

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN
ADSORPSİYON VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

KÜBRA KARADAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Çeşitli Atıklardan Elde Edilen Kompozit Malzemelerin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Uygulamaları

Tezi Hazırlayan: Kübra KARADAŞ

Sınav Tarihi: 17.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri yeleri

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Zehra YILDIZ
Tarsus Üniversitesi

Doç. Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR (Danışman)
İnönü Üniversitesi

Prof.Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Çeşitli Atıklardan Elde Edilen Kompozit Malzemelerin Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Uygulamaları’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kübra KARADAŞ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN ADSORPSİYON ve FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Kübra KARADAŞ
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

x + 91 sayfa

2019

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Bu çalışmada tarımsal atık olan kestane kabuğu ve fıstık kabuğu kullanılarak hazırlanan sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmaları ve TiO_2 varlığında fotokatalitik çalışmalar yapılmıştır. Boya konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Kestane kabuğundan ve fıstık kabuğundan hazırlanmış olan katalizör numuneleri foto kataliz olarak kullanılarak elde edilen sentez örneklerinin fotokataliz çalışmalarında kullanılabilirliğinin etkisi incelenmiştir. Fotokatalizörlerin karakterizasyonu için FT-IR, XRD, SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır. Fotokatalitik etkinin belirlenmesi amacı ile elde edilen örneklerin güneş ışığının geliş açısına bağlı kalarak (sabah ve öğlen saatlerinde) metilen mavisi gideriminde etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonrasında elde edilen veriler kinetik açıdan değerlendirilerek yalancı birinci, yalancı ikinci ve Elovich denklemlerine uyumlarına bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atıkların fotokatalizör olarak kullanılıp kullanılmayacağı belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, fotokatalizör, metilen mavisi, kestane kabuğu, fıstık kabuğu

ABSTRACT

M.S. Thesis

ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF COMPOSITE
MATERIALS OBTAINED FROM VARIOUS WASTES

Kübra KARADAŞ

İnönü University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

x + 91 pages

2019

Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

In this study, adsorption studies of methylene blue dye and photocatalytic studies were carried out from the aqueous solution prepared using the chestnut peel and peanut shell, which are agricultural waste. Dye concentration, adsorption time, adsorption temperature and the effect of adsorbent amount were investigated. The effect of usability of the synthesis samples obtained from using chestnut shell and peanut shell prepared as photocatalysis by using photocatalysis studies was investigated. FT-IR, XRD, SEM and EDAX analyzes were performed for the characterization of the catalysts. The effect of photocatalytic effect on the methylene blue removal was investigated in the morning and at noon. The data obtained after the experiments were evaluated in terms of kinetics and their compatibility with the pseudo-first, pseudo-second and elovich equations were investigated. According to the results, it was determined whether the wastes would be used as photocatalyst.

KEYWORDS: Adsorption, photocatalyst, methylene blue, chestnut shell, peanut shell

TEŐEKKÜR

Bu çalışmanın baőlatılması ve yürütülmesinde hiçbir zaman yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. ığdem SARICI-ÖZDEMİR'e;

Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalıőmamı sağlayan İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına;

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her daim yanımda olan başta ANNEM olmak üzere değerli AİLEM'e;

Teőekkür ederim.

