

Gözenekli Karbonların Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Yüzey Modifikasyonunun  
Etkisinin İncelenmesi

Gülşen Karaca

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2021

Investigation of the Effect of Surface Modification on the Adsorption Capacities of Porous  
Carbons

Gülşen Karaca

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

February 2021

Gözenekli Karbonların Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Yüzey Modifikasyonunun  
Etkisinin İncelenmesi

Gülşen Karaca

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Fatma Tümsek

Şubat 2021

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Fatma TÜMSEK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Gözenekli Karbonların Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Yüzey Modifikasyonunun Etkisinin İncelenmesi” başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 24/02/2021

Gülşen KARACA

İmza

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, gözenekli karbon materyal, tek kap yöntemi (One Pot Method) kullanılarak silika ve karbon eş zamanlı olarak aynı kapta birlikte oluşturulmuştur. Elde edilen numunenin karbonizasyonu sağlanmış ve silikanın yapıdan uzaklaştırılmasıyla gözenekli karbon materyal elde edilmiştir. Gözenekli karbon sentezinde karbon kaynağı olarak Sükroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) ve silika kaynağı olarak Tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Gözenekli karbon elde edildikten sonra yüzey özelliklerini geliştirmek için bir katyonik sürfaktan olan setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Modifiye gözenekli karbon sulu çözeltiden krom (VI) [Cr(VI)] adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Elde edilen malzemelerin azot adsorpsiyonu, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM), enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyonları sağlanmıştır. Modifiye gözenekli karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonunda ilk olarak modifikasyon için kullanılacak CTAB miktarı belirlenmiştir. Başlangıç Cr(VI) derişimi, çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresinin ve adsorban miktarının modifiye gözenekli karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde etkileri incelenmiştir. Maksimum Cr(VI) gideriminin pH=2'de olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun 4 saat içinde dengeye ulaştığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmış ve sözde ikinci derece kinetik model iyi uyum göstermiştir. Deneysel denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve Langmuir denklemi en uygun izoterm modeli olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C sıcaklık için 185,94 mg/g olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Gözenekli karbon, Şablonlu sentez, Modifikasyon, CTAB, Krom (VI) adsorpsiyonu

## SUMMARY

In this thesis, porous carbon material, silica and carbon were simultaneously formed together in the same pot using the One Pot Method. Carbonization of the obtained sample was achieved and porous carbon material was obtained by removing silica from the structure. Sucrose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) as carbon source and Tetraethylortosilicate (TEOS) as silica source were used in porous carbon synthesis. After the porous carbon was obtained, it was modified with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, to improve its surface properties. Modified porous carbon was used for the adsorption of Chromium (VI) [Cr(VI)] from aqueous solution. The obtained materials were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscope (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes. For the adsorption of Cr(VI) with the modified porous carbon, the amount of CTAB to be used for the modification was determined first. The effects of initial Cr(VI) concentration, solution pH, temperature, contact time and adsorbent amount on the adsorption of Cr(VI) with modified porous carbon were investigated. It was observed that the maximum Cr(VI) removal was at pH = 2. Adsorption reached equilibrium within 4 hours. Various kinetic models have been used to describe the adsorption kinetics and the Pseudo second order kinetic model has a good fit. Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental equilibrium data and the Langmuir equation was determined as the most suitable isotherm model. The maximum adsorption capacity was found to be 185,94 mg / g at 25°C.

**Keywords:** Porous carbon, Template synthesis, Modification, CTAB, Chromium (VI) adsorption

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GÖZENEKLİ KARBONLAR</b> .....	<b>3</b>
2.1. Karbon Malzemenin Hazırlanması .....	3
2.1.1. Hammadde seçimi .....	3
2.1.2. Karbonizasyon .....	3
2.1.3. Aktivasyon .....	4
2.1.3.1. Fiziksel aktivasyon .....	5
2.1.3.2. Kimyasal aktivasyon .....	5
2.2. Gözenekli Karbonların Şablonlu Sentezi .....	6
2.2.1. Sert şablon (hard template) yöntemi .....	7
2.2.2. Yumuşak şablon (soft template) yöntemi .....	7
2.3. Gözenekli Karbonların Molekül, Kristal Ve Kimyasal Yapısı .....	8
2.4. Gözenekli Karbonların Modifikasyonu .....	9
2.4.1. Fiziksel Modifikasyon .....	10
2.4.2. Kimyasal Modifikasyon .....	11
<b>3. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>13</b>
3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	13
3.2. Kromun Kullanım Alanları .....	13
3.3. Kromun Toksisitesi .....	14
3.4. Kromun Doğadaki Davranışı .....	15
3.5. Krom Giderim Yöntemleri .....	16
<b>4. ADSORPSİYON</b> .....	<b>18</b>
4.1. Adsorpsiyon Türleri .....	18
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	19

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	20
4.3.1. Sözde birinci derece kinetik model .....	20
4.3.2. Sözde ikinci derece kinetik Model .....	21
4.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	22
4.4.1. Langmuir İzoterm Modeli .....	23
4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	24
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	25
<b>5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>27</b>
<b>6. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>44</b>
6.1. Kullanılan Kimyasallar .....	44
6.2. Gözenekli Karbon Üretimi.....	44
6.3. Gözenekli Karbonun Modifikasyonu.....	45
6.4. Karakterizasyon Çalışmaları .....	45
6.4.1. N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyonu .....	46
6.4.2. X-ışını kırınımı (XRD).....	46
6.4.3. Raman spektrometresi .....	46
6.4.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve EDS analizi .....	46
6.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	47
6.5. Karbon Malzeme için Adsorpsiyon Kapasitesi Hesabı .....	47
<b>7. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>49</b>
7.1. Karbon Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	49
7.1.1. N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyonu .....	49
7.1.2. X-ışını kırınımı (XRD).....	51
7.1.3. Raman Spektroskopisi .....	52
7.1.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve EDS analizi .....	53
7.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	56
7.2. Cr(VI) Adsorpsiyonu .....	57
7.2.1. Gözenekli karbonun modifikasyonu .....	57
7.2.2. Derişim etkisinin incelenmesi .....	58
7.2.3. pH etkisinin incelenmesi .....	59
7.2.4. Kinetik çalışma.....	60



**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
7.2.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	63
7.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği.....	68
7.2.7. Adsorban miktarı etkisinin incelenmesi.....	71
<b>8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>72</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>76</b>
<b>EK AÇIKLAMALAR .....</b>	<b>90</b>
Ek Açıklama – A: Krom(VI) Tayini için Difenilkarbazid Yöntemi.....	90
Ek Açıklama – B: Krom(VI) için Kalibrasyon Doğrusu .....	91

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) GK için b) MGK için .....	49
7.2. Gözenek boyut dağılımı a) GK için b) MGK için .....	50
7.3. GK ve MGK için XRD analiz sonuçları.....	51
7.4. GK ve MGK için Raman spektroskopisi .....	52
7.5. GK'un FE-SEM görüntüleri a) x1000 b) x5000.....	53
7.6. MGK'un FE-SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000 .....	53
7.7. Cr(VI) Adsorpsiyonu sonrası MGK'un FE-SEM görüntüleri a) x1000 b) x5000 .....	54
7.8. GK, MGK ve Cr(VI) adsorpsiyonu sonrası MGK'un FTIR spektrumlar .....	56
7.9. Cr(VI) adsorpsiyonuna modifikasyon için kullanılan CTAB derişiminin etkisi.....	57
7.10. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna Cr(VI) başlangıç derişiminin etkisi .....	58
7.11. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi .....	59
7.12. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu kinetik çalışma grafiği.....	60
7.13. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği a)pH=5 b)pH=2 .....	61
7.14. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği a)pH=5 b)pH=2 .....	62
7.15. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	63
7.16. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği a)25 °C, b)35 °C, c)45 °C .....	64
7.17. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği a)25 °C, b)35 °C, c)45°C .....	65
7.18. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunda 25 °C – 45 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği .....	68
7.19. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna MGK miktarının etkisi .....	71
B.1. Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu.....	91

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. GK ve MGK'un yüzey alanı ve gözenek özellikleri .....	51
7.2. Katılar için EDS analiz sonuçları .....	55
7.3. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler .....	62
7.4. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model ile elde edilen parametreler .....	66
7.5. Cr(VI) adsorpsiyonu için literatürden elde edilen qm değerleri.....	67
7.6. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri.....	69
7.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için literatürden elde edilen termodinamik veriler .....	70
B.1. Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu verileri.....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

Cr	Krom
N	Azot
Br	Brom
O	Oksijen
$\Delta G^\circ$	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
$\Delta H^\circ$	Entalpi Değişimi
$\Delta S^\circ$	Entropi Değişimi

### Kısaltmalar

### Açıklama

BET	Brunauer, Emmet ve Teller
CTAB	Setiltrimetil Amonyum Bromür
EA	Elementel Analiz
Ea	Aktivasyon Enerjisi
EDS	Enerji-Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GK	Gözenekli Karbon
MGK	Modifiye Gözenekli Karbon
ng	Nanogram
pg	Pikogram
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınımı

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su, canlılar için hayati önemi olan doğal bir kaynaktır. Değişen iklim koşullarından dolayı su kaynaklarımız dönüşü olmayan bir şekilde tükenmektedir. Mevcut su kaynaklarımız da tarımsal faaliyetler, artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile büyüyen sanayileşmeden dolayı hızlıca kirlenmektedir. Tarımsal faaliyetlerde kullanılan ziraa ilaçlar, nüfus artışı ile artan evsel atıklar ve sanayi kuruluşlarında oluşan ağır metal içerikli atık suların deşarj sınırlarının uygun olmadığı halde direk su kaynaklarına bırakılması ve/veya depolama esnasında oluşan sızıntılar su kirliliğinin sebeplerinden bazılarıdır.

Ağır metal içerikli atık sular çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Önemli derecede su kirliliğine sebep olan en bililen ağır metaller kurşun, nikel, kobalt, arsenik ve kromdur (Parlayıcı, 2018). Krom, atık su arıtımında ana odak noktası olan ağır metallere biridir (Karthikeyan vd., 2005).

Krom kirliliği, biyolojik olarak parçalanamaz olduğundan sulu ortamdaki en ciddi çevresel etkilerden biridir. Çok miktarda kroma maruz kalmak ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Krom miktarı vücutta 0,1 mg/L'ye ulaştığında insanlar için ölümcül hale gelebilir. Krom kirliliği deri tabaklama, elektro kaplama, madencilik, kimyasal imalat ve metal kaplama endüstrilerinin atık sularından kaynaklanır (Parlayıcı vd., 2015).

Suda krom çoğunlukla altı değerlikli krom (Cr(VI)) ve üç değerlikli krom (Cr(III)) durumunda bulunur (Selomulya vd., 1999). Cr(III) nispeten çözünmez ve hareketsizdir, oysa Cr(VI) çözünür ve yeraltı suyunda kromat ( $CrO_4^{2-}$ ) şeklinde büyük hareket kabiliyetine sahiptir. Cr(VI), bitki ve hayvan dokularını güçlü bir oksidan tahriş edici olduğu ve aynı zamanda kanserojen ve mutajenik olduğu için en tehlikeli ağır metal iyonlarından biridir ve önemli bir kirleticidir (Zeng ve Woo, 2010).

Cr(VI)'yı atık sulardan uzaklaştırmak için çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayrılması, ultrafiltrasyon, flotasyon, elektrokoagülasyon, çözücü ekstraksiyonu, sedimantasyon, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, ters osmoz, diyaliz/elektrodiyaliz, adsorpsiyon vb.

vardır (Mohan ve Pittman, 2006). Bu yöntemlerin yüksek maliyetli olması, ikincil kirliliğe neden olması, düşük metal konsantrasyonları için etkili olmamaları gibi dezavantajları vardır. Adsorpsiyon bu yöntemler ile karşılaştırıldığı zaman, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında daha etkili ve ekonomik olduğu görülmektedir (Parlayıcı, 2018).

Sıcaklık, pH, kullanılan adsorban çeşidi adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerden bazılarıdır. Endüstride kullanılan adsorbanlar, silika jel, aktif alümina, karbon moleküler elek, zeolit, reçine, odunkömürü, polimerler, killer ve karbon malzemelerdir. Karbon malzemeler kendi içinde mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli olmak üzere 3'e ayrılır. Gözenekli karbon malzemeler, yüksek yüzey alanları ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle birçok uygulamada ilgi çekmektedir. Karbon malzemeler çevre kirliliğini kontrol amacıyla yaygın olarak kullanılır. Yüksek gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olmaları kirlilik oluşturan maddelerin adsorbanın yüzeyine daha fazla tutulmasını sağlayacağından yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür (Liang vd., 2008).

Bu tez çalışmasında, tek kapta şablonlu sentez (One Pot Method) yöntemi ile karbon kaynağı olarak Sükroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) silika kaynağı olarak da Tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılarak gözenekli karbon (GK) üretimi gerçekleştirilmiştir. En iyi şartlarda CTAB ile modifikasyonu sağlanmıştır. Elde edilen modifiye gözenekli karbonun (MGK) karakterizasyonu ( $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon, XRD, Raman, FE-SEM, EDS, FTIR analizleri) ve sulu çözeltiden ağır metalin (Cr(VI)) adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır.

Bu amaçla modifikasyon işleminde de kullanılacak CTAB miktarı belirlenmiştir. En uygun koşullarda üretilen MGK sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Çözeltinin pH'ı, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiş olup CTAB ile değişen yüzey özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi saptanmıştır.

## 2. GÖZENEKLİ KARBONLAR

### 2.1. Karbon Malzemenin Hazırlanması

Aktif karbon (AC) gibi geleneksel gözenekli karbon malzemeler yüksek karbon konsantrasyonuna sahip herhangi bir hayvan, bitki veya mineral kökenli karbonlu malzeme, basitçe hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak karbon malzemeye dönüştürülebilir (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009). Karbon malzemenin üretilmesi temelde hammadde seçimini, karbonizasyonu ve aktivasyonu içerir (Manocha, 2003). Karbon malzemenin üretim aşamaları aşağıda verilmiştir.

#### 2.1.1. Hammadde seçimi

Gözenekli karbonun hazırlanmasında uygun bir hammadde seçimi için birkaç faktör dikkate alınır. Endüstriyel olarak, gözenekli karbon üretimi için hammadde olarak yüksek karbonlu ve düşük inorganik (yani düşük kül) içerikli ucuz malzeme tercih edilmektedir. Gözenekli karbonların hazırlanmasında kullanılan hammaddeler, uygulamalarına göre değişir. Gözenekli karbon üretim kapasitesi, özellikleri ve pazarı olarak önem sırasına göre geleneksel hammaddeler şunlardır: odunkömürü, linyit, hindistan cevizi kabuğu, turba ve diğerleri. Son yirmi yılda, özel enerji uygulamaları için çok yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ve kontrollü gözenek boyutu dağılımlarına sahip karbon malzemeler geliştirmek için yeni sentetik öncüllerin seçimi ve karbonizasyon davranışı üzerinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Manocha, 2003).

#### 2.1.2. Karbonizasyon

Karbonizasyon, atık bir ürün olan biyokütlenin yüksek basınç ve sıcaklıkta ayrıştırılarak değerli karbon ürünlerine dönüştürülmesidir. Biyokütlenin bileşimi, karbon (ağırlıkça maksimum %60), oksijen (ağırlıkça maksimum %40) ve hidrojen (ağırlıkça maksimum %6) gibi ana elementleri ve kükürt, nitrojen ve klor (ağırlıkça maksimum %1) gibi küçük bileşenleri içerir. Bu nedenle, karbonizasyon, uygulanan koşullar altında

karbonlu malzemenin ayrışması yoluyla az heteroatom katkısı ile yüksek kaliteli oksijenle işlevselleştirilmiş karbon üretmeye yardımcı olur (De vd., 2020).

Karbonizasyon sırasında hidrojen ve oksijen gibi karbon olmayan elementlerin çoğu ilk olarak başlangıç materyallerinin pirolitik ayrışmasıyla gaz formunda çıkarılır. Temel karbonun serbest atomları temel grafit kristalitler olarak bilinen organize kristalografik oluşumlar halinde gruplanır. Kristalitin karşılıklı düzenlemesi düzensizdir, böylece aralarında serbest boşluklar bulunur. Bu nedenle karbonizasyon, karbonlu materyalin termal ayrışmasını içerir. Karbon olmayan türleri ortadan kaldırarak sabit bir karbon kütlesi ve ilkel gözenek yapısı oluşturur. Proses genellikle 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, inert bir atmosferin sürekli akışında gerçekleştirilir (Manocha, 2003).

Karbonize ürünün kalitesini ve verimini belirleyen önemli parametrelerden karbonizasyon sıcaklığı en önemli etkiye sahiptir. Ardından piroliz ısıtma hızı, inert gazın akış hızı ve son olarak da piroliz de kalma süresi gelir. Genel olarak, artan karbonizasyon sıcaklığı karbon malzemenin verimini azaltır. Sıcaklığın artması katı veriminin azalmasına, sıvı ve gaz veriminin artmasına neden olur. Hava yokluğunda herhangi bir karbonlu malzemenin karbonizasyonu organik moleküllerin ayrışmasını, katranlı ve gazlı ürünlerin evrimini ve son olarak katı gözenekli bir karbon kütlesini içerir. Bu şekilde elde edilen gözenekli karbonlar, ağırlıklı olarak makro gözenekler ve gram başına birkaç metre kare spesifik yüzey alanına sahip pratik olarak inaktif malzemeler içerir. Oldukça gelişmiş bir gözenekliliğe ve buna uygun olarak geniş bir yüzey alanına sahip bir adsorban, yalnızca karbonlaştırılmış malzemenin fiziksel veya kimyasal aktivasyonla etkinleştirilmesiyle elde edilir (Manocha, 2003; Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

### **2.1.3. Aktivasyon**

Karbonizasyon sırasında karbondaki bulunan serbest boşluklar görünüşte katranlı maddelerin birikmesinin bir sonucu olarak düzensiz "amorf" karbon tarafından doldurulur veya en azından kısmen bloke edilir. Elde edilen karbonize ürün, yalnızca çok küçük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu tür karbonize malzemeler daha sonra buhar veya inert gaz altında ısıtılarak, uygun bir çözücü ile veya kimyasal reaksiyonla katranlı ürünlerin çıkarılmasıyla aktif hale getirilebilir. Bu nedenle, karbonizasyon işlemi sırasında oluşan



gözeneklerin çaplarını genişletmek ve bir miktar yeni gözeneklilik oluşturmak için aktivasyon gerçekleştirilir. Böylece çok geniş iç yüzey alanına sahip iyi gelişmiş ve kolayca erişilebilir bir gözenek yapısının oluşmasına neden olur (Manocha, 2003). Aktivasyon, kimyasallar kullanılmayarak (fiziksel aktivasyon) veya kimyasallar kullanılarak (kimyasal aktivasyon) iki şekilde yapılabilir (De vd., 2020).

### **2.1.3.1. Fiziksel aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon iki aşamalı bir süreçtir. İlk olarak karbonlu bir malzemenin karbonizasyonunu ve ardından ortaya çıkan kömürün yüksek sıcaklıkta karbondioksit (CO<sub>2</sub>), buhar, hava veya bunların karışımları gibi uygun oksitleyici gazların varlığında aktivasyonunu içerir. Aktivasyon gazı olarak genellikle CO<sub>2</sub> tercih edilmesinin sebebi temiz, kullanımı kolay olması ve 800 °C civarındaki sıcaklıklarda yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon işleminin kontrolünü kolaylaştırmasıdır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Fiziksel aktivasyon, 800-1000 °C sıcaklık aralığında ısıl işlemde moleküler boyutlarda gözenekli yapı ve geniş yüzey alanı geliştirdiği bir süreçtir (Manocha, 2003). Aktivasyon sıcaklığı 600 ile 900 °C arasındadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Gazlaştırma aşamasında kullanılan farklı oksitleyiciler, ısıtma sırasında karbonların gözeneklerinde katran benzeri ürünler üretme eğilimindedir. Fiziksel aktivasyonla elde edilen karbonların gözenekli yapısı, bu katran benzeri ürünlerin uzaklaştırılmasının yanı sıra uçucu safsızlıkların da uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fiziksel aktivasyondan sonra yıkanması gereken aşındırıcı kimyasal maddeler kullanmama avantajına sahiptir (De vd., 2020).

### **2.1.3.2. Kimyasal aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon işleminde, iki aşama eşzamanlı olarak gerçekleştirilir ve öncü, dehidrasyon ajanları ve oksidanlar olarak kimyasal aktive edici ajanlar ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyonu birleştiren daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve bu nedenle daha iyi gözenekli bir yapının gelişmesiyle sonuçlanan tek bir aşamada gerçekleştirildiği için çeşitli avantajlar sunar (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Bu aktivasyonda, biyokütle genellikle güçlü asitler (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), zayıf asitler (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), tuzlar (ZnCl<sub>2</sub>) ve güçlü bazlar (NaOH, KOH) gibi farklı aktive edici (kimyasal)

ajanlar kullanılır (De vd., 2020). Tüm aktive edici ajanlar, karbonizasyonda ayrışmayı etkileyen ve katran oluşumunu engelleyen dehidre maddelerdir. Ayrıca asetik asit, metanol vb. oluşumunu azaltır ve karbon verimini artırır (Manocha, 2003).

Kullanılan aktive edici ajanların bir kısmı (çinko tuzları ve fosforik asit gibi) kolaylıkla geri kazanılabilir. Fakat yine de kullanılan kimyasal ajanlar çevresel kaygılara sebep olabilir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Kimyasal aktivasyonda, KOH ve  $ZnCl_2$  öncülün karbonizasyonunu önemli ölçüde etkiler. Özellikle  $ZnCl_2$ , karbon malzeme hazırlama işleminde bir kimyasal madde olarak yaygın şekilde kullanılabilir. Bu süreçte, karbonizasyon sıcaklığı en etkili faktördür. Bunu ısıtma hızı,  $N_2$  akış hızı ve kalma süresi izler. Bu süreç karbon iskeletinin aromatisasyonuna, kömürleşmesine ve gözenekli yapıların oluşmasına neden olur (Bagheri ve Julkapli, 2016).

## 2.2. Gözenekli Karbonların Şablonlu Sentezi

Kimyasal veya fiziksel aktivasyon yolu ile ortaya çıkan gözenekler, çoğunlukla düzensiz ve tanımlanmamış mikro gözeneklerdir; bunlar, kütle aktarımı için yalnızca bir çıkamaz olan darboğaz veya solucan benzeri yapı içerir. Buradan yola çıkarak diğer yöntemler (yumuşak ve sert şablonlama) geliştirilmiştir. Bunlar, aktivasyon sentezinin dezavantajlarının üstesinden gelebilir ve gözenek morfolojisinin kontrolünü sağlayabilir. Şablonlama, karbon hammaddesinin sentezlendiği malzemeyi yönlendiren bir yapıdır (Sandy ve Lama, 2018). Gözenekli karbonların sentezinde genel olarak kullanılan şablonlu sentez yöntemi iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama şablon olarak kullanılacak gözenekli malzemenin sentezi, ikinci aşama ise bu şablonlar kullanılarak üretilen karbonlardan şablonun uzaklaştırılması ile gözenekli karbonun elde edilmesidir. Bunun gibi şablonlama, tanımlanmış bir gözenek boyutu ve gözenek yapısı sunar. Şablon yaklaşımı, çok kontrollü ve basit bir yöntem olduğu için iyi kontrol edilen gözeneklere sahip mezo gözenekli karbonlar hazırlamak için yaygın olarak uygulanmaktadır (Chen vd., 2015).

Şablon, gözenekli malzemelerin üretilmesi için dikkate alınması gereken önemli bir faktördür, çünkü nihai ürünlerin gözenek yapısını ve maliyetini belirleyebilir. Kolloid silika (Wu vd., 2018), gözenekli metal oksitler (Li vd., 2016), doğal zeolit (Noh vd., 2019), proteinler (Fu vd., 2018) ve bakteriler (Li vd., 2017) dahil olmak üzere birçok şablon ajanı

vardır. Bu şablonlar arasında kolloid silika, kontrollü mezo gözenek yapılarına sahip olma gereksinimlerini karşıladığı için öne çıkmaktadır. Bununla birlikte gözenek yapısı sabit şablon boyutu ile sınırlıdır ve ortaya çıkan gözenekli karbonlar genellikle zayıf mekanik bütünlüğe sahip bir toz formundadır (Cai vd., 2019). Yapıyı yönlendiren ajanın mekanizmasına ve türüne göre, şablonlama sert ve yumuşak şablonlama olarak sınıflandırılır (Sandy ve Lama, 2018).

### **2.2.1. Sert şablon (hard template) yöntemi**

Sert şablon, numune parçacığının boyutunu ve morfolojisini doğrudan belirleyen sert bir malzemedir. Polimer mikro küreler, gözenekli membran, plastik köpük, iyon değişim reçenesi, karbon fiber ve gözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) gibi çok çeşitli sert şablonlar mevcuttur. Özel yapıları ve tane boyutu kısıtlamasına etkileri nedeniyle birçok alanda önemli rol oynarlar (Xie vd., 2016).

Sert bir şablonun kullanılması, konuk türlerin hidrolizini, yoğunlaşmasını ve bunların yüzey aktif maddelerle etkileşimlerini kontrol etme ihtiyacının üstesinden gelir. Sert şablon yöntemi, mezo kanalların tamamen doldurulmasını sağlar. Bununla birlikte, bu yöntemin dezavantajları vardır, örneğin kullanım için yumuşak şablonlardan çok daha az sert şablon vardır, bu nedenle prosedür daha ayrıntılı ve zaman alıcıdır (Marcos-Hernández ve Villagrán, 2019).

Tipik bir sert şablon yönteminde nano boşluk önce karbonlu öncülerle doldurulur, bunu takiben öncülleri karbona dönüştüren bir karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir (Jache vd., 2012). Daha sonra bu şablon kimyasal dağlama veya su ile yıkanarak uzaklaştırılır. Bu basit ve verimli sürece dayanarak sert şablonlar üç boyutlu birbirine bağlı karbon ağı tabanlı malzemeleri sentezlemek için yaygın bir yöntem haline gelmiştir (Nishihara ve Kyotani, 2012).

### **2.2.2. Yumuşak şablon (soft template) yöntemi**

Yumuşak şablonun sabit sert bir yapısı yoktur. Nanopartiküllerin sentezinde moleküller arası etkileşim kuvveti (hidrojen bağı, kimyasal bağ ve statik elektrik) vasıtasıyla

bazı yapısal özelliklere sahip agregalar oluşturur. Bu agregalar bir şablon olarak kullanılarak inorganik türler, elektrokimyasal yöntem, çökeltme ve diğer sentetik yöntemlerle bu şablonların yüzeyinde veya iç kısmında biriktirilerek belirli şekil ve boyutta parçacıklar oluşturulur (Xie vd., 2016).

Yumuşak şablon olarak P123 (triblok kopolimer), F127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) (pluronic) ve polimer polietilen glikol gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve polimerler kullanılır. Esneklik ve çeşitlilik gibi avantajlarına rağmen yumuşak şablon yöntemleri çok miktarda pahalı yüzey aktif madde kullanımı nedeniyle endüstriyel ölçekte ekonomik olarak gösterilmez (Zhang vd., 2019).

### **2.3. Gözenekli Karbonların Molekül, Kristal ve Kimyasal Yapısı**

Gözenekli katı malzemeler, iç yüzey alanları geniş olduğundan daha derin boşluklar içeren malzemelerdir. Bu boşluklar gözenekler olarak bilinir ve geometri (silindirik, mürekkep şişesi şekilli / küresel, yarık, boşluklar ve huni şekilli / konik) ve boyut bakımından farklılık gösterir. Gözenekler açılabilir (erişilebilir) veya kapatılabilir (erişilemez). Açık gözenekler kör (çıkma uçu) veya birbirine bağlı gözenekler (gözenekler arasında bağlanan) olabilir (Sandy ve Lama, 2018).

Gözenekli karbonlar, önemli endüstriyel uygulamalara sahip çok yönlü malzemelerdir. Gözenekli karbonların temel özellikleri, büyük yüzey alanı ve düzenli gözenekliliktir (De vd., 2020). Gözenekli karbon malzemeler, gözenek çaplarına göre; mikro gözenekli (gözenek boyutu < 2nm), mezogözenekli (2nm < gözenek boyutu < 50 nm) ve makro gözenekli (gözenek boyutu > 50 nm) olarak sınıflandırılabilir. Aktif karbon ve karbon moleküler elekler gibi geleneksel gözenekli karbon malzemeler yüksek sıcaklıklarda piroliz ve kömür, odun, meyve kabuğu veya polimerler gibi organik öncüllerin fiziksel veya kimyasal aktivasyonu ile sentezlenir. Bu karbon malzemeler normal olarak hem mikro gözenek hem de mezogözenek aralıklarında nispeten geniş gözenek boyutu dağılımlarına sahiptir (Liang vd., 2008).

