

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBONA SOL-JEL YÖNTEMİ İLE
BAĞLANAN GÜMÜŞÜN ETKİSİ VE METİLEN
MAVİSİ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk SOYDAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKTİF KARBONA SOL-JEL YÖNTEMİ İLE
BAĞLANAN GÜMÜŞÜN ETKİSİ VE METİLEN
MAVİSİ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk SOYDAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 15/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı


Yrd.Doç.Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye


Yrd.Doç.Dr.
Sezen SİVRİKAYA
Üye

BEYAN

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



Ömer Faruk SOYDAN
15.06.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, çalışmalarım her safhasında bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırma ve çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu sabır, emek ve desteklerinden ötürü değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans dönemim boyunca bilimsel bilgi ve deneyimleri ile yardımcı olan öğretim elemanlarına ve değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yapmış olduğum çalışmaları destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yapmış olduğum bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-50-01-034) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
BÖLÜM 3.	
AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON	6
3.1. Aktif Karbon Tanımı.....	6
3.2. Aktif Karbonun Tarihçesi	6
3.3. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	8
3.3.1. Aktif karbonun kristal ve kimyasal yapısı	9
3.3.2. Aktif karbonun yüzey alanı.....	10
3.4. Aktif Karbon Üretilmesi	11
3.4.1. Fiziksel aktivasyon.....	12
3.4.2. Kimyasal aktivasyon.....	13
3.5. Adsorpsiyon	14

3.5.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
3.5.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	15
3.6. Metilen Mavisi	16
3.7. Ultraviyole Işıklar	17
 BÖLÜM 4.	
GÜMÜŞ	18
4.1. Gümüş	18
4.2. Gümüş Nanopartiküller.....	18
4.3. Sol-jel Yöntemi	19
 BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT	22
5.1. Hammadde ve Hazırlanması	22
5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	22
5.3. Aktif Karbonun Hazırlanması	23
5.4. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu	24
5.5. İyot Sayısı Tayini	25
5.6. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	26
5.7. Nem Miktarı Tayini	27
5.8. Kül Miktarı Tayini	27
5.9. Uçucu Madde Miktarı Tayini	28
5.10. AK/Ag Karışımlarının Hazırlanması	28
5.11. AK/Ag Karışımlarında AgNO ₃ Miktarı Tayini	29
5.12. Elementel Analiz.....	29
5.13. Yüzey Alanı ve Gözenek Hacminin Ölçülmesi	29
5.14. Desorpsiyon Çalışmaları	30
 BÖLÜM 6.	
SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	31
6.1. BET Yüzey Alanı Sonuçları	31

6.2. Aktif Karbonun Elementel ve Kimyasal Analiz Sonuçları	31
6.3. Üretilen Aktif Karbonun SEM İncelemesi.....	36
6.4. Aktif Karbonların Fonksiyonel Grup Analizi	42
6.5. XRD Sonuçları	46
6.6. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları	52
6.6.1. Metilen mavisi temas süresi etkisi	52
6.6.2. Adsorpsiyon izotermi.....	54
6.6.3. Desorpsiyon	60
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	63
 KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ag	: Gümüş
AgNP	: Gümüş nanopartiküller
AK	: Aktif karbon
AK/Ag	: Gümüş destekli at kestanesi kabuğu
aM	: Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
C	: Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)
C ₀	: Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C _e	: Adsorbanla dengede olan sıvı faz metilen mavisi derişimi (mg/L)
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
F	: İyot sayısı için düzeltme faktörü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
g	: Gram
I	: Adsorplanan iyot sayısı (mg/g)
K	: Kelvin
K _L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti(mg/L)
L	: Avogadro sabiti
mg	: Miligram
MM	: Metilen mavisi
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
n _m	: Mol olarak tek tabaka kapasitesi
ppm	: Milyonda bir kısım
q _e	: Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

$q_{\max}$	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
S	: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskop)
V	: Kullanılan süzöntü miktarı (mL)
w	: Kullanılan aktif karbon miktarı (g)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-ışını kırınımı)
°C	: Derece santigrat
μm	: Mikrometre
Å	: Angstrom
%	: Yüzde

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Grafitin ve aktif karbonun üç boyutlu yapısı	8
Şekil 3.2. Aktif karbon üretimi	12
Şekil 5.1. Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın	23
Şekil 6.1. 500, 600, 700°C sıcaklıklarında farklı emdirme oranlarında hazırlanan aktif karbonların verimi	33
Şekil 6.2. Örneklerin adsorpsiyon özelliği	34
Şekil 6.3. At keşanesi kabuğunun SEM görüntüsü	37
Şekil 6.4. AK3 SEM görüntüsü	37
Şekil 6.5. AK6 SEM görüntüsü	38
Şekil 6.6. AK9 SEM görüntüsü	38
Şekil 6.7. AK/Ag-1 SEM görüntüsü	40
Şekil 6.8. AK/Ag-2 SEM görüntüsü	40
Şekil 6.9. AK/Ag-3 SEM görüntüsü	41
Şekil 6.10. AK/Ag-4 SEM görüntüsü	41
Şekil 6.11. At keşanesi kabuğu FTIR spektrumu	42
Şekil 6.12. AK6 FTIR spektrumu	43
Şekil 6.13. AK9 FTIR spektrumu	43
Şekil 6.14. AK/Ag-1 FTIR spektrumu	44
Şekil 6.15. AK/Ag-2 FTIR spektrumu	44
Şekil 6.16. AK/Ag-3 FTIR spektrumu	45
Şekil 6.17. AK/Ag-4 FTIR spektrumu	45
Şekil 6.18. At keşanesi kabuğunun XRD spektrumu	46
Şekil 6.19. AK3 XRD spektrumu	47
Şekil 6.20. AK6 XRD spektrumu	48
Şekil 6.21. AK9 XRD spektrumu	49

Şekil 6.22. AK/Ag-1 XRD spektrumu	49
Şekil 6.23. AK/Ag-2 XRD spektrumu	50
Şekil 6.24. AK/Ag-3 XRD spektrumu	50
Şekil 6.25. AK/Ag-4 XRD spektrumu	51
Şekil 6.26. AK/Ag karşılaştırmalı XRD spektrumu	52
Şekil 6.27. AK6 temas süresi başlangıç MM konsantrasyonunun giderilen MM yüzdesine etkisi	53
Şekil 6.28. AK/Ag-1 temas süresi başlangıç MM konsantrasyonunun giderilen MM yüzdesine etkisi	54
Şekil 6.29. AK6 için Freundlich izoterm grafiği	56
Şekil 6.30. AK6 için Langmuir izoterm grafiği	56
Şekil 6.31. AK9 için Freundlich izoterm grafiği	57
Şekil 6.32. AK9 için Langmuir izoterm grafiği	58
Şekil 6.33. AK/Ag-1 Freundlich izoterm grafiği	59
Şekil 6.34. AK/Ag-1 Langmuir izoterm grafiği	59
Şekil 6.35. AK6 üzerinde destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH ₃ , 0,1 M NaOH desorpsiyonuna ilişkin çizimler	61
Şekil 6.36. AK/Ag-1 üzerinde destile su, 0,1 M HCl 0,1 M NH ₃ ve 0,1 M NaOH desorpsiyonuna ilişkin çizimler	61
Şekil 6.37. AK/Ag nanokompozitlerinin geri dönüşüm performansı	62

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 3.1. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları	14
Tablo 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	16
Tablo 3.3. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	16
Tablo 5.1. AK/Ag karışım oranları	29
Tablo 6.1. Hazırlanan aktif karbonların gözenek yapısı	31
Tablo 6.2. Aktif karbon ve at kestanesi kabuğunun elementel ve kimyasal analizi.....	35
Tablo 6.3. AK6 için Freundlich ve Langmuir izoterm verileri	55
Tablo 6.4. AK9 için Freundlich ve Langmuir izoterm verileri	57
Tablo 6.5. AK/Ag4 için Freundlich ve Langmuir izoterm verileri	58
Tablo 6.6. Metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	60

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sol-jel, gümüş, aktif karbon, at kestanesi, FTIR, adsorpsiyon, desorpsiyon

Bu çalışmada at kestanesi dış kabuğunun H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmıştır. H_3PO_4 ile yapılan kimyasal aktivasyonda emdirme süresi 24 saat, emdirme oranı 1:3, karbonizasyon sıcaklığı $600^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi sırasında 150 mL/dk akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Oksijen içeren aktif karbonlara gümüşün eklenmesi sol-jel yönteminden yola çıkılarak hazırlanmıştır. Fonksiyonelize edilmiş AK yüzeyine $AgNO_3$ eklenerek iyi dağılmış gümüş nanoparçacıklarla aktifleştirilmiş nano-kompozitleri, iyon dipol etkileşimleri ve daha sonra Ag^+ 'nın indirgemesi ile hazırlanmıştır.

Aktif karbon ve sol jel yöntemi ile hazırlanan gümüş (AK/Ag) nano-kompozitlerin yüzey alanı 77 K sıcaklığında N_2 adsorpsiyonuna bağlı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı hesaplama yöntemi ile hesaplanmış ve aktif karbonlar için en yüksek yüzey alanı $982 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunurken AK/Ag-1 için en yüksek yüzey alanı $658,488 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

AK/Ag nano-kompozit örneklerinin mikroyapı ve yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. AK/Ag örneklerindeki gümüş miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi ile belirlenmiştir. X-ışını Difraksiyonu ile aktif karbona bağlanan gümüş miktarı arttıkça kristallerin daha keskin olduğu saptanmıştır. Yüzey alanı $658,488 \text{ m}^2/\text{g}$ olan AK/Ag-1 ile boya giderim çalışmaları yapılmış ve $q_{\max}$ değeri $416,66 \text{ mg/g}$ olarak hesaplanmıştır.

METHYLENE BLUE ADSORPTION AND PREPARATION OF SILVER BOUND TO ACTIVATED CARBON WITH SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Keywords: Sol-gel, silver, activated carbon, horse chestnut, FTIR, adsorption, desorption

In this study activated carbon was prepared with the chemical activation of horse chestnut shell and H_3PO_4 . Impregnation time was identified as 24 hours, impregnation ratio was identified as 1:3 and carbonization temperature was determined as $600^\circ C$ in the chemical activation conducted with H_3PO_4 . Nitrogen gas with 150 mL/min flow speed was crossed during the carbonization process. The reduction of Ag^+ was performed as the result of the ion dipole interaction of Nano-composites activated by well distributed silver Nano-particles by adding $AgNO_3$ on the functionalized AK surface.

Surface area of silver (AK/Ag) nano-composites which was prepared with activated carbon and sol gel method was calculated by using Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area calculated method depending on the N_2 adsorption at 77K and as the highest surface area was found $982\text{ m}^2/\text{g}$ for activated carbons, the highest surface area for AK/Ag-1 was found as $658.488\text{ m}^2/\text{g}$. Adsorption features and characterization of silver which was added to activated carbon that contains the highest surface area oxygen containing activated carbons were examined.

Micro-structure and surface morphologies of the AK/Ag nano-composite samples were examined with SEM. As the silver amount that was tied to the activated carbon via X-Ray Diffraction has increased, it was identified that the crystals were more vivid. Dye removal processes were performed with AK/Ag-1 with $658.488\text{ m}^2/\text{g}$ surface area and $q_{\max}$ value was calculated as 416.66 mg/g .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya genelinde artan endüstri ve sanayi üretimi birçok olumsuz faktörü de beraberinde getirmiştir. Bu olumsuz faktörlerden en önemlisi; fabrikaların çevreye vermiş oldukları zararlarıdır. Bu zarar sadece sanayi gazlarının havaya karışarak havayı kirletmesi ile sınırlı olmayıp, aynı zamanda üretimden sonra atıkların su kaynaklarına bırakılması ile de çevreye büyük zararlar vermektedir. Bu atıklar doğanın tek başına baş edebileceği kadar basit sorunlar değildir, öyle ki, doğanın bunları tek başına temizlemesi yüz yılları almaktadır. İşte bu noktada bu atıkların temizlenmesi için bilim adamlarına büyük işler düşmektedir. Bu sebeple sanayi atıklarının doğaya bırakılmadan önce bertaraf etmenin yollarının bulunması gerekmektedir. Sanayi atıklarının doğaya bırakıldıktan sonra temizlenmesi ekonomik ve insan gücü açısından da zorluklar meydana getirmektedir. Kirliliklerin giderilmesi için çeşitli materyal ve yöntemler geliştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi bu yöntemlerden sadece bir tanesidir. Adsorpsiyon yöntemi doğayı kirletici gazların ve sulu ortamda bulunan kirleticilerin temizlenmesinde en çok başvurulan yöntemdir. Kömürden elde edilmekte olan aktif karbonlar eski zamanlarda adsorbent olarak kullanılmaktaydı. Buna rağmen, kömürden aktif karbonun elde edilmesi oldukça maliyetli olduğundan alternatif aktif karbon elde etme yöntemleri üzerinde ki çalışmalar neticesinde bitkisel materyallerden aktif karbon elde etme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle atık bitkisel materyaller ekonomiye kazandırılmakta aynı zamanda aktif karbon elde etmenin maliyeti düşürülmektedir. Günümüzde bitkisel materyallerden sentezlenen aktif karbonlar, kömürden elde edilen aktif karbonlara göre ekonomik açıdan daha fazla tercih edilmektedir. Bu tarımsal ürünlerden elde edilmiş olan aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması, aktif karbonların üretilmesi sırasında ham materyal olarak kullanılması için etkili bir faktör olarak göze çarpmıştır [1-4].

Adsorpsiyon alanında günümüzde yapılan çalışmalar düşük maliyetli aktif karbon üretimi üzerine yoğunlaşılmasına yol açmıştır. Pirinç kabuğu [5], fındık kabuğu [6], fındık zurufu [7], kayısı çekirdeği [8], şeker pancarı melası [9] gibi çeşitli bitkisel atıklardan aktif karbon üretilmiştir.

Günümüzde aktif karbon, genel amaçlı adsorbanlar arasında önemli bir yere sahiptir. Aktif karbon pek çok sektörü ilgilendiren, gıda, ilaç, kimya, madencilik, nükleer, otomotiv, petrol, sağlık gibi farklı endüstri alanlarında yaygın şekilde kullanılan bir adsorbandır [10].

Aktif karbon kimyasal ya da fiziksel aktivasyon yöntemi ya da bu iki yöntemin birleştirilmesi ile üretilir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu neticesinde elde edilen kömürün oksitleyici bir gaz ile uygun bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir [11]. Kimyasal aktivasyon işleminde ise aktivasyon ve karbonizasyon süreçleri, bir aktivasyon kimyasalının varlığında (ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 , NaOH gibi) eş zamanlı olarak gerçekleşir [12].

Bu çalışma 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, çalışmada kullanılacak aktif karbonlar Sakarya bölgesinden toplanan at kestanesi kabuğunun (AKK) H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbonlar hazırlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, BET yüzey alanı en yüksek olan aktif karbona gümüş ilave edilerek gümüş kaplı aktif karbonun karakterizasyonu yapılarak adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Deng ve arkadaşlarının 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada, ZnCl_2 ile aktive ettikleri pamuk dikenini mikrodalga radyasyonu altında araştırmıştır. Optimum koşulları 560 W mikrodalga gücü, 9 dakika mikrodalga ısınlama süresi, 1,6 g/g ZnCl_2 emdirme oranı olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında hazırlanan iyot sayısı, MM adsorpsiyon miktarı ve aktif karbon verimini sırasıyla 972,92 mg/g, 193,50 mg/g ve % 37,92 olarak belirlemişlerdir [12].

Nahil ve Williams 2012 yılında yaptıkları çalışmada, pamuk saplarını H_3PO_4 ile 500-800°C aralığındaki çeşitli sıcaklıklarda azot atmosferi içerisinde fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbonları hazırlamıştır. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve emdirme oranının ve aktivasyon sıcaklığının verim üzerine etkisini değerlendirmişlerdir. Aktif karbonlar, 330 ila 1720 m^2g^{-1} arasında değişen BET yüzey alanları, 0 ve 0,61 cm^3g^{-1} arasında mezo gözenek hacmi ile 0,15-1,23 cm^3g^{-1} toplam gözenek hacmi göstermiştir [13].

Tuan ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada, gümüş nanopartikül kolloidi, gümüş iyonlarının bir kaynağı olarak bir gümüş plakanın kullanıldığı sonoelektrodepozisyon tekniği ile modifiye edilerek hazırlamışlardır. Bu teknik toksik olmayan bir çözeltilde dağılmış 4-30 nm boyutlu AgNP üretilmesine olanak tanır. Ag nanopartikülleri, termal aktivasyon yöntemi ile Vietnam'da popüler bir tarımsal atık olan hindistancevizi kabuğundan üretilen yüksek yüzeyli aktif karbona yüklenmiştir. En iyi aktif karbonun yüzey alanı 890 m^2g^{-1} 'dir [14].

Guzman ve arkadaşlarının 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada, kimyasal indirgeme yöntemiyle AgNP elde etmişlerdir. AgNP, UV spektroskopisinde

maksimum 248-250 nm'de tipik yüzeysel absorpsiyon göstermişlerdir. Teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve kolloidal çözeltideki gümüş nanoparçacıkların çapının yaklaşık 60 nm. olduğu görülmüştür [15].

Patnukao ve Pavasant 2008 yılında yaptıkları çalışmada, 1 saat aktivasyon süresi ve 1:1 emdirme oranı ile daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonları 500°C'de elde etmişlerdir. Yüksek asit içeriğindeki karbon ürününün muhtemelen mikro gözenek yapısının çökmesine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlenmiştir. Ortaya çıkan aktif karbonun özellikleri: 0,251 g cm⁻³ hacimce yoğunluk, % 4,88 kül içeriği , % 26,2 verim, 1043 mg g⁻¹ iyot adsorpsiyonu, 427 mg g⁻¹ MM adsorpsiyon sayısı ve 1239 mg²g⁻¹ BET yüzey alanı belirlemişlerdir [16].

Al Bahri ve arkadaşlarının 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada, fosforik asidin kimyasal aktivasyonu ile üzüm çekirdeklerinden aktif karbon hazırlamışlardır. Üzüm çekirdekleri nemliliği artırabilmek için sülfirik asit ile önceden muamele edilmiş ve farklı üzüm çekirdeklerinde (1:1-1:4) fosforik asit oranlarında emdirme gerçekleştirmişlerdir. Emdirilmiş üzüm çekirdeği, 350 ila 550°C arasındaki sıcaklıklarda bir tüp fırında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuçları, 1:3 oranında fosforik asitle emdirilmiş ve 500°C karbonizasyon sıcaklığında 0,24 cm³g⁻¹ mezo gözenek hacmi ve 1139 m²g⁻¹ olarak elde etmişlerdir [17].

Nabais ve arkadaşlarının 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada, bademe kabuğundan CO₂ fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon üretmiştir. Belirgin BET yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar 0,49 cm³g⁻¹ mezo gözenek hacmi ve 1138 m²g⁻¹ olarak elde etmişlerdir [18].

Liou ve Wu 2009 yılında yaptıkları çalışmada, H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanarak pirinç kabuğundan yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde etmişlerdir. H₃PO₄ ve ZnCl₂ aktivasyonlarından elde edilen yüzey alanları sırasıyla 1741 ve 2434 m²g⁻¹ olarak bulmuşlardır [19].

Gonçalves ve arkadaşlarının 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada pirolize şeker kamışı kúşpesinden aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun gözenek boyutu 1,0 ila 3,5 nm aralığında ve yüzey alanı da 1200 ila 1400 m²g⁻¹ arasındadır. Bu, ticari aktif karbona göre daha yüksektir [20].

BÖLÜM 3. AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON

3.1. Aktif Karbon Tanımı

Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir [21]. Aktif karbonun geniş yüzey alanı sayesinde, adsorpsiyon işlemlerinde, suda kirliliğe neden olan ağır metal gibi maddelerin giderilmesinde ön plana çıkmış bir adsorbandır. Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran önemli özellikler, oldukça geniş bir aralığa yayılan gözenek boyutu dağılımı, benzersiz yüzey kimyası ve yüksek yüzey alanıdır. Bilindiği üzere, aktif karbon, kimyasal veya fiziksel aktivasyon yöntemleri ile üretilebilmektedir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu sonucunda elde edilen ürünün oksitleyici bir gaz ile uygun sıcaklıkta ısıtılmasına tabi tutulması ile gerçekleşirken, kimyasal aktivasyon, tez çalışmamızda olduğu gibi, aktivasyon ve karbonizasyon süreçleri bir aktivasyon kimyasalı ($ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 , $NaOH$ gibi) varlığında gerçekleşmektedir. Yapısında yeterli miktarda karbon ihtiva eden, kolay bir şekilde elde edilebilen ve düşük maliyete sahip olan tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Fındık kabuğu, hindistan cevizi, kömür, meyve çekirdeği kabukları ve odun gibi doğal katı hammaddeler aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun tarihte bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına aittir. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, çinko ve kalay cevherlerini ayırmak için ve bunun yanında dumansız yakıt olarak ağaç kömürünü kullanmışlardır. M.Ö. 1550 yıllarına ait papirüslerinde, odun kömürünün Yunanistan'da ilk olarak tıp alanında

kullanımına ilişkin bilgilere rastlanmaktadır. Hipokrates (M.Ö. 400 civarı) odun kömürünü, su filtrelemek, istenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde kullanmıştır. Sağlık alanında, epilepsi, kolera ve şarbon gibi hastalıkların önlenmesinde tavsiye etmektedir. Antik dönem içme suyu arıtımı ile ilgili olarak yapılan araştırmalar incelendiğinde, içme suyu temininde M.Ö. 450 yıllarından 18. yüzyıla kadar devam eden süreçte Phocnician gemileri transatlantik üzerinde içme suyu muhafaza etmek için içerisinde odun kömürü bulunan tahta fiçilerin içerisinde suyu depolamışlardır. Buna rağmen, aktif karbonun bir gaz fazı adsorbent olarak kullanımına ilişkin ilk rapor, Dr D.M. Kehl'in 1793 yılında kangrenden kaynaklanan kokuları azaltmada kullandığı odun kömürü uygulamasıdır. Aktif karbon üretiminin endüstride yer alması 1794 yıllarında şeker üretim endüstrisinde renksizleştirme amacıyla kullanılmasından ileri gelmektedir. Bu durum sıvı fazda aktif karbon çalışmalarının başladığını bizlere göstermektedir [22].

