karbon üretimi yapılmıştır. Adsorpsiyon ayrıca 20. Yüzyılın ilk yarısından itibaren kirlenen su kaynaklarının arındırılmasında kullanılmıştır. 1900'lerin ortalarından itibaren, endüstriyel çalışmaların artması ile atıkların ve kirlenen su kaynaklarının arındırılmasının önemi artmış, bununla beraber adsorpsiyon çalışmalarına ilgi artmıştır [43].

3.2 Adsorpsiyonun Mekanizması

Katı yüzeylerdeki atomların dengesiz kuvvetleri bulunmaktadır. Bu dengesiz kuvvetlerin, molekülü içe çekme kuvveti dışa çeken kuvvetten daha fazla olmaktadır. Moleküllerin, bu katı yüzeylerindeki dengesiz kuvvete doğru çekilmesi ile denge sağlanmakta ve adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon ile birlikte, katı maddelerin yüzeylerindeki

gerilim azalmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma, kendi kendine, spontane olarak gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır [43-46]

3.3 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin çeşidine bağlıdır. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç farklı adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Adsorpsiyon işlemini bir çeşit ile açıklamak zordur. Birçok durumda, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda meydana gelmekte ve ayırt etmek kolay olmamaktadır. Düşük sıcaklıklarda fiziksel, tam tersi durumlarda ise kimyasal adsorpsiyon gösteren bazı maddeler bulunmaktadır. Adsorpsiyon gerçekleşen birçok durumda, farklı adsorpsiyon çeşitleri birlikte veya sırayla gerçekleşebilmektedir [44].

3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorplayan yüzey molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Van Der Waals kuvvetleri fiziksel adsorpsiyon esnasındaki moleküllerin yüzeye bağlanmasını sağlayan kuvvetlerdir. Zayıf olan çekim kuvvetleri sayesinde desorpsiyon daha süratli ve kolay gerçekleşmektedir. Genellikle düşük sıcaklıklarda gözlemlenmekte ve buna bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon olarak da tanımlanabilir. Tersinir olan fiziksel adsorpsiyonda proses çok hızlıdır ancak sıcaklığın artmasıyla birlikte fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Yüzeye adsorplanmış maddeler birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir [44]. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon aşamasındaki oluşan kuvvetlerden dolayı iki şekilde sınıflandırılabilir [45].

3.3.1.1 Elektrostatik Adsorpsiyon

Elektrostatik kuvvetler, kimyasal yapıları birbirinden farklı olan iki fazın, birbirleri ile teması sonucunda, ara yüzeydeki, aralarında oluşan elektriksel potansiyel farkından kaynaklanmaktadır. Bu durumda, ara yüzeyin bir tarafı pozitif olurken, diğer taraf negatif görevi görmektedir. Fazlardan biri katı biri sıvı ise birçok tabakalı adsorpsiyon gözlemlenebilir. Birçok katı su ile temas ettiğinde elektrik yükü kazanmaktadır [46].

3.3.1.2 Dispers Adsorpsiyon

Dispers adsorpsiyonda, çözültideki maddelerin, yüzeyde ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'in araştırmalarına göre, yüzeydeki gerilimi arttıran maddelerin ara yüzeydeki derişimleri daha az, gerilimi azaltan maddelerin ise yüzeydeki derişimleri daha fazladır. Buna göre, ilk durumda adsorpsiyon negatif, ikinci durumda ise pozitiftir [46].

3.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimiyle oluşan adsorpsiyonlardır. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabaka halinde oluşan adsorpsiyondur. Çözelti içindeki maddeler, adsorban üzerine kuvvetli bağlar oluşturması, kimyasal adsorpsiyonun, yüksek enerjili adsorpsiyon olarak tanımlanmasını sağlamaktadır. Sıcaklık artışıyla adsorbat ve adsorban arasındaki bağlar kuvvetlenir. Sıcaklığın artmasıyla, adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Birçok farklı durumda, adsorpsiyon, katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyeceği gibi, aktif merkez adı verilen ve aktif merkez teorisi Taylor tarafından yapılmış olan yerlerde de gerçekleşebilmektedir [45].

3.3.3 İyonik Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile, adsorbatların iyonları ile yüzeye tutunması olayına iyonik adsorpsiyon denir. Burada, adsorplayan ve adsorplanan maddeler, aralarında zıt elektrik yüklere sahip olmaları ve yüzeylerinin birbirlerini çekmeleri önem farz etmektedir. Elektrik yükünün fazla olması ve küçük çaplı iyonların olması adsorpsiyonun daha iyi olmasını sağlamaktadır [44].

3.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

3.4.1 pH

Adsorpsiyon işleminde çözeltinin pH derecesi önemli bir kontrol parametresidir. Çözültideki OH⁻ ve H⁺ iyonları kolaylıkla adsorplanabildiği için, geriye kalan diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH derecesinden etkilenmektedir. Asidik ve bazik bileşiklerin

iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemektedir. Çoğunlukla, sulu çözeltilerden organik iyonların adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir [47].

3.4.2 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemleri genellikle ekzotermik ve sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bilinmektedir. Genellikle, açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda, kristalleşme ve yoğunlaşma aşamasında, kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyon enerjisi aşamasında olduğu bilinmektedir. Ancak reaksiyon endotermikse, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon artmaktadır [47].

3.4.3 Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının, adsorpsiyonu gerçekleştirebilmeye uygun olan kısmı, tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacıklı ve gözenekli yapıların sonucu olarak adsorban geniş yüzey alanına sahiptir ve geniş yüzey alanı adsorpsiyon için avantajlı bir özelliktir.

3.4.4 Adsorbat Özellikleri

Suda az çözünen (hidrofobik) yapıya sahip adsorbanların, çözünen maddelerin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlüğün artmasıyla, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler, suda çözünebilen (hidrofilik) yapılarından dolayı az adsorplanmakta, hidrofobik maddeler ise tercihli olarak adsorplanmaktadır [48].

3.4.5 Polarite

Polar bir çözünen madde daha polar olan adsorbani tercih etmektedir. Bununla birlikte, polar maddelerin polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacağı sonucuna varılmaktadır [47].

3.4.6 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğu için yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması ve tanecik boyutunun küçük

olması adsorpsiyonu pozitif olarak arttıran parametrelerdir. Aynı zamanda, adsorbatın ve adsorbanın yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyonun davranışını etkileyen önemli parametrelerden biridir [47].

3.5 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon endüstride, yüksek oranda saflaştırma yapmasından dolayı en fazla tercih edilen saflaştırma işlemlerinden biridir. Bazı kullanım prosesleri aşağıda maddeler şeklinde gösterilmiştir [48].

- Gazlardan gazların adsorpsiyonu
- Gazlardan buharların adsorpsiyonu
- Sıvılardan renk giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinden arındırılması,
- Sıvılarda çözülmüş taneciklerin ayrılması,
- Sıvılarda çözülmüş olan toksik maddelerin ayrılması.

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

3.6.1 Pseudo-Birinci Derece Kinetik Modellemesi

Adsorpsiyon işleminde, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon, dış taraf kütle aktarımı, adsorpsiyonun hızını kontrol eden basamakları olabilmektedir. Birçok çalışma, adsorpsiyon hızını kontrol eden bu basamakları ve adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemek için yapılmıştır. İlk olarak Lagergren tarafından türetilmiş olan, Birinci Mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi, katı-sıvı faz sistemlerinde meydana gelen adsorpsiyon işlemlerinde katı faz derişimine dayandırılmaktadır. Katı faz konsantrasyonu baz alınarak, ortaya çıkan pseudo birinci mertebeden hız ifadesi (3.1) aşağıda gösterilmektedir [49,36].

$$\log (q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.1)$$

q_e : Denge oluştuğu zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanındaki birim adsorplayıcı üzerine tutunan adsorlanan miktarı(mg/g)

t: zaman (dakika)

k_1 : Pseudo-birinci derece hız sabiti (dakika⁻¹)

Pseudo birinci derece hız denklemine göre $\log(q_e - q_t)$ 'e karşı t (dk) verileri kullanılarak grafik çizilmektedir. Grafiğin eğiminden ve kaymasından yararlanarak k_1 ve q_m değerleri bulunmaktadır.

3.6.2 Pseudo-İkinci Derece Kinetik Modellemesi

İkinci mertebe kinetik modeli ise katı fazın adsorpsiyon kapasitesi üzerine dayanmaktadır. Bu kinetik model, bütün adsorpsiyon sürecindeki davranışı tahmin etmektedir. İkinci mertebe aşağıdaki (3.2) gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.2)$$

k_2 : Pseudo ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

q_e : Denge olduğu zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanındaki birim adsorplayıcı üzerine tutunan adsorlanan miktarı(mg/g)

t: zaman (dakika)

$\frac{t}{q_t}$ 'e karşı t verilerinin çizilmesiyle elde edilen grafiğin, eğim ve kaymasından q_e ve K_2 değerleri belirlenmektedir [50].

3.6.3 Partikül İçi Difüzyon Yöntemi Modellemesi (Weber-Morris)

Weber-Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki denklemdeki (3.3) gibi ifade edilmektedir [51].

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (3.3)$$

q_t : t zamanındaki birim adsorplayıcı üzerine tutunan adsorlanan miktarı(mg/g)

t: zaman (dakika)

k_i : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. min²)

C: Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığını belirten sabit

Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktası değerine eşittir.

3.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi bir denge prosesidir ve adsorbatın çözültide kalan derişimi ile adsorban üzerine tutunan derişimi arasında denge durumuna erişilene kadar devam etmektedir [46]. Gazlarda konsantrasyon genellikle basınç veya mol yüzdesi olarak edilirken, çözültülerde konsantrasyon kütle birimleri olarak, ppm, mg/l, vb. verilmektedir. Aradaki bu denge matematiksel olarak izotermi ile açıklanmaktadır. İzotermi; sabit sıcaklıkta adsorbat madde miktarı ile denge durumundaki derişimi arasındaki bağıntıdır [52,53].

3.7.1 Freundlich İzoterm Modeli

Herbert Max Finlay Freundlich tarafından türetilen bu izoterm modeli, çözülti fazından, adsorplanan taneciklerin adsorpsiyonunu açıklamak için matematiksel bir denklemdir. Adsorlanan maddenin konsantrasyonu ile adsorplanan madde miktarı doğrusal orantılıdır. Adsorplayanın yüzeyi, adsorpsiyon enerjisi ve alanları bakımından heterojendir [41]. Aşağıda (3.3) Freundlich denklemi görülmektedir.

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

q_e : Denge durumundaki adsorplanan miktar (mg/g),

C_e : Denge durumundaki derişimi (mg/l)

DeneySEL çalışmalara bağılı olarak türetilmi olan Freundlich denkleminin doğal logaritması alınarak, bu denkleme (3.4) bağılı olarak elde edilen grafikte, doğrunun eğimi ve kaymasından, n_F ve K_F sabitleri bulunmaktadır [50].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (3.4)$$

K_F : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n_F : Freundlich sabiti, adsorpsiyonun şiddeti.

K_F ve n_F sabitlerinin değerlerinin büyük olması, adsorplayıcı maddenin, adsorpsiyona eğiliminin ve adsorplama kapasitesinin fazla olduğunu göstermektedir [46].

3.7.2 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modelinde, adsorplayıcının yüzeyinde belirli sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bu bölgelerin hepsinin enerjisi aynı düzeydedir. Modelin kabul ettiği özelliklerden biri, adsorbentler, adsorban üzerinde tek bir tabaka oluşturmaktadır. Bir diğer kabul ise, adsorpsiyonun dengesi, dinamik bir denge olup, yüzeye tutunmuş taneciklerin birbirleriyle etkileşimleri yoktur [54]. Langmuir izoterm modelinin denklemi (3.5) şu şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

C_e : Denge durumundaki derişimi (mg/l)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti, adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir (l/mg)

q_m : Tek tabaka kapasitesi veya doyunluk kapasitesi(mol/g)

q_e : Denge durumundaki adsorplanan miktarı (mg/g)

Yukarıdaki eşitlik şu şekilde düzenlenebilmektedir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (3.6)$$

(3.6) denkleminde yararlanarak çizilen, $\frac{1}{q_e}$ ve $\frac{1}{C_e}$ grafiğinin, eğiminden K_L , kaymasından

ise q_{max} belirlenmektedir. K_L sabitinden yararlanarak, R_L ayırma faktörü veya denge durumuyla ilgili parametre aşağıdaki formülden hesaplanabilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.7)$$

R_L değerinin 0 olması durumunda adsorpsiyon prosesi tersinmez olmaktadır. 1'e eşit durumdayken lineer, 0 ile 1 arasında bir değerde ise kendiliğinden gerçekleşen uygun bir adsorpsiyondur. 1'den büyük olan değerde ise adsorpsiyon elverişsiz sayılmaktadır [55].

3.7.3 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modeli, adsorban-adsorbent arasındaki etkileşimler ve adsorpsiyonun ısı hakkında bilgiler vermekte ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{RT}{K_T} \ln A_T + \frac{RT}{K_T} \ln c_e \quad (3.8)$$

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

T: Mutlak sıcaklık (K)

A_T : Denge bağlanma sabiti

K_T : Adsorpsiyon ısısına ilişkin sabit

Temkin izoterm modelinin grafiği, (3.8) denklemine göre çizilmiş olan q_e 'ye karşı $\ln c_e$ grafiğine göre hesaplanmaktadır. Grafiklerin eğiminden, RT/K_T değeri, kaymasından ise A_T değeri belirlenmiştir [55,56].

BOYAR MADDELER

Malzemeleri boyamada kullanılan, kromofor ve tuz oluşturan gruplar içeren, görsel güzelliği ve dayanıklılığı arttırmak için kullanılan, doğal veya sentetik maddelere boyar madde denir. Boyar maddeler, tekstil, plastik, kağıt, kauçuk, kozmetik gibi birçok farklı endüstride kullanılmaktadır. İnorganik veya organik yapıda olabilen boyar maddelerden organik yapıda olanları özellikle tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır [57].

Boyar maddeler, kromofor grupları ve bağlayıcılar olarak iki ana bileşenden oluşmaktadırlar. Boyalar genel olarak: asidik, dispers, metal komplekse sahip, azo ve reaktif boyalar gibi sınıflandırabilirler [49]. Endüstrideki temel boyalar, trifenilmetil, fitalosiyenin, azo, indigoid boyaları gibi boya çeşitleridir [58].

Boyar maddelerin moleküllerinde bulunan amino grupları, kromoforlar, boyar maddelere renklerini vermekteler. Bu gruplar aromatik organik veya iyonik bileşikler gibi elektron düzenini delokalize ederek renk vermekteler [59]. Katyonik, anyonik ve noniyonik özelliğe sahiptirler. Katyonik boyar maddeler, bazik boyar maddelerken, anyonik boyar maddeler; reaktif, asit, krom, suda çözülmüş küp ve kükürt boyar maddelerdir. Noniyonik boyar maddeler ise OH, SO₂, NH₂ gibi gruplar içeren dispers boyar maddeler ve bazı metal kompleks boyar maddelerdir [57].

Boyalar genellikle, sentetik yapıya sahip olup, yüksek molekül ağırlığına sahip kompleks aromatik moleküler yapıda bulunmaktadırlar. Bu özellikleri, boyar maddeleri daha kararlı ve biyolojik olarak daha zor bozunabilir hale getirmektedir. Yapılarından dolayı, ısıya, suya ve başka kimyasallara dayanıklıdırlar. Düşük konsantrasyonlarda bile su yaşamını ve besin ağını etkileyen boyar maddeler, kullanıldığı alanlarda kötü etkilere sebep olabilmektedirler [60]. Birçok endüstriyel boya çeşitleri, sulara karışmakta ve bu

atıksuların sucul organizmalar ile teması sonucu, potansiyel kanserojen olarak bilinen, toksik, mutajenik, cilt hassasiyetine ve göz hastalıklarına neden olan bileşikler oluşmakta ve bu hastalıklara neden olmaktadır [61-62].

4.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine, boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadırlar.

4.1.1 Azo Boyalar

Yapısında amino veya oksijen grubu olan bazil veya asidik özellik gösterebilen boyar maddelerdir. Azo boyar maddelerin özellikleri, moleküllerinde sülfür gruplarını barındırmasıdır. Bu özelliğe bağlı olarak Sodyum tuzları (çözünen azo boyalar), Kalsiyum ve Baryum tuzları (çözünmeyen azo boyalar) çoğunlukla kullanılmaktadır. İçeriğinde karboksil ve sülfür grubu olmayan azo boyar maddeler suda çözünmezler ve bu tip boyar maddeler pigment sınıfında yer almaktadır. Azo boyar madde molekülünün yapısında sülfür- veya karboksil- grupların olmasının renge hiçbir etki göstermediği belirtilmektedir. Azo boyar maddeleri bütün renkli boyar maddeleri kapsamaktadır. Sarı, kırmızı, yeşil, mor, mavi, kahverengi gibi bütün renklerin, azo boyar maddelerin kimyasal yapısı ile bir ilişkisi olduğu belirlenmiştir. Azo boyar maddelerin yapılarındaki azo grupları, aromatik halkalara bağlıdır [57].

4.1.2 Kükürt Boya

Bu gruptaki boyalar organik yapılı ve içeriğinde kükürt olan karmaşık bileşiklerdir. Nitro ve amino grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile tepkimesi sonucu elde edilirler. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyalar suda çözünmezler ve indirgeyici maddeler ile alkali çözeltilerde çözünür hale getirilip kullanılmaktadırlar [57].

4.1.3 Metal Kompleks Boyalar

Metal kompleksleri şeklinde üretilen, yün ve poliamid elyaf boyar maddeleridirler. Bazı belirli grupları içeren azo boyar maddeleriyle metal iyonlarının kompleks oluşturduğu

boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak, krom, kobalt ve nikel iyonları kullanılmaktadır. Işığa ve yıkamaya karşı hassas davranış göstermektedirler [63].

4.1.4 İndigo Boyalar

Bilinen en eski boyar maddelerden olan indigo boyaların günümüzdeki en önemli boyar maddesi indigodur. İndigo boyar maddeler suda çözünmezler ve çözünmelerini sağlamak için bazik ortamda indirgenmektedirler [64].

4.1.5 Reaktif boyalar

Selülozik elyafın boya ve baskısında kullanılmakta olan bu boyar maddeler en önemli boyar madde gruplarından biridir. Yapılarında bulunuan reaktif grup, selüloz, ipek, yün gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebildiğinden, bu elyaflar için boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Pamuklu ürünlerin boyamasında dünyada çokça kullanılmakta olan bu boyar maddeler, tekstil endüstrisinden en büyük renk çeşitliliğine sahip boya sınıfını oluşturmaktadırlar. Aerobik şartlar altında parçalanmamakta, anaerobik şartlar altında ise azo bağı, renksiz, fakat toksik ve kanserojen olarak aromatik aminlere dönüşebilmektedirler [65, 66].

4.2 Boyar Maddeleri Atık Sulardan Arındırma Yöntemleri

Boyayı sudan çıkarmak için birtakım teknikler vardır, fakat boya tipi, atıksu bileşimi, boya dozu ve gerekli kimyasalların maliyeti, işletmenin enerji ve malzeme maliyeti, çevresel kader ve üretilen atık ürünlerin kullanım maliyetleri gibi bazı faktörlerden etkilenmektedirler [67]. Atık sulardan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için koagülasyon, membran ile ayırma, adsorpsiyon, ileri oksidasyon ve benzeri çeşitli kimyasal veya fiziksel tekniklerin, boyar maddelerin arıtımı için etkili olduğu düşünülmektedir.

Koagülasyon ve flokülasyon yoluyla boya giderimi çokça kullanılan bir yöntemdir ancak boya giderilecek çamurda bazı komplikasyonlar meydana gelmektedir. Klorlama ve ozonlama yöntemleri, atık sularından rengi çıkarmak için başka yöntemlerdendir. Ancak bu yöntemde ozon üretiminden dolayı, karsinojenik klorlanmış organik bileşikler oluşmakta ve bu yüzden bu yöntem limitlenmektedir [60]. Ultra filtrasyon, iyon

değiştirme ve ters ozmoz yöntemleri, renk giderme üzerinde başarı sağlasa da, ekonomik değildirlir. Bunların arasında, adsorpsiyon yöntemi, atık sudan çıkan boya ların uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemlerden biridir ve çok yönlülüğünün yanı sıra ekonomik olması tercih edilmesini sağlamaktadır [59,68-70].

Aktif karbonlar, adsorpsiyon işleminde en çok tercih edilen maddelerden biridir. Bunun nedeni, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve sudaki organik bileşenlere karşı adsorpsiyon eğilimidir. Ancak, mikrogözenekli bir yapıda bulunan aktif karbonlar, boya maddeler gibi büyük hacimli moleküllere karşı yetersiz kalmakta, düşük adsorpsiyon değerleri vermektedir. Aktif karbonların mikrogözenekli yapısının değiştirilmesi ve yeni, büyük moleküllere göre adsorpsiyon malzemeler bulunması için birçok çalışmalar yapılmaktadır. Maddedeki mezogözenek oranının artmasıyla birlikte, kirletici boya maddelere karşı adsorpsiyon yeteneğinin doğru orantıda arttığı gözlemlenmiştir [68-72].

4.3 Tekstil Atıksuları

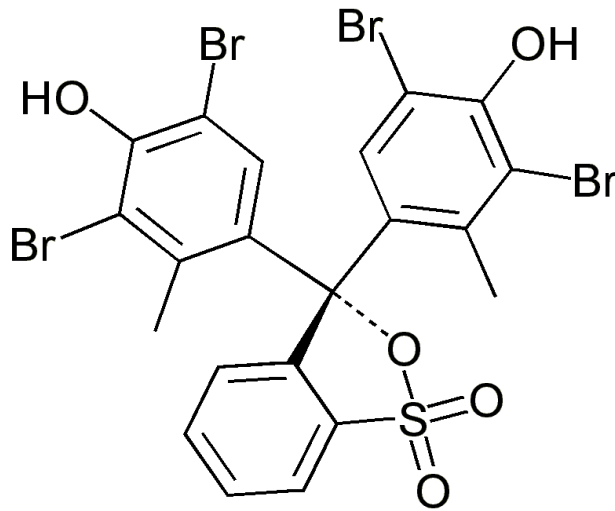
Boya maddelere sahip atık sular fazla renkli olmaları ve geri dönüşü zor olan bu atıkların su ortamına verilmeleri ile çevreye büyük zararlar oluşturmaktadırlar. Boya madde bulunduran atık suları, estetik problemlerinin yanı sıra, sucul ortamdaki güneş ışığını absorblayarak suda yaşayan bitkilerin fotosentezini engellemekte ve dolayısıyla tüm ekosisteme zarar vermektedir [71].

Tekstil atıksuları, çok çeşitli organik ve inorganik içerik ve yüksek renk yoğunlukları nedeniyle en önemli kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir. Tekstil endüstrisi temel olarak pamuk, yün ve sentetik elyaf (naylon, polyester, akrilik) gibi birçok prosese sahip kumaşların üretimini içermektedir. Boya maddelerin tekstilde yıllık dünya üretimi yaklaşık 35 milyon ton olup 90 milyar dolarlık bir Pazar büyüklüğüne sahiptir. [73,74]. Sonuç olarak, bu süreçlerde çok miktarda su, boya ve farklı kimyasallar kullanılmakta, kirlenmiş atık suların ortaya çıkmasına neden olmaktadır [75]. Tekstil endüstrisinden gelen atık sular, esas olarak hazırlama ve boyama süreçleri olmak üzere iki süreç aşamasından boşaltılmaktadır. Hazırlama işlemlerinden boşaltılan atık suyun hemen hemen tamamı, ürünlerin türüne bağlı olarak değişken bileşenlere sahiptir. Boyama işleminin atık sularının bileşenleri boyalar, tuzlar ve yüzey aktif maddelerden oluşur Atık sudaki boya içeriğinin kaynağı açıkça, boyama işlemleri sırasında liflere sabitlenmeyen

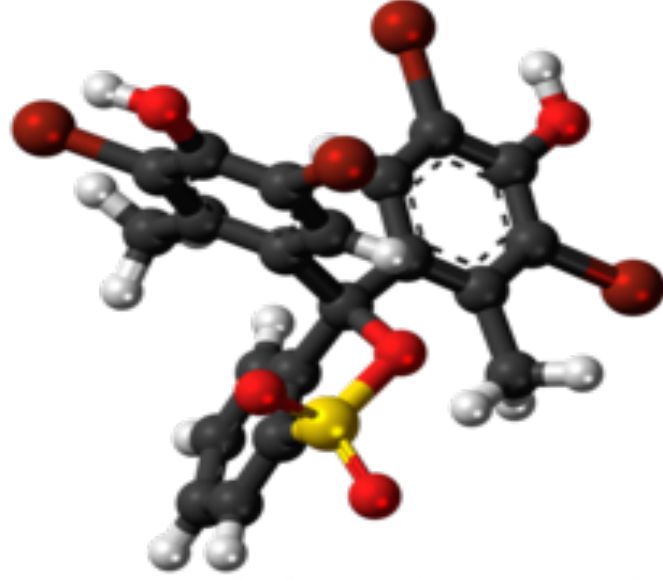
kalıntı boyalardır. Uygulanan boyaların yaklaşık % 30'unun liflere, gölgenin derinliğine ve boya tipine bağlı olarak tekstile bağlanamamış çözeltide kaldığı bilinmektedir. Reaktif boyalar, örneğin selülozik liflere düşük sabitlenmeleri nedeniyle atık akımlarında yüksek konsantrasyonlarda ortaya çıkarlar [76].

