



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

**[KALSİYUM PEROKSİT SENTEZİ KARAKTERİZASYONU ve
ADSORPSİYON ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ]**

[Tuba DEDECAN]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail İNCİ]**

**[II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY]**

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Temel İşlemler ve Termodinamik Programı]

[İSTANBUL-2021]

Bu çalışma, [23.12.2021] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı]nda [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [İsmail İNCİ] (Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Mehmet BİLGİN]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Fatma Jale GÜLEN]
[Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi]



[20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 34795 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

[Yüksek lisans eğitimim süresince tecrübe ve bilgileriyle her daim bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteği sağlayan kıymetli hocam Prof. Dr. İsmail İNCİ'ye anlayışı ve bana olan inancı için sonsuz teşekkür ederim.

Tez dönemim boyunca çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, bu süreçte bana bir öğretmenden daha ziyade bir dost gibi yaklaşan ve her zaman bilgi, öneri ve yardımlarıyla destek olan çok değerli hocam sevgili Doç. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY'a sonsuz teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak hiçbir desteği esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bana inancı sonsuz olan anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Tüm bu süreçte her zaman yanımda olan ve desteğini hep hissettiğim, en büyük şansım eşime ve canım oğluma çok teşekkür ederim. |

Aralık 2021

[Tuba DEDECAN]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

[ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. NANOMALZEMELER	3
2.1.1. Nanopartiküller.....	3
2.1.2. Nanopartikül Türleri	3
2.1.2.1. Karbon Bazlı Nanopartiküller	3
2.1.2.2. Metal Nanopartiküller	4
2.1.2.3. Seramik Nanopartiküller.....	4
2.1.2.4. Yarı İletken Nanopartiküller	4
2.1.2.5. Polimerik Nanopartiküller	5
2.1.2.6. Lipit Bazlı Nanopartiküller.....	5
2.1.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri	5
2.1.3.1. Mekanik Aşındırma	6
2.1.3.2. Lazer Ablasyonu	6
2.1.3.3. Sol-jel.....	7
2.1.3.4. Elektro-patlama	8
2.1.3.5. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma	8
2.1.3.6. Kimyasal Çöktürme.....	9
2.2. ADSORPSİYON	10
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	11
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	11
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	12
2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	12

2.2.2.1. Langmuir İzotermi	13
2.2.2.2. Freundlich İzotermi	14
2.2.2.3. Temkin İzotermi	14
2.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	15
2.2.3.1. Pseudo-Birinci Mertebe Kinetik Model	15
2.2.3.2. Pseudo-İkinci Mertebe Kinetik Modeli	16
2.2.3.3. Elovich Kinetik Modeli	17
2.2.3.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli.....	17
2.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	18
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
3.1. KALSİYUM PEROKSİT.....	20
3.2. KARBOKSİLİK ASİTLER	21
3.2.1. Malik Asit.....	22
3.2.2. Tartarik Asit.....	23
3.2.3. Laktik Asit	23
3.2.4. Sitrik Asit.....	24
3.3. DENEYSEL YÖNTEM	25
3.3.1. Kalsiyum Peroksit Sentezi.....	25
3.3.2. Adsorpsiyon Denemeleri	26
4. BULGULAR.....	27
4.1. KALSİYUM PEROKSİT KARAKTERİZASYONU	27
4.2. ADSORPSİYON DENEMELERİ	32
4.2.1. Malik Asit Adsorpsiyonu	32
4.2.1.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi.....	32
4.2.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	33
4.2.1.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi	34
4.2.1.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	35
4.2.2. Tartarik Asit Adsorpsiyonu	36
4.2.2.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi.....	36
4.2.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	37
4.2.2.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi	38
4.2.2.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	39
4.2.3. Laktik Asit Adsorpsiyonu.....	40
4.2.3.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi.....	40

4.2.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	41
4.2.3.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi	42
4.2.3.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	43
4.2.4. Sitrik Asit Adsorpsiyonu	44
4.2.4.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi	44
4.2.4.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	45
4.2.4.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi	46
4.2.4.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	47
4.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	48
4.3.1. Malik Asit Adsorpsiyon İzotermi	48
4.3.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon İzotermi	52
4.3.3. Laktik Asit Adsorpsiyon İzotermi	55
4.3.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon İzotermi	59
4.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİ	62
4.4.1. Malik Asit Adsorpsiyon Kinetiği	63
4.4.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon Kinetiği	66
4.4.3. Laktik Asit Adsorpsiyon Kinetiği	69
4.4.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Kinetiği	73
4.5. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	76
4.5.1. Malik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği	76
4.5.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği	77
4.5.3. Laktik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği	79
4.5.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	82
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

[ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Mekanik aşındırma yöntemi [14].	6
Şekil 2.2: Lazer ablasyonu yöntemi ile nanopartikül sentezi [16].	7
Şekil 2.3: Sol-jel yöntemi ile üretim ve bu yöntemle üretilebilen malzemelerin gösterimi [17].	8
Şekil 2.4: Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [14].	9
Şekil 2.5: Kimyasal çöktürme yöntemi ile CuO nanopartikül üretimi [20].	10
Şekil 2.6: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon farkı a) tek tabakalı adsorpsiyon b) çok tabakalı adsorpsiyon [26].	12
Şekil 3.1: Malik asit kimyasal yapısı [45].	22
Şekil 3.2: Tartarik asit kimyasal yapısı [44].	23
Şekil 3.3: Laktik asit kimyasal yapısı [45].	23
Şekil 3.4: Sitrik asit kimyasal yapısı [45].	24
Şekil 3.5: CaO ₂ nanopartikül sentezinin şematik gösterimi.	25
Şekil 4.1: CaO ₂ nanopartikülleri FTIR spektrumu.	27
Şekil 4.2: CaO ₂ nanopartikülleri adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.3: CaO ₂ nanopartiküllerinin malik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.	29
Şekil 4.4: CaO ₂ nanopartiküllerinin tartarik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.	29
Şekil 4.5: CaO ₂ nanopartiküllerinin laktik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.6: CaO ₂ nanopartiküllerinin sitrik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.7: CaO ₂ nanopartikülleri XRD analizi.	31
Şekil 4.8: Malik asidin CaO ₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	33
Şekil 4.9: Malik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	34
Şekil 4.10: Farklı adsorban miktarının malik asit adsorpsiyonuna etkisi.	35

Şekil 4.11: Sıcaklığın malik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	36
Şekil 4.12: Tartarik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	37
Şekil 4.13: Tartarik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	38
Şekil 4.14: Farklı adsorban miktarının tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.	39
Şekil 4.15: Sıcaklığın tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.	40
Şekil 4.16: Laktik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	41
Şekil 4.17: Laktik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	42
Şekil 4.18: Farklı adsorban miktarının laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.	43
Şekil 4.19: Sıcaklığın laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	44
Şekil 4.20: Sitrik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	45
Şekil 4.21: Sitrik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	46
Şekil 4.22: Farklı adsorban miktarının sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.	47
Şekil 4.23: Sıcaklığın sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	48
Şekil 4.24: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.	49
Şekil 4.25: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.....	50
Şekil 4.26: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.	50
Şekil 4.27: Malik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	51
Şekil 4.28: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	53
Şekil 4.29: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	53
Şekil 4.30: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	54
Şekil 4.31: Tartarik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	55
Şekil 4.32: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.	56

Şekil 4.33: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.....	57
Şekil 4.34: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.....	57
Şekil 4.35: Laktik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	58
Şekil 4.36: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.....	60
Şekil 4.37: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.	60
Şekil 4.38: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.	61
Şekil 4.39: Sitrik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	62
Şekil 4.40: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe kinetik modeli.	64
Şekil 4.41: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	64
Şekil 4.42: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.....	65
Şekil 4.43: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.	65
Şekil 4.44: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe kinetik modeli.	67
Şekil 4.45: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.	68
Şekil 4.46: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.	68
Şekil 4.47: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.	69
Şekil 4.48: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe kinetik modeli.	71
Şekil 4.49: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	71
Şekil 4.50: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.....	72
Şekil 4.51: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.	72
Şekil 4.52: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe kinetik modeli.	74
Şekil 4.53: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.	74
Şekil 4.54: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.	75
Şekil 4.55: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.....	75
Şekil 4.56: Malik asit adsorpsiyon termodinamiği.	77
Şekil 4.57: Tartarik asit adsorpsiyon termodinamiği.	78

Şekil 4.58: Laktik asit adsorpsiyon termodinamiği.....	80
Şekil 4.59: Sitrik asit adsorpsiyon termodinamiği.	81



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Malik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	32
Tablo 4.2: Malik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	33
Tablo 4.3: Farklı adsorban miktarının malik asit adsorpsiyonuna etkisi.	34
Tablo 4.4: Sıcaklığın malik asit adsorpsiyonuna etkisi.	35
Tablo 4.5: Tartarik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	36
Tablo 4.6: Tartarik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	37
Tablo 4.7: Farklı adsorban miktarının tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.	38
Tablo 4.8: Sıcaklığın tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.	39
Tablo 4.9: Laktik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	40
Tablo 4.10: Laktik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	41
Tablo 4.11: Farklı adsorban miktarının laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.	42
Tablo 4.12: Sıcaklığın laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.	43
Tablo 4.13: Sitrik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.	44
Tablo 4.14: Sitrik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.	45
Tablo 4.15: Farklı adsorban miktarının sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.	46
Tablo 4.16: Sıcaklığın sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.	47
Tablo 4.17: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.	48
Tablo 4.18: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.	49
Tablo 4.19: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.	49

Tablo 4.20: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.	50
Tablo 4.21: Malik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	51
Tablo 4.22: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	52
Tablo 4.23: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	52
Tablo 4.24: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	52
Tablo 4.25: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.....	54
Tablo 4.26: Tartarik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	55
Tablo 4.27: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	56
Tablo 4.28: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	56
Tablo 4.29: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	56
Tablo 4.30: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.	57
Tablo 4.31: Laktik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	58
Tablo 4.32: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	59
Tablo 4.33: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	59
Tablo 4.34: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.....	59
Tablo 4.35: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.	61
Tablo 4.36: Sitrik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.	62

Tablo 4.37: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	63
Tablo 4.38: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	63
Tablo 4.39: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	63
Tablo 4.40: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	63
Tablo 4.41: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.....	66
Tablo 4.42: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	66
Tablo 4.43: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	66
Tablo 4.44: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	67
Tablo 4.45: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	67
Tablo 4.46: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.....	69
Tablo 4.47: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	70
Tablo 4.48: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	70
Tablo 4.49: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	70
Tablo 4.50: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	70
Tablo 4.51: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.....	73
Tablo 4.52: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	73
Tablo 4.53: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	73

Tablo 4.54: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	73
Tablo 4.55: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.....	74
Tablo 4.56: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.....	76
Tablo 4.57: Malik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.....	76
Tablo 4.58: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	77
Tablo 4.59: Tartarik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.	78
Tablo 4.60: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	78
Tablo 4.61: Laktik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.....	79
Tablo 4.62: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	79
Tablo 4.63: Sitrik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.	80
Tablo 4.64: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	81

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
b	: Langmuir izoterm sabiti
b_t	: Temkin izoterm sabiti
C₀	: Başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
C_t	: t anında konsantrasyon (mg L ⁻¹)
CaO₂	: Kalsiyum peroksit
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır oksit
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
ΔG	: Gibb's serbest enerjisi değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
K_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
K_t	: Temkin adsorpsiyon sabiti
k₁	: Pseudo birinci mertebe hız sabiti
k₂	: Pseudo ikinci mertebe hız sabiti
k_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
n	: Freundlich izoterm sabiti
NaOH	: Sodyum hidroksit
Q₀	: Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_e	: Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg g ⁻¹)
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g ⁻¹)
t	: Zaman (dak)

Kısaltmalar	Açıklama
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

nm	: Nanometre
RNA	: Ribonükleik asid
SEM	: Taramalı elektron misroskobu
TCA	: Trikarboksilik asit döngüsü
XRD	: X ışını kırınımı



ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[KALSİYUM PEROKSİT SENTEZİ KARAKTERİZASYONU ve ADSORPSİYON ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ]

[Tuba DEDECAN]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı]

[Danışman : Prof. Dr. İsmail İNCİ]

[II.Danışman : Doç. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY]

[Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler ve artan çalışmalar, nanometre düzeyinde çeşitli malzemelerin üretimlerine olanak sağlamaktadır. Nano boyutlarda üretilen malzemelerin yüksek yüzey alanları ve reaktiviteleri sayesinde adsorban olarak kullanımları oldukça elverişlidir. Son yıllarda ise, metal oksit ve metal peroksit gibi nanomalzemelerin adsorban olarak kullanımı, arzu edilen adsorpsiyon özelliklerini karşılama nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Bu çalışmada, metal peroksit olarak kalsiyum peroksitin (CaO_2) çeşitli karboksilik asitlerin ayrılmasında adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle CaO_2 partikülleri ekonomik bir yöntemle sentezlenmiş olup, sentezlenen partiküllerin çeşitli analizlerle (SEM, FTIR, XRD ve BET) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonucu CaO_2 nanopartiküllerin ortalama tanecik çapı 34,77 nm ve yüzey alanı $13,57 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Daha sonra, sentezlenen CaO_2 nanopartikülleri karboksilik asitlerin (malik asit, tartarik asit, laktik asit ve sitrik asit) sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile ayrılmasında incelenmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonunun, adsorban dozajının, temas süresinin ve sıcaklığın CaO_2 nanopartiküllerinin ayırma etkinlikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asit konsantrasyonu ile arttığını, adsorban dozajı ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinin aydınlatılması için denge, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Böylece, bu tez çalışmadan elde edilen

sonuçlar, sentezlenen CaO_2 nanoparçacıklarının karboksilik asitlerin sulu çözeltiden ayrılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. |

Aralık 2021, |110| sayfa.

Anahtar kelimeler: | Kalsiyum peroksit, nanopartikül, karakterizasyon, karboksilik asit, adsorpsiyon |



SUMMARY

[M.Sc. THESIS]

[CALCIUM PEROXIDE SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ADSORPTION EFFICIENCIES]

[

[Tuba DEDECAN]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemical Engineering]

Supervisor : [Prof. Dr.] İsmail İNCİ

[Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY]

[The developments and increasing studies in the field of nanotechnology allow the production of various materials at the nanometer level. Owing to the high surface areas and reactivity of the materials produced in nano sizes, their use as an adsorbent is very convenient. In recent years, the use of nanomaterials such as metal oxide and metal peroxide as adsorbent has attracted great interest due to having the desired adsorption properties. In this study, the use of calcium peroxide (CaO_2), is kind of metal peroxide as an adsorbent in the separation of various carboxylic acids was investigated. For this purpose, firstly, CaO_2 particles were synthesized with an economical method, and the synthesized particles were characterized by various techniques (SEM, FTIR, XRD, and BET analyzes). As a result of the characterization, the average particle diameter and surface area of the CaO_2 nanoparticles were found to be 34.77 nm and 13.57 m^2/g . After that, the synthesized CaO_2 nanoparticles were investigated in the separation of carboxylic acids (malic acid, tartaric acid, lactic acid and citric acid) from their aqueous solutions by adsorption method. The effects of initial acid concentration, adsorbent dosage, contact time and temperature on the separation efficiency of CaO_2 nanoparticles were investigated. It was observed that the adsorption capacity increased with the initial acid concentration and decreased with the adsorbent dosage and temperature. In addition, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies were carried out to elucidate the adsorption

process. Thus, the results obtained from this thesis study show that the synthesized CaO_2 nanoparticles can be used as an effective adsorbent in the separation of carboxylic acids from aqueous solution.]

December 2021, [110] pages.

Keywords: [Calcium peroxide, nanoparticle, characterization, carboxylic acid, adsorption.]



1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, gün geçtikçe artan çalışmaları ile hızla gelişmekte olan önemli bir araştırma alanıdır. Bu gelişmeler, nanometre düzeyinde çeşitli malzemelerin üretimlerine olanak sağlayarak nano ölçekte maddelerin sentezlenmesi, incelenmesi ve atomsal seviyede değiştirilip daha fonksiyonel hale getirilmesine katkı sağlamaktadır. Maddeyi atomik ölçekte kontrol etme yeteneği sayesinde, maddeye işlevsel özellikler kazandırmakta ve küçük boyutlara sahip yapılar, cihazlar ve sistemlerin üretimde büyük rol oynamaktadır [1]. Değişken yüzey alanları ve kuantum etkileri, nanomalzemeleri diğer malzemelerden ayıran iki önemli faktörlerdir [2], ve bu faktörler sayesinde malzemelerin karakteristik özellikleri değiştirebilir veya geliştirebilir [2–4]. Nano boyutlarda transistörler, bellek elemanları, ışık kaynakları, motorlar, sensörler, lazerler, pompalar ve karbon nanotüpler gibi malzemeler, nanomalzemelere örnek olarak gösterilebilir.

Nanoteknolojik malzemelerin temelini oluşturan nanopartiküller, farklı kimyasal ve fiziksel özellikler sahip olmalarının yanında, yüksek yüzey alanları ve reaktiviteleri nedeniyle adsorban, katalizör vb. olarak kullanıma oldukça elverişlidir [5]. Ayrıca, nanopartikül boyutlardaki adsorbanların, yaygın olarak kullanılan adsorbanlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmektedir [6]. Bunun nedeni nanopartiküllerin, daha büyük partiküllere kıyasla, birim kütle başına çok daha büyük bir yüzey alanına sahip olmalarıdır [2].

Son yıllarda, metal oksit ve metal peroksit nanoparçacıklarının adsorban olarak kullanımı, arzu edilen adsorpsiyon özelliklerini karşılaması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Nano boyutlarda kalsiyum peroksit (CaO_2), geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle adsorban olarak verimi yüksek bir malzemedir [5–9]. Ek olarak, CaO_2 nanopartikül sentezinde kullanılan malzemelerin bilinen ve sıradan malzemeler olması, sentezinin oldukça ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Karboksilik asitler, gıda, içecek, ilaç, deterjan ve kozmetik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Karboksilik asitler fermentasyon ile üretim prosesleri sırasında tek başlarına değil, çoğu zaman farklı türdeki karboksilik asitlerle birlikte ve sulu çözeltileri halinde elde edilmektedir. Fermentasyon işleminin sürekli olarak devam etmesi açısından asitlerin

fermentasyon ortamından ayrılması gerekmektedir. Bu nedenle, hem fermentasyon prosesi sonucu oluşan sulu çözeltilerinden hem de kimya sektörlerindeki atık sulardan ayrılması ve saflaştırılması büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, nanoboyutta CaO_2 partikülleri ekonomik yöntemle elde edilerek çeşitli analizlerle (SEM, FTIR, XRD ve BET) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CaO_2 nanopartikülleri adsorban olarak kullanılmıştır ve bazı karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile ayrılmasında incelenmiştir. Böylece, sentezlenen CaO_2 nanopartiküllerinin özellikleri ve ayırma etkinlikleri belirlenmiş olup, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için de denge, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. |



2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOMALZEMELER

Nanoteknoloji, nano ölçekte yapılar ve parçacıklarla ilgilenen geniş ve disiplinler arası bir alandır. Nanomalzemeler ise nano ölçekte en az bir boyutu olan malzemeler olarak tanımlanmaktadır [2]. Bu malzemeler yapılarının özelliklerine göre nanopartiküller, nanoteller, nanokristaller, nanotüpler veya nanofilmler gibi sınıflara ayrılmaktadır.

2.1.1. Nanopartiküller

Nanoteknolojik malzemelerin temelini oluşturan nanopartiküller, farklı ve üstün kabul edilen bazı özellikler sergilemektedir. Bu özelliklerinin diğer malzemelerden önemli ölçüde farklı olmasına neden olan iki ana faktör olarak artan bağl yüzey alanı ve kuantum etkileri gösterilmektedir [2–4]. Reaktivite, güç ve elektriksel özellikler gibi özellikler bu faktörlere bağl olarak değıştirilebilmektedir [2]. Bir parçacığın boyutu küçüldükçe, yüzeyde içindekilere kıyasla daha büyük oranda atom bulunur. Örneğin, 30 nm boyutundaki bir parçacığın yüzeyinde atomlarının %5'i, 10 nm'de atomlarının %20'si ve 3 nm'de atomlarının %50'si vardır. Bu nedenle nanopartiküller, daha büyük partiküllere kıyasla birim kütle başına çok daha büyük yüzey alanına sahip olmaktadır. Ayrıca, yüzeylerde büyüme ve katalitik kimyasal reaksiyonlar meydana geldikçe, bu nanopartikül formundaki belirli bir materyal kütesinin, daha büyük partiküllerden oluşan aynı materyal kütesinden çok daha reaktif olacağı anlamına gelmektedir [2].

Nanopartiküller morfolojilerine, boyutlarına ve kimyasal özelliklerine bağl olarak genel olarak çeşitli kategorilere ayrılır. Fiziksel ve kimyasal özelliklere bağl olarak; karbon bazlı, metal, seramik, yarı iletken, polimerik ve lipid bazlı vb. nanopartiküller, bilinen nanopartikül sınıflarındandır.

2.1.2. Nanopartikül Türleri

2.1.2.1. Karbon Bazlı Nanopartiküller

Fullerenler ve karbon nanotüpler, karbon bazlı nanopartiküllerin iki ana sınıfını temsil etmektedirler. Fullerenler, karbonun allotropik formları gibi küresel oyuk kafesten yapılmış

nanomateryal içermektedir. Elektriksel iletkenlikleri, yüksek mukavemetleri, yapıları, elektron çekici ve çok yönlülükleri nedeniyle ilgi görmektedir [3]. Karbon nanotüpler ise uzatılmış, çapı 1-10 nm boyutları arasında değişen boru şeklindeki yapılardır [11]. Yapısal olarak kendi üzerinde yuvarlanan grafit levhalarına benzemektedir. Bu levhalar tek, çift ya da çok sayıda olabilir ve levha sayısı bir ise tek duvarlı, birden fazla ise çok duvarlı karbon nanotüpler olarak adlandırılmaktadırlar.

2.1.2.2. Metal Nanopartiküller

Metalik nanopartiküller, daha büyük parçacıklara kıyasla olağandışı optik, termal, kimyasal ve fiziksel özellikler sergilemektedir. Bu durum yüzeydeki yüksek enerjili atomlarının oransal olarak nano ölçekte daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır [12]. Alkali ve soy metallerin nanopartikülleri (Cu, Ag ve Au gibi) elektromanyetik güneş spektrumunun görünür bölgesinde geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir. Ayrıca, gelişmiş optik özellikleri nedeniyle, metal nanopartiküller birçok araştırma alanında uygulama bulmaktadır. Örneğin; altın nanopartikül kaplama, yüksek kaliteli SEM görüntülerinin elde edilmesine yardımcı olan elektronik akışı geliştirmek için SEM örneklemede yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

2.1.2.3. Seramik Nanopartiküller

Seramik nanopartiküller, ısı ve ardışık soğutma yoluyla sentezlenen metalik olmayan inorganik katılardır. Amorf, polikristal, yoğun, gözenekli veya içi boş formlarda bulunabilmektedirler. Kataliz, fotokataliz, boyaların fotodegradasyonu ve görüntüleme uygulamaları gibi uygulamalarda kullanılmaları nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir [3].

2.1.2.4. Yarı İletken Nanopartiküller

Yarı iletken malzemeler metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir ve bu özelliğinden dolayı literatürde çeşitli uygulamalar yer almaktadır. Yarı iletken nanopartiküller geniş band aralıklarına sahip olmaları nedeniyle, band aralığı ayarlama ile özelliklerinde önemli değişiklikler göstermiştir. Bu sebeple fotokataliz, foto optik ve elektronik cihazlarda çok önemli malzemelerdir [3].

2.1.2.5. Polimerik Nanopartiküller

Çoğunlukla nanoküre veya nanokapsüler şekillidirler. İlk durumda, toplam kütlesi genellikle katı olan ve diğer moleküller küresel yüzeyin dış sınırında adsorbe edilen matris parçacıklarıdır. İkinci durumda ise, katı kütle parçacık içinde tamamen kapsülendir. Polimerik nanopartiküller kolayca işlevselleştirilir ve bu nedenle literatürde uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır [3].

2.1.2.6. Lipit Bazlı Nanopartiküller

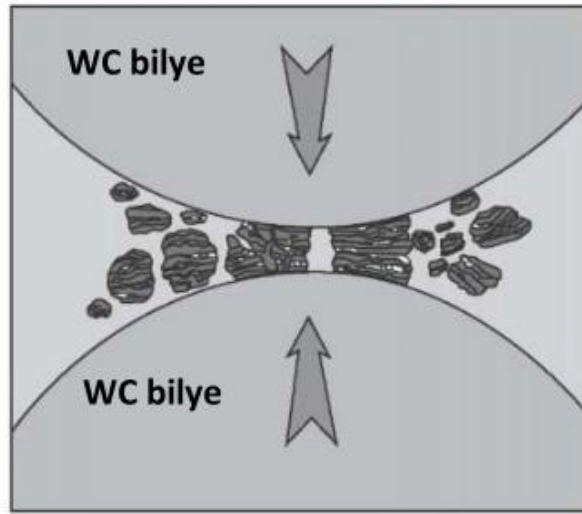
Bu nanopartiküller, lipit kısımları içerir ve birçok biyomedikal uygulamada etkili bir şekilde kullanılmaktadırlar. Genel olarak, bir lipit nanopartikülün karakteristik olarak küresel yapıdadır ve çapı 10 ila 1000 nm arasında değişmektedir. Polimerik nanopartiküller gibi, lipit nanopartiküller de lipitten yapılmış katı bir çekirdeğe ve çözünür lipofilik moleküller içeren bir matrise sahiptir. Lipid nanoteknolojisi, ilaç taşıyıcıları ve dağıtımı ve kanser tedavisinde RNA salınımı gibi çeşitli uygulamalar için lipit nanopartiküllerin tasarımına ve sentezine odaklanan özel bir alandır [3].

2.1.3. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartiküller çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilirler. Kimyasal tepkimelerin gerçekleştiği yöntemler kimyasal temelli olarak ve mekanik enerji kullanılarak fiziksel özelliklerin öne çıktığı yöntemler ise fiziksel temelli olarak ayrılır [4]. Bu ayırım dışında nanopartikül sentezi genel olarak yukarıdan aşağıya “Top Down” ve aşağıdan yukarıya “Bottom Up” üretim yaklaşımlarıyla açıklanmaktadır [13]. “Top Down” yaklaşımı, hacimsel malzemeye mekanik veya kimyasal işlemlerle dışarıdan enerji verilmesi sonucu malzemenin nano boyuta inebilecek küçük parçalara ayrılması esasına dayanır [4]. Bu yaklaşım içerisindeki teknikler arasında mekanik aşındırma, elektro patlama, ısı yöntem, yüksek enerji ve lazer ablasyon gibi yöntemler yer alır [13–15]. “Bottom Up” yaklaşımı ise, kimyasal tepkimeler yoluyla, atomik veya moleküler boyuttaki yapıların büyütülerek partikül sentezinin gerçekleştirilmesi esasına dayanır [4]. Bu yaklaşım içerisindeki teknikler arasında sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma, alev sentezi, ultrasonik sprey pirolizi ve kimyasal çöktürme gibi yöntemler yer alır [13–15].

2.1.3.1. Mekanik Aşındırma

Mekanik aşındırma yöntemi, daha büyük boyutlu malzemelerden nano ölçekte malzeme üretmek için uygulanan düşük maliyetli bir yöntemdir. Farklı fazların karışımlarını üretmek için etkili bir yöntemdir ve nanokompozitlerin üretiminde yardımcı olur [13]. Mekanik öğütücüler ile boyut küçültme işlemi, öğütme ortamı ile numune arasındaki çarpışmalar sonucunda numuneye enerji uygulanması temeline dayanır [14]. Bu yöntem ile alaşım, kompozit ve seramik gibi nanoyapılı veya amorf malzemeler üretilebilmektedir ancak endüstriyel kullanımı, kolayca kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır [4]. Bunun yanı sıra, 20 nm gibi küçük boyutlarda malzeme elde edilebilmektedir [14]. Şekil 2.1’de mekanik aşındırma yöntemi basitçe gösterilmektedir.