Gözenekli karbonlarla sınırlı sıvılar üzerine yapılan teorik ve moleküler simülasyon çalışmalarının çoğunda yapısal olmayan duvarlara (yani yüzey oluklu olmadan)

bağlanmamış yarık gözeneklerinin bir montajı olarak modellenmiştir. Bununla birlikte, bu adsorbanların çoğu karmaşık bir morfolojinin bağlı gözeneklerinden oluştuğu için bu yaklaşımın haklı olup olmadığı açık değildir. Birkaç moleküler simülasyon çalışması, yüzey kusurları veya bozukluğu olan gözenekli karbon modellerini ele almış olsa da, gözenek şekli ve gözenek bağlanabilirliğinin bu malzemelerle sınırlı sıvıların termodinamik yapısı üzerindeki etkisi açıklığa kavuşturulmamıştır. Gözenekli karbonların modellenmesinde son zamanlarda, ters Monte Carlo (RMC) algoritmaları kullanılarak ilerleme sağlanmıştır (McGreevy ve Puzstai, 1988). Bu teknik sakkaroz bazlı gözenekli karbonların yapısal modellerini elde etmek için uygulanmıştır. Bu gerçekçi modeller için simüle transmisyon elektron mikroskobu, gaz adsorpsiyonu ve mikro kalorimetrenin deneysel verilerle uyumlu olduğu bulunmuştur (Jain ve Pikunic, 2005).

Mikro gözenekli malzemelerin adsorpsiyon ve kataliz uygulamalarındaki geniş kullanımına rağmen, üretimlerinde kullanılan yöntemlerden kaynaklanan bazı sınırlamaları vardır. Aktive edilmiş mikro gözenekli karbon malzemelerle ilişkili temel dezavantajlar; küçük gözenek boyutlarının neden olduğu alan hapsi nedeniyle moleküllerin yavaş kütle taşınması, yüzey fonksiyonel gruplarının ve kusurlarının varlığından kaynaklanan düşük iletkenlik, yüksek sıcaklık tedavileri veya grafitleme sırasında gözenekli yapıların çökmesidir (Liang vd., 2008).

#### **2.4. Gözenekli Karbonların Modifikasyonu**

Son yirmi yılda gözenekli malzemelerin yapısının, molekülerden yığın boyutlarına kadar değişen uzunluk ölçeklerinin farklı şablonlama yöntemleri kullanılarak kontrol edilmesinde büyük ilerleme kaydedilmiştir (Stein vd., 2009). Bu sistemler çok önemli olmaya devam ederken tasarlanmış gözenek mimarisine sahip gözenekli karbon malzemelere artan ilgi gösterilmiştir. Bu gözenekli karbonlar genellikle mikro gözeneklidir. Bu nedenle mezo gözenekli karbonların üretimi mikro gözeneklere giremeyen daha büyük moleküllerin adsorpsiyonu ve ayrılması gibi uygulamalar için bir gereksinim olarak görülmektedir (Vinu vd., 2003).

Bununla birlikte, sulu sistemde ıslanabilirliği ve dağılılabirliği zayıf olan karbon malzemelerin hidrofobik doğası, özel afiniteye sahip fonksiyonelleştirilmiş bir karbon

yüzeyi gerektiren adsorpsiyon, ayırma ve elektronikteki birçok potansiyel uygulama için elverişsizdir (Tian vd., 2015). Yüzey modifikasyonu, karbon malzemelerin yapısında değişikliklere neden olmanın bir yoludur. Bu değişiklikler, yeni atomların eklenmesini, yeni fonksiyonel grupların oluşturulmasını ve dokusal özelliklerin değiştirilmesini içerir. Yüzey değişiklikleri, adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde etkiler. Bu anlamda adsorpsiyon kapasitesi, yüzey kimyası (fonksiyonel gruplar), gözenekli yapı, adsorbat özellikleri ve adsorbat/adsorban etkileşimi gibi birçok faktör tarafından belirlenebilir. Yapı üzerinde, özellikle yüzey fonksiyonel gruplarında birçok reaksiyon gerçekleştiğinden, yüzey modifikasyonları yüzey kimyasını güçlü bir şekilde etkiler. (Pego vd., 2017). Yüzey modifikasyonu esas olarak yüzey kimyasını etkiler, ancak yapılacak işleme bağlı olarak fiziksel özelliklerde de bazı değişikliklere neden olabilir. Bu, yüzey modifikasyonunu teşvik etmek için kullanılan metodolojiye bağlıdır (Pego vd., 2019).

Karbon malzemeler güçlü adsorpsiyon özelliklerine sahiptir ve bu özellikler iki faktör tarafından belirlenir. İlki karbonun yüzey yapısı özellikleri (spesifik yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek hacmi vb.) ve ikincisi karbonun yüzey kimyasal özellikleridir (yüzey asitliği ve bazlığı, fonksiyonel gruplar ve elektrokimyasal özellikler vb.). Karbon malzemenin fiziksel ve kimyasal modifikasyonu, spesifik fonksiyonel gruplara sahip hale getirilmesi ve birden fazla çeşit elde etmek için gözenek yapısının değiştirilmesi, fonksiyonel ve yüksek kaliteli özel karbon malzemelerin elde edilmesini sağlar (Jaganathan vd., 2014).

#### **2.4.1. Fiziksel modifikasyon**

Fiziksel modifikasyon, karbon malzemenin yapısında yüzey modifikasyonlarına neden olmak için fiziksel olayların kullanılmasını içerir. Fiziksel modifikasyon, yapısal kırılmalar, atomların eklenmesi veya her ikisinin bir kombinasyonu ile gerçekleştirilebilir (Pego vd., 2019). Karbon malzemenin fiziksel adsorpsiyon prensibi, malzemenin gözenek çapının adsorbat moleküllerinin özelliklerinden çok daha büyük veya bunlara eşit olmasıdır. Böylece adsorpsiyon molekülleri malzeme yüzeyinin gözeneklerine girebilir ve sonra adsorbe edebilir. Fiziksel modifikasyon ile karbon malzeme özel özelliklere ve kullanımlara sahip olabilir. Modifikasyon spesifik yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını artırabilir (Jaganathan vd., 2014).

Fiziksel modifikasyon yöntemlerinden; gaz modifikasyonunda, önce uçucu maddeyi uzaklaştırmak için hammaddelerin karbonizasyonu yapılır ve ardından karbür gaz ile modifiye edilir. Gözenek yapısının açılması, raybalanması ve yeni gözeneklerin oluşması ile sonuçlanır. Mikrodalga modifikasyonunda, karbon malzemenin yüzey fonksiyonel grupları modifiye edici ile reaksiyona girmesi sağlanır. Karbon malzemenin fiziksel yapısı, mikrodalga gücü, frekansı, radyasyon süresi ve taşıyıcı gaz değiştirilerek ayarlanır. Sıcaklık modifikasyonunda, yüksek sıcaklık, karbon malzemenin yüzeyinde organik maddenin sulu çözelti içinde adsorpsiyonu için yararlı olan alkali grupların oluşmasını sağlar (Liu ve Xiao, 2018).

#### 2.4.2. Kimyasal modifikasyon

Karbon malzemenin kimyasal bileşimi ve yüzeydeki aktif fonksiyonel grupların türü ve miktarı, adsorpsiyon ve kataliz üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, malzemenin farklı adsorbatlara göre modifiye edilmesi büyük önem taşır. Yüzey kimyasal modifikasyonunun temel amacı, karbon malzemenin yüzey asitliğini ve bazlığını değiştirmek, bazı yüzey fonksiyonel gruplarını eklemek veya çıkarmaktır. Böylece karbon malzemenin bazı özel adsorpsiyon veya katalitik özelliklere sahip olması sağlanır (Jaganathan vd., 2014). Çeşitli araştırmacılar, amonyum pirolidineditiyokarbamat ( $C_5H_9NS_2 \cdot NH_3$ ) ve fenitoin ( $C_{15}H_{12}N_2O_2$ ) gibi farklı kompleks yapıcı maddeler, farklı metal iyonlarının uzaklaştırılması için karbon malzemeyi modifiye etmek için kullanılmıştır (Bhatnagar vd., 2013).

Kimyasal modifikasyon için kullanılan kimyasallardan bir tanesinde yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif madde, bir hidrofobik grup ile birlikte bir hidrofilik grup içeren amfipatik bir yapıdır. Yüzey aktif maddeler katı yüzeye adsorbe edilir ve katıların yüzey özelliklerini, özellikle ara yüzde değiştirir. Son yıllarda, yüzey aktif maddelerin su ve atık su arıtımında kullanımı metal iyonlarının ve diğer toksik maddelerin ayrılması için özellikle tercih edilir (Yazdankhah vd., 2010).

Kimyasal modifikasyon yöntemlerinde; oksidasyon modifikasyonu, oksidatif modifikasyon, karboksil, fenolik hidroksil, ester ve karbonil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların karbon malzemenin yüzeyindeki güçlü oksidanlarla reaksiyona girmesini

sağlamak amacı ile uygun sıcaklığı ayarlamaktır. İndirgeyici modifikasyonu, karbon malzemenin yüzeyinin yüzey fonksiyonel grupları uygun sıcaklıkta indirgeme ajanları ile değiştirilmesidir. Asit-Baz modifikasyonu, karbon malzemenin asit modifikasyonu,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sitrik asit ve diğer oksidanların uygun koşullarda karbon malzemenin yüzey oksijen fonksiyonel gruplarının sayısı ve tipini değiştirmesidir. Baz modifikasyonu ise organik ve asidik gazların adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek amacı ile karbon malzemeyi modifiye ederken  $\text{NaOH}$ , amonyak (gaz / sıvı) ve diğer bazik reaktiflerin kullanılması anlamına gelir (Liu ve Xiao, 2018).



### 3. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

#### 3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Krom 1797'de Fransız kimyager Louis Vauquelin tarafından keşfedildi. Bileşiklerinde bulunan birçok farklı renk nedeniyle krom (Greek chroma, "renk") olarak adlandırılmıştır. Krom, dünyanın en bol bulunan 21. elementi ve 6. geçiş metalidir. Başlıca krom cevheri çoğunluğu Güney Afrika (dünya rezervlerinin %96'sı ile), Rusya ve Filipinler'de bulunan demir (II) kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )'tir. Daha az yaygın kaynaklar arasında kurşun (II) kromat ( $\text{PbCrO}_4$ ) ve kromiyum (III) oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) yer alır. Zümrüt ve yakut değerli taşları renkleri krom izlerinden kaynaklanmaktadır (Mohan ve Pittman, 2006).

Krom 2+, 3+ ve 6+ oksidasyon durumlarında meydana gelir, ancak Cr(II) kararsızdır ve hidrolizi hakkında çok az şey bilinmektedir. Cr(III)'ün hidrolizi karmaşıktır ve polinükleer tür olan  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$  ve  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  üretir (Radovic vd., 2000; Mohan vd., 2006). Cr(VI) hidrolizi  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  olmak üzere sadece anyonik türler üretir (Mohan vd., 2005; Mohan vd., 2006). Düşük pH ve yüksek krom konsantrasyonlarında,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  baskındır ve 6.5'ten yüksek bir pH'da  $\text{CrO}_4^{2-}$  formunda Cr(IV) bulunur (Mohan vd., 2005). Diğer taraftan, Cr(III) çözünmezdir ve bu nedenle çevre koşullarında hareketsizdir. Cr(VI) bileşikleri, suda çözünürlükleri yüksek ve hareket kabiliyetleri nedeniyle Cr(III)'den daha toksiktir. Topraktaki Cr(VI) iyi çözünür ve Cr(VI)'nın topraktaki hareketli ve toksik formları kromat ve dikromattır. Cr(VI) aerobik koşullar altında hızla Cr(III)'e indirgenir ve çözünmeyen üç değerlikli hidroksitler ve oksitler oluşturur (Mohan ve Pittman, 2006).

#### 3.2. Kromun Kullanım Alanları

Endüstriyel proseslerde büyük miktarda krom kullanımı söz konusudur (Altun vd., 2016). Kromun yoğun kullanımı, yoğun bir işleme ihtiyaç duyan çok miktarda krom içeren atık su ile sonuçlanır (Nameni vd., 2008). Çevrede çoğunlukla Cr(III) bulunan doğal krom kaynakları varken Cr(VI)'nın çoğunluğu endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Kimbrough vd., 1999). Cr(VI), ortamdaki küçük konsantrasyonlarda bile hem hayvanlar hem de insanlar için toksik ve kanserojendir, ancak Cr(III) insanlar ve hayvanlar için önemli

bir besindir (Kim vd., 2002; Dharnaik ve Ghosh, 2014). Kromun endüstriyel kullanım akışı, genellikle demir içeren kromit ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) olarak kromit madenciliği ile başlar. (Westbrook, 1983; Hartford, 1983).

Krom kullanımının yaklaşık %10 ile 15'ini oluşturan Cr(VI) kimyasalları, esas olarak metal kaplama için ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) kullanan boya pigmentlerinde ve deri tabaklamada kullanılır (Westbrook, 1983; Hartford, 1983). Cr(II) ve (III) kimyasalları da Cr(VI) ile karşılaştırıldığında az miktarda üretilir. Krom diklorür ( $\text{CrCl}_2$ ), krom sülfat ( $\text{CrSO}_4$ ), krom triflorür ( $\text{CrF}_3$ ), krom triklorür ( $\text{CrCl}_3$ ) ve krom nitrat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) bunlara örnektir.

Kromu diğer metal parçalarına kaplamak için  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin ısıtılmış banyoları kullanır. Bir elektrik akımı altında, hidratlanmış dikromat iyonları, kaplanacak metal üzerinde pozitif elektroda doğru hareket eder. Oluşan hidrojen ve oksijen gazları banyodan kaçarak sulu asidik kromat yüklü buğular oluşturur. Bunlara ek olarak madencilik, fotoğraf endüstrileri, tekstil boyama, metal işleme ve ahşap koruma gibi birçok endüstri, bol miktarlarda krom kullanır. Buda bol krom içeren atık su üretilmesine neden olur (Kimbrough vd., 1999).

### 3.3. Kromun Toksisitesi

Atık sudan toksik metal iyonlarının giderilmesi önemli ve geniş çapta incelenen bir araştırma alanıdır. Atık su arıtımında ana odak noktası olan ağır metallere biri kromdur. Cr(VI)'nın neden olduğu toksisite yüksektir ve bu nedenle bu kirleticinin deşarj seviyesinde düzenlenmesine öncelik verilmektedir. Tabaklama, elektro kaplama, boya, tekstil endüstrisi vb. endüstriyel atık suları maksimum kirletici seviyesinin üzerinde krom türleri içerir (Sharma, 2003). Her ne kadar endüstriyel atık sularda Cr(III) ve Cr(VI) mevcut olsa da, Cr(VI)'nın kanserojen özellikleri nedeniyle çok tehlikeli olduğu düşünülmektedir (Gardea-Torresdey vd., 2000). Endüstriyel atık sularda Cr(VI) için izin verilen sınır 0.1 mg/l'dir. Bu atık sulardaki Cr(VI) 'yı standart seviyeye indirmek için verimli ve düşük maliyetli bir yöntem geliştirilmelidir (Karthikeyan vd., 2005).

Cr(VI) biyolojik sistemler üzerinde toksik etkiler uygular. Cr(VI) bileşiklerine mesleki maruziyetin çeşitli klinik problemlere yol açtığı bilinmektedir. Cr(VI) içeren

malzemelerin solunması ve tutulması burun septumu, astım, bronşit, zatürre, gırtlak kanseri, akciğer kanseri ve karaciğerin iltihaplanmasına neden olabilir. Cr(VI) bileşiklerinin ciltle teması cilt alerjilerini, dermatiti, deri enfeksiyonunu ve korozyonu tetikleyebilir (Gad, 1989; Lee vd., 1989). Kromatların toksik özellikleri, hücre zarlarında serbest difüzyon olasılığı ve güçlü oksidatif potansiyelden kaynaklanır. Cr(VI)'nın toksikolojik etkisi, bu formun kendisinin bir oksitleyici ajan olarak etkisinden ve ayrıca hücre içinde meydana gelen Cr(VI)' dan Cr(III) 'e indirgenme sırasında serbest radikallerin oluşmasından kaynaklanır. Burada önemli bir konsantrasyonda oluşan Cr(III), çeşitli organik bileşikleri koordine etme kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle bazı metaloenzim sistemlerinin çalışmamasına neden olur buda başka sorunların ortaya çıkmasını tetikler (Kotas ve Stasicka, 2000).

### 3.4. Kromun Doğadaki Davranışı

Atık sularda bulunan çeşitli Cr formlarının doğası ve davranışı, çeşitli endüstriyel kaynaklardan meydana gelen maddelerin değişen fizikokimyasal koşulları nedeniyle doğal sularda bulunanlardan farklı olabilir. Boşaltılmış sıvılarda Cr formlarının varlığı ve konsantrasyonu esas olarak teknolojik işlemlerde uygulanan Cr bileşiklerine, pH'a ve malzeme işlemeden gelen organik ve/veya inorganik atıklara bağlıdır. Böylece Cr(VI), metalurji endüstrisi, metal kaplama endüstrisi (Cr sert kaplama), refrakter endüstrisinden ve pigmentlerin (kromat renk pigmentleri ve korozyon inhibisyon pigmentleri) üretimi veya uygulanmasından kaynaklanır. Çeşitli inorganik ve organik ligandların yanı sıra etkenlerdeki pH değeri, çözünürlüklerini, sorpsiyonunu ve redoks reaksiyonlarını etkileyerek Cr formlarını belirler. Örneğin, tabakhane atık sularında Cr(III) en çok beklenen Cr formu olmasına rağmen, çamurda meydana gelen redoks reaksiyonları Cr(VI) konsantrasyonunu artırabilir. Bu tip atık sudaki hafif asidik veya nötr pH koşulları altında, az çözünür  $Cr(OH)_3 \cdot aq$  tercih edilen form olmalıdır. Ancak saklı malzeme işlemeden kaynaklanan yüksek miktarda organik madde içeriği, çözünür organik Cr(III) kompleksleri ile de karşılaşılması mümkündür (Walsh ve O'Holloran, 1996a, b).

Topraklarda Cr çoğunlukla çözülmez  $Cr(OH)_3 \cdot aq$  olarak veya toprak bileşenlerine adsorbe edilmiş Cr(III) olarak bulunur. Baskın Cr formu pH'a güçlü bir şekilde bağlıdır. Asidik topraklarda,  $pH > 4$ 'de  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  iken  $pH < 5.5$ 'te hidroliz ürünleri, esas olarak  $CrOH^{2+} \cdot aq$  'dir. Her iki form da makro moleküler kil bileşikleri tarafından kolayca adsorbe

edilebilir. İşlem, kil bileşikleri üzerindeki negatif yükün artması açısından yorumlanabilen pH'da bir artış veya kildeki ardışık ligasyon gruplarının protonlanması ile yoğunlaştırılır. Burada hümik asitler, özellikle şelat halkaları ürettiklerinde kararlı Cr(III) kompleksleri oluşturan donör grupları içerenler olarak kabul edilmiştir. Hümik asitlere Cr(III) adsorpsiyonu onu çözünmez, hareketsiz ve reaktif hale getirir. Bu işlem 2.7-4.5 pH aralığında en etkilidir. Diğer makromoleküler ligandlar benzer şekilde davranır. Fakat, sitrik asit, dietilentriamin penta asetik asit (DTPA) ve fulvik asit gibi mobil ligandlar, topraklarda yer değiştirmesine ve Cr(VI) 'ya oksidasyonuna aracılık eden çözünür Cr(III) kompleksleri oluşturur. Bununla birlikte, daha fazla alkalın çözeltisinde (pH 7-10), Cr(OH)<sub>3</sub>·aq 'nin çökertilmesi, kompleks ile etkili bir şekilde rekabet eder (James, 1996).

Atmosferdeki mevcut Cr, %60-70'i oluşturan antropojenik (insanbilimsel) kaynakların yanı sıra kalan %30-40'ını doğal kaynaklardan meydana gelmektedir. Atmosferdeki Cr artışına katkıda bulunan insan faaliyetleri şunlardır: metalurji endüstrileri, refrakter tuğla üretimi, elektrokaplama, yakıtların yanması ve esas olarak kromatlar ve dikromatlar, pigmentler ve Cr tuzları olmak üzere Cr kimyasallarının üretimidir. Çimento endüstrisi, termal bir süreçte fosforik asit üretimi ve atık ve çamurun yanması, diğer atmosferik Cr kaynaklarıdır, ancak daha az öneme sahiptirler. Ana doğal kaynaklar volkanik patlamalar ve toprak ve kayaların erozyonudur. Havadaki deniz tuzu partikülleri ve orman yangınlarından çıkan duman gibi diğer doğal kaynaklar önemli Cr kaynaklarıdır (Kotas ve Stasicka, 2000).

En düşük Cr konsantrasyonları (5-13 pg/m<sup>3</sup>) Güney Kutbu üzerinde gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu metalin ortalama atmosferik konsantrasyonları çok daha yüksektir: kırsal kesimde 1 ng/m<sup>3</sup> ile kirli kentsel alanlarda 10 ng/m<sup>3</sup> arasındadır. Herhangi bir zamanda ve yerde Cr miktarı endüstriyel işlemlerin yoğunluğuna, kaynaklara yakınlığa, serbest bırakılan Cr miktarına ve meteorolojik faktörlere bağlıdır (Kotas ve Stasicka, 2000).

### 3.5. Krom Giderim Yöntemleri

Çok çeşitli değerlik durumlarına sahip endüstriyel tesislerden Cr bileşiklerinin salınması, içme suyunda ve 100 mg/L toplam su konsantrasyonunun yasal sınırlarıyla uyumlu olmalıdır (Khezami ve Capart, 2005). Bu nedenle, Cr temizlenmeli veya daha az

toksik, çözümler krom türlerine dönüştürülmelidir (Pandey ve Mishra, 2011). Belirli bir arıtma teknolojisinin kullanılması su kalitesine bağlıdır, bu nedenle birçok atık su arıtma tesisi Cr(VI) alımının yürütülmesi sürecini yürütmektedir (Parlayıcı vd., 2015).

Kromu su ve atık sudan uzaklaştırmak için çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın yöntemler arasında kimyasal çökeltme (Paterson, 1975), iyon değişimi (Tiravanti vd., 1997), membran ayrılması (Kozłowski ve Walkowiak, 2002), ultrafiltrasyon (Ghosh ve Bhattacharya, 2006), flotasyon (Matis ve Mavros, 1991), elektrokoagülasyon (Parga vd., 2005), çözücü ekstraksiyonu (Salazar vd., 1992), sedimentasyon (Song vd., 2000) yer alır. Ayrıca çökeltme, elektrokimyasal çökeltme, toprak yıkama, elektrokinetik ekstraksiyon, bitki ıslatma (Roundhill ve Koch, 2002), indirgeme (Chen ve Hao, 1998), ters ozmoz (Ozaki vd., 2002), diyaliz/elektrodiyaliz (Mohammadi vd., 2005), adsorpsiyon/filtrasyon (Mohan vd., 2005; Mohan vd., 2006), buharlaşma, sementasyon, seyreltme, hava sıyırma, buhar sıyırma, flokülasyon gibi yöntemlerde kullanılır (Tels, 1987). Kimyasal çökeltme geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemdir. En sık kullanılan çökeltme işlemleri arasında hidroksit çökeltme, sülfid çökeltme, karbonat çökeltme ve fosfat çökeltme bulunur. Çökeltmenin dezavantajı çamur üretimidir. Bu katı bir atık bertaraf problemini oluşturmaktadır. İyon değişimi daha iyi bir alternatif olarak kabul edilir. Ancak, yüksek işletme maliyetleri nedeniyle ekonomik açıdan cazip değildir (Mohan ve Pittman, 2006).

Yeni adsorbanlardaki hızlı gelişmeler ve uygulamaları ile adsorpsiyon tekniği, endüstriyel uygulamalardan birçok atık türünde önemli bir ayırma işlemi haline gelmiştir. Adsorpsiyon, kromun giderilmesi için ön savunma hattı olarak gelişmiştir. Biyolojik malzemeler, mineral oksitler, aktif karbonlar veya polimer reçineleri tarafından seçici adsorpsiyon büyük ilgi görmüştür. Genel olarak karbon malzemeler, atık su arıtımı için yaygın olarak uygulanan etkili adsorbanlardandır (Crini, 2005; Sag, 2001).

Karbon kullanımının kökeni bugüne kadar belgelenmesi imkânsızdır. Kömür ilk olarak Hindistan'daki eski Hindular tarafından içme suyu filtrasyonu için kullanıldı. Karbonize odun Mısırlılar tarafından M.Ö 1500'lü yıllarda tıbbi bir adsorban ve arıtma maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir (Mohan ve Pittman, 2006).

## 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bilimi ve teknolojisi, dünya genelinde birçok bilim insanının geçmişten günümüze kadar ilgi odağı olmuştur. Bilimsel ve patent literatüründe bu konunun çeşitli yönleriyle ilgili olağanüstü sayıda teknik yayından açıkça görülmektedir. Adsorpsiyona bu olağanüstü ilginin ardındaki kilit itici güçlerin bazıları şöyle sıralayabiliriz; Adsorpsiyon teknolojisi, kimyasal, petrokimya, biyolojik, ilaç, çevre ve elektronik endüstrilerindeki gaz ve sıvı karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması için birçok pratik uygulama bulmuştur (Sircar, 2000).

### 4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon da adsorplanan moleküller ve atomlar yüzeylere iki farklı şekilde bağlanabilir. Adsorpsiyon, bu bağlanma şekillerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorban ile adsorplanan arasında bir van der Waals etkileşimi söz konusudur. Van der Waals etkileşimleri zayıftır ve bir parçacık fiziksel olarak emildiğinde açığa çıkan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı büyüklük düzeyindedir (Atkins ve Paula, 2006). 5-40 kJ/mol arasında değişen entalpi değişim değerleri fiziksel adsorpsiyon için karakteristiktir (Nollet vd., 2003). Bu adsorpsiyon, yalnızca adsorbatın kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda kayda değerdir. Doğası gereği tersinirdir ve adsorbana göre spesifik değildir (Khudus, 2017). Fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymaz ve yüzeyde adsorbe olan atom, molekül veya iyonlar belirli bir yüzey alanı içinde hareket etme kabiliyetine sahiptir (Mhemmeed, 2018).

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorban ve adsorplanan arasında elektronların transferini söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon da adsorplanan, adsorbanın yüzeyine kimyasal olarak bağlandığından dolayı genellikle adsorplananın kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelir. Çoğu kimyasal reaksiyonda olduğu gibi, kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir (Erkey, 2011). 40-800 kJ/mol arasında değişen entalpi değişim değerleri fiziksel adsorpsiyon için karakteristiktir (Nollet vd., 2003). Doğası gereği geri döndürülemez

ve hem adsorbat hem de adsorban ile spesifiktir (Khudus, 2017). Kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar (Mhemmeed, 2018). Ek olarak kimyasal adsorpsiyon da yüzeyde adsorbe olan atom, molekül veya iyonların adsorbat moleküllerinin yüzeydeki göçü daha kısıtlıdır (Erkey, 2011).

#### 4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir katı üzerine çözültiden adsorpsiyon miktarı, adsorban ve adsorbatın doğası, çözülti ile adsorban arasındaki ara yüzey gerilimi, sistemin sıcaklığı, konsantrasyon gibi faktörlere bağlıdır. Çözeltinin pH'ı, adsorbanın gözenekliliği, yabancı maddenin varlığı adsorpsiyonu etkileyen diğer faktörlerdir. Önemli faktörler aşağıda verilmiştir.

Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi: Adsorpsiyon işlemi, adsorbanın başlangıç konsantrasyonundan etkilenir çünkü en büyük miktarda iyon veya absorbe edilebilir molekül adsorbanın aktif bölgelerine yüksek konsantrasyonda maruz kalır. Bu da adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon hızını artırır (Mhemmeed, 2018).

pH Etkisi: Adsorpsiyon çalışması, büyük ölçüde çözeltinin pH'ına bağlıdır. Çözülti pH'ının adsorpsiyon miktarına karar vermede çok etkili olduğu bulunmuştur. Adsorbanlar, hidrojen konsantrasyonlarındaki değişiklikler nedeniyle yüzey değişimine eğilimlidir. Bu da adsorpsiyon yüzdesini etkiler (Khudus, 2017)

Sıcaklık Etkisi: Sıcaklık, adsorpsiyon çalışmasında önemli bir rol oynayan ana belirleyicilerden biridir. Gazlı adsorpsiyona benzer şekilde, sıvı fazdan adsorpsiyonun da sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Genel olarak, daha düşük bir sıcaklık, daha büyük adsorpsiyon için uygundur, yani genel işlem ekzotermiktir. Bazı durumlarda, yüksek sıcaklık adsorpsiyonu artırır. Aslında varyasyon, adsorbat-adsorban etkileşiminin doğasına bağlıdır (Khudus, 2017).

Adsorbatın Doğası: Adsorbatın boyutu adsorpsiyon miktarını etkilediğinden dolayı adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynar. Ayrıca adsorbatın çözücü içerisindeki çözünürlüğü artıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar (Mhemmeed, 2018).

### 4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon teknolojisi, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle su ve atık su arıtımında yaygın olarak uygulanmaktadır. Adsorpsiyon kinetik modelleri, adsorpsiyon sisteminin tanımlanması, kirleticilerin uzaklaştırılma oranını tahmin etmek, adsorbanın performansını değerlendirmek, çözeltide kalan adsorbatın zamana bağımlılığını belirlemek ve adsorpsiyon kütle transfer mekanizmalarını araştırmak için kullanılmaktadır (Wang ve Guo, 2020; Guo ve Wang, 2019).

Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik model (Ho vd., 1996; Ho ve McKay, 1999) gibi çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Yıllar boyunca çalışmaların çoğu, hem sözde birinci derece kinetik model hem de sözde ikinci derece kinetik modeli paralel olarak kullanarak adsorpsiyon kinetiğini tanımlanmıştır. Sözde birinci derece veya sözde ikinci derece kinetik model'in korelasyon katsayısını ( $R^2$ ) veya diğer istatistiksel parametreleri analiz ederek deneysel kinetik verileri daha iyi tanımlayıp tanımlayamadığı sonucuna varılmıştır (Wang vd., 2018; Asfaram vd., 2015). Sözde birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller aşağıda açıklanmıştır.

#### 4.3.1. Sözde birinci derece kinetik model

Sözde birinci derece kinetik model ilk olarak Sten Lagergren tarafından 1898'de önerilmiştir. Sözde birinci derece kinetik modelinin diferansiyel formu Eşitlik (4.1) 'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

$q_0 = 0$  koşulu için Eşitlik (4.1) integre edilirse Eşitlik (4.2) elde edilir:

$$q = q_e(-e^{-k_1 t}) \quad (4.2)$$



Sözde birinci derece kinetik model eşitliğinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki gibidir:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.3)$$

Sözde birinci derece kinetik model eşitliği parametrelerinden  $q_e$ , sözde birinci derece kinetik modeli tarafından tahmin edilen denge adsorpsiyon miktarı (mg/g),  $t$ , adsorpsiyon süresi (dk),  $q$ ,  $t$  zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $k_1$ , sözde birinci derece kinetik model hız sabitidir (1/dk) (Plazinski vd., 2009).  $q_e$  ve  $k_1$  parametrelerini hesaplamak için sıklıkla Eşitlik (4.3) kullanılır (Hui vd., 2018 ; Ersan vd., 2019; Shang vd., 2019). Eşitlik 84.3)'den  $t$ 'ye karşı  $\log(q_e - q)$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $k_1$ , kesme noktasından  $q_e$  hesaplanır.

#### 4.3.2. Sözde ikinci derece kinetik model

Sözde ikinci derece kinetik model (Eşitlik 4.4) ilk olarak kurşunun turba (ölü bitkilerin su altında kalıp karbon miktarı artarak kömürleşmesi) üzerine adsorpsiyonunu modellemek için uygulanmıştır (Ho vd., 1996). Daha sonra adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için sözde ikinci derece kinetik model yaygın olarak kullanılmıştır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'ün integre edilmesi ile Eşitlik (4.5) elde edilir.

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

Model parametrelerini hesaplamak için Eşitlik (4.5), Eşitlik (4.6)'daki gibi doğrusal forma dönüştürülür.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.6)$$

Sözde ikinci derece kinetik model eşitliği parametrelerinden  $q_e$ , sözde ikinci derece kinetik modeli tarafından tahmin edilen denge adsorpsiyon miktarı (mg/g),  $t$ , adsorpsiyon süresi (dk),  $q$ ,  $t$  zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $k_2$ , sözde ikinci derece kinetik model hız sabitidir (g/mg.dk) (Plazinski vd., 2009).  $q_e$  ve  $k_2$  parametrelerini hesaplamak için Eşitlik (4.6) kullanılarak  $t$ 'ye karşı  $t/q$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $q_e$ , kesme noktasından  $k_2$  hesaplanır.

#### 4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Herhangi bir adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon izotermine, sabit bir sıcaklıkta adsorbatın kısmi basıncının veya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak adsorban yüzeye adsorbe edilmiş molekül miktarının bir eğrisi olarak atıfta bulunmaktadır (Limousin vd., 2007).

Katı adsorbanların yüzeyinde gaz adsorpsiyonu için IUPAC sınıflandırmasına göre altı tip adsorpsiyon izotermi vardır. Tip I adsorpsiyon izotermi, gaz moleküllerinin aktif karbon gibi mikro gözeneklere sahip adsorbanlara adsorpsiyonunu, Tip II adsorpsiyon izotermi, gaz moleküllerinin makro gözenekli adsorbanlara adsorpsiyonunu, Tip III adsorpsiyon izotermi, adsorbe moleküller ile makro gözeneklere sahip adsorban arasındaki düşük enerjiyle zayıf etkileşimler yoluyla çok tabakalı adsorpsiyonunu, Tip IV ve Tip V adsorpsiyon modelleri, mezogözenekli adsorbanlara kılcal yoğunlaşmayla birlikte çok katmanlı adsorpsiyonunu temsil eder. Tip VI adsorpsiyon izotermi, gözeneksiz adsorban yüzeyinde kademeli olarak çok tabakalı bir oluşum oluşturur (Keçili ve Hussain, 2018; Donohue ve Aranovich, 1998 ).

Adsorpsiyon izotermi adsorbanın yüzey alanının, gözenek hacminin ve boyut dağılımının, adsorpsiyon ısının ve belirli bir adsorban üzerine bir gaz ya da buharın adsorplanabilirliğinin belirlenmesine yardım eder. Sık kullanılan adsorpsiyon izotermelerinden bazıları şunlardır; Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve Brunauer, Emmett and Teller (BET) izotermi. Bunlardan Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için çok önemli iken BET izotermi gözenekli karbonlar üzerine gazların ve buharların fiziksel adsorpsiyonu için çok önemlidir (Keçili ve Hussain, 2018).

#### 4.4.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorbanın dış yüzeyi üzerinde bir tek tabakalı adsorbat oluşumunu nicel olarak açıklar ve bundan sonra başka adsorpsiyon gerçekleşmez. Langmuir izotermi, sınırlı sayıda özdeş bölge içeren bir yüzeye tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Model, yüzeye adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorbatın göç etmediğini varsayar (Dada vd., 2012).

Bu izoterm modelinin ana varsayımları şunlardır; Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde lokalize olan spesifik bağlanma bölgelerinde meydana gelir. Adsorbanın yüzeyindeki tüm adsorpsiyon sahaları aynıdır. Adsorbanın yüzeyi, adsorbe edilmiş moleküllerin bir tek tabakası ile kaplıdır. Adsorban yüzey üzerinde adsorbe edilmiş moleküller arasında bir etkileşim yoktur. Langmuir ayrıca fraksiyonel yüzey kapsamının  $\theta$  yüzeyden desorpsiyon hızı ile doğru orantılı olduğunu ve adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının dengede eşit olduğunu varsayar (Liu vd., 2019; Keçili ve Hussain, 2018).

Bu varsayımlara dayanarak Langmuir izoterm modeli aşağıdaki denklem ile gösterilebilir:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.7)$$

Langmuir adsorpsiyon parametreleri, Eşitlik 4.7'nin doğrusal forma dönüştürülmesiyle belirlenmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (4.8)$$

Burada,  $C_e$  adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  dengede adsorbanın gramı başına adsorbe edilen miktar (mg/g),  $q_m$ , maksimum tek katmanlı kaplama kapasitesi (mg/g) ve  $b$  ise Langmuir izoterm denge sabiti (L/mg) dir.

$q_m$  ve  $b$  değerleri, Eşitlik (4.8)'den  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirilir ve elde edilen Langmuir grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanmıştır. Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan denge parametresi  $R_L$  olarak ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (4.9)$$

Burada  $C_0$  başlangıç konsantrasyonu,  $R_L$  değeri adsorpsiyon doğasının  $R_L > 1$  ise elverişsiz olduğunu,  $R_L = 1$  ise doğrusal,  $0 < R_L < 1$  ise elverişli ve  $R_L = 0$  ise geri döndürülemez olduğunu gösterir (Dada vd., 2012).

#### 4.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, moleküllerin adsorban yüzeye çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılan bir başka yaklaşımdır (Keçili ve Hussain, 2018). Bu model Eşitlik (4.10)'da verilmiştir.

$$\ln q_m = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.10)$$

Burada  $q_m$ , herhangi bir zamanda adsorban yüzeye adsorbe edilen moleküllerin miktarını (mg/g),  $C_e$ , denge konsantrasyonunu (mg/L),  $K_F$  ve  $n$  sırasıyla Freundlich sabiti ve Freundlich üssünü temsil eder.  $K_F$ , yaklaşık adsorpsiyon kapasitesinin,  $n$ , ise yüzey heterojenite derecesinin bir göstergesidir. Eşitlik (4.10)'dan  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_m$  grafiğe geçirilir ve elde edilen eğim ve kesim noktasından  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanır.  $1/n$  adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur.  $n=1$  ise, iki faz arasındaki bölüm konsantrasyondan bağımsızdır.  $1/n < 1$  iken moleküllerin adsorban yüzeye uygun bir adsorpsiyonunu gösterir.  $1/n$  değeri 1 den uzaklaştıkça adsorpsiyonun daha yüksek yoğunlukta olduğunu gösterir (Keçili ve Hussain, 2018; Mohan ve Karthikeyan, 1997).

#### 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi üzerindeki sıcaklık etkisini araştırmak için termodinamik çalışmalar yapılır. Bu amaçla, adsorpsiyon sürecinin ana özellikleri olan Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanır (Gueu vd., 2007).  $\Delta G^\circ$ , Eşitlik (4.11) kullanarak hesaplanır (MacQuenn, 1967).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.11)$$

Burada  $T$  sıcaklık (K),  $R$  ideal gaz sabitini (J/molK) ve  $K_d$  termodinamik denge sabitidir. Literatürde adsorpsiyon denge sabiti birkaç farklı şekilde ifade edilmektedir. Literatürde bildirilen en yaygın kullanılan denge sabiti Eşitlik (4.12)'de verildiği şekilde hesaplanır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.12)$$

Burada  $K_d$ , denge sabiti (L/g),  $q_e$  dengede adsorbanın gramı başına adsorbe edilen miktarı (mg/g) ve  $C_e$  adsorbatın denge konsantrasyonudur (mg/L).  $K_d$ ,  $q_e$  ve  $C_e$ 'ye bağlı olarak L/g birimini sunar.

Diğer bir denge sabiti  $K_d$  hesaplama yöntemi  $K_d$  değerini boyutsuz hale getirilmesidir. Boyutsuz  $K_d$  hesaplaması Eşitlik 4.13'da verilmiştir.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{m}{V} \quad (4.13)$$

Burada  $m$ , adsorban kütlesi (g) ve  $V$  adsorbat çözeltisinin hacmidir (L). Bu eşitlik kullanılarak  $K_d$  boyutsuz hale getirilir (Lima vd., 2019).

$\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplaması için Eşitlik 4.14 kullanılır.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.14)$$

$\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve kesme noktasından  $\Delta S^\circ$  hesaplanır (MacQuenn, 1967).

Adsorpsiyon işleminin doğası bu termodinamik parametrelerden tahmin edilebilir.  $\Delta G^\circ$  değeri, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olup olmadığını gösterir.  $\Delta G^\circ$  değeri negatifse, adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Öte yandan  $\Delta H^\circ$ , adsorpsiyon işleminin endotermik olup olmadığı hakkında bilgi verir.  $\Delta H^\circ$  pozitif bir değer olduğunda adsorpsiyon işlemi endotermiktir.  $\Delta S^\circ$  rastgeleliğin veya düzensizliğin değişim ölçüsüdür (Taghizadeh ve Hassanpour, 2017). Düşük  $\Delta H^\circ$  değerleri (5–40 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyon için yüksek  $\Delta H^\circ$  değerleri (40-800 kJ/mol) kimyasal adsorpsiyon için karakteristiktir (Nollet vd., 2003).

## 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez konusu ile ilgili literatürde sunulmuş olan çalışmaların incelenmesi ile elde edilen sonuçlar derlenip aşağıda verilmiştir.

Seliem ve Mobarak (2019) çalışmasında karbonize kömür (CC) setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edildi ve yeni bir adsorbanın (CTAB/CC) üretimiyle sonuçlandı. Yeni kompozit karakterize edildi ve üç sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) ve çözelti pH 2'de Cr(VI) adsorpsiyonu için uygulandı. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ve Ki-kare ( $\chi^2$ ) değerlerine dayanarak 78,67, 81,74 ve 82,58 mg/g maksimum uzaklaştırma kapasitesine sahip Langmuir, sırasıyla 25, 35 ve 45 °C'de elde edilen deneysel verileri yeterince açıkladı. Cr(VI) iyonları ile CTAB/CC aktif bölgeler arasındaki etkileşimi daha iyi anlamak için gelişmiş istatistiksel fizik modelleri uygulandı. Tatmin edici model (iki enerjili tek tabaka) için sterik (iyonların ve moleküllerin şeklini ve reaktivitesini etkileyen bağlayıcı olmayan etkileşimler), enerjik ve termodinamik parametreler derinlemesine yorumlandı. Aktif bölge sayısı (n), CTAB/CC kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda çoklu yerleştirme ve çoklu iyonik mekanizmaların varlığını yansıtan 0,76 ila 1,8 aralığındaydı. Sıcaklığı 25 °C'den 45 °C'ye yükselterek reseptör alan yoğunluğu ( $N_M$ ),  $N_{1M}$  için 45,83'ten 22,76 mg/g'a düşmüş, ancak  $N_{2M}$  için 22,23'ten 55,01 mg/g'a (yani uyumsuz davranışlar) artmıştır. Enerjik olarak, CTAB/CC adsorbenti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu endotermikti ve fiziksel kuvvetlerle (yani  $< 40$  kJ/mol) ilişkiliydi. Adsorpsiyon kapasiteleri ( $Q_{sat1}$  ve  $Q_{sat2}$ ), çıkarma işlemlerinin endotermik karakterini doğrulayan sıcaklıkla arttığı bildirildi. Termodinamik parametreler, CTAB/CC kompozit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun spontan yapısını ve yaşayabilirliğini (viability) ortaya çıkardı (Seliem ve Mobarak, 2019).

Guo vd. (2013) yaptığı çalışmada sıralı mezogözenekli karbonları (OMC) sıralı bir silika şablonunun sentezi, karbon öncüllerinin silika şablona eklenmesi, karbon ve silika kompozitin karbonizasyonunu ve son olarak silika şablonunun çıkarılması ile sentezlendi. Yüzeydeki gözenek boyutu ve fonksiyonel gruplar bir adsorpsiyon işlemi için kritiktir. Bu çalışmada OMC'ları gözenek boyutunu optimize etmek için dört farklı sıcaklıkta (70, 90, 110 ve 150 °C) sentezlendi. Adsorban için yapılan X ışını kırınımı (XRD) ölçümü, 90 °C'de hazırlanan OMC'ın 10,5 nm'lik en büyük gözenek boyutu ile en yüksek yoğunluğa sahip

olduğunu bildirildi. OMC'lar adsorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için konsantre nitrik asit ile modifiye edildi. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, karboksil fonksiyonel gruplarının OMC'ların yüzeyine tanıtıldığını ve bu da adsorpsiyon kapasitesinin artmasına katkıda bulunduğunu gösterdi. XRD desenleri ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) görüntüleri sıralı yapının yüzey modifikasyon işlemleri sırasında iyi korunduğunu gösterdi. Tipik bir toplam organik karbon (TOC) model bileşiği olan resorsinol, OMC'ların adsorpsiyon davranışını değerlendirmek için seçildi. Bu adsorpsiyon çalışması modifiye OMC'in orijinal OMC ve ticari Norit aktif karbon ile karşılaştırıldığında resorsinol giderimi için 39,2 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. OMC'in ve modifiye OMC'in nano yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS), TEM ve XRD ile de karakterize edildi (Guo vd., 2013).

Nadeem vd. (2006) yaptığı çalışmada ise bir tarımsal atık olan *Moringa oleifera*'nın (*M. oleifera*) kabuklarından buharla aktive edilmiş ve kimyasal olarak modifiye edilmiş bir karbon malzeme sentezlendi. Sulu çözeltilerden kurşunun çıkarılması için bir adsorban olarak karşılaştırmalı olarak incelendi. Çalışmalar temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorban dozu, çalkalama hızı, partikül boyutu ve pH'ın bir fonksiyonu olarak yapıldı. CTAB, fosforik, sülfürik, hidroklorik asit ile modifiye edilmiş ve modifiyesiz karbon adsorbanları için maksimum alım kapasiteleri sırasıyla % 98,89, 96,58, 91,8, 88,63, 79,43 olarak bildirildi. Sözde birinci, sözde ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model denklemlerini adsorbanlarla sorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulandı. Kurşun iyonlarının adsorpsiyon oranının kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar için modifiye edilmemiş olandan önemli ölçüde daha hızlı olduğunu buldular. Adsorpsiyonun sonuçları hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uygundur. Farklı zaman aralıklarında adsorbanların metal alım kapasiteleri arasındaki tatmin edici uyum korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile ifade edildi. Langmuir ve Freundlich modeli için, 0,994 ile 0,998 arasında değişen  $R^2$  değerleri ile sorpsiyon sürecini Freundlich modelinden daha iyi temsil ettiği bulundu (Nadeem vd., 2006).

Çok çeşitli uygulamalarda kullanılan poli etilen oksit (PEO) esnek, kristalin, termoplastik, suda çözünür ve iyonik olmayan bir polimerdir. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbon (SM-PAC) üzerine yapılan çalışmaların çoğu genellikle



kirletici maddelerin uzaklaştırılmasına odaklanmıştır. Gürses vd. (2016) yaptığı çalışmada PEO/SM-PAC kompozitlerinin çözelti-interkalasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmasını amaçladı. İlk olarak aktive edilmiş karbon, katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ile modifiye edildi. Daha sonra PEO/SM-PAC kompozitleri iki farklı SM-PAC içerikli (ağırlıkça % 1 ve 2) çözelti-interkalasyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Kompozitlerin karakterizasyonu XRD, FT-IR, termal analiz ve çekme testleri ile yapıldı. XRD desenleri, kompozitlere ait geniş zirvelerin  $2\theta$  pozisyonlarının, işlenmemiş PEO'inkilere kıyasla önemli ölçüde sola kaydığını ortaya koydu. İki farklı SM-PAC içeriği ile hazırlanan yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş toz aktif karbon PEO/SM-PAC kompozitlerinin SEM görüntüleri, modifiye edilmiş aktif karbon yüzeyinin  $CTA^+$  iyonları ile polimer zincirleri arasında yoğun bir etkileşim olduğunu gösterdi. Çekme testlerinden, polimer matris içine dağılan modifiye edilmemiş toz haline getirilmiş aktif karbonun sünek polimeri daha kırılğan hale getirdiği bulundu. Bununla birlikte modifiye edilmiş toz haline getirilmiş aktif karbon ile hazırlanan kompozitin çekme ve akma dayanımları azalmış ve gerilme yüzde değeri önemli ölçüde artmıştır (Gürses vd., 2016).

Shirzad-Siboni vd. (2015) bu çalışmada CTAB kullanarak interkalasyon yöntemi ile yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş sütunlu montmorillonitler (CTAB/MMT) hazırlanmış ve sulu çözeltilerden bentazonu uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. MMT ve CTAB/MMT'nin ana bileşimleri FTIR, XRD, SEM ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile karakterize edildi. Bentazonun uzaklaştırma etkinliği, adsorban dozajı, pH, başlangıçtaki bentazon konsantrasyonu ve iyonik kuvvetin (sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat ve sodyum klorür) bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bentazonun CTAB/MMT tarafından uzaklaştırılma etkinliği, benzer koşullarda MMT'ninkinden daha fazlaydı. Adsorban dozajının ve başlangıçtaki bentazon konsantrasyonunun artırılmasıyla, uzaklaştırma etkinliği sırasıyla artırılmış ve düşmüştür. Sonuçlar, organo modifiye montmorillonitin maksimum adsorpsiyonunun pH 3'te elde edildiğini gösterdi. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 3 ve oda sıcaklığında 500 mg/g olduğu tahmin edildi. Adsorpsiyon kinetik modeli üzerine yapılan çalışma, sözde ikinci derece kinetik modelin bentazonun CTAB/MMT üzerine adsorpsiyonunu açıklamak için en uygun model olduğunu ortaya koydu. Adsorpsiyon verileri, hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermi ile analiz edildi ve sonuçlar adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeli tarafından daha iyi tanımlandığını gösterdi. Numunelerin adsorpsiyon

kapasitelerinin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anyon doygunluğu ile arttığı,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaCl}$  varlığında azaldığı bildirilmiştir (Shirzad-Siboni vd., 2015).

Li vd. (2019) çalışmasında yüzey aktif madde ile işlevselleştirilmiş bir manyetik MOF@MOF adsorban ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66@\text{UiO}-67/\text{CTAB}$ ) basit solvotermal (çözücü olarak alkol veya başka bir organik çözücü kullanılır.) yöntemle hazırlanmış ve Cr(VI) sulu çözeltiden adsorbe edilmesine uygulamıştır. MOF@MOF yapısının ayarlanabilir gözenekleri, bol yüzey aktif bölgeleri, CTAB modifiyesi ile elektrostatik çekimi azaltması nedeniyle mükemmel adsorpsiyon performansı ve geri dönüştürülebilirlik sergiledi. 1-11 geniş pH aralığında mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahipti ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de 932,1 mg/g idi. Adsorpsiyon 240 dakikalık temas süresinde dengeye ulaştı. Cr(VI) başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yüksek valanslı, bir arada bulunan iyonların hem anyonlar hem de katyonlar için adsorpsiyon üzerinde olumsuz etkileri olmuştur. Cr(VI)'nın  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66@\text{UiO}-67/\text{CTAB}$  tarafından adsorpsiyonu esas olarak kemisorpsiyon ve tek tabakalı adsorpsiyondur. Adsorpsiyon prosesi kendiliğinden ve endotermik bir prosestir. Bu çalışma, etkili MOF tabanlı çok işlevli adsorbanların tasarlanması ve geliştirilmesi için değerli bir strateji ve yol sağladı (Li vd., 2019).

Geniş ve erişilebilir gözenekli yüksek düzenli mezogözenekli karbon (OMC-P), buharlaşma ile indüklenen kendiliğinden birleştirme yöntemi ile şablon olarak laboratuvar yapımı poli (etilen oksit) -b-polistiren çift blok kopolimer kullanılarak hazırlandı. Chen vd., (2011) ürettikleri OMC-P'ları ilk olarak Cr(VI) iyonunun sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullandı. Adsorpsiyon davranışı zamanın, adsorbat derişiminin, sıcaklığın ve pH'ın bir fonksiyonu olarak incelendi. Cr(VI) iyonunun OMC-P üzerine adsorpsiyon kinetiği, sözde ikinci derece modele çok uygundur. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu, daha düşük sıcaklıklarda ve dengede ilk asit pH değerlerinde tercih edildi. Freundlich ve Langmuir izotermi, denge verilerine tatmin edici bir şekilde uyar. Gözenekliliğin denge adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, OMC-P, amfifilik triblok kopolimer F127 (OMC-F) ve ticari aktif karbondan (AC) kalıplanmış sıralı mezogözenekli karbon olmak üzere üç tip karbon malzemesi üzerinde araştırılmıştır. Hazırlanan OMC-P, diğer iki karbondan çok daha yüksek adsorpsiyon performansı sergiledi (Chen vd., 2011).

Demiral vd.nin (2008) yaptığı çalışmada zeytin küspesinden buharın fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmıştır. Brunauer, Emet ve Teller (BET) yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve ortalama gözenek çapı gibi gözenek özellikleri karakterize edilmiştir. Aktif karbonun BET yüzey alanı  $718 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlendi. Cr(VI)'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonla uzaklaştırılması incelenmiş ve pH, temas süresi ve sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi başlangıç pH 2'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu gösterdi. Denge izotermi deneysel olarak ölçüldü. Sonuçlar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich, Temkin ve Frumkin denklemleri ile farklı sıcaklıklarda her izoterm için karakteristik parametreleri belirlenmiş ve doğrusallaştırılmış korelasyon katsayısı kullanılarak analiz edilmiştir. Modeller ve izoterm sabitleri sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmiş ve Langmuir denkleminin Cr(VI) adsorpsiyonu için denge verilerine uyduğu bulunmuştur (Demiral vd., 2008).

Cho vd.nin (2011) yaptığı çalışmada sulu çözeltilerden nitrat ve Cr(VI)'yi uzaklaştırmak için dördüncül amonyum içeren polimer [3- (metakrililamino) propil] -trimetilamonyum klorürün granüler aktif karbon (GAC) üzerine kaplanmasıyla modifiye granüler aktif karbon hazırlanmıştır. Nitrat ve Cr(VI) için uzaklaştırma verimleri modifikasyon için kullanılan katyonik polimerin konsantrasyonu %0,25'e yükseldikçe arttı, ancak polimer konsantrasyonu daha da %2,5'e yükseldiğinde bunlar biraz düşmüştür. Kinetik deneyler adsorpsiyonun hızlı bir süreç olduğunu, nitrat ve Cr(VI) adsorpsiyonu için 90 ve 120 dakikada dengeye ulaştığını ve nitrat ve Cr(VI) maksimum denge alımının sırasıyla yaklaşık 26 ve 81 mg/g olduğunu göstermiştir. Her iki anyonun adsorpsiyonu sözde ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile iyi tanımlanmıştır. Desorbe edilmiş klorür ile adsorbe edilmiş nitrat ve Cr(VI) miktarları arasında doğrusal bir ilişki vardı, bu da modifikasyonun ana etkisinin GAC'nin iyon değişim kapasitesinin artırılması olduğunu düşündürdü. Termodinamik veriler, adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan elverişli, kendiliğinde ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesi, ilk çözelti pH'ında 3'ten 8'e bir artışla sürekli olarak azalmıştır, ancak böyle bir etki nitrat için daha az gözlemlenmiştir. Nitrat ve Cr(VI) adsorpsiyonu sülfat, klorür ve fosfat varlığında azalmıştır. Genel sonuçlar, sulu çözeltilerden anyonların çıkarılması için GAC bazlı malzemelerin performanslarının artırılması için bir katyonik polimerin potansiyel faydasını göstermiştir (Cho vd., 2011).

Khan vd. (2016) çalışmalarında asidik olarak hazırlanmış pirinç kabuğu karbonu (APRHC) ile Cr(VI)'nın sulu çözeltiden adsorpsiyonunu inceledi. APRHC, yüzey alanı, mikro gözenek alanı, mikro gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve yüzey morfolojisi açısından karakterize edilmiştir. Sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine pH, temas süresi, başlangıç Cr(VI) derişimi ve adsorban dozunun etkileri araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon testleri, Cr(VI) adsorpsiyonunun başlangıç derişimine, temas süresine ve pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Denge adsorpsiyonu 120 dakikada sağlanırken, maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 2'de meydana gelmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunu modellemek için yapay bir sinir ağı kullanıldı. Levenberg-Marquardt (LM) eğitim algoritmasının, test edilen 11 geri yayılım algoritması arasında en iyisi olduğu, en düşük ortalama kare hatası 8,8876 ve en yüksek belirleme katsayısı ( $R^2$ ) 0,987 olarak bulunmuştur. APRHC tarafından Cr(VI) adsorpsiyonu, sözde ikinci derece modele uyduğu bildirildi. Denge adsorpsiyon verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri uyduruldu; Langmuir izoterm denklemine iyi bir uyum sağlamıştır. Termodinamik sonuçlar, APRHC tarafından Cr(VI) adsorpsiyon işleminin doğası gereği endotermik olduğunu gösterdi. Cr (VI) 'nın desorpsiyonu % 0,1 ile 9 aralığındaydı. APRHC tarafından Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi, çeşitli adsorbanlarınciyle karşılaştırılmış ve APRHC, Cr(VI) adsorpsiyonu için yüksek bir kapasite göstermiştir. APRHC, sulu çözeltilerden ve atık su sistemlerinden Cr(VI) 'nın çıkarılması için ticari olarak temin edilebilen aktif karbonların muadili olarak kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir (Khan vd., 2016).

Zhou vd. (2016) çalışmalarında yüksek yüzey alanlı mezogözenekli karbon mikroküreler, Cr(VI)'yı atık sudan uzaklaştırmak amacıyla bir püskürtme yöntemiyle başarıyla sentezlemiştir. pH, adsorpsiyon sıcaklığı ve temas süresi dâhil olmak üzere Cr(VI) adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi pH'a bağlı olduğundan, pH 3'de maksimum Cr(VI) uzaklaştırma etkinliği göstermiştir. Sözde ikinci derece modelin, Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetiğini en iyi şekilde temsil ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyon parametreleri hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiş. Adsorpsiyon süreci Langmuir izoterm modeline uyduğu bildirilmiştir. Tek tabaka kapasitesi ( $q_m$ ) 165,3 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun doğasını tahmin etmek için standart Gibb'in serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve standart entropi ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik parametreler araştırıldı. Adsorpsiyonun endotermik ve

kendiliğinden termodinamik bir süreç olduğunu göstermiştir. Ayrıca  $Fe_3O_4$  yüklü mezogözenekli karbon mikroküreler (MCM), basit bir manyetik işlemle adsorbantı çözülden hızlı bir şekilde ayırmak için hazırlanmıştır.  $Fe_3O_4$  yüklü MCM'ler 156,3 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve beşinci adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için 123,9 mg/g kapasiteyle iyi bir rejenerasyon kabiliyetine sahip olduğunu bildirmiştir (Zhou vd., 2016).