4.4 Bromokrezol Yeşili

Bromokrezol yeşili, anyonik boyar madde sınıfına örnektir ve trifenilmetan ailesine ait bir boyadır. Mikroorganizmaların büyüme ortamlarında ve titrasyon uygulamalarında pH belirteci olarak kullanılmaktadır. DNA agaroz jel elektroforezinde renk değişimini takip edip gözlemlemek için kullanılmakta olan bromokrezol yeşili, dokuma endüstrisinde, pamuk ve keten malzemelerinde kullanılmaktadır. Bromokrezol yeşili serbest asit formunda veya sodyum tuzu formunda kullanılabilir [60,66].



Şekil 4.1 Bromokrezol yeşilinin kimyasal yapısı

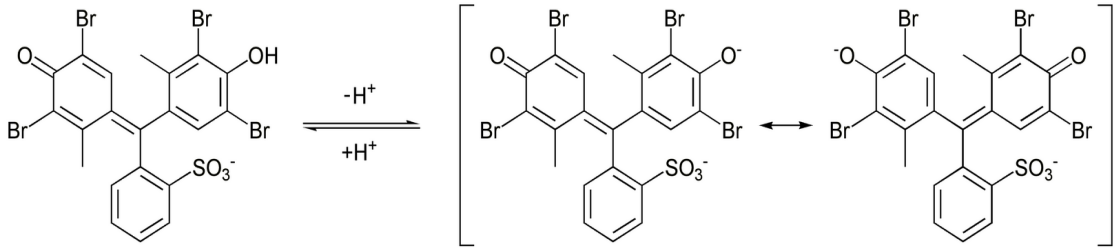


Şekil 4.2 Bromokrezol yeşilinin üç boyutlu yapısı

Çizelge 4.1 Bromokrezol yeşilinin özellikleri [77]

IUPAC ismi	2,6-Dibromo-4-[7-(3,5-dibromo-4-hidroxi-2-metil-fenil)-9,9-dioksa-8-oksa-9λ6-tiabisiklo nona-1,3,5-trien-7-il]-3-metil-fenol
Molekül formülü	$C_{21}H_{14}O_5Br_4$
Molekül kütlesi	698.01 g / mol
Görünüm	Kahverengimsi bej toz (asidik), koyu yeşil toz (bazik)
Koku	Kokusuz
Erime noktası	225°C'de bileşenlerine ayrılır.
Çözünürlük (su içinde)	Az çözünür.
Çözünürlük	Benzende çözünür. Dietil ve etanolde iyi çözünür.
Asidite (pK_a)	4.8

Serbest asit formunda, katı hali açık kahverengi olmasına karşın, sodyum tuzu formundaki alkali formunda ise, koyu yeşil bir katı görüntüsü vermektedir. Sulu ortamda, mono anyonik olarak ayrıştığına, düşük pH'ta ($\text{pH} \leq 3.8$) sarı renk oluşturmaktadır. Yüksek pH'ta ($\text{pH} \leq 5.4$) dianyonik formunda ayrıştığına ise, mavi renge sahip olmaktadır [78]. Bu renk değişimi, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi rezonans ile stabilize olmaktadır. Bu reaksiyonun pK_a sabiti 4.8'dir.



Şekil 4.3 Bromokrezol yeşilinin asit baz rezonans reaksiyonu



Şekil 4.4 Deneysel aşamada kullanılan toz bromokrezol yeşili örneği

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kimyasal Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve genel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Kullanılan malzemelerin çeşitleri, markası ve saflığı.

KULLANILAN MALZEME	MARKASI	SAFLIĞI
TETRAETHYL ORTHOSİLİCATE (TEOS, C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)	Merck	%99
SUCROSE	Sigma-aldrich	≥99.5%
PLURONİC P123 TRİBLOK KOPOLİMER (EO ₂₀ PO ₇ OEO ₂₀)	Sigma-aldrich	-
SÜLFÜRİK ASİT (H ₂ SO ₄)	Merck	%95-99
ETHANOL	Merck	%96
HİDROFLORİK ASİT (HF)	Merck	%37
BROMOKREZOL YEŞİLİ	Merck	-
HİDROKLORİK ASİT(HCl)	Merck	%37
SODYUM HİDROKSİT (NaOH)	Merck	>%97

5.2 Atık

Bergama Ovacık Altın Madeni'nde saflaştırma tesislerinde yüksek konsantrasyonda altın eldesi için fazla ölçülerde katı atık üretilmektedir [79]. Yapılan tez çalışmasının deneysel aşamasında, Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesisi'nden çıkan atık çamuru, silika kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan atık çamuru, herhangi bir yıkama veya eksta arıtma işlemi uygulanmadan, sadece kurutulup ardından elenerek kullanılmıştır. Atık çamuru, önce 105°C'de 2 saat boyunca kurutulmuş, ardından ASTM standartlarına uygun kalibrasyona sahip 90 µm boyutunda elekten elenmiştir. Katı atık numunesinin içeriğinde siyanür bulunup bulunmadığının tespiti için TS 12271 nolu "Atıklar Satandart Deney Metodları ile Siyanür Tespiti" yöntemi uygulanmıştır.

5.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

5.3.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Bu çalışmada sentezlenen malzemelerin dar açılı X-ışını figürleri CuK α tüpünde üretilen X ışınlarının, 40 mA ve 45 kV değerleriyle Philips Panalytical X'Pert-Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Toz partiküller halinde bulunan numuneler, numune kabına boşaltıldıktan sonra düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analize hazır hale getirilmişlerdir. Örneklerin karakteristik yapısını belirten üç pikinin gözlemlenebilmesi amacıyla dar açılı XRD analizleri 0,6-3° arasında değişen difraksiyon açılarıyla yapılmıştır. Deneysel sonuçlar bölümünde, elde edilen XRD diyagramları yer almaktadır.

5.3.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı

Çalışmada sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ve yüzey alanları ölçümleri Micromeritics ASAP 2020 adsorpsiyon cihazında yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi 77K sıcaklığında ölçülmüş, numunelerin 300°C'de gaz giderme işlemleri yapılmıştır. Adsorpsiyon verileri kullanılarak, bağıl denge basıncı $0.03 < P/P_0 < 0.30$ aralığında değişmekteyken, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET} , m²/g) hesaplanmıştır. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle ise, azot desorpsiyon izoterminden elde edilen gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar kısmında verilmiştir.

5.3.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Deneysel aşamada, Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP/OES spektrometresi ile kimyasal analizi yapılan atık çamurundan elde edilen çözeltilerin verileri deneysel sonuçlar bölümünde gösterilmektedir.

5.4 Deneysel Aşamada Kullanılan Ekipmanlar

5.4.1 Hidrotermal Kap

SBA-15 ve CMK-3 numunelerinin sentezlenme aşamasında, hacmi 0.125 L olan, 250°C maksimum sıcaklığa ve maksimum 131 bar basınca kadar işlem yapılabilen, politetrafloroetilen (PTFE) kaba sahip, Parr Instrument Company (Illinois, USA)'den temin edilen, şekil 5.1'de gösterilen paslanmaz metal ceketli hidrotermal kap kullanılmıştır.



Şekil 5.1 SBA-15 ve CMK-3 numunelerinin sentezinde kullanılan hidrotermal kap

5.4.2 Kül Fırını

SBA-15 sentezinde şablon olarak kullanılan P123 kopolimerinin giderilmesi amacıyla kalsinasyon işleminde ve CMK-3 sentezinde üretim aşamalarında Protherm marka kül fırını kullanılmıştır.

5.5 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda, CMK-3 numunelerinin sentezlenmesi üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk iki yöntemde, Bergama Ovacık Altın Madeni Saflaştırma Tesis'i'nden çıkan atık çamurundan elde edilen silikadan sentezlenen SBA-15 ve saf silika kaynağı olarak TEOS'dan sentezlenen SBA-15'den CMK-3 üretimleri yapılmıştır. Diğer yöntemde ise direkt olarak P123 kopolimerinden üretilen CMK-3 üretimi gerçekleştirilmiştir.

5.5.1 Atık Çamurundan SBA-15 Eldesi

5.5.1.1 Atık Çamurundan Füzyon Yöntemi ile Silisyum Çözeltisi Elde Edilmesi

Atık çamuru içerisinde bulunan silisyumun elde edilmesi için füzyon, yöntemi kullanılmıştır. Füzyon yönteminde, NaOH ile belirli oranda karıştırılan çamur nikel bir krozenin içine aktarılarak 550°C sıcaklıktaki kül fırınında 1 saat bekletilmiştir. Süre bitiminde elde edilen katı karışım öğütülerek üzerine belirli miktarda distile su eklenmiştir ve çalkalamalı su banyosunda 25°C'de belirli bir sürede karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, elde edilen karışım filtre edilerek çözelti katıdan ayrılmıştır. Füzyon çözeltisinin kimyasal analizi ICP-OES cihazı belirlenmiştir. Kullanılan prosedür Yılmaz [80] tarafından yapılan çalışmaya göre uyarlanmıştır. Deneysel yöntem Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2 Atık çamurundan füzyon yöntemi ile silisyum çözeltisi elde edilmesi yöntemi

5.5.1.2 Atık Çamurundan Elde Edilen Silisyum Çözeltisi ile SBA-15 Sentezlenmesi

SBA-15 sentezi, Yılmaz ve arkadaşları [81] tarafından yapılan çalışma baz alınarak modifiye edilmiştir. Atık çamurundan elde edilen silisyum çözeltisi ile SBA-15 sentezi için ilk olarak, belirli miktardaki P123 kopolimer maddesi, 2M'lık HCl çözeltisi içerisinde karıştırılarak çözündürülür. Ardından, füzyon yöntemi ile elde edilen silisyum çözeltisinden belirli bir miktar eklenmiş ve bir süre daha karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın içine distile su ile derişik HCl eklenmiştir. Oda sıcaklığında belirli bir süre karıştırılmaya devam eden karışım, hidrotermal kaba transfer edilerek belirli sıcaklıkta ve sürede bekletilmiştir. Hidrotermal kabın içindeki çözelti süzülerek distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürünün kuruması için, ürün 105°C'de gece boyunca etüvde bekletilmiştir. Daha sonra ürünün içerisindeki P123 kopolimerinin uzaklaştırılması amacıyla, ürün 550°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen numuneye S-A adı verilmiştir.

5.5.2 Saf Silika Kaynağı'ndan (TEOS) SBA-15 Üretimi

TEOS'tan SBA-15 üretimi daha önceki çalışmalar temel alınarak [12], SBA-15 sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara göre öncelikle belirli miktarda P123 kopolimeri, 2M'lık HCl çözeltisi içerisinde 35°C'de çözümlenene kadar karıştırılmıştır. Ardından belirli bir miktarda TEOS, yavaşça karışıma damla damla eklenmiş ve karışma işlemine devam edilmiştir. Süre bitiminde elde edilen karışım, hidrotermal kaba konulup 24 saat 100°C'de bekletilmiştir. Soğuduktan sonra açılan hidrotermal kap içindeki karışım süzülerek distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 105°C'de gün boyu kurutulduktan sonra içerisinde bulunan P123 kopolimerinin uzaklaştırılması için, kül fırınında 550°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen numuneye S-T adı verilmiştir.

5.5.3 Farklı Yöntemlerle CMK-3 Eldesi

5.5.3.1 S-A'dan CMK-3 Üretimi

S-A'dan CMK-3 üretimi, Bhagiyalakshmi ve arkadaşlarının [82] yaptığı çalışma referans alınarak bazı modifikasyonlarla gerçekleştirilmiştir. Bu üretimde silika şablon olarak S-A ve karbon kaynağı olarak sukroz kullanılmıştır. Öncelikle, S-A maddesi belirli

miktarlardaki sukroz ve H₂SO₄ ile karıştırılarak, bir miktar distile suyun içinde çözümlendirilmiştir. Çözme işlemi bittikten sonra karışım, etüvde 100°C'de 6 saat ve ardından 160°C'de 6 saat tutulmuştur. Karışımın içine belirli miktarda distile su, H₂SO₄ ve sukroz yeniden eklenip karıştırıldıktan sonra, ilk aşamada yapılan aynı prosedür tekrar edilmiş ve 100°C'de 6 saat, 160°C'de 6 saat bekletilmiştir. Karbonizasyon işleminde numune tüp fırına alınarak, 900°C'de Argon gazı altında 4, 5 ve 6 saat olmak üzere üç farklı sürede tutulmuşlardır. Elde edilen numune, silika şablonundan uzaklaştırılmak için önce %5'lik HF ardından da etanol ile yıkanmıştır. 120 °C'de kurutulan numunelerin XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Silika şablon olarak S-A'nın kullanımıyla elde edilen ve farklı sürelerde (x) karbonize edilen numunelere C-S-A-x adı verilmiştir. Deney prosedürü Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



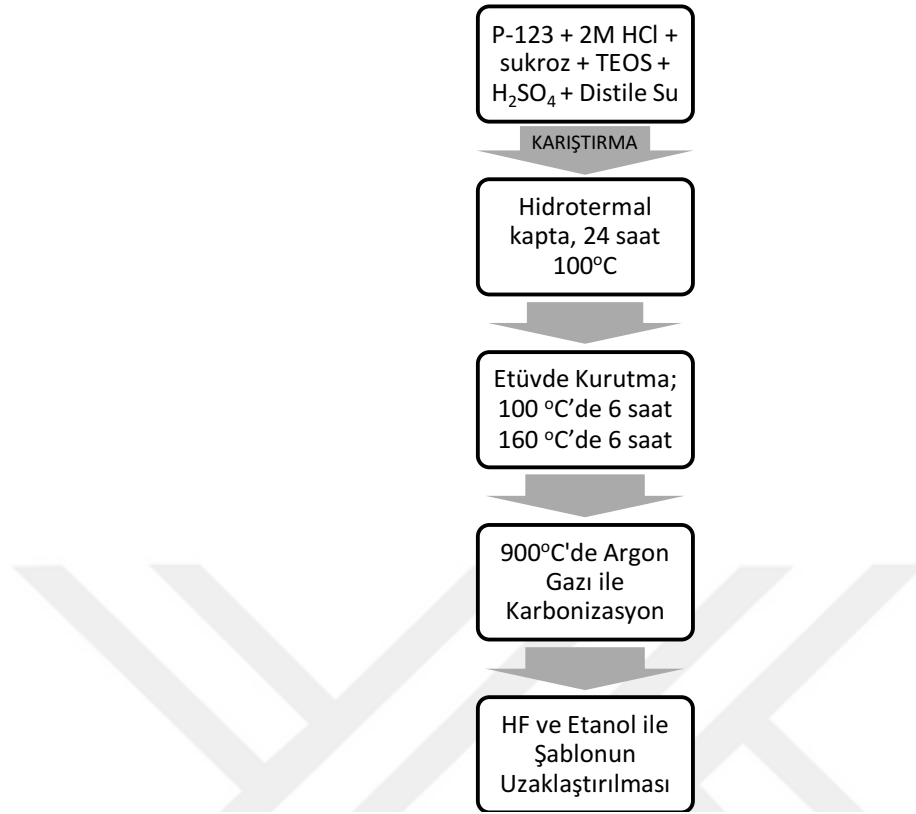
Şekil 5.3 S-A'dan CMK-3 üretimi prosedürü

5.5.3.2 S-T'den CMK-3 Üretimi

S-T'den CMK-3 üretimi silika şablonu olarak S-A'nın kullanıldığı CMK-3 üretimi Şekil 5.3, ile aynı prosedürde, gerçekleştirilmiştir. Üretimdeki tek fark silika şablonu olarak S-T kullanılmıştır. S-T'nin kullanımıyla elde edilen ve farklı sürelerde (x) karbonize edilen numunelere C-S-T-x adı verilmiştir. Elde edilen numunelerin XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.5.3.3 P123 Kopolimerinden CMK-3 Üretimi

Ting ve arkadaşlarının [83] yaptığı çalışma referans alınarak bazı modifikasyonlarla üretilmiştir. Üretimde öncelikle belirli bir miktarda alınan P-123 kopolimeri ile direkt üretim kopolimeri önce distile su ve 2M'lık HCl içerisinde, oda sıcaklığında karıştırılarak çözdürülmüştür. Daha sonra, elde edilen çözelti üzerine, belirli bir miktarda H₂SO₄ ve karbon kaynağı olarak kullanılan sukroz, eklenerek tüm karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Yüksek hızda karıştırılan çözeltinin içerisine belirli miktarda TEOS eklenmiştir. Belirli bir süre, belirli sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım, hidrotermal kaba aktarılıp 24 saat 100°C'de bekletilmiştir. Ardından 100°C'de 6 saat ve ardından 160°C'de 6 saat bekletilerek kurutulmuştur. Numune kuruduktan sonra Argon gazı altında 900°C'de 4, 5 ve 6 saat olmak üzere üç farklı sürede, karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Soğuyan numune içerisindeki istenmeyen ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri maddelerin uzaklaşması için %10'luk HF ve etanol ile yıkanıp 70°C'de gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. P123 kopolimerinden direkt CMK-3 üretiminde elde edilen farklı sürelerde (x) karbonize edilen numunelere C-P-x adı verilmiştir.



Şekil 5.4 P-123 kopolimerinden CMK-3 sentezi prosedürü

5.6 Adsorpsiyon Çalışmaları

Her üç yöntemle göre elde edilen ürünlerden en iyi yüzey özelliklerine sahip olan numuneler seçilerek, bu numunelerin boyar madde olan bromokrezol yeşili içeren sulu çözeltilerdeki adsorplama kapasitesinin incelenmiştir. Hazırlanan standart boya çözeltilerindeki ve adsorpsiyon işlemi sonunda elde edilen çözeltilerdeki bromokrezol yeşili konsantrasyonu, Perkin Elmer marka Lambda 35 model UV-Visible cihazında λ_{max} 445 nm dalga spektrofotometre boyunda ölçülmüştür.

Adsorpsiyon işleminden sonra adsorplanan boya miktarını belirlemek için standart boya çözeltilerinden belirli seyreltmeler yapılarak numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin absorbans değerleri spektrofotometre cihazında okutulmuş ve konsantrasyona karşılık okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Bu kalibrasyon doğrusu daha sonraki analizlerde kullanılarak ölçülen absorbans değerlerine göre konsantrasyon değerleri belirlenmiştir.

5.6.1 Stok ve Standart Çözelti Hazırlama

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere öncelikle bromokrezol yeşili stok çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti derişimi 500 ppm olarak seçilmiş ve hassas terazide tartım alındıktan sonra belirli miktarda distile su ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Karanlık bir yerde bekletilen çözülden, yapılan çalışmalara uygun standart çözümler hazırlanmıştır.

5.6.2 Adsorpsiyon Deney İşlemi

Farklı yöntemlerle sentezlenen CMK-3 numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenebilmesi için, pH etkisi, süre ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, belirli miktardaki bromokrezol çözümleri uygun miktarda adsorbanla birlikte oda sıcaklığında çalkalamalı su banyosunda istenen sürelerde 150 rpm'de karıştırılmışlardır. İstenilen şartlarda hazırlanan çözümler, reaksiyon sonunda filtre edilerek adsorbandan ayrılmışlardır. Elde edilen süzüntüler içerisindeki boyar madde konsantrasyonları spektrofotometrede belirlenmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları iki paralel yapılarak sonuçlar kontrol edilmiştir.

Bromokrezol yeşili boya giderimi ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir:

$$\text{Boya giderimi (\%)} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (5.1)$$

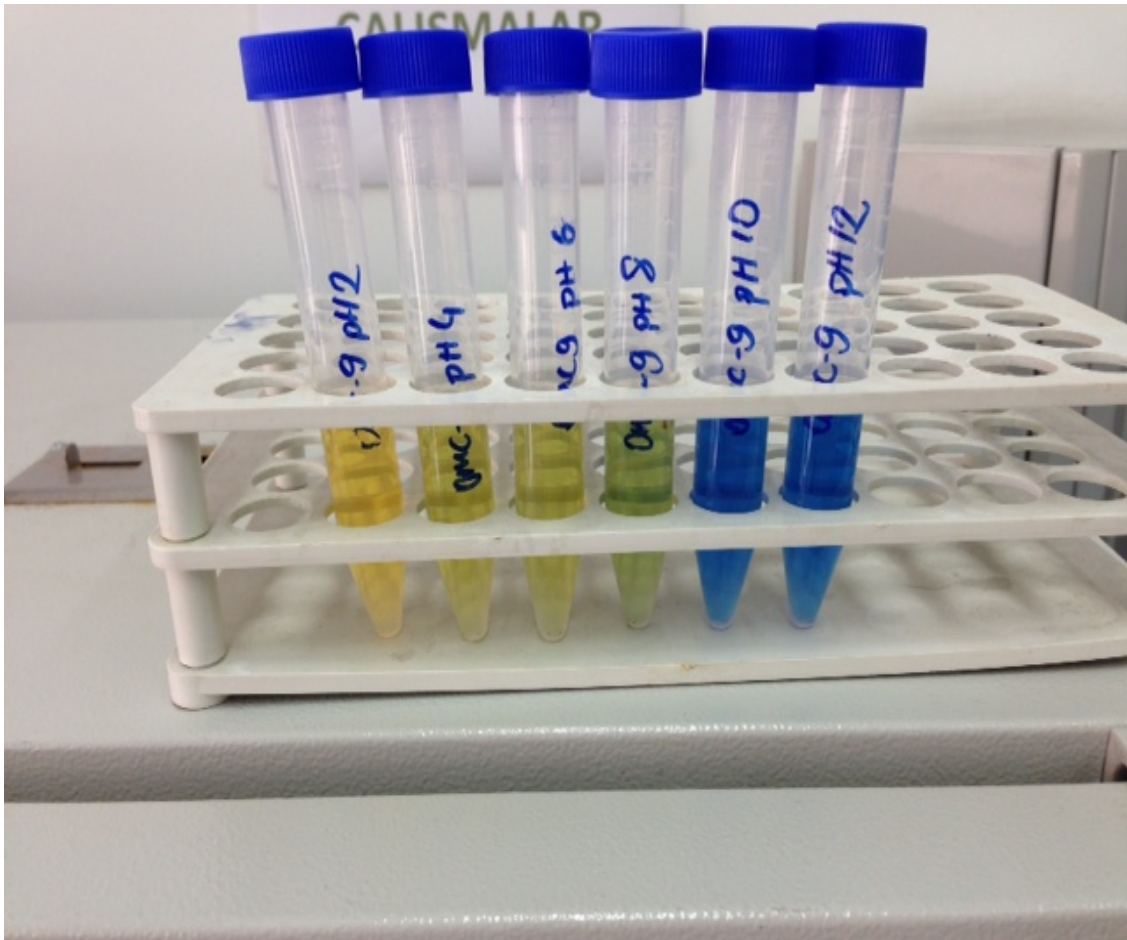
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{W} \quad (5.2)$$

burada C_o , C_e ve C_t sırasıyla çözelti içerisindeki boyar maddenin başlangıç, denge ve t anındaki konsantrasyonlarını, W adsorbanın ağırlığını (g) ve V ise çözelti hacmini göstermektedir.

5.6.3 Adsorpsiyona pH Etkisi

Boya çözümlerinin pH değeri adsorpsiyon prosesinde ve negatif ile pozitif iyonlar nedeniyle özellikle adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir rol almaktadır. Boyalar, doymamış bağ ve farklı fonksiyonel gruplara sahip karmaşık aromatik organik bileşiklerdir. Bu nedenle, farklı pH değerlerinde farklı derecelerde iyonizasyona sahiptirler ve bu, boya molekülleri üzerindeki net değışikliğı düzenlemektedir [84].