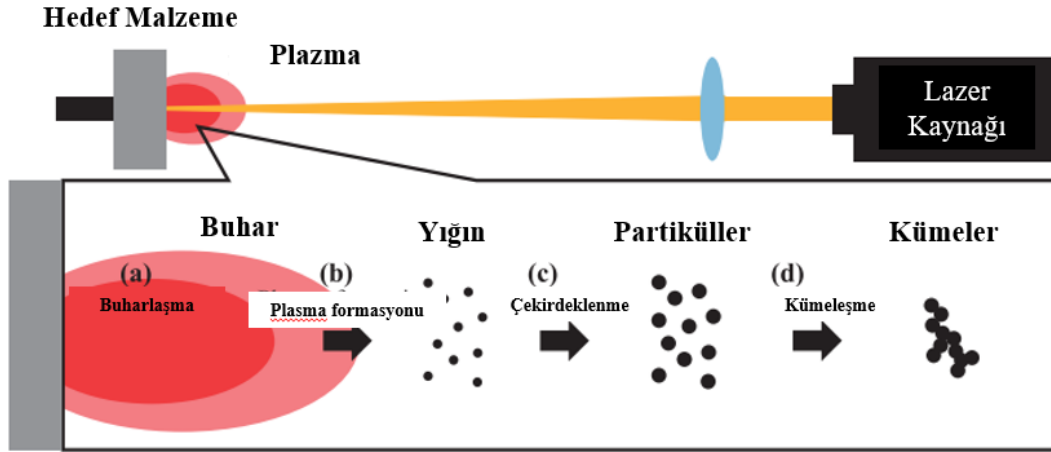


Şekil 2.1: Mekanik aşındırma yöntemi [14].

2.1.3.2. Lazer Ablasyonu

Lazer ablasyonu sentezi, hedef malzemeye çarpan güçlü bir lazer ışını kullanarak nanoparçacık oluşumunu içerir [13]. Düşük lazer akışında, malzeme emilen lazer enerjisi tarafından ısıtılır ve buharlaşır veya süblimleşir, yüksek lazer akışında ise malzeme tipik olarak plazmaya dönüştürülür [15]. Bu teknikle metal nanopartiküller, karbon nanomalzemeler, oksit kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli nanomalzemeler üretilebilir. Ortalama boyut ve dağılım gibi nanoparçacık özellikleri, akıcılık, dalga boyu ve lazer tuzu ilavesi ile ayarlanabilir [13]. Fakat bu yöntem kullanımı oldukça donanım gerektirmektedir bu yüzden maliyeti

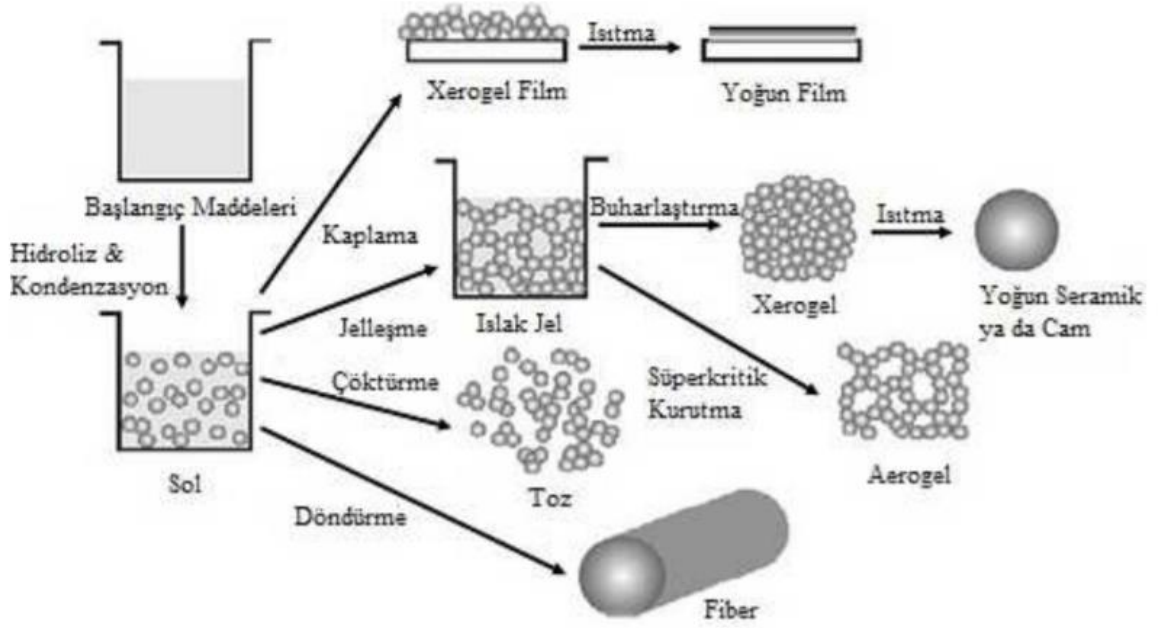
yüksektir ve çöktürme hızı kimyasal yöntemlere göre daha yavaştır [14]. Lazer ablasyonu ile nanopartikül üretimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Lazer ablasyonu yöntemi ile nanopartikül sentezi [16].

2.1.3.3. Sol-jel

Sol-jel yöntemi ile nanopartikül sentezi oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, genellikle yüksek kaliteli ve metal oksit bazlı nanomalzemelerin geliştirilmesi için kullanılır. Metal oksit nanoparçacıklarının sentezi sırasında sıvı öncüsü bir “sol” oluşturulur ve sol sonunda “jel” adı verilen bir ağ yapısına dönüştürülür [13–15]. Sol-jel yöntemi ile nanopartikül oluşumu birkaç adımda tamamlanabilir. İlk adımda kararlı ve şeffaf bir sol oluşturmak için hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirilir. Bir sonraki adımda, koloidal partiküller, üç boyutlu ağ yapılarına sahip jeller oluşturmak için solların yaşlanmasıyla sonra yavaş yavaş toplanır. Son olarak, kurutma ve sinterleme gibi çeşitli işlemlerden sonra mikro yapıya veya nano yapıya malzemeler hazırlanabilmektedir. Sol-jel yöntemi ile nanopartikül üretimi dışında yoğun film, seramik ya da cam, areogel ve fiber üretimi de yapılmaktadır [14,17]. Şekil 2.3’te sol-jel yöntemi ile üretim şematik olarak gösterilmektedir. Ayrıca, sol-jel yöntemi ekonomiktir ve üretilen malzemenin doğası gereği homojen olması, işletim sıcaklığının düşük olması, ve yöntemin kompozitler ve karmaşık nano yapılar sentezlemenin kolay bir yolu olması gibi birçok avantajı vardır [13]. Dezavantajları ise, diğer yöntemlere göre reaksiyon süresi daha uzundur ve kullanılan organik çözücülerin insan sağlığına zararları olabilir [15].



Şekil 2.3: Sol-jel yöntemi ile üretim ve bu yöntemle üretilen malzemelerin gösterimi [17].

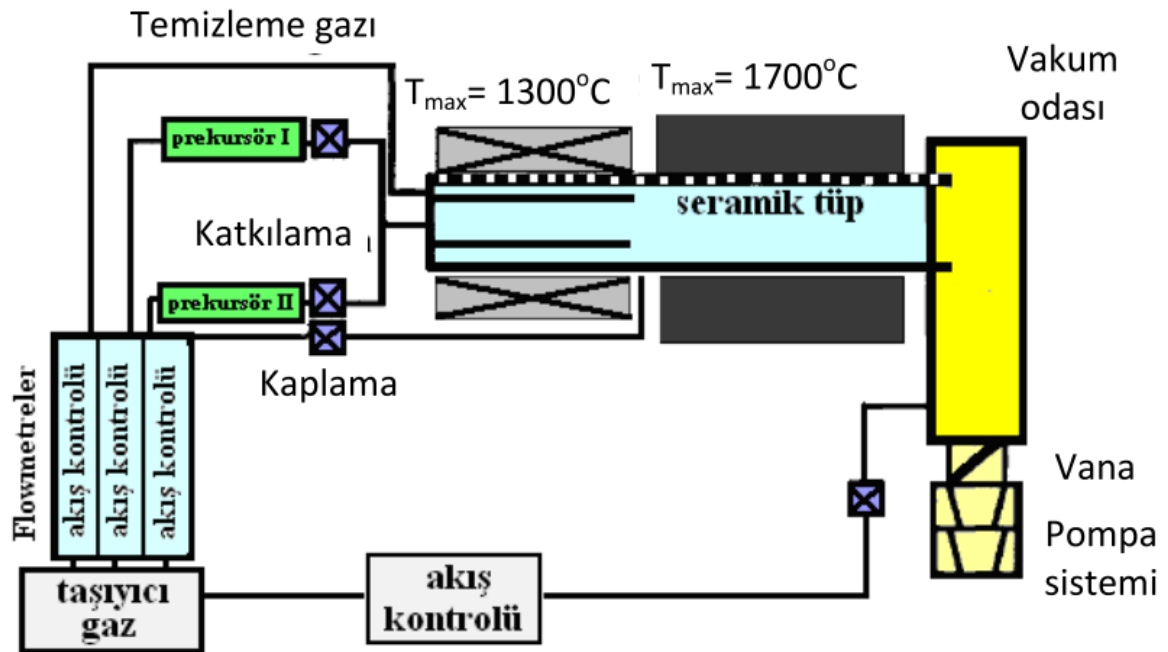
2.1.3.4. Elektro-patlama

Bu yöntem, üretim maliyeti yüksek olması ve yavaş gerçekleşmesi sebebiyle çok tercih edilmemektedir. Çok yüksek sıcaklıkta ve çok kısa sürede, bir gaz ortamında, ince metal tel içinde yüksek akım oluşturma esasına dayanır. Kullanılan tel bu şekilde plazma haline gelir ve yüksek alanların oluşumuyla sıkılaşıp 20000-30000 °C dereceye ısınır. Bu durum telin direncini neredeyse tamamen ortadan kaldırır ve akımın akışı kesilir. Böylece, elektromanyetik alan ortadan kalkar ve aşırı ısınan metal plazma genişleyerek şok dalgası oluşturur. Ortalama saniyede 100 °C derece soğuyarak bünyesindeki farklı kararlı yapıların ideal koşullara gelmesi sağlanır. Sonuç olarak, bu yöntem kullanılarak metal tellerden metal nanopartiküller üretilir [14].

2.1.3.5. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi, özellikle karbon bazlı nanomalzemelerin üretilmesinde büyük öneme sahiptir. Bu yöntem, termal parçalanma yoluyla gaz fazındaki maddenin partiküle dönüşmesi esasına dayanmaktadır [4]. Buharlaştırma, piroliz/homojen çekirdeklenme, kristalleşme ve toplama olmak üzere dört aşamadan oluşan bu teknik sayesinde oldukça saf ve yüksek performanslı nanomalzemeler üretmek mümkündür [14]. Taşıyıcı gazın cinsi ve akış hızı, katalizör seçimi, proses sıcaklığı ve reaktör geometrisi gibi bazı parametreler,

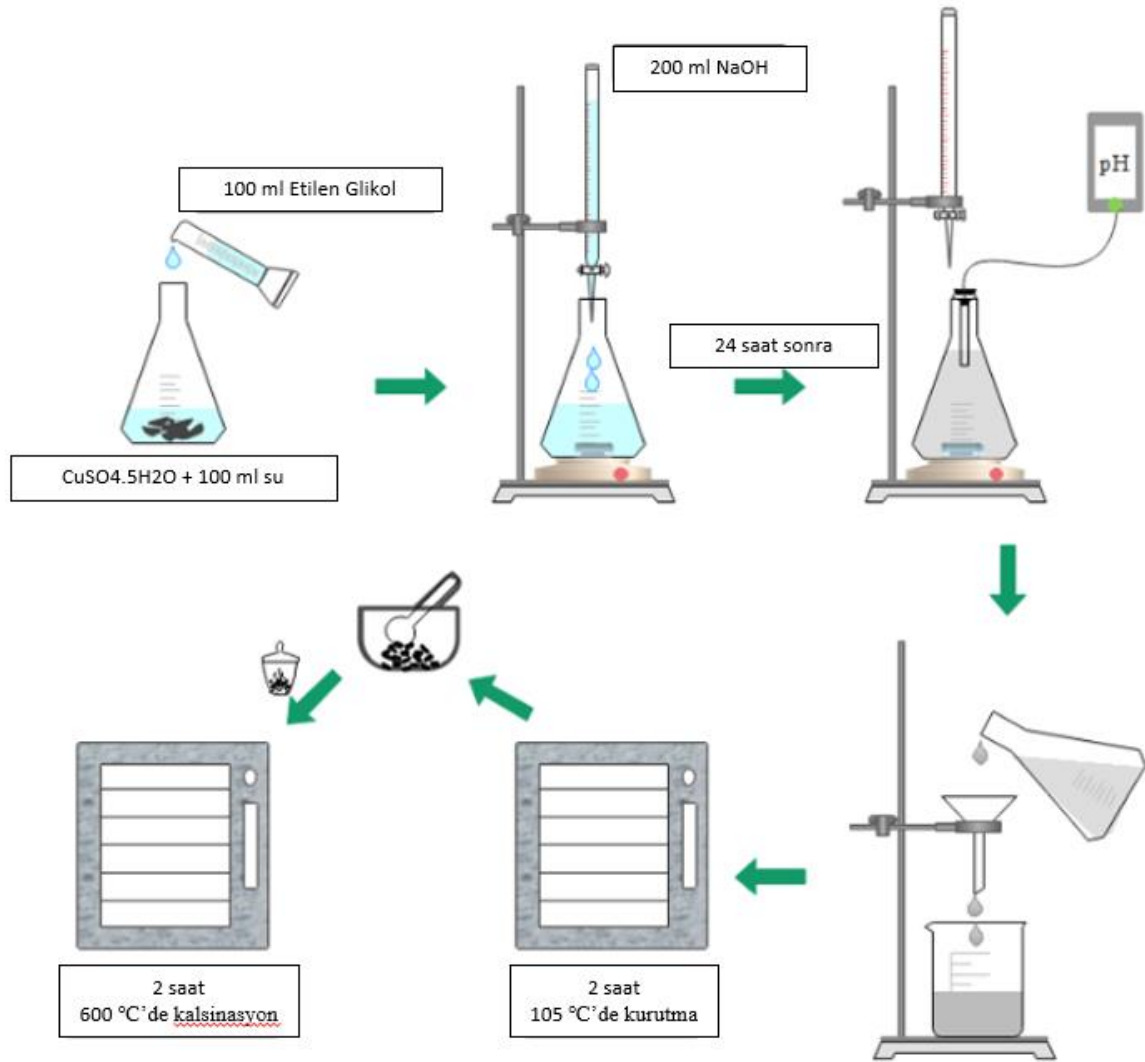
üretile nanomalzemenin boyutu ve şekli gibi önemli karakteristik özelliklerine etki etmektedir [4,13,14]. Ayrıca, yöntemin neredeyse tüm malzemelere uygulanabilir olması ve kullanılan malzemelerin kolay ulaşılabilir ve ekonomik olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Sistem şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [14].

2.1.3.6. Kimyasal Çöktürme

Nanopartikül üretim yöntemleri arasında kimyasal çöktürme yöntemi, düşük enerji ve sıcaklık gereksinimi, büyük ölçekli üretim için ucuz ve uygun maliyetli olması, yüksek verimi ve basit prosesi nedeniyle sık tercih edilen bir tekniktir [18]. Doğrudan çökeltme, birlikte çökeltme ve homojen çökeltme gibi farklı kimyasal çökeltme yolları mevcuttur [19]. Şekil 2.5'te kimyasal çöktürme yöntemi ile CuO (bakır oksit) nanopartikül üretim prosesi gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Kimyasal çöktürme yöntemi ile CuO nanopartikül üretimi [20].

2.2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, kirli ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Çözülmüş katının sahip olduğu atomların, iyonların veya moleküllerin sıvıdan ayrılıp katının yüzeyine tutunduğu; yani, fiziksel veya kimyasal etkileşim nedeniyle sıvıdan çözülmüş katının, katı yüzeyinde biriktiği bir kütle transferi işlemidir [21]. Kısaca, taneciklerin katı yüzeyine tutunması adsorpsiyon olarak tanımlanırken, tam tersi katı yüzeyinden ayrılması olayı da desorpsiyon olarak tanımlanır [22].

Tüm katıların belirli bir adsorplama gücü vardır ancak bazılarında bu güç az ya da çok olabilir. Adsorplama gücü çok yüksek ve yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanlara aktif karbon,

moleküler elekler, polimerik adsorbanlar, metal oksitleri, katalizörler ve diğer düşük maliyetli bazı malzemeler örnek olarak gösterilebilir. Bu malzemeler oldukça gözenekli yapıya sahiptirler ve gözenekler küçüldükçe yüzey alanı artacağından dolayı malzemenin gözenek sayısı değil, gözenek büyüklüğü adsorpsiyon açısından daha önemlidir [22].

Ağır metallerin giderimi, koku, renk ve tat giderimi, atık suların arıtılması ve nem giderimi gibi alanlarda adsorpsiyon oldukça sık tercih edilen bir prosestir [21–24]. Temas süresi, pH, sıcaklık, çalkalama hızı, konsantrasyon, basınç, molekül büyüklüğü, adsorban ve adsorbe edilen malzemelerin fiziksel ve kimyasal yapısı, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdir [25].

Adsorpsiyonda, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyine tutunup daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisi (ΔS) ve sabit sıcaklıkta, sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Bunun sonucunda, adsorpsiyon entalpisi (ΔH)'nin de eksi işaretli olması beklenmektedir. Entalpinin eksi işaretli olması adsorpsiyonun daima ekzotermik olduğunu göstermektedir ancak, adsorpsiyon işlemi çoğunlukla ekzotermik gerçekleşmesine karşın bazı durumlarda endotermik de olabilmektedir [22].

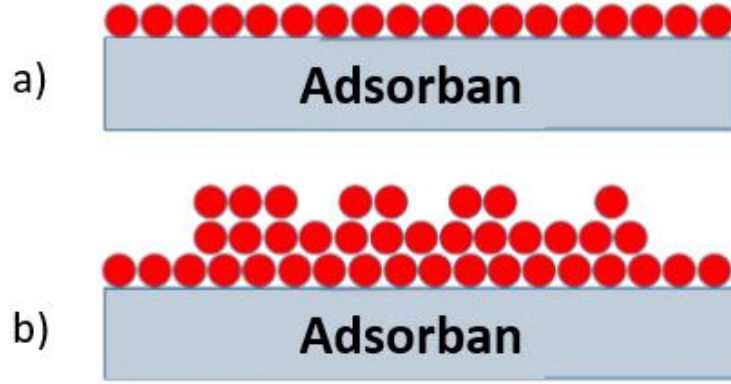
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan tanecikler (atom, iyon ya da molekül) ile katı yüzeyi arasında mesafesi uzun ancak zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyonda etkin rol oynamaktadır [22]. Adsorban ile adsorplanan madde arasında elektron alışverişi olmadığı için ve zayıf kuvvetler etkili olduğu için fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir süreci ifade eder [25]. Çoğunlukla adsorpsiyon ısısı yaklaşık 20 kJ/mol gibi düşük seviyelerdedir [22]. Düşük sıcaklık gereksinimi ve tersinir bir proses olması nedeniyle endüstride de yaygın olarak tercih edilir. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlıdır ve genellikle kalın çok tabakalı (multimoleküler) bir oluşum sergiler [26]. Şekil 2.6'da çok tabakalı adsorpsiyon gösterilmektedir.

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan tanecikler (atom, iyon ya da molekül) ile katı yüzeyi arasında kimyasal bağ, çoğunlukla kovalent bağ, kimyasal adsorpsiyonda etkin rol oynamaktadır [22]. Adsorban ile adsorplanan madde arasında elektron alışverişi gerçekleştiğinden dolayı adsorban yüzeyindeki moleküller veya iyonlar arasında güçlü kimyasal ilişkiler oluşur, bu sebeple kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez bir süreci ifade eder [25]. Çoğunlukla adsorpsiyon ısısı yaklaşık 200 kJ/mol gibi yüksek seviyelerdedir, fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek sıcaklık gereksinimi vardır ve adsorpsiyon kapasitesi daha düşüktür [22]. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yavaştır ve genellikle tek tabakalı (monomoleküler) oluşum sergiler [26]. Şekil 2.6'da tek tabakalı adsorpsiyon gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon farkı a) tek tabakalı adsorpsiyon b) çok tabakalı adsorpsiyon [26].

2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesini açıklamaya yardımcı olan modellerdir. Herhangi bir adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta kısmi basıncın veya adsorplanan madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak, adsorban yüzeyine adsorbe edilen molekül miktarının bir eğrisi olarak adlandırılır [26]. Türetilen çok sayıda izoterm denklemleri vardır, bunlar deneysel çalışmalar sonucu elde edilen adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılır. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura ve Halsey, Redlich-Peterson ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) gibi

adsorpsiyon modelleri, adsorbanların yüzeyi ile adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi verirler [26].

2.2.2.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanında çok sayıda çalışması bulunan, ünlü bilim insanı Irwing Langmuir tarafından adsorpsiyonu açıklayan basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Özellikle kimyasal adsorpsiyonun açıklanması için kullanılan bu model, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için de geçerli kabul edilir [22]. Bu adsorpsiyon modelinin ana varsayımları şu şekildedir [26,27]:

- Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde yerleşik olan özel bağlanma bölgelerinde meydana gelir.
- Adsorbanın yüzeyindeki tüm adsorpsiyon bölgeleri aynıdır.
- Adsorbanın yüzeyi, adsorbe edilen moleküllerden oluşan tek bir tabaka ile kaplanmıştır.
- Adsorban yüzeyinde adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon aktivasyon enerjisine ve sabit entalpiye sahip her molekülün adsorpsiyonu homojendir.

Katı-sıvı adsorpsiyon süreçleri için Langmuir izoterm modeli [26–28]:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

denklemi ile gösterilir. Burada; q_e (mg/g) birim miktarda adsorplanan madde miktarını, Q_0 (mg/g) adsorbanın tek tabakada adsorpsiyon kapasitesini, C_e (mg/L) adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde miktarını, b ise Langmuir sabitini ifade etmektedir.

Eşitlik (2.1) lineerleştirilirse (2.2) ve (2.3) numaralı denklemler elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b Q_0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2.3)$$

Ek olarak, deneysel verilerle çizilen $1/q_e$ ile $1/C_e$ ya da C_e ile C_e/q_e grafikleriyle adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.2.2. *Freundlich İzotermi*

Freundlich izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon sürecinin yanı sıra, adsorban yüzeyinde çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılan başka bir yaklaşımdır [26,27]. Hebert Max Finlay Freundlich tarafından Langmuir modelinin geliştirilmiş hali olarak, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerin adsorpsiyonunu açıklamak amacıyla türetilmiştir [22]. Langmuir izoterm modeline yapılan varsayımların çoğu Freundlich izoterm modeli için de kabul edilir. Ancak, adsorbe edilen maddelerin tek tabakaya bağlandıkları ve adsorban yüzeyinde moleküllerin homojen adsorplama işlevine sahip olduğu varsayımları Freundlich modelinde geçerli değildir [27].

Katı-sıvı faz adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli [27,28]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

denklemleri ile gösterilir. Bu denklemde; q_e (mg/g) birim miktarda adsorplanan madde miktarını, C_e (mg/L) adsorbe edilen maddenin sıvı fazdaki derişimi, K_f ve n ise Freundlich izoterm sabitlerini ifade etmektedir. K_f , adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verirken n ise, yüzey heterojenliğinin bir göstergesi olarak adsorbe edilen moleküllerin adsorban yüzeyinde dağılımını tanımlar [26].

Eşitlik (2.4) lineerleştirilirse (2.5) numaralı denklem elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Deneysel verilerle çizilen $\log q_e$ ile $\log C_e$ grafiğı yardımıyla Freundlich sabitleri olan K_f ve n bulunup adsorpsiyon sürecinin Freundlich modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.2.3. *Temkin İzotermi*

Temkin ve Pyzhev tarafından önerilen başka bir adsorpsiyon izotermi Temkin izoterm modelidir. Bu modelde, adsorplanan molekül tabakasının kaplanmasıyla doğrusal olarak azalan adsorpsiyon ısısının etkisi göz önünde bulundurulur [27]. Adsorpsiyon ısısının azalması,

yüzeydeki adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [26]. Ayrıca bu model, aşırı yüksek ve düşük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek adsorban ve adsorbe edilen madde arasındaki etkileşimi dikkate alır [27].

Temkin izoterm modeli [27,28]:

$$q_e = B \ln(K_t C_e); \quad B = \frac{RT}{b_t} \quad (2.6)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada; q_e (mg/g) birim miktarda adsorplanan madde miktarını, C_e (mg/L) adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde miktarını, R (8,314 J/mol K) ideal gaz sabitini, T (K) ortam sıcaklığını, b_t ve K_t Temkin izoterm sabitlerini, B ise adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren Temkin sabitini ifade etmektedir.

Eşitlik (2.6) lineerleştirilirse (2.7) numaralı denklem elde edilir.

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (2.7)$$

Deneyssel verilerle çizilen q_e ile $\ln C_e$ grafiği sayesinde K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanarak adsorpsiyon sürecinin Temkin modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir bileşiğin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu sırasında üç ana adım vardır. İlk adımda, çözeltiden adsorban yüzeyine moleküler kütle transferi gerçekleşir, daha sonra adsorban üzerine yerleştirilen adsorpsiyon bölgelerine iç moleküler difüzyon gerçekleşir, prosesin son aşamasında adsorpsiyon süreci tamamlanır [26]. Adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiklerin araştırılması, adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmek için çok önemlidir. Bu amaçla pseudo-birinci mertebe, pseudo-ikinci mertebe, parçacık içi difüzyon, sıvı film difüzyon, ve Elovich modeli gibi adsorpsiyon kinetiği modelleri adsorpsiyon sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

2.2.3.1. Pseudo-Birinci Mertebe Kinetik Model

Lagergren, oksalik ve malonik asidin odun kömürü üzerine sıvı-katı faz adsorpsiyonunun kinetik sürecini tanımlamak için birinci dereceden bir hız denklemi sunmuştur; bu denklemin, adsorpsiyon kapasitesine dayalı adsorpsiyon hızıyla ilgili kullanılan ilk model olduğuna

inanılmaktadır [29]. Lagergren tarafından geliştirilen bu model, pseudo-birinci mertebe modeli olarak adlandırılmıştır ve adsorpsiyon kapasitesine dayalı kinetik denklemleri çözelti konsantrasyonundan ayırt etmek için kullanılmaktadır [29]. Modelin temel varsayımları şu şekildedir: Birinci mertebeden denklem adsorpsiyon işleminin hızını yönetir; adsorpsiyon enerjisi, adsorban yüzeyinde bir tabaka oluşumuna bağlı değildir; adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzeyinde lokalize olan spesifik bağlanma bölgelerinde meydana gelir [26].

Pseudo-birinci mertebe kinetik modeli [28,29]:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.8)$$

denklemleri ile gösterilir. Bu denklemde; t (dk) adsorpsiyon süresini, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla denge durumundaki ve herhangi bir t anındaki birim miktarda adsorplanan madde miktarını, k_1 ise adsorpsiyon hız sabitini ifade etmektedir.