Haroon vd. (2020) Okalipütis camaldulensis talaşından (ECS) kimyasal yöntem ile aktif karbon (AC) üretimini incelemiştir. ECS ve AC ile sulu çözülden Cr(VI) giderimi için umut verici bir alternatif arıtma olarak kullanılabilceğini bildirdiler. ECS ilk önce 60 dakika  $170^\circ C$ 'de, ardından sürekli nitrojen gazı buharı altında  $500^\circ C$  olarak karbonize edilmiş ve  $H_3PO_4$  ile aktivasyonu sağlanmıştır (>%80 Cr(VI) giderimi). Son olarak, kesikli ve kolon reaktör çalışmaları için aktif karbon-Okalipütis camaldulensis talaşı (AC-ECS) seçildi ve temas süresi, pH, sıcaklık, başlangıç Cr(VI) metal derişimi, partikül boyutu ve yatak yüksekliği gibi farklı etki parametreleri optimize edilmiştir. AC-ECS, SEM, EDX, FTIR ve BET ile analiz edilerek karakterize edildi. Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'a oldukça bağımlı olduğu ve pH 3'de %87 olduğu bulundu. AC-ECS'nin deneysel ve maksimum tahmini adsorpsiyon kapasitelerine sırasıyla 104 ve 125 mg/g'dır. Cr(VI) için adsorpsiyon mekanizması en iyi Langmuir izotermi ( $R^2=0.999$ ) ve sözde ikinci derece kinetik modele ( $R^2=0.999$ ) uyduğu bulunmuştur. Kolon çalışması, yatak yüksekliğinin sırasıyla 5'ten 15 cm'ye artmasıyla birlikte 5595'ten 12270 dakikaya geçiş eğrisi süresinde bir iyileşme gösterdi. Kolon geçiş verilerinin, yatak derinliği hizmet süresi modeline iyi uydurulduğu bulundu. Mevcut kesikli ve kolon çalışmaları, Cr(VI) ile tatlı su kontaminasyonunun, AC-ECS'nin verimli bir arıtma çözümü olarak yükseltilmesiyle yönetilebileceğini göstermektedir (Haroon vd., 2020).

Normal alkali arıtma işleminden sonra endüstriyel atık su hala ppm seviyesinde Cr(VI) iyonları içerir ve bu iyonların boşaltılmadan önce daha da saflaştırılması gerekir. Guan vd. (2020) mükemmel bir spesifik yüzey alanı ve zengin oksijen fonksiyonel grupları ile gözenekli kağıt çamuru bazlı aktif karbon (psAC) ile verimli bir şekilde sulu çözülden Cr(VI) adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Kesikli deney sonuçları, asidik koşullar altında pH'ın Cr(VI) giderimi üzerinde çok az etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Kinetik ve izoterm çalışmaları Elovich ve Freundlich modelinin adsorpsiyon sürecini iyi

tanımlayabildiğini ve psAC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 54.04 mg/g olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar, reaksiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu gösterdi. Adsorpsiyon entalpisi 17.37 kJ/mol idi, bu da kemisorpsiyon işleminin hidrojen bağı kontrollü olduğunu ve bazı analitik tekniklerle de doğrulanmış olduğunu gösteriyor. Son olarak, bu çalışma aynı zamanda fűrural hidrojenasyonda yıkayıcı Cr(VI) içeren psAC'nin yeniden kullanılması için bir fikir sağlamıştır (Guan vd., 2020).

Azot katkılı karbon küreler (CSs-N), karbon kaynağı olarak glikoz ve azot kaynağı olarak üre ile hidrotermal bir yöntemle sentezlendi. Liang vd. (2020) sentezlenen nitrojen katkılı karbon küreleri, Cr(VI) adsorpsiyonu için yüksek performanslı azot katkılı gözenekli karbon materyali (PCM-N) hazırlamak için KOH ile aktive etmiştir. Malzemeleri karakterize etmek için SEM, TEM, BET, Raman spektroskopisi, XRD, X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS), Zeta potansiyeli ve elementel analiz (EA) teknikleri kullanılmış ve malzemelerin özellikleri toplu adsorpsiyon yöntemi ile test edilmiştir. Sonuçlar, PCM-N'nin özgül yüzey alanının 1600,67 m<sup>2</sup>/g ve maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin 402,9 mg/g olduğunu ve performansın benzer malzemelerden (Longan tohumu ve fox fıncığı kabuğu ve benzeri) daha iyi olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artmıştır. Adsorpsiyon parametreleri kinetik ve izoterm modeli uydurulmuş ve adsorpsiyon süreci sözde ikinci derece kinetik model ve Freundlich izoterm modeline uygun olduğu, termodinamik parametrelerin ise PCM-N üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Rejenerasyon adsorpsiyon deneyi, PCM-N'nin iyi bir yeniden kullanılabilirliğe ve yüksek uygulama değerine sahip olduğunu göstermiştir (Liang vd., 2020).

Demarchi vd. (2019) anyetik karbonla aktive edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklü aktif karbonları(MAC), karbon değıştirici ajan olarak termit dışkısı ve sülfürik asit kullanılarak geliştirmiştir. Geliştirmenin kilit noktası karbonizasyon, aktivasyon ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesinin termal aktivasyon/manyetizasyon yoluyla aynı anda gerçekleştirilmesiydi. Aktif karbon sentezini miknatıslamak için, 50 g AC, 100 °C'de ısıtma ile 100 mL'lik bir FeCl<sub>3</sub>, 1 M çözelti karışımına emprenye edildi ve 8 saat boyunca 100 ° C'de bir fırında kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş AC, manyetik nanopartiküllerin oluşumunu sağlamak için oksijen yokluğunda 4 saat boyunca 600 °C (MAC-600), 700 °C (MAC-700), 800 °C (MAC-800) ve 900 °C (MAC-900) sıcaklıklarda işleme tabi tutuldu. MAC'ların Cr(VI) giderimi için

adsorptif özellikleri araştırıldı. Kesikli adsorpsiyon deneyleri hem AC hem de MAC kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamiğin değerlendirilmesi incelenmiştir. Cr(VI) 'nın MAC üzerine adsorpsiyonu yüksek oranda pH'a bağımlıydı ve pH 3'de en yüksek olduğu bulunmuştur. Doğrusal olmayan regresyon analizi Sips izoterm modelinin MAC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için daha iyi bir korelasyon sağladığını ortaya çıkarmıştır. 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasiteleri adsorbentin hazırlama koşullarına bağlıdır ve AC için 60 mg/g ve MAC-600, MAC-700, MAC-800 ve MAC-900 için sırasıyla 35, 44, 66 ve 36 mg/g olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon süreci sözde ikinci derece kinetik modele uyum sağlamıştır. MAC'deki manyetik özellik, sulu çözüldüden adsorpsiyondan sonra adsorbanın bir mıknatıs kullanılarak kolay ayrılmasını sağlamıştır (Demarchi vd., 2019).

Yuan vd.nin (2018) yaptığı çalışmada magnezyum asetat, magnezyum oksalat ve magnezyum oksit iyi gelişmiş mezogözenekli yapılara sahip atık polyester tekstil bazlı aktif karbonlar hazırlamak için kullanılmıştır. Hazırlanan aktif karbonlar Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Karbonizasyon sürecini ve gözenek oluşturma mekanizmasını keşfetmek için TG analizi yapıldı. Farklı magnezyum içeren bileşiklerin aktif karbonların fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, EA, XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, iki organik magnezyum tuzuyla hazırlanan numunelerin magnezyum oksitten daha yüksek özgül yüzey alanı ve gözeneklilik sergilediğini göstermiştir. Karbonların gözenek yapısı, morfolojisi ve yüzey gruplarındaki çeşitlilik, magnezyum oksitin tane boyutundaki ve magnezyum içeren bileşiklerin karbonizasyon sırasındaki farklılıklardan kaynaklandığı bildirilmiştir. Aktif karbonlar için Cr(VI) 'nın adsorpsiyon izotermi, Freundlich modeliyle iyi bir uyum göstermiştir, bu da adsorpsiyon sürecinin çok katmanlı adsorpsiyon teorisi ile uyumlu olduğunu gösterir. Magnezyum asetatın hazırlanan numunenin Langmuir modelinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olup, ana adsorpsiyon mekanizmaları elektrostatik etkileşim ve indirgeme reaksiyonu olarak doğrulanmıştır (Yuan vd., 2018).

Prabhu vd. (2014) yaptığı çalışmada mezogözenekli karbonun hazırlanması için yeni ve uygun maliyetli bir yöntem önerilmektedir. Bu yöntem üç boyutlu kübik simetriye (Ia3d) sahip mezogözenekli karbon sentezi için asidik koşullarda tetraetil ortosilikat (TEOS), Pluronic P123, n-bütanol ve sükrözün tek kaptaki kendiliğinden birleşmesi yöntemidir. Bu

yöntem ile elde edilen CMK-8 malzemesi, küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), N<sub>2</sub> sorpsiyon analizi, SEM ve TEM teknikleri ile karakterize edildi. Mevcut yöntem kullanılarak hazırlanan CMK-8, 2 nm ortalama gözenek çapı ile 1078 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahiptir. İyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip mezogözeneklerin varlığı ile birleşen yüksek yüzey alanı, mezogözenekli malzemelere ek olarak daha geniş uygulamaları sağlar. Oldukça çok yönlü bir malzeme olan bu CMK-8 çeşitli uygulamaları için büyük potansiyeller sunabileceğini bildirmişlerdir (Prabhu vd., 2014).

Marciniak vd. (2019) çalışmasında sert veya yumuşak şablon yöntemleriyle elde edilen oksitlenmiş mezogözenekli karbonlar, sıvı fazdan ağır metal iyonlarının Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Malzemeler, 0,5 ve 5 M nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) çözeltileri ile modifiye edilmiştir. İki farklı oksidasyon sıcaklığının (70 ve 100 °C) kullanılması, iki farklı derecede modifikasyonu ve sıcaklığın karbon malzeme yapısının düzeni üzerindeki etkisinin incelenmesine izin vermiştir. Mezogözenekli karbon malzemelerin HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmesi, sıcaklık ve sentez yönteminden bağımsız olarak yüzey alanında, gözenek hacminde ve mikro gözenek alanında bir azalmaya neden olmuştur. 100 °C'de oksitlenen karbonların yüzeyinde oksijen fonksiyonel gruplarının sayısında önemli bir artışa neden olduğu FTIR verileri ve Boehm titrasyonu ile kanıtlanmıştır. Oksitlenmiş mezogözenekli karbon malzemeler Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarına karşı yüksek soğurma kapasiteleri gösterdi. Termodinamik veriler adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon izoterminin incelenmesi, sorpsiyonun Langmuir izoterm modeline iyi uyduğunu ortaya çıkarmıştır (Marciniak vd., 2019).

Goscianska vd. (2017) kübik yapıda mezogözenekli karbonu 40 °C'de 8 saat boyunca etilamin, etilendiamin, dietilentriamin ve trietilentetramin ile modifiye etmiştir. Yeni malzemelerin mezo yapısı ve dokusal parametreleri, XRD ve düşük sıcaklıkta nitrojen soğurma teknikleriyle ve yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar FTIR ve termogravimetrik çalışmalarla belirlenmiştir. Mezogözenekli karbonun modifikasyonu, yüzey alanının ve gözenek hacminin azalmasına sebep olurken ortalama gözenek çapında bir artışa yol açmıştır. Modifikasyondan sonra mezo yapısal düzenliliğin hala korunduğunu bulundu. Çalışmanın amacı solofenil kırmızı 3BL poliazo boyanın sulu çözeltilerden amin ile modifiye edilmiş mezogözenekli karbonlar üzerine adsorpsiyonu incelemektir. İşlem süresinin, adsorbat derişiminin, pH'ın ve sıcaklığın adsorpsiyon işleminin verimliliği



üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Amin grupları ile modifiye edilen numunelerin, saf karbona göre solofenil kırmızısı 3BL'yı adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu anyonik adsorbat ile etkileşime giren çok sayıda pozitif yüzey bölgesinin oluşumunun bir sonucudur. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci derece kinetik model ile örtüştüğü bulundu. Partikül içi difüzyon modelinin sonuçları, partikül içi difüzyonun hız kontrol eden tek adım olmadığını gösterdi. Termodinamik veriler adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir (Goscianska vd., 2017).

Mazı orientalisin kozalak biyokütlesi bir atıktır ve doğada kolaylıkla bulunabilen bir adsorbandır. Barczak vd. (2015) mazı orientalis'in kozalağını Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanmışlardır. Cr (VI) 'nın Mazı orientalis kozalağı üzerindeki adsorpsiyon davranışı, çözelti çalkalama hızı, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Mazı orientalis kozalağı ile Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetiği hızlı bulundu ve 20 dakikada dengeye ulaştığı ve sözde ikinci derece kinetik modeli uyduğu bildirilmiştir. Sonuçlar Langmuir Freundlich, Radke-Prausnitz, Brunauer, Emet ve Teller (BET) ve Dubinin-Radushkevich (D – R) adsorpsiyon izotermi tarafından analiz edilmiştir. D–R adsorpsiyon izoterminden ortalama adsorpsiyon enerjisi 38,3 kJ/mol olarak hesaplandı. Hız sabitleri 25, 42 ve 60 °C için hesaplandı ve aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius denklemi kullanılarak türetilmiştir.  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  gibi termodinamik parametreler,  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_D$ 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplandı. Mazı orientalis kozalağı üzerindeki Cr(VI) adsorpsiyonunun  $\Delta H^\circ$  değeri sürecin endotermik olduğunu ve negatif  $\Delta G^\circ$  sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Barczak vd., 2015).

Pratik uygulamalar için, gözenekli karbon malzemelerin yüzeyinin (örneğin hidrofilikliklerini veya katalitik türlerle etkileşimlerini) iyileştirmek için genellikle özel gereksinimlere göre modifiye edilmesi gerekir. Bu doğrultuda Bazuła vd. (2008), sıvı fazlı kimyasal oksidasyon yaklaşımı aracılığıyla yeni geliştirilen mezogözenekli karbonların (OMC) yüzey ve yapı modifikasyonu hakkında ayrıntılı bir çalışma sunmuştur. CMK-5 ve CMK-3 gibi OMC'ların yapısı ve yüzey evrimi farklı oksidasyon sıcaklıklarında, farklı oksidasyon periyotlarında ve değişen derişimlerde nitrik asit kullanılarak araştırılmıştır. Modifikasyonların fiziksel parametreleri ve kimyasal yapısı, düşük sıcaklıkta nitrojen adsorpsiyonu, FTIR, Termogravimetrik ve kütle spektrometrik (TG-MS), TEM, XPS ve XRD analizi ile araştırıldı. Oksidasyondan sonra, OMC'ların yüzeyinde yüksek

konsantrasyonda oksijen içeren gruplar bulunur. OMC'ların yüzeyinde karboksilik fonksiyonel grupların varlığı FTIR ve XPS analizleri ile doğrulanmıştır. CMK-5 ile karşılaştırıldığında, CMK-3 oksidasyon işlemi sırasında yapısal olarak daha karardır. Ek olarak, kontrollü yüzey modifikasyonu ve gözenek boyutu ayarlama, yüzey karboksil grupları ve 1-bütanol arasındaki bir esterleştirme reaksiyonuyla da elde edilebilir. Modifiye edilmiş karbonların gözenek boyutu yaklaşık 1–1,2 nm azalmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, modifiye karbonlar elde etmek için genel bir genel bir modifikasyon yöntemi ve klasik organik kimyasal reaksiyonların uygulanmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Bazula vd., 2008).

Malekbala vd. (2015) yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş karbon kaplı monoliti, metilen mavisi (MB) adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanmıştır. pH, tuz, temas süresi, başlangıç MB derişimleri ve sıcaklığın MB adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Daha yüksek çözelti pH'ı, MB adsorpsiyonunu desteklemiştir. Ayrıca kinetik çalışması, adsorpsiyonun sözde ikinci derece kinetik model ile daha iyi temsil edilebileceğini göstermiştir. Doğrusal ve doğrusal olmayan izoterm çalışmaları, maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 388 mg/g ile Langmuir modelinin adsorpsiyon verilerine daha iyi uyduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik veriler adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları, 0,1 N HCl'in kayda değer kantitatif MB geri kazanımı ile daha yüksek elüsyon verimliliği (% 82,1) sergilediğini göstermektedir (Melekbala vd., 2015).

Zeng vd. (2010) çalışmasında iki tür doğal zeolit, Kore Pohang klinoptilolit (PC) ve Japonya Haruna chabazite (HC), hegzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA) ile modifiye edildi ve kromatı sudan çıkarmak için kullanıldı. HDTMA-zeolitlerin yapıları FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Temas süresi, başlangıç Cr(VI) derişimi, solüsyonun pH'ı, iyonik kuvvet ve bir arada bulunan iyonların kromat adsorpsiyonu üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonuçları Cr(VI) adsorpsiyonunun, sözde ikinci derece kinetik model ile tanımlanabilecek denge durumuna çok hızlı ulaşabildiğini göstermektedir. HDTMA-zeolitlerin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi, PC ve HC'ninkinden önemli ölçüde daha yüksektir. HDTMA-PC'nin Cr(VI) giderimi, 3-11 geniş bir çözelti pH aralığı içinde optimize edilirken, HDTMA-HC'ninki pH değerine çok duyarlıdır ve yalnızca 3 yakın dar bir pH aralığında optimize edilebilir. HDTMA-HC, HDTMA-PC ve diğer

HDTMA-chabazite ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek bir Cr(VI) adsorpsiyonu göstermiştir. Çözelti için iyonik kuvvet, HDTMA-zeolitler için kromat giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kromat giderimi, klorür, nitrat, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının bir arada bulunmasından etkilenmez, ancak sülfat, bikarbonat ve fosfat iyonlarının varlığında azalır. Ayrıca, HDTMA-zeolitler yüksek rejenerasyon verimliliği sağlayabilir (Zeng vd., 2010).

Bu çalışmada karbonlu nano adsorbanlarla desteklenen toz haline getirilmiş aktif karbon (AC), sulu çözeltiden Cr(VI) çıkarmak için incelenmiştir. Parlayıcı vd. (2015) bu nano adsorbanlar üzerindeki mikro düzey Cr(VI) derişiminin adsorpsiyon davranışı, temas süresi, pH, adsorban dozajı ve Cr(VI) başlangıç derişimi gibi deneysel koşulların bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Adsorbanların yapısal karakterizasyonu FTIR ve SEM ile gerçekleştirildi. Freundlich ve Langmuir dahil adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon davranışının dengesini, aktif karbon işlevli çok duvarlı karbon nanotüplerin (AC/f-MWCNT'ler) adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak ve aktif karbonla modifiye edilmiş karbon nanosferleri (AC/f-CNS'ler) incelemek için kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin, AC/f-MWCNT'ler ve AC / f-CNS'ler için sırasıyla 113,29 ve 105,48 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile çalışma altında tek katmanlı tipte olduğunu göstermiştir (Parlayıcı vd., 2015).

Krishnan vd. (2017) yaptığı çalışmada granül aktif karbona, perkloratın içme suyundan ayrılma kabiliyetini arttırmak için farklı tiplerde asitlerle muamele edilmiştir. Asitle muamele edilmiş granül aktif karbonların özellikleri SEM, XRD, Raman spektrumu ve FTIR spektroskopik analizi ile incelendi. Temas süresi, ilk perklorat derişimi, çözeltinin pH'ı, birlikte varolan anyonların varlığı gibi çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin verimlilik üzerine etkisi incelenmiştir. Proses için denge adsorpsiyon izotermi ve kinetiği incelenmiş ve prosesin Langmuir adsorpsiyon izotermi takip ettiği bulunmuştur. Perkloratın adsorpsiyonu, sözde ikinci dereceden kinetik modele uyum göstermiştir. Termodinamik parametreler,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik veriler adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir (Krishnan vd., 2017).

Goscianska ve Olejnik (2018) çalışmasında 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), kübik yapıda oksitlenmiş mezogözenekli karbon yüzeyine aşılması ile modifiye edilmiştir.

Modifikasyon işlemleri, 40 °C'de 8 saat boyunca, aminosilanın artırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yeni hibrit malzemeler FTIR spektroskopisi, düşük sıcaklık azot sorpsiyonu, SEM, EA, Termogravimetrik (TG) çalışma, Boehm titrasyonu, lazer kırınımı, dinamik ve çoklu ışık saçılımı ile karakterize edilmiştir. Aminosilan ile karbonun modifikasyonu yapısal, dokusal ve yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Aminosilanın oksitlenmiş karbon materyali ile kimyasal etkileşimi FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır. İşlevselleştirilmiş mezogözenekli karbonların TG analizi, 60-650 °C aralığındaki sıcaklıkta, kimyasal madde ile aşındırılmış aminosilanın kendi yüzeyindeki bozulmasına karşılık gelen üç tepe noktası sergilemiştir. Malzemelerin su, toluen ve Tween 80 iyonik olmayan yüzey aktif madde çözeltilerindeki stabilitesini değerlendirmek için çoklu ışık saçılımı uygulanmıştır. Polar solventte, tüm aminosilan aşılanmış mezogözenekli karbonlar, modifiye edilmemiş malzemeden daha stabildi. Toluen ve yüzey aktif cismi çözeltilisinde, en düşük miktarda APTES ile modifiye edilmiş örnekleme en yüksek kararlılığı göstermiştir. Ek olarak daha fazla asidik grubun mezogözenekli karbonların yüzeyinde olduğu kanıtlanmıştır ve yüzey aktif madde çözeltilisindeki dispersiyonun daha kararlı olduğu görülmüştür (Goscianska ve Olejnik, 2018).

Goscianska vd., (2014) mezogözenekli karbonu lantan (III) klorür ile modifiye etmiştir. Malzemelerin fizikokimyasal özellikleri, XRD, TEM ve düşük sıcaklıkta azot emilimi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar lantan (III) klorürün yapısal, dokusal ve ayrıca mezogözenekli karbonların asit-baz özelliklerini belirlediğini göstermektedir. Elde edilen tüm malzemeler metil portakalın sulu çözeltiliden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri farklı temas sürelerinde, pH ve ilk boya derişimlerinde kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Metil portakalının asidik çözeltilerde çıkarılması, bazik çözeltilerden daha etkili olmuştur. Boyanın adsorpsiyonu, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Farklı gözenekli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki sırayla azalır: 5 L/CKIT-6 (455 mg/g) > 3 La/CKIT-6 (409 mg/g) > 1 La/CKIT-6 (375 mg/g) > 0.5 La/CKIT-6 (332 mg/g) > CKIT-6 (259 mg/g). Termodinamik çalışma, adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik bir işlem olduğunu göstermiştir (Goscianska vd., 2014).

Tian vd. (2015) bir çözücü kullanmadan gözenekli karbon küreleri hazırlamak için basit bir ultrasonik yöntem sunmuştur. Furfuril alkol, karbon kaynakları ve çözücü olarak ikili fonksiyonlar, şablon öncüsü olarak silika nano parçacıkları ve homojen katalizör olarak

oksalik asit kullanılmıştır. Farklı oksidanların ( $H_2O_2$  ve  $HNO_3$ ) karbon örneklerinin yapısal parametreleri, morfolojileri ve boya adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar  $HNO_3$  oksidasyonundan sonra spesifik yüzey alanlarının ve toplam gözenek hacmi karbon kürelerinin  $H_2O_2$  işlemiyle arttığını, oysa yüzey alanının ve gözenek hacminin karbon kürelerinin azaldığını göstermiştir. Oksitlenmiş mezogözenekli karbon küre, nötr kırmızı boya için bozulmamış karbondan daha iyi adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon afinitesi sergilemiştir (Tian vd., 2015).

Demirbaş vd. (2004) bu çalışmada, farklı deney koşulları altında kızılıçık, kayısı taşı ve badem kabuğu gibi düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak Cr(VI) 'nın sulu çözeltiden toplu olarak çıkarılması araştırmıştır. Başlangıç Cr(VI) iyon derişiminin (20 ile 300 mg/L), pH (1 ile 4) ve partikül ebadının (0.63 ile 1.60 mm) etkileri bildirilmiştir. Cr(VI) 'nın adsorpsiyonu oldukça pH'a bağımlıdır ve sonuçlar optimum pH'ın tüm karbon türleri için 1 olduğunu gösterir. Cr(VI) iyonlarının adsorbanlara adsorpsiyonuna uygulanan kinetik modellerin karşılaştırılması, sırasıyla sözde birinci derece, sözde ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri için değerlendirilmiştir. Sonuçlar sözde ikinci derece kinetik modelin deneysel verilerle iyi ilişkili olduğunu saptamıştır (Demirbaş vd., 2004).

Rao vd. (2002) çalışmasında şeker fabrikalarında ve kazanlarda üretilen ham küspe ve uçucu kül düşük maliyetli potansiyel adsorbanlar olarak kullanmıştır. Ham küspe, uygulanmadan önce 0,1 N NaOH ve ardından 0,1 N  $CH_3COOH$  ile ön işleminden geçirilmiştir. Bu düşük maliyetli adsorbanlar sulu bir çözeltiden krom ve nikelin çıkarılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve dengede adsorpsiyonun derecesi adsorban, adsorbat ve deney sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Hidrojen iyonu konsantrasyonu, temas süresi, sorbent dozu, adsorbat ve adsorbanın başlangıç konsantrasyonları ve partikül büyüklüğünün krom ve nikel alımı üzerindeki etkisi seri deneylerde incelenmiştir. Sorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Bhattacharya ve Venkobachar adsorpsiyon modelleri ile korele edilmiştir. Adsorban malzemelerin Cr(VI) ve Ni (II) 'nin uzaklaştırılması için verimleri sırasıyla % 56,2/96,2 ve % 83,6/100 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar optimize edilmiş pH, temas süresi, sorbent dozu, 100 mg/l sorbat derişiminde ve adsorban partikül büyüklüğünün 0,075 ile 4,75 mm arasında değişmesiyle elde edilmiştir. Seçicilik sırası Cr(VI) giderilmesi için toz aktif karbon > küspe > uçucu kül ve Ni (II) giderilmesi için toz aktif karbon > uçucu kül > küspe şeklindedir (Rao vd., 2002).

Calvillo vd. (2009) sentetik mezogözenekli karbonların yüzey kimyası, ıslatılabilirliklerini ve metal parçacıkları dağıtma yeteneklerini geliştirecek yüzey oksijen grupları oluşturmak için  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyon işlemleri ile modifiye etmiştir. Sentetik karbonlar, şablon olarak silika nanoparçacıkları kullanılarak basit bir yöntemle üretildi. Böylece yüksek yüzey alanına ( $865 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve büyük gözenek hacmine ( $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sahip mezogözenekli karbon malzemeler elde edilmiştir. Oksidasyon işlemlerinin mezogözenekli karbonların dokusal özellikleri ve yüzey kimyası üzerindeki etkisi SEM,  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyonu, sıcaklık programlı oksidasyon (TPO), sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ve FTIR ile incelenmiştir. Farklı oksidasyon işlemlerinin dokusal özellikler ve yüzey kimyası üzerindeki etkisi oksitleyici maddeye ve oksidasyon koşullarına bağlıdır. Oksidasyon koşullarının ciddiyetindeki bir artış (oksitleyici ajanın konsantrasyonu ve oksidasyon süresi), dokusal parametrelerin (spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi) kademeli olarak azalmasına ve yüzey oksijen gruplarının sayısında artışa neden olmuştur. Bununla birlikte, karbonların termal stabilitesi bu işlemlerden etkilenmemiştir (Calvillo vd., 2009).

Karthikeyan vd. (2005)  $\text{Cr(VI)}$  'nın Hevea Brasilinesis (Kauçuk ahşap) talaşla aktifleştirilmiş karbona adsorpsiyon kapasitesi, bir parti sisteminde temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri dikkate alınarak araştırmıştır.  $\text{Cr(VI)}$  uzaklaştırılması pH'a bağlıdır ve pH 2'de maksimum uzaklaştırma gerçekleşir. Adsorpsiyon kapasitesindeki sıcaklık artışı ile gözlenen artış adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu gösterir. Bu çalışmaya dayanarak,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi termodinamik parametreler değerlendirilmiştir.  $\text{Cr(VI)}$  iyonlarının kauçuk ahşap talaş aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci derece ve sözde ikinci derece modellerle analiz edilmiştir. Sözde ikinci derece modelin  $\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyonunun kinetiğini en etkili şekilde açıkladığı bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda partikül içi difüzyon çalışmaları adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak difüzyona bağlı olduğunu göstermiştir. Çeşitli sıcaklıklarda partikül içi difüzyon hızı, film difüzyon katsayısı ve gözenek difüzyon katsayısı değerlendirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi, kauçuk odun talaş aktif karbonun farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge çalışmalarını tanımlamak için kullanılmıştır. Langmuir izotermi, incelenen sıcaklık aralığında Freundlich ve Temkin izoterminden daha iyi uyum göstermiştir. Sonuç, kauçuk ahşap talaş aktif karbonun, ticari

olarak aktif karbon ve bildirilen diğer adsorbanlara kıyasla, düşük maliyetli bir alternatif olarak krom içeren atıksuların arıtılması için verimli bir şekilde kullanılabilceğini göstermektedir (Karthikeyan vd., 2005).