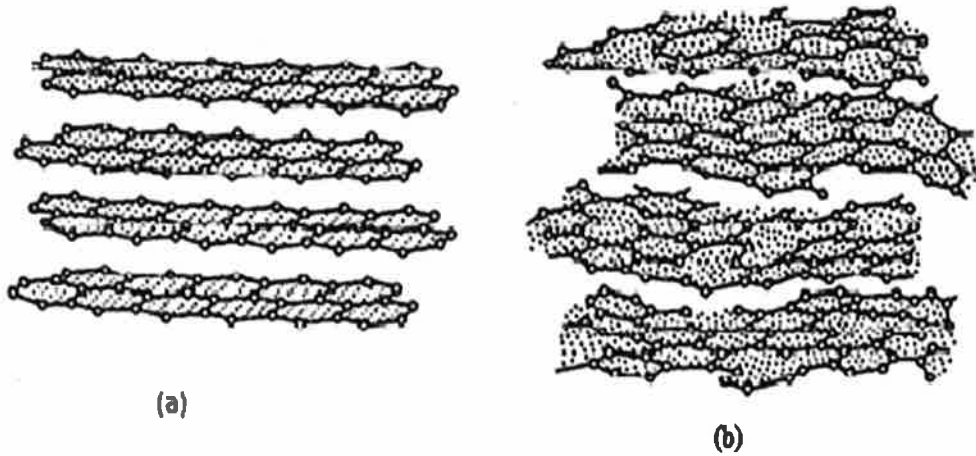
1900'lü yıllarda, aktif karbonun üretiminde ve aktif karbonun geliştirilmesinde iki önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi ise 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünün kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir [22].

1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar nedeniyle, aktif karbonun geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır. 1918 yılında koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve tanecik halinde aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesinde ve içme suyunun saflaştırılmasında geniş bir uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin kesintiye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Bu yüzden 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Aktif karbonun üretimindeki ve kullanımındaki gelişmeler neticesinde geri dönüşümü yapılabilecek ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğinin engellenmesi amacına uygun olarak ilerlemiştir[23].

3.3. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbonların temel bileşeni karbondur ve genellikle %85-95 arasında değişmektedir. Bununla birlikte hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi diğer elementleri de içermektedirler. Bu heteroatomlar ham materyalin kaynağından, farklı aktif karbon hazırlama yöntemlerinden ve karbonun aktivasyonuna bağlı olarak meydana gelmektedir [24].

Aktif karbonlar karbonizasyon prosesi boyunca oluşmaya başlayan mikrokristal yapılara sahiptirler. Fakat, aktif karbonların mikrokristal yapıları katmanlar arası uzaklık bakımından grafitinkinden farklıdır. Bu uzaklık grafitte 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm arasında değişmektedir. Ayrıca mikrokristalin katmanların konumu açısından da aktif karbon grafitten farklıdır. Aktif karbonda mikrokristalin katmanları grafitinkine göre daha az düzenlidir. Biscoe ve Warren tarafından bu yapının turbostatik yapı olarak adlandırılması önerilmiştir. Mikrokristalin yapısındaki bulunan bu düzensizlik hidrojen ve oksijen gibi heteroatomların varlığından ve kafes yapısındaki boşluk gibi kusurlardan kaynaklanmaktadır. Grafitin ve aktif karbonun üç boyutlu yapıları Şekil 3.1. (a) ve (b) 'de gösterilmiştir [25].



Şekil 3.1. (a) Grafitin ve (b) aktif karbonun üç boyutlu yapıları

3.3.1. Aktif karbonun kristal ve kimyasal yapısı

Karbon atomuna ait doğada bulunan 3 izotopunun (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) haricinde 3 tanede allotropu bulunmaktadır (kömür, elmas, grafit). Elmasta yapısında bulunan her bir karbon atomu dört komşu atoma bağlı, grafit yapısında ise üç komşu atoma bağlı durumdadır. Grafit, karbonun yarı metal modifikasyonudur. Grafit katmanlı bir yapıya sahiptir. Grafitte her bir karbon atomu üç elektronu tabaka üzerinde bağ yaparken dördüncü elektron serbest bir şekilde hareket edebilmektedir. Bundan dolayı karbon atomlarının arasında zayıf bir bağ bulunur ve bu tabakalar birbirinin üzerinden kolay bir şekilde kayabilirler. Bu durum grafitin yumuşak bir madde olmasına yol açar. Grafit, tabaka yapısındaki moleküllerden meydana gelmektedir. Altıgen şeklindeki tabakalar Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmıştır. Bu tabakalar arasındaki uzaklıkta 3,4 Å'dur. Aktif karbonun yapısı da grafitteki gibi tabakalar halindedir. Tabakalar uzaklık ise 3-3,5 Å kadardır [26-28].

Aktif karbon, grafit yapısına göre daha düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeyinde bulunan karbon bağlarına ait düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapıya ait bu dizilişi aktivasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarının bir işlevidir. Hegzagonal karbon halkaları, rastgele sıralanmış, birtakım molekül kırılmalarına uğramış, biri diğeri ile doğrudan ilişkisi olan grafit kristallerinden teşekkül etmektedir. Bu sebeple yapının tamamı oldukça düzensiz bir haldedir ve “turbo ince yapılı” olarak açıklanmaktadır. Aktif karbonların yüksek mertebeden yapısal bozuklukları nedeni ile düzlemsel tabakaların köşelerinde bulunan karbon atomlarının oldukça fazla tepkime ihtimali bulunmaktadır. Sonuçta, genel olarak kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında dizilmiş olan ve yapısında oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [29].

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-Ray analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapıdaki kristaller, 0,7-1,1 nm kalınlığında ve 2-2,25 nm genişliğinde bulunmaktadır. Bu yapı, grafitte gözlenmekte olan yapıya göre fazlasıyla küçüktür [30].

Aktif karbon yapısındaki basit grafitik kristaller, köşe ve uçlarda bulunabilecek yüzey gruplarının kimyasal yapıdaki organik kısmını oluşturmaktadırlar. Yüzey gruplarına bağlı olan hidrojen ve oksijen varlığının aktif karbon üzerine etkisi bulunmaktadır. Karbonun hava ile temas etmesi halinde, oksijen ile bir bağ yapar. Basit kristal yapı düzeninde hidrojen ve oksijenin rolü büyüktür. Aktivasyon süresi ve sıcaklığın hammadde yapısından bağımsız olarak mikro yapı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Aktivasyon ve karbonizasyon süresi boyunca yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanmaktadır [30].

Aktif karbonlar kullanılan başlangıç maddesine göre %1-20 arasında mineral madde içerebilmektedir. Aktif karbondaki mineral madde içeriğini alüminatlar, eser miktardaki bakır, çinko, demir, kalsiyum, kurşun, magnezyum, potasyum, sodyum, vanadyum ve silikatlar gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısında bulunan mineral maddeye ait içerik rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilen kalsiyum, demir ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon süresince katalizör olarak rol oynamaktadır. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu artırır. Ayrıca, toprak alkali bileşikler metalik granüllerin kanallaşması özelliği ile mezogözenek oluşumunu zenginleşmesini sağladığı bilinmektedir [31].

3.3.2. Aktif karbonun yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir [32]. BET yönteminde adsorplanan madde olarak genellikle azot ya da helyum gazları kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir metot olmasının yanında, gazın bir katı yüzeyinde tek katmanlı fiziksel adsorpsiyonunu prensip olarak almaktadır. Farklı basınçlardaki katı örnek yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilmektedir [33].

3.4. Aktif Karbon Üretilmesi

Fındık kabuğu, odun ve meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelere ilaveten, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Başlangıç malzemesinin seçimi, ucuzluğuna, saflığına ve kolay elde edilebilmesine bağlıdır. Kolay elde edilebilen, düşük maliyetli, yeterli miktarda karbon içeren her madde, aktif karbona ait hammadde olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin;

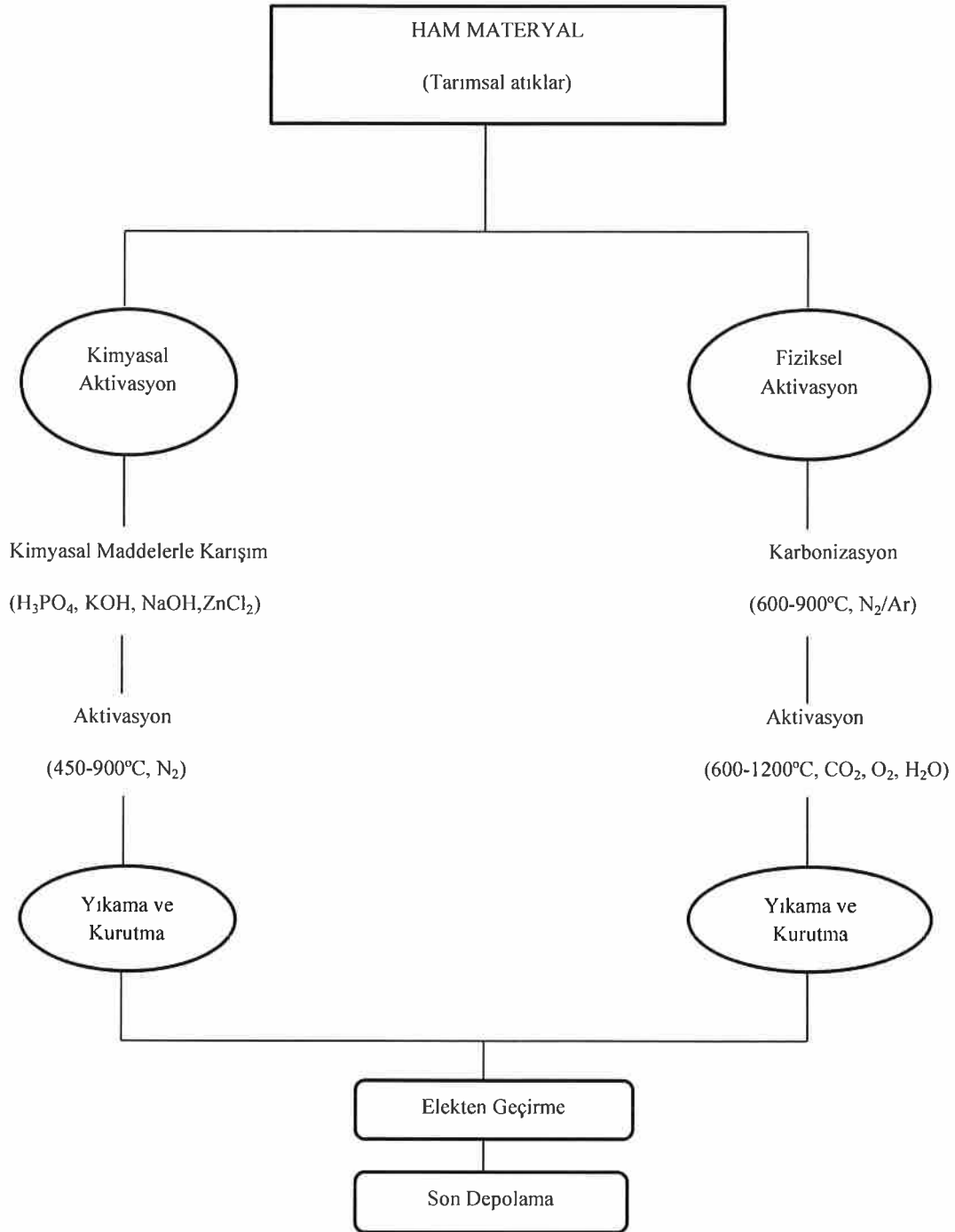
- Üretilen aktif karbon veriminin uygun olması,
- İnorganik madde miktarının az olması,
- Kolay elde edilebilir ve düşük maliyete sahip olması,
- Uzun süre depolanabilmesi ve bu süreçte bozulmaması,
- Kolay aktive edilme şartlarını sağlaması gerekmektedir.

Aktif karbon üretimi esnasında, karbon ihtiva etmeyen kısımların uzaklaştırılması esnasında karbon ihtiva eden malzemenin bir kısmı okside olmakta ve uzaklaşmaktadır. Bu işlem neticesinde yeni bağlar oluşur ve gözenek miktarı yüksek olan bir yapı elde edilmektedir. Günümüzdeki üretim metotlarında yabancı maddelerin uzaklaştırılması, bölgesel oksidasyonlar ve karbonizasyon yeterli kalmamakla birlikte, son ürün eldesi için farklı aktivasyon yöntemlerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Aktif karbon, üretim prosesi kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki şekildedir.

Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

- Yapıdaki fazla miktardaki suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon).
- Organik maddelerin elementel karbona dönüştürülmesi, karbon içermeyen partiküllerden arındırılması (karbonizasyon).
- Aktivasyon metotları ile porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarını geliştirilmesi [34].

Aktif karbon üretimi için çinko klorür (ZnCl_2), fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi çok çeşitli aktivasyon kimyasalları kullanılabilir [35]. Şekil 3.2.'de tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonun üretim prosesi görülmektedir.



Şekil 3.2. Aktif karbon üretim prosesi

3.4.1. Fiziksel aktivasyon

Ham materyal ilk olarak karbonizasyon denilen ısıl işleminden geçirilir. Karbonizasyon işlemi gözenek boyutu küçük olan karbon içeren bir ürünün oluşmasını sağlar. Sonrasında inert bir gaz ortamında ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon yoluyla gerçekleştirilir. Başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulmakta olan ara materyal, su-gaz reaksiyonu ile birlikte gaz fazına dönüştürülerek var olan gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır [36].

Fiziksel aktivasyonun kimyasal aktivasyonla karşılaştırıldığı bir çalışmada da hindistan cevizi kabuğunun fiziksel aktivasyonu için CO₂, kimyasal aktivasyonu için ise H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılmıştır. Bu çalışmada da fiziksel aktivasyonun daha az gözenek oluşturduğu tespit edilmiştir [37].

3.4.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon için ilk olarak aktivasyon kimyasalının hammaddeye emdirilmesi işlemi gerçekleştirilir. Emdirme işlemi, kullanılan hammadde veya kimyasal gibi değişkenlere bağlı olarak 24 saate kadar sürebilmektedir. Sıcaklık ve uygulama süresi dışında, hammaddeye uygulanan kimyasalın oranı da önemli bir parametredir. Malzemede kalan kimyasalı uzaklaştırmak için, asit veya baz ve distile suyla yıkama işlemi yapılır [38].

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde, ZnCl₂, NaCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH, NaOH, Al₂O₃, H₃PO₄, H₂SO₄, NH₄Cl gibi çok çeşitli aktifleştirici maddeler çeşitli şartlarda uygulanmaktadır. 1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prosestir. Çinko klorür başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenmekte ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Karışım kurutulup, tüp fırın içerisinde 600-700°C'ye kadar ısıtılmakta ve elde edilen ürün, asit ve su ile yıkayıp çinko tuzları geri alınmaktadır. Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben buhar prosesin ekonomikliği büyük oranda çinko klorürün geri

dönüşüm verimine bağlıdır. Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir. Sülfürik asitle aktivasyon, iyon değişimi özelliğine sahip ürün verirken, potasyum sülfid pek çok kaba ve ince gözenekli ürün vermektedir [31]. Sülfürik asit güçlü bir dehidratasyon maddesi olup, organik bileşiklerin degradasyonu ile elementer karbonu açığa çıkarmaktadır [39]. Tablo 3.1.'de düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Meşe Palamudu	ZnCl ₂	300-600°C / 15-60 dak	[40]
Hurma Çekirdeği	K ₂ CO ₃	600-1000°C / 120 dak	[41]
Yağ Palmiyesi Çekirdeği	H ₃ PO ₄ KOH	600°C / 120 dak/ N ₂ gazı	[42]
Pamuk Sapı	H ₃ PO ₄	500-800°C / 120 dak/ N ₂ gazı	[13]
Odun Parçacıkları	[(NH ₄) HPO ₄]	300-500°C / N ₂ gazı	[43]
Cassava Kabuğu	KOH	450-750°C / 180-60 dak/ N ₂ gazı	[44]
Atık Gazete	K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃ , Cs ₂ CO ₃	700-950°C / 60-360 dak/ N ₂ gazı 700-950°C / 60-360 dak/ N ₂ gazı 700-950°C / 60-360 dak/ N ₂ gazı	[45]
Pirinç Kabuğu ve Posası	ZnCl ₂ NaOH	400-800°C / 30-60 dak/ N ₂ gazı	[46]
Mısır	KOH	500-700°C / 30-120 dak/ N ₂ gazı	[47]
Zeytin Küspesi	HCl/HNO ₃ H ₂ SO ₄	18-21°C / 24 sa 80°C / 12 sa	[48]
Bentonit	H ₂ SO ₄	90°C / 30 dak	[49]

3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyinde ya da iki faz arasında bulunan ara yüzeydeki konsantrasyonunun artması veya moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine o yüzeyle birleşmesi şeklinde

tanımlanır. Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltildeki molekül) başka bir fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde tutunarak ayrılmasıdır. Bu şekliyle absorpsiyondan ayrılmaktadır. Biyolojik, fiziksel, ve kimyasal sistemlerde adsorpsiyon tercih edilmektedir ve özellikle endüstride su ve atık suların arıtılması işleminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorbat molekülü adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda kimyasal ve fiziksel adsorpsiyondan söz edilebilir [50].

3.5.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ile adsorban arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili olup zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yaklaşık olarak yoğunlaşma entalpisi kadardır. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır [51].

3.5.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye adsorplanırlar ve adsorbat yüzeyinde koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır [51]. Tablo 3.2.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [52].

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

3.6. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (MM), kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}C_1N_3S.3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) olan, suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen, suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyarmaddedir. MM boyarmadde olarak sinir dokusunu ve difteri bakteri hücrelerini boyamak için kullanılır. Ayrıca, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir [53].

Tablo 3.3.'de metilen mavisinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [54]

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{max}	665 nm
Molekül ağırlığı	373,9 g mol ⁻¹
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

3.7. Ultraviyole Işınları

Işık, dalga boyları şeklinde ilerleyen bir elektromanyetik radyasyondur . Işık enerji akışı olarak düşünülebilir. Bu enerjinin miktarı ise ışığın dalga boyu ve frekansına bağlıdır. Farklı dalga boyu ve frekanstaki ışıkların yer aldığı spektruma “elektromanyetik spektrum” denilmektedir. İnsan gözü bu spektrumdaki 400 nm ile 700 nm dalga boyu arasındaki ışıkları görebilmektedir. Bu kısım “görünür ışık” diye adlandırılmaktadır. UV ışınları elektromanyetik spektrumun görünür ışıktan daha kısa dalga boylu (daha yüksek enerjili) kısmını oluşturur. UV ışınlarının dalga boyu 100 ile 400 nm arasında değişmektedir. 100-200 nm arasındaki UV ışınları ise tüm maddeler tarafından absorbe edilebildiğinden ve sadece vakum altında yayılabildiğinden “vakum UV” olarak ifade edilmektedir [55,56].

BÖLÜM 4. GÜMÜŞ

4.1. Gümüş

Gümüş, atom numarası 47, elektron dağılımı Kr 4d¹⁰ 5s¹, atom ağırlığı 107,868 g/mol, erime noktası 960,8°C, kaynama noktası 1950°C, yükseltgenme basamağı +1, +2, +3 olan bir metaldir [57].

Gümüş saf havada ve suda kararlı bir yapı göstermesine karşın, yüksek oranda hidrojen, ozon, sülfür ya da sülfür içeren hava ile temas etmesi halinde hızlıca kararır. Gümüşün çok yönlü kullanım alanlarına sahip olmasından ötürü değerli bir elementtir. Gümüşün altına nazaran daha ağır olması ve dövülebilmesi, diş dolgularında da kullanım alanı bulmaktadır. Bunun yanı sıra görünür ışığı yansıtan aynalarda iyi bir kaplama sağlamaktadır [58].

Gümüş, kurşun ve civa gibi antibakteriyel metallerin aksine insan vücuduna toksik etki yapmaz. Yine bu metallerin aksine sinir sistemine zarar verme veya kansere neden olma gibi olumsuz etkileri olmamaktadır. Günlük yaşamın içerisinde yer alan gümüş para, tabak, çatal, bıçak kullanımının sağlık açısından güvenli olması, biyolojik olarak tamamen inert olması nedeniyle yutulsa dahi dokular tarafından absorblanmadan vücudu terk ederler [59].

4.2. Gümüş Nanopartiküller

Gümüşün binlerce yıl önce Çin ve Hindistan'da tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir. Başlangıçta gümüş su kaplarında tıbbi amaçlar doğrultusunda belgelenmiştir [60].

Gümüş nanopartiküller (AgNP) yaygın olarak foto duyarlı bileşenler olarak kullanılabilir. Raman spektroskopisinde ve kimyasal analizlerde yüksek elektrik iletkenliği, farklı optik özellikleri ve antibakteriyel özellikleri sayesinde kullanılabilirler. Ayrıca, görünür aralıkta karakteristik absorpsiyonun maksimumu kolayca algılanır. Antibiyotiklerin keşfedilmesinden önce gümüş bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılmıştır. Antibiyotiklerin aksine gümüş tüm bakterilere karşı antibakteriyel etki göstermiştir. AgNP nanometre ölçeğinde yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir, bu yüzden de bunların kirletici giderimi için eşsiz bir absorban olarak kullanılabilir olduğu düşünülmektedir [14,61,62].