Eşitlik (2.8) lineerleştirilip düzenlendiğinde (2.9) numaralı denklem elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen t ile $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden k_1 ve q_e değerleri hesaplanarak adsorpsiyon sürecinin pseudo-birinci mertebe kinetik modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.3.2. Pseudo-İkinci Mertebe Kinetik Modeli

Pseudo-ikinci dereceden kinetik model, pseudo-birinci dereceden modelle hemen hemen aynı varsayımlara sahiptir; tek fark modelin oranıdır [26]. Ho ve McKay tarafından geliştirilen bu model [28,29]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla denge durumundaki ve herhangi bir t anındaki birim miktarda adsorplanan madde miktarını, k_2 ise adsorpsiyon hız sabitini ifade etmektedir.

Eşitlik (2.10) lineerleştirilip düzenlenirse (2.11) numaralı denklem elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

Deneysel verilerle çizilen t/q_t ile t grafiği yardımıyla k_2 ve q_e değerleri hesaplanarak adsorpsiyon sürecinin pseudo-ikinci mertebe kinetik modeline olan uygunluğu belirlenir.

2.2.3.3. Elovich Kinetik Modeli

Roginsky ve Zeldovich tarafından geliştirilen Elovich modeli, heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan bir kinetik modeldir [29]. Elovich kinetik modeli [28,29]:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.12)$$

denklemleri ile gösterilir. Bu denklemde, q (mg/g) t anındaki birim miktarda adsorplanan madde miktarını, α desorpsiyon sabitini, β ise başlangıç adsorpsiyon hızını ifade etmektedir.

Eşitlik (2.12) lineerleştirilip düzenlenirse (2.13) numaralı denklem elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.13)$$

Deneysel veriler yardımıyla çizilen q_t ile t grafiği ile α ve β değerleri hesaplanarak adsorpsiyon sürecinin Elovich kinetik modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.3.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen bu model [26,29,30]:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.14)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada, q_t (mg/g) t anındaki birim miktarda adsorplanan madde miktarını, k_{id} partikül içi difüzyon hız sabitini, C ise kesme noktasını ifade etmektedir. Ayrıca, C sınır tabaka kalınlığını temsil eder ve değeri ne kadar yüksek olursa, sınır tabakasının etkisi o kadar yüksek olur [26]. Ayrıca, deneysel verilerle çizilen q_t ile $t^{1/2}$ grafiği yardımıyla k_{id} değeri hesaplanarak adsorpsiyon sürecinin partikül içi difüzyon kinetik modeline olan uygunluğu incelenmektedir.

2.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi üzerinde sıcaklığın etkisini araştırmak için termodinamik çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon işleminin temel özellikleri olan entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi çeşitli termodinamik parametreleri hesaplamak için bazı denklemler kullanılır. Adsorpsiyon işleminin doğası, bu termodinamik parametreler hesaplanarak tahmin edilebilir [26]. Termodinamik yaklaşımın tek genel varsayımı, adsorbe edilen katmanın yığın fazdan ayırt edilebilir bir faz olarak ele alınabileceğidir [31]. Yani, adsorbanın adsorbe edilmiş yüzey tabakası, bir bütün olarak ele alındığında, çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak düşünülebilir. Ayrıca, adsorbanlar termodinamik olarak inert olarak kabul edilir.

Genel olarak, adsorpsiyon prosesi ekzotermik, kendiliğinden olan ve azalan entropiye sahip bir süreçtir [32]. Belirli bir sıcaklıkta $\Delta G < 0$ olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir ve çoğu zaman adsorpsiyon prosesleri negatif ΔG değerine sahiptir [22]. Negatif ΔH değerleri, sürecin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon veya her ikisinin bir kombinasyonunu içerdiğini gösterir; buna karşılık, endotermik bir süreç ($\Delta H > 0$) kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini gösterir [32]. Adsorpsiyon öncesi daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden ΔS genellikle negatiftir [22]. Pozitif ΔS değerleri ise, katı/çözelti ara yüzünün daha fazla düzensizliğe sahip olduğunu gösterir [32]. Entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değişimi, (2.15) ve (2.16) numaralı eşitliklerle belirlenerek adsorpsiyon süreci termodinamik olarak incelenebilmektedir [30].

Gibbs serbest enerjisi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D = -RT \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad (2.14)$$

denklemleri ile gösterilir.

Van't Hoff eşitliği:

$$\ln K_D = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.15)$$

denklemleri ile gösterilir.

Bu denklemlerde, ΔG° Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH° entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS° entropi değişimi (kJ/mol.K), T mutlak sıcaklık (K), R gaz sabiti ve K_D ise denge sabitidir.

Deneysel veriler kullanılarak çizilen $\ln K_D$ ile $1/T$ grafiğinin eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° değerleri bulunur ve ΔG° hesaplanır. Böylece, adsorpsiyon sürecinin termodinamiği ile ilgili bilgi edinilir. |



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KALSİYUM PEROKSİT

Alkali toprak metal peroksitler grubuna ait, beyaz veya sarımsı bir katı olan kalsiyum peroksit (CaO_2) önemli termal stabiliteye sahip bir malzemedir. Ayrıca, atmosferik nem ve karbondioksitin zararlı etkisine diğer materyallere kıyasla daha az maruz kalır [33]. Çevre dostu bir oksitleyici olarak, CaO_2 sadece çevre üzerinde olumsuz bir etki olmadan kirletici maddeleri parçalamakla kalmaz, aynı zamanda mikroorganizmalara büyümeleri için faydalı olan oksijeni sağlar, böylece biyoremediasyonun etkinliğini artırır [34]. CaO_2 , kararlı oksijen salma kabiliyetinin yanı sıra ağartma, dezenfeksiyon ve koku giderme kapasitelerine de sahiptir. Bu nedenle CaO_2 tarımda, su ürünleri yetiştiriciliğinde ve tıpta da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari CaO_2 , kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun iyileştirilmesi ve ayrıca, aerobik biyoremediasyonun gerçekleştirilmesi gibi çeşitli çevresel uygulamalara sahiptir [34].

CaO_2 'in BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen) ile kirlenmiş toprağın gelişmiş biyoremediasyonunda etkinliğini kanıtlamış, kullanımı toprağın iyileştirilmesini de arttırmış ve doymuş toprakta kirletici biyobozunması için oksijen sağlamak için kullanılmıştır. Ancak çalışmalar, kalsiyum peroksit ve kirletici arasındaki oksidasyon reaksiyonunun hızının son derece yavaş olduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacılar tarafından, daha yüksek yüzey-hacim oranına ve reaksiyon hızına sahip olan nano boyutlu CaO_2 kullanılarak bu sorunun üstesinden geldiği gözlenmiştir [9]. Benzer şekilde, yeraltı suyu arıtımı, geleneksel CaO_2 'den daha yüksek yüzey alanına sahip ve farklı yöntemlerle sentezlenen nano boyutlu CaO_2 parçacıklarının kullanılması birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [33,35–40]. Ayrıca, yapılan çalışmalar neticesinde CaO_2 nanopatiküllerinin toluen, arsenik gibi maddelerin uzaklaştırılmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde ve endüstriyel atık suyun arıtılmasında iyi performans gösterdiğini doğrulanmıştır [35].

Nanopartiküller, üretimi ve uygulamaları hızla büyüyen yeni malzemelerdir ve diğer malzemelere göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sergileyebilirler. Yüksek yüzey alanları (yüzey/hacim oranları) ve küçük boyutlarından dolayı kuantum etkilerinin ortaya çıkmasına bağlı olarak, kütle formlarına göre tamamen yeni özellikler gösterebilirler [9]. Bu nedenle nanopartiküller adsorban, katalizör vb. olarak kullanıma oldukça elverişlidir.

Yeterli seçiciliğe ve kapasiteye sahip uygun adsorbanın seçimi, başarılı bir geri kazanım/çıkarmanın anahtarıdır. Mikro gözenekli bir yapıya sahip katılarla sonuçlanan üretim teknikleriyle elde edilen adsorbanlar için geniş bir spesifik alan büyük önem taşımaktadır. Sonuç olarak, araştırmacılar, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni ve uygun maliyetli bir adsorban geliştirmeye artan bir ilgi duymaktadır. Bu ilgi son yıllarda, nanopartikül olarak bilinen nano boyuttaki adsorbanların kullanılmasına olanak sağlamıştır.

CaO₂ nanopatiküllerinin, yaygın kullanılan formuna göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [6,7,9,41]. Bunun en önemli sebebi nano boyutta daha yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu sebeple CaO₂ nanopartikülleri daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesi elde etmek için yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Örneğin; Olyae ve arkadaşları tarafından, CaO₂ nanoparçacıklarını kullanarak arseniğin sulu çözeltiden etkin bir şekilde uzaklaştırılması için uygun maliyetli bir teknik önerilmiştir [42]. Qian ve arkadaşları tarafından, petrol ürünlerinden toluenin uzaklaştırılması için CaO₂ nanoparçacıklarını kullanılmıştır [34]. Benzer şekilde, Karn ve ekibi tarafından CaO₂ nanoparçacıklarının petrol sızıntılarının temizlenmesi için kullanılabileceğini gösterilmiştir [43]. Son olarak, Madan ve arkadaşları tarafından, CaO₂ nanopartikülleri sentezlenmiş ve sulu çözeltiden toluik asidin uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılmıştır [6].

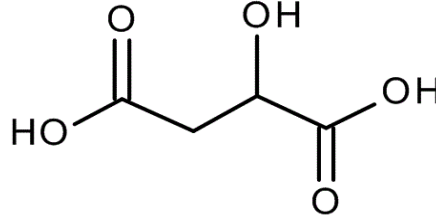
3.2. KARBOKSİLİK ASİTLER

Karboksil, -COOH grubu içeren bileşiklere karboksilik asitler denir. Karboksil adlandırılması, karbonil ve hidroksil gruplarından gelir. Bu asitler suda iyonlaşır ve zayıf asitlerdir. Aynı karbon sayılı alkollerden 30-40 °C daha yüksek kaynama noktasına sahiptir, bunun nedeni iki asit molekülü arasında hidrojen bağı ile bağlanarak dimer moleküller halinde bulunmalarıdır [44]. Çok sık kullanılan karboksilik asitlerden bazıları şu şekildedir:

- Formik asit
- Asetik asit
- Propiyonik asit
- Bütirik asit
- Oksalik asit
- Tartarik asit
- Akrilik asit

- Maleik asit
- Laktik asit
- Sitrik asit
- Benzoik asit
- Malik asit

3.2.1. Malik Asit



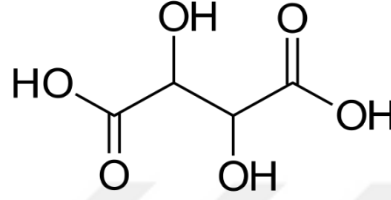
Şekil 3.1: Malik asit kimyasal yapısı [45].

Malik asit, C₄-dikarboksilik asit ailesinin bir üyesidir ve trikarboksilik asit (TCA) döngüsünün bir ara maddesidir [46]. Doğal olarak birçok sebze ve meyvede, özellikle elmada bulunan bir çeşit meyve asididir. Bir asit düzenleyici ve lezzet arttırıcı olarak gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [47]. Ayrıca metal temizlemede, tekstil terbiyesinde, farmasötiklerde ve biyolojik olarak parçalanabilen polimer, polimalik asit sentezinde kullanılır [48].

Malik asit, bitkilerden ekstraksiyon ile ya da kimyasal sentez gibi yöntemlerle üretilebilir. Meyveden malik asit ekstraksiyonu geleneksel bir üretim yöntemidir, ancak bu yöntemin küçük üretim kapasitesi nedeniyle pratik kullanımı yoktur [46]. Maleik veya fumarik asidin hidrasyonu ile kimyasal olarak sentezlenebilir. Fumarik asidin fumaraz kullanılarak enzimatik dönüşümü, malik asit üretimine de izin verir [49]. Bununla birlikte, bu iki işlem, pratik olarak kullanılmalarını zorlaştıran oldukça pahalı çözücü madde, karmaşık reaksiyon işlemleri veya pahalı enzim gerektirir [46]. *Aspergillus* türlerinin ve *Schizophyllum* komününün fermantasyonu da yenilenebilir hammaddelerden malik asit üretimine izin verir ancak malik asidin üretkenliği oldukça düşüktür [46,48].

3.2.2. Tartarik Asit

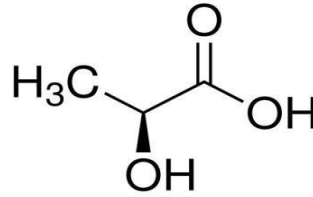
Tartarik asit, bazı sebze ve meyvelerde, özellikle üzümde doğal olarak bulunur ve şarabın ana asididir. Çoğunlukla gıda ürünlerinde koruyucu olarak, pH'ı düzenlemek ve ekşi bir tat sağlamak için gıda endüstrisinde bir katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca, antioksidan içeriğe sahip olması sebebiyle ilaç ve kozmetik alanlarında da yaygın kullanılan bir asittir [50–52].



Şekil 3.2: Tartarik asit kimyasal yapısı [44].

Üretim yöntemleri incelendiğinde, tartarik asidin daha çok fermantasyon yöntemleriyle üretildiği görülmektedir. Gluconobacter suboxydans, tartarik asit üretimi için yoğun olarak çalışılan organizmalardan biridir [50]. Fakat, şarap üretiminin bir yan ürünü olan ham tartardan geri kazanımı, tartarik asit elde etmek için önemli yaklaşımlardan biridir [52].

3.2.3. Laktik Asit



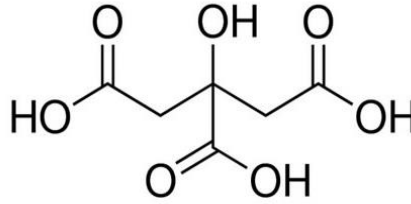
Şekil 3.3: Laktik asit kimyasal yapısı [45].

Laktik asit, 1780'de C.W. Scheele tarafından ekşi sütte keşfedilmiştir ve 1881'de Fermi, laktik asidi fermantasyon yoluyla elde ederek endüstriyel üretimini sağlamıştır [53]. Laktik asit, kozmetik ve ilaç endüstrileri de dahil olmak üzere gıda ve gıda dışı endüstrilerde ve oksijenli kimyasalların, bitki büyüme düzenleyicilerinin ve özel kimyasal ara ürünlerin üretimi için uzun bir kullanım geçmişine sahip olan bir organik asittir [54]. Laktik asit, yoğurtların hazırlanmasında için kullanılan Streptococcus thermophilus ve Lactobacillus bulgaricus bakterilerinin birlikte fermantasyonunun ana ürünüdür [53].

Üretilen laktik asidin yaklaşık %70'i yoğurt ve peynir üretimindeki rolü nedeniyle gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Kozmetik sektöründe, cilt üzerindeki nemlendirici, antimikrobiyal ve gençleştirici etkileri sebebiyle hijyen ve estetik ürünlerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca ağız hijyeni ürünlerin içeriğinde de bulunmaktadır. İlaç endüstrisinde ise dermatolojik ilaçların üretiminde ve osteoporoza karşı destekleyici ürünlerde kullanılmaktadır [53].

Laktik asit üretimi için biyoteknolojik işlemler genellikle laktik asit fermantasyonunu ve ürün geri kazanımını ve/veya saflaştırmayı içermektedir [54]. Bunun yöntemler dışında, kimyasal sentez yoluyla laktik üretimi yapılmaktadır [55].

3.2.4. Sitrik Asit



Şekil 3.4: Sitrik asit kimyasal yapısı [45].

İlk olarak limon suyundan kristalize edilen ve 1784'te İsveç'te Scheele tarafından adlandırılan sitrik asit, tüm aerobik organizmaların metabolizmasındaki merkezi rolü olan ve 1930'ların sonlarında Krebs tarafından açıklanan bir trikarboksilik asittir [56]. Özellikle limon olmak üzere, narenciye ve ananasın suyunda çokça bulunur [57]. Saf sitrik asit renksizdir ve suda kolayca çözünür. Biyobozunur, çevre dostu, ekonomik ve güvenli olması sebebiyle; ayırma, tamponlama, ıslatma, temizleme ve dağıtma işlemleri için çok yönlü bir kimyasaldır [57]. Gıda, içecek, ilaç ve kozmetik ürünleri başta olmak üzere birçok endüstride yaygın olarak kullanılan asit düzenleyici, koruyucu, emülgatör, aroma verici ve tamponlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır [58].

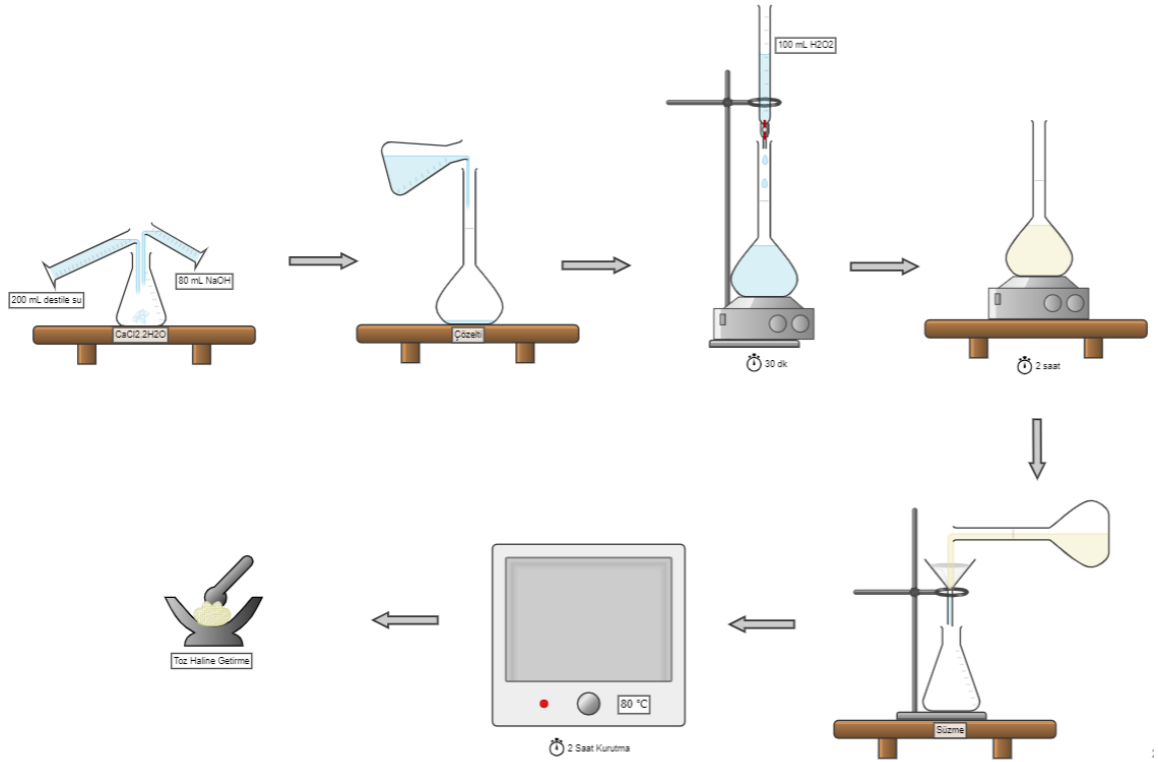
Karbonhidrat metabolizmasının temel ara maddesi sitrik asittir ve *Aspergillus niger* gibi bazı mikroorganizmalarda, belirli çevresel koşullar altında, trikarboksilik asit döngüsünün (TCA) hatalı çalışması nedeniyle sitrik asit aşırı üretimi gerçekleşmektedir [57]. TCA, karbonhidratların, proteinlerin ve yağların, karbondioksit ve suya dönüşümünün son adımlarını

içeren ve büyüme, hareket vb. için enerji salınımını içeren bir ara döngüdür. Ek olarak, *Aspergillus niger* enzim içeriğinin sitrik asit birikimi ile ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar, TCA döngüsünün fermentasyonda oynadığı hayati rolü göstermiştir [57].

Sitrik asit, ilk olarak limon ekstraksiyonu ile üretimi yapılmaktaydı fakat 1920'lerin sonundan beri, karbonhidrat fermentasyon yolu, daha verimli ve ekonomik olması sebebiyle limon suyundan ekstraksiyonun yerini aldı [56]. Günümüzde ticari olarak, *Aspergillus niger* tarafından sukroz veya melas başta olmak üzere karbonhidratların yüzey, batık ve katı hal prosesleri kullanılarak fermentasyonu ile sitrik asit üretilir [56–58]. Bu teknoloji ile rekabet edebilecek sentetik bir kaynak bulunmadığından, makrofermentasyon işlemi ile başarıyla üretimi gerçekleştirilebilir [58].

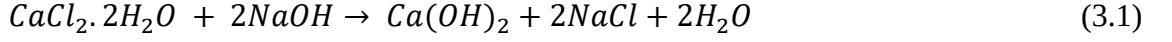
3.3. DENEYSEL YÖNTEM

3.3.1. Kalsiyum Peroksit Sentezi



Şekil 3.5: CaO_2 nanopartikül sentezinin şematik gösterimi.

CaO_2 nanopartikülleri kimyasal çöktürme tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Bu işlem sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:



İlk olarak, 26.50 gram $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (kalsiyum klorür dihidrat) alınarak üzerine 200 mL distile su ve 80 mL NaOH (sodyum hidroksit) eklenerek karışması sağlanmıştır. Daha sonra, karışıma 100 mL H_2O_2 (hidrojen peroksit) 30 dakika boyunca damla damla ilave edilmiştir ve 2 saat daha karıştırmaya bırakılmıştır. CaO_2 nanopartiküllerinin oluşumu gösteren beyaz renkli bir süspansiyon oluşumu gerçekleşerek parçacıkların yavaş yavaş çöktüğü gözlemlenmiştir. 2 saat sonunda çözelti süzülerek önce distile su ile, daha sonra etanol ile 3 kez yıkanmıştır. Son olarak, yıkanan partiküller 80 °C’de 2 saat kurutulmuştur. Kurutma sonrası parçacıklar havanda dövülerek homojen bir toz elde edilmiştir. Şekil 3.5’te CaO_2 nanopartikül sentezi şematik olarak gösterilmiştir. Sentezlenen CaO_2 nanopartiküllerinin yapısı ve yüzey kimyası Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (PerkinElmer Spectrum 100), X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku D/Max-2200/PC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO LS10) ile incelenmiştir. Partiküllerin yüzey alanı ise Brunauer–Emmett–Teller (BET, Quantachrome Quadrasorb SI Analyzer) ile belirlenmiştir.

3.3.2. Adsorpsiyon Denemeleri

Karboksilik asitlerin (malik asit, tartarik asit, laktik asit ve sitrik asit) sentezlenen CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyon denemeleri çalkalamalı su banyosunda 25°C ve 150 rpm’de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında, çözelti 3 kat filtre kâğıdı kullanılarak süzülmesi sağlanmıştır. Daha sonra, asit konsantrasyonları belirlemek amacıyla fenolftalein indikatörü kullanılarak NaOH titrasyon metodu kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonrası denge durumunda adsorplanan asit miktarı (q_e (mg/g)) ve uzaklaştırılan asit yüzdesi (%) aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

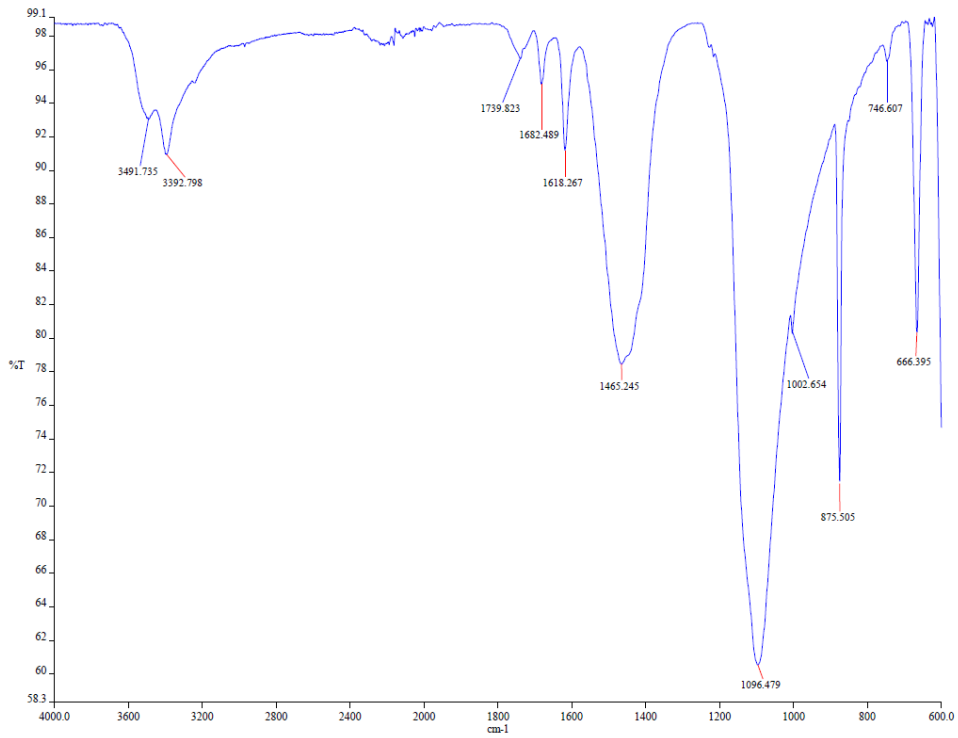
$$\%Uzaklaştırılan\ asit\ yüzdesi = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (3.3)$$

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \quad (3.4)$$

4. BULGULAR

[Sentezlenen CaO_2 nanopartiküllerinin çeşitli görüntüleme yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri yapılmış olup, sonuçlar bu bölümde sunulmuştur. Daha sonra, CaO_2 nanopartikülleri kullanılarak bazı karboksilik asitlerin (malik, tartarik, laktik ve sitrik asit) sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemiyle ayrılması incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları kullanılarak adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar bu bölümde sunulmuştur.