Adsorpsiyon işleminin en iyi şekilde gerçekleştiği pH değerini bulmak için, 25 ppm'lik boya çözeltisinden 20 ml alınan numunelerin pH değerleri: 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayarlanan çözeltiler Şekil 5.5'te gösterilmiştir. pH'ı ayarlanmış her bir çözeltiliye 0.01 g adsorban eklenerek numuneler, oda sıcaklığında 150 rpm'de çalkalayıcıda yarım saat karıştırılmışlardır. Süre bitiminde numuneler süzülerek elde edilen çözeltilerin absorbans değerleri spektrofotometrede okunmuş ve çözeltilerde kalan boyar madde konsantrasyonları bulunmuştur.



Şekil 5.5 pH'ı ayarlanmış çözeltiler

5.6.4 Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Uygun pH'ın bulunmasının ardından, farklı sürelerde ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon yapılarak her bir numune için optimum süre bulunmuştur. pH'ı ayarlanmış farklı derişimlerde (10, 20, 50, 75 ve 100 ppm) hazırlanan boyar madde çözeltilerinden 20 ml alınarak her bir çözeltili üzerine 0.006 g adsorban madde konulmuş ve farklı sürelerde (1, 2, 5, 10, 30, 60, 120, 240, ve 1440 dak), 150 rpm

hızda karıştırılmışlardır. Süre bitiminde numuneler filtrelenerek elde edilen çözeltilerin absorban değerleri okunmuş ve çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonları bulunmuştur.

5.6.5 Adsorpsiyona Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon işlemini etkileyen diğer önemli parametrelerden biri de adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonudur. Bu sebeple başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyon değerlerine sahip bromokrezol çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin konsantrasyonları; 10, 20, 50, 75 ve 100 ppm olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan 20 ml'lik çözeltilere 0.006 g adsorban eklenmiş ve oda sıcaklığında, 150 rpm'de 1 saat süresince çalkalayıcıda karıştırılarak adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Süre bitiminde numuneler süzülerek elde edilen çözeltilerin absorban değerleri okunmuş ve çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonları bulunmuştur.

5.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetiği, tüm boyalar için adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerini tarif etmekte ve denge süresini kontrol etmektedir [84]. Adsorban üzerine boyar madde adsorpsiyonunun dinamiğinin daha iyi anlaşılması için Pseudo-birinci derece, Pseudo-ikinci derece ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır.

5.8 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzey ile nasıl etkileştiğinin tanımı için önemlidir ve aynı zamanda, bir adsorban olarak karbon kullanımının optimize edilmesinde kritik öneme sahiptir [84]. Elde edilen adsorpsiyon datalarının daha iyi yorumlanabilmesi için Freundlich, Langmuir ve Temkin İzotermleri uygulanmıştır.

DENEYSEL SONUÇLAR**6.1 CMK-3 Eldesinde Kullanılan Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları****6.1.1 Alkali Füzyon Yöntemi ile Elde Edilen Çözeltinin Kimyasal Analizi**

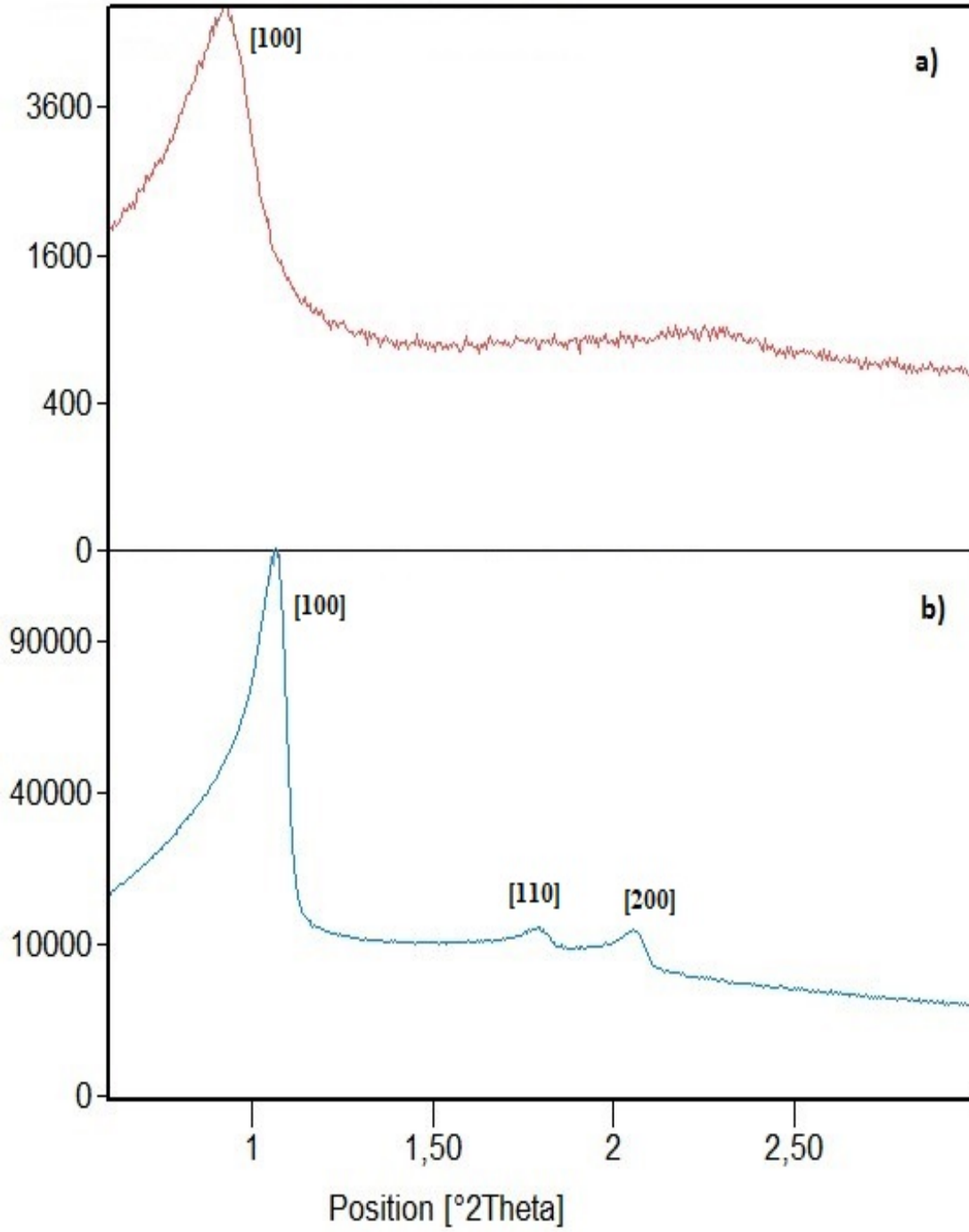
Atık çamurundan alkali füzyon yöntemi ile elde edilen silisyum çözeltisinin kimyasal analizi ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre elde edilen çözeltinin sonuçları Çizelge 6.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 Alkali füzyon yöntemi ile elde edilen çözeltinin kimyasal analiz sonuçları

Na (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)
73102	28330	1150

6.1.2 S-A’nın XRD Analizi

Şekil 6.1.’de verilen S-A’nın XRD analizi incelendiğinde, iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip olan SBA-15’in karakteristik difraksiyon pikleri (100, 110 ve 200) gözlemlenmektedir. Amorf yapısına sahip gözenek duvarlarından dolayı yüksek açılarda difraksiyon pikleri gözlenememektedir [8]. Kalsinasyon işlemi sonrasında, özellikle 110 ve 200 difraksiyon piklerinin şiddetinin daha fazla arttığı ve daha yüksek açılara kayıp, belirginleştiği görülmektedir.

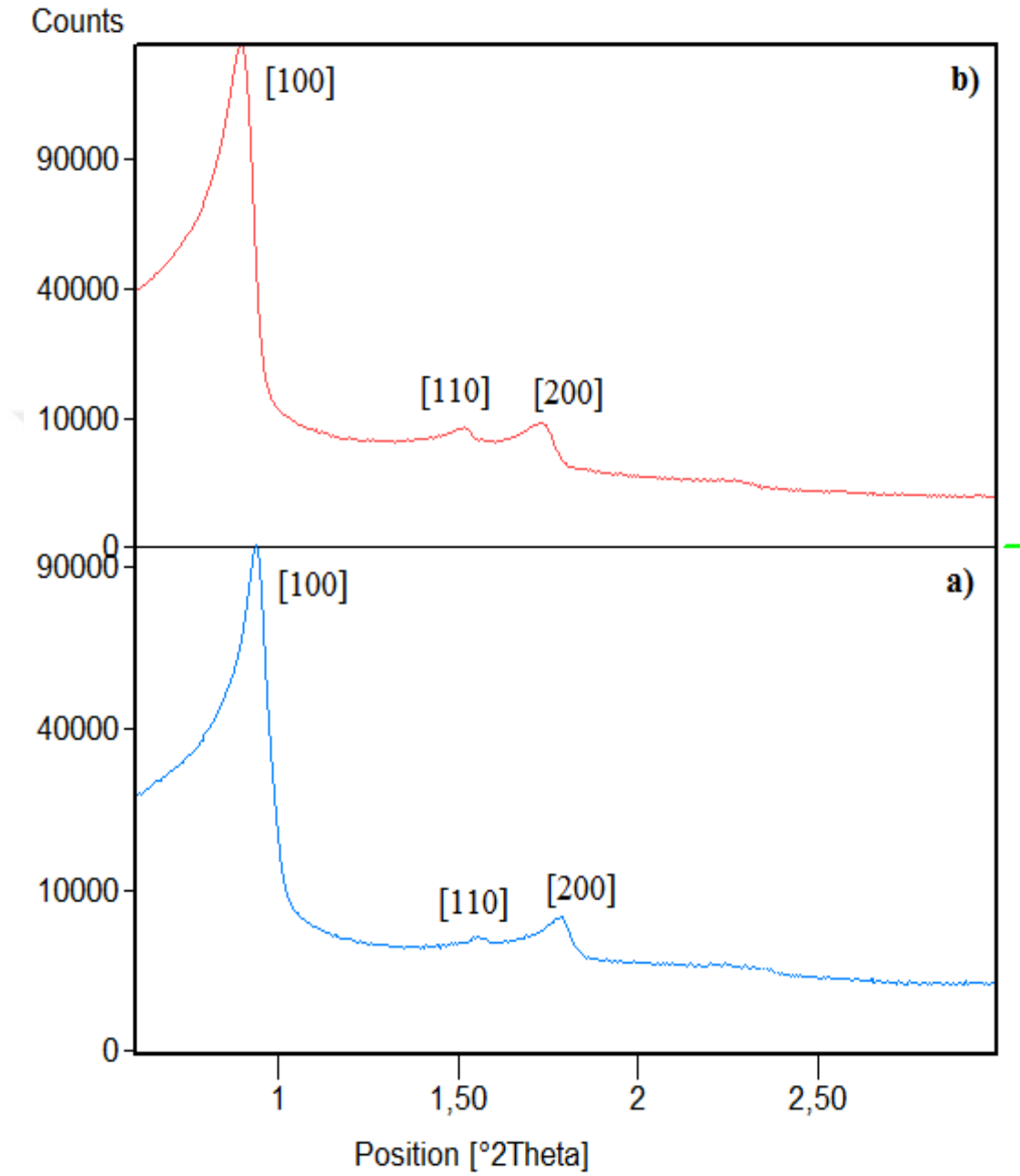


Şekil 6.1 S-A'nın XRD diyagramı a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası

6.1.3 S-T'nin XRD Analizi

Şekil 6.2'de verilen S-T'nin XRD analizi incelendiğinde, iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip olan SBA-15'in karakteristik difraksiyon pikleri (100, 110 ve 200) gözlemlenmektedir. Amorf yapısına sahip gözenek duvarlarından dolayı yüksek açılarda

difraksiyon pikleri gözlenmemektedir [8]. Kalsinasyon işlemi sonrasında, difraksiyon piklerinin şiddetinin daha fazla arttığı görülmektedir.



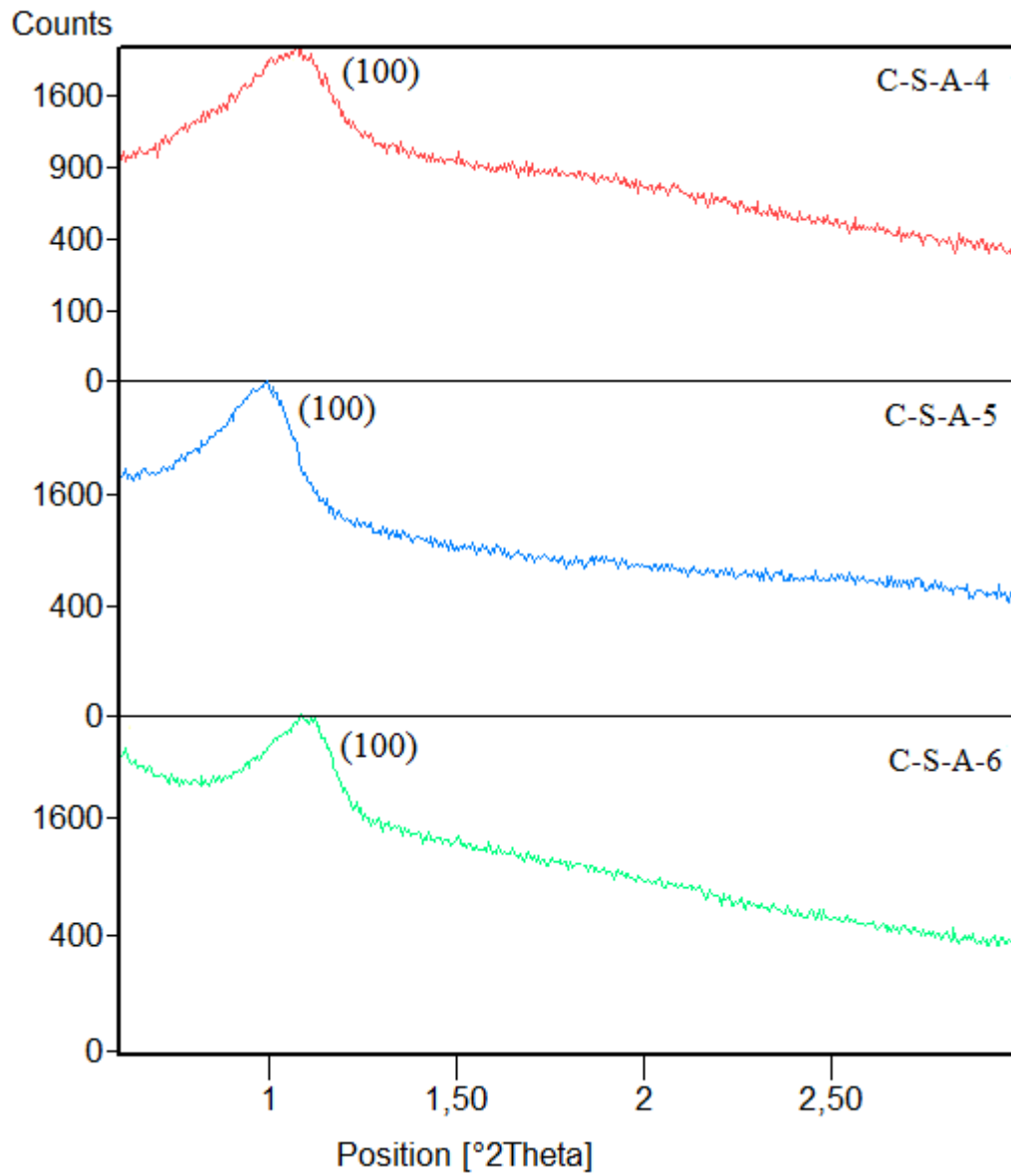
Şekil 6.2 S-T'nin XRD diyagramı a) Kalsinasyon öncesi b) Kalsinasyon sonrası

6.2 Farklı Yöntemlerle Elde Edilen CMK-3 Numunelerinin Karakterizasyon Sonuçları

6.2.1 C-S-A'nın Karakterizasyonu

6.2.1.1 XRD Analizi

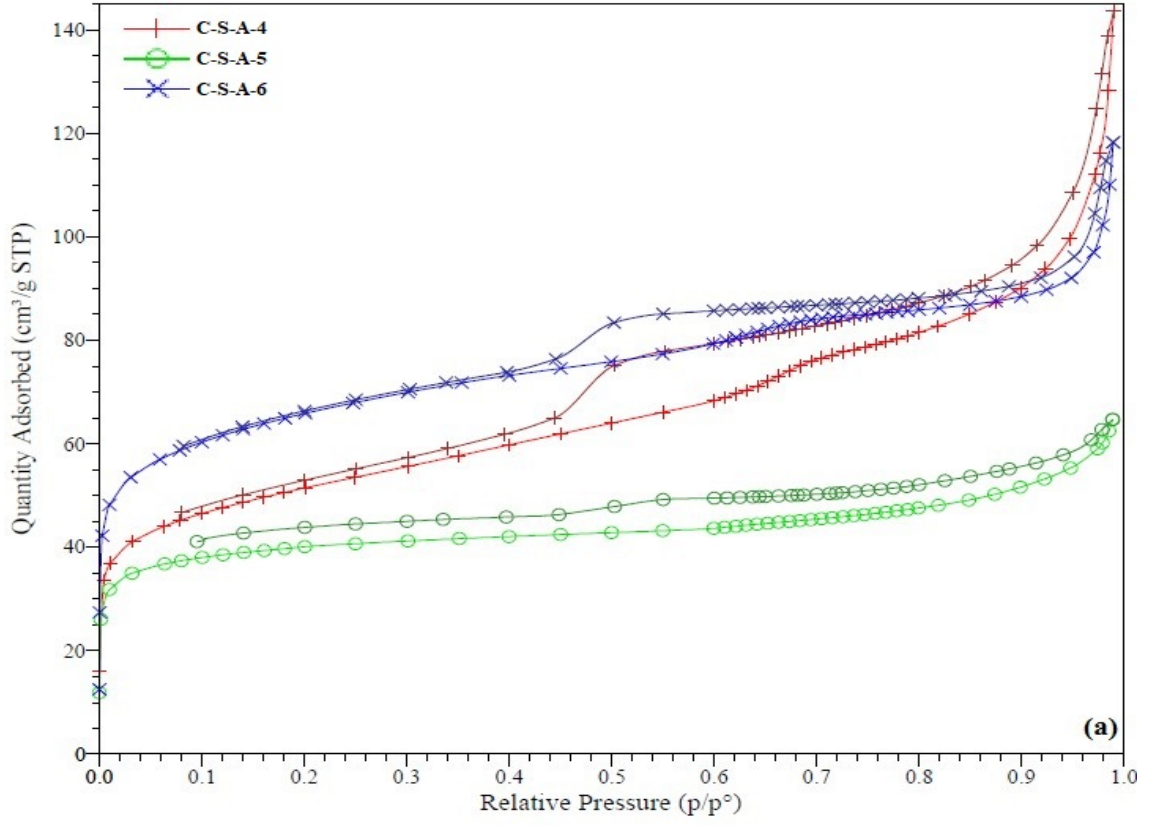
S-A'dan sentezlenen ve farklı karbonizasyon sürelerine tabi tutulan C-S-A-x numunelerinin XRD diyagramları Şekil 6.3'de verilmektedir. Üç farklı karbonizasyon süresinde elde edilen C-S-A numunelerinin XRD diyagramlarının hepsinde, iki boyutlu p6mm hekzagonal yapıya işaret eden (100) difraksiyon piki görülmektedir [85].

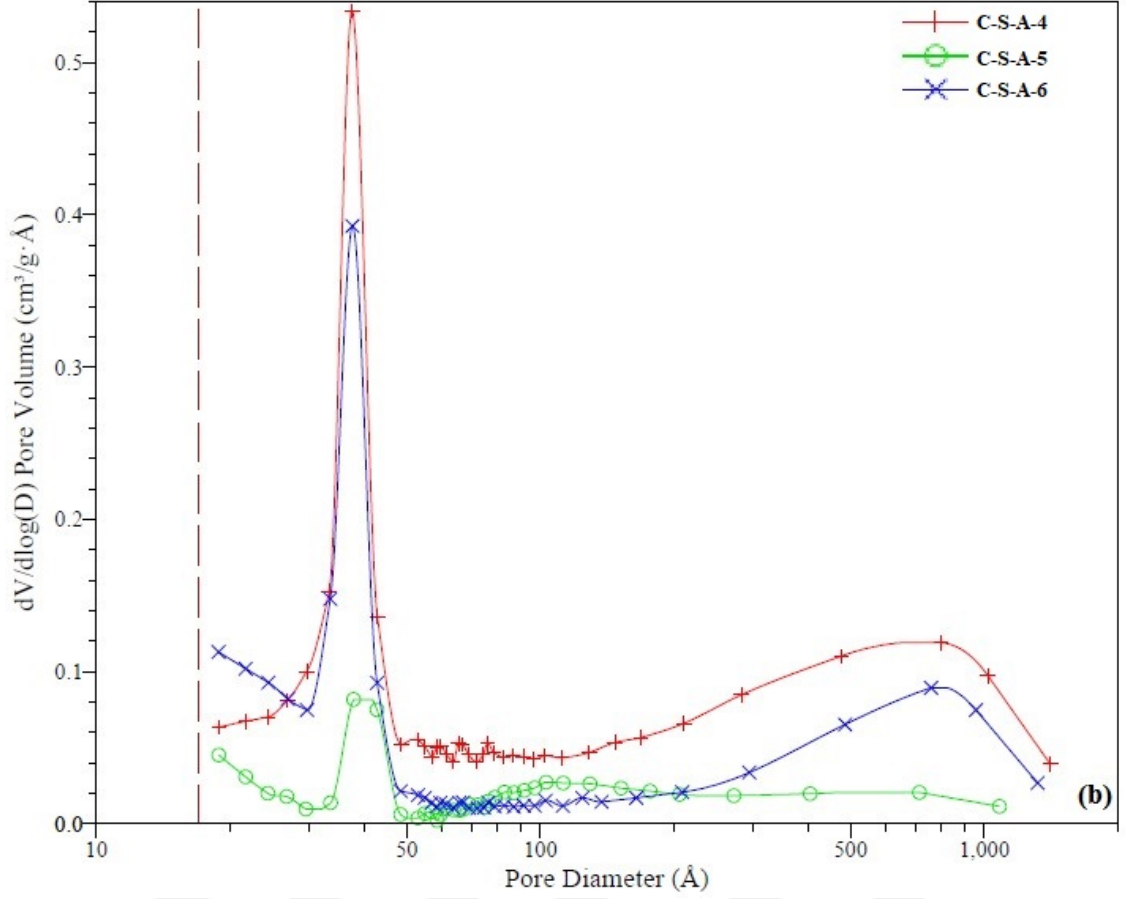


Şekil 6.3 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-A numunelerinin XRD diyagramları

6.2.1.2 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Şekil 6.4’de farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-A numunelerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı grafikleri verilmektedir. Numunelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [86].





Şekil 6.4 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-A numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı

Çizelge 6.2’de C-S-A-x numunelerin BET yüzey alanları (S_{BET}), gözenek adsorpsiyon hacimleri (V_p) ve BJH (Barett, Joyner ve Halenda) desorpsiyon metoduyla hesaplanan gözenek çapı (d_{BJH}) gösterilmektedir. Buna göre, en yüksek S_{BET} değerine C-S-A-6 numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle C-S-A-6 adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmıştır.