AgNP bağlı olarak gelişen, çeşitli uygulamalarda kullanılacak, antibakteriyel özellikleri ve yüksek elektrik iletkenliği ve farklı optik özellikteki nanomalzemeleri kullanılır [63]. Nanometre ölçeğinde AgNP yüksek ölçüde reaktif türlerden dolayı yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Böylece, gümüş birçok antibakteriyel uygulama için bir konu olmuştur [63,64]. AgNP serbest Ag^+ iyonları ile ortaya çıkan DNA replikasyonu inaktivasyonu ile elde edilen DNA fosfor parçaları ya da kükürt içeren proteinlerle reaksiyona girebilen enzim fonksiyonlarını baskılamaktadır. Birçok yaklaşım, kimyasal indirgeme[15], lazer ablasyon[65], gama ışını[66], elektron ışınlama [67], İnorganik ve organik indirgeyici maddeler ile kimyasal indirgeme [68], fotokimyasal yöntem [69], mikrodalga işleme [70], su ve etilen glikol Ag oksalat termal bozunma[71], sonoelektrokimyasal yöntemi [72] çeşitli şekil ve boyutlarda AgNP elde etmek üzere geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin başlıca dezavantajlarından biri, son ürünlerde, beklenmedik toksik iyonlarının varlığıdır. Üründe toksik iyonlar çoğunlukla nitrat ve tiyosülfat olarak gümüş öncüsünün iyonları vardır. İyi bir gümüş öncüsü gümüş asetat kullanılabilir [14].

4.3. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel prosesi, yumuşak kimya olarak da isimlendirilen bir yöntemdir. Bu yöntem, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanarak, çözeltiden katı bir materyalin konvensiyonel hazırlama metotlarına nazaran daha düşük sıcaklıklarda hazırlanır. Bu yöntemde kolloidal süspansiyonun oluşumuyla inorganik matrislerin elde edilmesi ve

bununla beraber bir grup jelin oluşumu için solün jelleşmesi ve kurutma işlemi sonrasında jelin kuru jel haline dönüşmesinden ibarettir [73-76].

Sol-jel prosesi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizör bulunan ya da katalizör bulunmayan bir ortamda, tetra n-butil titanat gibi bir metal-organik başlatıcının kondenzasyonu ve hidrolizini içerir [77,78]. Sol-jel yönteminde katı materyal sentezlenmesi genel olarak yaş kimya reaksiyonlarından ibarettir. Sol-jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oksit ağda bulunan moleküler ön başlatıcıların dönüşümüne dayanmaktadır [73,79]. Jelleşme işlemi, çözelti hacminin tamamını kapsayacak bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesi sonucunda oluşur. Bu jelleşme noktasında, viskozitesi ve elastik modülü giderek artmaktadır. Daha sonra jel, kuru jelin oluşması sağlamak amacıyla buharlaştırılmasıyla veya aerogel oluşturmak amacıyla süper kritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutulabilir [74,76,78,80].

Sol-jel metodu, laboratuvar şartlarında uygulanabilen başarılı bir metot olmakla birlikte büyük ölçekli üretimlerde kullanımı günden güne artış göstermektedir [81].

Sol-jel yöntemi genel itibariyle aşağıdaki temel basamaklardan oluşur:

1. Ön başlatıcının hidroliz olması
2. Sol-jel aktif türlerinin su veya alkol kondenzasyonu
3. Jelleşme
4. Yaşlanma
5. Kurutma
6. Yüksek sıcaklıkta muamele

Sol-jel prosesi sırasındaki genel kimyasal reaksiyonlar, elverişli tasarım meydana getirilmesi ve kararlı fazın üretiminde ilk materyalden son materyale kadar süreç boyunca kontrole olanak sağladığından önemi büyüktür [82].

Sol-jel prosesi, nanoboyutta malzeme sentezinde kullanılan en kullanışlı yöntemlerden biridir. Sentez sıcaklığının düşüklüğü, kolay ekipmanlar kullanılması, ince film üretilebilirliği gibi pek çok sebepten ötürü alternatif bir sentez metodudur.

Bu proses özellikle ince film depozisyonu için oldukça kullanışlıdır. Sol-jel metodu farklı şekillerde ve geniş yüzeyli materyalleri kaplama yeteneğine sahip olmasının yanında pahalı donanım kullanmadan elde edilen çözeltilerin homojenliğini ve konsantrasyonunu kolay bir şekilde kontrol altında tutabilmektedir [83].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Hammadde ve Hazırlanması

Bu çalışmada, at keşanesi kabukları Sakarya ili ve çevresinden temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan at keşanesi dış kabukları oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar öğütölerek kabukların boyutunun 1-4 mm aralığında boyutlara getirilmiştir. Uygun boyuta getirilen kabuklar ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir.

5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işleminde H_3PO_4 kullanılmıştır. Gümüş bağlama işlemleri sırasında $AgNO_3$, Na_3Ct , dimetilaminoetanol (DMEA) kullanılmıştır. Elde edilmiş olan aktif karbon numuneleri etanol ile yıkanmıştır. İyot miktarı tayini için iyot, MM adsorpsiyonu için MM kullanılmıştır. Sodyum Tiyosülfat Pentahidrat, Potasyum İyodür ve nişasta kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasalların markası Merck'tir. MM'nin stok olarak sulu çözeltisi 1000 mg/L konsantrasyonda hazırlandı. Çalışmadaki diğer konsantrasyonlar bu stok çözeltisinden deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. MM çözeltilerinin pH değeri 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

Karbonizasyon işlemi Şekil 5.1.'de gösterilmiş olan Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların miktar ölçümleri Precisa XB 220A marka hassas terazi kullanılırken, karıştırma işlemlerinde Wisestir MSH-20A ve IKA RCT Classic marka magnetik karıştırıcılar ile gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemleri Mıdo/2/AL marka etöv ve Heraeus

Vacutherm marka vakumlu etüv yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yaş analizler ve kül tayinleri Nüve MF 100 marka fırın ile yapılmıştır. Proterm marka tüp fırın kullanılarak, deneysel çalışmalardaki aktif karbon üretimi için karbonizasyon işlemi yapılmıştır.



Şekil 5.1. Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın

Maddelerin SEM görüntüleri Jeol JSM-6060LV marka cihaz, XRD ölçümleri Rigaku marka cihaz, FTIR ölçümleri SHIMADZU IR Prestige marka cihaz, MM miktarı UV HITACHI U-2900 Spectrophoto Meter marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünlerin BET yüzey alanı ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde MICROMERITIC markalı ASAP 2020 model BET cihazı ile yaptırılmıştır. BET yüzey alanı, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile (Gemini Model 2380) N₂ adsorpsiyon verileri kullanılarak tespit edilmiştir.

At kestanesi dış kabuğu ve aktif karbonların içerdiği azot, hidrojen, oksijen ve karbon miktarlarının belirlenmesi için uygulanan elementel analiz ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde LECO markalı CHNS 628 model elementel analiz cihazı ile yaptırılmıştır. pH ölçümleri Mettler Toledo marka pH metre ile yapılmıştır.

5.3. Aktif Karbonun Hazırlanması

Deneysel çalışmalardaki aktif karbon üretimi aktivasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada at kestanesi kabuklarını aktive edebilmek için %85'lik (w/v) H₃PO₄ kullanılmıştır. Emdirme işlemleri için 1000 mL

%50'lik H_3PO_4 çözeltisi hazırlanmış ve emdirme işlemleri bu çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan at kestanesi kabukları kurutulup öğütüldükten sonra fosforik asit çözeltisiyle aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemi için içerisinde 10 g öğütülmüş at kestanesi kabuğu bulunan 250 mL'lik bir erlene (10, 20, 30 mL) gibi farklı miktarlardaki fosforik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Deneylerde kullanılan at kestanesi kabuğu ve fosforik asit çözeltisinin emdirme oranı (AKK (g)/ H_3PO_4 (mL)) 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde belirlenmiştir. AKK ve fosforik asitin iyi bir şekilde temas etmesi için manyetik karıştırıcıda 70°C sıcaklık altında 2 saat karıştırılarak emdirilmesi sağlanmıştır. Karıştırma işleminin devamında karışım mavi süzgeç kağıdıyla süzülerek fosforik asit emdirilmiş olan katı örnekler karışımdan ayrılmış ve 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Fosforik asitle aktifleştirilen örnekler farklı sıcaklıklarda (500, 600 ve 700°C) azot gazı ortamında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan örnekler tüp fırın içerisine yerleştirilmiş ve sıcaklığı (500, 600 ve 700°C) 1 saat süre ile azot gazı akımında (150 mL/dk) karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı maksimum değere ulaştıktan sonra örnek bir saat daha bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda sistem oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Etüvde kurutulan örnekler karakterizasyon aşamalarında kullanılmak üzere kapalı şişelerde saklanmıştır.

5.4. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Üretilen aktif karbon BET yüzey alanı, mikrogözenek ve mezogözenek büyüklüğü dağılımını belirlemek üzere 77 K sıcaklıkta N_2 adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Aktif karbon örnekleri 300°C sıcaklıkta 3 saat süre ile vakum altında tutularak analize hazır hale getirilmiştir. BET yüzey alanı, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile (Gemini Model 2380) N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak tespit edilmiştir. N_2 moleküllerinin tek tabaka örtüsü (0-0,3) basınç aralığında tamamlandığı varsayılır. Örneklerin yüzey alanları BET modeline göre, yüzey alanı hesaplanmıştır (Denklem 5.1). Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Bu noktada tüm gözeneklerin dolu olduğu kabul

edilmektedir. Toplam gözenek hacminden mezo gözenek hacimleri çıkartılarak mikro gözenek hacimleri hesaplanmıştır [10,84].

$$A = n_m a_m L \quad (5.1)$$

n_m : Mol Olarak Tek Tabaka Kapasitesi

L : Avogadro sabiti

a_m : Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)

Bu değer N_2 için $0,162 \text{ nm}^2$ 'dir [84].

5.5. İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı en temel değişkenlerden biridir ve aktif karbonun performansını ayırt etmede kullanılır. Mikro gözenek içeriğinin ve aktiflik seviyesinin (yüksek değer yüksek aktivasyon derecesini gösterir) bir belirtisidir [85]. İyot sayısı tayini, özellikle aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemede kullanılan önemli testlerdendir. Aktif karbonların küçük molekülleri adsorplama yeteneği ve bunun yanında gözenekliliğin bir göstergesi olması bize yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir [86].

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde iyot sayısı tayini ASTM D 4607-86 standartına göre yapılmıştır. Adsorbe edilen iyot miktarını tespit etmek için 0,05 g aktif karbon 10 mL 0,1 N iyot çözeltisi 30 sn karıştırılmış ve sonrasında mavi süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Elde edilen süzöntüden 25 mL alınarak erlene konulmuştur. Daha sonra 0,1 N $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ile açık sarı renk elde edilene kadar titre edilmiştir. 2 mL nişasta çözeltisi renksiz çözelti elde edilinceye kadar damla damla eklenmiştir. İyotun sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 5.2) [87].

$$I = F * \frac{[(12,69) \times (10)] - \left[\frac{5 \times (12,69) \times (10)}{V} \right]}{w} \quad (5.2)$$

I : Adsorplanan iyot sayısı (mg/g)

F: İyot sayısı için düzeltme faktörü

S: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V: Kullanılan süzöntü miktarı (mL)

w: Kullanılan aktif karbon miktarı (g)'dir.

5.6. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

MM adsorpsiyonu mezo gözenek yapı ölçüsüdür. Bu ölçülen değer genel olarak 15 Å'un üzerindeki gözeneklerin yüzey alanının belirlenme amacıyla kullanılır. Adsorplanan MM moleküllerinin mg cinsinden değerini vermekte olup aktif karbona ait büyük moleküler yapıları adsorplama kapasitesini göstermektedir. Belirlenen koşullarda üretilen yüksek yüzey alanına sahip (982 m²/g) gözenekli katıya, MM'nin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların sulu çözeltiden MM adsorplama özellikleri için 1000 ppm MM stok çözeltisi hazırlanmıştır.

MM adsorpsiyonu gerçekleştirilirken 0,1 g aktif karbon 1000 mg/L konsantrasyonunda 100 mL MM çözeltisi ile 24 saat karıştırılmıştır. MM adsorpsiyonu UV spektrometrisinde 664 nm de yapılan ölçümler kaydedilmiştir. Sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu miktarı aşağıda bulunan eşitlik kullanılarak hesaplaması yapılmıştır (Denklemler 5.3) [88].

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{w} V \quad (5.3)$$

q_e: Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

C_o: Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

w: Aktif karbon miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)'dir.

5.7. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini için, örnekten saat camına bir miktar alınarak 150°C' ye ayarlanmış olan etüvde 3 saat bekletilmiştir ve etüvden çıkarılıp soğutularak tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar işlem tekrar edilmiştir. Aktif karbonun nem yüzdesi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Denklem 5.4) [89].

$$Nem(\%) = \left[\left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right) \times 100 \right] \quad (5.4)$$

g1 : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

g2 : Örneğin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

5.8. Kül Miktarı Tayini

Boş bir porselen kroze kapağı ile birlikte 650°C'de bulunan fırına konulmuştur. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatör yardımı ile soğutularak, iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olacak şekilde işlem tekrarlanarak kroze sabit tartıma getirilmiştir.

Krozelerin içerisine yaklaşık 1 g hammadde konularak üstü kroze kapağı ile kapatılmış ve tartılmıştır. Sonrasında örnek 150°C'de bulunan etüvde 1 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan kroze kapağı kapalı bir şekilde desikatörde tartılarak, iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana dek devam edilmiştir. Kroze, kapak ve hammaddenin beraber tartımından kroze ve kapağın tartımı çıkartılarak etüvdeki kuru örneğin ağırlığı hesaplanmıştır.

Krozenin içerisinde bulunan hammadde, krozenin kapağı açık bir şekilde karbon okside oluncaya kadar 650°C'ye ayarlanmış olan fırında yakılmıştır. Yakma işleminin sonrasında krozenin kapağı kapalı olacak şekilde desikatör yardımı ile soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işleme 30 dk ara ile iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana dek devam edilmiştir. Kuru kül miktarının ağırlık yüzdesi aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanmıştır (Denklem 5.5) [90].

$$\% \text{ Kül} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

Denkleme göre ; k_1 , fırındaki kuru örneğin ağırlığı (g) ve k_2 , kül ağırlığıdır (g).

5.9. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş olan kroze içerisine havada kurutulmuş olan örnekten 1 g tartılarak 950°C’de bulunan fırına konulmuştur. Kroze 7 dakika boyunca fırında bekletilmiş sonrasında fırından çıkartılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnek uçucu madde miktarı aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanmıştır (Denklem 5.6) [91].

$$\% \text{ Uçucu Madde Miktarı} = \left[\left(\frac{u_1 - u_2}{u_1} \right) \times 100 \right] - M \quad (5.6)$$

u_1 : örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

u_2 : örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M : örneğin nem yüzdesi

5.10. AK/Ag Karışımlarının Hazırlanması

Aktif karbon pH’sı 9 olacak şekilde ayarlanarak 120°C’de 12 saat boyunca geri soğutucu yardımı ile yıkanmıştır. AK/Ag karışımlarını çözmek için 50 mL %10’luk HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır [92]. 1g aktif karbon için 10 mL HNO₃ çözeltisi hazırlanarak, geri soğutucu yardımı ile 10 saat boyunca muamele edilmiştir. Sonrasında deiyonize su ile yıkanıp ve 12 saat boyunca 60°C’de kurutulmuştur. Kuruyan aktif karbondan 1 g tartılır. Tartılan aktif karbonun üzerine 50 mL su ve Tablo 5.1.’de her bir örnek için verilmiş değerlere göre AgNO₃ ilave edilerek 1 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılır. Karıştırıldıktan sonra vakumda süzülür. Süzülen katılar başka bir behere alınarak Tablo 5.1.’de verilen oranlarda Na₃Ct katılır. Bu karışıma yine Tablo 5.1.’de verilen oranlarda DMEA ilave edilerek, 3 saat boyunca 90-95°C’de karıştırılarak süzülür ve etüve konulur.

Tablo 5.1. AK/Ag karışım oranları

Numune kodu	AgNO ₃ (%w)	Na ₃ Ct(%w)	DMEA(%w)
AK/Ag-1	0,5	0,75	0,03
AK/Ag-2	1	1,5	0,06
AK/Ag-3	2	3	0,12
AK/Ag-4	4	4,5	0,18

5.11. AK/Ag Karışımlarında AgNO₃ Miktarı Tayini

AK/Ag kaplı örnekler hava ortamında 550°C sıcaklıkta 16 saat boyunca döner fırında yakılır. Daha sonrasında örnekler 50 mL'lik %10'luk HNO₃ ile çözülür. Çözöldükten sonra mavi süzgeç kağıdından süzölerek yıkanır. Daha sonra analizinin yapılması için kapalı kap içerisinde saklanır.

5.12. Elementel Analiz

Elementel analize göre, hammadde ve aktif karbonun içermiş olduğu azot, hidrojen ve karbon miktarları belirlenmiştir. Elementel analizler LECO markalı CHNS 628 model bir elementel analiz cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

5.13. Yüzey Alanı ve Gözenek Hacminin Ölçölmesi

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile yüzey alanı ölçömleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu, gözenek boyut dağılımı düşük basınçlar ve yüksek çözönlölükte tespit edebilmektedir. Bu cihaz Branauer Emmet ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanı hesaplayabilmektedir. Hammaddenin, aktif karbon ve AK/Ag karışımının yüzey alanı ve gözenek hacmi ölçömlü MICROMERITICS markalı ASAP 2020 model bir yüzey alanı ölçer ile gerçekleştirilmiştir.

5.14. Desorpsiyon Çalışmaları

Elde etmiş olduğumuz aktif karbonların yüzeyinde tutunmuş olan MM'ni geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasına dair bilgi edinmek için, deiyonize su ile farklı asidik veya bazik 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH gibi desorbentlerle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu işlem gerçekleştirilirken her bir adsorplayıcının 0.1 g'ı 100 mg/L olan derişimindeki MM çözeltilerinde, 150 rpm çalkalama hızında, 293 K sıcaklığında 2 saat boyunca çalkalandı. Daha sonra adsorplayıcılar MM çözeltilisinden ayrılarak, saf su ile yıkanıp adsorplanmamış olan MM'nden ayrıldıktan sonra 293 K sıcaklığında bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Kurutulan MM adsorplayıcılardan 0,1 g alındı. Alınan adsorplayıcılar kullanılan desorbentlerin 0.1 M'lık 100 mL çözeltilerinde 293 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca çalkalandı. Daha sonra örnekler mavi süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntülerin UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümleri neticesinde adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

6.1. BET Yüzey Alanı Sonuçları

At keşanesi kabuklarının farklı aktivasyon sıcaklığı ve farklı emdirme oranlarında (AKK/H₃PO₄) karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların sonuçları Tablo 6.1.'de verilmiştir. Emdirme oranı arttıkça ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığı 500°C'den 700°C'ye, emdirme oranı (AKK/H₃PO₄) 1:1'den 1:3 oranına çıkarken verim %35,12'den 25,54'e kadar düşmektedir. Aktif karbon numunelerine ait karbonizasyon süresi ve H₃PO₄'nın konsantrasyonu sabit tutularak sıcaklık değişimlerine bağlı olarak H₃PO₄ konsantrasyonunun karbonizasyon verimi üzerinde fazla etkili olmadığı karbonizasyon sıcaklığının daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Karbonizasyon veriminin sıcaklık artışına bağlı olarak düştüğü görülmüştür [86]. Benzer sonuçlar literatürde de görülmektedir [16,93,94].

Tablo 6.1. Hazırlanan aktif karbonların gözenek yapısı

Örnek						Mikro		
Emdirme Oranı	Sıcaklık	Numune	Verim	BET alanı	Langmuir	gözenek	Mikro	İyot sayısı
(AKK/H3PO4)	(°C)	kodu	(%)	(m²g⁻¹)	alanı	hacmi	gözenek alanı	(mg I₂/g)
					(m²g⁻¹)	(cm³g⁻¹)	(m²g⁻¹)	
1/1	500°C	AK1	35,12	540,83	780,37	0,28	300,05	1082
1/2	500°C	AK2	34,23	686,17	974,28	0,29	242,14	1189
1/3	500°C	AK3	32,03	700,67	1002,93	0,34	330,82	1200
1/1	600°C	AK4	33,07	796,58	1124,81	0,30	588,75	1049
1/2	600°C	AK5	31,45	853,27	1067,38	0,20	579,67	1184
1/3	600°C	AK6	30,21	982,00	1312,73	0,24	683,94	1200
1/1	700°C	AK7	29,09	808,09	1201,52	0,27	533,05	1167
1/2	700°C	AK8	26,67	866,83	1088,51	0,20	576,89	1198
1/3	700°C	AK9	25,54	955,48	1118,51	0,24	657,38	1117

Aktivasyon sıcaklığı yalnızca BET yüzey alanına değil aynı zamanda mikrogözenek/mezogözenek yüzey alanını ve hacmide etkiler. Yüzey alanı ve gözenek hacmi belirlenecek aktif karbonlar farklı sıcaklık (500-700°C) ve farklı AKK/H₃PO₄ emdirme (1:1-1:3) oranlarında hazırlanmıştır. Aktivasyon sıcaklığının yüzey alanı ve hacim etkisi Tablo 6.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 6.1. incelendiğinde elde edilen aktif karbonların aynı sıcaklıkta emdirme oranı (AKK/H₃PO₄) arttıkça BET yüzey alanı artmaktadır. 500°C'den 600°C'ye sıcaklık arttıkça BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı ve mikrogözenek yüzey alanı artmıştır. Sıcaklık 600°C'den 700°C'ye çıktığında mikrogözenek yüzey alanı azalmıştır. 1:1 ve 1:2 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) sıcaklık 600°C'den 700°C'ye çıktığında BET yüzey alanı ve Langmuir yüzey alanı artarken, 1:3 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) BET yüzey alanı ve Langmuir yüzey alanı azalmıştır. 1:1 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) 500°C ve 600°C için Langmuir yüzey alanı 780 m²g⁻¹'in üzerinde ve 700°C için 1088 m²g⁻¹'in üzerindedir. 1:2 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) 500°C ve 600°C için Langmuir yüzey alanı 1067 m²g⁻¹'in altında ve 700°C için 1088 m²g⁻¹'in üzerindedir. BET yüzey alanı değerlerine paralel olarak, sıcaklığın 700°C'ye yükseldiğinde Langmuir yüzey alanı değerlerinde önemli bir artışa neden olur. Literatürde benzer sonuçlar dikkat çekmektedir [17,18].