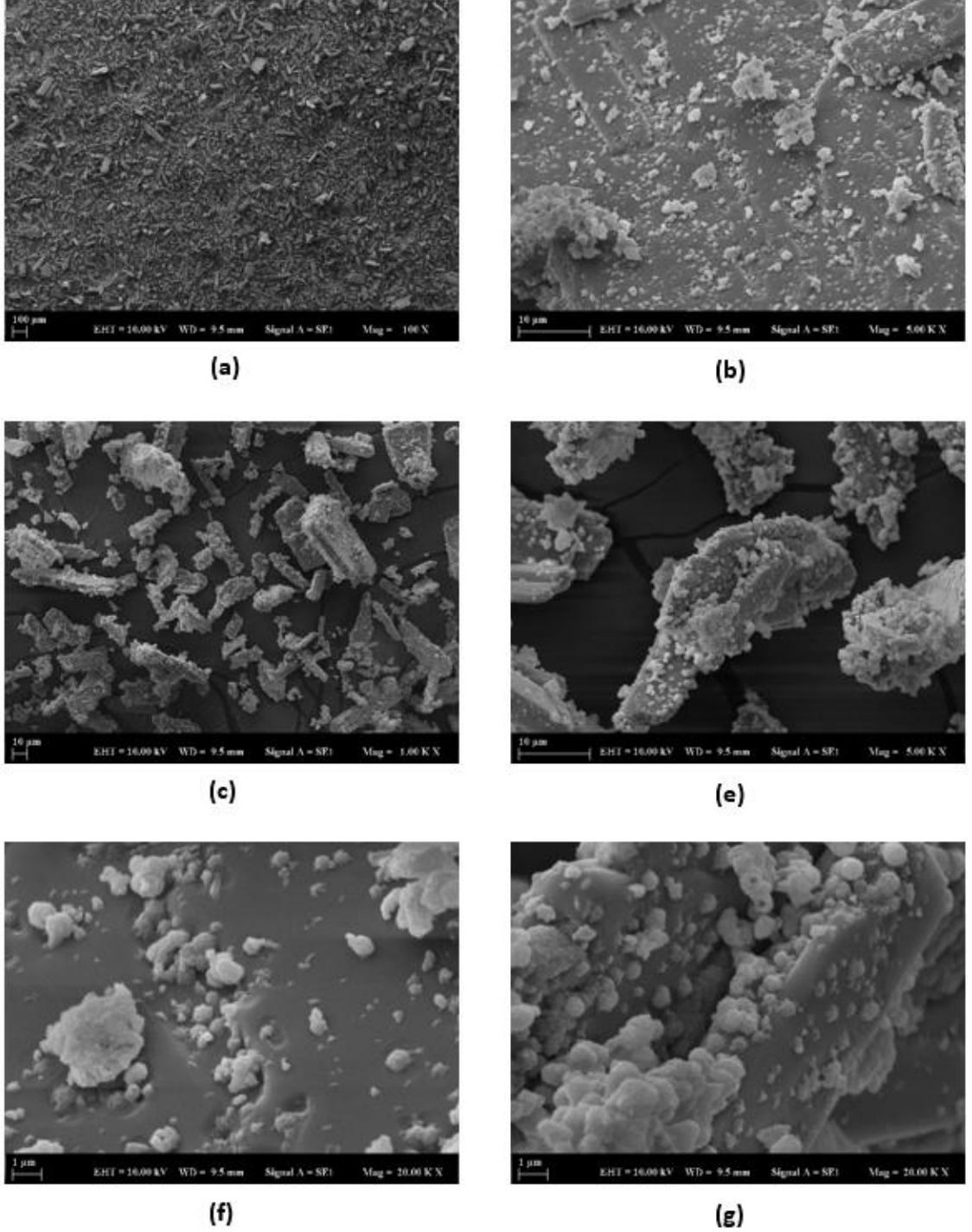
4.1. KALSİYUM PEROKSİT KARAKTERİZASYONU



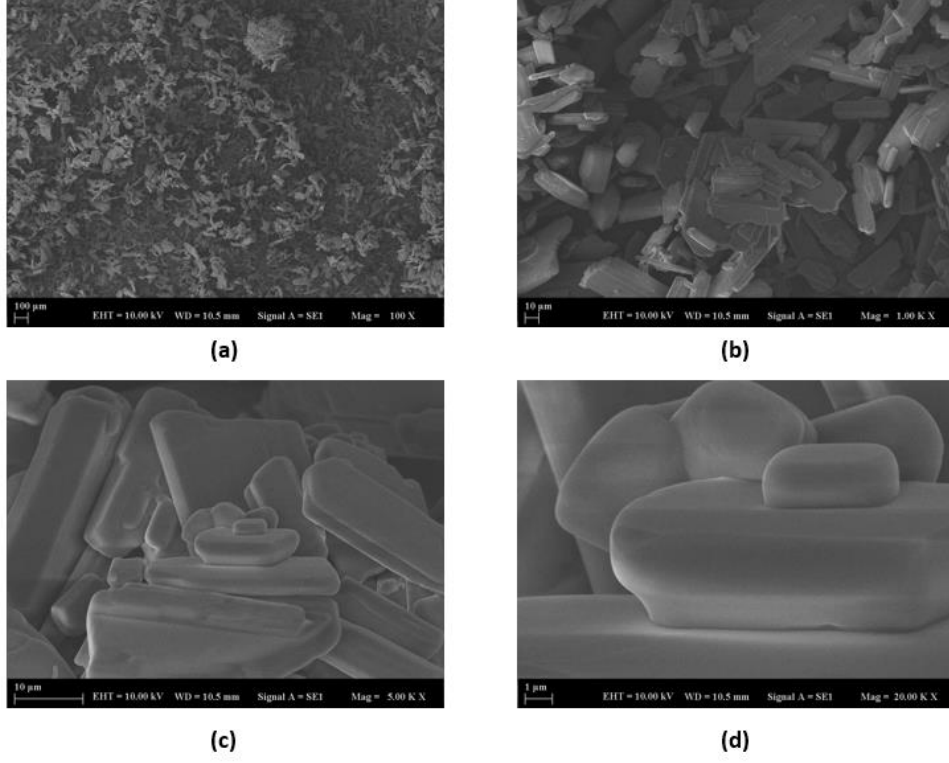
Şekil 4.1: CaO_2 nanopartikülleri FTIR spektrumu.

CaO_2 nanopartiküllerinin 4000 ila 650 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumu Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde yaklaşık 600 cm^{-1} ’deki band O-Ca-O gerilmesini, 746 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} bandları O-O gerilmesini, 1096 cm^{-1} bandı C-O gerilmesini, 3393 cm^{-1} ve 3492 cm^{-1} bandları O-H bağıny göstermektedir [9,35,59].

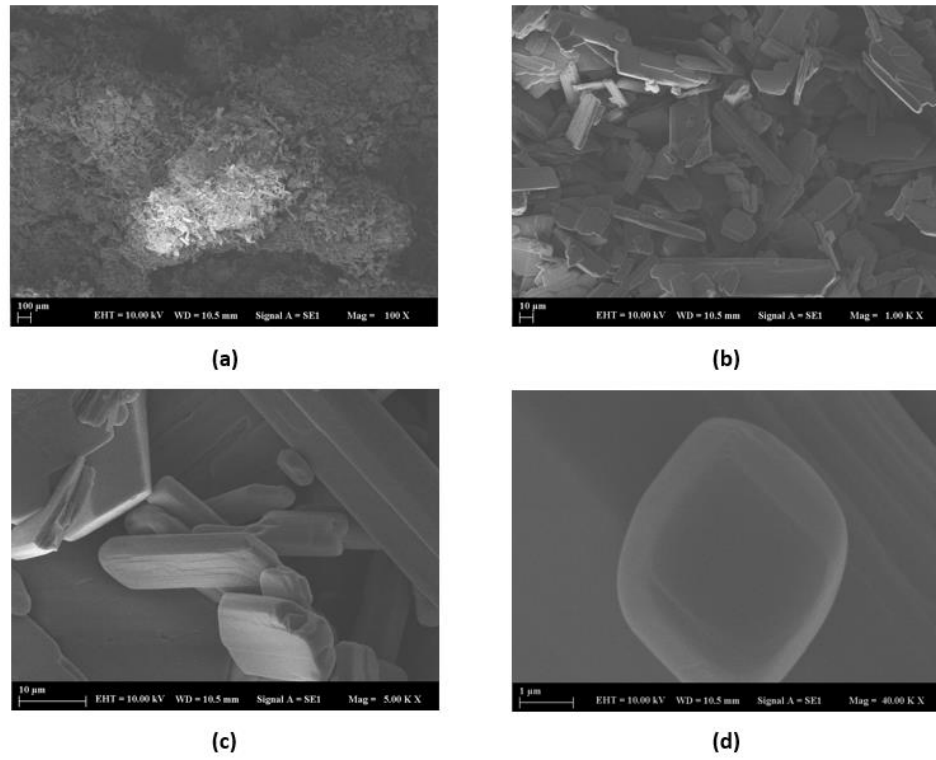
Sentezlenen CaO_2 nanopartiküllerinin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 sırasıyla malik, tartarik, laktik ve sitrik asidin adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerini göstermektedir.



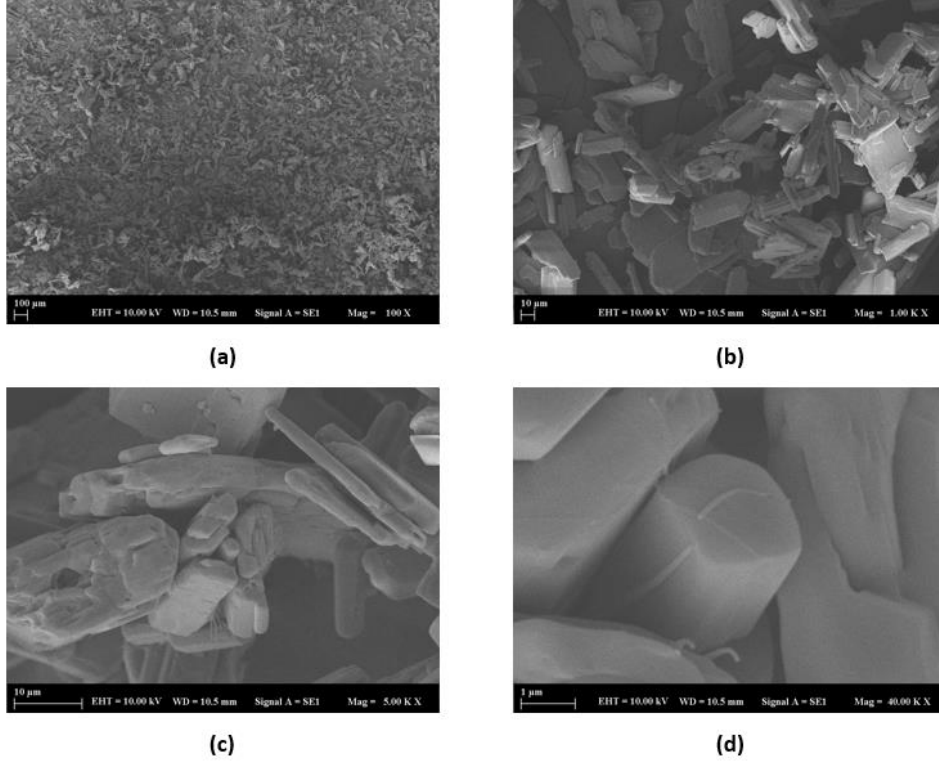
Şekil 4.2: CaO_2 nanopartikülleri adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri.



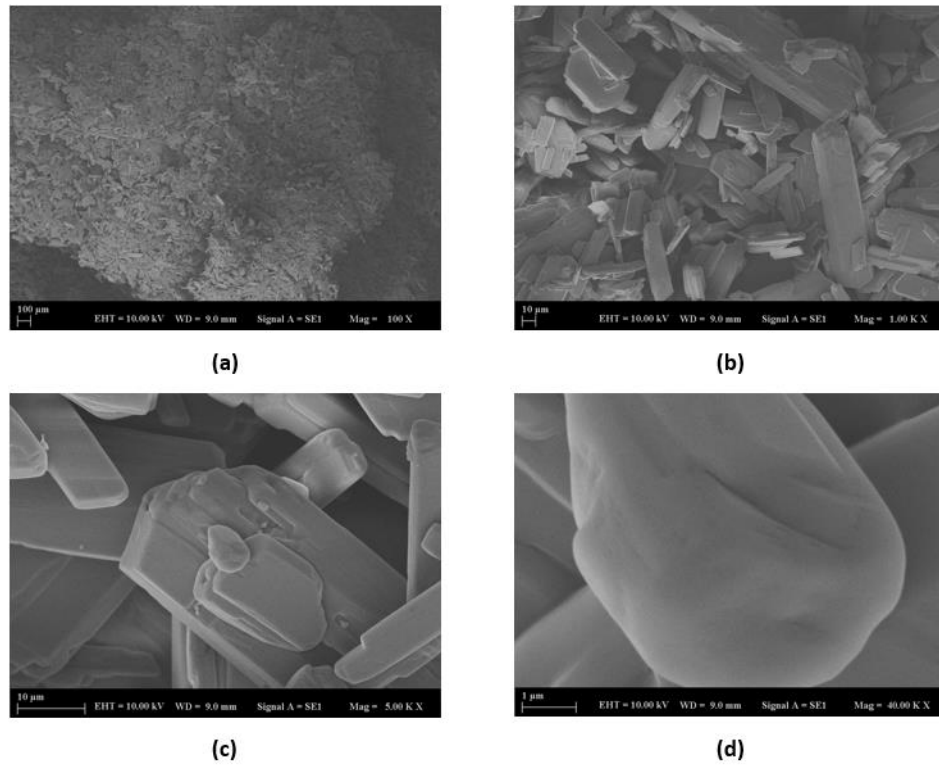
Şekil 4.3: CaO_2 nanopartiküllerinin malik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 4.4: CaO_2 nanopartiküllerinin tartarik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 4.5: CaO_2 nanopartiküllerinin laktik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.

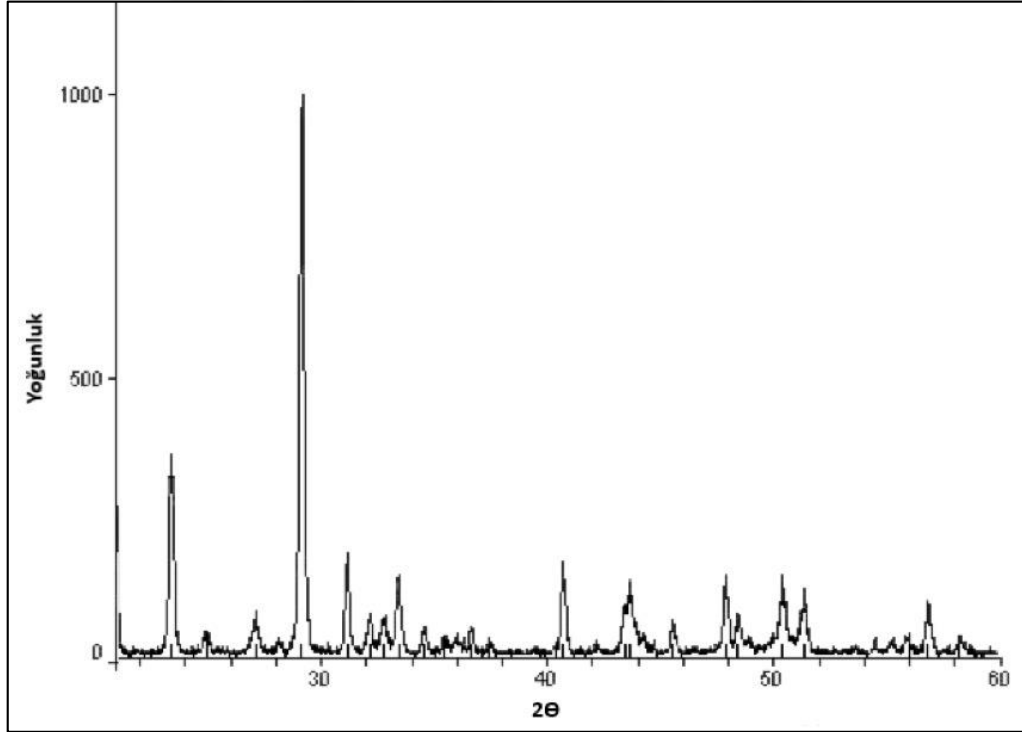


Şekil 4.6: CaO_2 nanopartiküllerinin sitrik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.

Şekil 4.7’de XRD analiz sonuçları görülmektedir. Taramalar, 2θ ’da, Cu X-ray ($\lambda = 0.15406$ nm) radyasyonu kullanılarak, 0.02° ’lik artışlarla $20-60^\circ$ aralığında 2° dakika⁻¹ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2θ değerlerinde XRD spektrumlarının tepe noktaları, $29,159^\circ$; $36,641^\circ$; $47,843^\circ$; $51,342^\circ$; $55,936^\circ$, literatürdeki CaO_2 için yapılmış XRD analizi ile uyumludur [6,9]. CaO_2 ’nin ortalama parçacık boyutunu (D) belirlemek için Debye-Scherrer denklemi (4.1) kullanılmıştır [9,35,60]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Bu denklemde k (0,9) Debye-Scherrer sabiti, λ (0,15406 nm) X ışını radyasyonun dalga boyu, θ radyan cinsinden Bragg açısı, ve β en yoğun tepe noktasındaki yarı genişliktir. Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan ortalama partikül boyutu 34,77 nm olarak bulunmuştur. CaO_2 nanopartiküllerinin yüzey alanı ise BET analizi ile $13,5777 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7: CaO_2 nanopartikülleri XRD analizi.

4.2. ADSORPSİYON DENEMELERİ

Adsorpsiyon denemelerinde ilk olarak, her asit için adsorpsiyon denge süreleri belirlenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon denge süreleri kullanılarak farklı başlangıç asit konsantrasyonları için denemeler yapıp, asit konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiştir. Daha sonra farklı adsorban miktarlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi gözlemlenerek optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Son olarak, tüm bu optimum koşullarda farklı sıcaklıklarda denemeler yapılarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir.

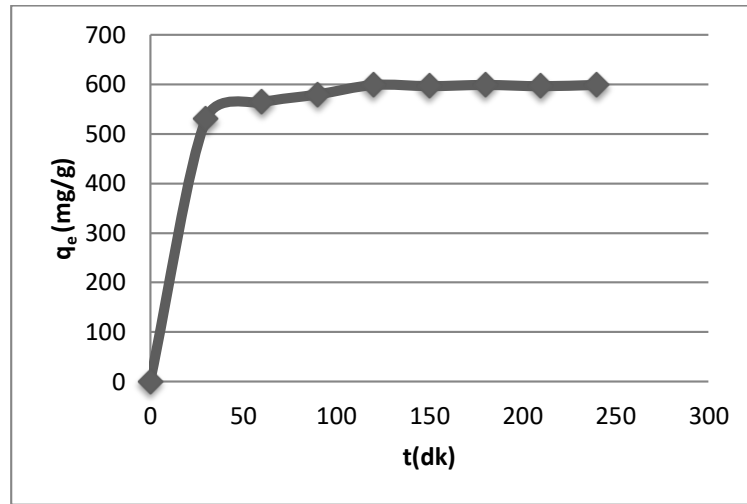
4.2.1. Malik Asit Adsorpsiyonu

4.2.1.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi

Malik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun dengeye gelme süresini tespit etmek amacıyla, 0,05 g CaO_2 nanopartikülleri ile 5 mL yaklaşık %10'luk malik asit çözeltisi alınarak 25 °C'de adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler, sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 dakika süreyle yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası malik asit konsantrasyonları volumetrik NaOH titrasyon metodu ile analiz edilerek bulunmuştur. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.1'de ve Şekil 4.8'de yer verilmiştir. Tablo 4.1 ve Şekil 4.8 incelendiğinde, malik asidin adsorpsiyonu ilk 60 dakikada hızla arttığı, 120 dakikaya kadar artışını devam ettirdiği ve 150 dakika sonunda denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu sebeple, optimum süre 150 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Malik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Zaman (dk)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
30	1,53	10,30	103,04	1,458	97,76	530,43	5,12
60	1,53	10,30	103,04	1,453	97,44	564,03	5,44
90	1,53	10,30	103,04	1,448	97,11	580,03	5,75
120	1,53	10,30	103,04	1,446	96,95	599,12	5,91
150	1,53	10,30	103,04	1,446	96,98	596,86	5,88
180	1,53	10,30	103,04	1,446	96,94	599,21	5,92
210	1,53	10,30	103,04	1,446	96,97	596,71	5,89
240	1,53	10,30	103,04	1,446	96,95	599,36	5,91



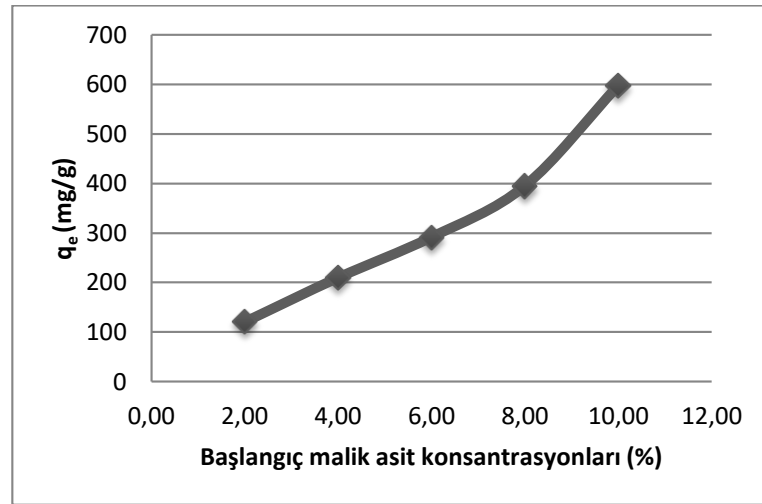
Şekil 4.8: Malik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Malik asidin başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek için, yaklaşık %2, %4, %6, %8 ve %10'luk olarak hazırlanan malik asit çözeltilerinden 5 mL alınarak 0,05 g CaO_2 nanopartikülleri ile optimum sürede (150 dakika) ve 25 °C'de adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.2'de ve Şekil 4.9'da yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, başlangıç malik asit konsantrasyonu arttıkça CaO_2 nanopartiküllerinin adsorbe ettiği malik asit miktarının arttığı görülmektedir.

Tablo 4.2: Malik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,32	2,16	21,63	0,304	20,41	120,22	5,61
0,61	4,09	40,91	0,578	38,80	209,60	5,15
0,89	6,01	60,09	0,852	57,17	291,31	4,86
1,20	8,09	80,87	1,148	76,98	394,51	4,81
1,53	10,30	103,04	1,446	96,98	596,86	5,88



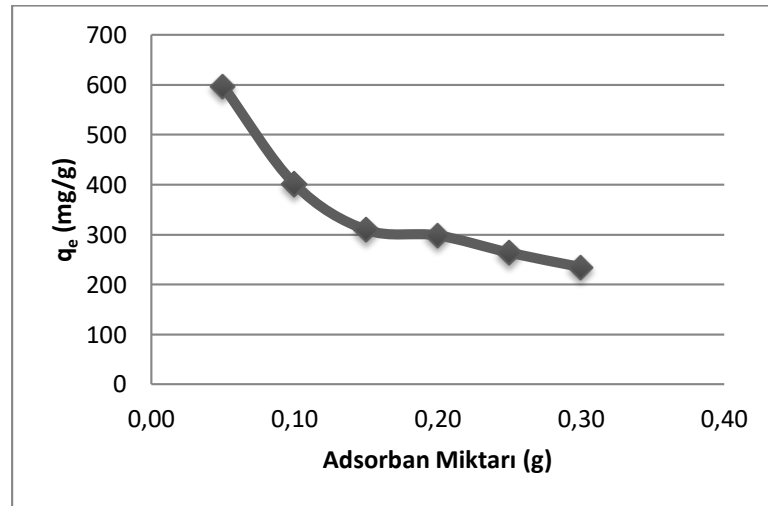
Şekil 4.9: Malik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

4.2.1.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi

Farklı miktarda CaO₂ nanopartikülleri kullanılarak, adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, sırasıyla 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk olarak hazırlanan malik asit çözeltisinden 5 mL alınarak 150 dakikada ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.3'te ve Şekil 4.10'da yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorban miktarı ile adsorbe olan malik asit miktarının ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu sebeple optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3: Farklı adsorban miktarının malik asit adsorpsiyonuna etkisi.

CaO ₂ nanopartikül (g)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştı- lan Asit Yüzdesi (%)
0,05	1,53	10,30	103,04	1,446	96,98	596,86	5,88
0,10	1,53	10,30	103,04	1,419	95,16	400,74	7,65
0,15	1,53	10,30	103,04	1,400	93,87	309,21	8,90
0,20	1,53	10,30	103,04	1,363	91,38	298,04	11,31
0,25	1,53	10,30	103,04	1,336	89,58	263,43	13,07
0,30	1,53	10,30	103,04	1,330	89,20	234,58	13,63



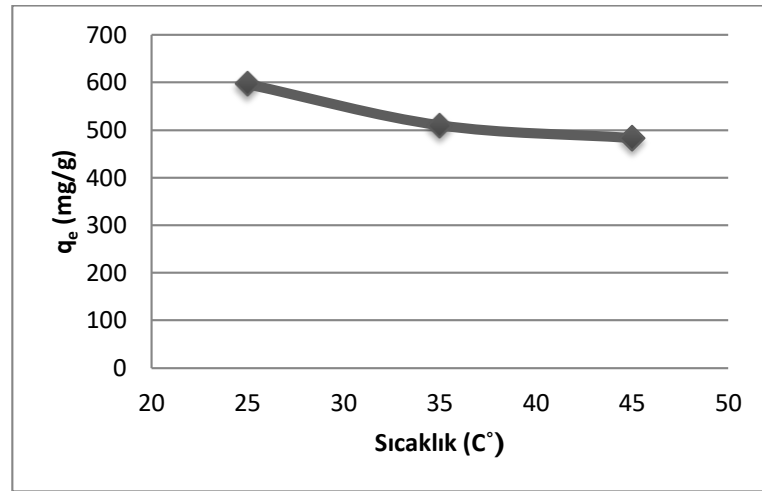
Şekil 4.10: Farklı adsorban miktarının malik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.1.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan malik asit çözeltisinden 5 mL alınarak sırasıyla 25 °C, 35 °C, 45 °C ve optimum sürede denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlara Tablo 4.4'te ve Şekil 4.11'de yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de maksimuma ulaştığı ve sonrasında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.4: Sıcaklığın malik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
25	1,53	10,30	103,04	1,446	96,98	596,86	5,88
35	1,53	10,30	103,04	1,463	98,13	509,92	4,77
45	1,53	10,30	103,04	1,468	98,44	482,93	4,47



Şekil 4.11: Sıcaklığın malik asit adsorpsiyonuna etkisi.

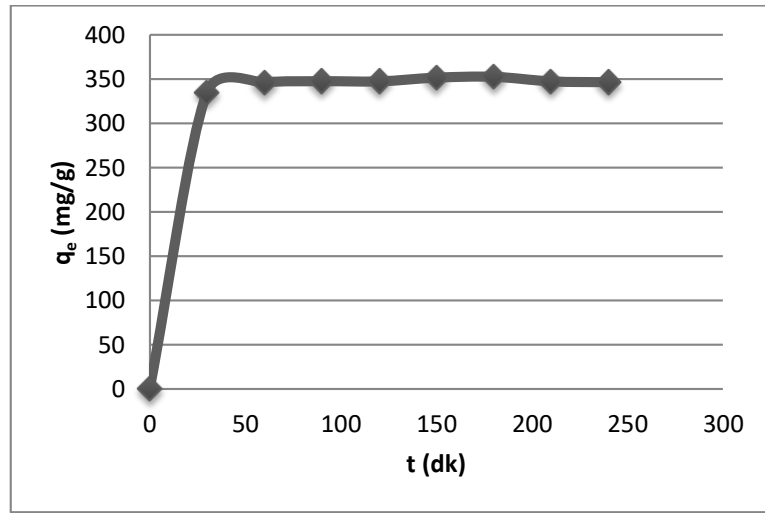
4.2.2. Tartarik Asit Adsorpsiyonu

4.2.2.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi

Tartarik asidin CaO₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun denge süresini tespit etmek amacıyla 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan tartarik asit çözeltisinden 5 mL alınarak 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemeler sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, ve 240 dakika süreyle yapılmıştır. Denemelere ait örnekler volumetrik NaOH titrasyon metodu ile analiz edilerek tartarik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.5'te ve Şekil 4.12'de yer verilmiştir. Tablo 4.5 ve Şekil 4.12 incelendiğinde, tartarik asidin adsorpsiyonu ilk 30 dakikaya kadar hızla arttığı ve 150 dakikaya kadar artışını devam ettirdiği ve 180 dakika sonunda denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu sebeple, optimum süre 180 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5: Tartarik asidin CaO₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Zaman (dk)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
30	1,33	10,05	100,53	1,296	97,28	335,20	3,23
60	1,33	10,05	100,53	1,294	97,14	346,17	3,37
90	1,33	10,05	100,53	1,293	97,12	347,58	3,39
120	1,33	10,05	100,53	1,294	97,15	347,43	3,36
150	1,33	10,05	100,53	1,294	97,11	351,61	3,41
180	1,33	10,05	100,53	1,294	97,12	352,57	3,39
210	1,33	10,05	100,53	1,294	97,15	347,38	3,36
240	1,33	10,05	100,53	1,294	97,16	346,50	3,35



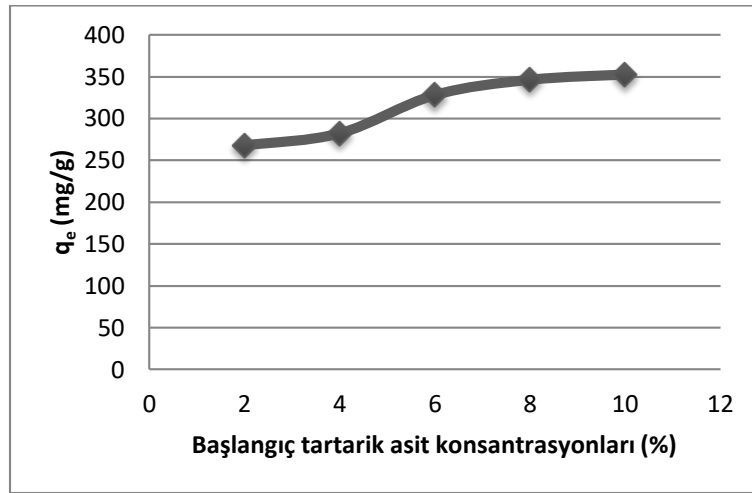
Şekil 4.12: Tartarik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Tartarik asidin başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek için, yaklaşık %2, %4, %6, %8 ve %10'luk olarak hazırlanan tartarik asit çözeltilerinden 5 mL alınarak 0,05 g CaO_2 nanopartikül ile optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.6'da ve Şekil 4.13'te yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde başlangıç tartarik asit konsantrasyonu arttıkça CaO_2 nanopartiküllerinin adsorbe ettiği tartarik asit miktarının arttığı görülmektedir.