Schmuhl vd.nin (2001) çalışmasında kitosanın sulu çözeltide Cu (II) ve Cr(VI) iyonları için bir adsorban olarak yeteneği araştırılmıştır. Denge çalışmaları her iki metal için hem çapraz bağlı hem de çapraz bağlı olmayan kitosan üzerinde yapılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyon davranışı 10 ile 1000 mg/L Cr(VI) arasındaki tüm konsantrasyon aralığı boyunca Langmuir izoterminde uyum sağlamıştır. Cr(VI) uzaklaştırılması için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çapraz bağlı olmayan kitosan için 78 mg/g ve çapraz bağlı kitosan için 50 mg/g olarak bulunmuştur. Cu(II) adsorpsiyon davranışı 10 ile 1000 mg/L Cu(II) arasındaki bütün konsantrasyon aralığı boyunca Freundlich izoterminde uyum sağlamıştır. Cu(II) uzaklaştırmak için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 80 mg/g'dan fazla olduğu görülmüştür. Cr(VI) giderimi pH 5'te en yüksek seviyedeydi ancak pH'ın Cu(II) üzerinde büyük bir etkisi olmamıştır. Bu sonuçlardan, kitosan ile ağır metallerin adsorpsiyonunun mümkün olduğu görülmüştür (Schmuhl vd., 2001).

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ilk olarak tek kapta şablonlu sentez yöntemi ile gözenekli karbon (GK) üretilmiştir. Üretilen GK 'un kationik sürfaktan olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifikasyonu sağlanmıştır ve modifiye gözenekli karbon (MGK) ile Cr(VI)'nın sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir.

### 6.1. Kullanılan Kimyasallar

Tek kapta şablonlu sentez yöntemi ile GK üretiminde yapı yönlendirici ajan olarak pluronic P-123 (Aldrich Chemistry), kosolvent olarak n-bütanol (analar NORMAPUR) ve çözünme ortamı olarak HCl (Riedel-de Haën %37'lik) kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak sükroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) (Carlo Erba Reagents), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) (Acros Organic %98'lik) ve karbonizasyon katalizörü olarak sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) (Riedel-de Haën %95-97'lik) kullanılmıştır. Yapıdaki silikayı uzaklaştırmak için hidroflorik asit (HF) (Fisher Chemical %40'lık) ve yıkama işlemi için etanol ( $C_2H_5OH$ ) kullanılmıştır. Modifikasyon için CTAB (Merck), Cr(VI) kaynağı olarak da Potasyumdikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) (Merck) kullanılmıştır.

### 6.2. Gözenekli Karbon Üretimi

GK tek kap methodu (One Pot Method) kullanılarak üretilmiştir. Metot aşağıda açıklanmıştır;

Başlangıçta 0,4 gr P123 , 144 mL  $H_2O$  ve 6,69 mL HCl çözeltisi 3 saat oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmüştür. Çözünmeden sonra 4.94 mL n-bütanol çözeltiye eklemiş ve 2 saat daha karıştırmıştır. Elde edilen çözeltiye 0,54 mL HCl ve 0,7 g sükroz eklenmiştir ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra 8,94 mL TEOS çözeltiye eklenmiştir ve 24 saat boyunca 35 °C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Karışımdan çıkan çözelti polipropilen şişeye alınıp 100 °C'de 24 saat boyunca hidrotermal olarak yaşlandırılmıştır. Propilen şişeden alınan bulamaç atmosferik basınç altında önce 100 °C'de 6 saat daha sonra 160 °C'de 6 saat daha kurutulmuştur. Etüvden çıkan koyu kahverengi (siyaha yakın) katı



karışım öğütülmüştür. Toz numunenin dikey tüp fırında 10 °C/dk sabit ısıtma hızında ve 100 mL/dk akış hızında azot gaz ile 800 °C'de 3 saat boyunca karbonizasyonu sağlanmıştır. Ardından sistem kapatılmış azot gazı altında tamamen soğuyan reaktörden numune alınmıştır. Elde edilen karbon malzemesinin yapısındaki silikayı uzaklaştırmak için 100 mL %10 HF çözeltisine konulmuştur. Çözelti süzölmüş ve bol etanol ile yıkanmıştır. Geri kalan karbon malzemesi 100 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan karbon malzeme gerekli işlemlerde kullanılmak üzere kapalı bir kaptta saklanmıştır.

Bir üretim sürecinin sonunda 0,9 ile 1,3 g arasında karbon malzemesi elde edilmiştir. Üretim işlemi yeterli karbon malzemesi elde edilene kadar tekrarlanmış ve tüm karbonlar karıştırılarak geri kalan süreçte kullanılmıştır.

### **6.3. Gözenekli Karbonun Modifikasyonu**

Üretilen GK'un yüzey modifikasyon için katyonik sürfaktan olan CTAB kullanılmıştır. Gerekli CTAB miktarını belirlemek için derişim aralığı 10-150 mg/L olan 6 farklı 100 mL'lık CTAB çözeltileri hazırlanmış ve üzerlerine 0,5 gr GK eklenmiştir. Karışımlar manyetik karıştırıcıda 24 saat bekletildikten sonra 100 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan karışımların adsorpsiyon kapasitelerini öğrenmek için Cr(VI) başlangıç derişim aralığı 50-150 mg/L olan 3 ayrı çözeltili ile ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler sonucunda en iyi adsorpsiyon kapasitesi veren CTAB derişimi esas alınarak çalışmada kullanılacak GK'ların modifikasyonu yukarıda anlatılan yöntem ile gerçekleştirilmiş ve üretilen MGK'lar karıştırılarak deney aşamasında kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

### **6.4. Karakterizasyon Çalışmaları**

Elde edilen karbon malzemelerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), raman spektrometresi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyonları sağlanmıştır.

#### 6.4.1. N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyonu

Üretilen GK, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Autosorb cihazı kullanılarak -196 °C'de azot adsorpsiyonu, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını belirlemek için yapılmıştır. GK 150 °C'de 12 saat boyunca vakum altında bırakılmıştır. 0-1 bağıl basınç ( $P/P_0$ ) aralığında azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi bulunmuştur. GK'un yüzey alanı ( $S_{BET}$ ) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden BET yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak da gözenek boyut dağılımı bulunmuştur. Mikro gözenek hacmi t-plot metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar cihazın programı kullanılarak yapılmıştır.

#### 6.4.2. X-ışını kırınımı (XRD)

GK ve MGK için XRD analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarı X-ışınları bölümünde bulunan Panalytical Empyrian cihazı (Kırınım açısı  $2\theta$ ,  $5^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında) ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu tüp ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır.

#### 6.4.3. Raman spektrometresi

GK ve MGK için Raman analizi yapılmıştır. Analiz Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM'da bulunan Renishaw inVia Raman Microscope (Lazerler 532 nm dalga boyu) cihazı ile yapılmıştır.

#### 6.4.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve EDS analizi

Karbon numunelerin yüzey yapısal özelliklerinin belirlenmesi için FE-SEM analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ARUM) bulunan soğuk alan emisyonlu tabancasına sahip Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz ile bütünleşik olarak çalışan EDS dedektörü aracılığı ile numunelerde bulunan elementlerin analizi gerçekleştirilmiştir.

#### 6.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

GK, MGK, adsorpsiyon sonrası Cr(VI) yüklü MGKların molekül yapısında bulunan bağların tanımlanması amacı ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM'da bulunan PerkinElmer Spectrum Two cihazı (spektrum aralığı 4000-400 cm<sup>-1</sup>) kullanılmıştır.

#### 6.5. Karbon Malzeme için Adsorpsiyon Kapasitesi Hesabı

Cr(VI)'nın 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra yapılan işlemler sırası ile şöyledir;

a) Stok çözeltisinden gerekli hacimde alınıp 50 mL'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır. b) Üzerine 0,1 g karbon malzeme eklenip istenen sıcaklık ve sürede sulu çalkalayıcıda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için bekletilmiştir. c) Adsorpsiyondan sonra difenilkarbazid yöntemi (Ek Açıklama - A) kullanılarak karışım renklendirilip, Cr(VI) derişimi 540 nm'de UV spektrofotometrede önceden hazırlanmış kalibrasyon doğrusu (Ek Açıklama - B) yardımı ile ölçülmüş ve ölçülen derişimler kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 6.1'den hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C_d}{m} \times V \quad (6.1)$$

Burada q, adsorsiyon kapasitesi (mg/g), C<sub>0</sub>, Cr(VI) başlangıç derişimi (mg/L), m, adsorban miktarı (g), V, çözeltini hacmi (mL), C<sub>d</sub>, çözeltinin denge derişimi (mg/L)'dir.

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için bazı parametler incelenmiştir. İncelenen her bir parametre için yukarıdaki adımlar (a-c) izlenmiş olup gerekli şartlar aşağıda açıklanmıştır;

Derişim etkisi: Başlangıç derişimi 50-500 mg/L arasında olan 50 mL'lük Cr(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. 0,1 g MGK ilave edilip 25 °C'de 24 saat boyunca Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

pH etkisi: Ortam pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için başlangıç derişimleri 300 mg/L olan 50 mL'lik Cr(VI) çözeltilerinin pH'ları HCl ve NaOH ile farklı değerlere ayarlanmıştır. 0,1 g MGK ilave edilip 25 °C'de 24 saat boyunca Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Kinetik çalışma: Adsorpsiyon denge zamanını belirlemek için başlangıç derişimi 300 mg/L olan 250 mL'lik hem kendi pH'ında hemde deneysel olarak belirlenen ve en büyük adsorpsiyon kapasitesi veren pH değerinde Cr(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. 0,5 g MGK ilave edilip 25 °C'de 24 saat Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Belirli zamanlarda numuneler alınıp spektrofotometrik olarak tayini yapıp alınan numune tekrar adsorpsiyon ortamına eklenmiştir. Geri ekleme ile birlikte hacim değişikliği olmadan derişim sabitlenene kadar adsorpsiyona devam edilmiştir.

Sıcaklık etkisi: Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek ve adsorpsiyon izotermelerini çizebilmek için 25 °C, 35 °C ve 45 °C'de her bir sıcaklık için başlangıç derişimi 50-500 mg/L arasında olan 50 mL'lik Cr(VI) çözeltileri hazırlanıp pH ayarlaması yapılmıştır. 0,1 g MGK ilave edilip 25 °C'de 4 saat boyunca Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Adsorbon miktarı etkisini: Adsorpsiyonu etkileyen etmenlerden bir tanesi de adsorban miktarıdır. Başlangıç derişimi 300 mg/L olan 50 mL'lik Cr(VI) çözeltileri hazırlanıp pH ayarlaması yapılmıştır. Miktarı 0,02-0,3 g arasında değişen MGK ilave edilip 25 °C de 4 saat boyunca Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

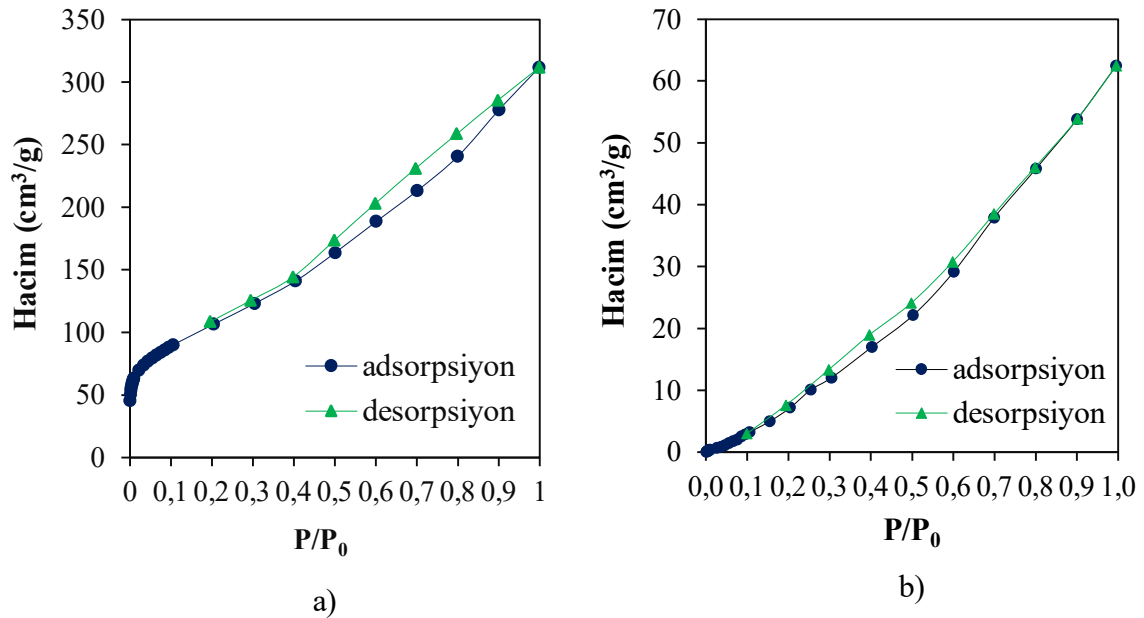
Bu bölümde katıların karakterizasyonundan ve Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

### 7.1. Karbon Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

Burada gözenekli karbon (GK) ve modifiye gözenekli karbon (MGK) için azot ( $N_2$ ) adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, XRD ve Raman spektroskopisi verileri ayrıca GK, MGK ve adsorpsiyon sonrası MGK için FE-SEM görüntüleri, EDS ve FTIR analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

#### 7.1.1. $N_2$ adsorpsiyon/desorpsiyonu

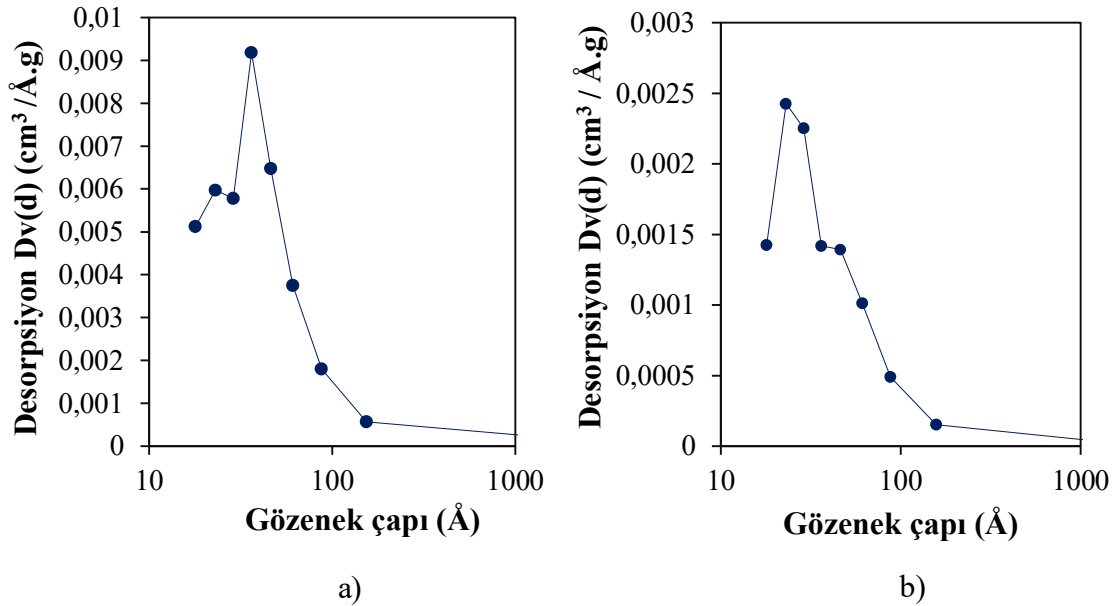
Gözenekli karbon (GK) ve modifiye gözenekli karbon (MGK) için 0-1 bağıl basınç ( $P/P_0$ ) aralığında elde edilen  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1.  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) GK için b) MGK için.

$N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiği zaman GK'un IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterme benzer bir izoterme sahip olduğu görülmüştür. IV. tip izoterm daha çok mezo gözenek içiren yapılarda karşımıza çıkar. IV. tip izoterm durumunda histerezis halkaları görülür. GK'un IUPAC sınıflandırmasına göre H3-tipi histerezis halkasına sahip olduğu görülmektedir. H3-tipi histerezis halkaları birbiri içine geçmiş ağ yapısına sahip bir mezo gözenekli sistemi ifade eder (Liu vd., 2005). MGK için adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde de düşük bağıl basınçlarda adsorplanan azot hacminin çok azaldığı gözlenmektedir.

GK için gözenek boyut dağılımı Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Gözenek boyut dağılımı a) GK için b) MGK için.

GK ve MGK'un yüzey alanı ( $S_{BET}$ )  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden Brunauer – Emmett – Teller (BET) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak gözenek boyut dağılımı ( $V_T$ ), t-plot yöntemi kullanılarak mikro gözenek hacmi ( $V_{mikro}$ ) ve ortalama gözenek çapı ( $D_p$ ) kullanılan cihazda hesaplanmıştır. Mezo gözenek hacmi ( $V_{mezo}$ ) toplam gözenek hacminden  $V_{mikro}$  çıkarılarak bulunmuştur. Elde edilen değerler Çizelge 7.1'de verilmiştir. Şekil 7.2a da gözenek çapının 30-40 Å arasında ve Şekil 7.2b de gözenek çapının 20-30 Å arasında vermiş olduğu keskin

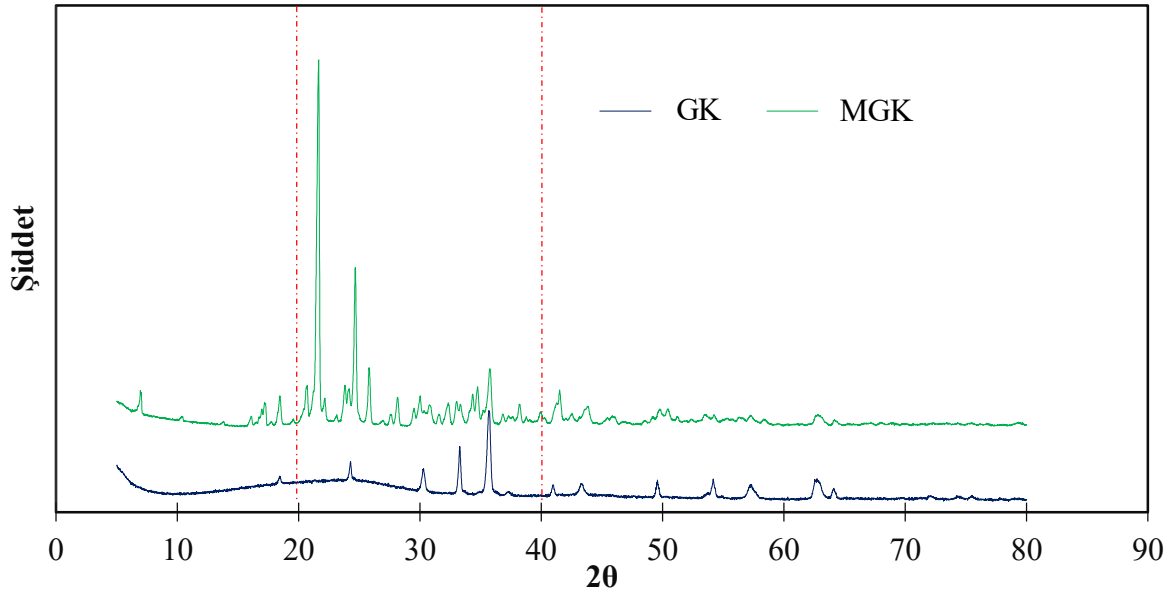
pikler ve hem GK için hem MGK için  $V_{mezo} > V_{mikro}$  (Çizelge 7.1.) olması karbon malzemelerin mezo gözenekli olduğunun bir kanıtıdır.

Çizelge 7.1. GK ve MGK'un yüzey alanı ve gözenek özellikleri.

<i>Adsorban</i>	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mikro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mezo}$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ ( $nm$ )
GK	386	0,4832	0,1284	0,3548	5
MGK	60,2	0,0969	0,0127	0,0842	6,44

### 7.1.2. X-ışını kırınımı (XRD)

Gözenekli karbon (GK) ve modifiye gözenekli karbon (MGK) 'un yapı tayini için elde edilen XRD desenleri Şekil 7.3'de verilmiştir.



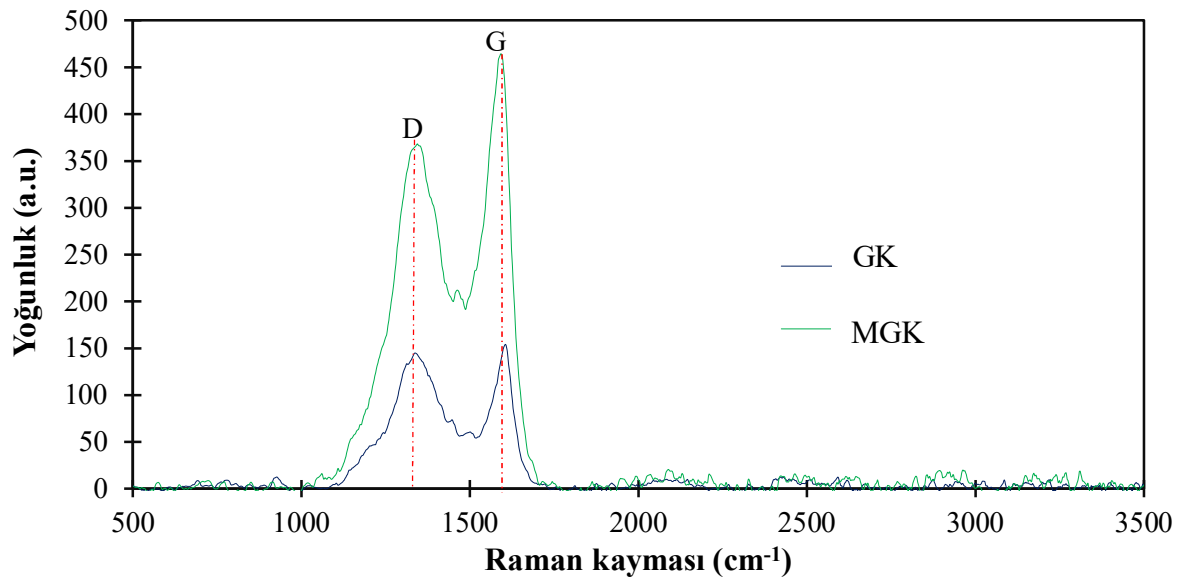
Şekil 7.3. GK ve MGK için XRD analiz sonuçları.

GK ve MGK'un XRD desenleri incelendiği zaman  $20^\circ$  ile  $40^\circ$  arasında keskin pikler verildiği görülmektedir. Gözenekli karbonlar için  $2\theta$ 'da  $15^\circ$  ile  $45^\circ$  arasında görülen pikler

grafit yapıya atfedilir. (Seliem ve Mobarak, 2019; Mohammed vd., 2016). MGK'un XRD desenindeki piklerin yoğunluğu CTAB ile modifikasyon sonucu karbon içeriğinin artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Li vd., 2019).

### 7.1.3. Raman Spektroskopisi

Gözenekli karbon (GK) ve modifiye gözenekli karbon (MGK) için raman spektroskopisi verileri Şekil 7.4'de verilmiştir.



Şekil 7.4. GK ve MGK için Raman spektroskopisi.

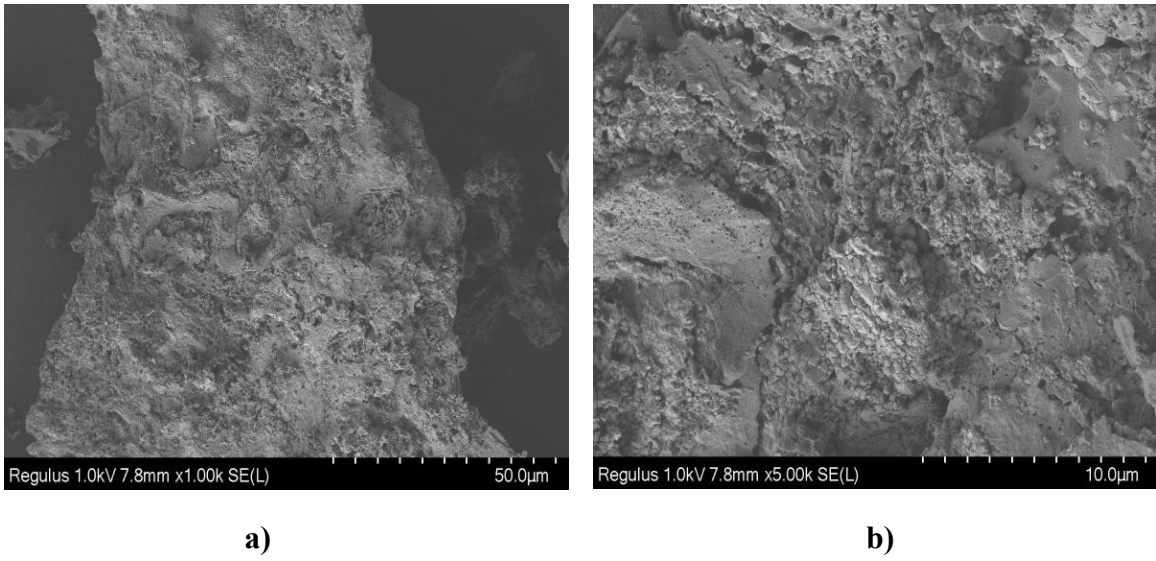
Karbon bazlı malzemeleri karakterize etmek, yapılarının kusurlarını ve kalitesini incelemek için raman spektroskopisi kullanılır. İki örneğin spektrumları iki yoğun pik sergilediği görülmektedir. Spesifik olarak, 1593 cm<sup>-1</sup>'deki keskin pik düzenli grafitik G bandını temsil ederken 1350 cm<sup>-1</sup>'deki keskin pik düzensiz grafitik D bandını temsil eder. Yapısal grafitleştirme sırasını değerlendirmek için ID / IG alan oranı ortak bir kriterdir ve karbon malzemelerindeki işlemlerden dolayı yapısal değişiklikleri tanımlamak için bir araçtır. GK için ID/IG oranı 0,79'dur. Bu yoğunluk oranı GK'un yüksek oranda kafes kenarları veya düzlem kusurları olan amorf bir karbon yapısını içerdiğini gösterir. MGK için ID/IG oranı 0.94'dür. MGK için yoğunluk oranının artması modifikasyon işlemi sırasında



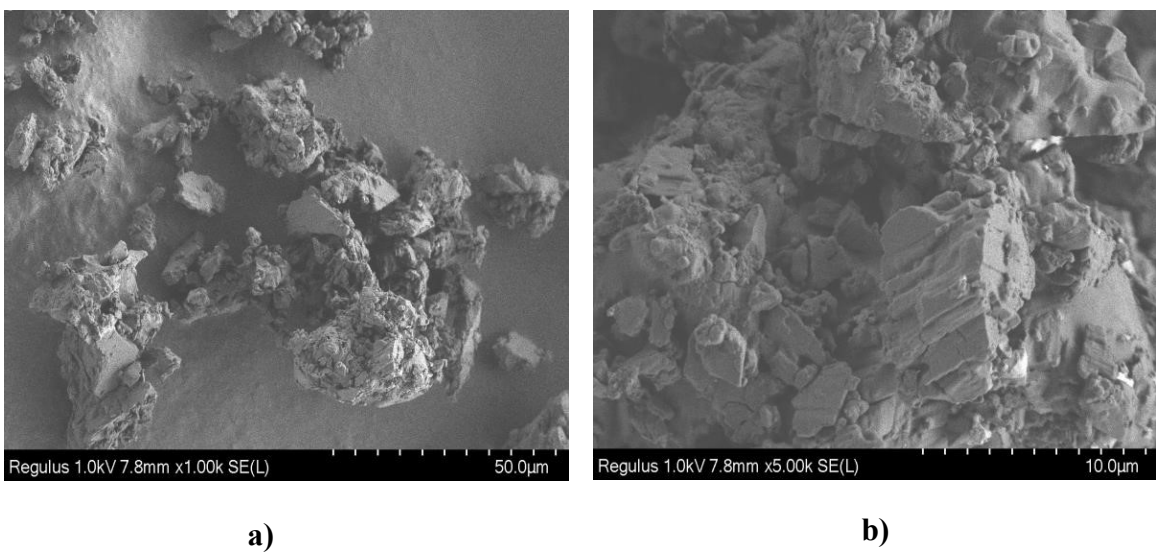
karbon matrisi ve katyonik sürfaktan (aktif katalitik bileşen) arasında yeni bağların oluşmasından kaynaklanmaktadır (Simaioforidou vd., 2019).