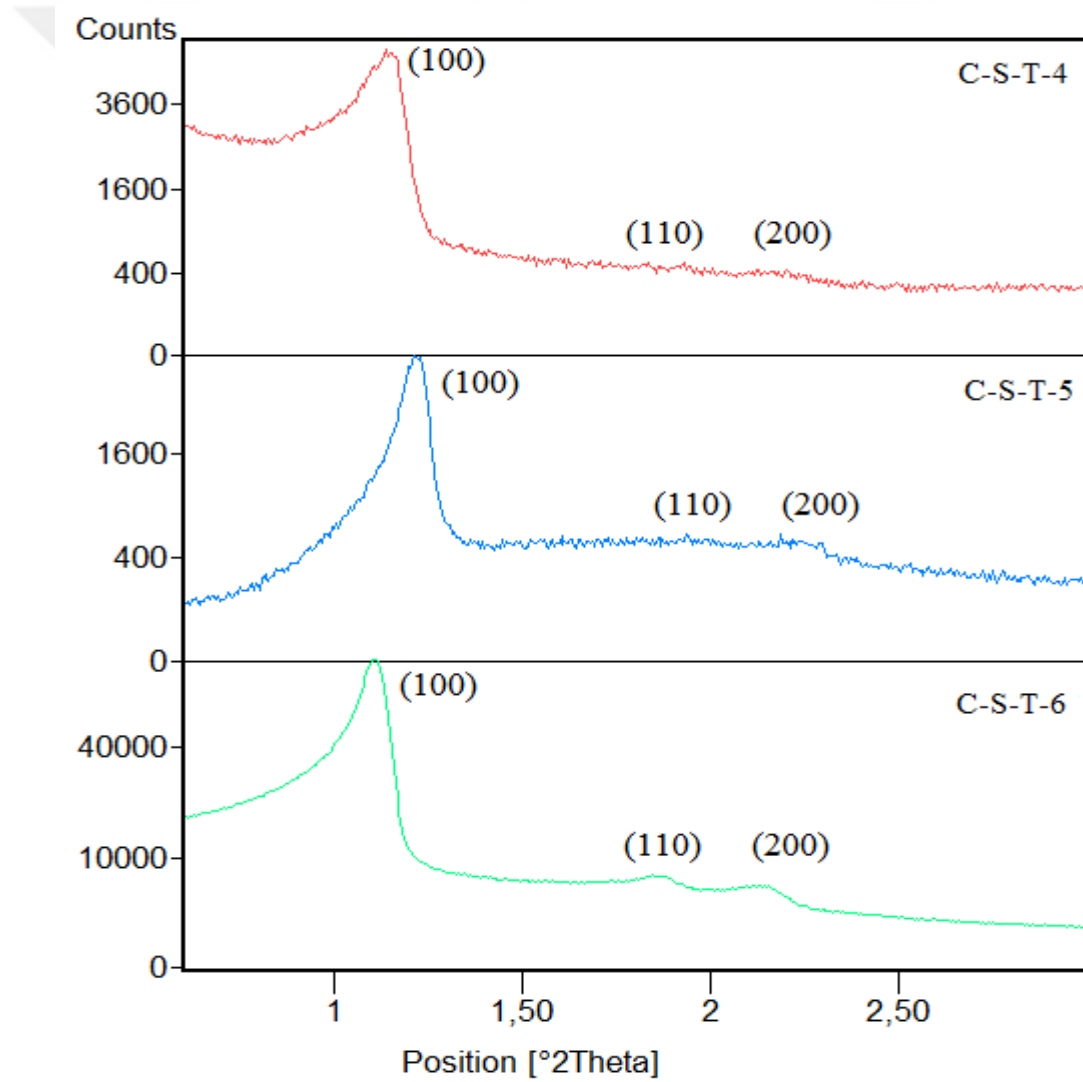
Çizelge 6.2 C-S-A-x numunelerin yapısal parametreleri

Karbonizasyon Süresi	Adsorban	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{BJH} (nm)
4 saat	C-S-A-4	169,73	0,1541	7,02
5 saat	C-S-A-5	124,17	0,086	6,29
6 saat	C-S-A-6	213,20	0,1424	5,25

6.2.2 C-S-T'nin Karakterizasyonu

6.2.2.1 XRD Analizi

S-T'den sentezlenen ve farklı karbonizasyon sürelerine tabi tutulan C-S-T-x numunelerinin XRD diyagramları Şekil 6.5'de verilmektedir. Karbonizasyon işleminden sonra silika duvarlarının uzaklaştırılması ile elde edilen CMK-3 numunelerinin XRD diyagramları, SBA-15 numunesinin XRD diyagramına benzemektedir. Üç farklı karbonizasyon süresinde elde edilen C-S-T numunelerinin XRD diyagramlarının hepsinde, iki boyutlu p6mm hekzagonal yapıya işaret eden (100), (110) ve (200) difraksiyon pikleri görülmektedir [85].

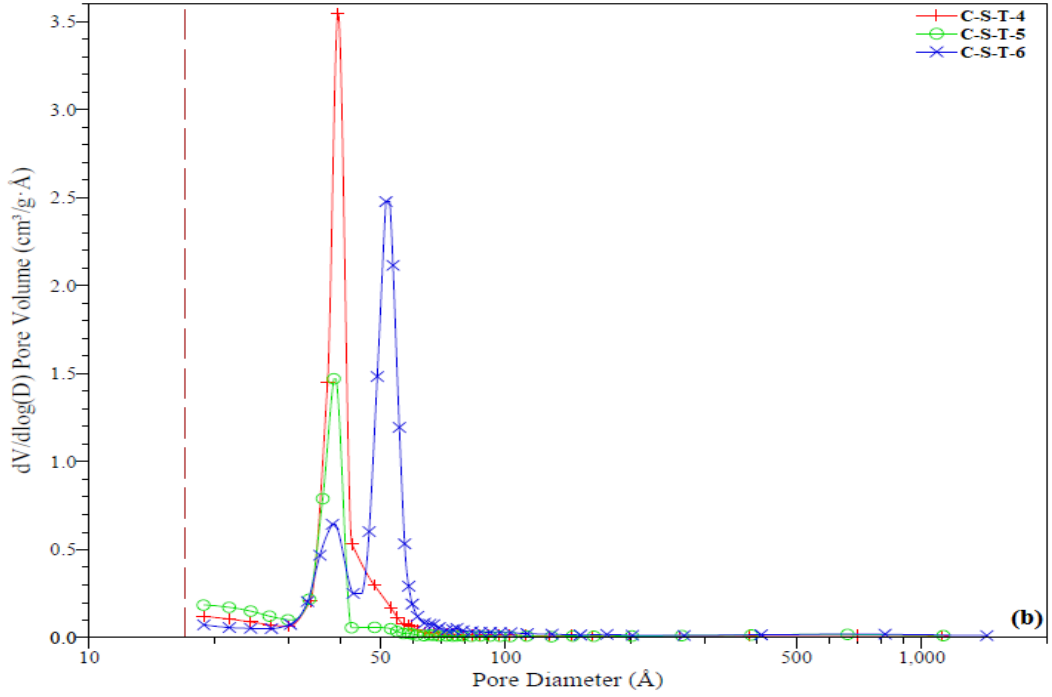
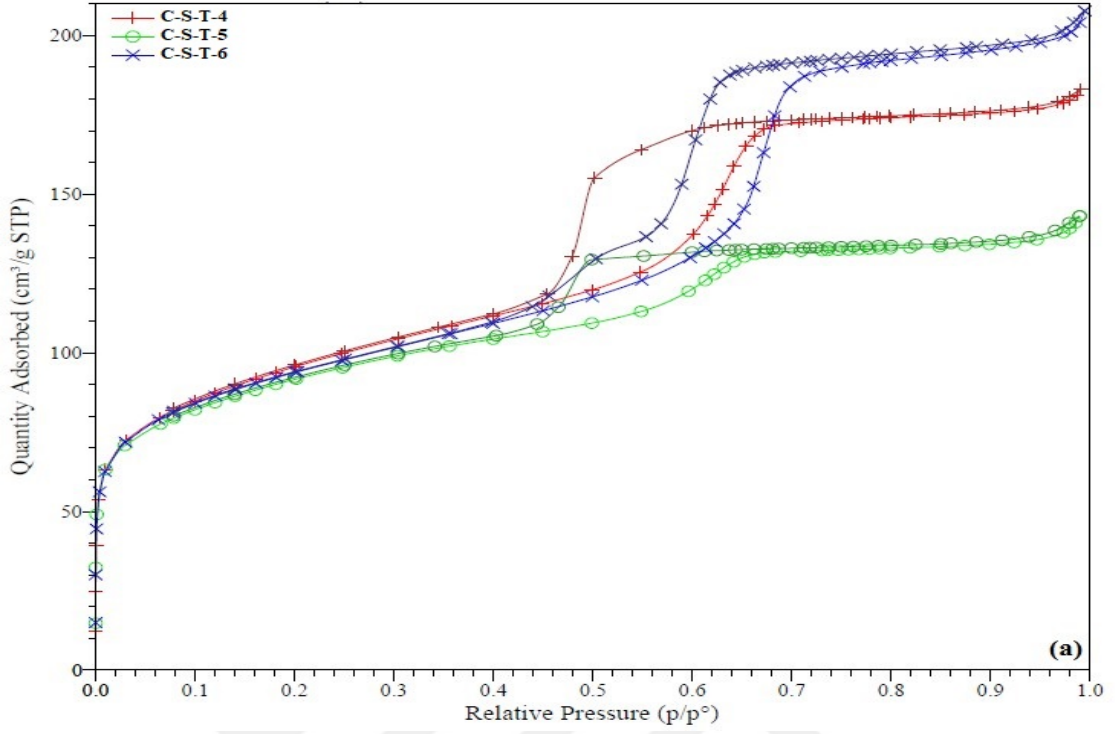


Şekil 6.5 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-T numunelerinin XRD diyagramları

6.2.2.2 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Şekil 6.6'da farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-T numunelerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı grafikleri verilmektedir. Numunelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [86].





Şekil 6.6 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-S-T numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı

Çizelge 6.3'de C-S-T-x numunelerin BET yüzey alanları (S_{BET}), gözenek adsorpsiyon hacimleri (V_p) ve BJH (Barett, Joyner ve Halenda) desorpsiyon metoduyla hesaplanan gözenek çapı (d_{BJH}) gösterilmektedir. Buna göre, en yüksek S_{BET} değerine C-S-T-4 numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle C-S-T-4 adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmıştır.

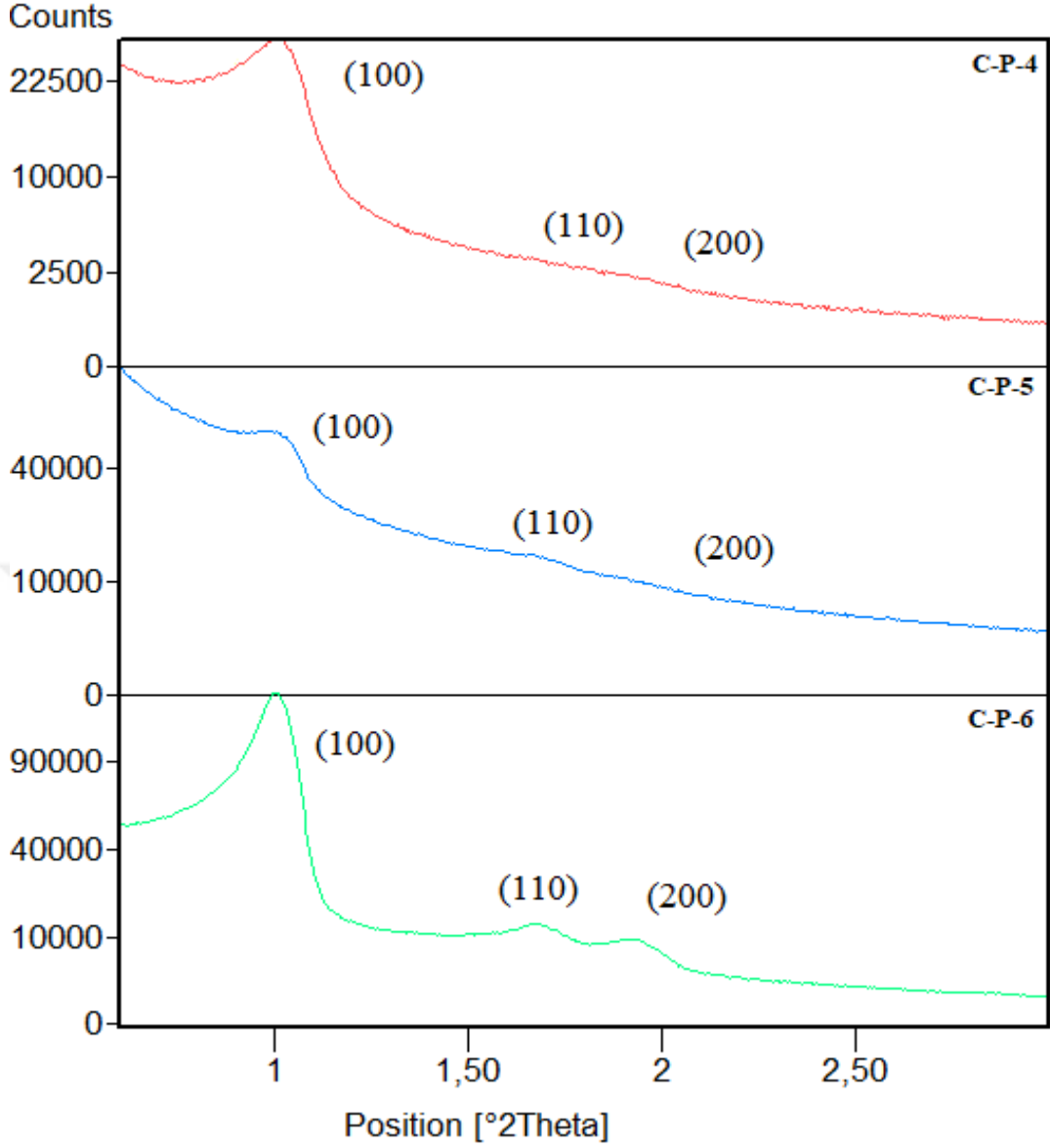
Çizelge 6.3 C-S-T-x numunelerin yapısal parametreleri

Karbonizasyon Süresi	Adsorban	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{BJH} (nm)
4 saat	C-S-T-4	319,56	0,2736	3,95
5 saat	C-S-T-5	302,38	0,2098	3,53
6 saat	C-S-T-6	308,29	0,3018	4,63

6.2.3 C-P-x'in Karakterizasyonu

6.2.3.1 XRD Analizi

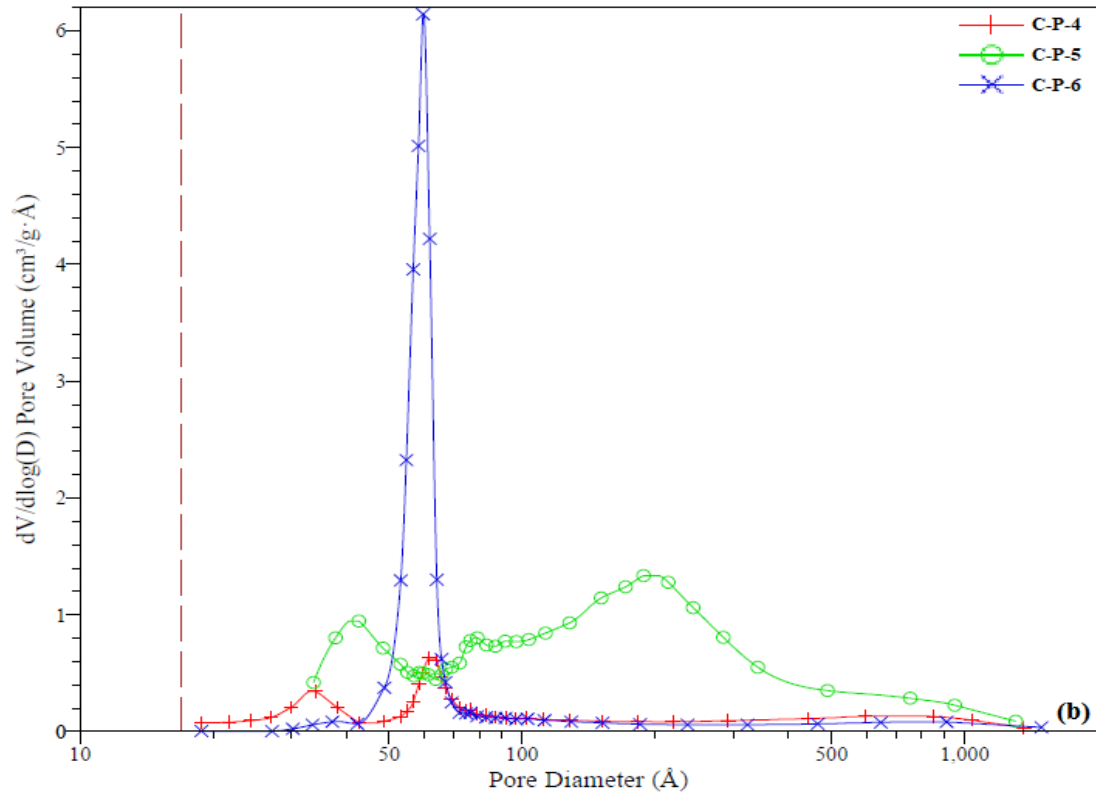
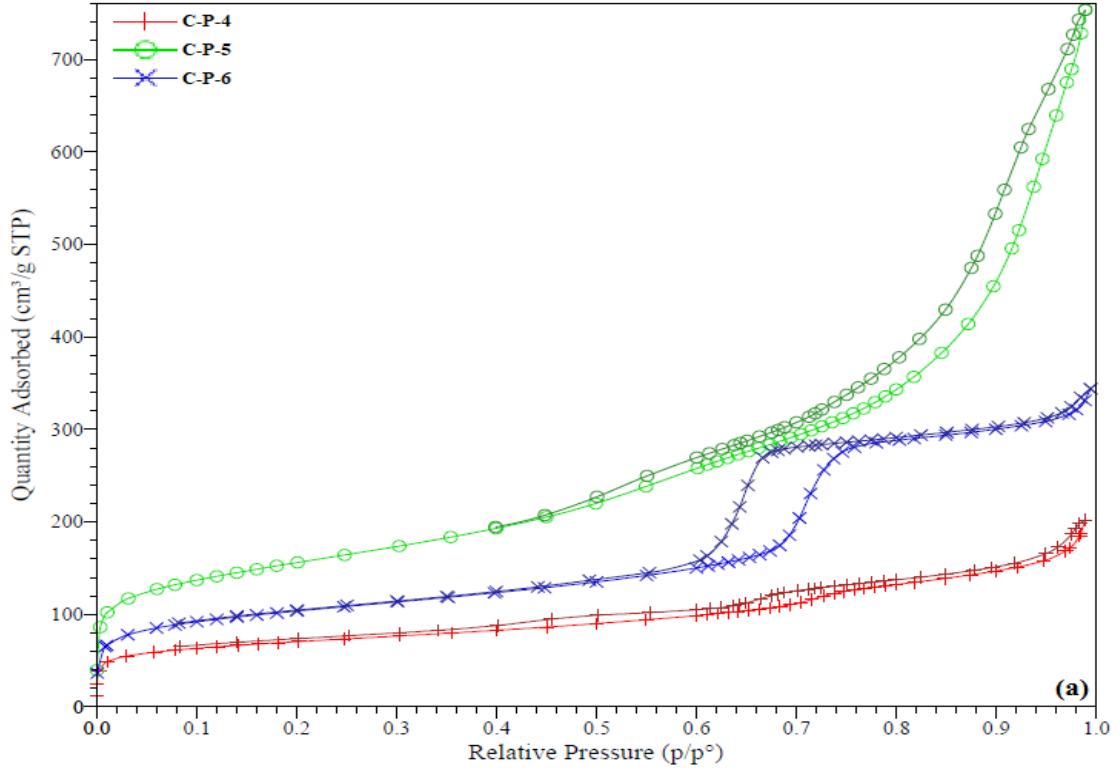
C-P'den sentezlenen ve farklı karbonizasyon sürelerine tabi tutulan C-P-x numunelerinin XRD diyagramları Şekil 6.7'de verilmektedir. Karbonizasyon işleminden sonra silika duvarlarının uzaklaştırılması ile elde edilen CMK-3 numunelerinin XRD diyagramları, SBA-15 numunesinin XRD diyagramına benzemektedir. Üç farklı karbonizasyon süresinde elde edilen C-P numunelerinin XRD diyagramlarının hepsinde, iki boyutlu p6mm hegzagonal yapıya işaret eden (100), (110) ve (200) difraksiyon pikleri görülmektedir [85].



Şekil 6.7 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-P numunelerinin XRD diyagramları

6.2.3.2 Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Şekil 6.4'de farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-P numunelerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı grafikleri verilmektedir. Numunelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [86].



Şekil 6.8 Farklı karbonizasyon sürelerinde elde edilen C-P numunelerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutunun dağılımı

Çizelge 6.4’de C-P-x numunelerin BET yüzey alanları (S_{BET}), gözenek adsorpsiyon hacimleri (V_p) ve BJH (Barett, Joyner ve Halenda) desorpsiyon metoduyla hesaplanan gözenek çapı (d_{BJH}) gösterilmektedir. Buna göre, en yüksek S_{BET} değerine C-P-5 numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle C-P-5 adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmıştır.

Çizelge 6.4 C-P-x numunelerin yapısal parametreleri

Karbonizasyon Süresi	Adsorban	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_{BJH} (nm)
4h	C-P-4	234,46	0,244	6,98
5h	C-P-5	534,00	0,9165	11,02
6h	C-P-6	349,01	0,4774	6,87

6.3 Adsorpsiyon Deneylerinin Sonuçları

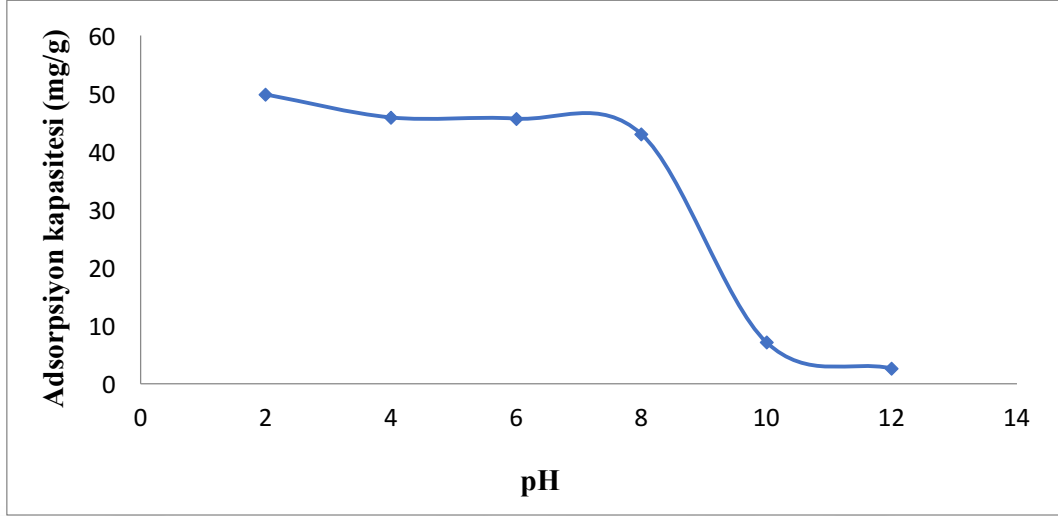
6.3.1 pH’ın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Bromokrezol yeşili boyar maddesinin sulu ortamdan giderilmesinde pH’ın etkisi, sabit konsantrasyonda ve sabit adsorban miktarında çalışılmıştır.

Çizelge 6.5 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-S-A-6 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler

pH	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Boya giderimi (%)
2	49,7612	99,5224
4	45,7996	91,5991
6	45,5906	91,1812
8	42,9680	85,9360
10	7,0832	14,1663
12	2,5629	5,1258

Çizelge 6.5.'deki değerler dikkate alınarak, adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının pH ile değişimi Şekil 6.9.'de verilmiştir.



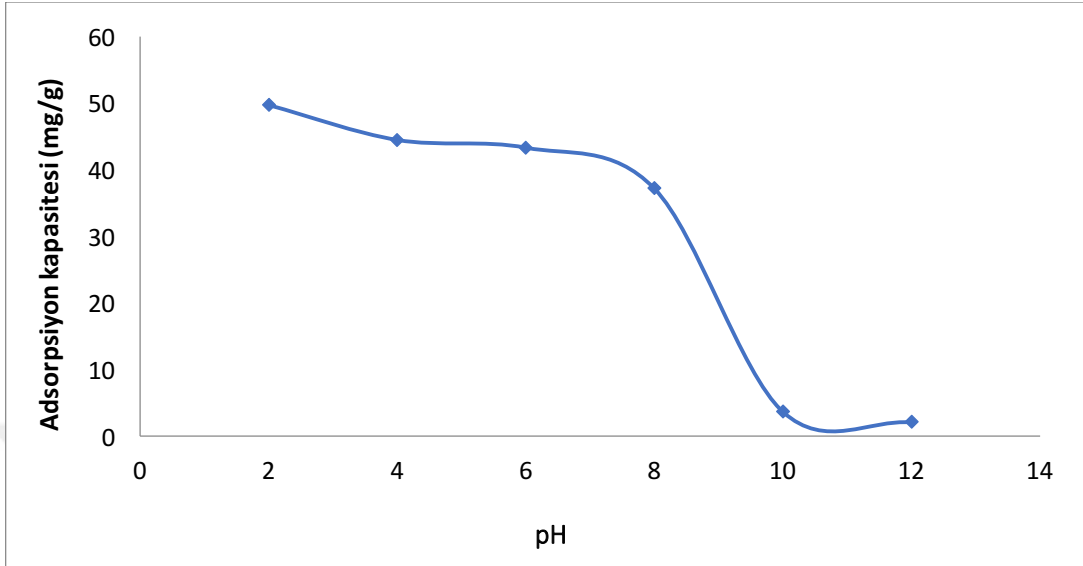
Şekil 6.9 C-S-A-6 numunesinin boyar madde adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi

Şekil 6.9'dan görüldüğü gibi pH 2'de en yüksek değerde olan boyar madde adsorpsiyonu, pH yükseldikçe düşmeye başlamıştır. Bunun nedeni yüksek pH'larda negatif yüklü bölgeler artar ve pozitif yüklü bölgeler azalır, adsorban üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmemesidir (61). Bu nedenle C-S-A-6 numunesinin bromokrezol yeşili adsorpsiyonunda optimum pH 2 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.6 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-S-T-4 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler

pH	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Boya giderimi (%)
2	49,6759	99,3518
4	44,4520	88,9041
6	43,2921	86,5842
8	37,1599	74,3198
10	3,6887	7,3774
12	2,1023	4,2047

Çizelge 6.6.'daki değerler dikkate alınarak, C-S-T-4 adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının pH ile değişimi Şekil 6.10'da verilmiştir.