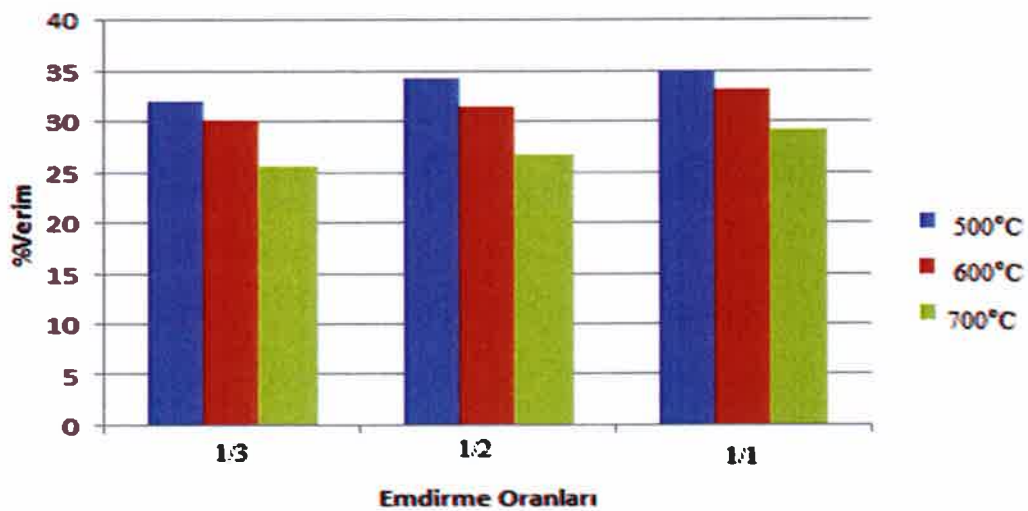
Tablo 6.1'de elde edilen aktif karbon örnekleri incelendiğinde 500°C ve 600°C'de emdirme oranı (AKK/H₃PO₄) arttıkça iyot sayısı değerleri de artış göstermiştir. Örneklerin yüzey alanlarına bakıldığında iyot sayılarının literatürde verilen iyot sayılarının (800-1200 mg/g) aralığında olduğu görülmüştür [85]. Sentezlenen bu aktif karbonların gümüş metalini adsorplayabilme yeteneğinin yüksek olduğu görülmektedir.

1:3 emdirme oranındaki (AKK/H₃PO₄) aktif karbonların 500°C ve 600°C için mikrogözenek yüzey alanı 683,94 m²g⁻¹'in altında ve 700°C için 657,38 m²g⁻¹'in üzerindedir. 1:1 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) 500°C ve 600°C için mikrogözenek yüzey alanı 683,94 m²g⁻¹'in altında ve 700°C için 657,38 m²g⁻¹'in üzerindedir. Bu sonuçlara göre sıcaklık 600°C'de BET ve Langmuir yüzey alanı

sonuçlarına paralel olarak mikrogözenek yüzey alanında önemli bir artış ile sonuçlanmıştır. En yüksek yüzey alanı, 600°C sıcaklık ve 1:3 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) aktifleşme yapılan aktif karbonda görülmüştür. Bu çalışmada at kestanesi kabuğundan H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar için optimum sıcaklık 600°C ve optimum emdirme oranı 24 saat 1:3 oranı (AKK/H₃PO₄) olarak belirlenmiştir. Gümüş eklenmesi ve diğer çalışmalar bu örnek (AK6) üzerinden yapılmıştır.

Aktif karbon örneklerinin yüzey alanı teşekkül eden mikrogözeneklerin sayısı ile doğru orantılıdır. Ayrıca aktifleştirmede kullanılan fosforik asidin karbonize edilecek materyaldeki selüloz ve lignin yapısındaki bağların kırılmasını hızlandığı ve çapraz bağlı yeni ürünlerin oluşumuna katkı sağladığı ifade edilmektedir [82]. Bu gerekçelerle, çalışmanın bu aşamasında emdirme oranının üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fosforik asit miktarı değiştirilerek deneyler yapılmıştır.

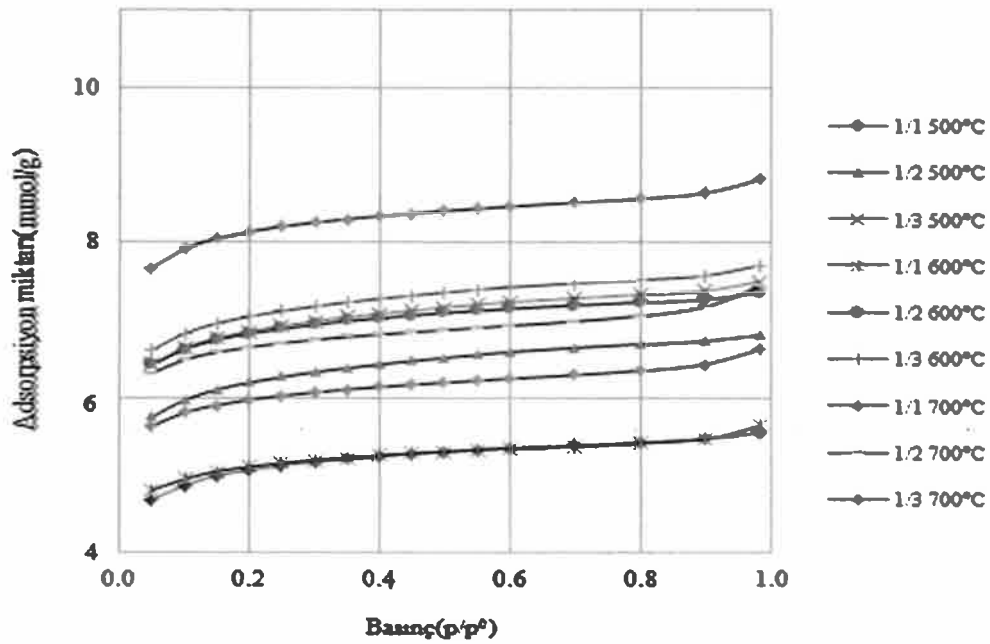
At kestanesi kabuklarının farklı aktivasyon sıcaklığı ve farklı emdirme oranlarında (AKK/H₃PO₄) karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların verimleri Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. Şekil 6.1. incelendiğinde aktivasyon sıcaklığı 500°C'den 700°C'ye çıkarken aktif karbonların veriminin sürekli azaldığı görülmüştür.



Şekil 6.1. 500, 600, 700°C sıcaklıklarında farklı emdirme oranlarında hazırlanan aktif karbonların verimi

Üretilen aktif karbonlar N_2 adsorpsiyonuna göre Tip 1 izoterm özelliklerini gösterir. IUPAC sınıflandırmasına göre, bu tip nispeten küçük bir dış yüzey alanı ile mikro gözenekli katıları temsil eder. Aktif karbon ve sentetik zeolitler bu kategorideki üyeleridir. Tüm örnekler aynı karakteristik eğriye sahiptir ve bu sebepten emici maddenin karakterini değiştirmeden sıcaklık ve asit oranı artışı ile N_2 artışına sebebiyet vermiş olacağı söylenmiştir.

Hazırlanmış olan aktif karbon örneklerinin basınç artışı ile adsorpsiyon miktarlarının değişimi Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. Şekil 6.2.'de görüldüğü üzere, daha yüksek bağıl basınçlardaki artış, hem mezogözenek hem de mikrogözenek varlığına işaret etmektedir. Bu mezogözenekler içinde yer alan kılcal yoğunlaşma olarak yorumlanabilir ve $600^\circ C$ 'de piroliz numuneler üzerinde önemlidir. BET teorisinin temelini oluşturan, yüksek bir gözenek hacmine sahip olan gözenekli yapılarında çok katmanlı adsorpsiyon, daha yüksek bağıl basınçlarda alımının artışı sağlar. Düşük bağıl basınçlarda adsorbentin tek tabakalı kapasitesine ulaştığını gösterir [95].



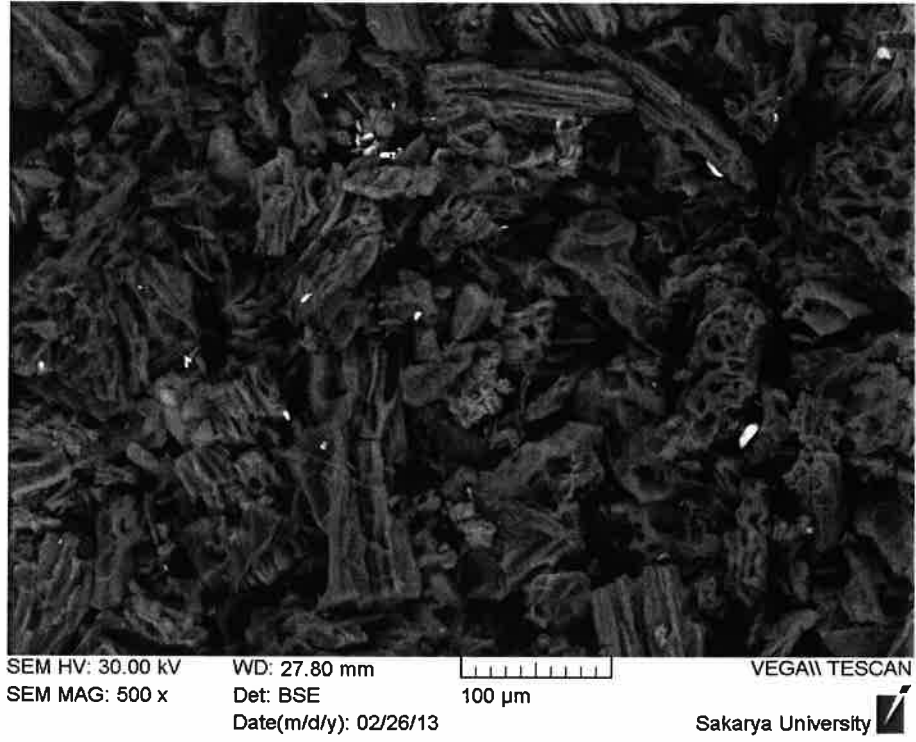
Şekil 6.2. Örneklerin adsorpsiyon özelliği

beklenen bir sonuçtur. C/H oranının artması ile aktif karbon yapısında grafitleşme meydana geldiği tespit edilmiştir.

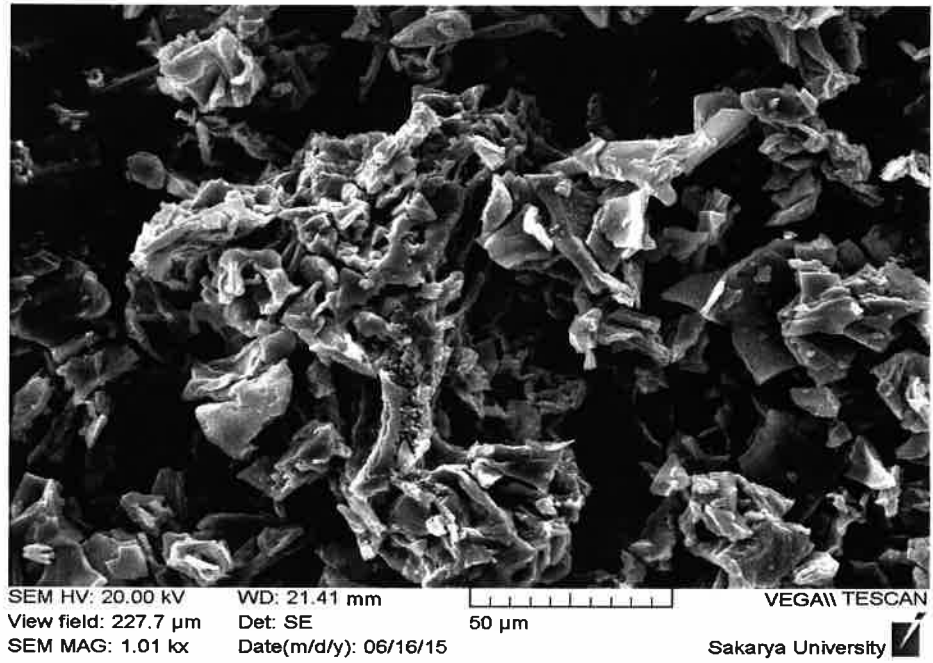
6.3. Üretilen Aktif Karbonların SEM İncelemesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği aktif karbon ve biyokömürlerin yüzey fiziksel morfolojisini araştırmak için kullanıldı. Şekil 6.3.'de at kestanesi kabuğuna ait 1000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. At kestanesi kabuğunun 1:3 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıkta 2 saat süresince H₃PO₄ ile aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonlara ait 1000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.4., Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.'da verilmiştir.

Şekil 6.3.'e göre aktif karbonlar ve at kestanesi kabuğu arasında ham yüzey topografyasında önemli bir farklılık gözlenmiştir. Ham at kestanesi kabuğu yüzeyinde gözenek olması mümkün değildir oysa Şekil 6.4., Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.'da gösterilen aktif karbonların yüzeyinde birçok büyük gözenek vardır. Emdirme oranlarına bağlı olarak aktif karbonlar dış yüzeyleri farklı boyutlarda ve farklı şekilleri olan gözeneklere sahiptir. Farklı tarımsal kalıntılardan elde edilen aktif karbon gözenek parametreleri, lignin ve selüloz içeriklerinin öncüllerinin aktif karbonun gözenekli yapısını etkileyebileceğini düşündürmektedir. Fazla seviyede selüloz içeren ham malzemeler mikrogözenekli bir yapı sağlarken çok fazla lignin içeren malzemeler makrogözenekli yapıyı aktif karbonu geliştirirler [95].



Şekil 6.3. At kestanesi kabuğunun SEM görüntüsü (100 μm)



Şekil 6.4. AK3 SEM görüntüsü (50 μm)

6.2. Aktif Karbonun Elementel ve Kimyasal Analiz Sonuçları

Tablo 6.2.'de at keşanesi kabuğu ve 1:3 emdirme oranı (AKK/H₃PO₄) ve karbonizasyon sıcaklığı 600°C olan örnek (AK6) için elemental ve kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Bu çalışmada, düşük kül ve yüksek uçucu madde içeriği bulunan at keşanesi kabuğu kullanıldı. Nem, uçucu madde ve kül azalmış, sabit karbon miktarı artmıştır. Bu sonuçlara göre at keşanesi kabuğu aktif karbon üretimi için uygun olduğu düşünölmektedir.

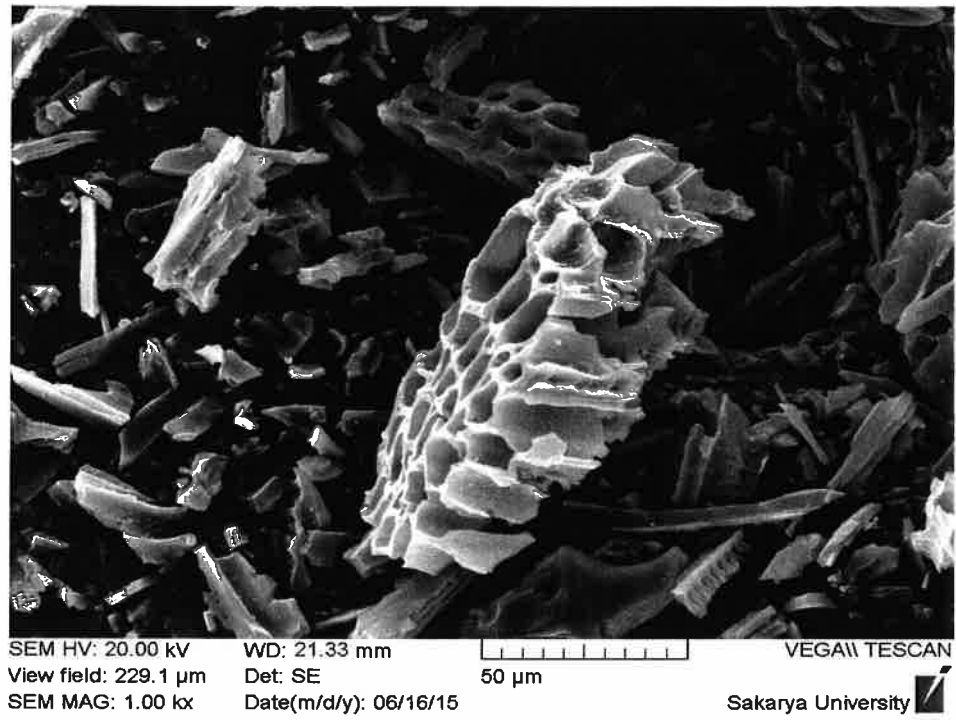
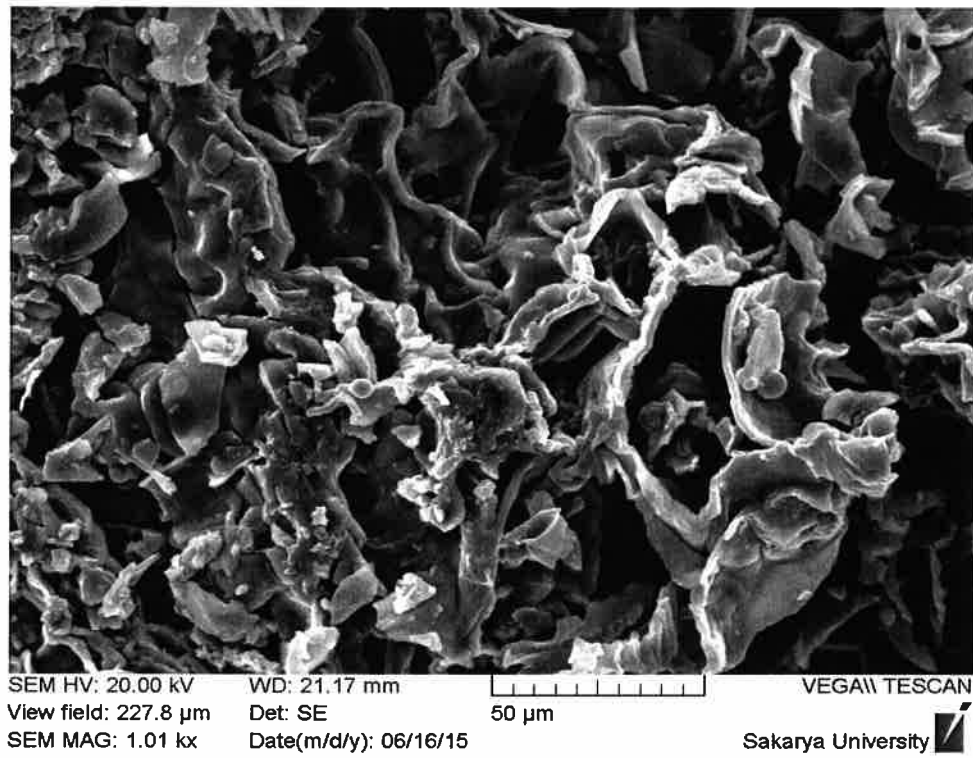
Tablo 6.2. Aktif karbon ve at keşanesi kabuğunun elemental ve kimyasal analizi

Özellik	At keşanesi kabuğu	Aktif karbon (AK6)	ASTM test standartı
Kimyasal analiz (w.%)			
Nem	4,62	2,70	D 2867
Uçucu madde	67,40	17,34	D 5832
Sabit karbon ^a	23,62	77,25	
Kül	4,36	2,71	D 2866
Elementel Analiz (w.%)			
Karbon	48,52	70,07	
Hidrojen	5,62	3,21	
Oksijen ^b	45,52	25,79	
Nitrojen	0,34	0,93	
Sülfür	-	-	

^{a,b} Aradaki farktan

Optimum karbonizasyon sıcaklığı (600°C) ve 1:3 emdirme oranı (AKK/H₃PO₄) aktif karbonların verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır.