#### 7.1.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve EDS analizi

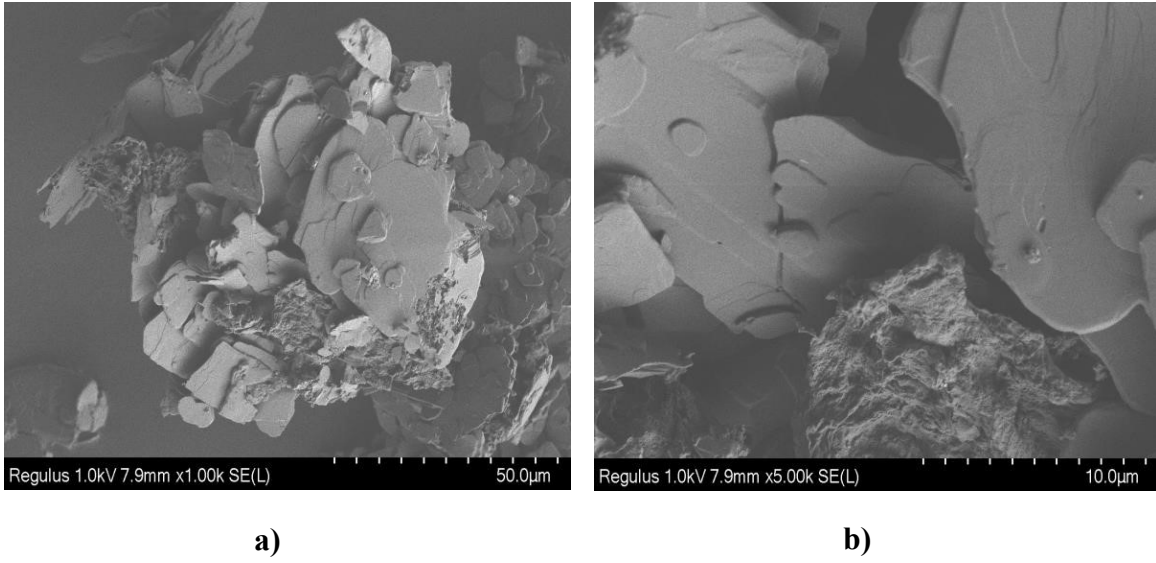
Gözenekli karbon (GK), Modifiye gözenekli karbon (MGK) ve adsorpsiyon sonrası MGK'un FE-SEM görüntüleri Şekil 7.5-7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.5. GK'un FE-SEM görüntüleri a) x1000 b) x5000.



Şekil 7.6. MGK'un FE-SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000.



Şekil 7.7. Cr(VI) adsorpsiyonu sonrası MGK'un FE-SEM görüntüleri a) x1000 b) x5000.

GK, MGK ve adsorpsiyon sonrası MGK'un yüzey morfolojisini değerlendirmek için FE-SEM analizi yapılmıştır. Her bir örneğin yüzey morfolojilerinin farklı olduğunu ve hem GK hem de MGK'un tek tip olmayan boyut dağılımıyla düzensiz yapıya sahip olduğunu görülmektedir. GK'un yüzeyi CTAB ile kimyasal interkalasyonu ( farklı türde atomların molekülleri veya grupları (katmanları) arasına, moleküller, iyonlar veya atomların geri dönüşümlü olarak girişi.) ile GK'un gözenekliliği önemli ölçüde değişmiştir (Shirzad-Siboni vd., 2015). Adsorpsiyon sonrası MGK'nun FE-SEM görüntüsünde MGK'un yüzey morfolojisinin değiştiği ve Cr(VI) 'nın yüzeyine kristaller şeklinde yapıştığı görülmüştür. Bu da Cr(VI) 'nın MGK'un gözenekleri üzerindeki adsorpsiyonunun bir göstergesidir. (Khan vd., 2016).

Katıların elementel bileşimi EDS analizi ile belirlenmiştir. GK, MGK ve adsorpsiyon sonrası MGK'un EDS analiz sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir.

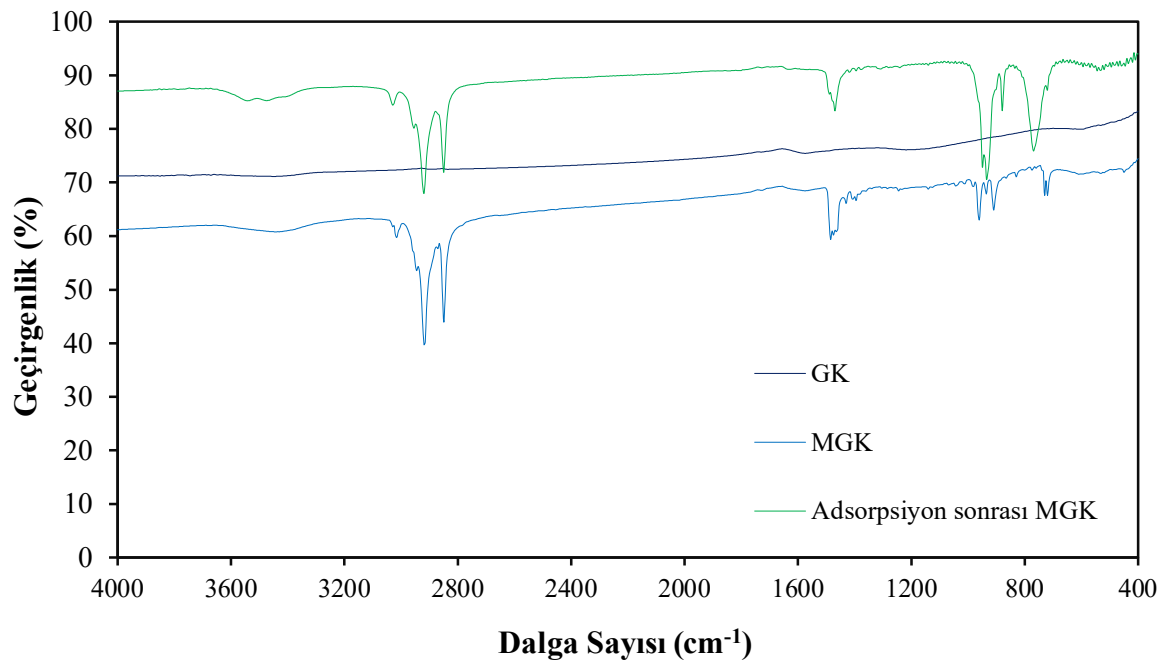
Çizelge 7.2. Katılar için EDS analiz sonuçları.

<i>Element</i>	<i>%Wt</i>		
	GK	MGK	Adsorpsiyon Sonrası MGK
Karbon (C)	94,2	65,9	70,4
Oksijen (O)	5,81	9,4	14,9
Azot (N)	-	3,1	2,9
Brom (Br)	-	21,6	1,7
Krom (Cr)	-	-	10,2

GK için karbon (C) oranı oldukça yüksek olması GK'un karbonizasyon derecesinin oldukça yüksek olduğunu gösterir. MGK için azot (N) ve brom (Br) varlığı CTAB modifikasyonunun gerçekleştiğini ve adsorpsiyon sonrası MGK için krom (Cr) varlığı Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini gösterir. Malzeme üzerindeki oksijen fonksiyonel grupların varlığını gösterir fakat kimyasal bileşimleri hakkında bilgi vermez. (Moreno-Tovar vd., 2014).

### 7.1.5. Fourier dönüümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Gözenekli karbon (GK), modifiye gözenekli karbon (MGK) ve adsorpsiyon sonrası MGK'un FTIR spektrumları Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.8. GK, MGK ve Cr(VI) adsorpsiyonu sonrası MGK'un FTIR spektrumları.

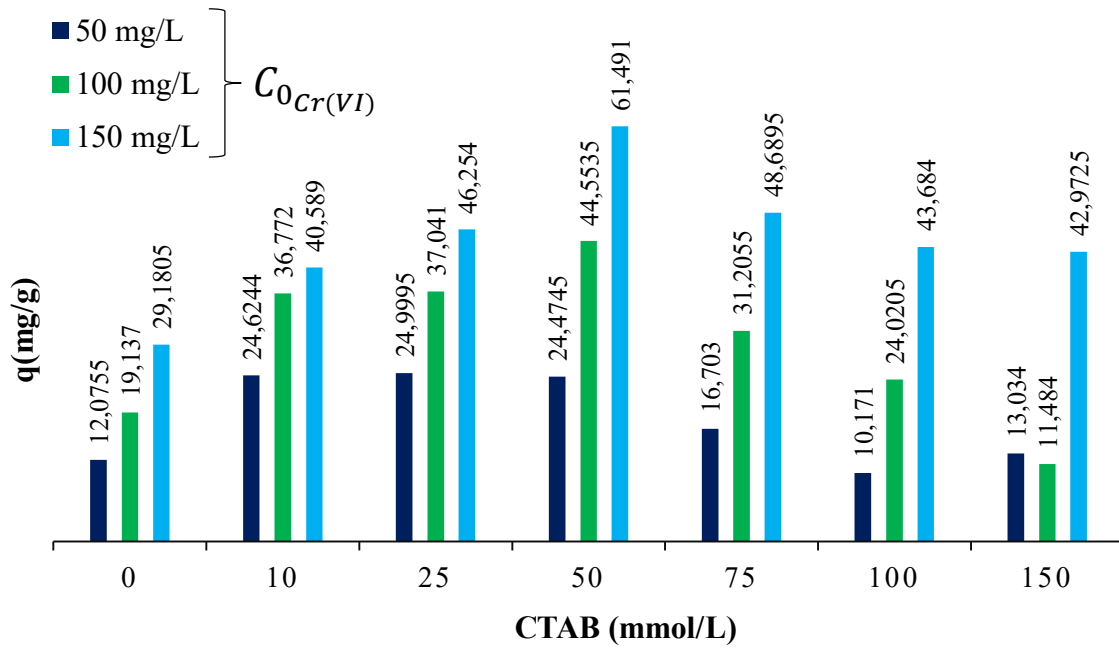
Katıların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacı ile alınan FT-IR spektrumları incelendiği zaman GK üzerinde herhangi bir fonksiyonel grubun bulunmadığı görülmektedir. MGK için dikkat çeken keskin pikler soldan sağa doğru;  $2920\text{ cm}^{-1}$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  fenolik grupları ( O-H eğme/uzatma ) ve C-H bağlarının,  $1485\text{ cm}^{-1}$  karbonatlar; karboksil karbonatları (Stein vd., 2009) ve C=C (aromatik) çift bağlarını (Lundström, 2015),  $960\text{ cm}^{-1}$  güçlü C=C bağlarını (Anonim, 2019),  $910\text{ cm}^{-1}$  orta O-H bağlarını (Lundström, 2015) ve  $770\text{ cm}^{-1}$  güçlü C-Cl bağlarını (Anonim, 2015) temsil eder. Adsorpsiyon sonrası MGK için dikkat çeken pikler soldan sağa doğru;  $2920\text{ cm}^{-1}$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  fenolik grupları ( O-H eğme/uzatma ) ve C-H bağlarının (Stein vd., 2009),  $1485\text{ cm}^{-1}$  karbonatlar; karboksil karbonatları (Stein vd., 2009), C=C (aromatik) çift bağları (Lundström, 2015), C-H bağlarını (Lundström, 2015),  $960\text{ cm}^{-1}$  güçlü C=C bağlarını (Anonim, 2019),  $910\text{ cm}^{-1}$  orta O-H bağlarını (Lundström, 2015),  $720\text{ cm}^{-1}$  güçlü C-Cl bağlarını (Anonim, 2015) temsil eder.

## 7.2. Cr(VI) Adsorpsiyonu

Bu bölümde gözenekli karbonun (GK) modifikasyonu, modifiye gözenekli karbon (MGK) ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

### 7.2.1. Gözenekli karbonun modifikasyonu

GK modifikasyonunda kullanılacak CTAB miktarını belirlemek için derişimi 10-150 mmol/L arasında değişen 6 farklı 100 mL'lık CTAB çözeltileri hazırlanıp üzerlerine 0,5 gr GK eklenip modifikasyonu sağlanmıştır. Modifiye olan GK ile derişimi 50-150 mg/L arasından değişen 3 farklı Cr(VI) çözeltisi ile ön deneme adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. MGK ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyondan elde edilen sonuçlar Şekil 7.9'da verilmiştir.

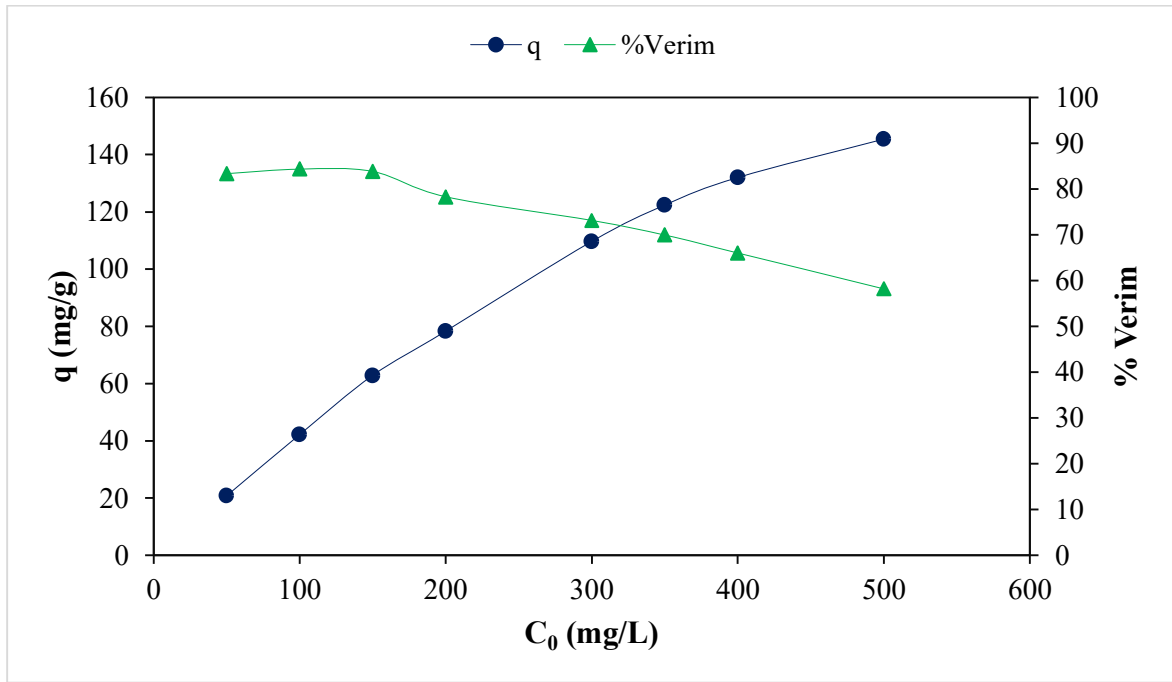


Şekil 7.9. Cr(VI) adsorpsiyonuna modifikasyon için kullanılan CTAB derişiminin etkisi.

Cr(VI) başlangıç derişimleri de dikkate alınarak elde edilen en iyi adsorpsiyon kapasitesi ( $q$ ) 61,491 mg/g olarak 50 mmol/L'lık CTAB derişimi ile modifiye edilen karbonda alınmıştır. Deneyin diğer aşamalarında 50 mmol/L derişime sahip CTAB çözeltisi kullanılarak modifiye edilen MGK kullanılacaktır.

### 7.2.2. Derişim etkisinin incelenmesi

MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna Cr(VI) başlangıç derişiminin etkisini incelemek için başlangıç derişimi 50-500 mg/L arasında olan Cr(VI) çözeltileri ile yapılan adsorpsiyonun sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 7.10'da verilmiştir.

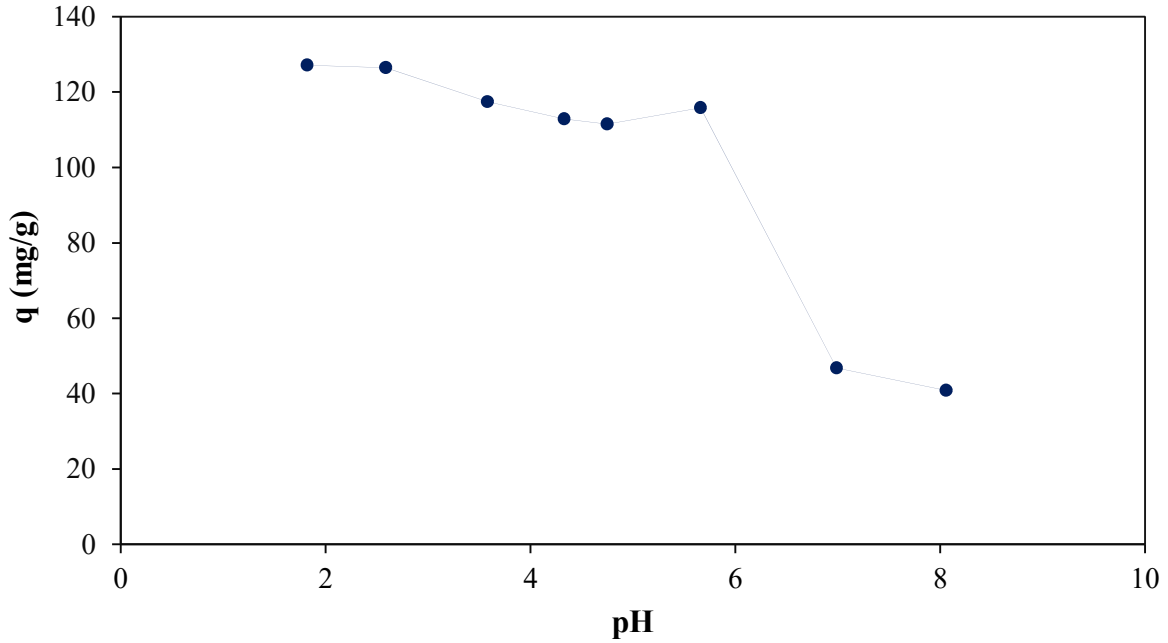


Şekil 7.10. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna Cr(VI) başlangıç derişiminin etkisi.

MGK'un adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) başlangıç derişimi arttıkça artmıştır. Bu artış Cr(VI) adsorpsiyonunun büyük ölçüde Cr(VI) başlangıç derişimine bağlı olduğunu gösterir. MGK ile yapılan adsorpsiyonun verimi başlangıç derişimi 50-100 mg/L arasında artarken 100 mg/L'den sonra verim azalmıştır. Verimin önce artması daha sonra azalması düşük Cr(VI) derişimlerinde MGK'un mevcut yüzey bağlanma bölgelerinin adsorpsiyon çözeltilesindeki Cr(VI) derişimine oranının yüksek olması çözeltideki Cr(VI) iyonlarının büyük oranda MGK ile etkileşime girebilmesini ve çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlarken yüksek Cr(VI) derişimlerinde MGK'un mevcut yüzey bağlanma bölgelerinin adsorpsiyon çözeltilesindeki Cr(VI) derişimine oranının düşük olmasından dolayı çözeltideki Cr(VI) iyonlarının MGK ile etkileşime daha az girebilmesinden kaynaklanır (Ghorbani vd., 2020).

### 7.2.3. pH etkisinin incelenmesi

Ortam pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için MGK ve başlangıç derişimleri 300 mg/L olan 50 mL'lik Cr(VI) çözeltileri ile yapılan adsorpsiyonlardan elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 7.11'de verilmiştir.



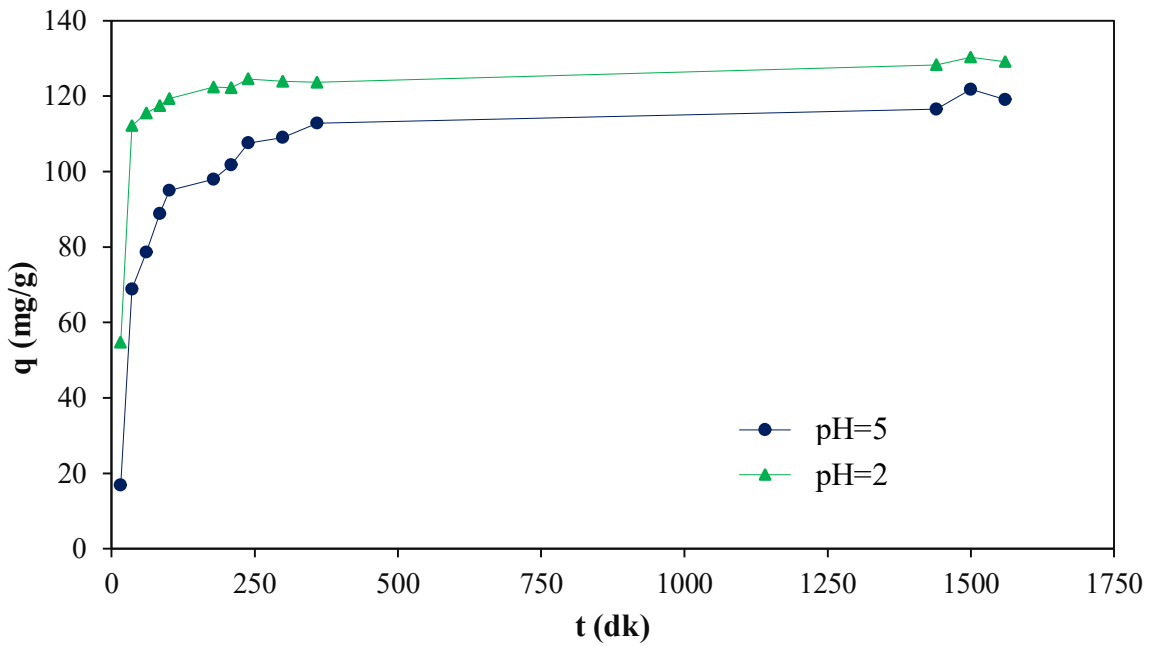
Şekil 7.11. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi.

Çözelti pH'ı, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde önemli etkiye sahip olan parametrelerden biridir, çünkü adsorban ve metalik türlerin yüzey yük yoğunluğu pH'a bağlıdır (Demiral vd., 2008). Cr(VI) sulu çözeltilerde farklı formlarda ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) bulunabilir ve bu formların kararlılığı esas olarak sistemin pH'ına bağlıdır. Cr(VI)  $\text{pH} < 1$  iken  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{pH} > 7$  iken  $\text{CrO}_4^{2-}$   $1 < \text{pH} < 7$  iken  $\text{HCrO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formlarında bulunur (Deng vd., 2016).  $1 < \text{pH} < 4$  arasında baskın Cr(VI) formunun  $\text{HCrO}_4^-$  olduğu iyi bilinmektedir. Şekil 7.11'den de görüleceği üzere pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bunun nedeni yüksek pH değerlerinde çözeltide bulunan çok sayıda  $\text{OH}^-$  iyonları adsorban yüzeyini negatifleştirir ve anyonik formda  $\text{HCrO}_4^-$  dan Cr(VI) adsorpsiyonunu zorlaştırırken, düşük pH değerlerinde çözeltide bulunan çok sayıda  $\text{H}^+$  iyonları adsorban

yüzeyini pozitifleştirip anyonik durumda  $\text{HCrO}_4^-$  dan  $\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyonunu desteklemesidir (Demiral vd., 2008).

#### 7.2.4. Kinetik çalışma

MGK ile yapılan  $\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyonunun dengeye ulaşma zamanını belirlemek için yapılan kinetik çalışma sonuçları Şekil 7.12 de verilmiştir.



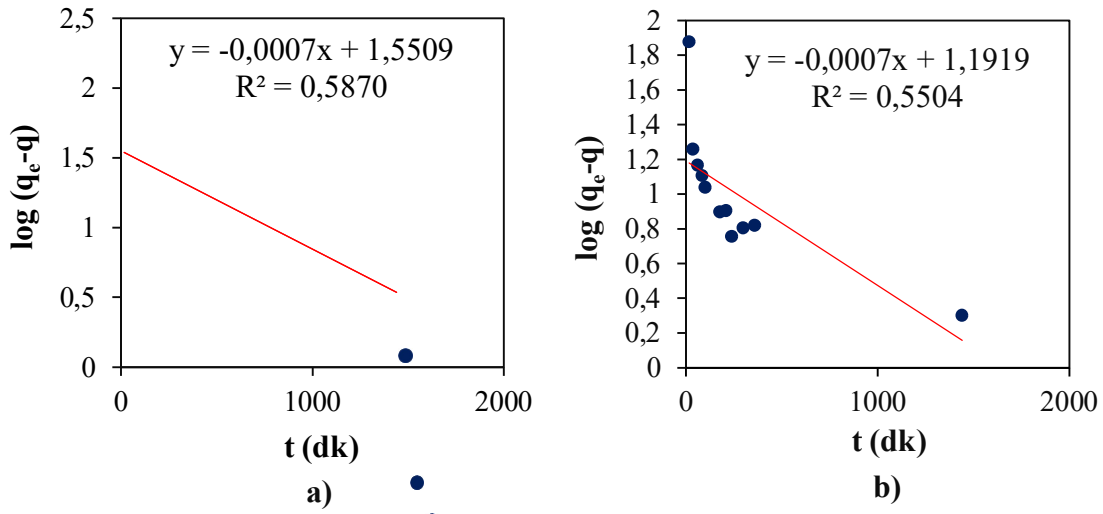
Şekil 7.12. MGK ile  $\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyonu kinetik çalışma grafiği.

$\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşma süresi  $\text{pH}=5$  ( $\text{Cr(VI)}$  çözeltisinin kendi  $\text{pH}$ sı) için yaklaşık 6 saat iken  $\text{pH}=2$  için yaklaşık 4 saattir. Dengeye ulaşma süresi belirlendikten sonra kinetik çalışma verilerinden yararlanarak adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için sözde birinci derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplamalar yapılmıştır.

Sözde birinci derece kinetik modelde; kinetik verilerinden ve Bölüm 4.3.1'deki eşitliklerden yararlanarak  $t$ 'ye karşı  $\log(q_e - q)$  grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden sözde birinci derece kinetik model hız sabiti ( $k_1$ ) ve kesme noktasından sözde

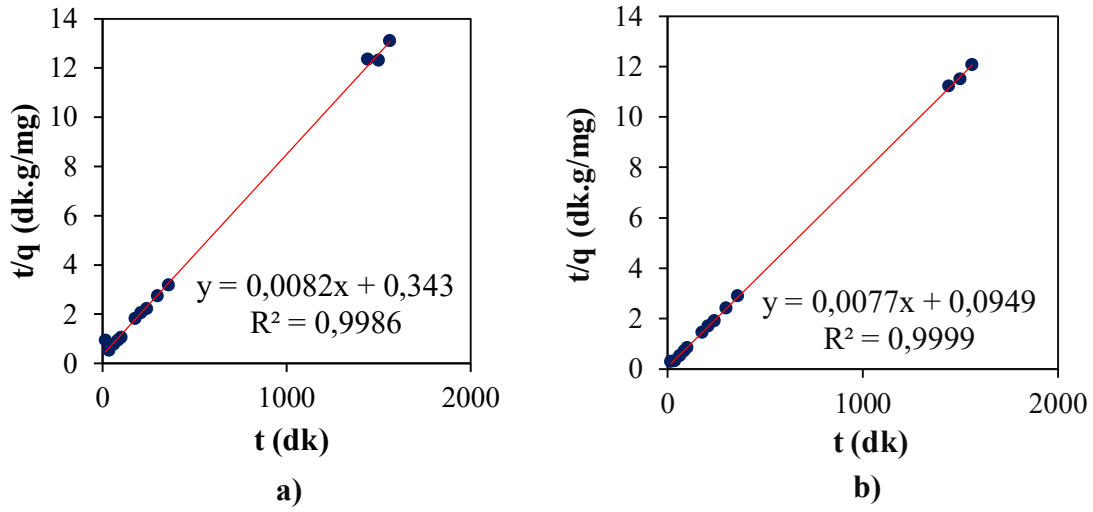


birinci derece kinetik modeli tarafından tahmin edilen denge adsorpsiyon miktarı ( $q_e$ ) hesaplanmıştır. Sözde ikinci derece kinetik modelde; kinetik verilerinden ve Bölüm 4.3.2'deki eşitliklerden yararlanarak  $t$ 'ye karşı  $t/q$  grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden sözde ikinci derece kinetik modeli tarafından tahmin edilen denge adsorpsiyon miktarı ( $q_e$ ) ve kesme noktasından sözde ikinci derece kinetik model hız sabiti ( $k_2$ ) hesaplanmıştır. Sözde birinci derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplanan ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.13-14'de verilmiştir.



Şekil 7. 13. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği a)pH=5 b)pH=2.

Sözde birinci derece kinetik model ile hesaplanan  $q_e$  (deneysel) ve kinetik çalışma verilerden elde edilen  $q_e$  (deneysel) bir birine yakın olmadığından dolayı adsorpsiyon süreci sözde birinci derece kinetik model ile tanımlanamaz.



Şekil 7.14. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği a) pH=5 b) pH=2.

pH=5 ve pH=2’de sözde birince derece kinetik model ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplanan ve deneysel sonuçlar Çizelge 7.3’de verilmiştir.