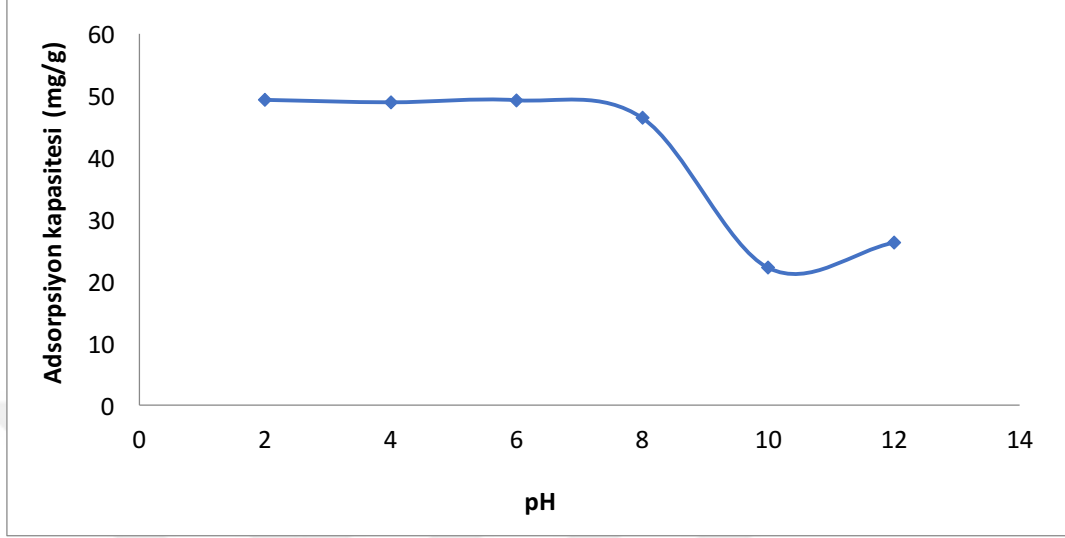
Şekil 6.10 C-S-T-4 numunesinin boyar madde adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi

Şekil 6.10 'dan görüldüğü gibi pH 2'de en yüksek değerde olan boyar madde adsorpsiyonu, pH yükseldikçe düşmeye başlamıştır. Bu durum, pH değerinin artmasıyla OH⁻ iyonlarının artarak boyadaki anyonlarla rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bromokrezol yeşilinin C- S-T-4 üzerine adsorpsiyonunda optimum pH 2 olarak seçilmiştir.

Çizelge 6.7 Farklı pH değerlerinde, bromokrezol yeşilinin C-P-5 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler

pH	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Boya giderimi (%)
2	49,3689	98,7377
4	48,9765	97,9531
6	49,3134	98,6269
8	46,4264	92,8529
10	22,2388	44,4776
12	26,3284	52,6567

Çizelge 6.7.'deki değerler dikkate alınarak, C-P-5 adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının pH ile değişimi Şekil 6.11.'de verilmiştir.



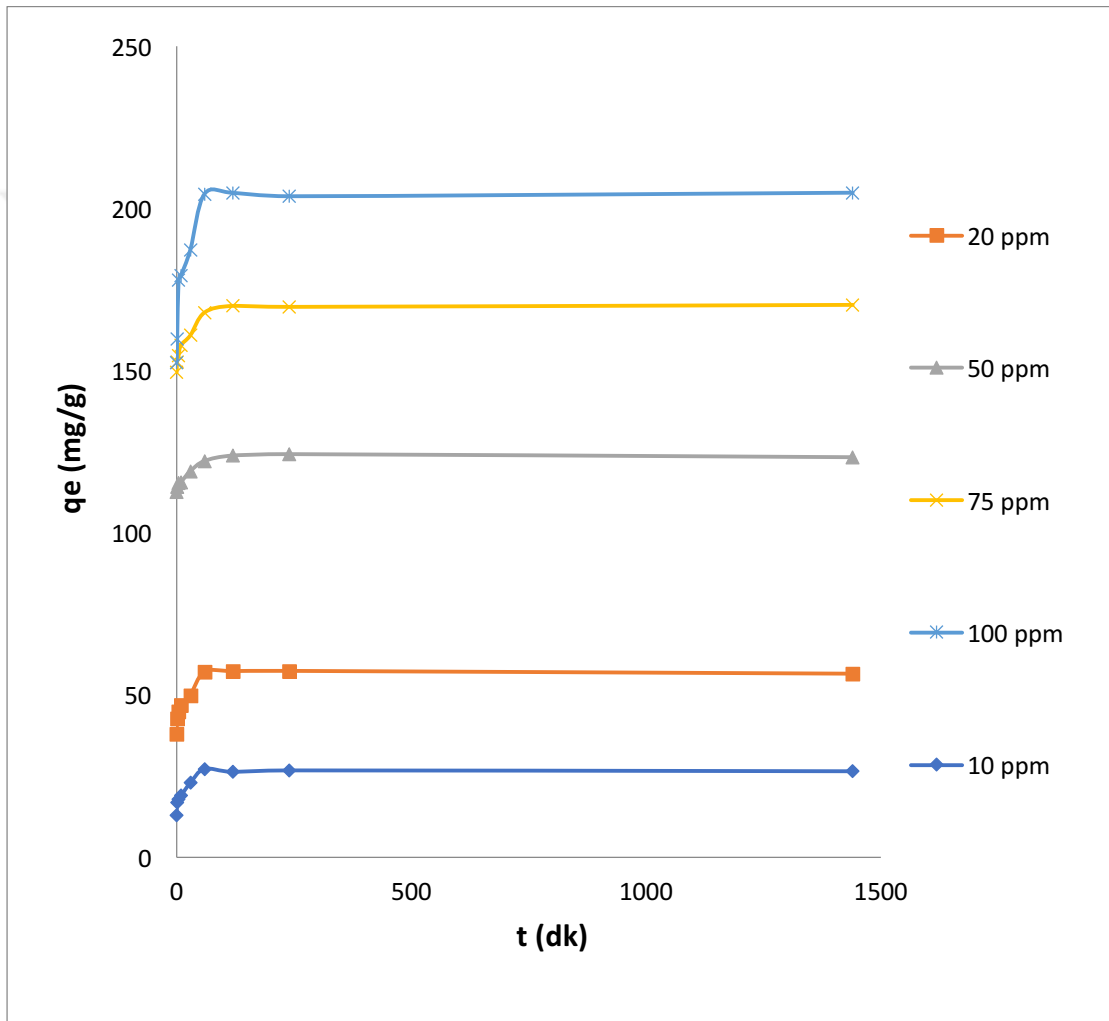
Şekil 6.11 C-P-5 numunesinin, birim adsorban üzerinde olan madde miktarının pH derecesiyle değişimine ait grafiği

Şekil 6.11'den görüldüğü gibi pH 2'de en yüksek değerde olan boyar madde adsorpsiyonu, pH yükseldikçe düşmeye başlamıştır. Bunun nedeni yüksek pH'larda negatif yüklü bölgeler artar ve pozitif yüklü bölgeler azalır, adsorban üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmemesidir [87] Bu nedenle C-P-5 numunesinin bromokrezol yeşili adsorpsiyonunda optimum pH 2 olarak belirlenmiştir.

6.3.2 Temas Süresinin ve Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla, 0.006 g adsorban ve farklı konsantrasyon değerlerine (10, 20, 50, 75 ve 100 ppm) sahip boya çözeltilerinden 20 ml kullanılmıştır. Şekil 6.12'de C-S-A-6 numunesinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ilk 60 dakikalık temas süresinde, boya adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve 60. dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Başlangıçta boyanın hızlı adsorpsiyonu, adsorban yüzeyinde var olan çok fazla sayıda sorpsiyon yerlerinden

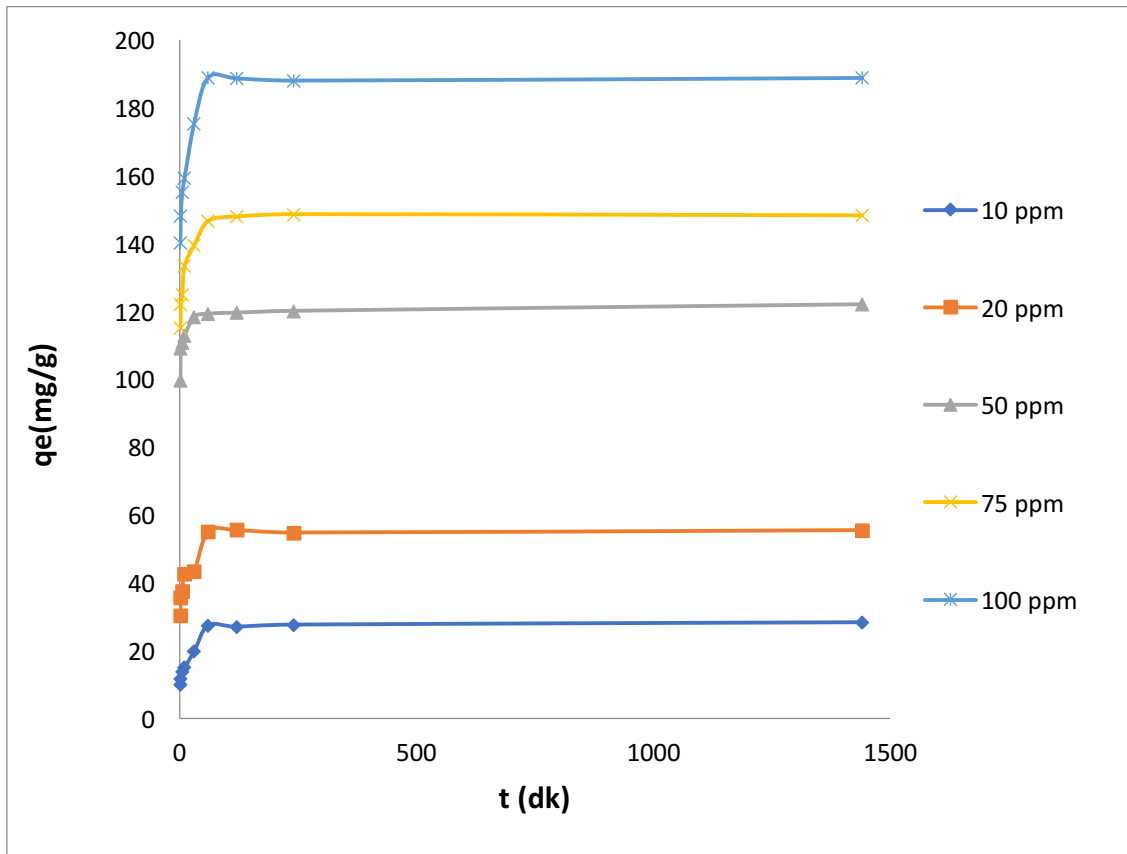
kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki aktif yerlerin dolmasıyla adsorpsiyon hızı düşmekte ve sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır [88]. Ayrıca, C-S-A-6'nın boya adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu durum, daha fazla boya molekülünün daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da adsorbana, sulu fazdan boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha yüksek itici güç sağlamaktadır.



Şekil 6.12 C-S-A-6 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

Şekil 6.13'de C-S-T-4 numunesinin adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ilk 60 dakikalık temas süresinde, boya adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve 60 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Başlangıçta boyanın hızlı adsorpsiyonu, adsorbana

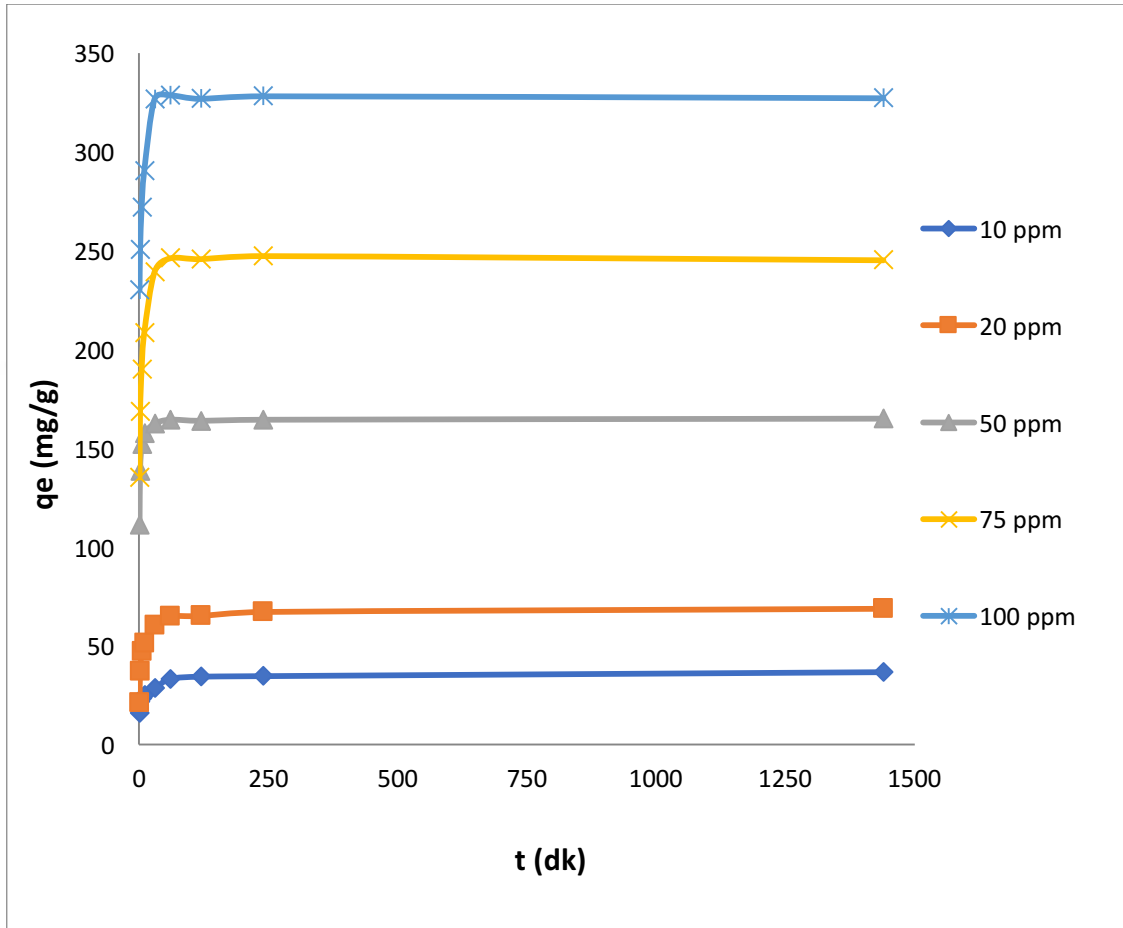
yüzeyinde var olan çok fazla sayıdaki sorpsiyon yerlerinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki aktif yerlerin dolmasıyla adsorpsiyon hızı düşmekte ve sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır [88]. Ayrıca, C-S-T-4'ün boya adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu durum, daha fazla boya molekülünün daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da adsorbana, sulu fazdan boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha yüksek itici güç sağlamaktadır.



Şekil 6.13 C-S-T-4 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

Şekil 6.14'de C-P-5 numunesinin adsorpsiyon kapasitesine, başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ilk 30 dakikalık temas süresinde, boya adsorpsiyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve 30 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Başlangıçta boyanın hızlı adsorpsiyonu, adsorbana yüzeyinde var olan çok fazla sayıdaki sorpsiyon yerlerinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki aktif yerlerin dolmasıyla adsorpsiyon hızı düşmekte ve sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır [88]. Ayrıca, C-P-5'in boya adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç

konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu durum, daha fazla boya molekülünün daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da adsorbana, sulu fazdan boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha yüksek itici güç sağlamaktadır.



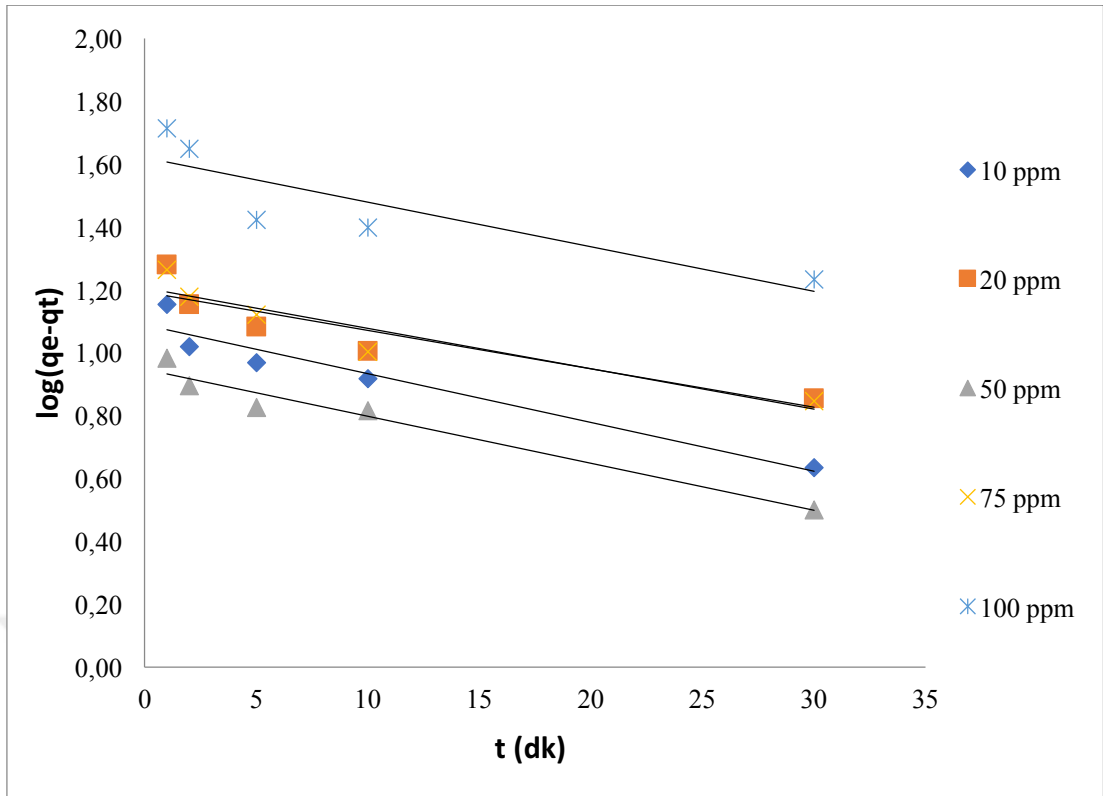
Şekil 6.14 C-P-5 numunesi üzerine bromokrezol yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

6.3.3 Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilerle Kinetik Hesaplama

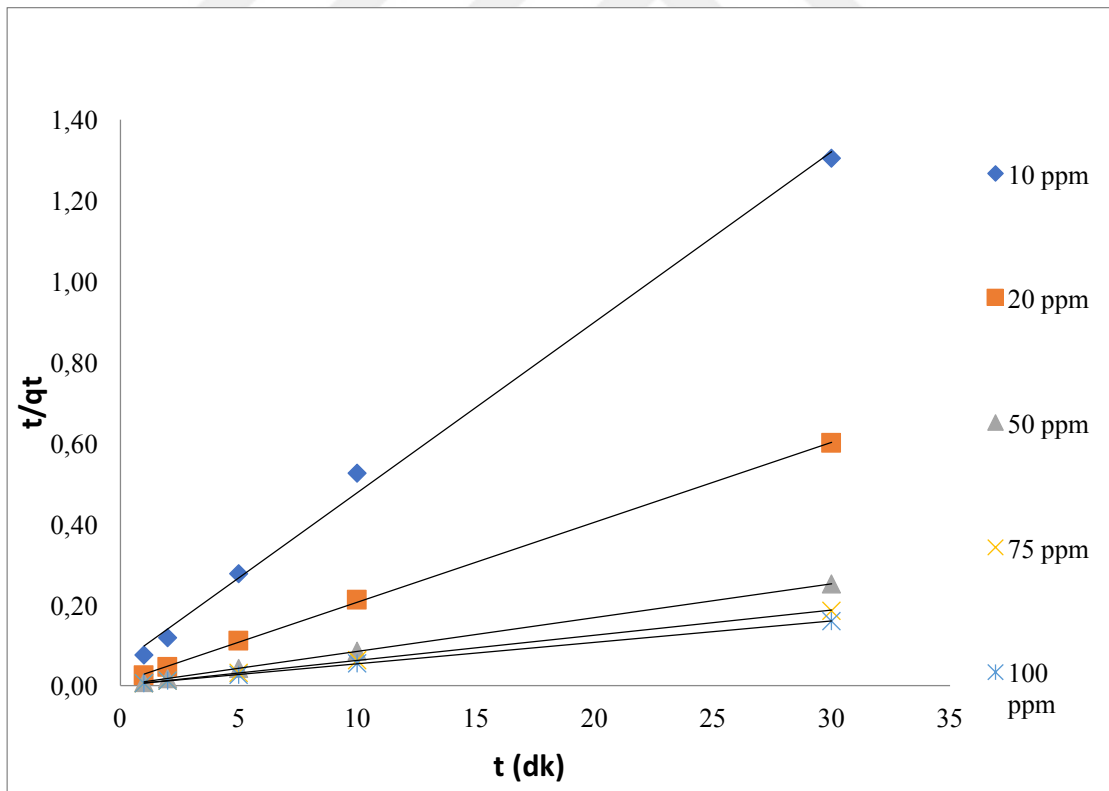
Bromokrezol yeşilinin CMK-3 temelli adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunun belirlenebilmesi için, farklı başlangıç konsantrasyonlarının süre ile olan ilişkisinden elde edilen verilere Pseudo-birinci derece ve Pseudo-ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Partikül içi difüzyon modeli adsorbanlar üzerine boyar madde adsorpsiyonunun mekanizması hakkında daha derin bilgi edinmek için uygulanmıştır.