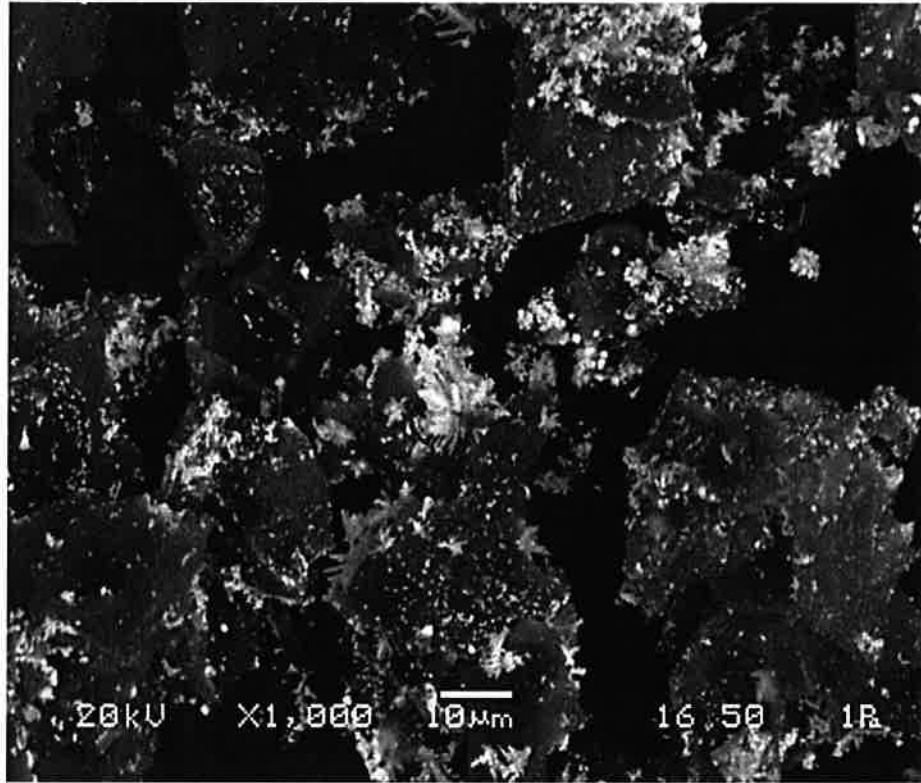
At keşanesi kabuğunun düşük kül içerikli (4,36), karbon ve oksijen yönünden zengin olduğu görölmektedir. Oksijence zengin olması ham materyalin fonksiyonel gruplar bakımından zengin olduğunu gösterir. Aktif karbonun kimyasal aktivasyon sonucunda ham materyale göre karbon içeriğinin artarken, hidrojen ve oksijen değerinin azaldığı görölmüştür. Bu durum, kimyasal aktivasyon neticesinde olması

Şekil 6.5. AK6 SEM görüntüsü (50 μ m)Şekil 6.6. AK9 SEM görüntüsü (50 μ m)

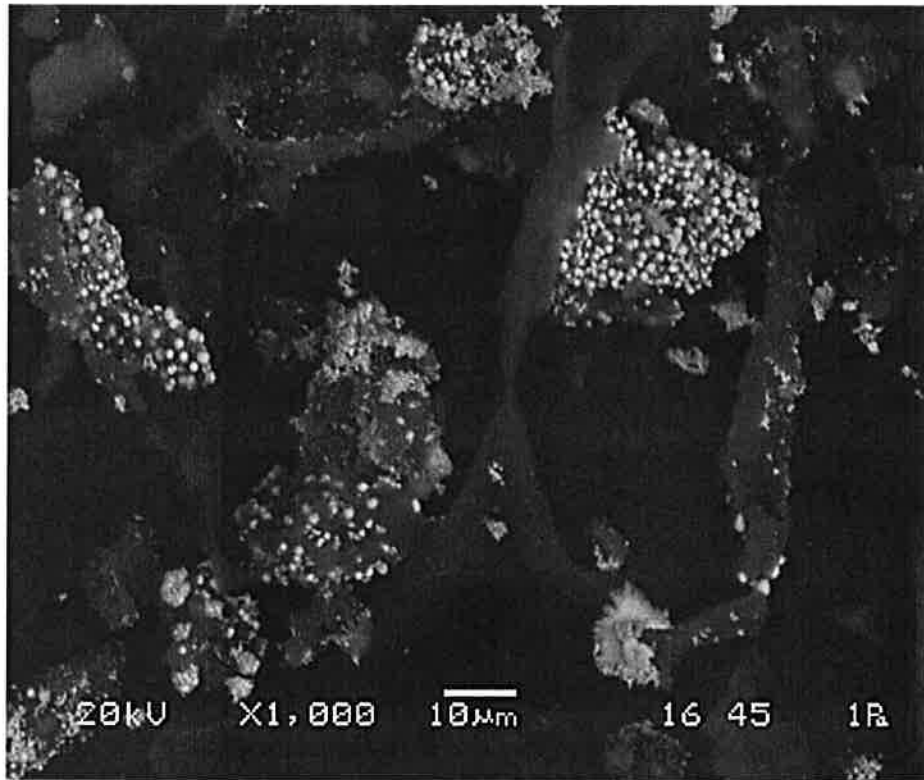
At keşanesi kabuğundan 1:3 emdirme oranı 600°C sıcaklıkta 2 boyunca H_3PO_4 ile aktivasyonu sonucu elde edilen AK6 aktif karbonuna çeşitli miktarlarda gümüş ilave edilmesi sonucunda elde edilmiş olan AK/Ag-1, AK/Ag-2, AK/Ag-3 ve AK/Ag-4'e ait olan 1000 defa büyütölmüş SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.7., Şekil 6.8., Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da verilmiştir.

Tablo 5.1.'de verilmiş olan AK/Ag karışım miktarlarına göre hazırlanmış olan AK/Ag-1, AK/Ag-2, AK/Ag-3 ve AK/Ag-4 örneklerinin Şekil 6.7., Şekil 6.8., Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde gümüş miktarı artırıldıkça yüzeyde kaplanan alanın arttığı gözlenmiştir. 4 saat emdirme süresinde BET yüzey alanının yeterli olması ve adsorpsiyon işlemi neticesinde gümüş kaplamanın yapıldığı görölmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde gümüş parçalarının AK6 yüzeyine dağılışı açıkça görölmektedir. Gümüş miktarı artırıldıkça, aktif karbonların gözenekli yapıda olması ve yüksek yüzey alanından dolayı yüzeye tutunan gümüş miktarda artış göstermiştir.

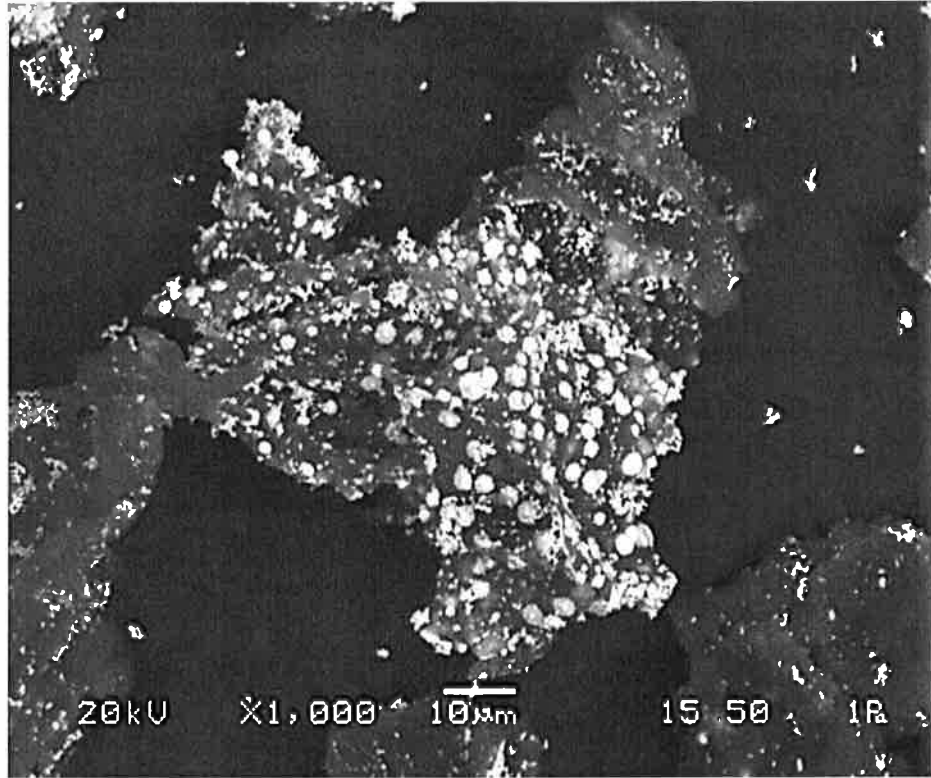
4 saat emdirme süresinde BET yüzey alanının yeterli olması ve adsorpsiyon işlemi neticesinde gümüş kaplamanın yapıldığı görölmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde gümüş parçalarının at keşanesi kabuğundan 1:3 emdirme oranı (AKK/ H_3PO_4) ve 600°C sıcaklıkta elde edilen aktif karbon yüzeyine dağılışı açıkça görölmektedir. Gümüş miktarı artırıldıkça, aktif karbonların gözenekli yapıda olması ve yüksek yüzey alanından dolayı yüzeye tutunan gümüş miktarda artış göstermiştir.



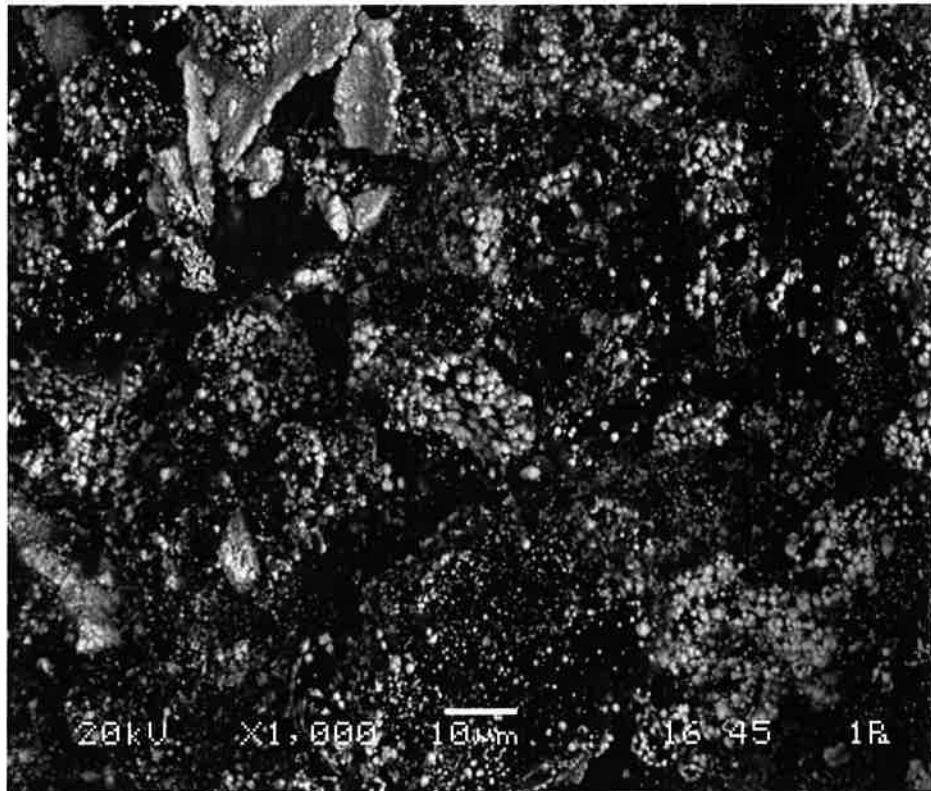
Şekil 6.7. AK/Ag-1 SEM görüntüsü (10 μm)



Şekil 6.8. AK/Ag-2 SEM görüntüsü (10 μm)



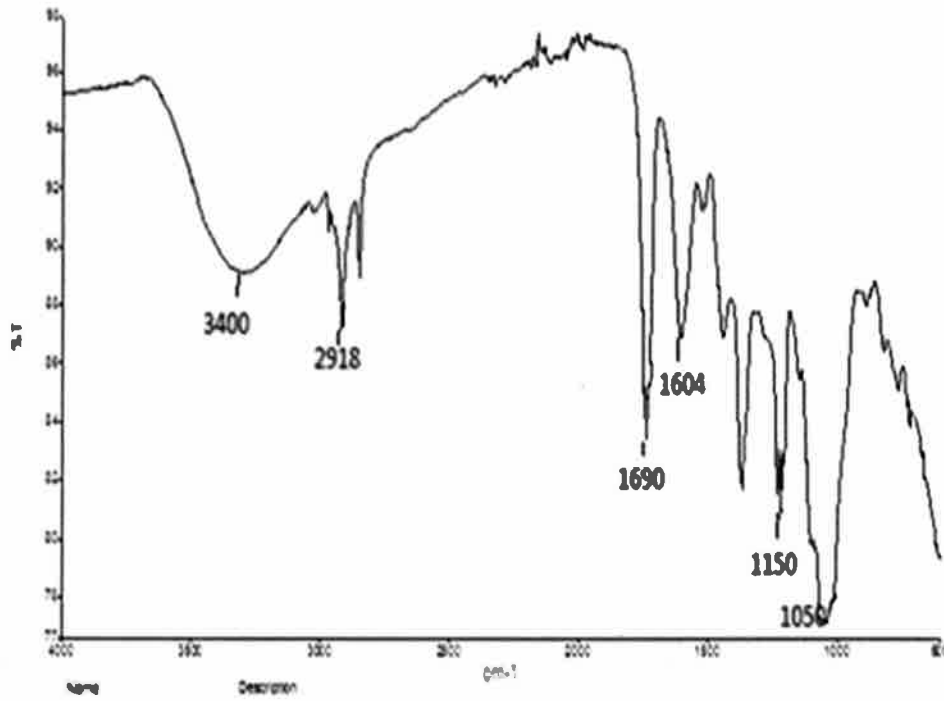
Şekil 6.9. AK/Ag-3 SEM görüntüsü (10 µm)



Şekil 6.10. AK/Ag-4 SEM görüntüsü (10 µm)

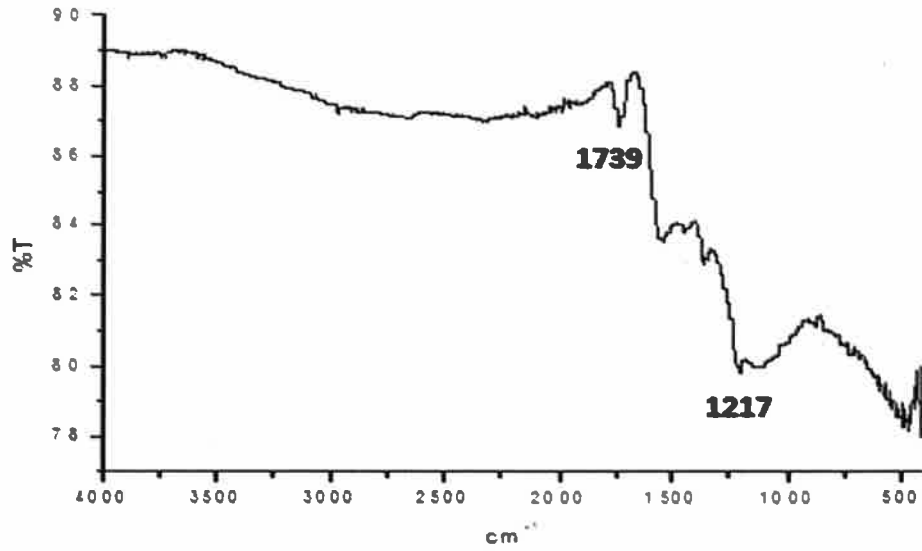
6.4. Aktif Karbonların Fonksiyonel Grup Analizi

Fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR spektrumu at kestanesini karakterize etmek için kullanılmıştır. Şekil 6.11.'de yabani at kestanesi kabuğunda 3400, 2918, 1690, 1604, 1433, 1150 ve 1050 cm^{-1} pikleri gözlemlendi. 3400 cm^{-1} 'deki geniş ve güçlü bant O–H ve N–H gerilme titreşimini göstermektedir. 2918 cm^{-1} 'deki pik C–H titreşimini gösterir. 1690 cm^{-1} 'de bulunan pik C=O titreşim gerilimini göstermektedir. 1604 cm^{-1} 'deki pik aromatik halkadaki C–C gerilmesine işaret etmektedir. 1050 cm^{-1} 'deki pik alkol gruplarına işaret etmektedir. 1604 cm^{-1} 'deki pik karboksillik grubu göstermektedir. 1150 cm^{-1} 'deki pik C–O gerilimine işaret ediyor olabilir.

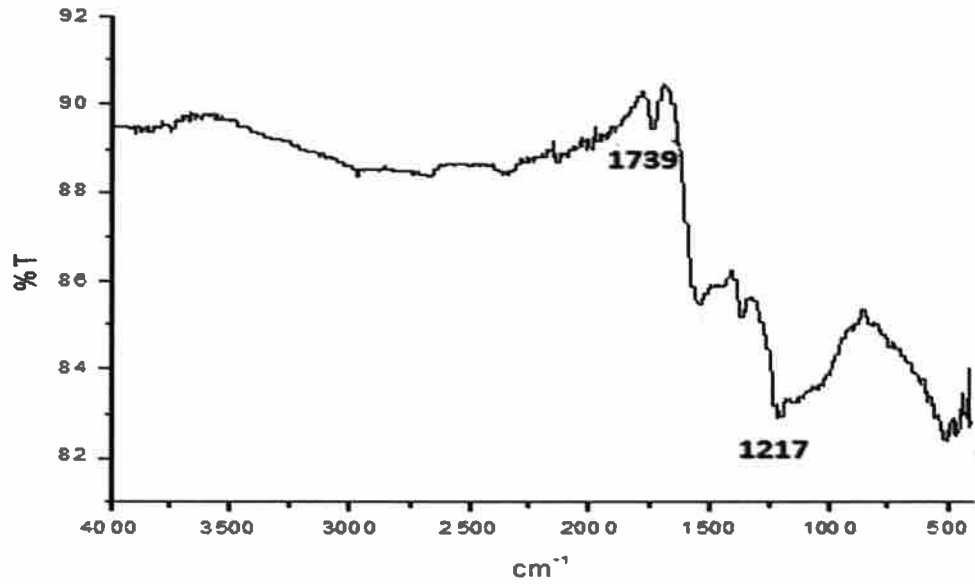


Şekil 6.11. At kestanesi kabuğu FTIR spektrumu

Şekil 6.12. ve Şekil 6.13.'de AK FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde 1739 cm^{-1} civarında bulunan pik C=O titreşim gerilimini göstermektedir. 1217 cm^{-1} civarında bulunan pik C–O bağı gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

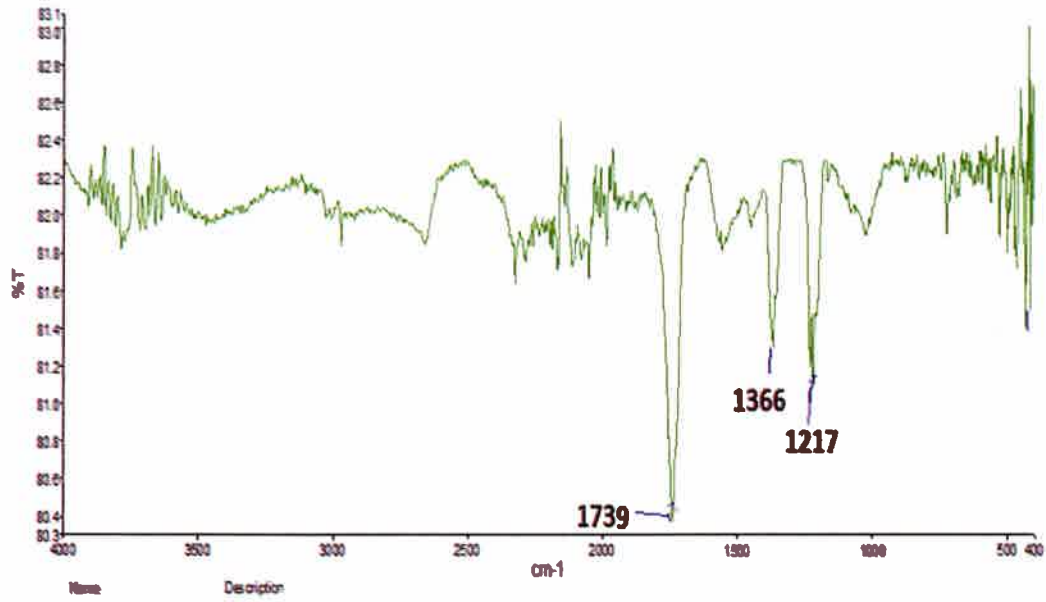


Şekil 6.12. AK6 FTIR spektrumu



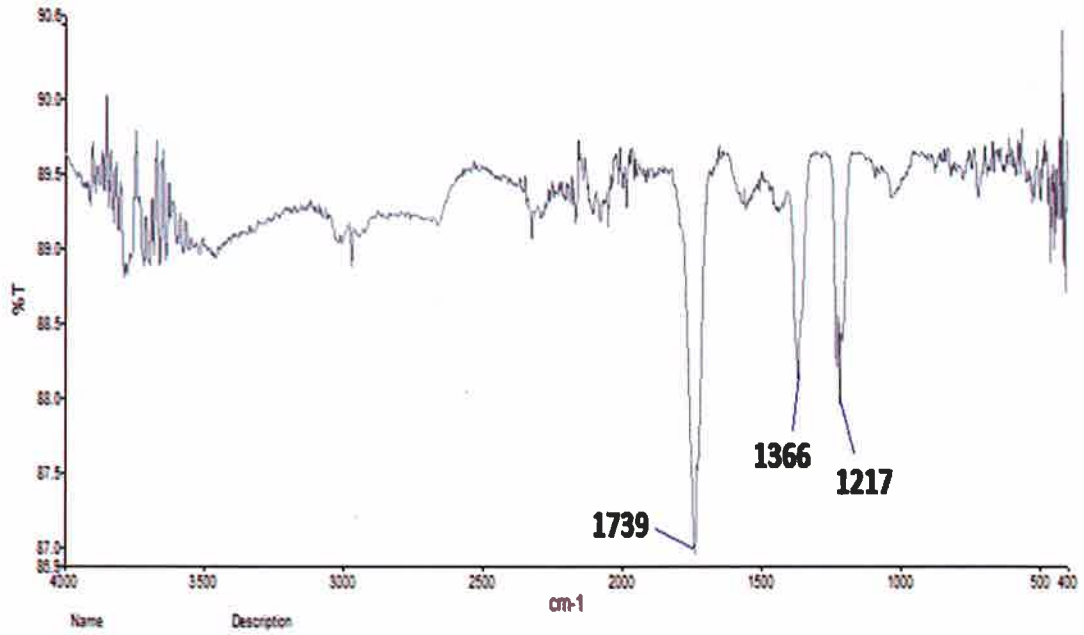
Şekil 6.13. AK9 FTIR spektrumu

Şekil 6.14.'de AK/Ag-1 için verilmiş olan FTIR spektrumunda 1739 cm^{-1} civarında bulunan pik C=O titreşim gerilimini göstermektedir. 1366 ila 1217 cm^{-1} frekansları arasındaki absorptans farklılıkları C-H bağı eğilmeleri ve C-O bağı gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

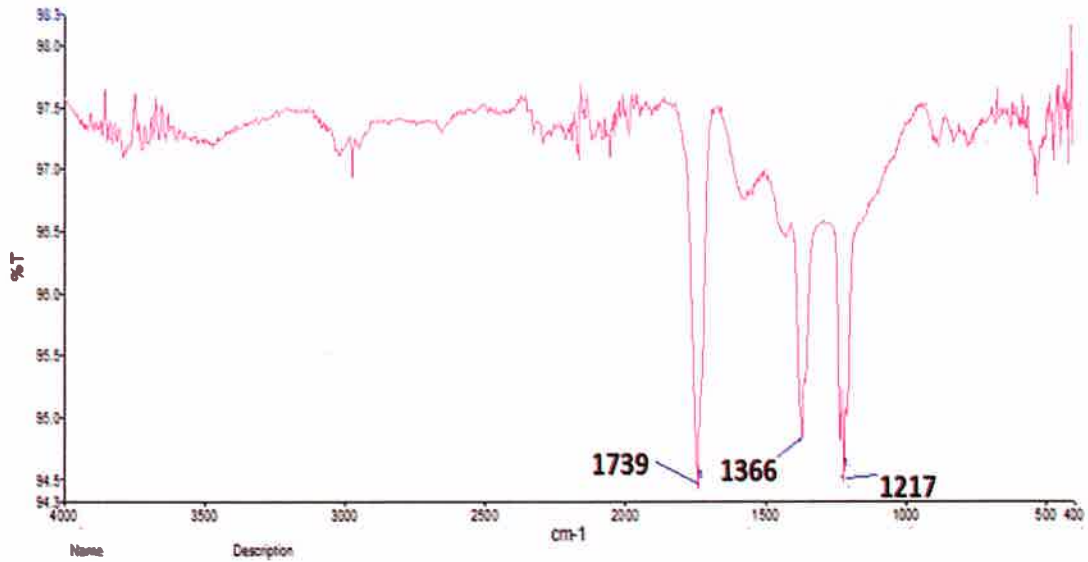


Şekil 6.14. AK/Ag-1 FTIR spektrumu

Şekil 6.15. ve Şekil 6.16.'da AK/Ag-2 ve AK/Ag-3 için verilmiş olan FTIR spektrumlarında 1739 cm^{-1} civarında bulunan pik C=O titreşim gerilimini göstermektedir. 1366 ila 1217 cm^{-1} frekansları arasındaki absorptans farklılıkları C-H bağı eğilmeleri ve C-O bağı gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