Tablo 4.6: Tartarik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,27	2,08	20,85	0,243	18,26	267,74	12,38
0,55	4,18	41,81	0,520	39,05	282,27	6,60
0,80	6,06	60,59	0,763	57,30	328,10	5,42
1,07	8,08	80,81	1,031	77,39	346,31	4,23
1,33	10,05	100,53	1,294	97,12	352,57	3,39



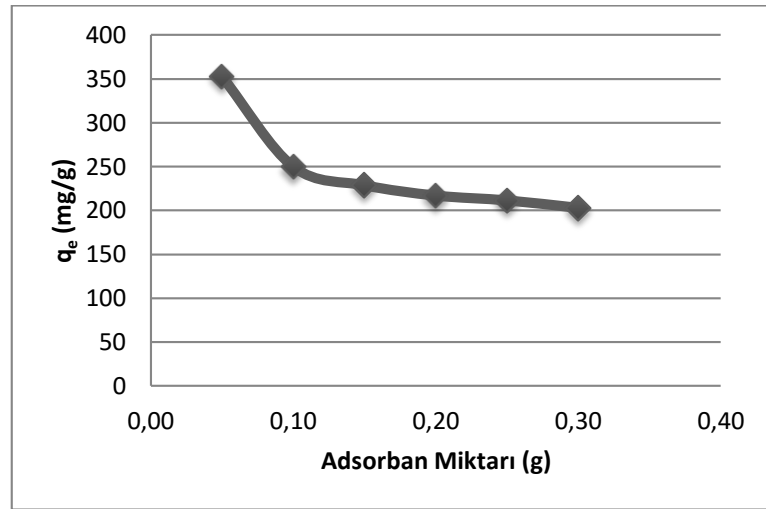
Şekil 4.13: Tartarik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

4.2.2.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi

Farklı miktarlarda CaO_2 nanopartikülleri kullanılarak adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini incelenmiştir. Bu amaçla, 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 g CaO_2 nanopartikül ile yaklaşık %10'luk olarak hazırlanan tartarik asit çözeltisinden 5 mL alınarak optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.7'de ve Şekil 4.14'te yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorban miktarı ile adsorbe olan tartarik asit miktarının ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu sebeple optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7: Farklı adsorban miktarının tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.

CaO_2 nanopartikül (g)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştı- lan Asit Yüzdesi (%)
0,05	1,33	10,05	100,53	1,294	97,12	352,57	3,39
0,10	1,33	10,05	100,53	1,271	95,42	249,68	5,08
0,15	1,33	10,05	100,53	1,247	93,63	228,54	6,87
0,20	1,33	10,05	100,53	1,225	91,98	216,78	8,50
0,25	1,33	10,05	100,53	1,201	90,18	211,26	10,29
0,30	1,33	10,05	100,53	1,176	88,31	202,71	12,16



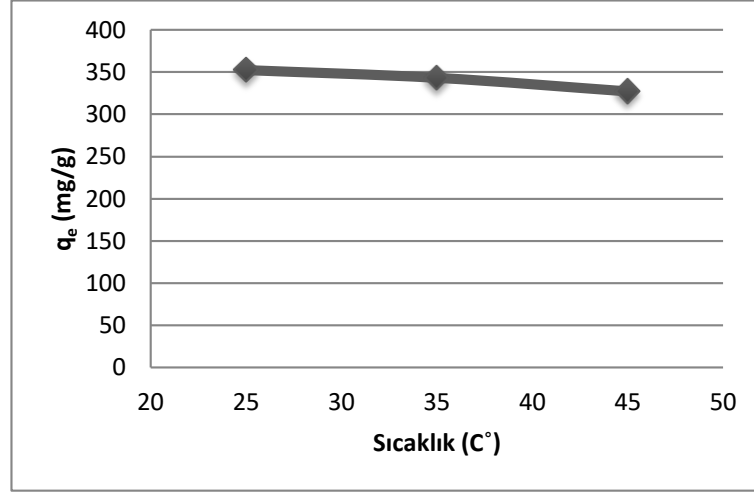
Şekil 4.14: Farklı adsorban miktarının tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.2.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan tartarik asit çözeltisinden 5 mL alınarak sırasıyla 25 °C, 35 °C, 45 °C ve optimum sürede denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlara Tablo 4.8'de ve Şekil 4.15'te yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de maksimuma ulaştığı ve sonrasında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.8: Sıcaklığın tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
25	1,33	10,05	100,53	1,294	97,12	352,57	3,39
35	1,33	10,05	100,53	1,295	97,19	343,42	3,32
45	1,33	10,05	100,53	1,298	97,43	327,35	3,08



Şekil 4.15: Sıcaklığın tartarik asit adsorpsiyonuna etkisi.

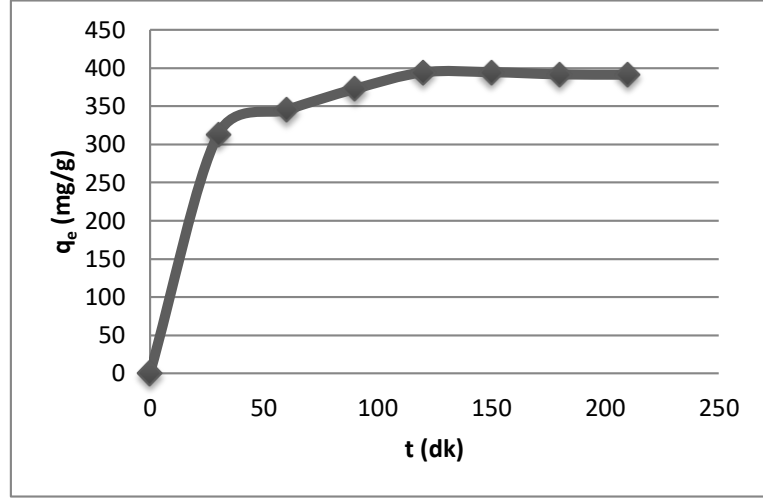
4.2.3. Laktik Asit Adsorpsiyonu

4.2.3.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi

Laktik asidin CaO₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun dengeye gelme süresini tespit etmek amacıyla, 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk laktik asit çözeltisinden 5 mL alınarak 25 °C'de adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, ve 210 dakika süreyle yapılmıştır. Denemelere ait örnekler volumetrik NaOH titrasyon metodu ile analiz edilerek laktik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.9'da ve Şekil 4.16'da yer verilmiştir. Tablo 4.9 ve Şekil 4.16 incelendiğinde, laktik asidin adsorpsiyonu ilk 120 dakikaya kadar hızla arttığı ve 150 dakika sonunda denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu sebeple, optimum süre 150 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.9: Laktik asidin CaO₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Zaman (dk)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
30	1,17	10,61	106,05	1,144	103,10	313,14	2,78
60	1,17	10,61	106,05	1,140	102,70	345,01	3,16
90	1,17	10,61	106,05	1,136	102,38	372,58	3,46
120	1,17	10,61	106,05	1,133	102,10	394,38	3,72
150	1,17	10,61	106,05	1,134	102,17	394,60	3,66
180	1,17	10,61	106,05	1,134	102,17	391,78	3,66
210	1,17	10,61	106,05	1,133	102,14	391,35	3,68



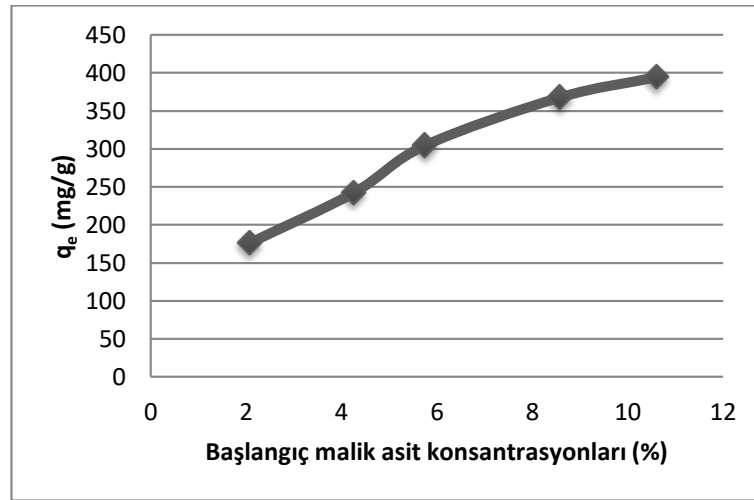
Şekil 4.16: Laktik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Laktik asidin başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek için, yaklaşık %2, %4, %6, %8 ve %10'luk olarak hazırlanan laktik asit çözeltilerinden 5 mL alınarak 0,05 g CaO_2 nanopartikül ile optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.10'da ve Şekil 4.17'de yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde başlangıç laktik asit konsantrasyonu arttıkça CaO_2 nanopartiküllerinin adsorbe ettiği laktik asit miktarının arttığı görülmektedir.

Tablo 4.10: Laktik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,23	2,08	20,75	0,211	19,01	176,44	8,40
0,47	4,26	42,55	0,445	40,10	242,47	5,76
0,63	5,75	57,47	0,603	54,40	304,66	5,34
0,95	8,58	85,81	0,911	82,10	368,05	4,32
1,17	10,61	106,05	1,134	102,17	394,60	3,66



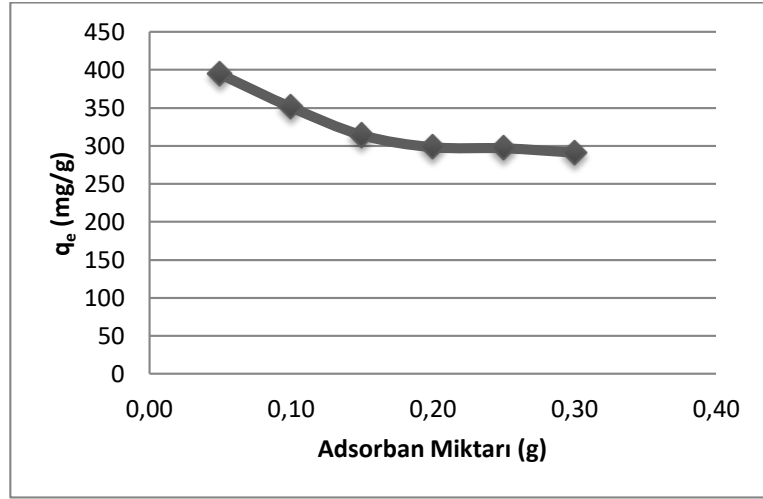
Şekil 4.17: Laktik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

4.2.3.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi

Farklı miktarlarda CaO_2 nanopartikülleri kullanılarak adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini incelenmiştir. Bu amaçla, sırasıyla 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 g CaO_2 nanopartikül ile yaklaşık %10'luk olarak hazırlanan laktik asit çözeltisinden 5 mL alınarak optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.11'de ve Şekil 4.18'de yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorban miktarı ile adsorbe olan laktik asit miktarının ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu sebeple optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.11: Farklı adsorban miktarının laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.

CaO_2 nanopartikül (g)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştı- lan Asit Yüzdesi (%)
0,05	1,17	10,61	106,05	1,134	102,17	394,60	3,66
0,10	1,17	10,61	106,05	1,096	98,79	350,98	6,84
0,15	1,17	10,61	106,05	1,074	96,76	314,19	8,76
0,20	1,17	10,61	106,05	1,044	94,12	298,26	11,25
0,25	1,17	10,61	106,05	1,011	91,13	296,87	14,07
0,30	1,17	10,61	106,05	0,982	88,46	291,12	16,58



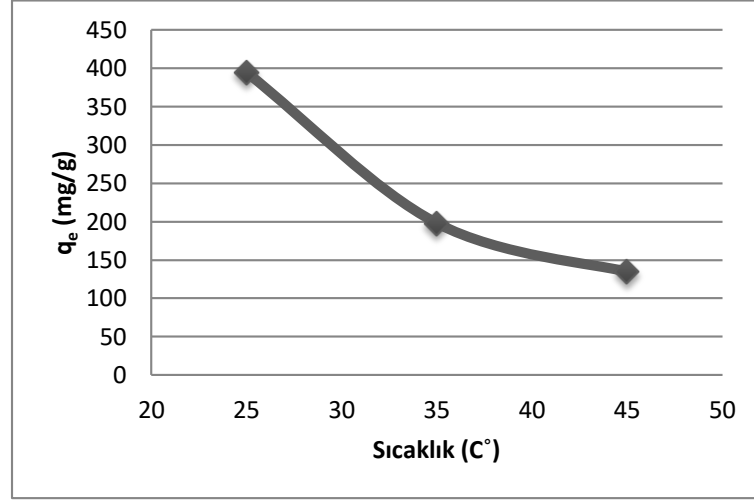
Şekil 4.18: Farklı adsorban miktarının laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.3.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 0,05 g CaO_2 nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan laktik asit çözeltisinden 5 mL alınarak sırasıyla 25 °C, 35 °C, 45 °C ve optimum sürede denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlara Tablo 4.12'de ve Şekil 4.19'da yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de maksimuma ulaştığı ve sonrasında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.12: Sıcaklığın laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
25	1,17	10,61	106,05	1,134	102,17	394,60	3,66
35	1,17	10,61	106,05	1,155	104,10	197,74	1,84
45	1,17	10,61	106,05	1,162	104,73	134,46	1,24



Şekil 4.19: Sıcaklığın laktik asit adsorpsiyonuna etkisi.

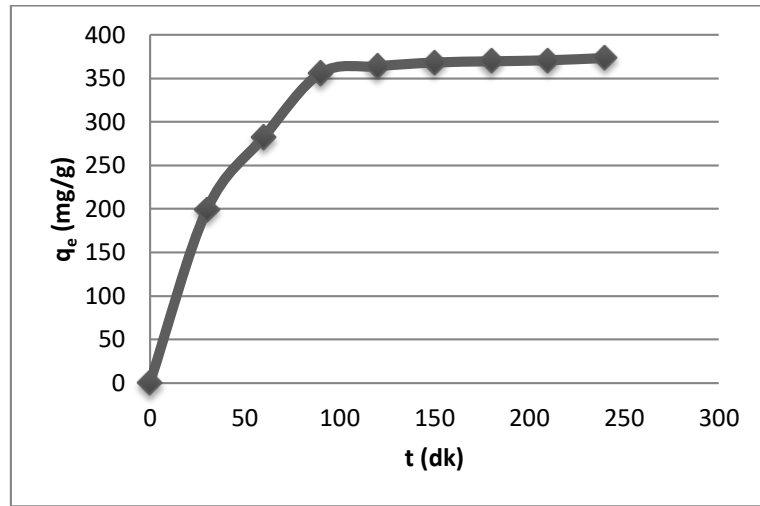
4.2.4. Sitrik Asit Adsorpsiyonu

4.2.4.1. Optimum Sürenin Belirlenmesi

Sitrik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun dengeye gelme süresini tespit etmek amacıyla 0,05 g CaO_2 nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan sitrik asit çözeltisinden 5 ml alınarak 25 °C'de adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, ve 240 dakika süreyle yapılmıştır. Denemelere ait örnekler volumetrik NaOH titrasyon metodu ile analiz edilerek sitrik asit konsantrasyonu bulunmuştur. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.13'te ve Şekil 4.20'de yer verilmiştir. Tablo 4.13 ve Şekil 4.20 incelendiğinde, sitrik asidin adsorpsiyonu ilk 90 dakikada hızla arttığı, 150 dakikaya kadar artışını devam ettirdiği ve 180 dakika sonunda denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu sebeple, optimum süre 180 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.13: Sitrik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Zaman (dk)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
30	1,56	10,03	100,28	1,536	98,37	198,78	2,95
60	1,56	10,03	100,28	1,524	97,65	282,54	3,66
90	1,56	10,03	100,28	1,511	96,81	356,11	4,49
120	1,56	10,03	100,28	1,510	96,72	364,06	4,58
150	1,56	10,03	100,28	1,509	96,65	368,40	4,65
180	1,56	10,03	100,28	1,510	96,74	369,83	4,56
210	1,56	10,03	100,28	1,509	96,67	370,99	4,63
240	1,56	10,03	100,28	1,510	96,75	373,60	4,55



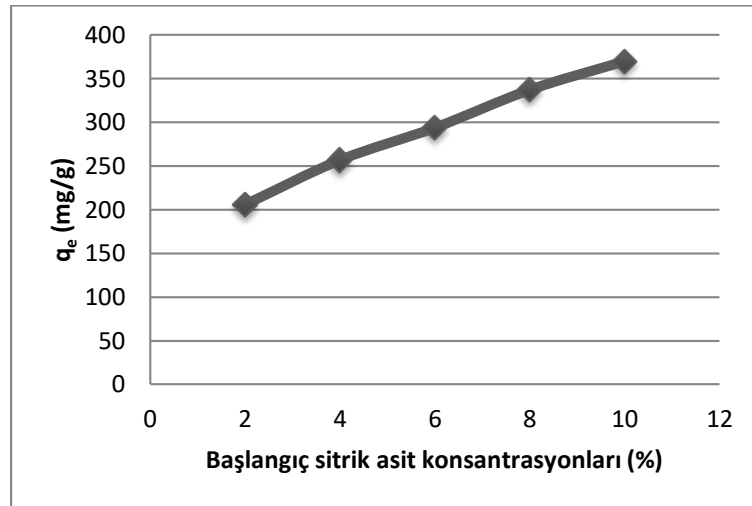
Şekil 4.20: Sitrik asidin CaO₂ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.4.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Sitrik asidin başlangıç asit konsantrasyonu değişiminin etkisini incelemek amacıyla, yaklaşık %2, %4, %6, %8 ve %10'luk olarak hazırlanan sitrik asit çözeltilerinden 5 mL alınarak 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.14'te ve Şekil 4.21'de yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde başlangıç sitrik asit konsantrasyonu arttıkça CaO₂ nanopartiküllerinin adsorbe ettiği sitrik asit miktarının artışı görülmektedir.

Tablo 4.14: Sitrik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,32	2,09	20,87	0,293	18,78	205,41	10,01
0,64	4,15	41,50	0,607	38,93	256,52	6,19
0,95	6,14	61,44	0,913	58,53	293,63	4,74
1,27	8,15	81,52	1,221	78,24	337,01	4,02
1,56	10,03	100,28	1,510	96,74	369,83	4,56



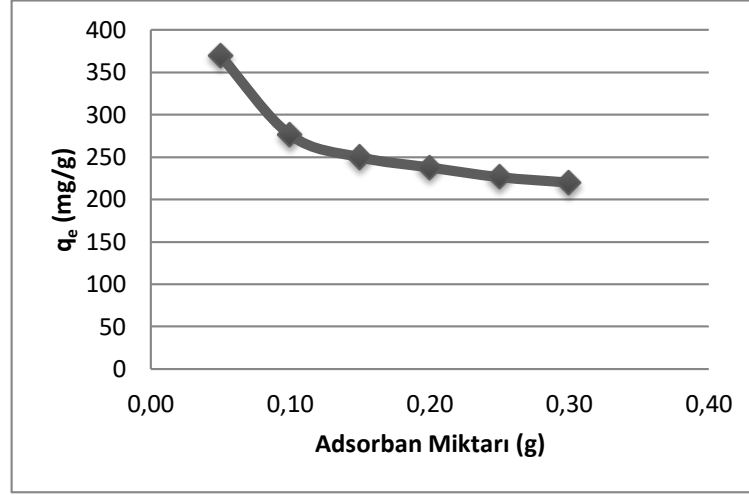
Şekil 4.21: Sitrik asidin başlangıç asit konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisi.

4.2.4.3. Farklı Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyona Etkisi

Farklı miktarlarda CaO_2 nanopartiküllerinin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla, sırasıyla 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 g CaO_2 nanopartikül ile yaklaşık %10'luk olarak hazırlanan sitrik asit çözeltisinden 5 mL alınarak optimum sürede ve 25 °C'de adsorpsiyon prosesi yürütülmüştür. Denemelere ait sonuçlara Tablo 4.15'te ve Şekil 4.22'de yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorban miktarı ile adsorbe olan sitrik asit miktarının ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu sebeple optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.15: Farklı adsorban miktarının sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.

CaO_2 nanopartikül (g)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştı- lan Asit Yüzdesi (%)
0,05	1,56	10,03	100,28	1,510	96,74	369,83	4,56
0,10	1,56	10,03	100,28	1,498	95,97	276,18	5,31
0,15	1,56	10,03	100,28	1,472	94,32	249,74	6,95
0,20	1,56	10,03	100,28	1,442	92,35	237,71	8,89
0,25	1,56	10,03	100,28	1,414	90,56	226,29	10,66
0,30	1,56	10,03	100,28	1,378	88,27	219,81	12,91



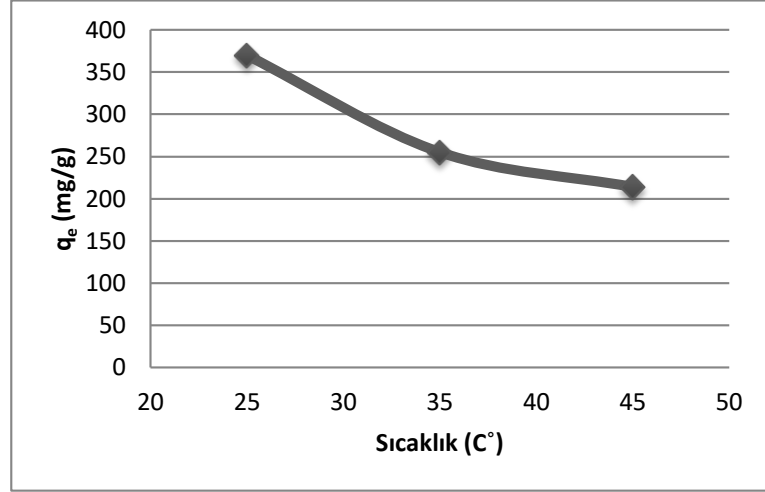
Şekil 4.22: Farklı adsorban miktarının sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.4.4. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla, 0,05 g CaO₂ nanopartikül ile yaklaşık %10'luk hazırlanan sitrik asit çözeltisinden 5 mL alınarak sırasıyla 25 °C, 35 °C, 45 °C ve optimum sürede denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlara Tablo 4.16'da ve Şekil 4.23'te yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de maksimuma ulaştığı ve sonrasında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.16: Sıcaklığın sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
25	1,56	10,03	100,28	1,510	96,74	369,83	4,56
35	1,56	10,03	100,28	1,544	98,90	255,01	2,43
45	1,56	10,03	100,28	1,550	99,26	213,77	2,07



Şekil 4.23: Sıcaklığın sitrik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Malik, tartarik, laktik ve sitrik asidin adsorpsiyon denemelerine ait sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile olan uyumu incelenmiş ve sonuçlar bu bölümde sunulmuştur. Bu amaçla, Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modellerine ait Bölüm 2.2.2’de açıklanan eşitliklere göre grafikler çizilmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

4.3.1. Malik Asit Adsorpsiyon İzotermeleri

Tablo 4.17-4.19’daki deneysel veriler kullanılarak malik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.24-4.26’da gösterilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.20’de özetlenmiştir.

Tablo 4.17: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

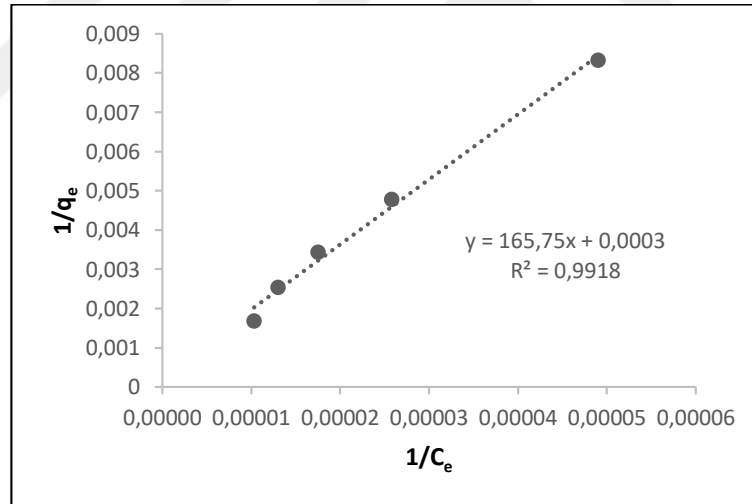
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	1/ C _e (L/mg)	1/q _e (g/mg)
21630	20410	120,22	0,000049	0,0083
40910	38800	209,60	0,000025	0,0047
60090	57170	291,31	0,000017	0,0034
80870	76980	394,51	0,000013	0,0025
103040	96980	596,86	0,000010	0,0016

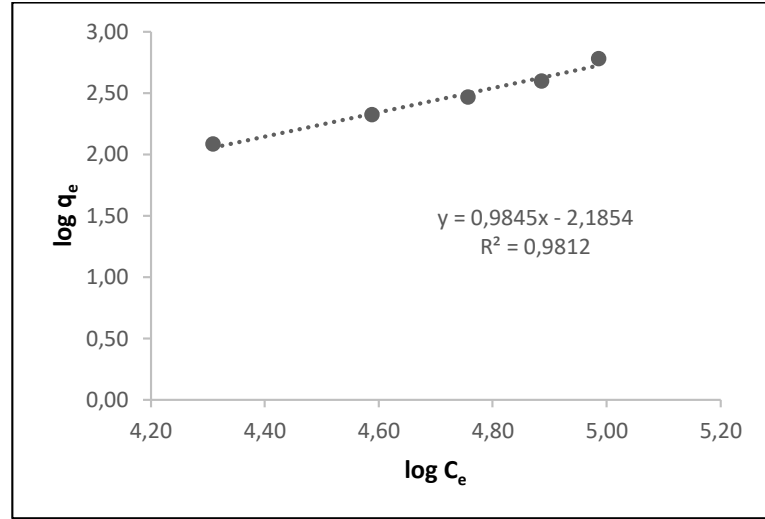
Tablo 4.18: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
21630	20410	120,22	4,31	2,08
40910	38800	209,60	4,58	2,32
60090	57170	291,31	4,75	2,46
80870	76980	394,51	4,88	2,59
103040	96980	596,86	4,98	2,77

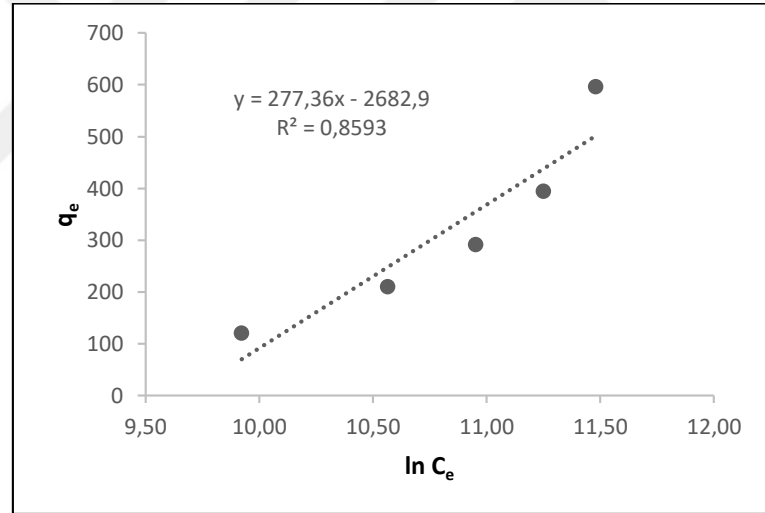
Tablo 4.19: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$
21630	20410	120,22	9,92
40910	38800	209,60	10,56
60090	57170	291,31	10,95
80870	76980	394,51	11,25
103040	96980	596,86	11,48

**Şekil 4.24:** Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.



Şekil 4.25: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.