Şekil 6.15 a-c'de değişik sürelerde C-S-A-6 adsorbanı üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltilisinin adsorpsiyonuna ait Pseudo-birinci derece, ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin grafikleri verilmiştir. Çizelge 6.8'de ise bu grafiklere ait hesaplanan kinetik parametreler verilmiştir. Çizelgeye göre Pseudo-birinci derece ve ikinci derece kinetik modellerinden hesaplanan q_e değerlerinin genel olarak konsantrasyon artışıyla arttığı gözlenmektedir. Ayrıca, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

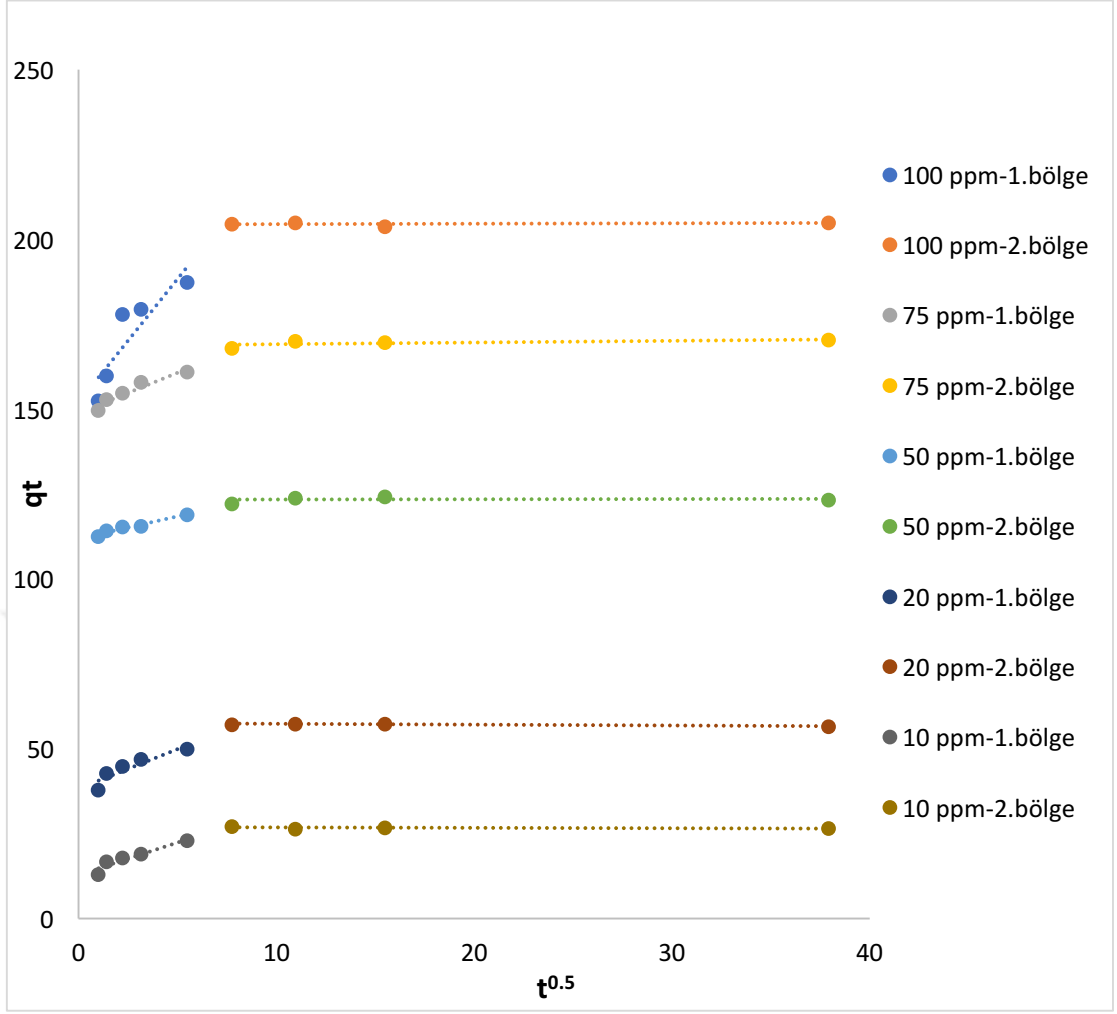
Şekil 6.15 c'de verilen partikül içi difüzyon grafiğine göre, ilk olarak lineer fakat dik ve hızlı olan bir kısım ile yatay bir kısım olmak üzere iki farklı bölge görülmektedir. İlk lineer bölge, adsorbanın mezoporlarına boya moleküllerinin difüzyonunu gösterirken denge adımıyla ilgili olan ikinci bölge, partikül içi difüzyonun azaltılmış konsantrasyon farkı nedeniyle kademeli olarak yavaşladığını göstermektedir [89,90].



a)



b)



c)

Şekil 6.15 C-S-A-6 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b) Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon

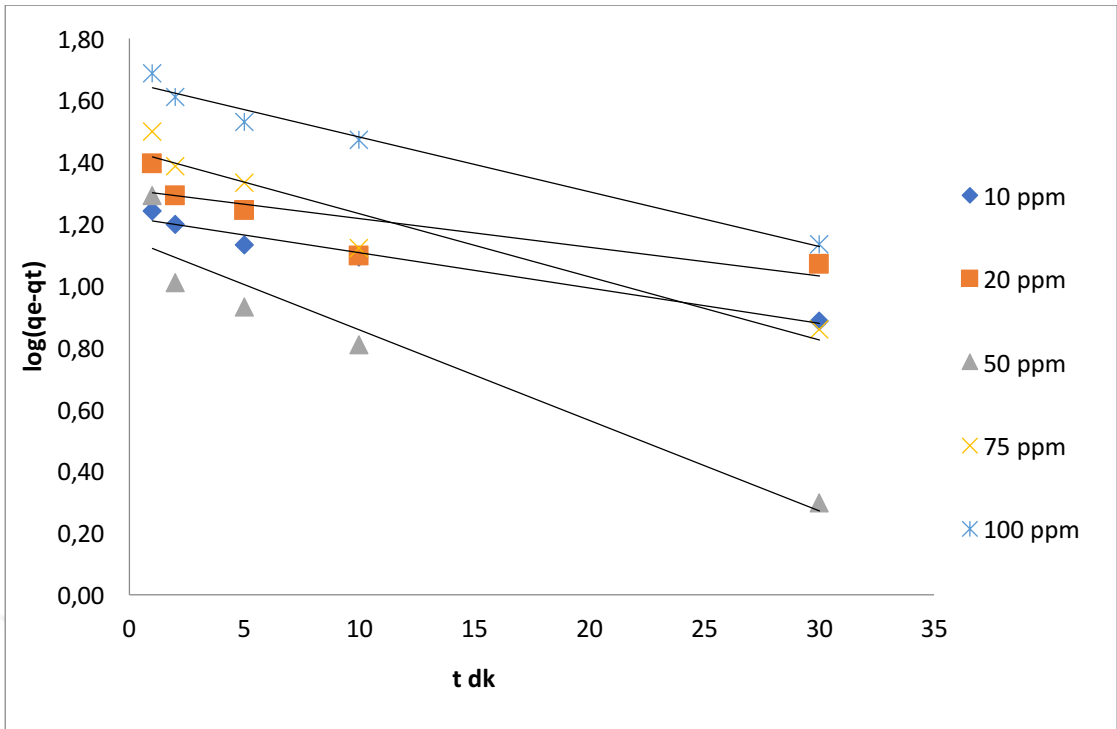
Tüm modellerden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında ise bütün başlangıç konsantrasyonu değerlerinde Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden elde edilen R^2 değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, C-S-A-6 üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltisinin adsorpsiyonunda, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.8 C-S-A-6 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelinden kinetik parametreler

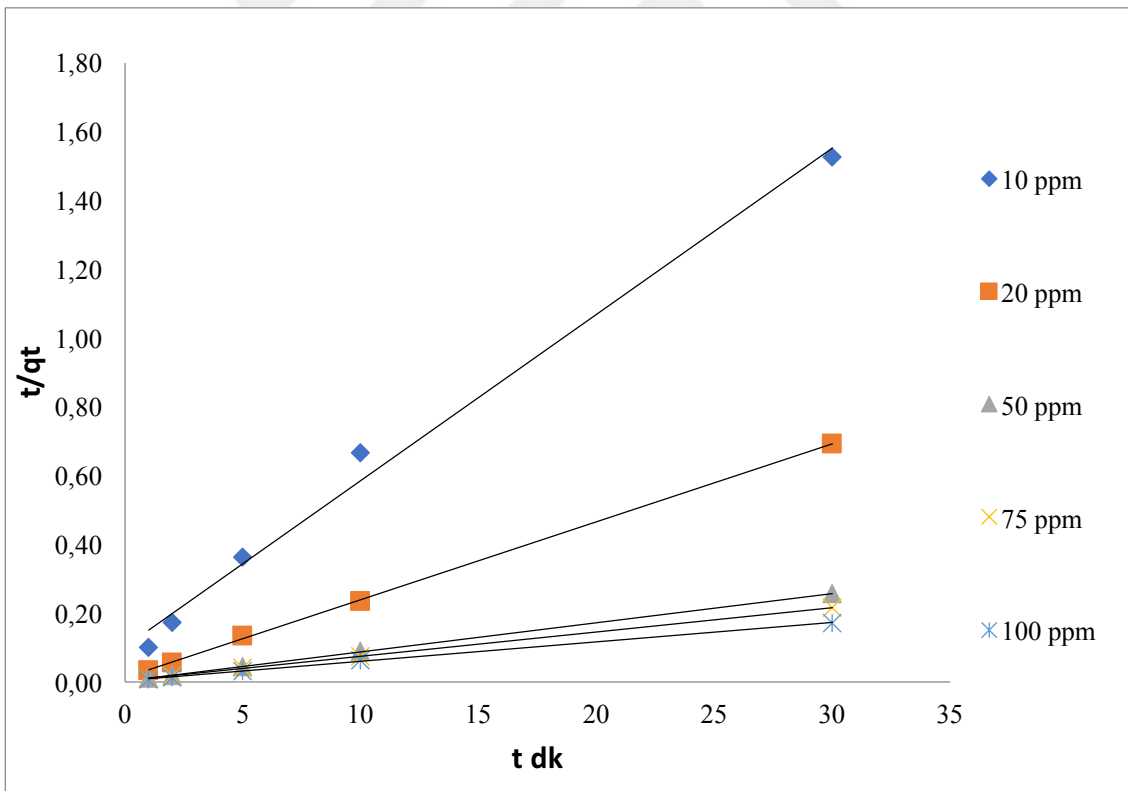
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Deneysel q_e (mg/g)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece			Partikül içi difüzyon modeli - I. bölge			Partikül içi difüzyon modeli - II. bölge		
		q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2	k_{d1} (mg/(g.dk ^{1/2}))	C_1 (mg/g)	R^2	k_{d2} (mg/(g.dk ^{1/2}))	C_2 (mg/g)	R^2
10	23,006	12,243	0,036	0,930	23,753	0,032	0,996	1,9145	12,903	0,8927	-0,012	27,015	0,172
20	50,006	15,613	0,028	0,828	50,761	0,039	0,999	2,314	38,441	0,8338	-0,0244	57,6	0,714
50	119,062	8,886	0,035	0,959	119,048	0,059	1,000	1,2881	112,02	0,9417	0,0106	123,29	0,025
75	160,976	16,103	0,030	0,890	161,290	0,038	1,000	2,365	148,95	0,9156	0,0503	168,65	0,416
100	187,381	41,822	0,033	0,747	188,679	0,015	1,000	7,241	152,23	0,7827	0,0127	204,37	0,116

Şekil 6.16 a-c'de değişik sürelerde C-S-T-4 adsorbanı üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltilisinin adsorpsiyonuna ait Pseudo-birinci derece, ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin grafikleri verilmiştir. Çizelge 6.9'de ise bu grafiklere ait hesaplanan kinetik parametreler verilmiştir. Çizelgeye göre Pseudo-birinci derece ve ikinci derece kinetik modellerinden hesaplanan qe değerlerinin genel olarak konsantrasyon artışıyla arttığı gözlenmektedir. Ayrıca, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden hesaplanan qe değerlerinin, deneysel qe değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

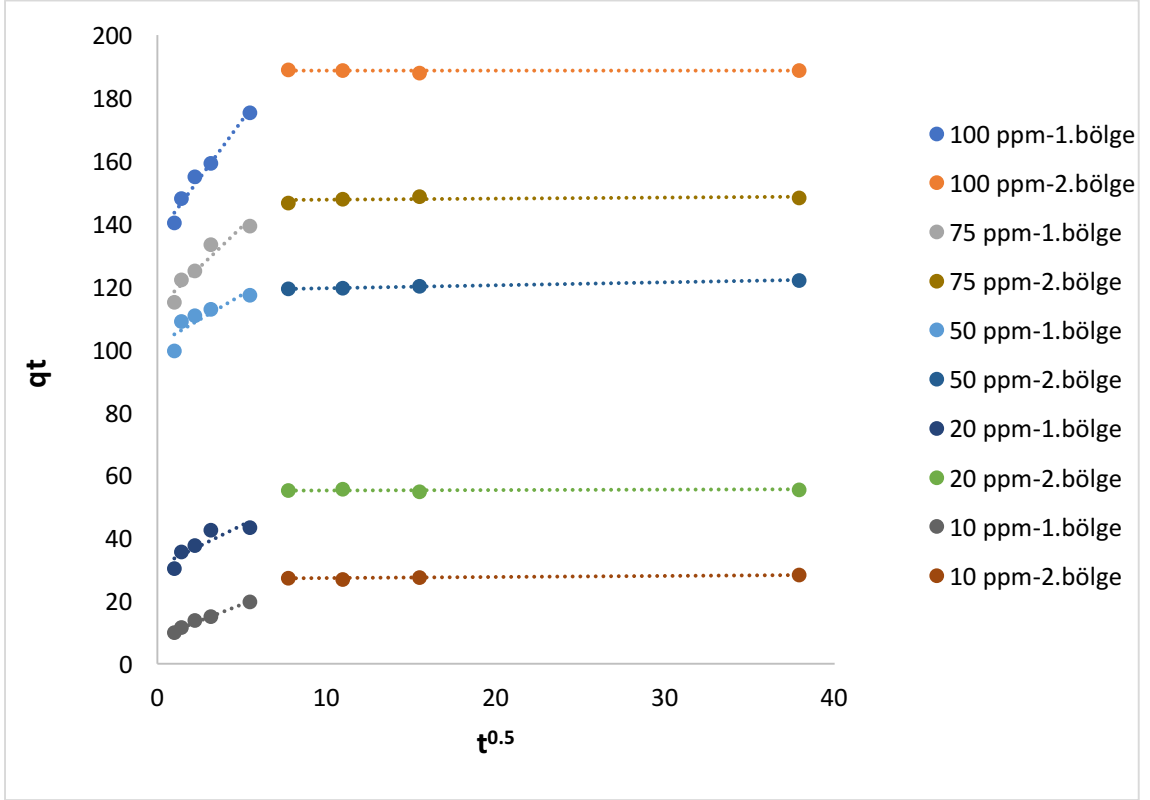
Şekil 6.16 c'de verilen partikül içi difüzyon grafiğine göre, ilk olarak lineer fakat dik ve hızlı olan bir kısım ile yatay bir kısım olmak üzere iki farklı bölge görülmektedir. İlk lineer bölge, adsorbanın mezoporlarına boya moleküllerinin difüzyonunu gösterirken denge adımıyla ilgili olan ikinci bölge, partikül içi difüzyonun azaltılmış konsantrasyon farkı nedeniyle kademeli olarak yavaşladığını göstermektedir [89,90].



a)



b)



c)

Şekil 6.16 C-S-T-4 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b) Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon

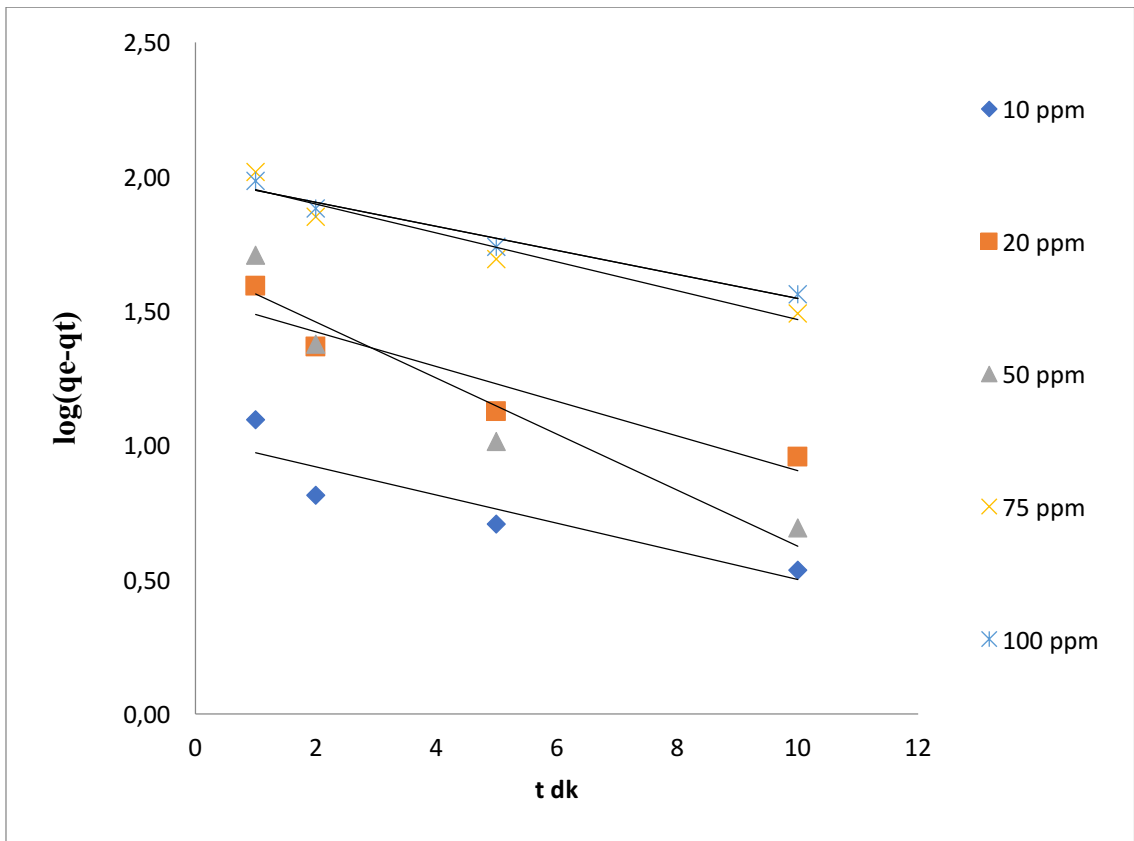
Tüm modellerden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında ise bütün başlangıç konsantrasyonu değerlerinde Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden elde edilen R^2 değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, C-S-T-4 üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltisinin adsorpsiyonunda, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.9 C-S-T-4 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelinden kinetik parametreler

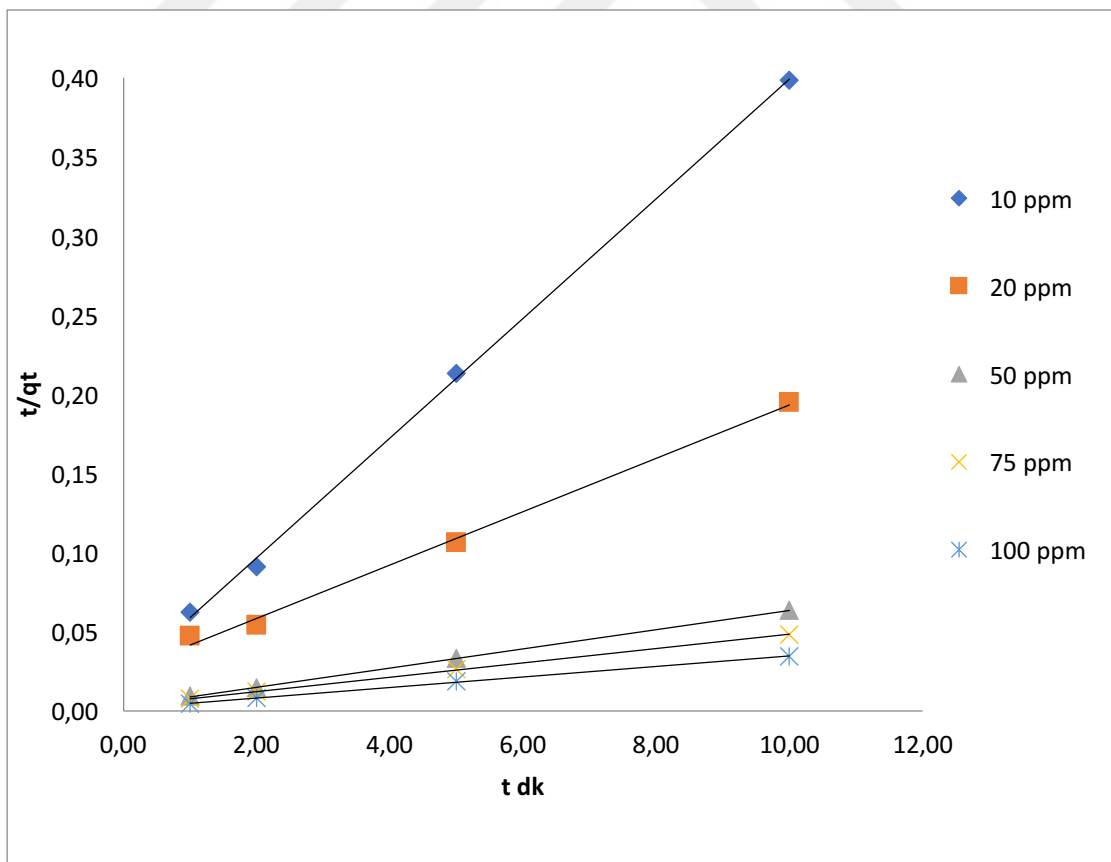
Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Deneysel Q_e (mg/g)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece			Partikül içi difüzyon modeli – I. bölge			Partikül içi difüzyon modeli – II. bölge		
		Q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·dk)	R^2	k_{d1} (mg/(g·dk ^{1/2}))	C_1 (mg/g)	R^2	k_{d2} (mg/(g·dk ^{1/2}))	C_2 (mg/g)	R^2
10	19,669	16,596	0,026	0,971	20,661	0,023	0,992	2,0805	8,456	0,984	0,0362	26,892	0,8114
20	43,377	20,356	0,021	0,662	44,248	0,041	1,000	2,638	30,873	0,765	0,0091	55,072	0,1245
50	117,297	14,103	0,068	0,917	117,647	0,031	1,000	3,155	101,53	0,744	0,0904	118,61	0,9975
75	139,377	27,296	0,047	0,921	140,845	0,017	1,000	5,1085	113,42	0,910	0,0328	147,26	0,2585
100	175,376	45,384	0,041	0,978	178,571	0,010	0,999	7,3033	136,24	0,970	0,0025	188,62	0,0066

Şekil 6.17. a-c'de değişik sürelerde C-P-5 adsorbanı üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltilisinin adsorpsiyonuna ait Pseudo-birinci derece, ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerinin grafikleri verilmiştir. Çizelge 6.10'da ise bu grafiklere ait hesaplanan kinetik parametreler verilmiştir. Çizelgeye göre Pseudo-birinci derece ve ikinci derece kinetik modellerinden hesaplanan qe değerlerinin genel olarak konsantrasyon artışıyla arttığı gözlenmektedir. Ayrıca, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden hesaplanan qe değerlerinin, deneysel qe değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

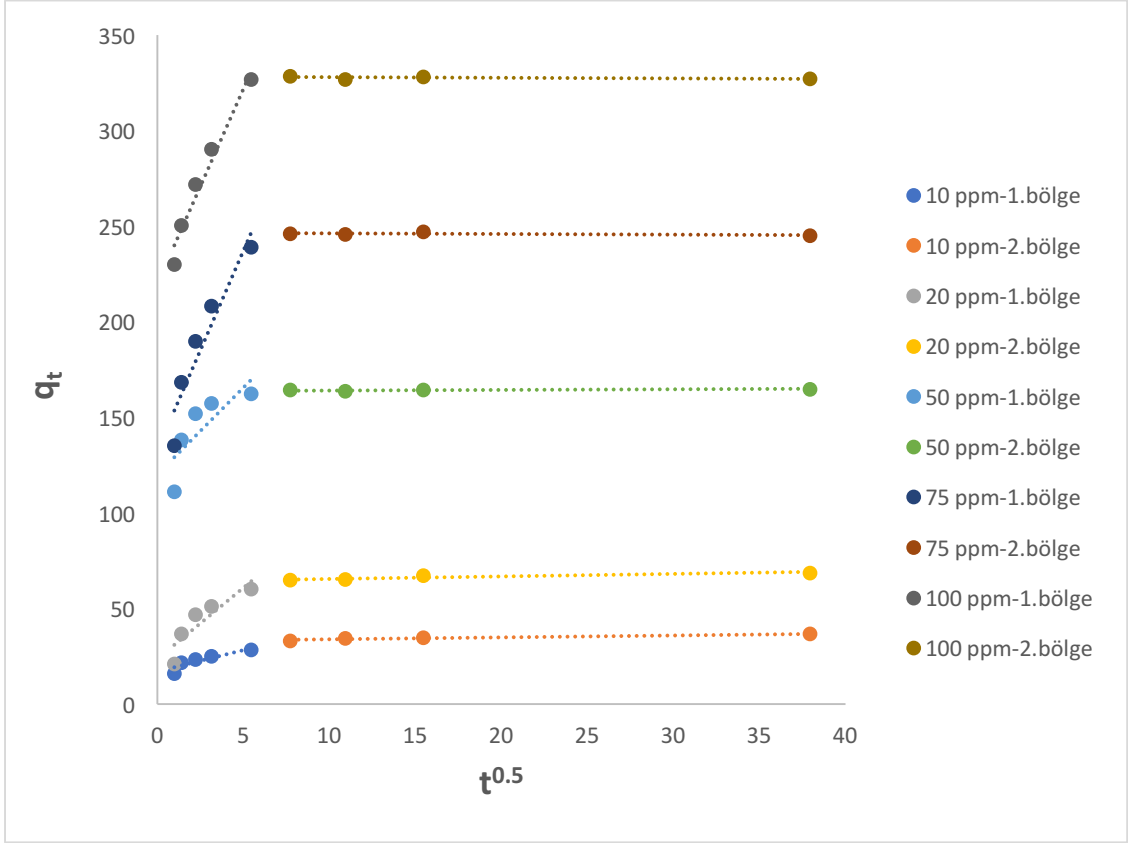
Şekil 6.17 c'de verilen partikül içi difüzyon grafiğine göre, ilk olarak lineer fakat dik ve hızlı olan bir kısım ile yatay bir kısım olmak üzere iki farklı bölge görülmektedir. İlk lineer bölge, adsorbanın mezoporlarına boya moleküllerinin difüzyonunu gösterirken denge adımıyla ilgili olan ikinci bölge, partikül içi difüzyonun azaltılmış konsantrasyon farkı nedeniyle kademeli olarak yavaşladığını göstermektedir [89,90].



a)



b)



c)

Şekil 6.17 C-P-5 üzerine farklı başlangıç konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisinin adsorpsiyonunda model grafikleri a) Pseudo-birinci derece, b) Pseudo-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon

Tüm modellerden elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında ise bütün başlangıç konsantrasyonu değerlerinde Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden elde edilen R^2 değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, C-P-5 üzerinde farklı derişimlerdeki bromokrezol yeşili çözeltisinin adsorpsiyonunda, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğu görülmüştür.