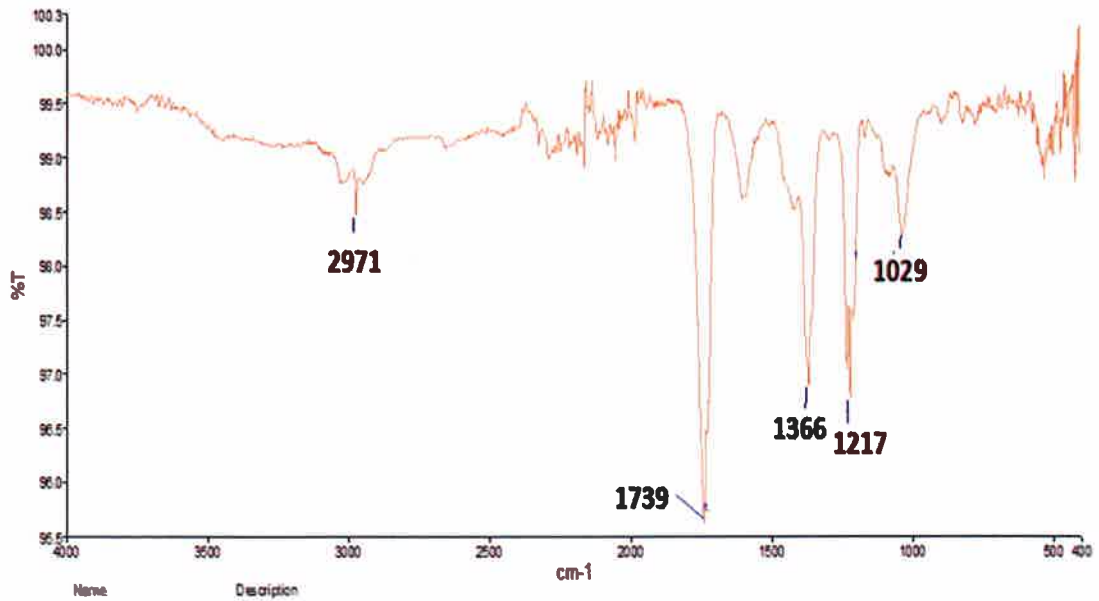


Şekil 6.15. AK/Ag-2 FTIR spektrumu



Şekil 6.16. AK/Ag-3 FTIR spektrumu

Şekil 6.17.'de AK/Ag-4 için verilmiş olan FTIR spektrumunda 2971 cm^{-1} 'deki pik C-H titreşimini göstermektedir. 1739 cm^{-1} civarında bulunan pik C=O titreşim gerilimini göstermektedir. 1366 ila 1217 cm^{-1} frekansları arasındaki absorptans farklılıkları C-H bağı eğilmeleri ve C-O bağı gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1029 cm^{-1} 'deki pik alkol gruplarına işaret etmektedir.

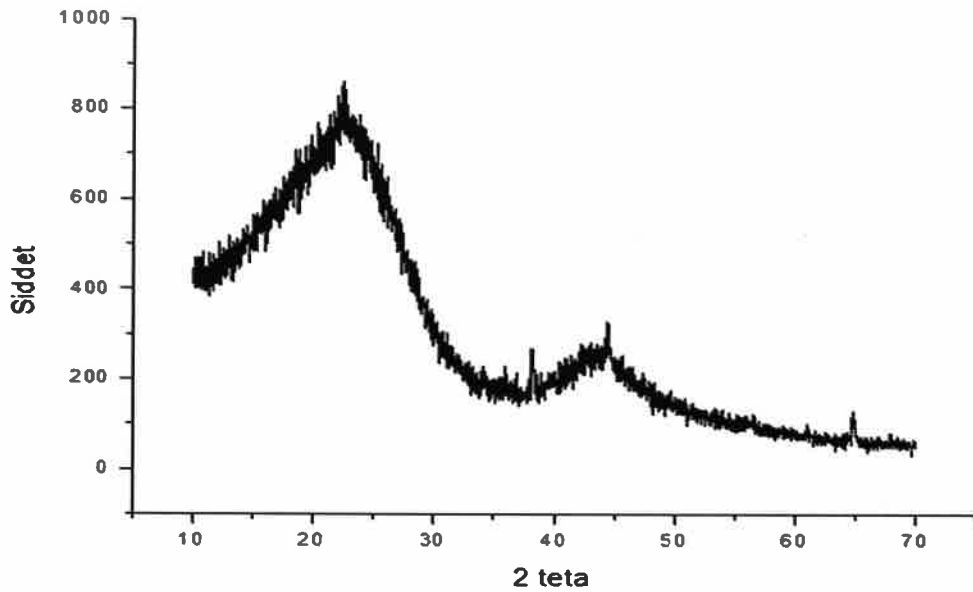


Şekil 6.17. AK/Ag-4 FTIR spektrumu

6.5. XRD Sonuçları

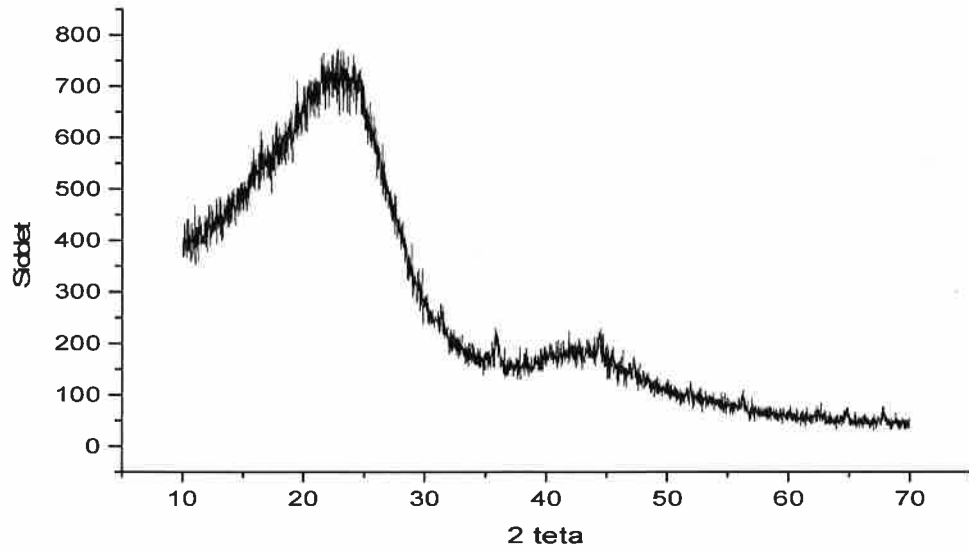
At keşanesi kabuğu aktif karbonlar, gümüş kaplı aktif karbonlara ait toz halindeki örneklerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri XRD spektrumu ile verilmiştir.

Şekil 6.18.'de at keşanesi kabuğunun zayıf pikler gösterdiği görülmektedir. Görülen bu zayıf pikler at keşanesi kabuğunun amorf yapıda olduğuna işaret etmektedir.



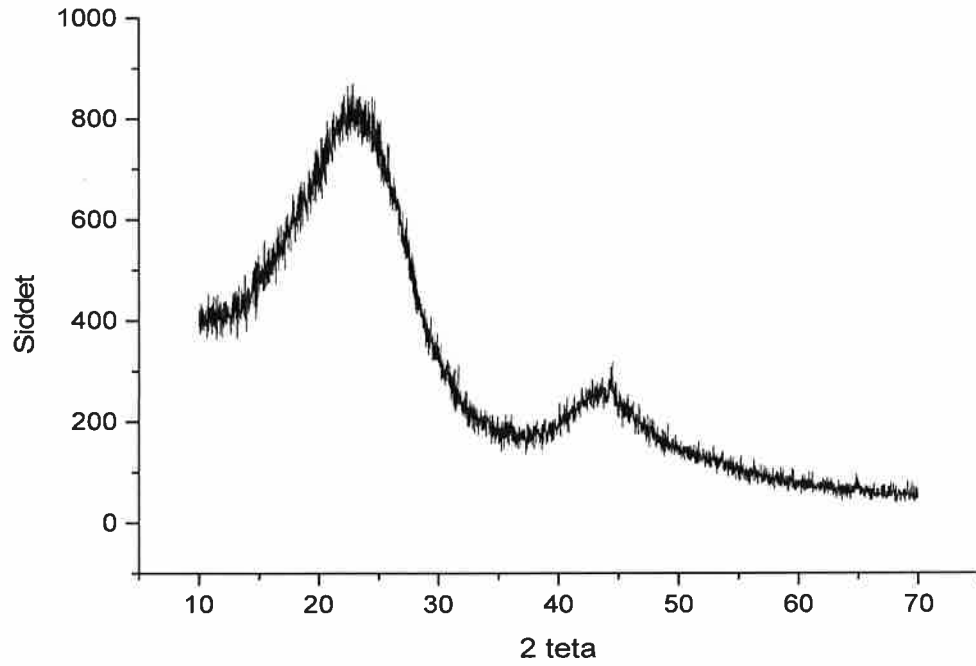
Şekil 6.18. At keşanesi kabuğunun XRD spektrumu

Şekil 6.19.'da görüldüğü üzere AK3'ün 23,36 ve 44 ° zayıf difraksiyon pikleri vermiştir. Görülen bu pikler aktif karbonunda at keşanesi kabuğundaki gibi amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [19].



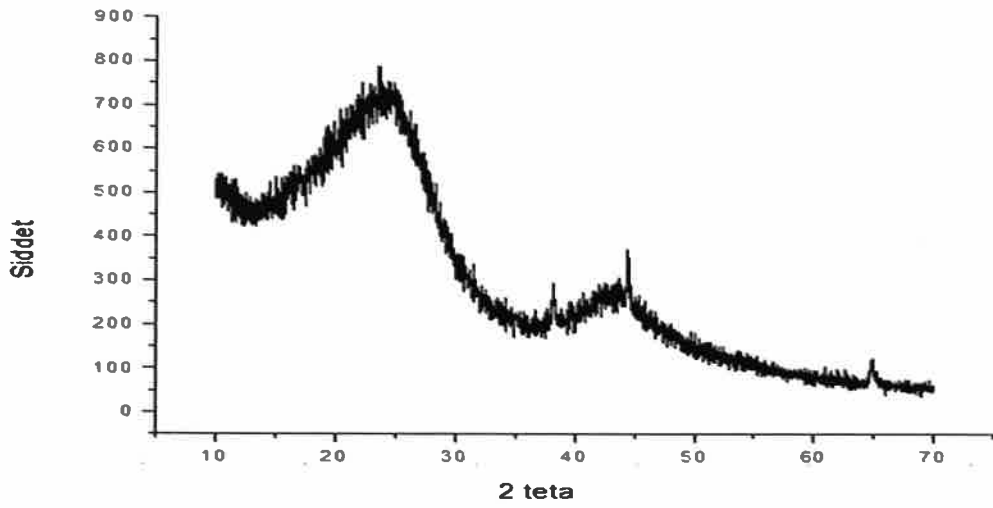
Şekil 6.19. AK3 XRD spektrumu

Şekil 6.20.'de görüldüğü üzere AK6'nın 23 ve 44 ° zayıf difraksiyon pikleri vermiştir. Bu örneğe ait XRD spektrumu daha sonra gümüş ilave edilmiş olan XRD spektrumları ile karşılaştırırken yardımcı olacaktır. Görülen bu pikler aktif karbonunda at keşanesi kabuğundaki gibi amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [19].



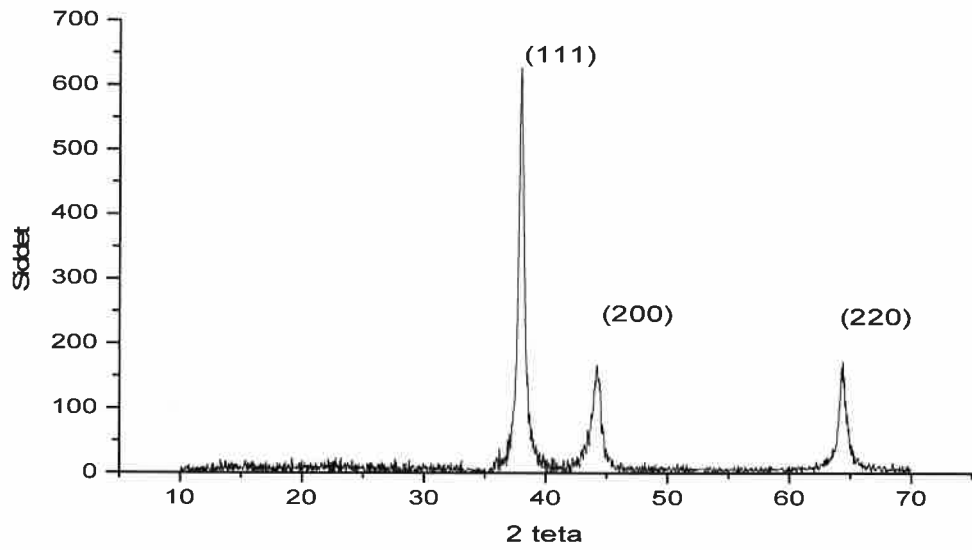
Şekil 6.20. AK6 XRD spektrumu

Şekil 6.21.'de görüldüğü üzere AK9'un 26, 38, 44 ve 65 ° zayıf difraksiyon pikleri vermiştir. Bu örneğe ait XRD spektrumu daha sonra gümüş ilave edilmiş olan XRD spektrumları ile karşılaştırırken yardımcı olacaktır. Görülen bu pikler aktif karbonunda at keşanesi kabuğundaki gibi amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [19].



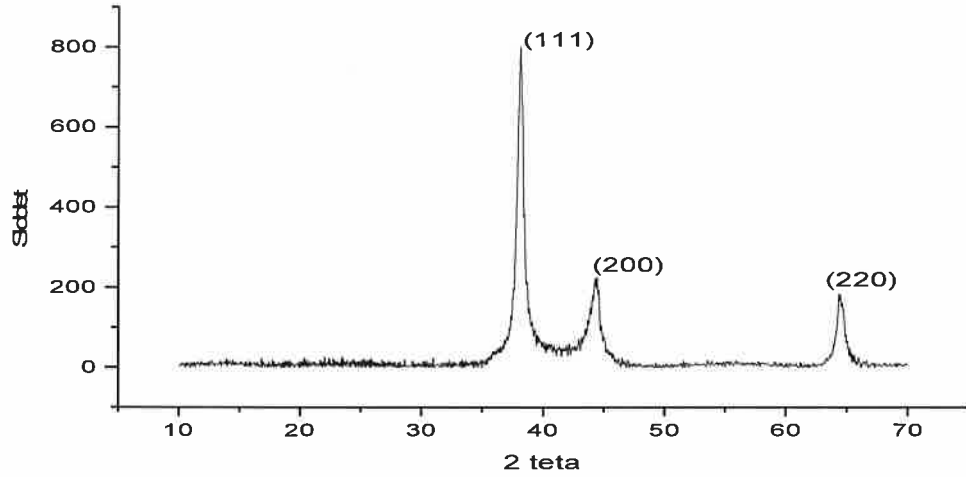
Şekil 6.21. AK9 XRD spektrumu

Şekil 6.22.'de AK/Ag-1'in XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma pikleri $38,238^\circ$, $44,462^\circ$, $64,742^\circ$ 'de görülmüştür. İndeks değerleri ise sırasıyla (111), (200), (220) olmak üzere gümüş yüzeyini göstermektedir.



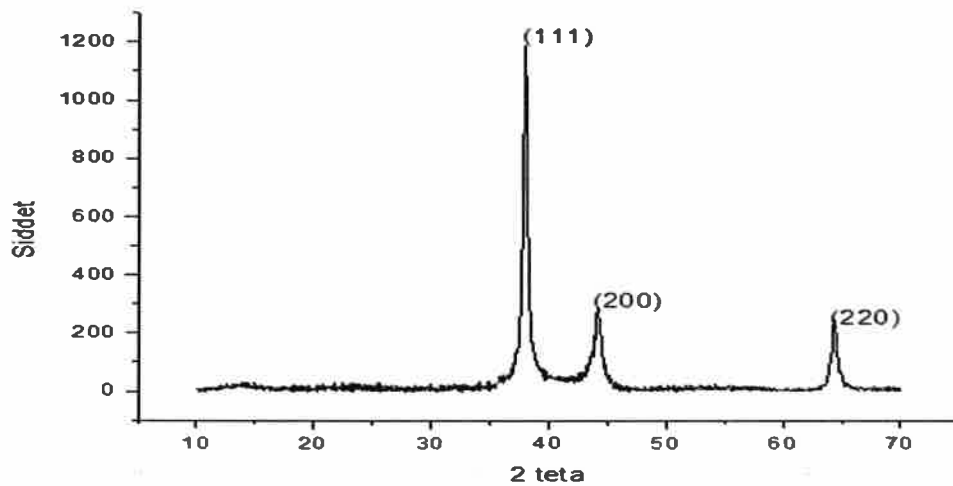
Şekil 6.22. AK/Ag-1 XRD spektrumu

Şekil 6.23.'de AK/Ag-2'nin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma pikleri $38,120^\circ$, $44,360^\circ$, $64,520^\circ$ 'de görülmüştür. İndeks değerleri ise sırasıyla (111), (200), (220) olmak üzere gümüş yüzeyini göstermektedir.



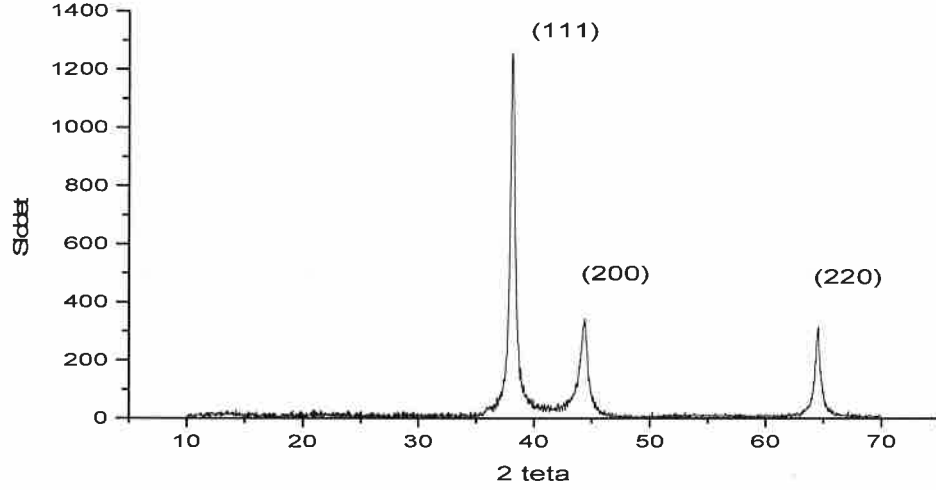
Şekil 6.23. AK/Ag-2 XRD spektrumu

Şekil 6.24.'de AK/Ag-3'ün XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma pikleri $38,039^\circ$, $44,180^\circ$, $64,360^\circ$ 'de görülmüştür. İndeks değerleri ise sırasıyla (111), (200), (220) olmak üzere gümüş yüzeyini göstermektedir.



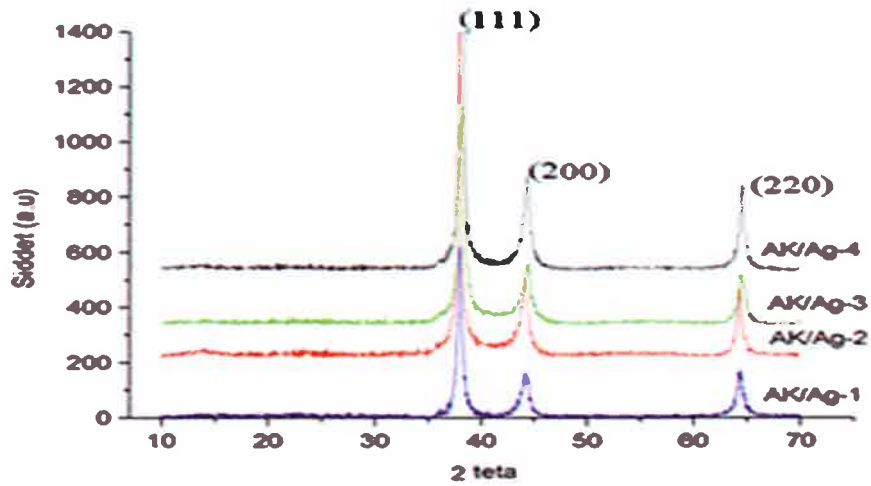
Şekil 6.24. AK/Ag-3 XRD spektrumu

Şekil 6.25.'de AK/Ag-4'ün XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma pikleri $37,999^\circ$, $44,199^\circ$, $64,380^\circ$ 'de görülmüştür. İndeks değerleri ise sırasıyla (111), (200), (220) olmak üzere gümüş yüzeyini göstermektedir.