Şekil 4.26: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.

Tablo 4.20: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R² değerleri.

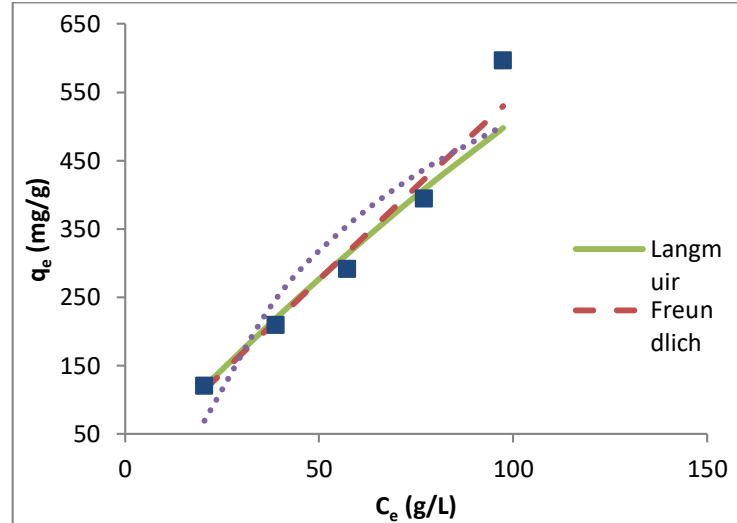
Langmuir sabitleri ve R ² değerleri			Freundlich sabitleri ve R ² değerleri			Temkin sabitleri ve R ² değerleri			
Q ₀	K _L	R ²	K _f	n	R ²	B	K _t	b _t	R ²
3333,33	1,809x10 ⁻⁶	0,9918	6,525x10 ⁻³	1,015	0,9812	277,36	6,28x10 ⁻⁵	8,934	0,8593

Tablo 4.20'deki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde, her bir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.21 ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

Tablo 4.20 incelendiğinde, en yüksek R^2 değerine sahip olması nedeniyle malik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyon mekanizmasının en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Tablo 4.21'de karşılaştırmalı olarak verilen q_e değerlerinden yararlanılarak çizilen Şekil 4.27 incelendiğinde ise diğer izoterm modellerine göre Langmuir izoterm modelinden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e verilerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.21: Malik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (g/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
20,41	120,22	118,75	114,24	68,98
38,80	209,60	218,73	215,02	247,15
57,17	291,31	312,57	314,93	354,66
76,98	394,61	407,64	422,11	437,18
97,42	596,86	497,73	529,89	501,24



Şekil 4.27: Malik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.3.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon İzotermi

Tablo 4.22-4.24'teki deneysel veriler kullanılarak tartarik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.28-4.30'da gösterilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.25'te özetlenmiştir.

Tablo 4.22: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

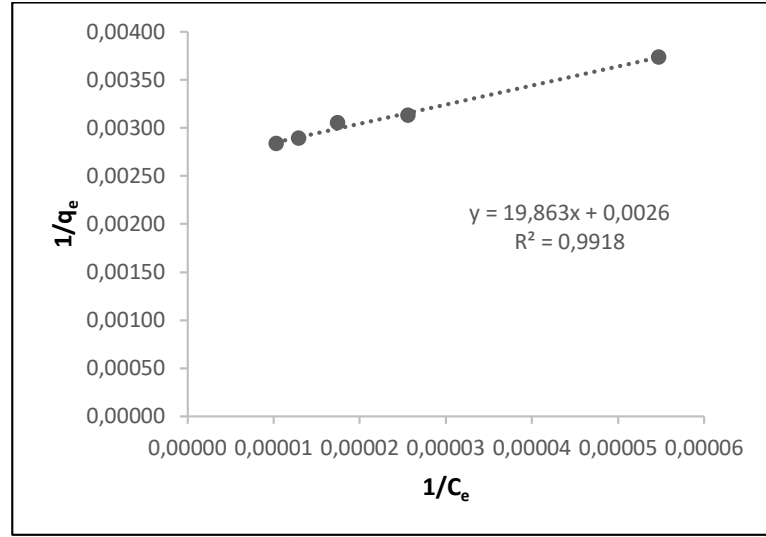
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$1/C_e$ (L/mg)	$1/q_e$ (g/mg)
20850	18260	267,74	0,000054	0,0037
41810	39050	282,27	0,000025	0,0031
60590	57300	328,10	0,000017	0,0030
80810	77390	346,31	0,000013	0,0029
100530	97120	352,57	0,000010	0,0028

Tablo 4.23: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

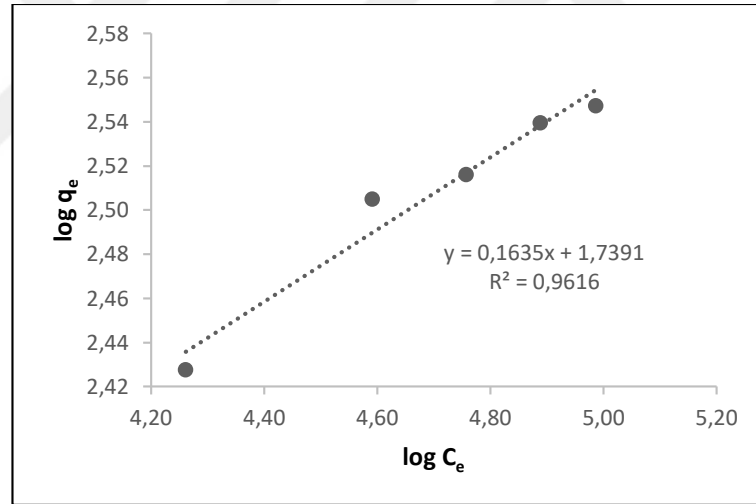
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
20850	18260	267,74	4,26	2,42
41810	39050	282,27	4,59	2,50
60590	57300	328,10	4,75	2,51
80810	77390	346,31	4,88	2,54
100530	97120	352,57	4,98	2,55

Tablo 4.24: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

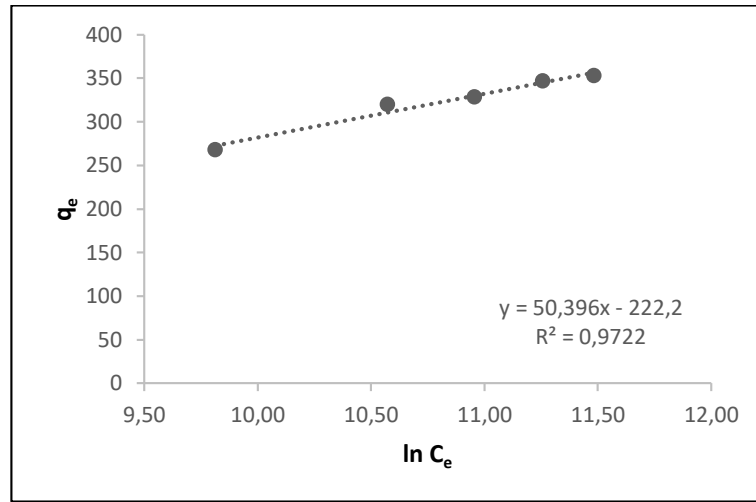
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$
20850	18260	267,74	9,81
41810	39050	282,27	10,57
60590	57300	328,10	10,95
80810	77390	346,31	11,25
100530	97120	352,57	11,48



Şekil 4.28: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.



Şekil 4.29: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.



Şekil 4.30: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

Tablo 4.25: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

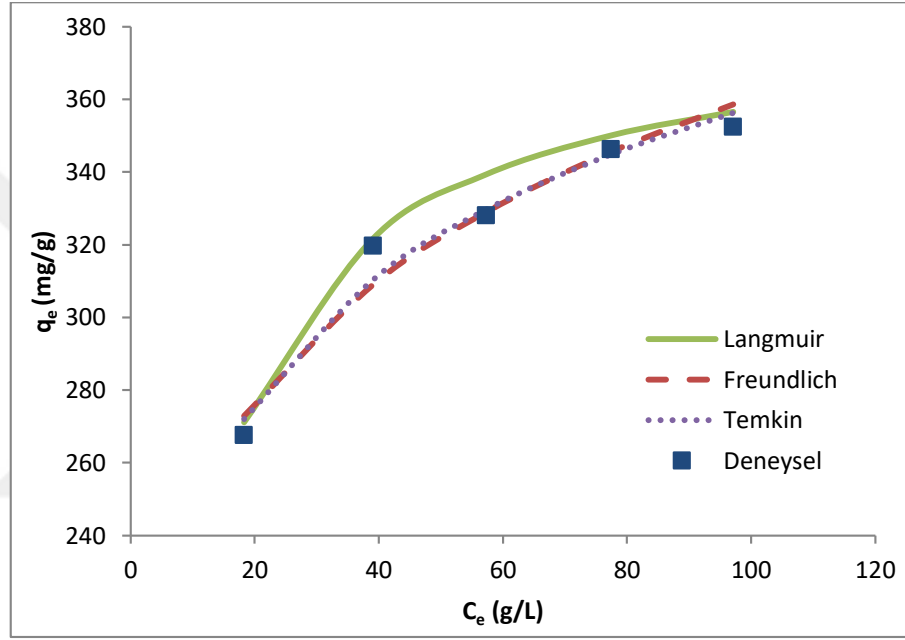
Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri			Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri			Temkin sabitleri ve R^2 değerleri			
Q_0	K_L	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
384,61	$1,309 \times 10^{-4}$	0,9918	54,84	6,116	0,9616	50,39	$1,21 \times 10^{-2}$	49,16	0,9722

Tablo 4.25'teki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde, her bir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.26 ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

Tablo 4.25 incelendiğinde, en yüksek R^2 değerine sahip olması nedeniyle tartarik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyon mekanizmasının en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Tablo 4.26'de karşılaştırmalı olarak verilen q_e değerlerinden yararlanılarak çizilen Şekil 4.31 incelendiğinde ise deneysel verilerin diğer izoterm modellerine göre de uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.26: Tartarik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (g/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
18,26	267,74	271,19	272,83	272,05
39,05	282,27	321,69	308,93	310,34
57,30	328,10	339,37	328,92	329,67
77,39	346,31	350,06	345,48	344,81
91,12	352,57	356,57	358,55	356,26



Şekil 4.31: Tartarik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.3.3. Laktik Asit Adsorpsiyon İzotermi

Tablo 4.27-4.29'daki deneysel veriler kullanılarak laktik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.32-4.34'te gösterilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.30'da özetlenmiştir.

Tablo 4.27: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

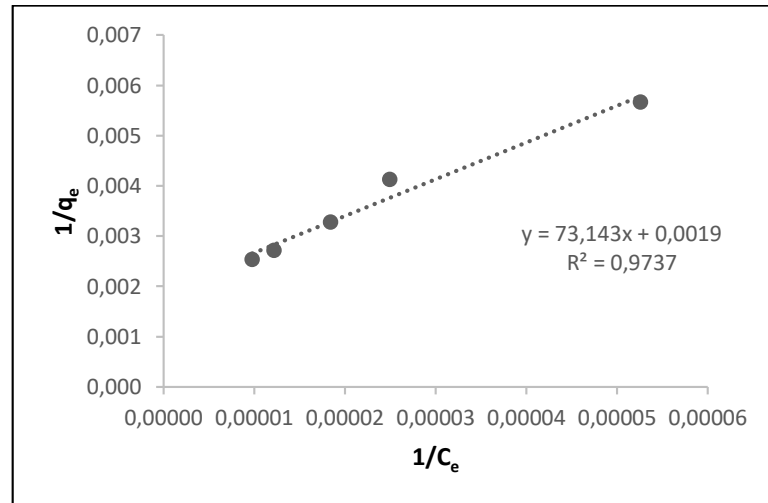
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	1/ C _e (L/mg)	1/q _e (g/mg)
20750	19010	176,44	0,000052	0,0056
42550	40100	242,47	0,000025	0,0041
57470	54400	304,66	0,000018	0,0033
85810	82100	368,05	0,000012	0,0027
106050	102170	394,60	0,000010	0,0025

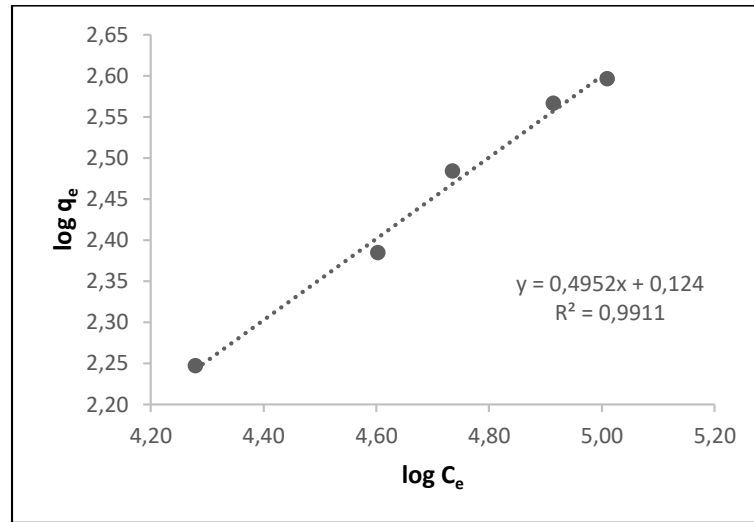
Tablo 4.28: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	log C _e	log q _e
20750	19010	176,44	4,27	2,24
42550	40100	242,47	4,60	2,38
57470	54400	304,66	4,73	2,48
85810	82100	368,05	4,91	2,56
106050	102170	394,60	5,01	2,59

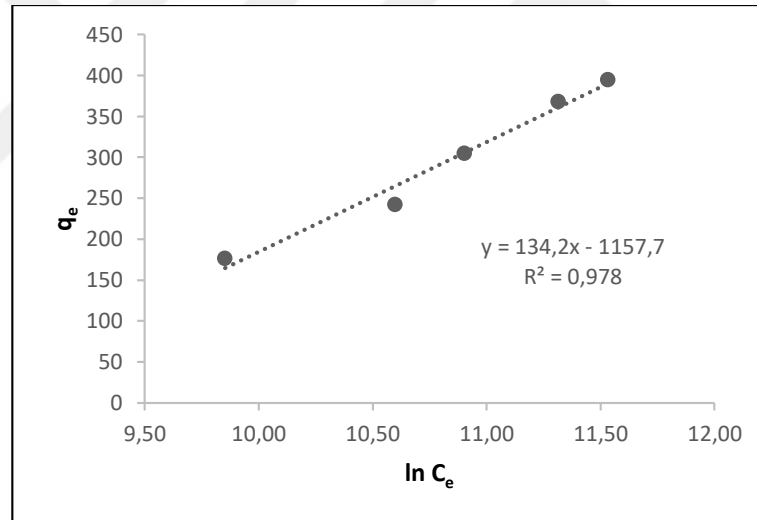
Tablo 4.29: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	ln C _e
20750	19010	176,44	9,85
42550	40100	242,47	10,59
57470	54400	304,66	10,90
85810	82100	368,05	11,31
106050	102170	394,60	11,53

**Şekil 4.32:** Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.



Şekil 4.33: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.



Şekil 4.34: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.

Tablo 4.30: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R² değerleri.

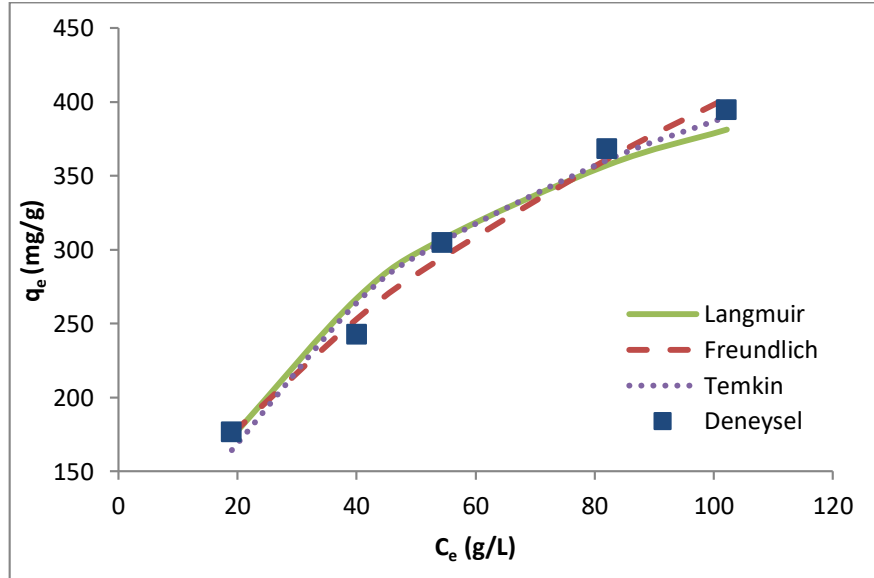
Langmuir sabitleri ve R ² değerleri			Freundlich sabitleri ve R ² değerleri			Temkin sabitleri ve R ² değerleri			
Q ₀	K _L	R ²	K _f	n	R ²	B	K _t	b _t	R ²
526,31	2,58x10 ⁻⁵	0,9737	1,33	2,019	0,9911	134,2	1,79x10 ⁻⁴	18,46	0,978

Tablo 4.30'deki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde, her bir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.31 ve Şekil 4.35'te gösterilmiştir.

Tablo 4.30 incelendiğinde, en yüksek R^2 değerine sahip olması nedeniyle laktik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyon mekanizmasının en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Tablo 4.31'de karşılaştırmalı olarak verilen q_e değerlerinden yararlanılarak çizilen Şekil 4.35 incelendiğinde ise deneysel verilerin diğer izoterm modellerine göre de uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.31: Laktik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (g/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
19,01	176,44	173,15	175,07	164,34
40,10	242,47	267,58	253,38	264,51
54,40	304,66	307,29	294,69	305,44
82,10	368,05	357,49	361,34	360,68
102,17	394,60	381,52	402,67	390,02



Şekil 4.35: Laktik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.3.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon İzotermi

Tablo 4.32-4.34'teki deneysel veriler kullanılarak sitrik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.36-4.38'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.35'te özetlenmiştir.

Tablo 4.32: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

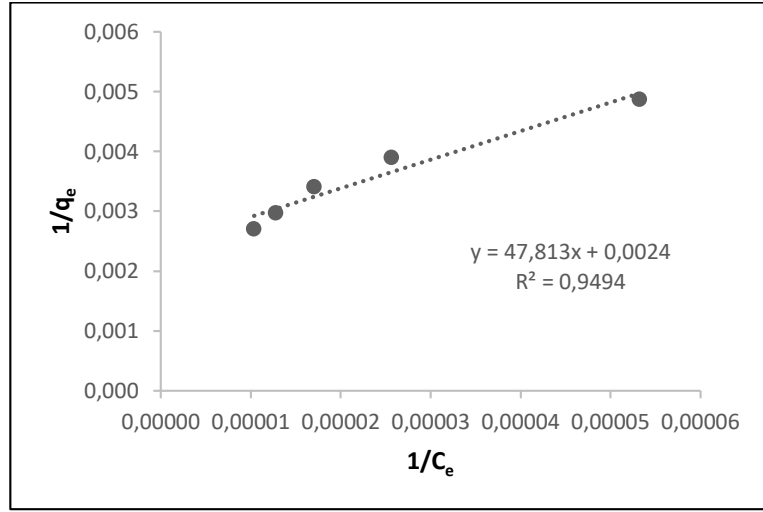
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$1/C_e$ (L/mg)	$1/q_e$ (g/mg)
20870	18780	205,41	0,000053	0,0048
41500	38930	256,52	0,000025	0,0039
61440	58530	293,63	0,000017	0,0034
81520	78240	337,01	0,000012	0,0029
100280	96740	369,83	0,000010	0,0027

Tablo 4.33: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

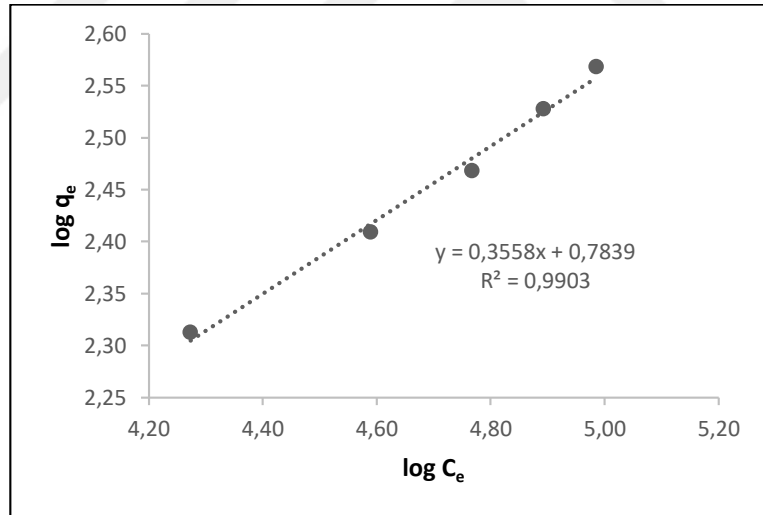
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
20870	18780	205,41	4,27	2,31
41500	38930	256,52	4,59	2,41
61440	58530	293,63	4,76	2,46
81520	78240	337,01	4,89	2,52
100280	96740	369,83	4,98	2,58

Tablo 4.34: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeline ilişkin deneysel veriler.

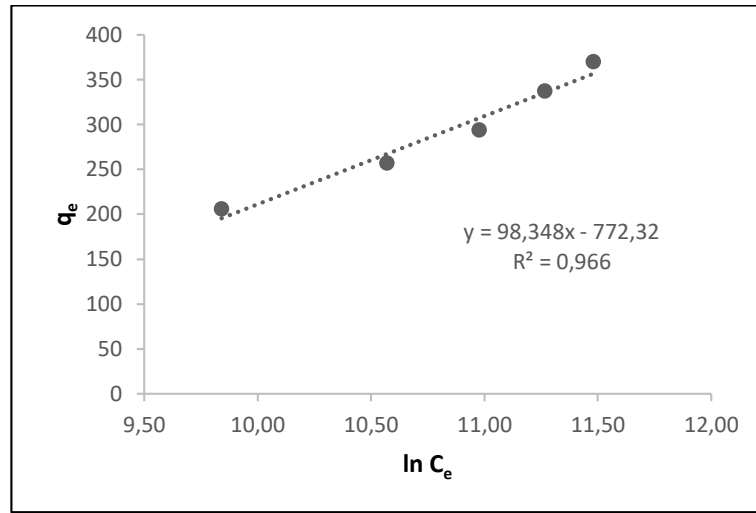
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$
20870	18780	205,41	9,84
41500	38930	256,52	10,56
61440	58530	293,63	10,97
81520	78240	337,01	11,26
100280	96740	369,83	11,48



Şekil 4.36: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi.



Şekil 4.37: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi.



Şekil 4.38: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi.

Tablo 4.35: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

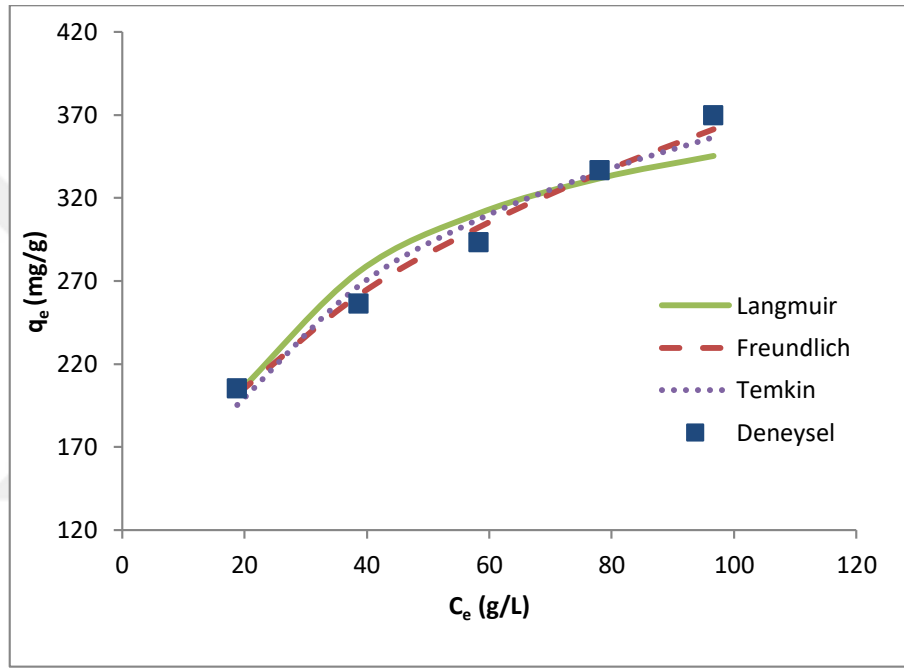
Langmuir sabitleri ve R^2 değerleri			Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri			Temkin sabitleri ve R^2 değerleri			
Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
416,67	$5,019 \times 10^{-5}$	0,9494	6,080	1,015	0,9903	98,348	$3,88 \times 10^{-4}$	25,19	0,966

Tablo 4.35'teki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde, her bir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.36 ve Şekil 4.39'da gösterilmiştir.

Tablo 4.35 incelendiğinde, en yüksek R^2 değerine sahip olması nedeniyle sitrik asidin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyon mekanizmasının en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Tablo 4.36'de karşılaştırmalı olarak verilen q_e değerlerinden yararlanılarak çizilen Şekil 4.39 incelendiğinde ise deneysel verilerin diğer izoterm modellerine göre de uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.36: Sitrik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (g/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
18,78	205,41	202,18	201,74	195,33
38,61	256,52	275,61	261,48	267,01
58,22	293,63	310,85	302,32	307,11
78,08	337,01	332,10	335,22	335,66
96,61	369,83	345,51	361,52	356,54



Şekil 4.39: Sitrik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Malik, tartarik, laktik ve sitrik asit adsorpsiyon denemelerine ait sonuçlarının kinetik modelleri ile uyumu incelenmiş ve sonuçlar bu bölümde sunulmuştur. Bu amaçla, Bölüm 2.2.3'te açıklanan Pseudo-birinci mertebe, Pseudo-ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik model eşitliklerine göre grafikler çizilmiş ve hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.