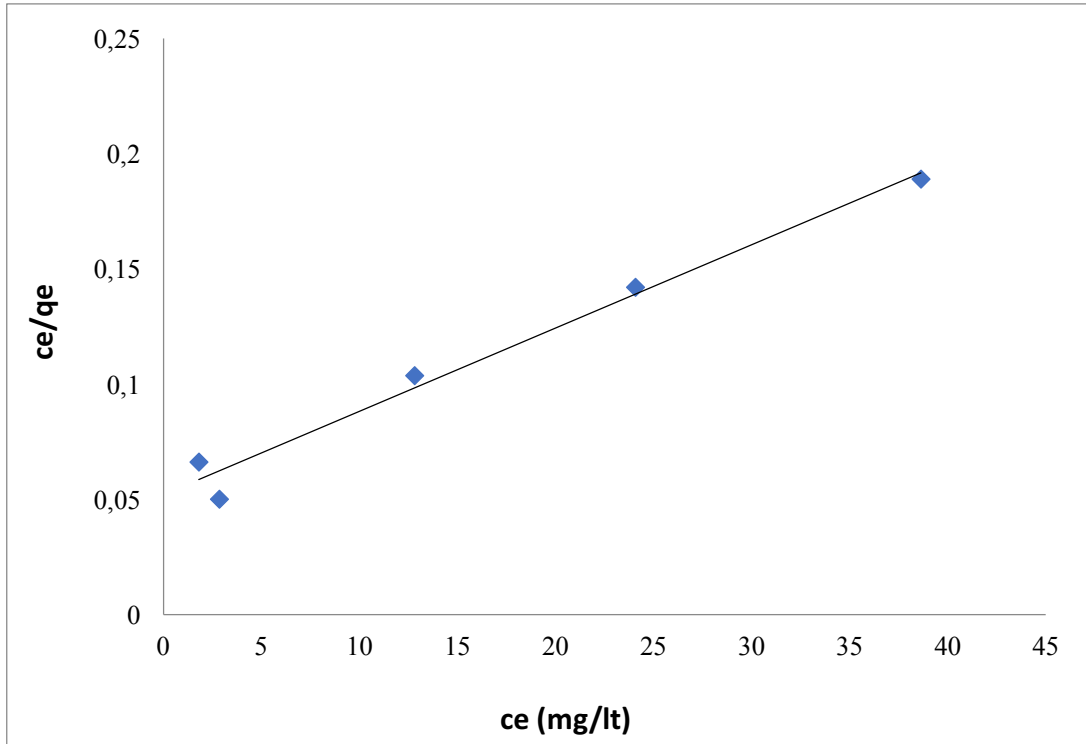
Çizelge 6.10 C-P-5 üzerine bromokrezol adsorpsiyonunda elde edilen Pseudo birinci, ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modeli için difüzyon modelinden kinetik parametreler

Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Deneysel q_e (mg/g)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece			Partikül içi difüzyon modeli –I. bölge			Partikül içi difüzyon modeli – II. bölge		
		q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2	k_{d1} (mg/(g.dk ^{1/2}))	C_1 (mg/g)	R^2	k_{d2} (mg/(g.dk ^{1/2}))	C_2 (mg/g)	R^2
10	25,100	10,588	0,121	0,815	26,455	0,068	0,999	2,306	16,90	0,797	0,102	33,04	0,928
20	51,299	35,604	0,149	0,883	59,524	0,011	0,996	7,488	23,48	0,795	0,127	64,30	0,862
50	157,423	46,473	0,240	0,915	163,934	0,014	1,000	9,170	119,94	0,633	0,026	163,89	0,653
75	208,430	101,298	0,124	0,941	222,222	0,007	0,999	20,980	132,56	0,897	-0,035	246,80	0,282
100	290,431	98,583	0,103	0,971	303,030	0,008	1,000	20,500	219,52	0,963	-0,028	328,30	0,201

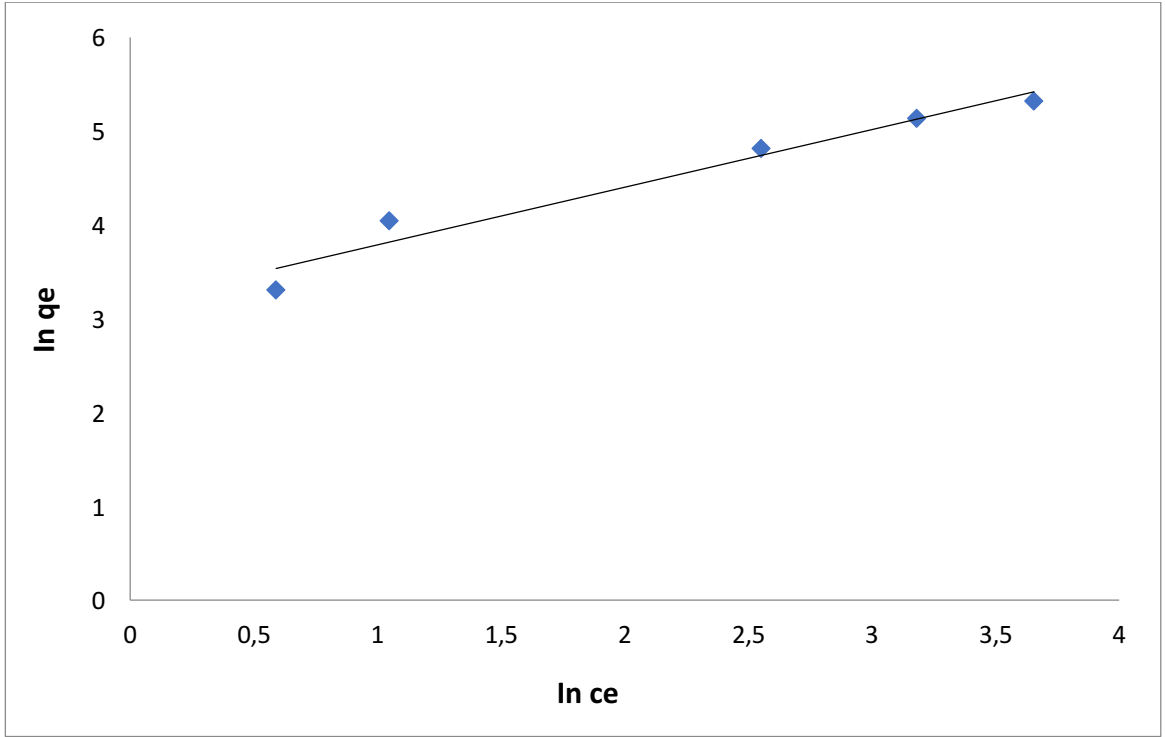
6.3.4 Adsorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Verilere Göre İzoterm İncelemeleri

Sentezlenen üç farklı adsorbana bromokrezol yeşilinin adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile incelenmiştir. İzoterm çalışmaları, farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında (10, 20, 50, 75 ve 100 ppm), pH 2'de, 60 dak'lık temas süresinde ve 0,06 g adsorban kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen doğrusal Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin eğim ve kesim noktalarından izoterm model sabitleri hesaplanmıştır.

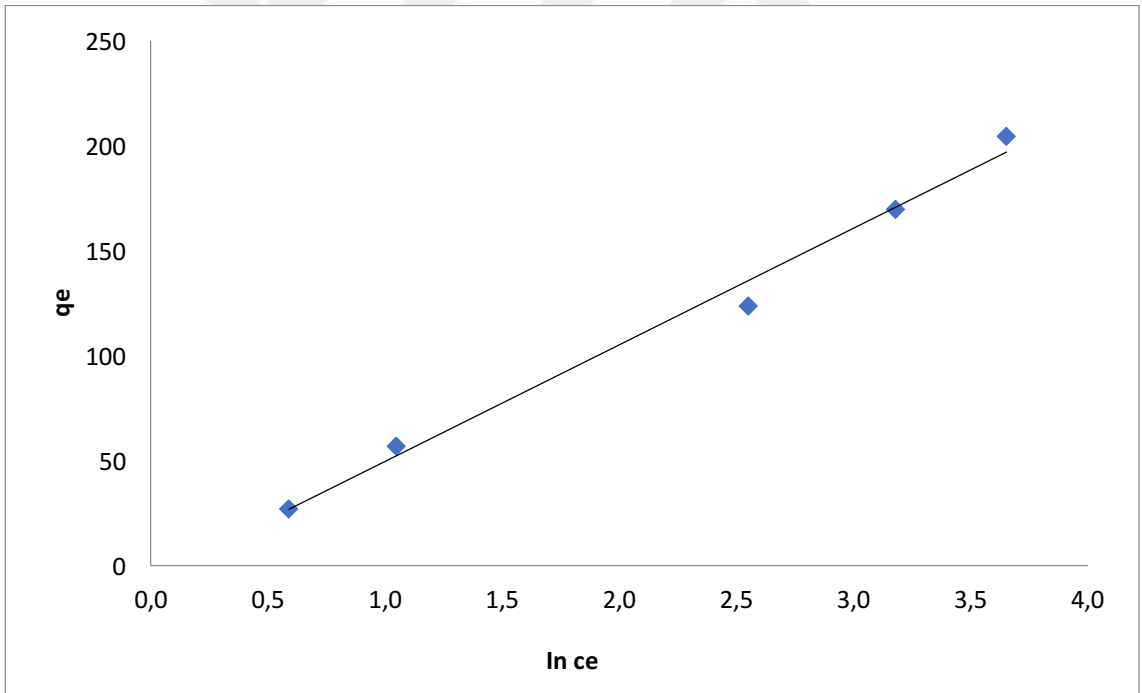
C-S-A-6 numunesine ait izotermelerin grafikleri ve izotermelerden elde edilen parametreler Şekil 6.18 ve Çizelge 6.11'de verilmektedir. Temkin izotermine göre hesaplanan sorpsiyon ısı değeri 55.467, R^2 ise 0.990 bulunurken Langmuir izotermine göre sabiti 0.069, R^2 ise 0.980 ve bütün tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 277.778 olarak bulunmuştur. Her iki izoterm R^2 değerleri birbirine çok yakın olduğu için bromokrezol boyar maddesinin C-S-A-6 adsorbanına adsorpsiyonunun hem Temkin hem de Langmuir izoterm modelleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



a)



b)



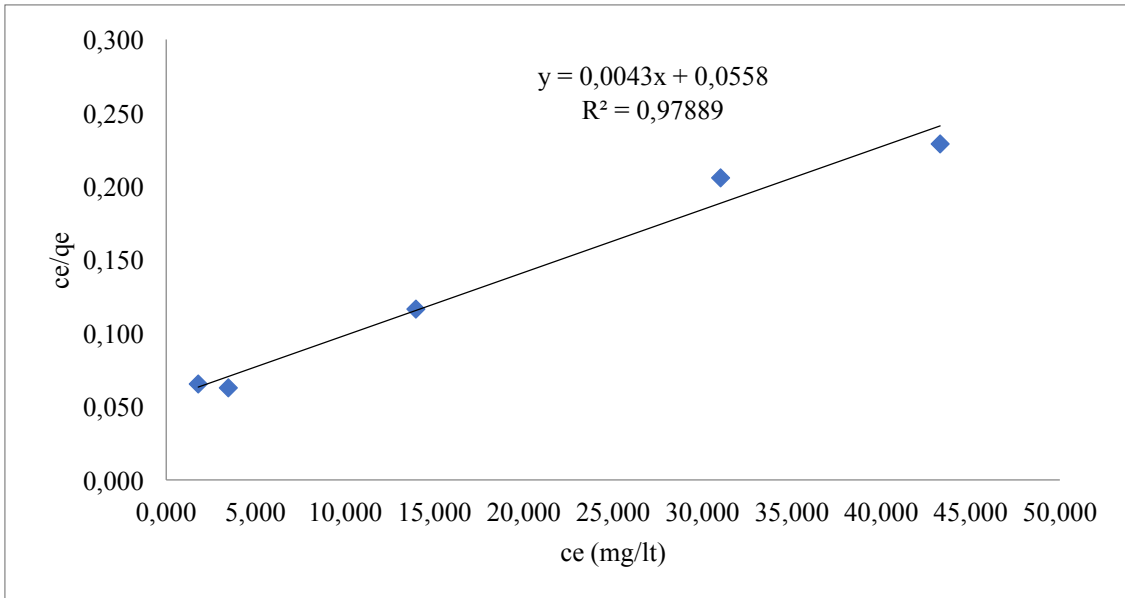
c)

Şekil 6.18 C-S-A-6 numunesine ait izotermler a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin

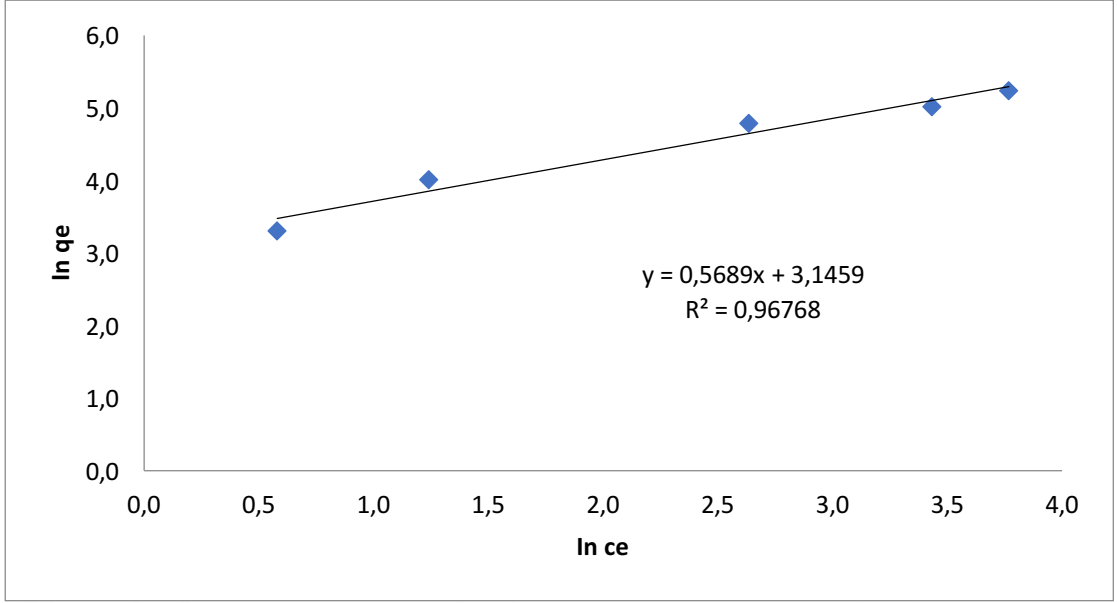
Çizelge 6.11 C-S-A-6 numunesinin bromokrezol adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri

Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi		Temkin İzotermi	
q_{\max} (mg/g)	277,778	N_F	1,629	B	55,467
K_L (L/mg)	0,069	K_F (L/mg)	23,855	K_T (L/mg)	0,902
R^2	0.980	R^2	0.957	R^2	0.990

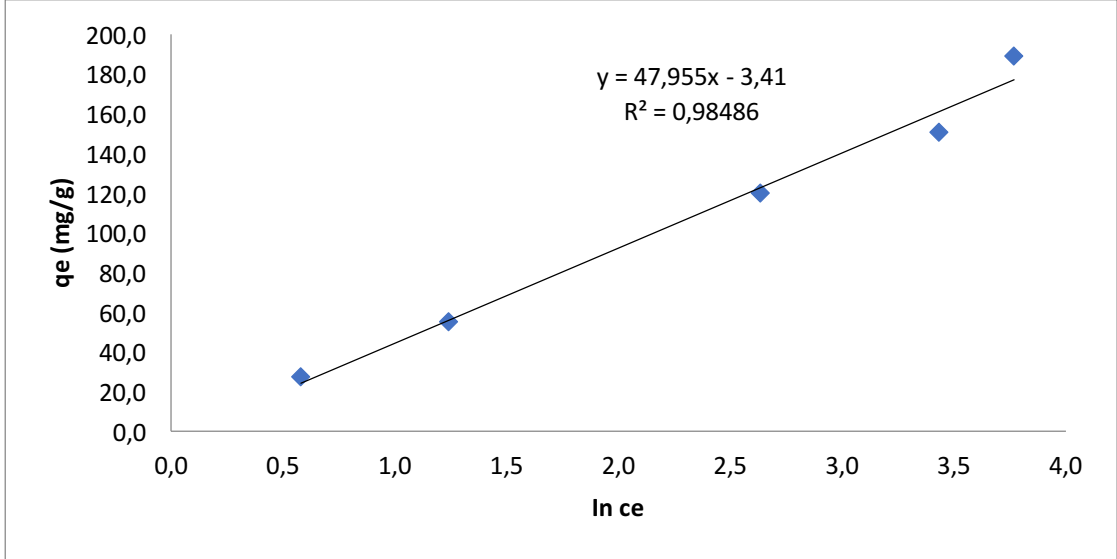
C-S-T-4 numunesine ait izotermelerin grafikleri ve izotermelerden elde edilen parametreler Şekil 6.19 ve Çizelge 6.12'de verilmektedir. Temkin izoterminde göre hesaplanan sorpsiyon ısı değeri 47,955, R^2 ise 0.985 bulunurken Langmuir izoterminde göre sabiti 0.077, R^2 ise 0.979 ve bütün tek tabaka adsorpsiyonuna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 232.558 olarak bulunmuştur. Her iki izoterm R^2 değerleri birbirine çok yakın olduğu için bromokrezol boyar maddesinin C-S-T-4 adsorbanına adsorpsiyonunun hem Temkin hem de Langmuir izoterm modelleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



a)



b)



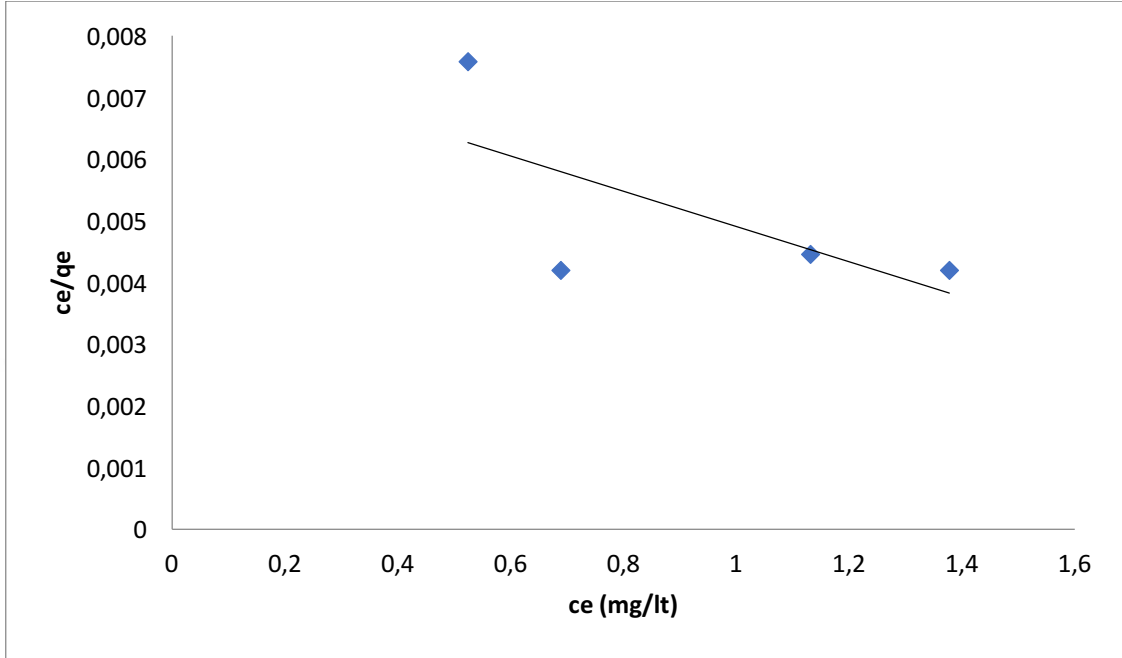
c)

Şekil 6.19 C-S-T-4 numunesine ait izotermi a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin

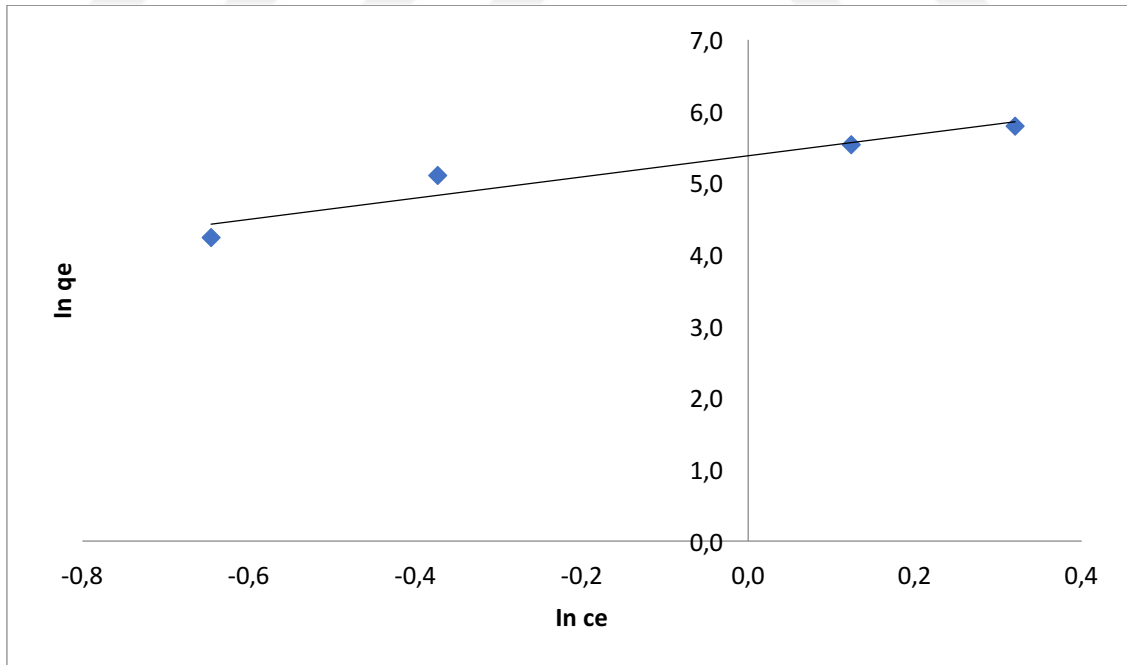
Çizelge 6.12 C-S-T-4 numunesine ait Langmuir, Freundlich ve Temkin parametreleri

Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi		Temkin İzotermi	
q_{\max} (mg/g)	232,558	N_F	1,758	B	47,955
K_L (L/mg)	0,077	K_F (L/mg)	23,241	K_T (L/mg)	0,9313
R^2	0,979	R^2	0,968	R^2	0,985

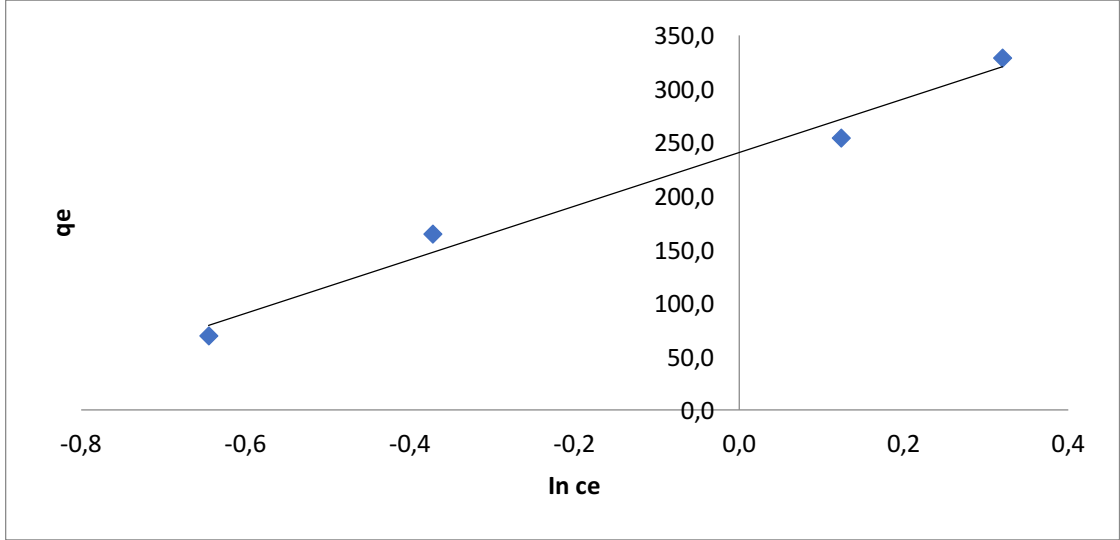
C-P-5 numunesine ait izotermlerin grafikleri ve izotermlerden elde edilen parametreler Şekil 6.20 ve Çizelge 6.13’de verilmektedir. Her üç izoterme ait korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında bromokrezol boyar maddesinin C-P-5 adsorbanına adsorpsiyonunun, en uygun Temkin izoterm modeliyle temsil edilebileceği görülmüştür.



a)



b)



c)

Şekil 6.20 C-P-5 numunesine ait izotermier a) Langmuir b) Freundlich ve c) Temkin

Çizelge 6.13 C-P-5 numunesine ait Langmuir, Freundlich ve Temkin parametreleri

Langmuir izotermi		Freundlich izotermi		Temkin izotermi	
q_{\max} (mg/g)	-344,828	N_F	0,678	B	250,54
K_L (L/mg)	-0,372	K_F (L/mg)	217,087	K_T (L/mg)	2,608
R^2	0,460	R^2	0,918	R^2	0,980

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, üç farklı yöntemle sentezlenmiş düzenli mezogözenekli karbon CMK-3'ün sentezlenmesi ve bromokrezol yeşili boyar maddesi üzerindeki adsorpsiyon etkisi incelenmiştir. CMK-3 sentezinde, saf silika ve altın madeni atığının saflaştırılmasıyla elde edilen silisyum kaynaklarından üretilen SBA-15 ile triblok kopolimeri olan P123 kullanılmıştır. Her üç yöntemde üretilen ürünlere farklı karbonizasyon süreleri uygulanmış ve en yüksek yüzey alanına sahip olan numuneler seçilerek bromokrezol yeşili boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorban olarak kullanılmışlardır.