FYL-2017-895 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | | |
|----------|---|------|
| | ÖZET | i |
| | ABSTRACT | ii |
| | İÇİNDEKİLER..... | iv |
| | SİMGELER VE KISALTMALAR | vii |
| | ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| | ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| 1. | GİRİŞ..... | 1 |
| 2. | KURAMSAL TEMELLER..... | 4 |
| 2.1. | Adsorpsiyon..... | 4 |
| 2.1.1. | Adsorpsiyon Türleri..... | 4 |
| 2.1.1.1. | Fiziksel Adsorpsiyon | 4 |
| 2.1.2. | Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler | 5 |
| 2.1.2.2. | Adsorbentin Yüzey Alanı | 5 |
| 2.1.2.3. | Adsorbentin Gözenek Boyutu | 6 |
| 2.1.2.4. | Sıcaklık | 6 |
| 2.1.2.5. | Adsorbatın Çözünürlüğü | 6 |
| 2.1.2.6. | Karıştırma Hızı | 6 |
| 2.1.3. | Adsorbentler | 7 |
| 2.1.3.1. | Kestane Kabuğu..... | 7 |
| 2.1.3.2. | Fıstık Kabuğu | 8 |
| 2.1.4. | Adsorpsiyon Denklemleri..... | 9 |
| 2.1.4.1. | Langmiur denklemi | 9 |
| 2.1.4.3. | Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi | 11 |
| 2.1.4.4. | BET İzotermi | 11 |
| 2.1.4.5. | Frumkin İzotermi..... | 12 |
| 2.1.4.6. | Temkin İzotermi | 12 |
| 2.1.5. | Adsorpsiyon kinetik denklemleri | 13 |
| 2.1.5.1. | Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi..... | 13 |
| 2.1.5.2. | Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi | 14 |
| 2.1.5.3. | Elovich Denklemi | 15 |
| 2.1.5.4. | Bangham Denklemi | 15 |
| 2.2. | İleri Oksidasyon Prosesler..... | 16 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.2.1. | İleri oksidasyon prosesleri (İOP);..... | 16 |
| 2.2.2. | İleri Oksidasyon Proses Çeşitleri..... | 17 |
| 2.3. | Fotokatalitik Arıtma | 19 |
| 2.3.1. | TiO ₂ Yarı İletkeni | 20 |
| 2.4. | Fotokatalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler | 21 |
| 2.4.1. | Emdirme Yöntemi | 21 |
| 2.4.2. | Birlikte Çöktürme Yöntemi..... | 22 |
| 2.4.3. | Sol-Jel Yöntemi | 22 |
| 2.4.4. | Yüzey Aktif Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi..... | 22 |
| 3. | LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..... | 24 |
| 4. | MATERYAL VE YÖNTEM | 28 |
| 4.1. | Materyal..... | 28 |
| 4.1.1. | Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 28 |
| 4.1.2. | Kullanılan Tarımsal Atıklar..... | 28 |
| 4.1.2.1. | Yer fıstığı kabuğu | 28 |
| 4.1.2.2. | Kestane Kabuğu..... | 28 |
| 4.1.3. | Kullanılan Alet ve Düzenekler | 28 |
| 4.2. | Yöntem | 29 |
| 4.2.1. | Fotokatalizörlerin Eldesi | 29 |
| 4.2.2. | Adsorpsiyon Çalışmaları | 30 |
| 4.2.2.1. | İzoterm Çalışmaları | 30 |
| 4.2.3. | Fotokatalitik Çalışmalar | 31 |
| 5. | ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... | 34 |
| 5.1. | Ham Örneklerin ve Elde Edilen Fotokatalizörlerin Yüzey Karakterizasyonları..... | 34 |
| 5.1.1. | Ham örneklerin FT-IR analizleri | 34 |
| 5.1.2. | Elde Edilen Fotokatalizörlerin FT-IR Analizleri..... | 35 |
| 5.1.3. | Ham örneklerin XRD Analiz Sonuçları | 37 |
| 5.1.4. | Elde Edilen Fotokatalizörlerin XRD Analizi | 39 |
| 5.1.5. | Ham Örneklerin SEM Analiz Sonuçları..... | 40 |
| 5.1.6. | Elde Edilen Fotokatalizörlerin SEM ve EDAX..... | 41 |
| 5.2. | Adsorpsiyon Çalışmaları | 43 |
| 5.2.1. | Adsorban Miktarının Etkisi | 43 |