Şekil 6.25. AK/Ag-4 XRD spektrumu

XRD spektrumları incelendiğinde gümüş varlığını destekleyen pikler olduğu açıkça görülmektedir. Gümüş ilavesi ile birlikte şiddetin arttığı ve aktif karbonların amorf yapıdan kristal yapıya geçtiği görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında yüzey merkezli kübik yapıda metalik gümüşün olduğu söylenebilir. AK/Ag karışımlarına ait XRD kırınım desenlerinde ortamda indirgenmemiş olarak bulunan AgNO_3 'ün safsızlık olarak yapı içerisinde olduğu görülmektedir. AK/Ag karışımlarına ait XRD spektrumları Şekil 6.26.'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.26. AK/Ag karşılaştırmalı XRD spektrumu

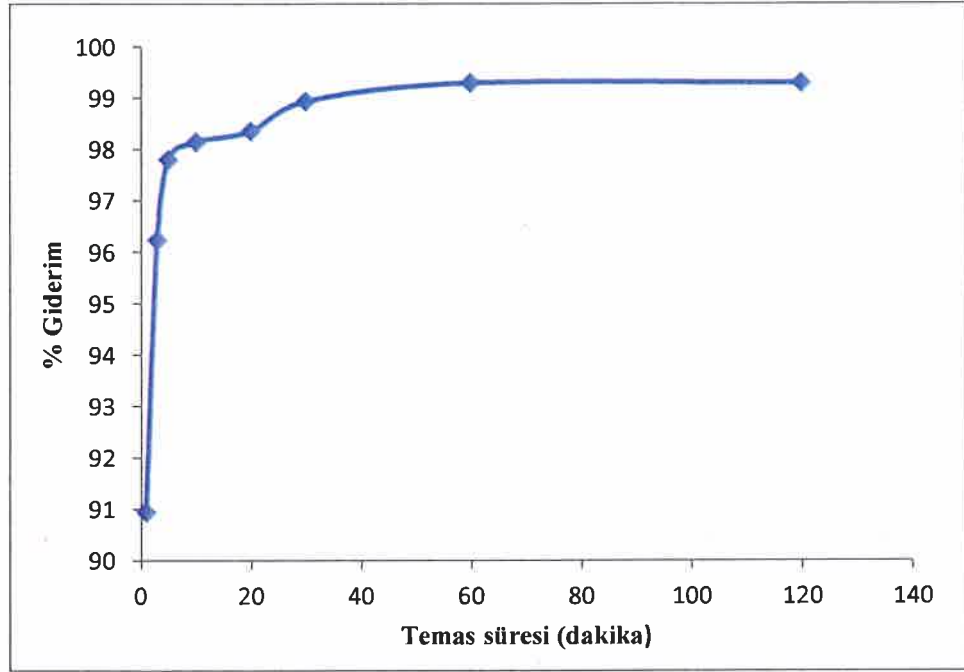
6.6. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları

Üretilen AK6'nın adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için MM kullanılmıştır. 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L' lik MM çözeltileri içerisine üretilen aktif karbonlardan 0,2 g ilave edilmiştir. 100 mL'lik erlen kullanılarak 293 K sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

6.6.1. Metilen mavisi temas süresi etkisi

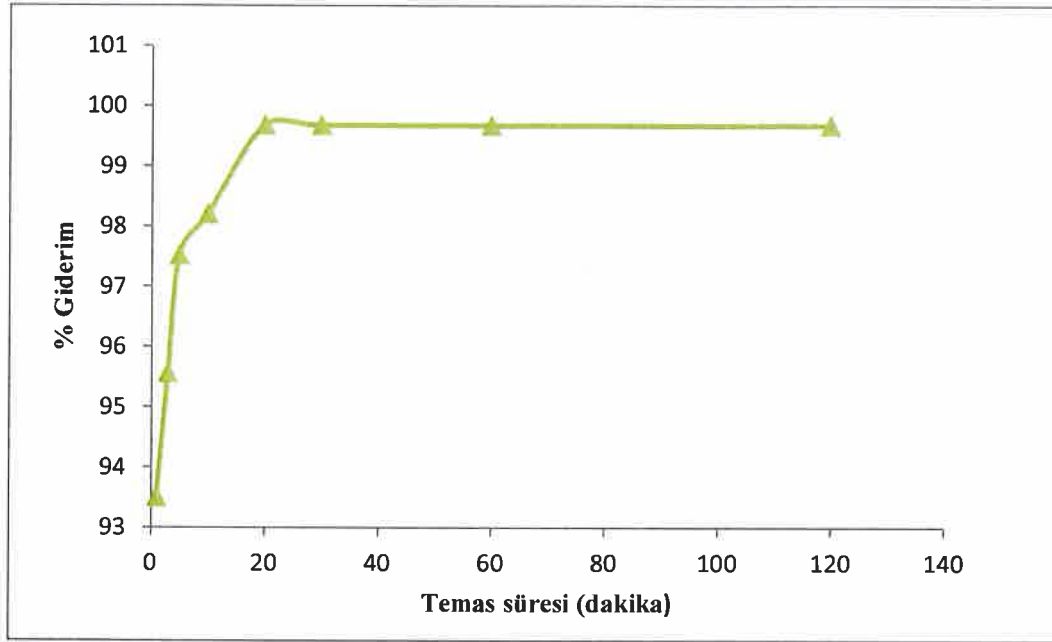
MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, 1 dakika ila 120 dakika arasında farklı zaman aralıklarda araştırılmıştır. MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 6.27. ve Şekil 6.28.'de gösterilmiştir.

Şekil 6.27.'de AK6 temas süresi arttıkça adsorbe edilen MM miktarının arttığı gözlenmiştir. 60 dakikaya kadar adsorbe edilen MM miktarı artarken, sonrasında pek fazla değişik olmamıştır.



Şekil 6.27. AK6 temas süresi ve başlangıç MM konsantrasyonunun giderilen MM yüzdesine etkisi

Tüm değişkenler sabit tutularak belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. AK/Ag-1'e ait Şekil 6.28.'de deneyin başlamasından sonra 30 dakika içerisinde maksimum MM adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Temas süresinin dengeye gelmesi MM için 60 dakika olarak bulunmuştur.



Şekil 6.28. AK/Ag-1 temas süresi ve başlangıç MM konsantrasyonunun giderilen MM yüzdesine etkisi

6.6.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon çalışmalarının hesaplanmasında Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Denklem 6.1).

$$\frac{1}{q} = \frac{K_L}{q_{\max} \left(\frac{1}{C_e} \right)} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6.1)$$

$q_{\max}$: maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : adsorbanla dengede olan sıvı faz metilen mavisi derişimi (mg/L)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti(mg/L)

$1/q$ değerine karşılık gelmekte olan $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğimi bize $K/q_{\max}$ ve düşey eksenin kesim noktasından $1/q_{\max}$ değerlerini vermektedir [96].

Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Denklem 6.2).

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n \ln C_e} \quad (6.2)$$

q : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : adsorbanla dengede olan sıvı faz metilen mavisi derişimi (mg/L)

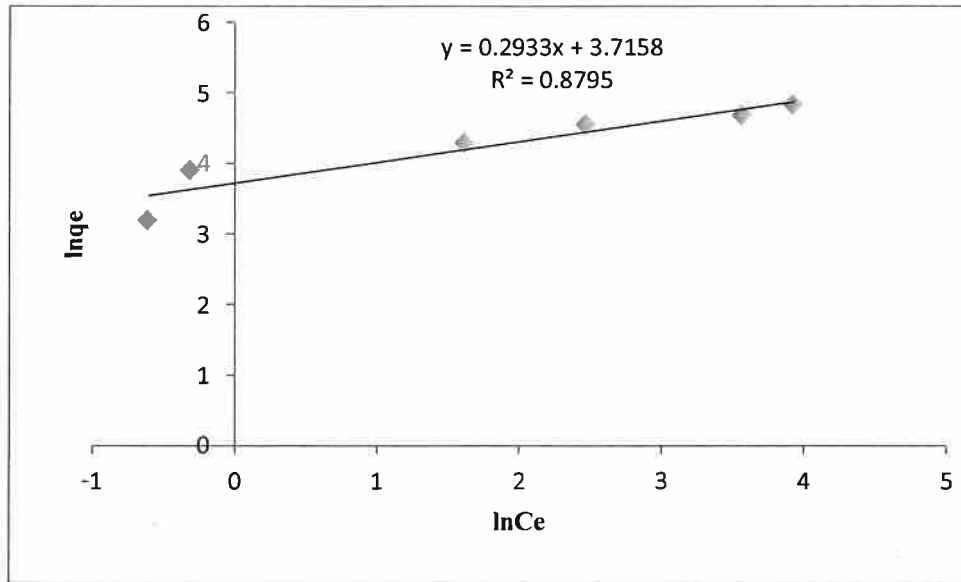
K_f ve n : Freundlich adsorpsiyon sabitleri

$\ln q_e$ değerine karşılık gelmekte olan $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğimi bize $1/n$ ve düşey eksenin kesim noktasından $\ln K_f$ değerlerini vermektedir [96].

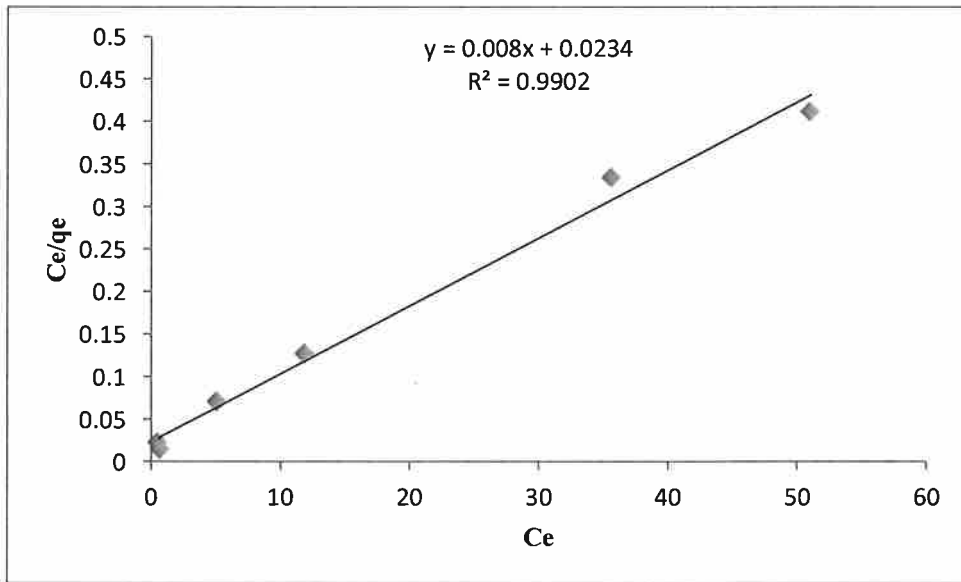
Tablo 6.3.'te AK6 için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak Şekil 6.29.'da AK6 için Freundlich izoterm grafiği ve Şekil 6.30.'da ise AK6 için Langmuir izoterm grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.3. AK6 için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	0,10	0,55	24,73	0,02	-0,60	3,21
100	0,13	0,73	49,63	0,02	-0,31	3,90
150	0,44	5,09	72,46	0,07	1,63	4,28
200	1,03	11,94	94,03	0,13	2,48	4,54
250	2,06	35,74	107,13	0,33	3,58	4,67
300	2,21	51,17	124,41	0,41	3,94	4,82



Şekil 6.29. AK6 için Freundlich izoterm grafiği

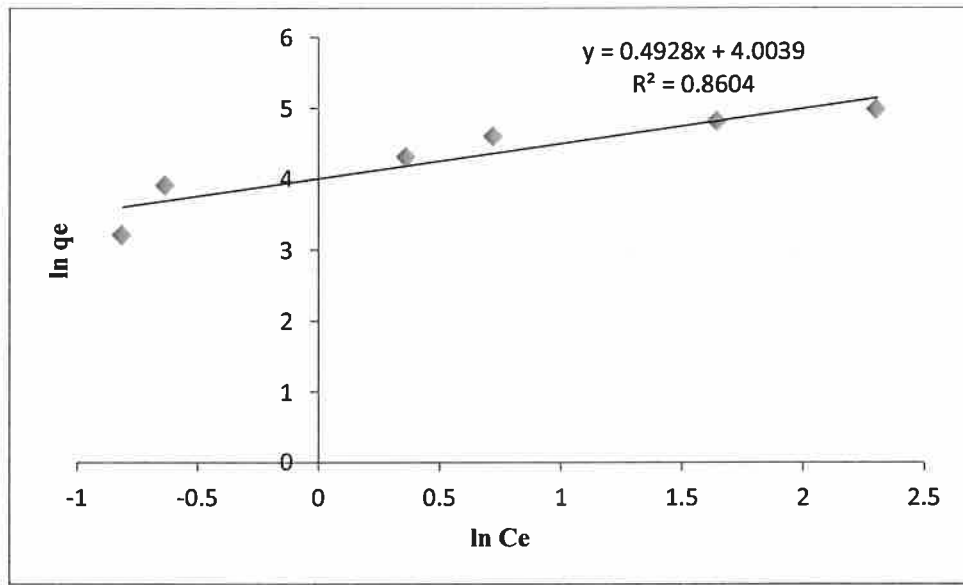


Şekil 6.30. AK6 için Langmuir izoterm grafiği

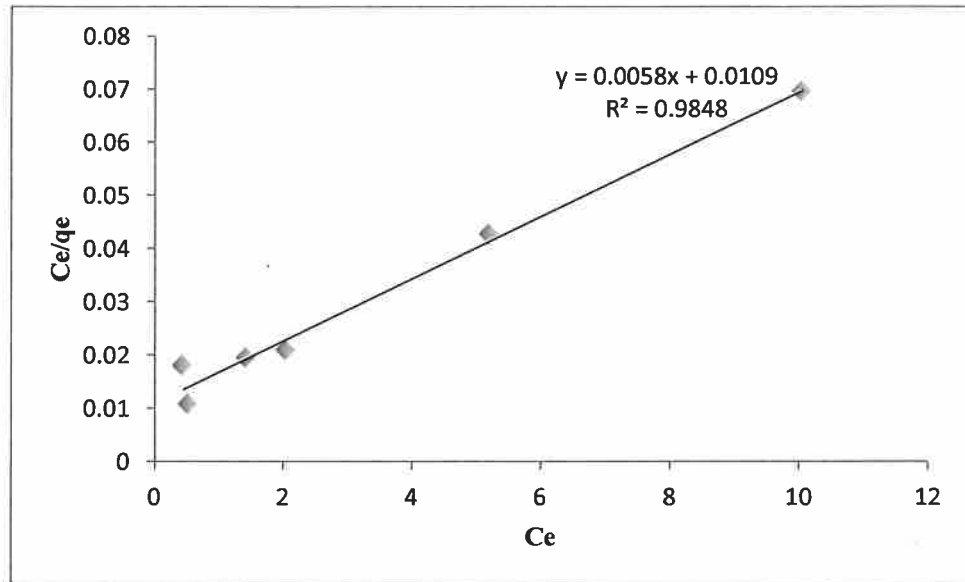
Tablo 6.4.'de AK9 için Freundlich ve Langmuir izoterm verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak Şekil 6.31.'de AK9 için Freundlich izoterm grafiği ve Şekil 6.32.'de ise AK9 için Langmuir izoterm grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.4. AK9 için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	logC _e	lnq _e
50	0,08	0,45	24,77	0,018	-0,81	3,21
100	0,09	0,53	49,73	0,01	-0,63	3,91
150	0,25	1,44	74,28	0,019	0,36	4,31
200	0,36	2,06	98,97	0,02	0,73	4,60
250	0,90	5,22	122,39	0,04	1,65	4,81
300	1,74	10,07	144,97	0,07	2,31	4,98



Şekil 6.31. AK9 için Freundlich izotermi grafiği

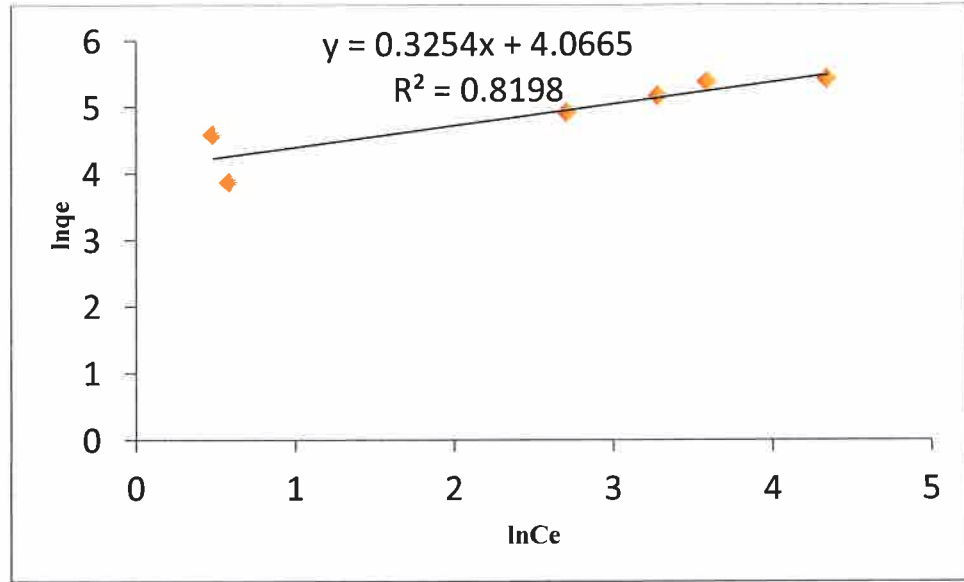


Şekil 6.32. AK9 için Langmuir izotermi grafiği

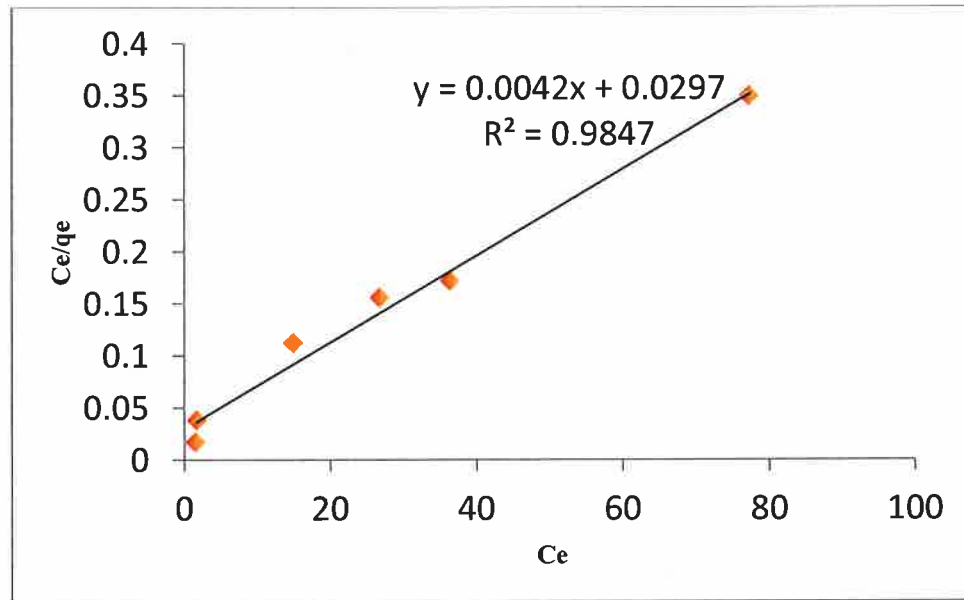
Tablo 6.5.'de AK/Ag-1 için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak Şekil 6.33.'de AK/Ag-1 için Freundlich izoterm grafiği ve Şekil 6.34.'de ise AK/Ag-1 için Langmuir izoterm grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.5. AK/Ag-1 için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
50	0,23	1,80	48,20	0,037	0,59	3,88
100	0,21	1,63	98,37	0,017	0,49	4,59
150	0,97	15,12	134,88	0,11	2,72	4,90
200	1,15	26,86	173,14	0,16	3,29	5,15
250	1,57	36,52	213,48	0,17	3,60	5,36
300	1,99	77,48	222,52	0,35	4,35	5,40



Şekil 6.33. AK/Ag-1 için Freundlich izotermi grafiği



Şekil 6.34. AK/Ag-1 için Langmuir izotermi grafiği

Tablo 6.6.'da 1:3 emdirme oranında (AKK/H₃PO₄) 600°C ve 700°C'deki aktif karbonlar ve 600°C'deki gümüş kaplı aktif karbon hesaplanmış olan korelasyon katsayıları ve izoterm sabitleri verilmiştir. Tablo 6.6.'dan AK6 ve AK9 örnekleri karşılaştırıldığında Langmuir modelinde sıcaklık arttıkça $q_{\max}$ ve K_L değerlerinin artması MM adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, AK6 üzerine gümüş kaplanmış olan AK/Ag-1 örneği beraber incelendiğinde yapıda bulunan gümüş miktarı arttıkça $q_{\max}$ değerinin arttığı gözlenmiştir. Freundlich izotermindeki n sabit

bir değerkken k ise adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Langmuir izotermine, q_{max} adsorpsiyon kapasitesi, K_L sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinde r^2 korelasyon katsayısını göstermektedir. Her iki modele ait korelasyon katsayıları kıyaslandığında üretilmiş olan AK6, AK9 ve AK/Ag-1 örneklerinde MM adsorpsiyonunun Langmuir modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Her üç örnek için adsorplanan madde miktarının fazla olması üretilen bu örneklerin gözenekli yapılarına ve yüksek yüzey alanına bağlanabilir. Langmuir izotermine yüzeyin homojen olduğu kabul edilmektedir [97,98].