DeneySEL çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ICP-OES cihazı ile analizi yapılan alkali füzyon yöntemi ile elde edilen silisyum çözeltilisinin kimyasal analizi sonucu, altın madeni atık çamurunun içeriğinde 65182 ppm Na, 30182 ppm Si, 1251 ppm Al elementi, bulunması,
- XRD analizi yapılan altın atık çamurundan elde edilen silisyum çözeltilisinden sentezlenen SBA-15 numunesinin karakteristik difraksiyon pikleri (100), (110) ve (200) gözlemlenmiş ve kalsinasyon sonrasında (110) ve (200) piklerinin şiddetinin arttığının gözlemlenmesi,
- XRD analizi yapılan saf silika kaynağından üretilmiş SBA-15 numunesinin, SBA-15'in karakteristik difraksiyon piklerini (100), (110) ve (200) göstermesi ve kalsinasyon sonrasında piklerin şiddetlerinin artması,
- Atık çamurundan sentezlenen SBA-15 ile üretilen CMK-3 numunelerinin XRD analizi sonucunda, SBA-15'e ait karakteristik piklerden yalnızca (100) piki kolayca

gözlemlenirken, atıktan dönüşüm olduğu için diğer piklerin belirgin olarak gözlemlenemediği,

- Atık çamurundan sentezlenen SBA-15 ile üretilen CMK-3 numunelerinin, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçlarında, 6 saatlik karbonizasyon süresine sahip olan numunenin yüzey alanı $213,20 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,1424 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve gözenek çapı $5,25 \text{ nm}$ olduğu ve adsorpsiyon çalışmaları için en uygun numune olduğu,
- Saf silikadan sentezlenen SBA-15'ten üretilen CMK-3 numunesinin XRD analizinde, SBA-15 yapısı karakteristik difraksiyon piklerini göstermesi ve karbonizasyon süresinin artmasıyla piklerin daha belirgin olarak gözlemlenmesi,
- Saf silikadan sentezlenen SBA-15'ten üretilen CMK-3 numunesinin, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçlarında, 4 saatlik karbonizasyon süresine sahip numunenin yüzey alanı $319.56 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0.2736 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve gözenek çapı 3.95 nm olduğu ve adsorpsiyon çalışmaları için en uygun karbonizasyon süresi olduğu,
- Atık çamurundan elde edilen CMK-3 ile saf silikadan elde edilen CMK-3 arasında adsorpsiyon-desorpsiyon analizindeki sonuçlar kıyaslanınca, atık çamurundan geri dönüşümle elde edilen silikadan dolayı karbonizasyon sonucunda elde edilen mezogözeneklerin daha düşük yüzey alanı ve hacme sahip olduğu,
- P123 kopolimerinden üretilen CMK-3 numunelerinin XRD analizinde, CMK-3'ün karakteristik hekzagonal yapısını belirten (100) (110) ve (200) piklerinin yüksek şiddette belirgin olarak gözlemlendiği,
- P123 kopolimerinden üretilen CMK-3 numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde, SBA-15'ten üretilen diğer üretilen CMK-3 numunelerine göre, 5 saatlik karbonizasyon süresine sahip numunenin yüzey alanının $533,995 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacminin $0,9165 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve gözenek çapının 11.02 nm ile adsorpsiyon çalışmaları için en uygun numune olduğu,
- pH derecesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi yapılan deneysel adsorpsiyon çalışmalarında bulunmuş ve 3 farklı kaynaktan sentezlenen CMK-3 numunesinin

de asitliğin artmasıyla adsorbe ettiği miktarın arttığı ve en uygun çalışma ortamı pH derecesinin 2 olduğu sonucuna varıldığı,

- Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, her numune için farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerde, optimum adsorpsiyon süresinin çalışması yapılmış, P123'ten sentezlenen CMK-3 numunesinin süresinin 30 dakika, saf silikadan ve atık çamurundan üretilen CMK-3 numunelerinin ise 60 dakika olduğu,
- Sentezlenen üç farklı CMK-3 numunesinin adsorpsiyon verilerinin Pseudo-birinci derece, Pseudo-ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellemeleriyle karşılaştırılmasında, elde edilen grafiklerin korelasyon katsayıları her biri için karşılaştırıldığında Pseudo-ikinci dereceden kinetik modelinin bütün numuneler için uygun olduğu,
- Altın atığı çamurundan ve saf silikadan sentezlenen SBA-15'den elde edilen CMK-3 numunelerinin adsorpsiyon verilerinin Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uygulanması sonucunda, her iki numune için de en uygun izoterm modellerinin Temkin ve Langmuir olduğu,
- P123 kopolimerinden elde edilen CMK-3 numunesinin adsorpsiyon verilerinin Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uygulanması sonucunda, en uygun izoterm modelinin Temkin izoterm modeli olduğu, belirlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, farklı materyaller kullanılarak üretilen CMK-3 malzemesinin, bromokrezol yeşili boyar maddesinin endüstriyel kullanımı doğrultusunda ortaya çıkan atık sularından uzaklaştırılması için yapılan adsorpsiyon çalışmasında diğer yapılan çalışmalarla kıyaslandığında adsorpsiyon değerlerinin uygun olduğu bulunmuştur. Özellikle altın madeni atık çamurunun geri dönüşümüyle elde edilen silisyumdan üretilen SBA-15 materyalinin, ilk kez bir CMK-3 sentezinde kullanılmasının, ürünün adsorpsiyon veriminin yüksek olmasıyla değerlendirildiğinde, çevre ve ekosistemi koruma konusunda gayet başarılı sonuçlar alındığını göstermektedir. Farklı yöntemlerle üretilen CMK-3 numuneleri, birbirleri arasında kıyaslandığında, P123'ten elde edilen numunelerin uygun karbonizasyon süresi altında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan deney çalışmasında sadece bromokrezol yeşili kullanılmış olup, farklı atık sularında bulunan farklı boyar ve toksik maddeler üzerindeki etkisinin

incelenmesi, sentezlenen CMK-3 numunesinin adsorpsiyon yeteneğinin daha iyi anlaşılabilmesi sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Yüksel S., (2012). “Vanadyum ve Demir İçerikli Sba-15 Sentezi ve yüzey Sülfatlamasının Yapısal Özellikler Üzerine Etkisi” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [2] Sonwane G. ve Li Q., (2005). “Molecular Simulation of RMM: Ordered Mesoporous SBA-15 Type Material Having Microporous ZSM-5 Walls” Georgia Institute of Technology, J. Phys. Chem. B, 109 (38), pp 17993–17997
- [3] Aktı F., (2014). Bakır ve Kalay İçerikli SBA-15 Katalizörlerinin sentezi ve Etanolün Seçici Oksidasyonunda Reaksiyon Testi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [4] Taguchi, A. ve Schüth, F., (2004). “Ordered Mesoporous Materials in Catalysis”, Microporous and Mesoporous Materials, 77:1-45.
- [5] Ciesla, U. ve Schuth, F., (1999). “Ordered Mesoporous Materials”, Microporous and Mesoporous Materials, 27:131.
- [6] Vartuli, J.C., Roth, W.J., Beck, J.S., McCullen, S.B. ve Kresge, C.T., (1998). “The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials”, Synthesis pp 97-119
- [7] Rigby P., Watt-Smitha J. ve Fletcher S., (2004). “Simultaneous determination of the pore-length distribution and pore connectivity for porous catalyst supports using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry”, Journal of Catalysis Volume 227, Issue 1, Pages 68-76
- [8] Meynen, V., Cool, P. ve Vansant, E.F., (2009). “Verified Syntheses of Mesoporous Materials”, Microporous and Mesoporous Materials, 125:170–223.
- [9] Dinler A., (2015). “Alüminyum, Demir ve Krom İle Aktive Edilmiş Mcm-41 Ve Sba-15 Katalizörlerinin Geliştirilmesi ve Etanolün Seçici Oksidasyon Ve Dehidrasyon Reaksiyonlarında Test Edilmesi.” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [10] Øye, G., Sjöblom, J. ve Stöcker, M., (2001). “Synthesis, Characterization and Potential Applications of New Materials in the Mesoporous Range”, Advances in Colloid and Interface Science, 89–90:439–466.

- [11] Mohamed, K. ve Khalil, S., (2007). "Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, 315: 562-568.
- [12] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., (1998). "Nonionic Triblock And Star Diblock Copolymer And Oligomeric Surfactant Syntheses Of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Silica Structures", *Journal of the American Chemical Society*, 120:6024–6036.
- [13] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., (1998). "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, 279:548–552.
- [14] Kim, J.M. ve Stucky, G.D., (2000). "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate and Amphiphilic Block Copolymers", *Chemical Communications*, 1159-1160.
- [15] Faraji, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Saleh, A. ve Nourmohammadian, F., (2010). "Cetyltrimethylammonium bromide- coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal for reactive dyes from the textile companies wastewaters." *J. Iran Chem. Soc*, 7, 130–144.
- [16] A. Nossov, E. Haddad, F. Guenneau, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, A. ve Gedeon, J., (2003). "Characterization of the porosity in SBA-15 silicas by hyperpolarized ^{129}Xe NMR." *Phys. Chem. B* 107 12456.
- [17] Miyazawa K. ve Inagaki S., (2000). "Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15" *Chem. Commun.* 2121.
- [18] Galarneau, A., Cambon, H., Renzo, F.D. ve Fajula, F., (2001). "True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature", *Langmuir*, 17: 8328-8335.
- [19] Hamad H., Ezzeddine Z., Lakis F., Rammal H., Srour M. ve Hijazi A., (2016). "An insight into the removal of Cu (II) and Pb (II) by aminopropylmodified mesoporous carbon CMK-3: Adsorption capacity and mechanism", *Materials Chemistry and Physics* 178 57-64
- [20] Saini V.K., Andrade M., Pinto M.L., Carvalho A.P. ve Pires J. (2010). "How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica" *Separation and Purification Technology* 75 366–376
- [21] Ting C. C., Wub H. Y., Vetrivel S., Saikia D., Pan Y.C., Fey G. T. K. ve Kao H. M., (2010). "A One-Pot Route To Synthesize Highly Ordered Mesoporous Carbons And Silicas Through Organic–Inorganic Self-Assembly Of Triblock Copolymer, Sucrose And Silica Microporous And Mesoporous Materials". 128, 1–11
- [22] Joo S. H., Choi S. J., Oh I., Kwak J., Liu Z. ve Terasaki O. (2001). "Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles." *Nature*;412(6843):169–72.
- [23] Ryoo R, Joo SH, Kruk M ve Jaroniec M. (2001). "Ordered mesoporous carbons" *Adv Mater*; 13(9):677–81.

- [24] Ryoo R., Joo S. H. ve Jun S. (1999). "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation." *J Phys Chem B*.103(37):7743–6.
- [25] Yoon S. B., Kim J. Y. ve Yu J.S. (2001). "Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinylbenzene as precursor." *Chem Commun* (6):559–60.
- [26] Wu C. G. ve Bein T. (1994). "Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels". *Science*; 266(5187):1013–5.
- [27] Han B. H., Zhou W. ve Sayari A. (2003). "Direct preparation of nanoporous carbon by nanocasting." *J Am Chem Soc.*;125(12): 3444–5.
- [28] Lee J., Yoon S., Hyeon T., Oh S. M. ve Kim K. B. (1999). "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical doublelayer capacitors." *Chem Commun* (21):2177–8.
- [29] Han S., Sohn K. ve Hyeon T. (2000). "Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes." *Chem Mater* 2000:12(11):3337–41.
- [30] Hampsey J. E., Hu Q., Wu Z., Rice L., Pang J. ve Lu Y. (2005). "Templating synthesis of ordered mesoporous carbon particles" *Carbon* 43, 2977–2982
- [31] Kang S., Yu J. S., Kruk M. ve Jaroniec M. (2002). "Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties." *Chem Commun* (16): 1670–1.
- [32] Ma Z., Kyotani T. ve Tomita A. (2000). "Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite." *Chem Commun* (23):2365–6.
- [33] Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R. ve Joo S. H. (2000). "Characterization of Ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates." *J Phys Chem B* 104(33):7960–8.
- [34] Yu C., Fan J., Tian B., Zhao D. ve Stucky G.D. (2002) High-yield synthesis of periodic mesoporous silica rods and their replication to mesoporous carbon rods. *Adv Mater* 14(23):1742–5.
- [35] Yu C., Fan J., Tian B., Zhang F., Stucky G. D. ve Zhao D. (2003) Morphological control of highly ordered mesoporous carbon. *Stud Surf Sci Catal* 146:45–8.
- [36] Ryoo, R., Joo, S.H. ve Jun, S., (1999). "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37):7743-7746.
- [37] Seo Y., Kim K., Jung Y. ve Ryoo R., (2015). "Synthesis of mesoporous carbons using silica templates impregnated with mineral acids, Microporous and Mesoporous Materials" 207 156-162

- [38] Niebrzydowska P., Janus R, Kustrowski P., Jarczewski S., Wach A., Silvestre-Albero A.M. ve Rodriguez-Reinoso F., (2013). "A simplified route to the synthesis of CMK-3 replica based on precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in SBA-15 pore system", Carbon 64 252-261
- [39] Li H., Zhu S., Xi H. ve Wang R., (2006). "Nickel oxide nanocrystallites within the wall of ordered mesoporous carbon CMK-3: Synthesis and characterization, Microporous and Mesoporous Materials" 89 196–203
- [40] Jun S., Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T. ve Terasaki O. (2000). "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", J. Am. Chem. Soc. 122, 10712-10713
- [41] Seyitoğlu M.S. (2011). "Sulu çözümlerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması", Yüksek lisans Tezi, Fen bilimleri enstitüsü Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- [42] Noll, K.E., Gounaris, V. ve Hou, W., (1992). " Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control". Lewis Publishers Inc, Michigan, 347.
- [43] Yavuz, Y., (1998). "Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [44] Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1977). Fizikokimya, 8. Baskı Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- [45] Yıldırım, E., (2003). "Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [46] Erkut E., (2008). "Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [47] Karaman İ., (2010). "Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu" Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara
- [48] Gözetin İ., (2011). "Bazı Boyar Maddelerin (Alizarin Red S Ve Metilen Kırmızısı) Aktif Karbon ve Silikajel Üzerindeki Çözümlerden Adsorpsiyonunun ve Kinetiğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, VAN.
- [49] Kocaer, O.F. ve Alkan, U. (2002). "Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri", Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7; 11.
- [50] Hines, A.L. and Maddox, R.N. (1985). "Mass Transfer Fundamentals and Applications". Prentice-Hall, 463, New Jersey.
- [51] Weber, W.J. ve Morris, J.C., (1963). "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", J. Sanit. Eng. Div. ASCE 89, 31.

- [52] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y. ve Demircan, Z., (1999). "Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*. Application of Adsorption Isotherms, *Proses Biochem*" 34: 483-491.
- [53] Ng, J.C.Y., Cheung, W.H. ve McKay, G., (2003). "Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan". *Chemosphere*,52: 1021-1030.
- [54] Tatlı, İ.A. (2003). "Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [55] Sekar, M., Sakthi, V. ve Rengaraj, S. (2004). "Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid Interface Science*", 279(2): 307-313
- [56] Temkin, M.J. ve Pyzhev, V. (1940). "Recent Modifications To Langmuir Isotherms", *Acta. Physiol. Chem. USSR*, 12: 271.
- [57] Öden M.K. (2015). "Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi." Doktora Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [58] Esther F., Tibor, C. ve Gyula, O. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environment International*, 30; 953– 971.
- [59] Uyar G., (2012). "A Low-Cost Adsorbent For Dye Removal: Methylene Blue Removal By Alginate-Montmorillonite Hybride Beads". Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [60] Shokrollahi A., Alizadeh A., Malekhosseini Z. ve Ranjbar M. (2011). "Removal of Bromocresol Green from Aqueous Solution via Adsorption on *Ziziphus nummularia* as a New, Natural, and Low-Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic Study of Removal Process", *J. Chem. Eng. Data*, 56, 3738–3746
- [61] Malik, P. K. (2002). "Use of activated carbon prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36". *Dyes Pigm.*, 56, 239–249.
- [62] Faraji, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Saleh, A. ve Nourmohammadian, F. (2010). "Cetyltrimethylammonium bromide- coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal for reactive dyes from the textile companies wastewaters". *J. Iran Chem. Soc.*, 7, 130–144.
- [63] Gezergen, S. A., (1998). "Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [64] Altunay, V., (2010). "Boyar maddelerin gideriminde değişik adsorbanların kullanımının araştırılması: zeolit ve uçucu kül, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Ankara
- [65] Pearce, C. I., Lloyd, J. T. ve Guthrie, J. T., (2003). "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*", 53,179-196.

- [66] Özdemir, Ö., (2007). "Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] Van Der Zee, F.P., (2002). "Anaerobic Azo Dye Reduction", Phd Thesis, Wageningen Üniversitesi. Wageningen, Hollanda.
- [68] Mokhtar, N. M. , Lau W. J. ve Ng B. C., (2015). Desalination and Water Treatment 56 1999–2012.
- [69] Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S. ve Ang H. M., (2014). "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review" Adv. Colloid Interface Sci. 209 172–184.
- [70] Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H. ve McKay, G., (2000). "Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan" Langmuir 19 7888–7894.
- [71] Hanay Ö. ve Saatçi Y. (2014). "İndigo boyar maddesi içeren atıksu renginin elektro-fenton prosesi ile giderimi" Hatay Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 29(2):129-134
- [72] Zietzschmann F., Worch E., Altmann J., Ruhl A. S., Sperlich A., Meinel F. ve Jekel M., (2014). "Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater." Water Res. 65 297–306.
- [73] Talarposhti A. M., Donnely T ve Anderson G.K. (2001). "Color removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor". Water Res. 35(2), 425-432.
- [74] Zhao W., Wu Z. ve Wang D. (2006). Ozone direct oxidation kinetics of Cationic Red X-GRL in aqueous solution. J. Hazard. Mater., B137, 1859-1865
- [75] Yong K., Wu J. ve Andrews S. (2005). "Heterogeneous catalytic ozonation of aqueous reactive dye", Ozone Sci. Eng., 27, 257-263.
- [76] Polat D. (2010). "Catalytic ozonation of industrial textile Wastewaters in a three phase fluidized bed Reactor". Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [77] National Center for Biotechnology Information. PubChem Madde Veri Tabanı; SID:24847166, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/24847166> (erişim: Ağu 26, 2017).
- [78] Ghaedia M., Khajesharifia H., Yadkuria A. H., Roostaa M., Sahraeib R. ve Daneshfarb A. (2012). "Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green" Spectrochimica Acta Part A (86) 62– 68
- [79] Hilson, G. ve Murck, B. (2001). "Progress toward Pollution Prevention and Waste Minimization in the North American Gold Mining Industry", Journal of Cleaner Production, 9:405-415.
- [80] Yılmaz M. S., (2013). "Farklı Silika Kaynaklarından Sba-15 Üretimi, Karakterizasyonu Ve Uygulama Alanının İncelenmesi". Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [81] Yılmaz M. S. ve Pişkin S. (2015). "Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.46, 176–182
- [82] Bhagiyalakshmi M., Lee J. Y. ve Jang H.T. (2010). "Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO₂ chemisorption.". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 51–56
- [83] Ting C. C., Wu H.Y., Vetrivel S., Saikia D., Pan Y. C., Fey G.T.K. ve Kao H.M. (2010). "A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic–inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica". *Microporous and Mesoporous Materials* 128, 1–11.
- [84] Mustafa Özdemir M., Özkan Durmuş Ö., Ömer Şahin Ö. ve Cafer Saka C. (2015). "Removal of methylene blue, methyl violet, rhodamine B, alizarin red, and bromocresol green dyes from aqueous solutions on activated cotton stalks." *Desalination and Water Treatment* 57:38, 18038-18048
- [85] Solovyov L. A., Shmakov A. N., Zaikovskii V. I., Joo S. H. ve Ryoo R. (2002). "Detailed structure of the hexagonally packed mesostructured carbon material CMK-3." *Carbon*;40(13):2477–81
- [86] Vinu A., Srinivasu P., Takahashi M., Mori T., Balasubramanian, V. V. ve Ariiga K., (2007). "Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials" *Microporous Mesoporous Mater.* 100, 20
- [87] Özcan, A.S. ve Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 276,39–4
- [88] Wu X. L., Shi Y., Zhong S., Lin H. ve Chen J. R. (2016). "Facile synthesis of Fe₃O₄-graphene@mesoporous SiO₂nanocomposites for efficient removal of Methylene Blue", *Applied Surface Science* 378 80–86
- [89] Liu F., Guo Z., Ling H., Huang Z. ve Tang D. (2016). "Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons", *Microporous and Mesoporous Materials* 227, 104-111
- [90] Ezzeddine Z., Batonneau-Gener I., Pouilloux Y. ve Hamad H., (2016). "Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: Kinetics, isotherms and thermodynamics" *Journal of Molecular Liquids* 223 ,763–770

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Süheyl ERTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.08.1993 Lefkoşa/Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : suheylerturk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen	Türk Maarif Koleji/K.K.T.C.	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017-Devam ediyor	Ali Raif İlaç Sanayii	ARGE Araştırmacı

YAYINLARI

Bildiri

1. Ertürk S., Sarı Yılmaz M. ve Pişkin M. B., (2014). "Kurutma Koşullarının Aerojel Üretimine Etkisi". 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014 Eskişehir.
2. Ertürk S., Sarı Yılmaz M. ve Pişkin S., (2017). "Synthesis And Characterization Of Mesoporous Carbon CMK-3", 3rd International Conference On Advances In Mechanical Engineering: Icame 2017, 19-21 December 2017, Istanbul.