| | | |
|--------------|---|----|
| 5.2.2. | Karıştırma Sürelerinin Etkisi | 44 |
| 5.2.3. | Konsantrasyon Çalışması | 45 |
| 5.2.4. | Sıcaklığın Etkisi..... | 46 |
| 5.3. | Adsorpsiyon İzotermi | 46 |
| 5.3.1. | Langmuir İzotermi | 46 |
| 5.3.2. | Freundlich İzotermi | 48 |
| 5.4. | Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları | 49 |
| 5.4.1. | Yalancı Birinci Mertebe Denklem..... | 49 |
| 5.4.2. | Yalancı İkinci Mertebe Denklem | 51 |
| 5.4.3. | Elovich Denklemi | 54 |
| 5.5. | Fotokatalitik Çalışmalar | 57 |
| 5.5.1. | Boya Giderimi Sonuçları | 57 |
| 5.5.2. | Konsantrasyon Çalışması | 58 |
| 5.5.3. | Miktar Çalışması | 61 |
| 5.5.4. | Fotokatalizörlerle Yapılan Kinetik Çalışmaları..... | 63 |
| 5.5.4.1. | Miktar Çalışmaları..... | 63 |
| 5.5.4.1.1. | Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli..... | 65 |
| 5.5.4.1.2. | Yalancı İkinci Mertebe Denklem | 66 |
| 5.5.4.1.3. | Elovich denklemi | 68 |
| 5.5.4.1.2. | Konsantrasyon Çalışması | 70 |
| 5.5.4.1.2.1. | Yalancı Birinci Mertebe Denklem..... | 72 |
| 5.5.4.1.2.2. | Yalancı İkinci Mertebe Denklem | 73 |
| 5.5.4.1.2.3. | Elovich denklemi..... | 75 |
| 6. | SONUÇ VE ÖNERİLER | 77 |
| 6.1. | Sonuçlar | 77 |
| 6.2. | Öneriler..... | 78 |
| 7. | KAYNAKLAR..... | 79 |
| 8. | EKLER | 85 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 91 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|----------------------|---|
| MM | Metilen Mavisi (boyar madde) |
| KK | Kestane Kabuğu |
| FK | Fıstık Kabuğu |
| T | TiO ₂ |
| C₀ | Başlangıç Konsantrasyonu |
| C_e | Denge Konsantrasyonu |
| İOP | İleri Oksidasyon Prosesi |
| FT-IR | Frouier Transform Infrared Spektroskopi |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| XRD | X-Işını Kırınım Yöntemi |
| m | Kütle |
| V | Hacim |
| g | Gram |
| mg | Miligram |
| K | Kelvin |
| L | Litre |
| mL | Militre |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. TiO ₂ 'nin yapıları a. rutil b. anatase c. brookite [44]..... | 20 |
| Şekil 2.2. TiO ₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim hücreleri [44]. | 21 |
| Şekil 5.1. Kestane kabuğu tarımsal atığının FT-IR spektrumu..... | 34 |
| Şekil 5.2. Fıstık kabuğu tarımsal atığının FT-IR spektrumu..... | 35 |
| Şekil 5.3. Kestane kabuğundan sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri | 36 |
| Şekil 5.4. Fıstık kabuğundan sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri | 37 |
| Şekil 5.5. Kestane kabuğu tarımsal atığının XRD spektrumları | 38 |
| Şekil 5.6. Fıstık kabuğu tarımsal atığının XRD spektrumları..... | 38 |
| Şekil 5.7. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerinin XRD spektrumu... | 39 |
| Şekil 5.8. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerinin XRD spektrumu .. | 40 |
| Şekil 5.9. Kestane kabuğu tarımsal atığının SEM görüntüsü | 40 |
| Şekil 5.10. Fıstık kabuğu tarımsal atığının SEM görüntüsü..... | 41 |
| Şekil 5.11. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin SEM görüntüleri..... | 42 |
| Şekil 5.12. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin SEM görüntüleri.... | 43 |
| Şekil 5.13. Karıştırma süresinin etkisi (C ₀ =150 mg/L t=1st T=25°C V=500 devir/dk) | 44 |
| Şekil 5.14. Adsorpsiyon miktarının etkisi (C ₀ =150 mg/L m=0.5 g T=25°C V=500 devir/dk) | 45 |
| Şekil 5.15. Konsantrasyon etkisi (m=0.5 g t=1 st T=25°C V=500 devir/dk)..... | 45 |
| Şekil 5.16. Sıcaklığın etkisi (C ₀ =150 mg/L m=0.5 g V=500 devir/dk) | 46 |
| Şekil 5.17. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Langmuir grafiği..... | 47 |
| Şekil 5.18. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Langmuir grafiği | 47 |
| Şekil 5.19. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklarda Freundlich grafiği | 48 |
| Şekil 5.20. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklarda Freundlich grafiği | 49 |
| Şekil 5.21. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci mertebeli grafiği | 50 |
| Şekil 5.22. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci mertebeli grafiği | 50 |
| Şekil 5.23. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci mertebeli grafiği | 52 |