4.4.1. Malik Asit Adsorpsiyon Kinetiği

Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin deney sonuçlarına Tablo 4.37-4.40'ta yer verilmiştir ve bu verilerin kinetik modelleri ile olan uyumları Şekil 4.40-4.43'te gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan hız sabiti değerleri, q_e değerleri ve R^2 değerleri Tablo 4.41'de özetlenmiştir. Ayrıca Tablo 4.41'de hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.37: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci mertbe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q_t (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$
30	530,43	4,23
60	564,03	3,56
90	580,03	2,95
120	599,12	-2,39
150	596,86	0,85

Tablo 4.38: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci mertbe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

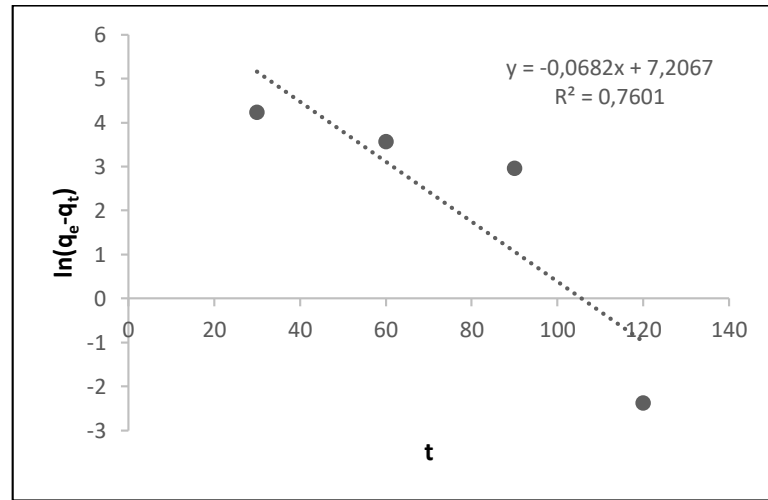
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	530,43	0,056
60	564,03	0,106
90	580,03	0,155
120	599,12	0,200
150	596,86	0,251

Tablo 4.39: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

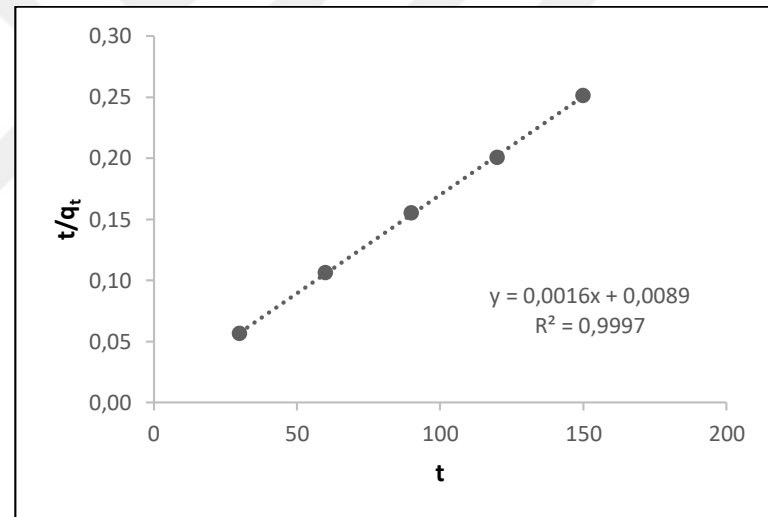
t (dk)	q_t (mg/g)	$\ln t$
30	530,43	3,40
60	564,03	4,09
90	580,03	4,49
120	599,12	4,78
150	596,86	5,01

Tablo 4.40: Malik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

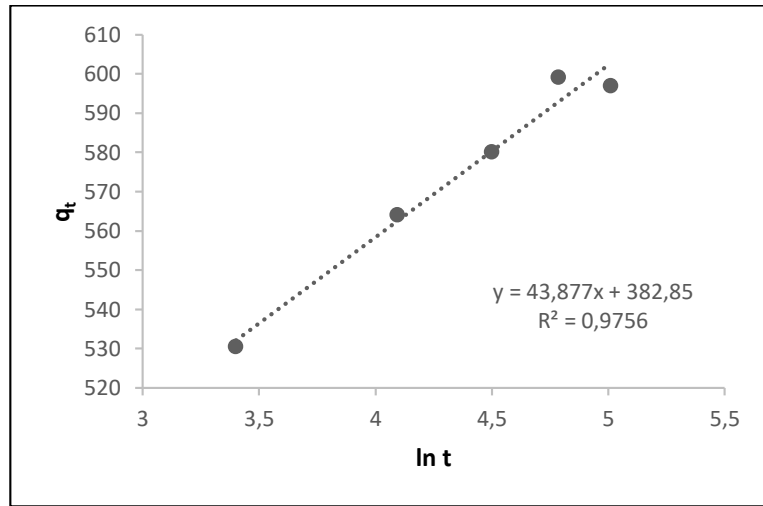
t (dk)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ (dk ^{1/2})
30	530,43	5,48
60	564,03	7,75
90	580,03	9,49
120	599,12	10,95
150	596,86	12,25



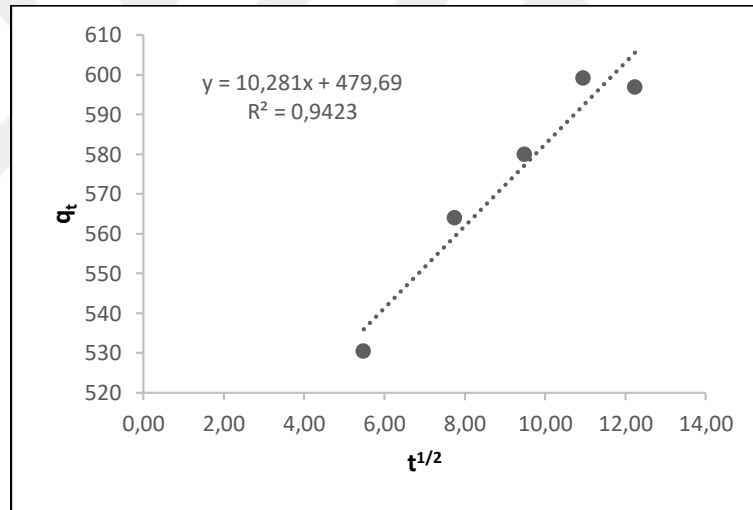
Şekil 4.40: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci merteye kinetik modeli.



Şekil 4.41: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci merteye kinetik modeli.



Şekil 4.42: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.



Şekil 4.43: Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.

Tablo 4.41’da açıkça görüldüğü gibi, pseudo birinci mertbe kinetik modeli haricinde diğer tüm kinetik modellerde, elde edilen R^2 değerinin yüksek olduğu görülmektedir ve bu modellere uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, en yüksek R^2 değerine sahip olması ve hesaplanan q_e değerinin deneysel q_e değerine çok yakın olması sebebiyle pseudo ikinci mertbe kinetik modeli malik asitin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonu en uygun olan modeldir.

Tablo 4.41: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.

Pseudo birinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Pseudo ikinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Elovich sabitleri ve R^2 değerleri			Partikül içi difüzyon sabitleri ve R^2 değerleri	
k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($g/mg.dk$)	q_e (mg/g)	R^2	α	β	R^2	k_i (mg/gdk^2)	R^2
0,0682	1348	0,7601	$2,87 \times 10^{-4}$	625	0,9997	$2,70 \times 10^5$	0,0228	0,9756	10,281	0,9423

4.4.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon Kinetiği

Malik asit adsorpsiyonuna ilişkin deney sonuçlarına Tablo 4.42-4.45'te yer verilmiştir ve bu verilerin kinetik modelleri ile olan uyumları Şekil 4.44-4.47'de gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan hız sabiti değerleri, q_e değerleri ve R^2 değerleri Tablo 4.46'da özetlenmiştir. Ayrıca Tablo 4.46'da hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.42: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci mertebe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q_t (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$
30	335,20	2,85
60	346,17	1,85
90	347,58	1,60
120	347,43	1,63
150	351,61	-0,03
180	352,57	-5,78

Tablo 4.43: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci mertebe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

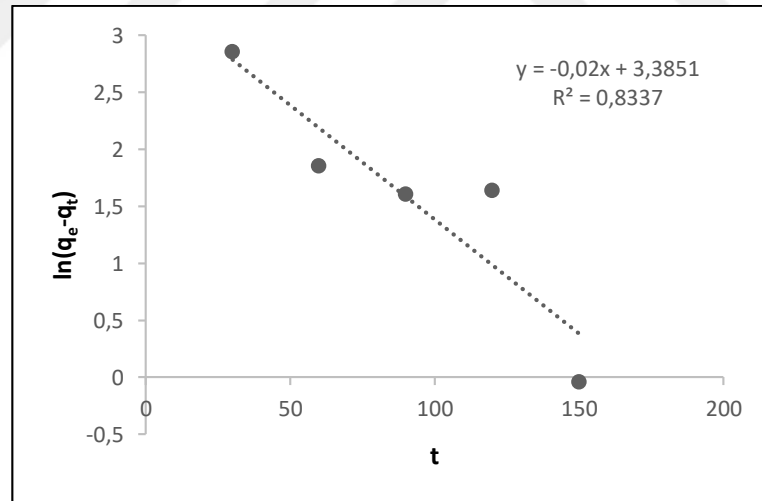
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	335,20	0,089
60	346,17	0,173
90	347,58	0,258
120	347,43	0,345
150	351,61	0,426
180	352,57	0,510

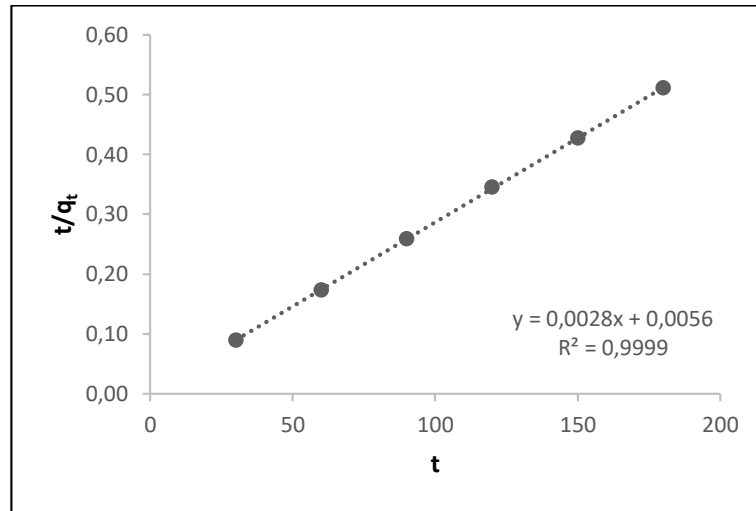
Tablo 4.44: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q _t (mg/g)	ln t
30	335,20	3,40
60	346,17	4,09
90	347,58	4,49
120	347,43	4,78
150	351,61	5,01
180	352,57	5,19

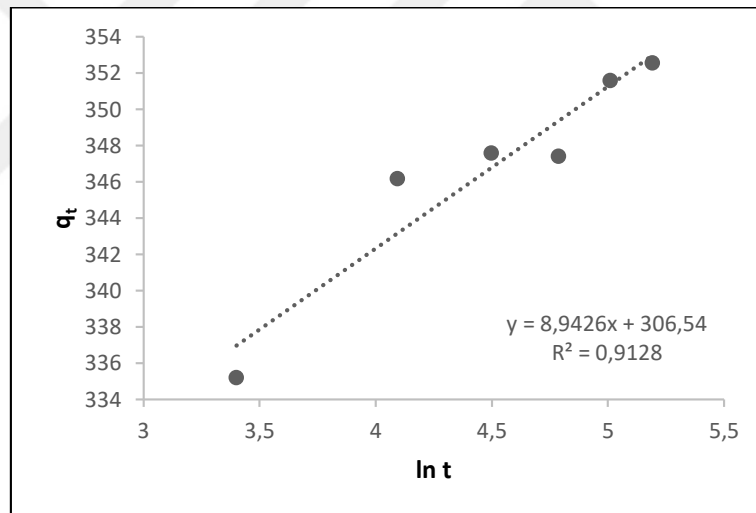
Tablo 4.45: Tartarik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q _t (mg/g)	t ^{1/2} (dk ^{1/2})
30	335,20	5,48
60	346,17	7,75
90	347,58	9,49
120	347,43	10,95
150	351,61	12,25
180	352,57	13,42

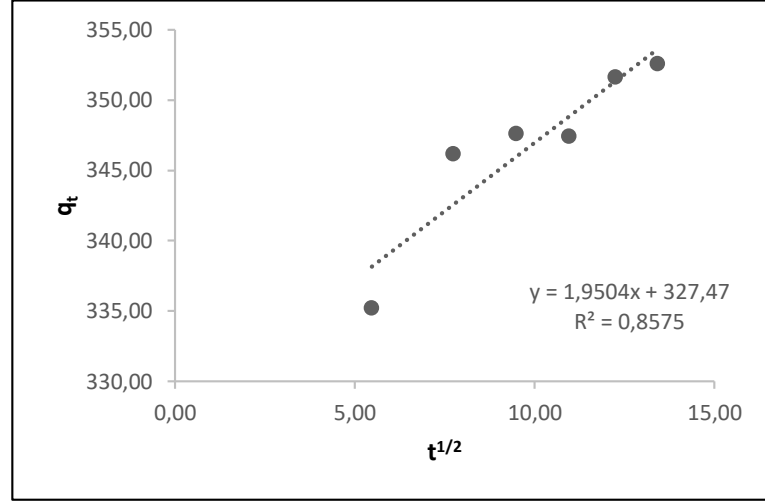
**Şekil 4.44:** Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci merteye kinetik modeli.



Şekil 4.45: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertbe kinetik modeli.



Şekil 4.46: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.



Şekil 4.47: Tartarik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.

Tablo 4.46’da açıkça görüldüğü gibi, pseudo ikinci mertebe ve Elovich kinetik modellerinde elde edilen R^2 değerinin yüksek olduğu görülmektedir ve bu modellere uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, en yüksek R^2 değerine sahip olması ve hesaplanan q_e değerinin deneysel q_e değerine çok yakın olması sebebiyle pseudo ikinci mertebe kinetik modeli tartarik asitin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonu en uygun olan modeldir.

Tablo 4.46: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.

Pseudo birinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Pseudo ikinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Elovich sabitleri ve R^2 değerleri			Partikül içi difüzyon sabitleri ve R^2 değerleri	
k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2	α	β	R^2	k_i (mg/gdk^2)	R^2
0,020	29,52	0,8337	$1,40 \times 10^{-3}$	357,14	0,9999	$6,89 \times 10^{15}$	0,1118	0,9128	1,950	0,8575

4.4.3. Laktik Asit Adsorpsiyon Kinetiği

Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin deney sonuçlarına Tablo 4.48-4.51’de yer verilmiştir ve bu verilerin kinetik modelleri ile olan uyumları Şekil 4.48-4.51’de gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan hız sabiti değerleri, q_e değerleri ve R^2 değerleri Tablo 4.51’de özetlenmiştir. Ayrıca Tablo 4.51’de hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.47: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)
30	313,14	4,40
60	345,01	3,90
90	372,58	3,09
120	394,38	-1,55
150	394,60	-9,21

Tablo 4.48: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci merteye kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

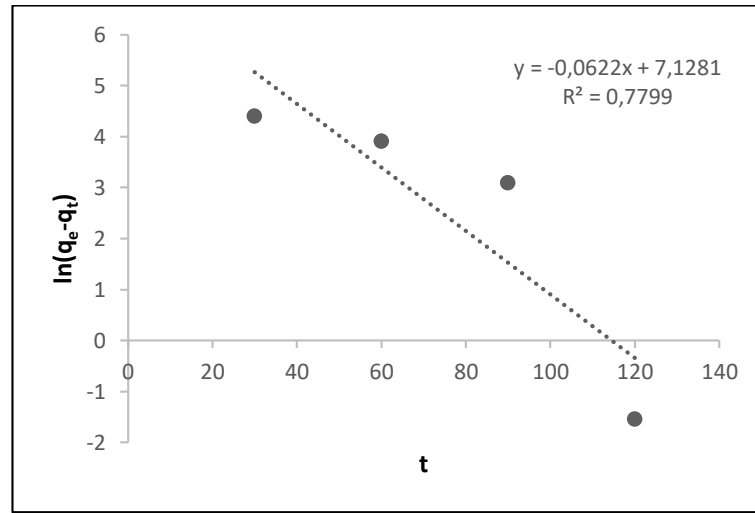
t (dk)	q _t (mg/g)	t/q _t
30	313,14	0,095
60	345,01	0,173
90	372,58	0,241
120	394,38	0,304
150	394,60	0,380

Tablo 4.49: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

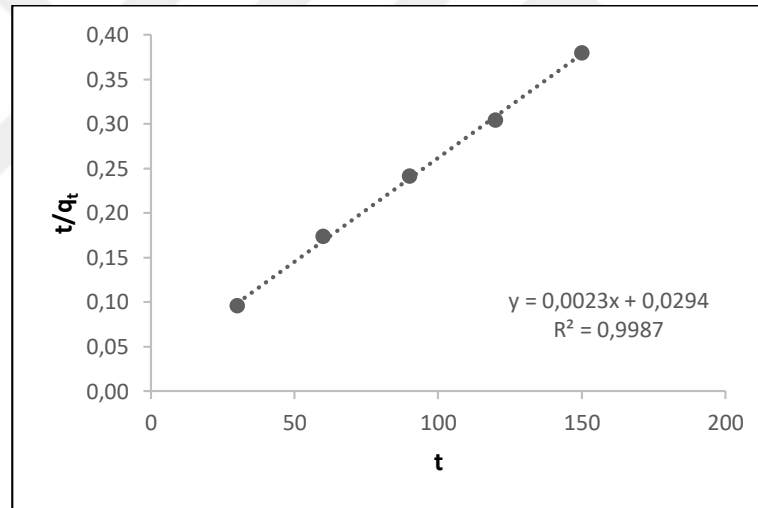
t (dk)	q _t (mg/g)	ln t
30	313,14	3,40
60	345,01	4,09
90	372,58	4,49
120	394,38	4,78
150	394,60	5,01

Tablo 4.50: Laktik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

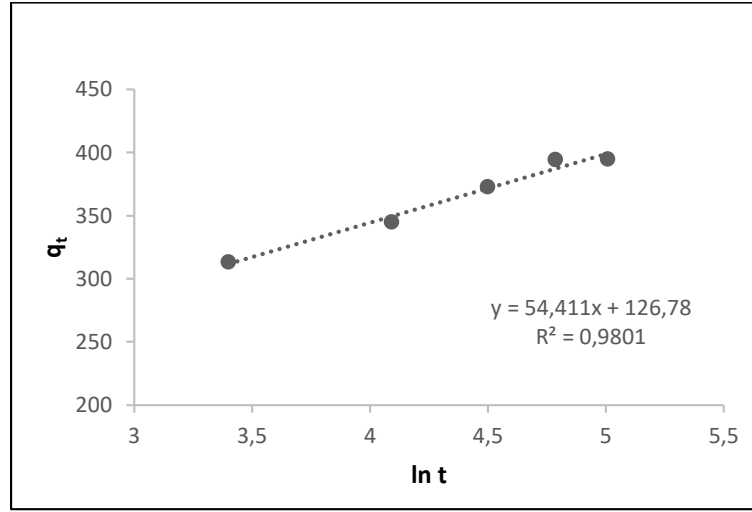
t (dk)	q _t (mg/g)	t ^{1/2} (dk ^{1/2})
30	313,14	5,48
60	345,01	7,75
90	372,58	9,49
120	394,38	10,95
150	394,60	12,25



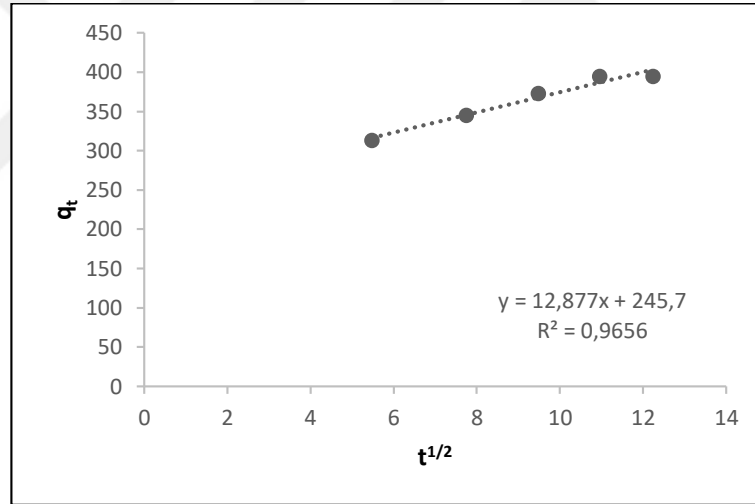
Şekil 4.48: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe kinetik modeli.



Şekil 4.49: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.



Şekil 4.50: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.



Şekil 4.51: Laktik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.

Tablo 4.51’de açıkça görüldüğü gibi, pseudo birinci mertebe kinetik modeli haricinde diğer tüm kinetik modellerde, elde edilen R^2 değerinin yüksek olduğu görülmektedir ve bu modellere uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, en yüksek R^2 değerine sahip olması ve hesaplanan q_e değerinin deneysel q_e değerine çok yakın olması sebebiyle pseudo ikinci mertebe kinetik modeli laktik asitin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonu en uygun olan modeldir.

Tablo 4.51: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.

Pseudo birinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Pseudo ikinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Elovich sabitleri ve R^2 değerleri			Partikül içi difüzyon sabitleri ve R^2 değerleri	
k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2	α	β	R^2	k_i (mg/gdk ²)	R^2
0,0622	1246,5	0,7799	$1,799 \times 10^{-4}$	434,78	0,9987	561,51	0,0183	0,9801	12,877	0,9656

4.4.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Kinetiği

Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin deney sonuçlarına Tablo 4.52-4.55'te yer verilmiştir ve bu verilerin kinetik modelleri ile olan uyumları Şekil 4.52-4.55'te gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan hız sabiti değerleri, q_e değerleri ve R^2 değerleri Tablo 4.56'da özetlenmiştir. Ayrıca Tablo 4.56'da hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.52: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo birinci mertebe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

t (dk)	q_t (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$
30	198,78	5,14
60	282,54	4,47
90	356,11	2,61
120	364,06	1,75
150	368,40	0,35
180	369,83	-6,90

Tablo 4.53: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının pseudo ikinci mertebe kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

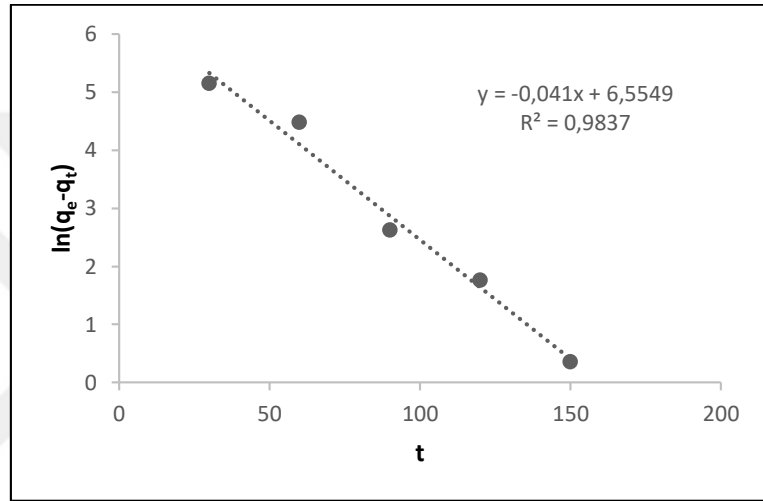
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	198,78	0,151
60	282,54	0,214
90	356,11	0,252
120	364,06	0,329
150	368,40	0,407
180	369,83	0,486

Tablo 4.54: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının Elovich kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

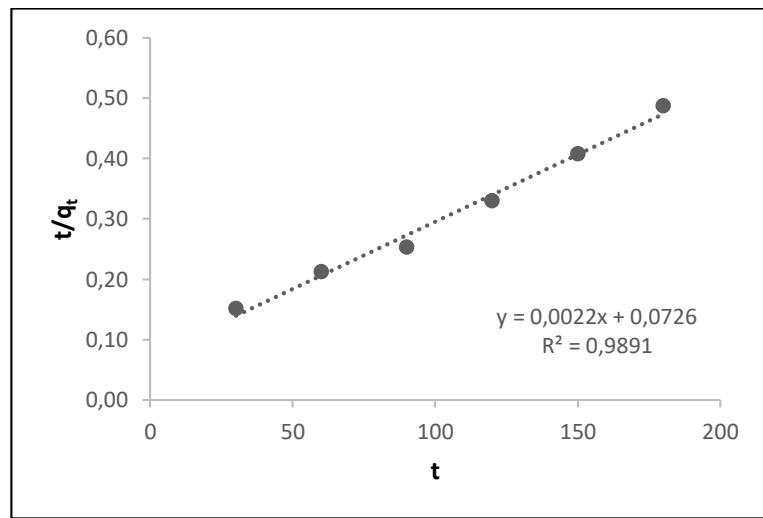
t (dk)	q_t (mg/g)	$\ln t$
30	198,78	3,40
60	282,54	4,09
90	356,11	4,49
120	364,06	4,78
150	368,40	5,01
180	369,83	5,19

Tablo 4.55: Sitrik asit adsorpsiyonu sonuçlarının partikül içi difüzyon kinetik modeline ilişkin deneysel veriler.

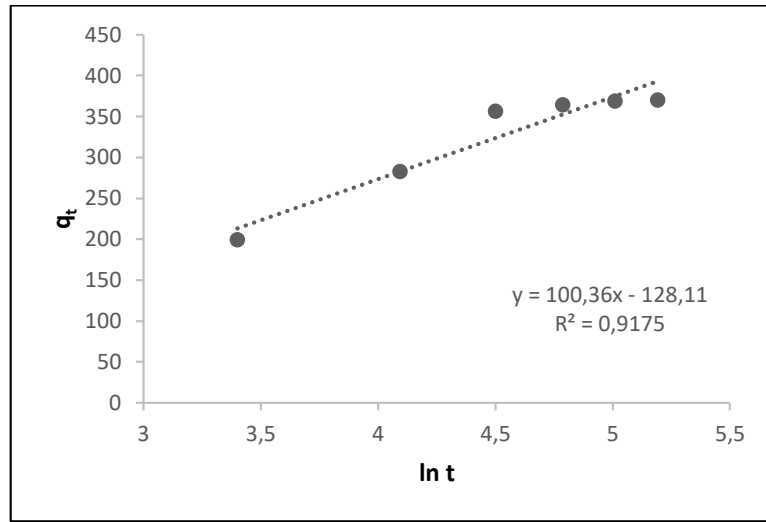
t (dk)	q _t (mg/g)	t ^{1/2} (dk ^{1/2})
30	198,78	5,48
60	282,54	7,75
90	356,11	9,49
120	364,06	10,95
150	368,40	12,25
180	369,83	13,42



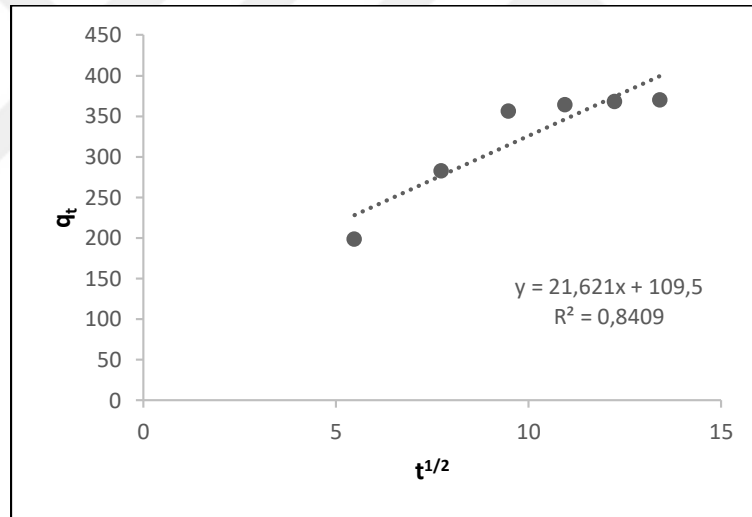
Şekil 4.52: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci merteye kinetik modeli.