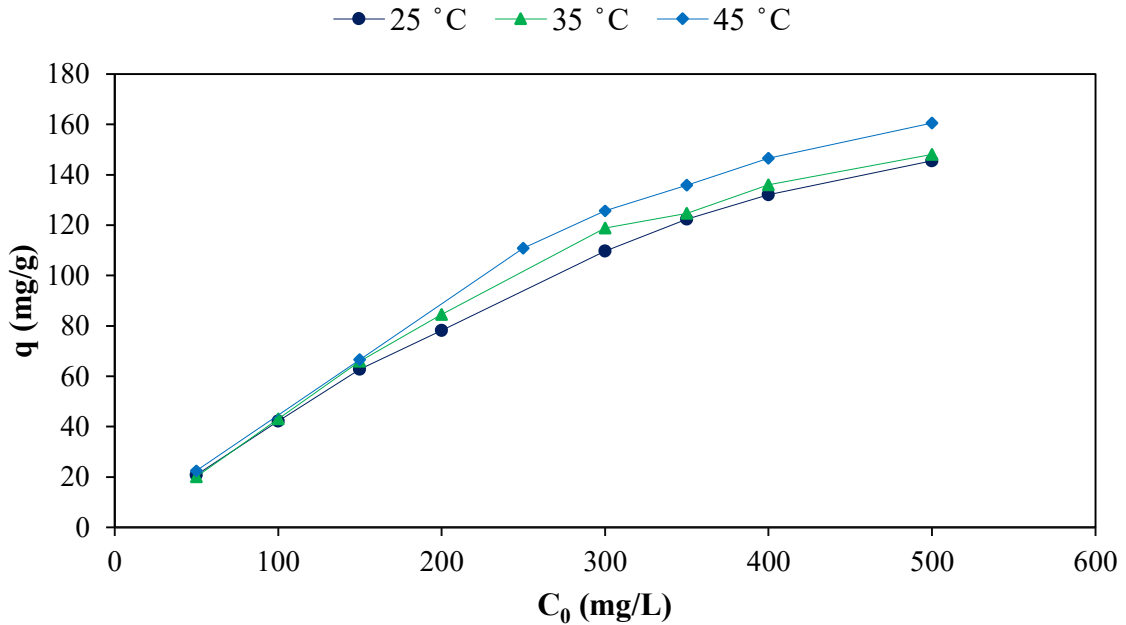
Çizelge 7.3. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunda sözde birinci ve ikinci derece kinetik model ile elde edilen parametreler.

	<i>pH</i>	<i>q<sub>e</sub>(deneysel)</i> (mg/g)	<i>k<sub>1</sub></i> (dk <sup>-1</sup> )	<i>q<sub>e</sub>(hesaplanan)</i> (mg/g)	<i>R</i> <sup>2</sup>
<i>Sözde Birinci Derece</i>	5	121,76	16,12.10 <sup>-4</sup>	35,76	0,5870
	2	130,28	16,12.10 <sup>-4</sup>	15,56	0,5504
	<i>pH</i>	<i>q<sub>e</sub>(deneysel)</i> (mg/g)	<i>k<sub>2</sub></i> (g/mg.dk)	<i>q<sub>e</sub>(hesaplanan)</i> (mg/g)	<i>R</i> <sup>2</sup>
<i>Sözde İkinci Derece</i>	5	121,76	1,96.10 <sup>-4</sup>	121,95	0,9989
	2	130,28	6,25.10 <sup>-4</sup>	129,87	0,9999

pH=5 ve pH=2’de sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplanan  $q_e$  (deneysel) ve kinetik çalışma verilerden elde edilen  $q_e$  (deneysel) bir birine yakın olduğundan dolayı adsorpsiyon süreci sözde ikinci derece kinetik model ile tanımlanır.

### 7.2.5. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkisini görebilmek için 25 °C, 35 °C, 45 °C’de MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunu gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.15’de verilmiştir.

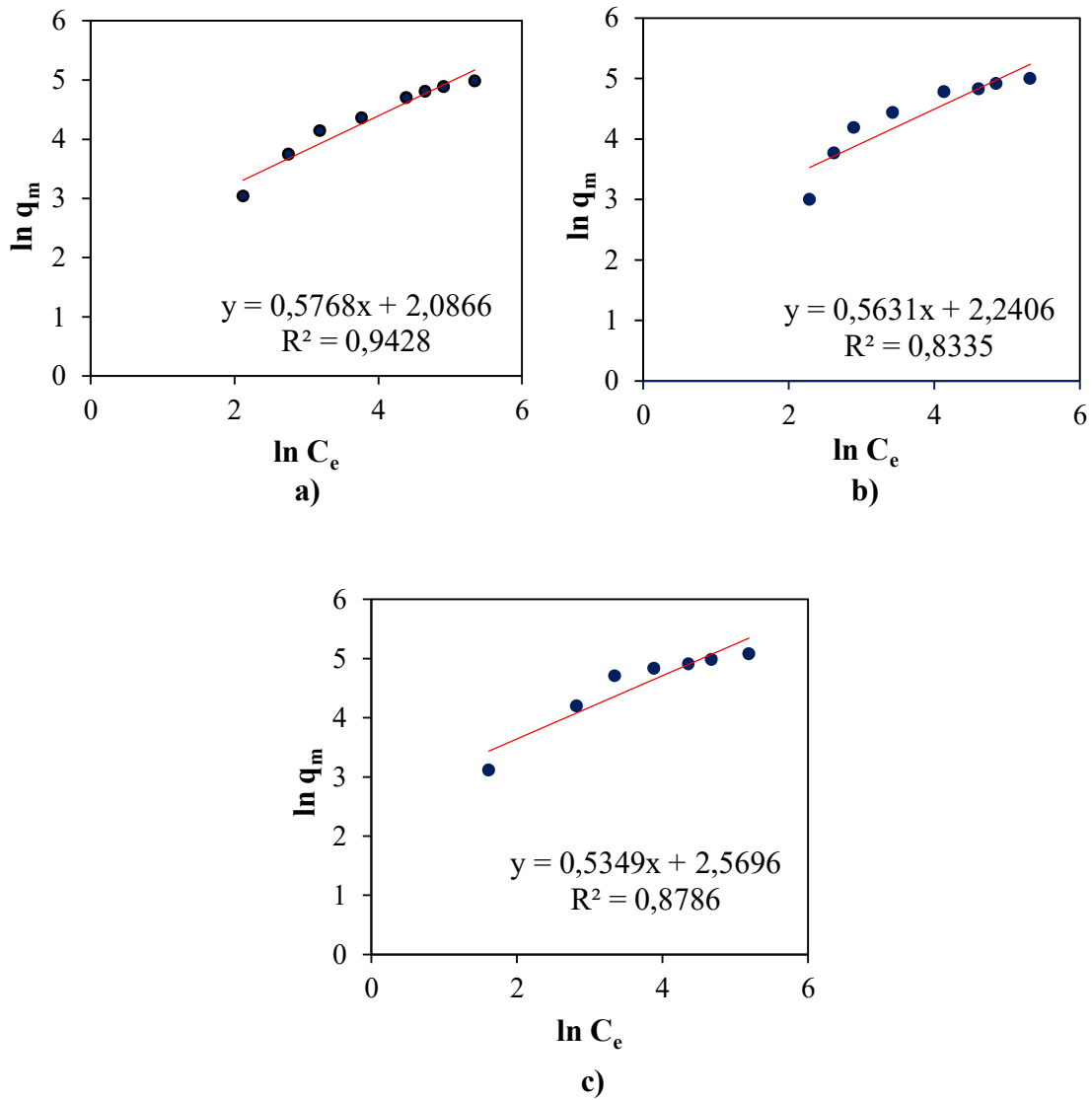


Şekil 7.15. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

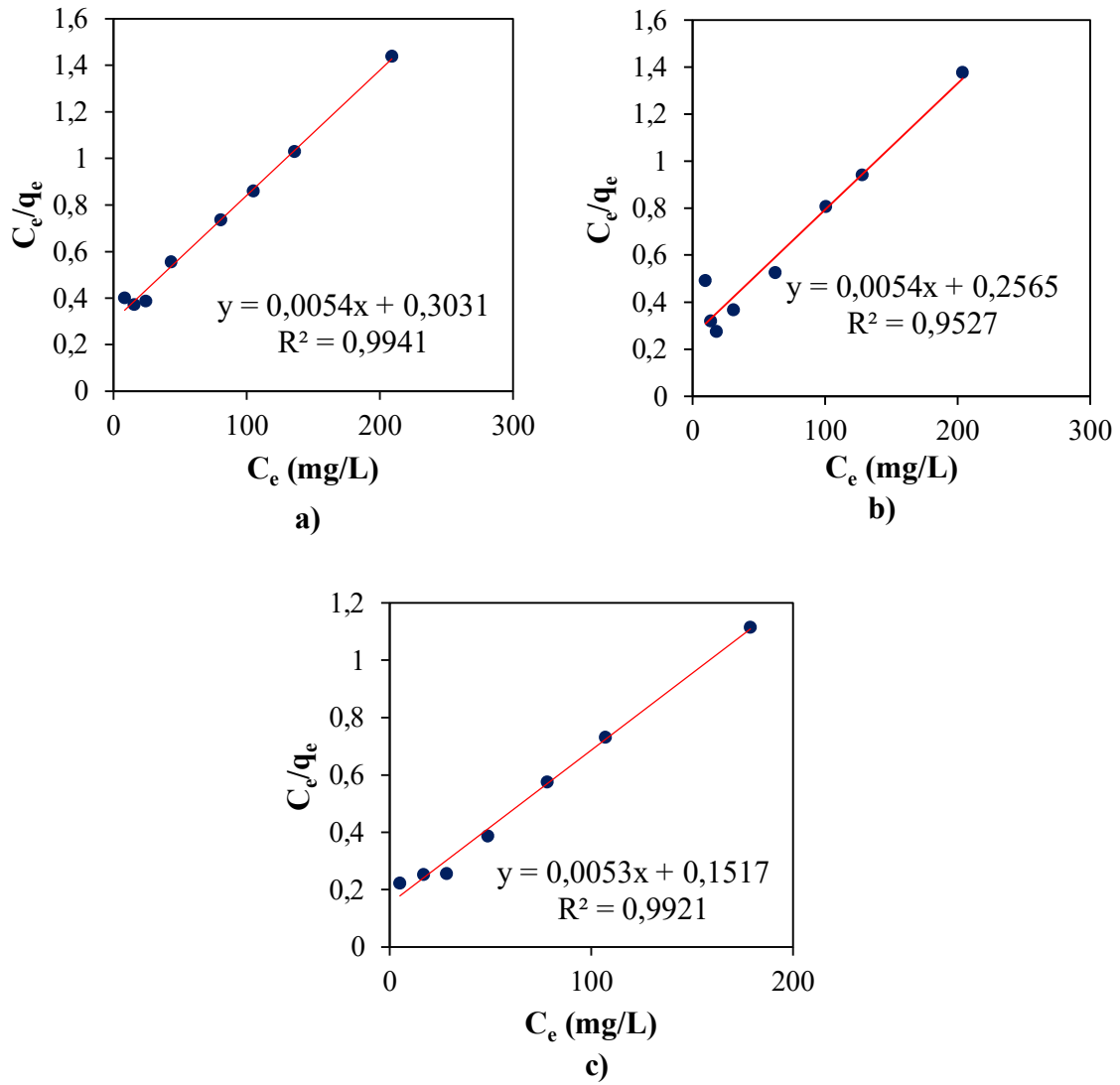
Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi pH=2, Cr(VI) başlangıç derişimi 50-500 mg/L arasında farklı değerlerde incelenmiştir. Çıkan sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin küçük derişimlerde çok fazla bir değişim göstermemesine rağmen artan sıcaklık ile 150 mg/L ve üzerinde azda olsa bir artış gözlemlenmiştir.

Her bir sıcaklıktaki izoterm verilerinden yararlanarak Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile hesaplamalar yapılmıştır. Freundlich izoterm modelinde; sıcaklık

verileri ve Bölüm 4.4.2'deki eşitlikler kullanılarak  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_m$  grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden Freundlich üssünü ( $n$ ) ve kesim noktasından Freundlich sabiti ( $K_f$ ) hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modelinde; sıcaklık verileri ve Bölüm 4.4.1'deki eşitlikler kullanılarak  $C_d$ 'ye karşı  $C_d/q$  grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden maksimum tek katmanlı kaplama kapasitesi ( $q_m$ ) ve kesim noktasından Langmuir denge sabiti ( $b$ ) hesaplanmıştır. Freundlich ve Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.16-17'de verilmiştir.



Şekil 7.16. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C.



Şekil 7.17. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C.

Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri incelendiği zaman en iyi R2 değerleri her bir sıcaklık için Langmuir izoterm modelinden alınmıştır. Bu adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu gösterir. Freundlich ve Langmuir izoterm modelinden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model ile elde edilen parametreler.

	$T$ (°C)	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
<i>Langmuir İzotermi</i>	25	185,94	0,01774	0,9941
	35	186,14	0,0209	0,9527
	45	186,94	0,0352	0,9803
	$T$ (°C)	$n$	$K_f$ (mg/g)	$R^2$
<i>Freundlich İzotermi</i>	25	1,734	8,057	0,9428
	35	1,776	9,399	0,8335
	45	1,870	13,060	0,8786

Artan sıcaklık ile  $q_m$  çok az bir değişiklik göstermiştir. Bu da adsorpsiyon sürecinin sıcaklıktan çok etkilenmediğini gösterir. Langmuir izotermine temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan denge parametresi  $R_L$  olarak ifade edilebilir. Bölüm 4.4.1'deki Eşitlik (4.9) kullanılarak tüm sıcaklıklar için hesaplanan  $R_L$  değerleri  $0 < R_L < 1$  aralığındadır. Bu aralık Cr(VI) adsorpsiyonunun MGK ile yapılmasına elverişli olduğunu gösterir (Dada, 2012).

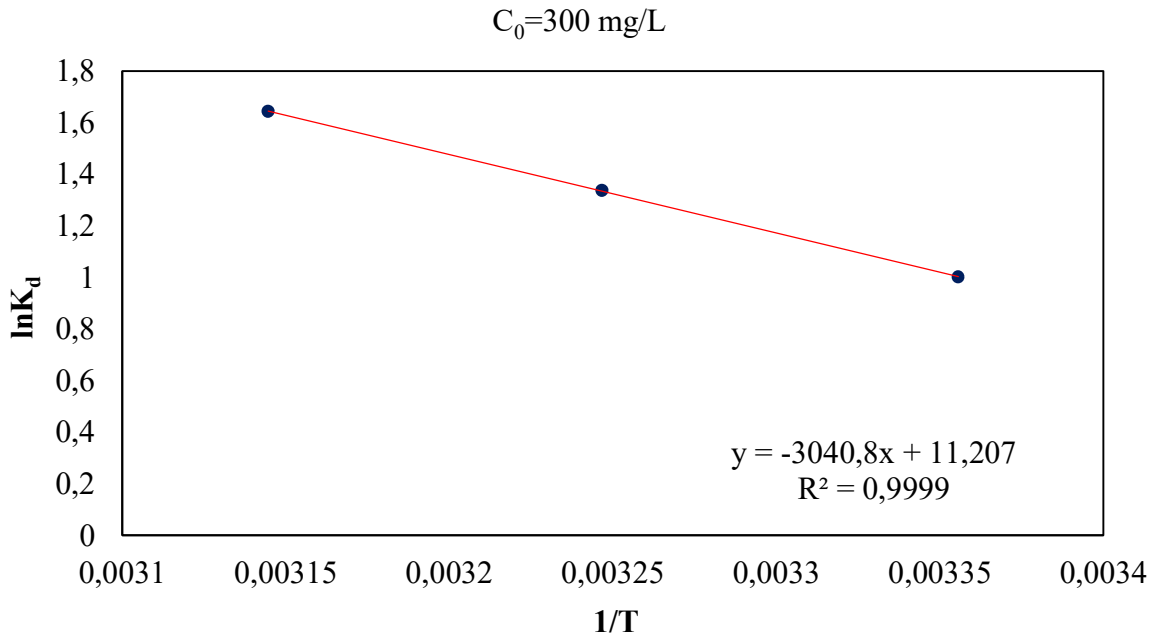
Literatürde yapılmış olan farklı çalışmalardan elde edilen  $q_m$  değerleri kendi sonuçlarımız ile karşılaştırması Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.5. Cr(VI) adsorpsiyonu için literatürden elde edilen  $q_m$  değerleri.

<i>T</i> (°C)	<i>pH</i>	<i>Adsorban</i>	$q_m$ (mg/g)	<i>Kaynak</i>
25			185,94	
35	2	<i>Mezogözenekli Karbon</i>	186,14	<i>Bu çalışma</i>
45			186,94	
25			88,59	
35	2	<i>Aktif Karbon</i>	104,16	<i>Demiral vd., 2008</i>
45			109,89	
25	5	<i>Modifiye Granül Aktif Karbon</i>	80,56	<i>Cho vd., 2011</i>
25	2	<i>Pirinç Kabuğu Karbonu</i>	47,62	<i>Khan vd., 2016</i>
25	3	<i>Mezogözenekli Karbon Mikroküreler</i>	195,30	<i>Zhou vd., 2016</i>
25	3	<i>Aktif Karbon-Camaldulensis Talaşı</i>	125	<i>Haroon vd., 2020</i>
25	5,25	<i>Kağıt Çamuru Bazlı Gözenekli Aktif Karbon</i>	54,05	<i>Guan vd., 2020</i>
25	2	<i>Azot Katkılı Karbon Küreler</i>	341,69	<i>Liang vd., 2020</i>
25	6	<i>Şeker Pancarı Küspesi ile Aktif Karbon</i>	52,87	<i>Ghorbani vd., 2020</i>
25			44,8	
35	2,5	<i>Cl katkılı PANI / Aktif Karbon Kompozit</i>	50,26	<i>Acharya vd., 2020</i>
45			64,52	
25			217,39	
35	2	<i>Mikrogözenekli Karbon Levhalar</i>	277,78	<i>Chen vd., 2020</i>
45			312,5	
25	2	<i>Atık Polyester-Tekstil Bazlı Gözenekli Karbon</i>	143,73	<i>Xu vd., 2019</i>
35			165,93	
25	6	<i>Grafen oksit + Fenopiridin</i>	166,6	<i>Sheikhmohammadi vd., 2019</i>
25	6	<i>Grafenoksit + 2-Merkaptobenzotiyazol</i>	100	
25			56,1	
35	3	<i>Manyetik Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler + İyon Baskılı Polimer</i>	53,7	<i>Taghizadeh vd., 2017</i>
45			51,7	
25	2	<i>Atık polyester tekstil bazlı aktif karbonlar + Magnezyum asetat</i>	124,6	<i>Yuan vd., 2018</i>
25	7	<i>Hızalanmış karbon nanotüpler üzerinde desteklenen Ceria nanopartikülleri</i>	31,55	<i>Di vd., 2006</i>
25	5	<i>F127 Şablonlu Mezogözenekli Karbon</i>	128,21	<i>Chen vd., 2011</i>

### 7.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon süreci hakkında bilgi edinmek için pH=2 ve Cr(VI) başlangıç derişimi 300 mg/L'de termodinamik parametreler; Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişikliği ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır. Öncelikle sıcaklık verilerinden yararlanarak Bölüm 4.5'deki Eşitlik (4.13) kullanılarak her bir sıcaklık için  $K_d$  hesaplanır. Hesaplanan  $K_d$  değerlerinden yararlanarak Eşitlik (4.11)'den  $\Delta G^\circ$  hesaplanır ve Eşitlik (4.14) kullanılarak  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğe geçirip (şekil 7.18) elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  hesaplanmıştır.



şekil 7.18. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunda 25 °C – 45 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği.



Hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 7.6'de verilmiştir.

Çizelge 7.6. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreleri.

$C_0$ (mg/L)	$T$ (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$R^2$
	25	-2,48			
300	35	-3,42	25,28	93,17	0,9999
	45	-4,34			

Her bir sıcaklık için negatif  $\Delta G^\circ$  değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu, pozitif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında sistem katı/çözelti arayüzünde rastgelelikte bir artış olduğunu gösterir (Demiral vd., 2008). Düşük  $\Delta H^\circ$  değerleri (5–40 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyon için, yüksek  $\Delta H^\circ$  değerleri (40-800 kJ / mol) kimyasal adsorpsiyon için karakteristiktir. Buna göre MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunda  $\Delta H^\circ$  değeri (25,28 kJ/mol) göz önüne alındığında MGK ile Cr(VI) iyonları arasında görülen adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir (Nollet vd., 2003). Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler rol oynar ve genellikle adsorplanmış tabakanın yüzeyinde birden çok molekül kalınlığında katman oluşumu gözlenir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklığı düşük, hızı yüksek ve tersinir bir süreçtir. Zayıf kuvvetler içermesi ve tersinir olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyonda desorpsiyon meydana gelir (Keçili ve Hussain, 2018).

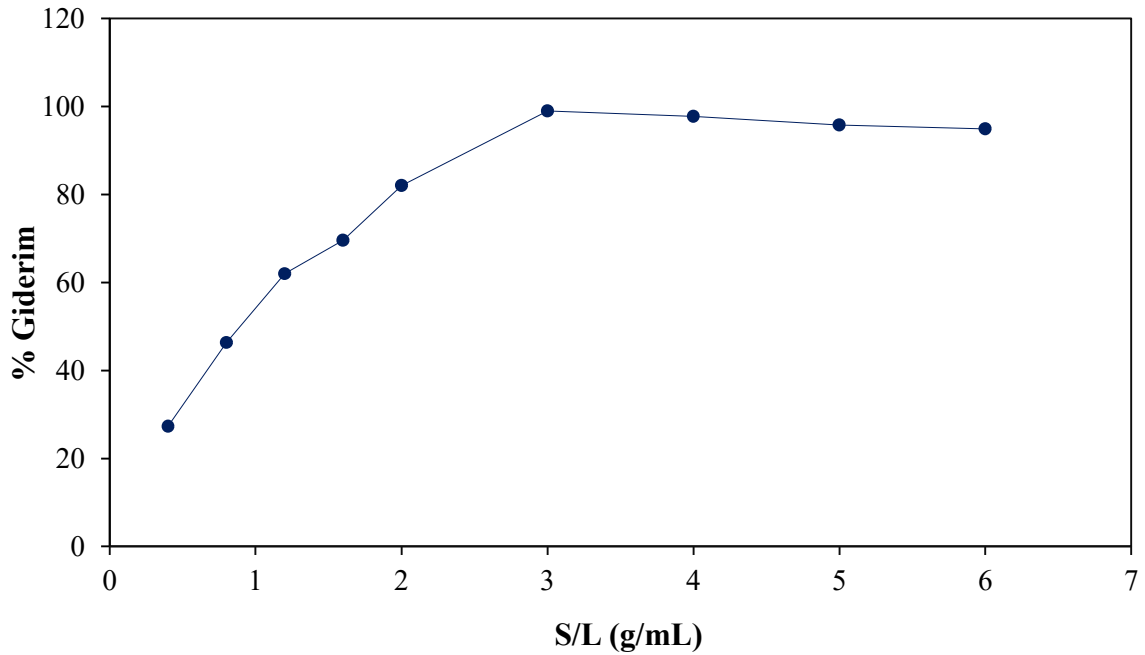
Cr(VI) adsorpsiyonu için yapılan diğer çalışmalardan elde edilmiş olan termodinamik veriler kendi sonuçlarımız ile karşılaştırmak için Çizelge 7.7’da verilmiştir.

Çizelge 7.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için literatürden elde edilen termodinamik veriler.

<i>T</i> (°C)	<i>pH</i>	<i>Adsorban</i>	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	<i>Kaynak</i>
25 35 45	2	<i>Modifiye Mezgözenekli Karbon</i>	25,28	0,093	-2,48 -3,42 -4,34	<i>Bu çalışma</i>
25 35 45	2	<i>Aktif Karbon</i>	39,45	0,145	-4,07 -5,05 -7,02	<i>Demiral vd., 2008</i>
25 35 45	5	<i>Modifiye Aktif Karbon</i>	-29,84	0,0606 0,0908 0,0904	-28,02 -27,97 -28,76	<i>Cho vd., 2011</i>
25 35 45	2	<i>Pirinç Kabuğu Karbonu</i>	33,56	0,1152	-0,64 -2,31 -3,2	<i>Khan vd., 2016</i>
25 32 45	3	<i>Mezogözenekli Karbon Mikroküreler</i>	42,5	0,2063	-18,1 -19,9 -20,9	<i>Zhou vd., 2016</i>
25 35 45	3	<i>Aktif Karbon- Camaldulensis Talaşı</i>	-55,64	-0,17	-4,7 -3,84 -2,99	<i>Haroon vd., 2020</i>
25 35 45	5,25	<i>Gözenekli Aktif Karbon</i>	21,39	0,12916	-17,56 -19,88 -21,72	<i>Guan vd., 2020</i>
25 35 45	2	<i>Karbon Küreler</i>	118,33	0,488	-25,82 -34,52 -35,41	<i>Liang vd., 2020</i>
25 35 45	6	<i>Şeker Pancarı Küspesi ile Aktif Karbon</i>	0,1374	-0,02481	-40,97 -42,34 -43,71	<i>Ghorbani vd., 2020</i>
25 35 45	2,5	<i>Cl katkılı PANI / Aktif Karbon Kompozit</i>	68,59	0,2335	-1,145 -2,527 -5,847	<i>Acharya vd., 2020</i>
25 35 45	2	<i>Mikrogözenekli Karbon Levhalar</i>	113,38	408,78	-8,59 -12,2 -16,79	<i>Chen vd., 2020</i>
25 35	2	<i>Gözenekli Karbon</i>	6,45	0,02567	-1,229 -1,428	<i>Xu vd., 2019</i>
25 35	6	<i>Grafenoksit + 2- Merkaptobenzotiyazol</i>	9,8	0,048	-4,62 -5,05	<i>Sheikhmohammadi vd., 2019</i>

### 7.2.7. Adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisini incelemek için 0,02-0,3 g arasında adsorbanlar kullanılarak 300 mg/L ve 50 mL'lik Cr(VI) çözeltisi ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Yüzde giderim hesaplanmış ve çözelti hacmi başına adsorban miktarına karşı grafiğe (Şekil 7.19) geçirilmiştir.



Şekil 7.19. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna MGK miktarının etkisi.

S/L oranındaki artış sabit bir başlangıç derişimi ve çözelti hacmi için aktif bağlanma bölgelerini, mevcut yüzey alanını artmasına sebep olur ki bu da %giderimin artmasına sebep olur. Şekil 7.18'de S/L=3'e kadar olan bölümde bu artış gözlemlenmiştir. S/L=3'den sonra giderimde oluşan azalma yüksek S değerlerinde partiküller birbirine bağlanarak agregalar oluşturmasından dolayı adsorpsiyon için mevcut olan etkili aktif bağlanma bölgeleri ve yüzey alanlarının azalmasından kaynaklanır (Salam, 2019)

## 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada gözenekli karbon (GK) elde edilmiş ve CTAB ile modifikasyonu sağlanmıştır. Modifiye edilmiş gözenekli karbon (MGK) ile sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla gözenekli karbon için en iyi modifikasyon şartları belirlenmiştir. Karbon malzemelerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyonu, X-ışını kırınımı (XRD), raman spektroskopisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM), enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) ve fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterizasyonu sağlanmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç derişimi, çözelti pH'ı, sıcaklık etkisi, temas süresi ve adsorban miktarının etkisi incelenmiştir.

### Karbon malzemenin karakterizasyonu;

N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilen yüzey alanı, mezo ve mikro gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapı belirlenerek yüzey gözenekliliği analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre GK'un %70'inin mezo gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. 5 nm ortalama gözenek çapı ve izotermin IV. Tip izoteme uyması mezo gözenekli yapıyı destekler. MGK'un %87'si mezo gözeneklerden oluştuğu ve ortalama gözenek çapının 6,44 nm olarak bulunmuştur. Böylelikle GK'un modifikasyon ile mezo gözeneklilik artmıştır.

GK için XRD analizinde 2θ'da 15° ile 45° arasında görülen pikler GK'un grafit yapısını artırmıştır. MGK'un XRD piklerinde kayda değer bir kayma görülmemesi CTAB'nın GK'un yapısını çok bozmadığını ve piklerdeki artan yoğunluk CTAB ile modifikasyon sonucu karbon içeriğinin arttığının bir göstergesidir.

GK ve MGK'un Raman spektrumları iki keskin pik sergilemiştir. Bu pikler karbon malzemelerin yapısında düzensiz (D bandı) ve düzenli (G bandı) grafitik yapıları temsil eder. GK ve MGK'un yapısal değişiklikleri tanımlamak için ID/IG oranları hesaplanmıştır. Sırası ile 0,79 ve 0,94'dür. Bu değerler GK'un yapısındaki yüksek oranda kafes kenarları ve düzlem kusurlarının bulunduğunu ve CTAB ile modifikasyonun karbon matrisi ve CTAB arasında yeni bağların kurulduğunu gösterir.

GK, MGK ve adsorpsiyon sonrası MGK'un yapılan FE-SEM analizleri her bir örneğin yüzey yapısının değiştiğini göstermiştir. Modifikasyon ile GK'un gözenekliliği önemli ölçüde değişmiştir. Adsorpsiyon sonrası MGK'nun yüzeyinde görünen yapılar Cr(VI) adsorpsiyonunun bir sonucudur. EDS analizinde GK için veriler incelediği zaman yapıda %94,2 gibi yüksek oranda karbon varlığı görülmüştür. MGK için CTAB modifikasyonu ve Cr(VI) adsorpsiyonundan kaynaklı azot (%3,1), brom (%21,6) ve Cr(VI) (%10,2) varlığı görülmüştür.

Karbon malzemeler için FTIR spektrumları incelendiği zaman fenolik gruplar, C-H bağları, karbonatlar, C=C (aromatik) çift bağları, güçlü C=C bağlarını ve güçlü C-Cl bağlarının malzemeler üzerinde olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası MGK yüzeyinde görülen FTIR piklerinde herhangi bir değişiklik olmayıp şiddetleri değişmiştir.

#### Cr(VI) adsorpsiyonu;

GK ve MGK ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiş, sonuçlar hız, kapasite ve performans açısından değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon süreci için denge ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Modifikasyon için gerekli CTAB miktarını belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda 1 g GK için 3,6445 g CTAB gerekli olduğu bulunmuştur.

Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelendiği zaman en iyi sonuç pH=2'de sağlanmıştır. Ortamın asitliğinin artmasıyla H<sup>+</sup> iyonları adsorbanın yüzeyini pozitif hale getirmiştir. Böylece MGK'nun yüzeyine negatif yüklü Cr(VI) iyonları kolayca adsorbe olmuştur.

MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge süresini belirlemek için pH=5 (çözelti pH'sı) ve pH=2'de kinetik çalışma yapılmıştır. Sürecin 4 saatte dengeye ulaştığı bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik model ile hesaplamalar yapılmıştır. Her iki pH için modellerden elde edilen veriler ve R<sup>2</sup> değerleri incelendiğinde MGK üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun sözde

ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur. pH=5 ve pH=2 için elde edilen sözde ikinci derece kinetik model hız sabitleri sırasıyla  $1,96.10^{-4}$  (g/mg.dk) ve  $6,25.10^{-4}$  (g/mg.dk) olarak hesaplanmıştır. pH ayarlaması ile adsorpsiyon hızının yaklaşık 3 kat arttığı söylenebilir.

Sıcaklığın, MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi 3 farklı sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile düşük başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesinde bir değişimin olmadığı fakat yüksek derişimlerde az miktarda da olsa artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. MGK ile Cr(VI) adsorpsiyon denge çalışması Freundlich ve Langmuir izotermi ile modellenmiştir. Her iki model için  $R^2$  değerleri incelendiğinde MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunu Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. MGK için maksimum tek katmanlı kaplama kapasitesi ( $q_m$ ) 25 °C’de 185,94 mg/g olarak bulunmuştur. Ek olarak Langmuir denkleminde elde edilen Langmuir denge sabiti (b) kullanılarak boyutsuz sabit  $R_L$  denge parametresi hesaplanmıştır.  $R_L$  tüm sıcaklıklar için 0 ile 1 arasında bulunmuştur. Bu aralıkta  $R_L$  değerleri MGK ile Cr(VI)’nu yapılmasının uygun olduğunun bir göstergesidir.

Adsorpsiyon süreci hakkında bilgi edinmek için termodinamik parametreler,  $K_d$  boyutsuz termodinamik denge sabitinden yararlanarak hesaplanmıştır.  $\Delta G^\circ$ ’nin negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğinin,  $\Delta H^\circ$  (25,28 kJ/mol) değeri MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunun ve  $\Delta S^\circ$ ’nin pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında rastgeleliğin arttığını bir göstergesidir.

MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonuna MGK miktarının etkisi incelenmiştir. Çözelti hacmi başına adsorban miktarı artıkça % Giderim, S/L=3’e kadar artmış daha sonra biraz azalmış ve sabitlenmiştir. 300 mg/L Cr(VI) başlangıç derişimi ve 50 mL çözelti hacmi için MGK ile Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun MGK miktarı 0,15 g olarak bulunmuştur.

## Öneriler

Modifikasyon, GK'nun yapısında değişiklikler yapmanın bir yoludur. Modifikasyon ile belirli bir molekülün adsorpsiyonunu amaçlayarak adsorbanın yüzeyi seçici olarak değiştirilebilir. Böylelikle endüstriyel atık sularda bulunan diğer kirleticiler için daha verimli olacak adsorbanlar üretilebilir.

Çalışmada anyonik bir iyon olan Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirildiği için yüzey katyonik sürfanktan ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyonun amacına uygun olarak farklı bir kimyasal ile adsorban modifiye edilip yeni bir adsorban elde edilebilir.

Adsorbanın yüzey kimyasının değiştirilmesi, birçok alanda adsorbanın yeni uygulamalarına yönelik umut verici olabilir. Burada yapılandan daha farklı şekillerde modifikasyon ile adsorban yüzeyi modifiye edilebilir.

MGK'un, yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçları doğrultusunda hedef suda var olan kirleticinin giderilmesi için yüksek potansiyele sahip olduğu bulunmuştur. Buda MGK'nu sudaki Cr(VI) kirliliğinin kontrolünde umut vadeden bir adsorban haline getirir. Bu malzeme üzerinde daha da çalışılarak sürekli bir sistemde ve gerçek atık suda ne kadar verimli olacağı araştırılabilir.

Ek olarak kullanılan adsorbanların yarattığı kirliliği daha aza indirmek ve maliyeti azaltmak için rejenerasyon çalışması yapıp tekrar tekrar kullanımı araştırılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acharya, S., Sahoo, S., sonal, S., Lee, J.H., Mishra, B.K., Nayak, G.C., 2020, Adsorbed Cr(VI) based activated carbon/polyaniline nanocomposite: A superior electrode materials for asymmetric supercapacitor device, *Composites Part B*, 193, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107913>.
- Anonim, 2015, Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups, [https://www.academia.edu/10477121/IR\\_frequencies](https://www.academia.edu/10477121/IR_frequencies), erişim tarihi: 16.11.2020.
- Anonim, 2019, IR Spectrum Table & Chart, <https://www.scribd.com/document/414035509/Https-Www-sigmaaldrich-com-Technical-documents-Articles-Biology-Ir-spectrum-table-printerview-html>, erişim tarihi: 16.11.2020,
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., 2015, Removal of basic dye Auramine-O by Snz: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization of parameters using reponse surface methodology with central composite design, *RSC Advances*, 5(24), 18438-18450.
- Atkins, P., Paula, J., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, p.196-197.
- Bagheri, S., Julkapli, N.M., 2016, Effect of hybridization on the value-added activated carbon materials, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 249-264.
- Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., Tyszczyk-Rotko, K., Dobrowolski, R., Dąbrowski, A., 2015, Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 162-173.
- Bazula, P.A., Lu, A., Nitz, J., Schüth, F., 2008, Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 108, 266–275.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, 2013, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Cai, W., Ruan, S., Ma, C., Liu, X., Wang, J., Qiao, W., Ling, L., 2019, Controllanle synthesis of mesoporous carbon microspheres with renewable water glass as a template for lithium-sulfur batteries, *Journal of Colloid and Interface Sicence*, 554, 103-112



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Calvillo, L., Moliner, R., Lázaro, M.J., 2009, Modification of the surface chemistry of mesoporous carbons obtained through colloidal silica templates, *Materials Chemistry and Physics*, 118, 249-253.
- Chen, F., Zhang, M., Ma, L., Ren, J., Ma, P., Li, B., Wu, N., Song, Z., Huang, L., 2020, Nitrogen and sulfur codoped micro-mesoporous carbon sheets derived from natural biomass for synergistic removal of chromium(VI): adsorption behavior and computing mechanism, *Science of the Total Environment*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138930>.
- Chen, J.M.N., Hao, O.J.N., 1998, Microbial chromium(VI) reduction, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 28 (3), 219–251.
- Chen, T., Wang, T., Wang, D., Xue, H., Zhao, J., Ding, X., Wu, S., He, J., 2011, Synthesis of ordered large-pore mesoporous carbon for Cr(VI) adsorption, *Materials Research Bulletin*, 46, 1424-1430.
- Chen, L., Liu, Y., Dietz-Rago, N., Shaw, L.L., 2015, Bottom-up, hard template and scalable approaches toward designing nanostructured Li<sub>2</sub>S for high performance lithium sulfur batteries, *Nanoscale*, 43, 18071–18080.
- Cho, D., Chon, C., Kim, Y., Jeon, B., Schwartz, F.W., Lee, E., Song, H., 2011, Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- Crini, G., 2005, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, 30, 38–70.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Debinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>+2</sup> unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- De, S., Acharya, S., Sahoo, S., Nayak, G.C., 2020, Present status of biomass-derived carbon-based composites for supercapacitor application, *Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems*, p.373–415.
- Demarchi, C.A., Michel, B.S., Ndelko, N., Ślawska-Waniewska, A., Dłużewski, P., Kaleta, A., Minikayev, R., Strachowski, T., Lipińska, L., Magro, J.D., Rodrigues, C.A., 2019, Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions, *Powder Technology*, 354, 432–441.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2008, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal* 144, 188–196.
- Demirbaş, E., Kobyay, M., Şentürk, E., Özkan, T., 2004, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, 30, 533-539.
- Deng, Z.L., Liang, M.N., Li, H.H., Zhu, Z.J., 2016, Advances in preparation of modified activated carbon and its applications in the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 39, 1-7.
- Dharnaik, A.S., Ghosh, P.K., 2014, Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by the electrochemical ion-exchange process, *Environmental Technology*, 35, 2272–2279.
- Di, Z., Ding, J., Peng, X., Li, Y., Luan, Z., Liang, J., 2006, Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles, *Chemosphere*, 62, 861-865.
- Donohue, M., Aranovich, G., 1998, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137–152.
- Erkey, C., 2011, Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions, 1, p.41-77.
- Ersan, G., Kaya, Y., Ersan, M.S., Apul, O.G., Karanfil, T., 2019, Adsorption kinetics and aggregation for three classes of carbonaceous adsorbents in the presence of natural organic matter, *Chemosphere*, 229, 515-524.
- Fu, X., Li, C., Wang, Y., Scudiero, L., Liu, J., Zhong, W.H., 2018, Self-Assembled Protein Nanofilter for Trapping Polysulfides and Promoting Li<sup>+</sup> Transport in Lithium–Sulfur Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(10), 2450–2459.
- Gad, C.S., 1989, Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of the Total Environment*, 86, 149–157.
- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Armendariz, V., BessOberto, L., Chianelli, R.R., Rios, J., Parsons, J.G., Gamez, G., 2000, Characterisation of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, B80, 175–188.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ghorbani, F., Kamari, S., Zamani, S., Akbari, S., Salehi, M., 2020, Optimization and modeling of aqueous Cr(VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology, *Surfaces and Interfaces*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020>.
- Ghosh, G., Bhattacharya, P.K., 2006, Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration, *Journal of Chemical Engineering Data*, 119(1), 45–53.
- Goscianska, J., Marciniak, M., Pietrzak, R., 2014, Mesoporous carbons modified with lanthanum(III) chloride for methyl orange adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 247, 258-264.
- Goscianska, J., Fathy, N.A., Aboelenin, R.M.M., 2017, Adsorption of solophenyl red 3BL polyazo dye onto amine-functionalized mesoporous carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 593–604.
- Goscianska, J., Olejnik, A., 2018, Dispersion stability of the aminosilane-grafted mesoporous carbons in different solvents, *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 149-161.
- Gueu, S., Yao, B., Adouby, K., Ado, G., 2007, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4(1), 11-17.
- Guan, Q., Gao, K., Ning, P., Miao, R., He, L., 2020, Value-added utilization of paper sludge: Preparing activated carbon for efficient adsorption of Cr(VI) and further hydrogenation of furfural, *Science of the Total Environment*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140265>
- Guo, X., Wang, J., 2019, A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling, *Journal of Molecular Liquids*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>.
- Guo R., Guo, J., Yu, F., Gang, D.D., 2013, Synthesis and surface functional group modifications of ordered mesoporous carbons for resorcinol removal, *Microporous and Mesoporous Materials*, 175, 141-146.
- Gürses, A., Ejder-Korucu, M., Doğar, Ç., 2016, Preparation and characterization of surfactant-modified powder activated carbon (SM-PAC) reinforced poly (Ethylene Oxide) (PEO) composites, *Acta Physica Polonica A*, 129, 849-852.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Haroon, H., Shah, J.A., Khan, M., S., Alam, T., Khan, R., Asad, M.A., Ali, M.A., Farooq, G., Iqbal, M., Bilal, M., 2020, Activated carbon from a specific plant precursor biomass for hazardous Cr(VI) adsorption and recovery studies in batch and column reactors: Isotherm and kinetic modeling, *Journal of Water Process Engineering*, 38, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101577>.
- Hartford, W., 1983, Chromium chemicals, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 6, p.83–120.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465,
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 1996, Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent, *Water SA*, 22(3), 219-224.
- Hui, M., Shengyan, P., Yaqi, H., Rongxin, Z., Anatoly, Z., Wei, C., 2019, A highly efficient magnetic chitosan “Fluid” adsorbent with a high capacity and fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification, *Chemical Engineering Journal*, 345, 556-565.
- Ioannidou O., Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005.
- Jache, B., Neumann, C., Becker, J., Smarsly, B. M., Adelhelm, P., 2012, Towards commercial products by nanocasting: characterization and lithium insertion properties of carbons with a macroporous, interconnected pore structure, *Journal of Materials Chemistry*, 22(21), 10787-10794.
- Jaganathan, S.K., Balaji, A., Vellayappan, M.V., Subramanian, A.P., John, A.A., Asokan, M.K., Supriyanto, E., 2014, Review: Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application, *Journal of Materials Science*, 50(5), 2007–2018.
- Jain, S.K., Pikunic, J.P., Pellenq, R.J.-M., Gubbins, K.E., 2005, Effects of activation on the structure and adsorption properties of a nanoporous carbon using molecular simulation. *Adsorption*, 11, 355-360.
- James, B.R., 1996, The challenge of remediating chromium-contaminated soil, *Environmental Science & Technology*, 30, 248–251.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L. R., 2005, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 192–199.
- Keçili, R., Hussain, C.M., 2018, Mechanism of adsorption on nanomaterials, *Nanomaterials in Chromatography*, Chapter 4 , p.89-115.
- Kotas, J. and Stasicka, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
- Khan, T., Isa, M.H., Mustafa, M.R.U., Yeek-Chia, H., Baloo, L., Manan, T.S.B.A., Saeed, M.O., 2016, Cr(VI) adsorption from aqueous solution by an agricultural waste based carbon, *RSC Advances*, 6, 56365-56374.
- Khezami, L., Capart, R., 2005, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 223-231.
- Khudus, S., 2017, Introduction types of adsorption, [http://shodh.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/123456789/4008/2/02\\_introduction.pdf](http://shodh.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/123456789/4008/2/02_introduction.pdf), erişim tarihi:10.12.2020.
- Kim, S.D., Park, K.S., Gu, M.B., 2002, Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: Influence of reduction reaction by ferrous iron, *Journal of Hazardous Materials*, 93, 155–164.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. ve Mabuni, C., 1999, A critical assessment of chromium in the environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1–46.
- Kozłowski, C.A., Walkowiak, W., 2002, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, 36, 4870–4876.
- Krishnan, R., Radhika, R., Jayalatha, T., Salu, J., Rajeev, R., Benny, K.G., Anjali, B.R., 2017, Removal of perchlorate from drinking water using granular activated carbon modified by asidic funvntional group: Adsorption kinetics and equilibrium studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 158-171

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lee, K.P., Ulrich, C.E., Geil, R.G., Trochimowicz, H.J., 1989, Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure, *Science of the Total Environment*, 86, 83–108.
- Li, L., Xu, Y., Zhong, D., Zhong, N., 2019, CTAB-surface-functionalized magnetic MOF@MOF composite adsorbent for Cr(VI) efficient removal from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicocemical and Engineering Aspects*, 586, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124255.
- Li, S., Warzywoda, J., Wang, S., Ren, G., & Fan, Z., 2017, Bacterial cellulose derived carbon nanofiber aerogel with lithium polysulfide catholyte for lithium–sulfur batteries, *Carbon*, 124, 212–218.
- Li, Z., Li, C., Ge, X., Ma, J., Zhang, Z., Li, Q., Wang, C., Yin, L., 2016, Reduced graphene oxide wrapped MOFs-derived cobalt-doped porous carbon polyhedrons as sulfur immobilizers as cathodes for high performance lithium sulfur batteries, *Nano Energy*, 23, 15–26.
- Liang, C., Li, Z., Dai, S., 2008, *Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification*. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(20), 3696–3717.
- Liang, I., Sun, R., Song, B., Sun, Q., Peng, P., She, D., 2020, Preparation of nitrogen-doped porous carbon material by a hydrothermalactivation two-step method and its high-efficiency adsorption of Cr(VI), *Journal of Hazardous Materials*, 387, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121987.
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., Anastopoulos, I., 2019, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-435.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275.
- Liu, M., Xiao, C., 2018, Research progress on modification of activated carbon, *E3S Web of Conferances*, doi:https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183802005.
- Liu, L., Luo, X-B., Ding, L., Luo, S-L., 2019, Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water, *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Chapter 4, p.83-147.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liu, Z., Fan, T., Zhang, W., Zhang, D., 2005, The synthesis of hierarchical porous iron oxide with wood templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 82-88.
- Lundström, R., 2015, Development of in situ electro IR method for detection of quinones in conducting redox polymers, <http://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:826230/FULLTEXT01.pdf>, erişim tarihi: 16.11.2020.
- MacQuenn, J.T., 1967, Some observations concerning the van't Hoff equation, *Journal of Chemical Education*, 44(12), 755-756.
- Manocha, S.M., 2003, Porous Carbons, *Sadhana*, 28(1&2), 335-348.
- Marciniak, M., Goscianska, J., Frankowski, M., Pietrzak, R., 2019, Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions, *Journal of Molecular Liquids*, 276, 630-637.
- Marcos-Hernández, M., Villagrán, D., 2019, Mesoporous composite nanomaterials for dye removal and Other applications, *Composite Nanoadsorbents*, p.265–293.
- Matis, K.A., Mavros, P., 1991, Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Methods*, 20,1–48.
- McGreevy, R. L., Pusztai, L., 1988, Reverse monte carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures, *Molecular Simulation*, 1(6), 359–367.
- Melekbala, M.R., Khan, M.A., Hosseini, S., Abdullah, L.C., Choong, T.S.Y., 2015, Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 369–377.
- Mhemeed, A.H., A general overview on the adsorption, *Indian Journal of Natural Sciences*, 9(51), 16128-16131.
- Mohammed, E.A., Selim, A., Zayed, A., İbrahim, S., 2016, Response surface modeling and optimization of lead uptake from aqueous solution by porous graphitic carbon synthesized from Egyptian bituminous coal, *International Journal of Bioassays*, 5(6), 4607-4616.
- Mohammad-Khah, A., Ansari, R., 2009, Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article, *International Journal of ChemTech Research*, 1(4), 859-864.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., Razmi, A., 2005, Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis, *Separation and Purification Technology*, 41(1),73–82.
- Mohan, D. ve Pittman Jr., C.U., 2006, Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water, *Journal of Hazardous Materials B137*:762–811.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., 2005, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1027–1042.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., 2006, Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 280–295.
- Mohan, S., and Karthikeyan, J., 1997, Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal, *Environmental Pollution*, 97, 183-187.
- Moreno-Tovar, R., Terrés, E., Rangel-Mendez, J.R., 2014, Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal, *Applied Surface Science*303, 373-380.
- Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah, S.S., Khalid, A.M., McKay, G., 2006, Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials B138*, 604–613.
- Nameni, M., Alavi Moghadam, M.R., Arami, M., 2008, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 161–168.
- Nishihara, H., Kyotani, T., 2012, Templated nanocarbons for energy storage, *Advanced Materials*, 24(33), 4473–4498.
- Noh, H., Choi, S., Kim, H.G., Choi, M., Kim, H.T., 2019, Size tunable zeolite-templated carbon as microporous sulfur host for lithium-sulfur batteries, *ChemElectroChem*, 6, 558-565.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P.V.D., Verstraete, W., 2003, Romeval of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W., 2002, Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144, 287–294.
- Pandey, S., Mishra, S.B., 2011, Organic–inorganic hybrid of chitosan/organo clay bionano composites for hexavalent chromium uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 509–520.
- Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D., 2005, Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, *Chemical Engineering & Technology*, 28 (5), 605–612.
- Parlayıcı, Ş., 2018, Kitosan Kaplı Muz Kabuğu Boncukları ile Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 40-48.
- Parlayıcı Ş., Eskizeybek V., Avcı A., Pehlivan E., 2015, Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported-functionalized carbon nanotubes, *Journal of Nanostructure Chemistry*, 5, p. 255–263.
- Paterson, J.W., 1975, Wastewater Treatment Technology, *Ann Arbor Science*, p.43–58.
- Pego, M., Carvalho, J., Guedes, D., 2017, Surface modifications of activated carbon and its impact on application, *Surface Review and Letters*, 26(1), doi:<https://doi.org/10.1142/S0218625X1830006X>.
- Pego, M.F.F., Bianchi, M.L., Carvalho, J.A., Veiga, T.R.L.A., 2019, Surface modification of activated carbon by corona treatment, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91(1), doi:<https://doi.org/10.1590/0001-3765201920170947>.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A., 2009, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Advances in Colloid and Science*, 152, 2-13.
- Prabhu, A., Shoaibi, A.A., Srinivasakannan, C., 2014, Synthesis and characterization of mesoporous carbon by simple one pot method, *Materials Letters*, 136, 81–84.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2000, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, 227-240.
- Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G., 2002, Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Manangement*, 22, 821-830.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Roundhill, D.M., Koch, H.F., 2002, Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions, *Chemical Society Reviews*, 31, 60–67.
- Sag Y., 2001, Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review, *Separation Science and Technology*, 30(1), 1–48.
- Salam, K.A., 2019, Assessment of surfactant modified activated carbon for improving water quality, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 9, 13-34.
- Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., 1992, Equilibrium, kinetics of Cr(VI) extraction with Aliquat 336, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 1516–1522.
- Sandy, M.S., Lama, M.G., 2018, Functionalization of porous carbon materials with heteroatoms and application as supports in industrial heterogeneous catalysis, e-kitap, 7-16, [https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/deliver/index/docId/41579/file/lama\\_diss.pdf](https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/deliver/index/docId/41579/file/lama_diss.pdf), erişim tarihi: 9.01.2020.
- Schmuhl, R., Krieg, H. M. and Keizer, K., 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 27(1), 1-8.
- Seliem M.K., Mobarak, M., 2019, Cr(VI) uptake by a new adsorbent of CTAB–modified carbonized coal: Experimental and advanced statistical physics studies, *Journal of Molecular Liquids*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111676>
- Selomulya, C., Meeyool, V. and Amal, R., 1999. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 111-122.
- Shang, Y., Cui, Y., Shi, R., Yang, P., Wang, J., Wang, Y., 2019, Regenerated WO<sub>2.72</sub> nanowires with superb fast and selective adsorption for cationic dye: Kinetics, isotherm, thermodynamics, mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120834>
- Sharma, Y.C., 2003, Cr(VI) from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material, *Colloids and Surfaces*, 215, 155–162.
- Sheikhmohammadi, A., Hashemzadeh, B., Alinejad, A., Mohseni, S.M., Sardar, M., Sharafkhani, R., Sarkhosh, M., Asgari, E., Bay, A., 2019, Application of graphene oxide modified with the phenopyridine and 2-mercaptobenzothiazole for adsorption of Cr(VI) from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Journal of Molecular Liquids*, 285, 586-597.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Hassani, A., Karaca, S., 2015, Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies, *Comptes Rendus Chimie*, 18, 204-214.
- Simaioforidou, A., Kostas, V., Karakassides, M.A., Louloudi, M., 2019, surface chemical modification of macroporous and mesoporous carbon materials: Effect on their textural and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 334-344.
- Sircar, S., 2000, Publications on adsorption science and technology, *Adsorption*, 6, 359-365.
- Song, Z., Williams, C.J., Edyvean, R.G.J., 2000, Sedimentation of tannery wastewater, *Water Research*, 34(7), 2171–2176.
- Stein, A., Wang, Z., Fierke, M.A., 2009, Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture, *Advanced Materials*, 21, 265–293.
- Taghizadeh, M., Hassanpour, S., 2017, Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes, *Polymer*, 132,1-11.
- Tels, M., 1987, Advances in treating heavy metals containing wastes, *Resources, Conservation & Recycling*, 14, 71–92.
- Tian, Y., Zhong, S., Zhu, X., Huang, A., Chen, Y., Wang, X., 2015, Mesoporous carbon spheres: Synthesis, surface modification and neutral red adsorption, *Materials Letters*, 161, 656-660.
- Tiravanti, G., Petruzzelli, D., Passino, R., 1997, Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery, *Water Science and Technology*, 36, 197–207.
- Vinu, A., Streb, C., Murugesan, V., Hartmann, M., 2003, Adsorption of cytochrome c on new mesoporous carbon molecular sieves, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8297–8299.
- Walsh, A.R., O'Halloran, J., 1996a, Chromium speciation in tannery effluent—I. An assessment of techniques and role of organic Cr(III) complexes. *Water Research*, 30, 2393–2400.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Walsh, A.R., O'Halloran, J., 1996b, Chromium speciation in tannery effluent—II. Speciation in effluent and in a receiving estuary. *Water Research*, 30, 2401–2412.
- Wang, J., Guo, X., 2020, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, J., Zhuang, S., Liu, Y., 2018, Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal, *Coordination Chemistry Reviews*, 374, 430-438.
- Westbrook, J., 1983, Chromium and chromium alloys, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 6, p.54–82.
- Wu, X., Qin, H., Li, Y., Wang, L., Shen, Y., Tang, J., Wang, X., Ren, J., Wang, B., 2018, Nitrogen-doped hollow carbon hemisphere supporting PtSn nanoparticles with a tunable microstructure to effectively improve electrocatalytic performance for ethanol oxidation, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 3091-3106.
- Xie, Y., Kocaefe, D., Chen, C., Kocaefe, Y., 2016, Review of research on template methods in preparation of nanomaterials, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1–10.
- Xu, Z., Yuan, Z., Zhang, D., Huang, Y., Chen, W., Sun, Z., Zhou, Y., 2019, Cr(VI) removal with rapid and superior performance utilizing cost-efficient waste-polyester-textile-based mesoporous carbon: Behavior and mechanism, *Journal of Molecular Liquids*, 278, 496-504.
- Yazdankhah, A., Moradi, S.E., Amirmahmoodi, S., Abbasian, M., Esmaeily Shoja, S., 2010, Enhanced sorption of cadmium ion on highly ordered nanoporous carbon by using different surfactant modification, *Microporous and Mesoporous Materials*, 133, 45-53.
- Yuan, Z., Xu, Z., Zhang, D., Chen, W., Huang, Y., Zhang, T., Tian, D., Deng, H., Zhou, Y., Sun, Z., 2018, Mesoporous activated carbons synthesized by pyrolysis of waste polyester textiles mixed with Mg-containing compounds and their Cr(VI) adsorption, *Colloids and Surfaces A*, 549, 86–93.
- Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., 2010, Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalination*, 257, 102–109.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Zhang, Y., Zhou, K., Zhang, L., Wu, H., Guo, J., 2019, Synthesis of mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by using cellulose nanofiber as template for hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Fuel*, 253, 431–440.

Zhou, J., Wang, Y., Wang, J., Qiao, W., Long, D., Ling, L., 2016, Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 200-207.

## EK AÇIKLAMALAR

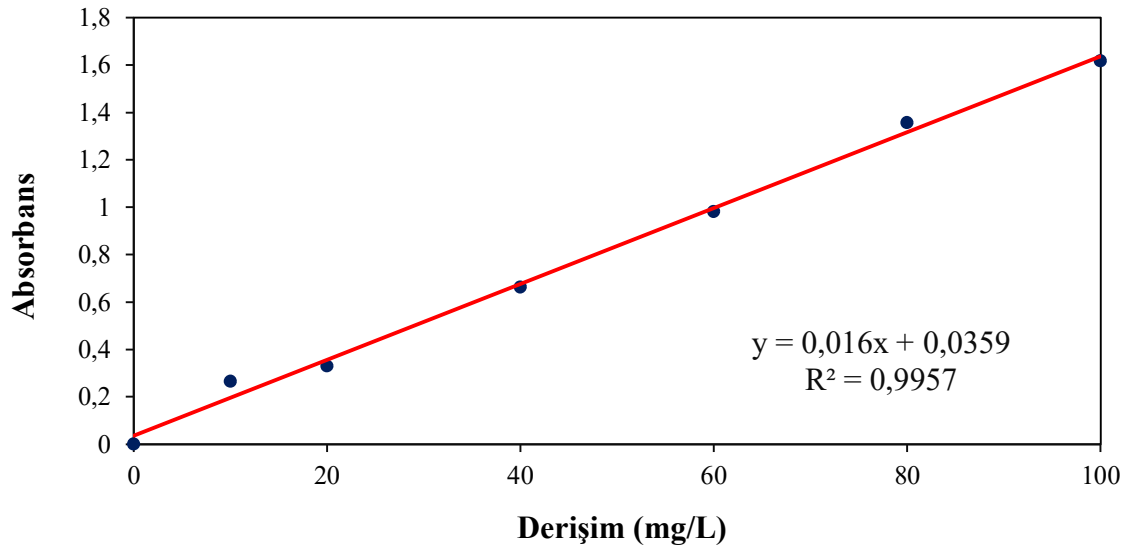
### **Ek Açıklama – A:** Krom(VI) Tayini için Difenilkarbazid Yöntemi

Yöntem, 0,25 g 1,5-difenilkarbazidin 50 mL aseton içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltinin hafif asidik ortamda krom ile birlikte kırmızımsı-eflatun rengini vermesine dayanır. Cr(VI) içeren çözeltiden 1 mL alınır ve 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine 1 mL, 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 mL difenilkarbazid çözeltisi eklenip deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltinin derişimi, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda ölçüm yapıp kalibrasyon doğrusu yardımı ile belirlenir.

**Ek Açıklama – B:** Cr(VI) için Kalibrasyon Doğrusu

Çizelge B.1. Cr(V) için kalibrasyon doğrusu verileri.

<i>Derişim</i> (mg/L)	<i>Absorbans</i>
0	0,0004
10	0,2654
20	0,3296
40	0,6632
60	0,982
80	1,3572
100	1,6174



Şekil B.1. Cr(VI) için kalibrasyon doğrusu.