| | |
|---|----|
| Şekil 5.24. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci mertebe grafiği | 53 |
| Şekil 5.25. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri..... | 55 |
| Şekil 5.26. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Elovich grafiği..... | 56 |
| Şekil 5.27. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin % Giderim grafiği | 58 |
| Şekil 5.28. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin % Giderim grafiği | 58 |
| Şekil 5.29. T, K7, F7 'nin sabah yapılan deney grafikleri (m=1 g V=500ml) | 59 |
| Şekil 5.30. T, K7, F7 'nin öğlenden sonra yapılan deney grafikleri (m=1 g V=500ml) | 60 |
| Şekil 5.31. T, K7, F7 'nin sabah yapılan çalışma grafikleri (C0=50 mg/L V=500 mL)..... | 61 |
| Şekil 5.32. T, K7,F7'nin öğlenden sonra yapılan çalışma grafikleri (C0=50 mg/L V=500 mL)..... | 62 |
| Şekil 5.33. T, K7, F7'nin sabah yapılan çalışma grafikleri (C0=50 mg/L V=500 mL)..... | 63 |
| Şekil 5.34. T, K7 ve F7' nin öğlenden sonra yapılan çalışma grafikleri (C0=50 mg/L V=500 mL)..... | 64 |
| Şekil 5.35. T, K7 ve F7' nin sabah çalışması grafikleri | 70 |
| Şekil 5.36. T, K7 ve F7' nin öğlen çalışması grafikleri | 71 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|---------------|---|----|
| Çizelge 2.1. | Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri..... | 17 |
| Çizelge 4.1. | Kullanılan kimyasal maddeler..... | 28 |
| Çizelge 4.2. | Kestane Kabuğundan Elde Edilen Fotokatalizörlerin Kodları ve pH değerleri..... | 30 |
| Çizelge 4.3. | Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Fotokatalizörlerin Kodları ve pH değerleri..... | 30 |
| Çizelge 5.1. | Kestane ve fıstık kabuğunun Langmiur sabitleri | 48 |
| Çizelge 5.2. | Kestane ve fıstık kabuğunun Freundliuch sabitleri..... | 49 |
| Çizelge 5.3. | Kestane ve fıstık kabuğunun yalancı birinci mertebe sabitleri | 51 |
| Çizelge 5.4. | Kestane ve fıstık kabuğunun yalancı ikinci mertebe sabitleri..... | 54 |
| Çizelge 5.5. | Kestane ve Fıstık kabuğunun Elovich sabitleri..... | 57 |
| Çizelge 5.6. | Sabah yapılan miktar çalışmaları deneylerinden elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri..... | 65 |
| Çizelge 5.7. | Öğlenden sonra yapılan miktar çalışmaları deneylerinden elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri..... | 66 |
| Çizelge 5.8. | Sabah yapılan miktar çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri..... | 67 |
| Çizelge 5.9. | Öğlenden sonra yapılan miktar çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri..... | 68 |
| Çizelge 5.10. | Sabah yapılan miktar çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri | 69 |
| Çizelge 5.11. | Öğlenden sonra yapılan miktar çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri | 69 |
| Çizelge 5.12. | Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri | 72 |
| Çizelge 5.13. | Öğlenden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri..... | 73 |
| Çizelge 5.14. | Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri..... | 74 |
| Çizelge 5.15. | Öğlenden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri | 75 |
| Çizelge 5.16. | Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri | 76 |
| Çizelge 5.17. | Öğlenden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri | 76 |