Şekil 4.53: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci merteye kinetik modeli.



Şekil 4.54: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik modeli.



Şekil 4.55: Sitrik asit adsorpsiyonuna ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli.

Tablo 4.56’da açıkça görüldüğü gibi, partikül içi difüzyon kinetik modeli haricinde diğer tüm kinetik modellerde, elde edilen R^2 değerinin yüksek olduğu görülmektedir ve bu modellere uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Fakat, en yüksek R^2 değerine sahip olması ve hesaplanan q_e değerinin deneysel q_e değerine çok yakın olması sebebiyle pseudo ikinci mertebe kinetik modeli malik asitin CaO_2 nanopartikülleri ile adsorpsiyonu en uygun olan modeldir.

Tablo 4.56: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model katsayıları ve R^2 değerleri.

Pseudo birinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Pseudo ikinci mertebe sabitleri ve R^2 değerleri			Elovich sabitleri ve R^2 değerleri			Partikül içi difüzyon sabitleri ve R^2 değerleri	
k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2	α	β	R^2	k_i (mg/gdk^2)	R^2
0,0410	702,67	0,9837	$6,67 \times 10^{-5}$	454,54	0,9891	28,01	0,0099	0,9175	21,621	0,8409

4.5. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

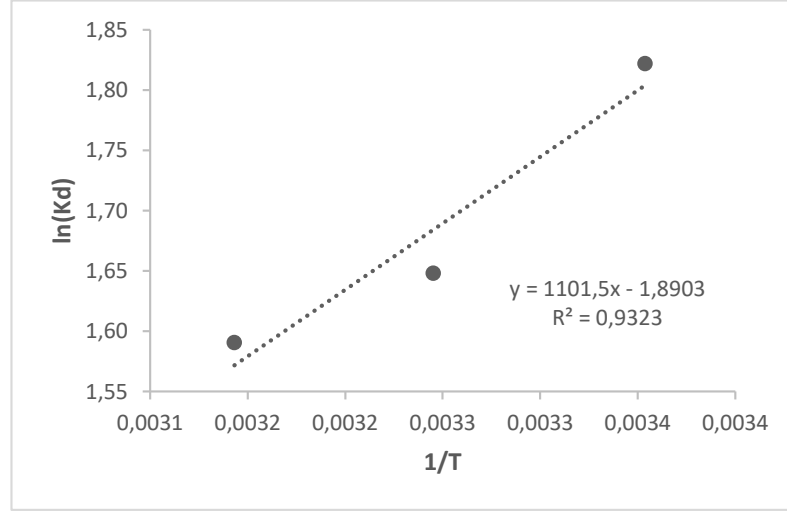
Malik, tartarik, laktik ve sitrik asit ile CaO_2 nanopartikülleri farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, ve 45 °C) adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş ve sonuçlar bu bölümde sunulmuştur. Bu amaçla, Bölüm 2.2.4'te açıklanan eşitliklere göre grafik çizilmiş ve entropi (ΔS^0 , J/mol.K), Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0 , J/mol) ve entalpi (ΔH^0 , J/mol) değerleri hesaplanmıştır.

4.5.1. Malik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği

Malik asit adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 4.57'de gösterilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak çizilen Şekil 4.56'daki grafik yardımıyla Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0 , J/mol) ve korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanmıştır. Şekil 4.56'da $\ln(K_D)$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0 , J/mol) ve grafiğin kesim noktasından adsorpsiyon entropisi (ΔS^0 , J/mol.K) hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.58'de gösterilmiştir.

Tablo 4.57: Malik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q_e (mg/g)	C_e (g/L)	$\ln K_D$	1/T
25	298,15	599,21	96,94	1,822	0,00335
35	308,15	509,92	98,13	1,648	0,00325
45	318,15	482,93	98,44	1,590	0,00314



Şekil 4.56: Malik asit adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.58 incelediğinde malik asidin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için elde edilen ΔH^0 değerinin negatif olması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonda beklenen bir durumdur. Çünkü, adsorpsiyon proseslerinde işlem öncesi daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunup daha düzenli hale geldiğinden entropi negatif olmaktadır. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan ΔG^0 değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyon termodinamiğine uygun olduğunu ifade etmektedir. Ek olarak, ΔG^0 değerlerinin sıcaklık azalırken negatif değerlerindeki artış, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin arttığını göstermektedir.

Tablo 4.58: Malik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.

T (°C)	K _D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R ²
25	6,181	-4515			
35	5,196	-4222	-15,715	-9157,8	0,9323
45	4,905	-4207			

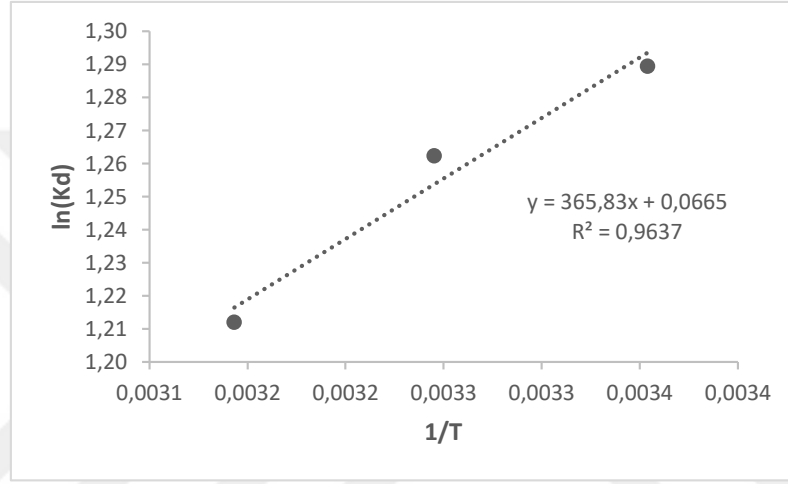
4.5.2. Tartarik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği

Tartarik asit adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 4.59’da gösterilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak çizilen Şekil 4.57’deki grafik yardımıyla Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0 , J/mol) ve korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanmıştır. Şekil 4.57’de $\ln(K_D)$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0 ,

J/mol) ve grafiğin kesim noktasından adsorpsiyon entropisi (ΔS^0 , J/mol.K) hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.60'ta gösterilmiştir.

Tablo 4.59: Tartarik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q _e (mg/g)	C _e (g/L)	lnK _D	1/T
25	298,15	352,57	97,12	1,289	0,00335
35	308,15	343,42	97,19	1,262	0,00325
45	318,15	327,35	97,43	1,212	0,00314



Şekil 4.57: Tartarik asit adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.60 incelediğinde tartarik asidin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için elde edilen ΔH^0 değerinin negatif olması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işlemi sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir ve adsorpsiyon termodinamiğine uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.60: Tartarik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.

T (°C)	K _D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R ²
25	3,630	-3196			
35	3,533	-3234	0,553	-3041,5	0,9637
45	3,359	-3206			

4.5.3. Laktik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği

Laktik asit adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 4.58’de gösterilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak çizilen Şekil 4.58’deki grafik yardımıyla Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0 , J/mol) ve korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanmıştır. Şekil 4.58’de $\ln(K_D)$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0 , J/mol) ve grafiğin kesim noktasından adsorpsiyon entropisi (ΔS^0 , J/mol.K) hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.62’de gösterilmiştir.

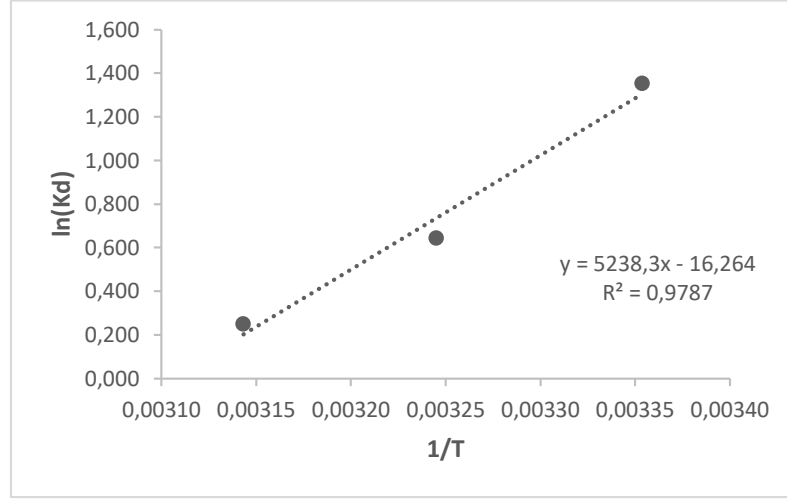
Tablo 4.61: Laktik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q_e (mg/g)	C_e (g/L)	$\ln K_D$	1/T
25	298,15	394,59	102,17	1,351	0,00335
35	308,15	197,74	104,10	0,642	0,00325
45	318,15	134,46	104,73	0,250	0,00314

Tablo 4.62 incelediğinde laktik asidin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için elde edilen ΔH^0 değerinin negatif olması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonda beklenen bir durumdur. Çünkü, adsorpsiyon proseslerinde işlem öncesi daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunup daha düzenli hale geldiğinden entropi negatif olmaktadır. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyon termodinamiğine uygun olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, ΔG^0 değerlerinin sıcaklık azalırken negatif değerlerindeki artış, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin arttığını göstermektedir.

Tablo 4.62: Laktik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.

T (°C)	K_D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R^2
25	3,862	-3349			
35	1,899	-1644	-135,22	-43551	0,9787
45	1,283	-661			



Şekil 4.58: Laktik asit adsorpsiyon termodinamiği.

4.5.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği

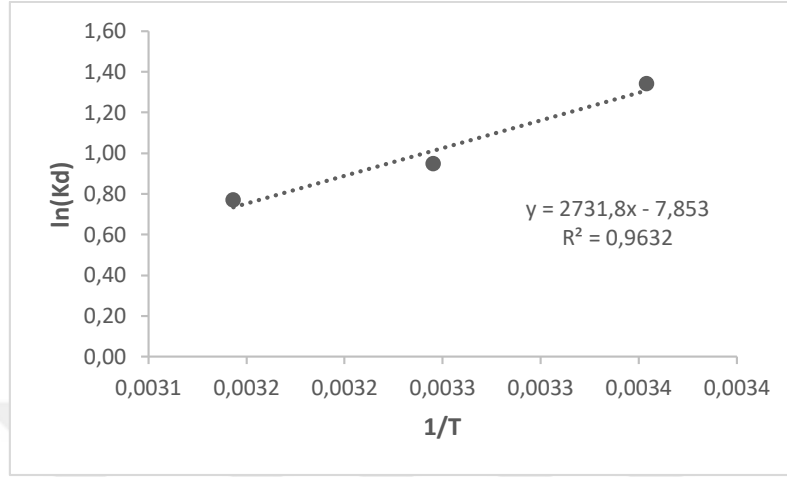
Sitrik asit adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına ilişkin veriler Tablo 4.63'te gösterilmiştir. Deneysel verilerden yararlanarak çizilen Şekil 4.59'daki grafik yardımıyla Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0 , J/mol) ve korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanmıştır. Şekil 4.59'da $\ln(K_D)$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0 , J/mol) ve grafiğin kesim noktasından adsorpsiyon entropisi (ΔS^0 , J/mol.K) hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.64'te gösterilmiştir.

Tablo 4.63: Sitrik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q _e (mg/g)	C _e (g/L)	lnK _D	1/T
25	298,15	369,83	96,74	1,341	0,00335
35	308,15	255,01	98,90	0,947	0,00325
45	318,15	213,77	99,26	0,767	0,00314

Tablo 4.64 incelediğinde laktik asidin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için elde edilen ΔH^0 değerinin negatif olması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonda beklenen bir durumdur. Çünkü, adsorpsiyon proseslerinde işlem öncesi daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunup daha düzenli hale geldiğinden entropi negatif olmaktadır. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyon termodinamiğine uygun olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, ΔG^0 değerlerinin sıcaklık azalırken negatif değerlerindeki artış,

sıcaklık azaldıkça adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.59: Sitrik asit adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.64: Sitrik asit adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.

T (°C)	K _d (mL/g)	ΔG ⁰ (J/mol)	ΔS ⁰ (J/molK)	ΔH ⁰ (J/mol)	R ²
25	3,823	-3324			
35	2,578	-2427	-65,29	-22712	0,9632
45	2,153	-2029			

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Bu tez çalışmasının amacı kolay ve ekonomik bir yöntemle CaO_2 nanopartikül sentezlemek, sentezlenen parçacıkların karakterizasyon yöntemleriyle doğrulanması ve adsorban olarak etkinliğinin incelenmesidir. Bu kapsamda, ilk olarak kimyasal çöktürme yöntemi ile CaO_2 nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiş ve CaO_2 nanopartiküllerin yapısı ve morfolojisi FTIR, XRD, SEM ve BET analizleri ile aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları yorumlanarak literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslanmış ve CaO_2 nanopartiküllerin yapısı doğrulanmıştır. CaO_2 nanopartiküllerin ortalama tanecik çapı 34,77 nm ve yüzey alanı ise 13,57 m^2/g olarak bulunmuştur.

CaO_2 nanopartiküllerin ayırma etkinliklerini belirlemek amacıyla, bazı karboksilik asitlerin adsorpsiyon yöntemi ile ayrılması incelenmiştir. İlk olarak; malik, tartarik, laktik ve sitrik asitlerin %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmış ve dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. İkinci aşamada; belirlenen dengeye gelme süresinde farklı başlangıç asit konsantrasyonları (%2, %4, %6, %8 ve %10) ile denemeler yapılarak asit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada; farklı adsorban miktarları (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 ve 0,30 g) ile denemeler yapılarak optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Son olarak, tüm bu optimum koşullarda farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C ve 45 °C) denemeler yapılmış ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler tablolar ve grafikler halinde sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, malik asit ve laktik asit dengeye gelme süreleri 150 dakika; tartarik asit ve laktik asit dengeye gelme süreleri 180 dakika olarak belirlenmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonlarının etkisi her bir asit için incelendiğinde; asit konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorbe edile asit miktarının arttığı bulunmuştur. Farklı adsorban miktarlarının etkisi incelendiğinde ise; adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düştüğü görülmüş ve optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak bulunmuştur. Sıcaklık etkisine bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalmış ve optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda malik asit, tartarik asit, laktik asit ve sitrik asit için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 596,86 mg/g; 352,57 mg/g; 394,60 mg/g ve 369,83 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Deneysel verilerden yararlanarak adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışması için; sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm

modellerine olan uyumları incelenmiş, izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Elde edilen izoterm sabitleri, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinde tekrar yerlerine konularak her bir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırılmıştır. Buna göre; malik asit ve tartarik asit Langmuir izoterm modeline, laktik asit ve sitrik asit ise Freundlich izoterm modeline uygun olarak görülmüştür. Kinetik çalışması için; sonuçların pseudo-birinci mertebe, pseudo-ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine olan uyumları incelenmiş, hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Sonuçlara göre; en yüksek korelasyon katsayısına sahip olması sebebiyle, tüm asitler için pseudo-ikinci mertebe kinetik modeli uygun bulunmuştur. Termodinamik çalışmasında farklı sıcaklıklarda yapılan denemelere ait veriler kullanılarak entropi değişimi (ΔS° , J/mol.K), Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG° , J/mol), entalpi değişimi (ΔH° , J/mol) ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Her asit için Gibbs serbest enerjisi değişimi negatif çıkmıştır. Bu durum, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. Her bir asit için, entalpi değişimi de negatif bulunmuştur ve bu adsorpsiyon işleminin ekzotermik gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değişimi ise; malik asit, laktik asit ve sitrik asit için negatif hesaplanmıştır. Negatif entropi, adsorpsiyon öncesi daha düzensiz olan çözelti içindeki taneciklerin adsorpsiyon ile katı yüzeyine tutunarak düzenli hale geldiğini ifade etmektedir. Tartarik asit için ise, entropi pozitif bulunmuştur. Bu durum, katı/çözelti ara yüzünün daha fazla düzensizliğe sahip olduğunu göstermektedir. Böylece, bu tez çalışmadan elde edilen sonuçlar, sentezlenen CaO_2 nanoparçacıklarının karboksilik asitlerin sulu çözeltiden ayrılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. |

KAYNAKLAR

- [1]. Mueller, N.C. and Nowack, B., 2010, Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles, *Elements*, 6, 395–400.
- [2]. Chaturvedi, S., Dave, P.N. and Shah, N.K., 2012, Applications of nano-catalyst in new era, *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 307–325.
- [3]. Khan, I., Saeed, K. and Khan, I., 2019, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 908–931.
- [4]. Gürmen, S. and Ebin, B., 2010, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası*, 31–38.
- [5]. Madan, S.S., De, B.S. and Wasewar, K.L., 2019, Adsorption performance of packed bed column for benzylformic acid removal using CaO_2 nanoparticles, *Chemical Data Collections*, 23, 100267.
- [6]. Madan, S.S., Wasewar, K.L. and Ravi Kumar, C., 2016, Adsorption kinetics, thermodynamics, and equilibrium of α -toluic acid onto calcium peroxide nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 27, 2112–2120.
- [7]. De, B.S., Wasewar, K.L., Dhongde, V.R. and Sontakke, P.B., 2018, Recovery of acrylic acid using calcium peroxide nanoparticles: Thermodynamics and continuous column study, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32, 19–28.
- [8]. Madan, S.S., Wasewar, K.L. and Kumar, C.R., 2017, Optimization of adsorptive removal of α -toluic acid by CaO_2 nanoparticles using response surface methodology, *Resource-Efficient Technologies*, 3, 329–336.
- [9]. De, B.S., Wasewar, K.L., Dhongde, V.R., Madan, S.S. and Gomase, A. V., 2018, Recovery of acrylic acid using calcium peroxide nanoparticles: Synthesis, characterisation, batch study, equilibrium, and kinetics, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32, 29–39.
- [10]. Özcan, Ö., İnci, İ. and Aşçı, Y.S., 2013, Multiwall carbon nanotube for adsorption of acetic acid, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58, 583–587.
- [11]. Awad, A.M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M.S., Ba-abbad, M.M., El-naas, M. and Wahab, A., 2020, Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents : An overview, *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V. 301, 112335.
- [12]. Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S.K., Nath, S. and Pal, T., 2004, General method of synthesis for metal nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 411–414.
- [13]. Kammakakam, I., 2021, As featured in: Materials Advances, Royal Society of Chemistry, *Materials Advanced*, 2, 1821-1871.

- [14]. Ates, H. and Bahceci, E., 2015, Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 483–499.
- [15]. Rane, A.V., Kanny, K., Abitha, V.K. and Thomas, S., 2018, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, Synthesis of Inorganic Nanomaterials, In: Bhagyaraj, S. M. (ed.), Oluwafemi, O. S.(ed.), Kalarikkal, N.(ed.), Thomas, S.(ed.), Chapter 5, Woodhead Publishing, 121-139
- [16]. Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H. and Seto, T., 2016, Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation : A Review, *KONA Powder and Particle Journal*, 1–11.
- [17]. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y., 2013, Sol gel genel prensipleri, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 31, 456-476.
- [18]. Phiwdang, K., Suphankij, S., Mekprasart, W. and Pecharapa, W., 2013, Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors, *Energy Procedia*, 34, 740–745.
- [19]. Guo, J., Li, J. and Kou, H., 2017, *Advanced Ceramic Materials*, Modern Inorganic Synthetic Chemistry, In: Xu R. (ed.), Xu Y. (ed.), Chapter 17, Elsevier, 463-492.
- [20]. Baylan, N., Dedecan, T., İlalan, İ. and İnci, İ., 2020, Preparation of Copper Oxide Nanoparticles as a Novel Adsorbent for the Isolation of Tartaric Acid, *Analytical Letters*, 54:13, 2113-2125.
- [21]. Eshtiaghi, N. and Bobade, V., 2015, Heavy Metals Removal from Wastewater by Adsorption Process : A Review, *APCCChE 2015 Congress incorporating Chemeca 2015*, 27 Sept – 01 Oct 2015, Melbourne, Victoria, 3126326.
- [22]. Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya* 10th ed., Gazi Kitabevi, Ankara.
- [23]. Koumanova, B., Allen, S.J. and Koumanova, B., 2005, Decolourisation Of Water / Wastewater Using Adsorption (Review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 175-192.
- [24]. Jing, L.I., Zhong, L.I., Bing, L.I.U., Qibin, X.I.A. and Hongxia, X.I., 2008, Effect of Relative Humidity on Adsorption of Formaldehyde on Modified Activated Carbons, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 871–875.
- [25]. Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S. and Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- [26]. Kecili, R. and Hussain, C.M., 2018, *Mechanism of Adsorption on Nanomaterials*, Nanomaterials in Chromatography, In: Hussain, C. M., Chapter 4, Elsevier, 89-115.
- [27]. Al-ghouti, M.A. and Da, D.A., 2020, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review. , *Journal of Hazardous Materials*, 122383.

- [28]. Avcı, A., İnci İ. and Baylan, N., 2020, Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube, *Journal of Molecular Structure*, 1206, 1–7.
- [29]. Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Zhang, Q., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10, 716–724.
- [30]. İlalan, İ., İnci, İ. and Baylan, N., 2021, Comparison of strongly and weakly basic anionic resins as adsorbent for acrylic acid removal, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
- [31]. Mahadeo, K. and Ejazuddin, D., 2013, Adsorption thermodynamics to clean up wastewater ; critical review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 25–44.
- [32]. Andrade, R. De, Oliveira, M.F., Silva, M.G.C. and Vieira, M.G.A., 2018, Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials : A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 3103-3127.
- [33]. Lu, S., Zhang, X. and Xue, Y., 2017, Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 337, 163–177.
- [34]. Qian, Y., Zhou, X., Zhang, Y., Zhang, W. and Chen, J., 2013, Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal, *Chemosphere*, 91, 717–723.
- [35]. Ali, M., Farooq, U., Lyu, S., Sun, Y., Li, M., Ahmad, A., Shan, A. and Abbas, Z., 2020, Synthesis of controlled release calcium peroxide nanoparticles (CR-nCPs): Characterizations, H₂O₂ liberate performances and pollutant degradation efficiency, *Separation and Purification Technology*, 241, 116729.
- [36]. Yeh, C.S., Wang, R., Chang, W.C. and Shih, Y. hsin., 2018, Synthesis and characterization of stabilized oxygen-releasing CaO₂ nanoparticles for bioremediation, *Journal of Environmental Management*, 212, 17–22.
- [37]. Mosmeri, H., Gholami, F., Shavandi, M., Dastgheib, S.M.M. and Alaie, E., 2019, Bioremediation of benzene-contaminated groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles: Continuous-flow and biodiversity studies, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 183–190.
- [38]. Mosmeri, H., Alaie, E., Shavandi, M., Dastgheib, S.M.M. and Tasharrofi, S., 2017, Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 299–306.
- [39]. Gholami, F., Shavandi, M., Dastgheib, S.M.M. and Amoozegar, M.A., 2019, The impact of calcium peroxide on groundwater bacterial diversity during naphthalene removal by permeable reactive barrier (PRB), *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 35218–35226.
- [40]. Gholami, F., Shavandi, M., Dastgheib, S.M.M. and Amoozegar, M.A., 2018, Naphthalene remediation form groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles in permeable reactive barrier (PRB), *Chemosphere*, 212, 105–113.

- [41]. Madan, S.S., Wasewar, K.L. and Pandharipande, S.L., 2016, Modeling the adsorption of benzenecetic acid on CaO_2 nanoparticles using artificial neural network, *Resource Efficient Technologies*, 2, S53–S62.
- [42]. Olyaie, E., Banejad, H., Afkhami, A., Rahmani, A. and Khodaveisi, J., 2012, Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, 95, 10–15.
- [43]. Karn, B., 2009, Review Nanotechnology and in Situ Remediation : A Review of the Benefits and Potential Risks, *Environmental Health Perspectives*, 117, 1823–1831.
- [44]. Sarıkaya, Y. and Erdik, E., 1984, *Temel Üniversite Kimyası* 19th ed., Gazi Kitabevi, Ankara.
- [45]. Sandström, A.G., Almqvist, H., Portugal-Nunes, D., Neves, D., Lidén, G. and Gorwa-Grauslund, M.F., 2014, *Saccharomyces cerevisiae*: A potential host for carboxylic acid production from lignocellulosic feedstock, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 7299–7318.
- [46]. Moon, S.Y., Hong, S.H., Kim, T.Y. and Lee, S.Y., 2008, Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of malic acid, *Biochemical Engineering Journal*, 40, 312–320.
- [47]. Gao, Q., Pan, C., Liu, F., Lu, F., Wang, D., Zhang, J. and Zhu, Y., 2012, Adsorption characteristics of malic acid from aqueous solutions by weakly basic ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1251, 148–153.
- [48]. Zou, X., Zhou, Y. and Yang, S.T., 2013, Production of polymalic acid and malic acid by *Aureobasidium pullulans* fermentation and acid hydrolysis, *Biotechnology and Bioengineering*, 110, 2105–2113.
- [49]. Battat, E., Peleg, Y., Bercovitz, A., Rokem, J.S. and Goldberg, I., 1991, Optimization of L-malic acid production by *Aspergillus flavus* in a stirred fermentor, *Biotechnology and Bioengineering*, 37, 1108–1116.
- [50]. Chandrashekar, K., Felse, P.A. and Panda, T., 1999, Optimization of temperature and initial pH and kinetic analysis of tartaric acid production by *Gluconobacter suboxydans* *Bioprocess Engineering*, 20, 1–5.
- [51]. Oniscu, C., Mereuța, A., Cașcaval, D. and Duca, G.H., 2002, Selective Separation of Organic Oxyacids from Aqueous Phase by Reactive Extraction, *Romanian Biotechnological Letters*, 7, 933–940.
- [52]. Marchitan, N., Cojocaru, C., Mereuta, A., Duca, G., Cretescu, I. and Gonta, M., 2010, Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions : A comparison between response surface methodology and artificial neural network, *Separation and Purification Technology*, 75, 273–285.

- [53]. Andres, F., Martinez, C., Marcos, E., Dom, M. and Souza, R.P. De., 2013, Lactic acid properties , applications and production : A review, *Food Science and Technolohy*, 30, 70–83.
- [54]. Abdel-rahman, M.A., Tashiro, Y. and Sonomoto, K., 2011, Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria : Overview and limits, *Journal of Biotechnology*, 156, 286–301.
- [55]. Abdel-rahman, M.A., Tashiro, Y. and Sonomoto, K., 2013, Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes, *Biotechnology Advances*, 31, 877–902.
- [56]. Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R. and Pagliaro, M., 2017, Citric acid : emerging applications of key biotechnology industrial product, *Chemistry Central Journal*, 1–9.
- [57]. Angumeenal, A.R. and Venkappayya, D., 2013, An overview of citric acid production, *LWT - Food Science and Technology*, 0, 367–370.
- [58]. Pazouki, M. and Panda, T., 1998, Recovery of citric acid a review, *Bioprocess Engineering*, 19, 435–439.
- [59]. Pillai, P., Dharaskar, S. and Pandian, S., 2020, Environmental Technology & Innovation Rice husk derived silica nano doped on calcium peroxide for fluoride : Performance , characterization , kinetic , isotherm , and groundwater treatment, *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100901.
- [60]. Wang, H., Xu, J.Z., Zhu, J.J. and Chen, H.Y., 2002, Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation, *Journal of Crystal Growth*, 244, 88–94.

|