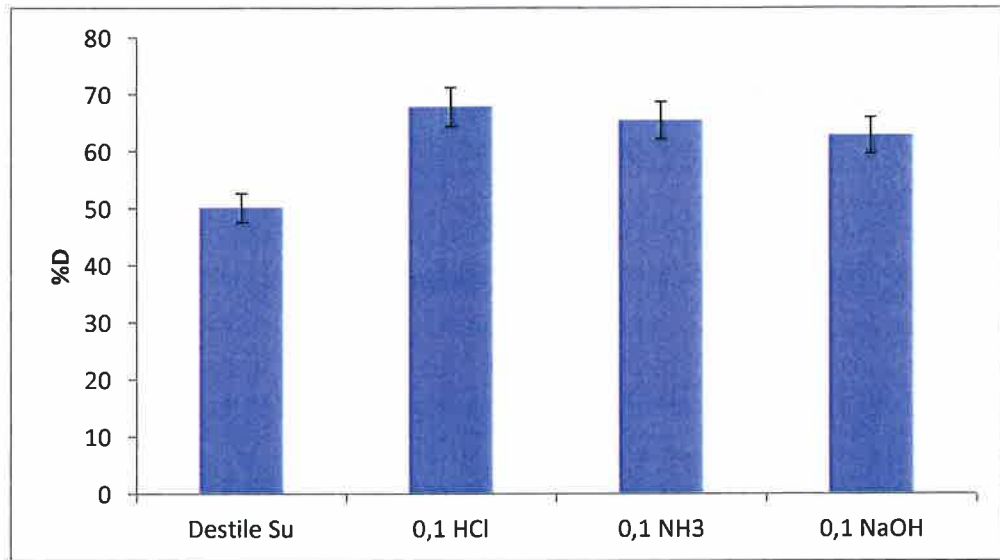
Tablo 6.6. Metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Örnek	Langmuir izotermeleri			Freundlich izotermeleri		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	r^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	r^2
AK6	125,00	0,34	0,9902	1,313	3,41	0,8795
AK9	175,41	0,53	0,9848	1,387	2,03	0,8604
AK/Ag-1	416,66	0,028	0,9847	1,091	1,517	0,8198

Yapılan çalışmalar neticesinde konsantrasyon artışıyla orantılı olarak adsorpsiyon kapasitesininde arttığı gözlemlenmiştir.

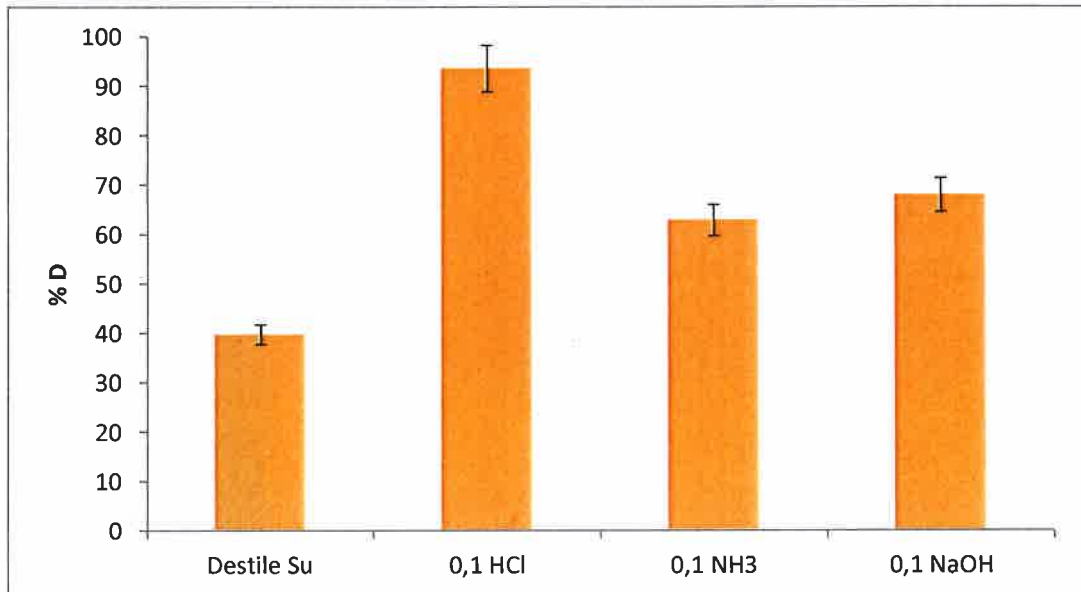
6.6.3. Desorpsiyon

Şekil 6.35.'de görüldüğü üzere, AK6 üzerinde tutunmuş olan MM'sini geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan desorpsiyon çalışmaları incelendiğinde destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH çözeltilerine ait geri dönüşüm oranlarının sırasıyla %50, %68, %66 ve %63 olduğu görülmüştür.



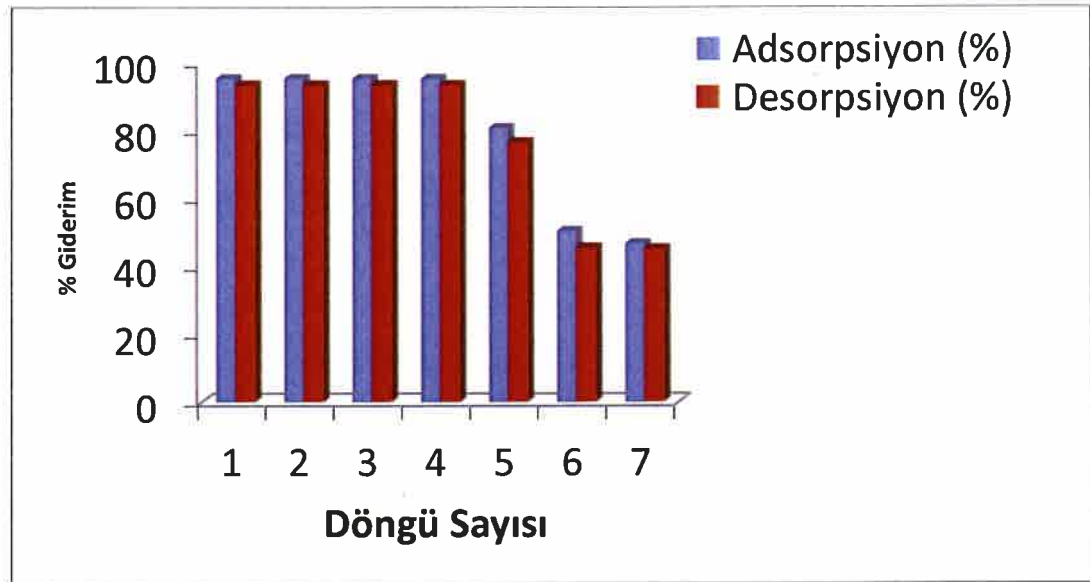
Şekil 6.35. AK6 üzerinde destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH desorpsiyonuna ilişkin çizimler

Şekil 6.36.'da görüldüğü üzere, AK/Ag-1 üzerinde tutunmuş olan MM'sini geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan desorpsiyon çalışmaları incelendiğinde destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH çözeltilerine ait geri dönüşüm oranlarının sırasıyla %40, %93, %63 ve %68 olduğu görülmüştür. En yüksek desorpsiyon giderimi %93 olarak 0,1 M HCl ile sağlanmıştır. Geri kazanım ile döngü çalışmalarına 0,1 M HCl ile devam edilmiştir.



Şekil 6.36. AK/Ag-1 üzerinde destile su, 0,1 M HCl, 0,1 M NH₃ ve 0,1 M NaOH desorpsiyonuna ilişkin çizimler

Şekil 6.37.'de AK/ag nanokompozitlerine ait dönüşüm performansı verilmiştir. 0,1 M HCl döngü çalışmasında ilk 4 döngü boyunca herhangi bir azalma gözlenmemiştir. Adsorpsiyonda 5.döngüde %14,54 ve 6.döngüde %44,86 azalma meydana gelmiştir. Desorpsiyonda 5.döngüde %16,87 ve 6.döngüde %47,89 azalma meydana gelmiştir. Desorpsiyondaki bu azalma ile görülmektedir ki AK/Ag nanokompozitlerinin tekrar kullanım için uygun adsorbenttir.



Şekil 6.37. AK/Ag nanokompozitlerinin geri dönüşüm performansı

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Aktif karbonlar oldukça büyük yüzey alanları sayesinde yüzeyinde AgNP tutunması için oldukça uygun malzemelerdir. Yapılan çalışmalar ile AgNP aktif karbon yüzeyine sol jel yöntemi ile bağlanması gerçekleştirilmiştir. X-ışını difraksiyonu ile aktif karbona bağlanan gümüş miktarı arttıkça kristallerin daha keskin olduğu saptanmıştır.

At kestanesi kabuğunun düşük kül içerikli (4,36), karbon ve oksijen yönünden zengin olduğu görülmektedir. Oksijence zengin olması ham materyalin fonksiyonel gruplar bakımından zengin olduğunu gösterir. Aktif karbonun kimyasal aktivasyon sonucunda ham materyale göre karbon içeriğinin artarken, hidrojen ve oksijen değerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, kimyasal aktivasyon neticesinde olması beklenen bir sonuçtur. C/H oranının artması ile aktif karbon yapısında grafitleşme meydana geldiği tespit edilmiştir.

En yüksek BET yüzey alanı AK6'da gözlenmiştir. Yüzey alanı $982 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

MM adsorpsiyonu sonucunda yapılan hesaplamalar sonucunda AK6 $q_{\max}$ değeri $125,00 \text{ mg/g}$, AK9 $q_{\max}$ değeri $175,41 \text{ mg/g}$, AK/Ag-1 $q_{\max}$ değeri $416,66 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. MM adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan izotermier Langmuir ve Freundlich modelleri ile gösterilmiş, her iki modele ait korelasyon katsayıları kıyaslandığında üretilmiş olan AK6, AK9 ve AK/Ag-1 örneklerinde adsorplanan madde miktarının fazla olması, bu örneklerin gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanı ve yüzeyin homojen olmasından dolayı Langmuir modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Örneğin FTIR spektrumundaki yapı fonksiyonel grup yönünden oldukça zengin olduğu görülmüştür. Aktif karbon örneklerinde alkol, ester, karboksilli asit ve polisakkarit varlığı saptanmıştır.

XRD verileri incelendiğinde yapının amorf ve kristalli olduğu tespit edilmiştir. At keşanesi kabuğu, AK3, AK6 ve AK9'un amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. AK/Ag-1, AK/Ag-2, AK/Ag-3 ve AK/Ag-4'ün kristal yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar ışığında AK/Ag örneklerinin boya gideriminde etkili olmasından dolayı atık sulardan boya giderimi çalışmalarında çevreye dost, ucuz ve etkili yöntem olarak çalışılabileceği umut verici olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Hayaski, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N., Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , Carbon, 40, 2381-2386, 2002.
- [2] Güngör, S., Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [3] Deniz, T., Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [4] Okman, İ., Üzüm Çekirdeğinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [5] Teker, M., Saltabas, O., Imamoglu, M., Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls, Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 32(8), 2077-2086, 1997.
- [6] Demirbas, E., Adsorption of Cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells, Adsorption Science & Technology, 21, 951-963, 2003.
- [7] Imamoglu, M., Tekir, O., Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, Desalination, 228, 108-113, 2008.
- [8] Sentorun-Shalaby, C., Ucak-Astarlıoglu, M. G., Artok, L., ve Sarıcı, C., Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot Stones, Microporous and Mesoporous Materials, 88, 126-134, 2006.
- [9] Acı, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M. ve Kucukıslamoglu, M., Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue, Fresenius Environmental Bulletin, 17(8), 997-1001, 2008.

- [10] El-Hendawny, A. A., Samra, S. E., Girgis, B. S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180, 209-221, 2001.
- [11] Gercel, O., Ozcan, A., Ozcan, A. S., Gercel, H. F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253, 4843-4852, 2007.
- [12] Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1514-1521, 2009.
- [13] Nahil, M. A., Williams, P. T., Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and Bioenergy*, 37, 142-149, 2012.
- [14] Tuan, Q.T., Son, V.N., Dung, K.T.H., Luong, H.N., Thuy, T.B., Anh, V.T.N., Hoa, D.N., Hai, H.N., Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications, *Journal of Hazardous Materials*. 192, 1321-1329, 2011.
- [15] Guzman, M. G., Dille, J., Godet, S., Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 2, 104-111, 2008.
- [16] Patnukao, P., Pavasant P., Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn Bark using phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, 99, 8540-8543, 2008.
- [17] Al Bahri, M., Calvo L., Gillarranz, M. A., Rodriguez, J. J., Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*, 203, 348-356, 2012.
- [18] Nabais, J. M. V., Laginhas, C.E.C., Carrott, P. J. M., Carrott, M. M. L. R., Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, 92, 234-240, 2011.
- [19] Liou, T. H., Wu, S. J., Characteristic of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base and acid treated conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 693-703, 2009.

- [20] Gonçalves, S. P., Strauss, M., Delite, F. S., Clemente, Z., Castro, V. L., Martinez, D. S., Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment, *Science of the Total Environment*, 565, 833-840, 2016.
- [21] Guo, Y., Rockstraw, D. A., Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose and kraft lignin by H_3PO_4 activation, *Carbon*, 44, 1464-1475, 2006.
- [22] Bandosz, T. J., *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd., UK, 2006.
- [23] Kirk-Othmer., *Encyclopedia of chemical technology*, M. Dekker Inc., 2, 880-920, 1971.
- [24] Bansal, R. C., Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor and Francis, London, 2005.
- [25] Dias, J. M. , Ferraz, M. C. M. A., Almedia, M. F., Utrilla, J. R., Polo, M. S., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846, 2007.
- [26] Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch F., *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publisher, Inc., New York, 1978.
- [27] Patrick, J. W., *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London, 1995.
- [28] Mahan, B. H., *Üniversite Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 1983.
- [29] Mcdougall, G. J., The Physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91-4, 109-120, 1991.
- [30] Nevskaia, D. M., Rosell, M., Peinado, A. L., Gonzalez, D. L., Jerez, A., Preparation of activated carbon from sisal by chemical activation, 1 St Carbon Conference On Carbon, Vol II, Berlin Germany, 2000.
- [31] Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P., Porosity of carbons obtained by chemical activation: Effect Of The Nature Of The Alkaline Carbonates, *Carbon*, 40,1140-1143, 2002.
- [32] Kroschwitz, J. I. (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 4th Ed., 4, 1015-1035, 1992.
- [33] Müller, R. H., Mehnert, W., *Particle and Surface Characterization Methods* Medpharm Scientific Publishers, 280 pages, Stuttgart, 1997.

- [34] Özçimen, D., Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2007.
- [35] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., and Watkinson, A. P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, Carbon, 38(13): 1873-1878, 2000.
- [36] Akikol, İ. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
- [37] Prauchner, M. J., Rodríguez-Reinoso, F., Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, Microporous and Mesoporous Materials, 152, 163–171, 2012.
- [38] Paraskeva, P., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., Production of activated carbon from agricultural by-products, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83, 581-592, 2008.
- [39] Marin, M. O., Gonzalez, C. F., Garcia, A.M., Serrano, V.G., Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94, 131-137, 2012.
- [40] Saka, C., BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95, 21-24, 2012.
- [41] Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃, Bioresource Technology, 98, 145–149, 2007.
- [42] Guo, J., Lua, A. C., Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, Microporous and Mesoporous Materials, 32, 111–117, 1999.
- [43] Benaddi, H., Bandosz, T. J., Jagiello, J. Schwarz, J. A., Rouzaud, J. N., Legrasc, D. Be'guina, F., Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, Carbon, 38, 669–674, 2000.
- [44] Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, Bioresource Technology, 97, 734–739, 2006.

- [45] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 194–199, 2003.
- [46] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresource Technology*, 99, 6809–6816, 2008.
- [47] Bagheri, N., Abedi, J., Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide, *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 1059–1064, 2009.
- [48] Cimino, G., Cappello, R. M., Caristi, C., Toscano G., Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants, *Chemosphere*, 61, 947–955, 2005.
- [49] Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Ustaer, C., Tuncay, M., Aktifleştirilmiş bentonit kullanarak sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırılması, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 10, 151-156, 2004.
- [50] Beyhan, M., Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2003.
- [51] Atkins, P., *Physical Chemistry*, Bilim Yayıncılık, 857-860, Ankara, 2005.
- [52] Börekçi, A., Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*, 1994.
- [53] Yaşar, S. B., Özcan, M., Metilen mavisinin çözücü ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden geri kazanımı, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6.2, 50-58, 2004.
- [54] Kertmen, M., Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş*, 2006.
- [55] Gómez-López, V. M., Koutchma, T., Linden, K., Ultraviolet and pulsed light processing of fluid foods, *Novel Thermal and Non-Thermal Technologies for Fluid Foods*, 185-223, 2012.
- [56] López-Malo, A., Palou, E., Ultraviolet light and food preservation, *Novel Food Processing Technologies*, 18, 405-421, 2005.

- [57] Tezcan, R., Tezcan, H., *Metaller Kimyası*, 256, 2007.
- [58] Yagcı, E., 4-Vinil Pridin Aşılınmış Poli(Etilen tereflat) liflere gümüş adsorpsiyonu yapılarak antibakteriyel özelliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2012.
- [59] Chi, G. J., Yao, S. W., Fan, J., Zhang, G.W., Wang, H. Z., Antibacterial Activity of Anodized Aluminium with Deposited Silver, 157, 162-165, 2002.
- [60] Singh, M., Singh, S., Prasad, S., Gambhir, I. S., Nanotechnology in Medicine and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3(3), 115-122, 2008.
- [61] Patakfalvi, R., Oszko, A., Dekany, I., Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites, Colloids Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects 220, 45-54, 2003.
- [62] Flores, C. Y., Diaz, C., Rubert, A., Benitez, G. A., Moreno, M.S., Fernandez, M. A., Mele, D. L., Salvarezza, R. C., Schilardi, P. L., Vericat, C., Spontaneous adsorption of silver nanoparticles on Ti/TiO₂ surfaces. Antibacterial effect on Pseudomonas aeruginosa, Journal of Colloid and Interface Science, 350, 402-408, 2010.
- [63] Sondia, I., Salopek-Sondi, B., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for gram-negative bacteria, Journal of Colloid and Interface Science, 275, 177-184, 2004.
- [64] Ip, M., Lui, S. L., Poon, V. K. M., Lung, I., Burd, A., Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison, Journal of Medical Microbiology, 55, 59-63, 2006.
- [65] Lee, I., Han, S. W., Kim, K., Simultaneous preparation of SERS-active metal colloids and plates by laser ablation, Journal of Raman Spectroscopy, 32, 947-952, 2001.
- [66] Long, D., Wu, G., Chen, S., Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation, Radiation Physic and Chemistry, 76, 1126-1131, 2007.
- [67] Bogle, K. A., Dhole, S. D., Bhoraskar, V. N., Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation, Nanotechnology, 17, 3204-3208, 2006.
- [68] Bonnemann, H., Richards, R. M., Nanoscopic metal particles—synthetic methods and potential applications, European Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 2455-2480, 2001.

- [69] Mallick, K., Witcomb, M. J., Scurrall, M. S., Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route, *Journal of Material Science*, 39, 4459-4463, 2004.
- [70] Yin, H., Yamamoto, T., Wada, Y., Yanagida, S., Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 83, 66-70, 2004.
- [71] Navaladian, S., Viswanathan, B., Viswanath, R., Varadarajan, T., Thermal decomposition as route for silver nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2, 44-48, 2007.
- [72] Zhu, J., Liu, S., Palchik, O., Koltypin, Y., Gedanken, A., Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods, *Langmuir* 16, 6396-6399, 2000.
- [73] Znaidi, L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18-30, 2010.
- [74] Niederberger, M., Pinna N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 2009.
- [75] Livage, J., Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138, 1997.
- [76] Aurobind, S. V., Amirthalingam, K. P., Gomathi, H., Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1-7, 2006.
- [77] Metroke, T. L., Parkhill, R. L., Knobbe, E. T., Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials — a review, *Progress in Organic Coatings*, 41, 233-238, 2001.
- [78] Mackenzie, J. D., Bescher, E. P., Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process, *Accounts of Chemical Research*, 40 (9), 810-818, 2007.
- [79] Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., Davidson, P., Sol-gel Synthesis Of Oxide Materials, *Acta materialia*, 46, 743-750, 1998.
- [80] Maruszewski, K., Streck, W., Jasiorowski, M., Ucyk, A., Technology and Applications of Sol-Gel Materials, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439-450, 2003.
- [81] Pierre, A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1998.

- [82] Li, W., Fries, P., Malik, A., Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23-52, 2004.
- [83] Kozuka, H., *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*, Kluwer Academic Publishers: New York, 2005.
- [84] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Salzberg, H. W., *Adsorption surface area and porosity*, Academic Press, 1982.
- [85] Saeed, M. M., Ahmed, M., Ghaffar, A., Adsorption Profile of Molecular Iodine and Iodine Number of Polyurethane Foam, *Separation Science and Technology*, 38, 715-731, 2003.
- [86] Sayın, Z. E., Kumaş, C., Ergül, B., Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 409-419, 2016.
- [87] ASTM D 4607-86, Standart test metod for determination of iodine number of activated carbon, 1994.
- [88] JIS K 1470, Japanese Industrial Standart test method of activated carbon, Japanese Standart Association, 1991.
- [89] ASTM D2867-09, Standart test metod for moisture in activated carbon, 2014.
- [90] ASTM D 2866-94, Standart test metod total ash content of activated carbon, 2004.
- [91] ASTM D 5832-98, Standart test metod for volatile matter content of activated carbon, 2014.
- [92] Pei, L., Zho, J., Zhang, L., Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocompozites for indoor air quality control, *Building and Environment*, 63, 108-113, 2013.
- [93] Vernersson, T., Bonelli, P. R., Cerrella, E. G., Cukierman, A. L., Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, 83, 95-104, 2002.
- [94] Lopez, F. A., Coneno, T. A., Diaz, I. G., Alguacil, F. J., Textural and fuel characteritics of the char produced by the pyrolysis of waste wood and the properties of activated carbons prepared from them, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 104, 551-558, 2013.

- [95] Warhurst, A. M., Fowler, G. D., Mc Connachie, G. L., Pollard, S. J. T., Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from moringa oleifera, Carbon, 35, 1039–1045, 1997.
- [96] Kapdan, İ. K., Kargı, F., Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24, 161-169, 2000.
- [97] Fenol, P., Vivaldi, J. L M., Anales de quimica 64, 7782, 1968.
- [98] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciano, M., del-Rey Bueno, F., Garcia-Rodriguez, A., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 39, 19, 1987.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Faruk Soydan 1987 yılında Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya’ da tamamladı. 2011 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünde Yüksek lisansa başladı. Aynı zamanda İş Güvenliği Uzmanlığı yapmakta ve Patlamadan Korunma Dokümanı hazırlamaktadır.