1. GİRİŞ

Yaşadığımız dünyada giderek artan kirlilikler artık dünyamızı yaşanmaz hala getirmiştir. Bu nedenle bu kirlilikleri ortadan kaldırmak için yeni sistemlerin oluşturulması ve bu sistemlerin hayata geçirilebilmesi büyük önem taşımaktadır. Yeni sistemlerin içerisinde atık suların arıtılmasında ileri oksidasyon teknolojileri büyük önem taşımaktadır. Sağlıklı bir toplum yaşamı oluşturulmasının temelinde ilk olarak çevre problemlerinin çözülmesiyle gerçekleşebileceği, günümüzde dünyada kabul görmüş bir gerçektir [1]. Çevreyi temiz olarak kullanmak bir canlının en temel haklarından biridir. Bu nedenle çevrenin korunmasına yönelik uygulanacak her bir işlem, öne sürülecek her adım insanlık için yapılmış olacaktır.

İnsanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kullanılan tarımsal ürünlerde son dönemlerde çeşitlilik ortaya çıkmaktadır [1-2]. Bu çeşitlilik ile birlikte ürünlerin kabuk, çekirdek, posa gibi atıkları çevre açısından sorun yaratmaya başlamaktadır. Bu atıkların çoğu içerik açısından adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak tercih edilebilirler. Doğrudan kullanılmaları, doğal madde olmaları, ucuza temin edilebilmeleri açısından ve herhangi bir kimyasal madde içermemelerinden dolayı doğrudan kirlilik giderimi proseslerinde kullanılabilirlik açısından avantaj sağlamaktadır [1-2].

Su tüm canlıların hayatlarını devam ettirebilmesi için gerekli olan en önemli yapıdır. Bulunmuş olduğumuz zaman dilimi içerisinde özellikle su kirliliklerinin giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmış ve yöntemler geliştirilmiştir. Ülkemizde 112 milyar m³ kullanılabilir su kaynağından faydalanma oranı yaklaşık % 39 olup, bu kaynağın 5 milyar m³'ü (% 11) endüstride 32 milyar m³'ü (% 74) sulamada, 7 milyar m³'ü (% 15) içmede kullanılmaktadır. Ülkemiz, 2013 yılı itibarıyla birey başına düşen yaklaşık 1.500 m³ kullanılabilir su varlığı ile su kıtlığı bulunan ülkeler arasında baş sıralarda yer almaktadır. 2030 yılında birey başına 1.100 m³ kullanılabilir su miktarıyla Türkiye'de, su kıtlığı var olan bir ülke halini alacaktır [1-2].

Ülkemizde en çok evsel atıklardan sonra tarımsal atıklardan ve endüstriyel atıklardan kaynaklı su kirlilikleri oluşmaktadır. Atıksulardan kirliliklerin gideriminde; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, filtrasyonu, membran, ters ozmos, ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en

ucuz olanı adsorpsiyondur [1-2]. Çünkü adsorpsiyon prosesi, kolay uygulanabilen, ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması bakımından ekonomik olarak büyük imkan sağlanmaktadır. Bununla beraber özellikle endüstriyel ve bitkisel bazı atıkların da adsorban olarak kullanılmaları hem atık birikiminin önüne geçilmesi alanında mevcut sorunlara çözüm bulmakta hem de daha düşük maliyete sahip olması açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda adsorpsiyon proseslerini geliştirme çalışmalarına hız verilmiştir [1-2]. Bunun yanı sıra ışık yolu ile aktifleşen fotokataliz maddelerinin temizleme proseslerinde yaygın kullanılmaya başlandığı görülmektedir.

Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Bir metal kompleksi, yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilir. CdS, SrTi₃ ve ZnO, Fe₂O₃, WO₃ yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir. Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan madde TiO₂ 'dir [2].

TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO₂, kendi kendini temizleyebilen, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir. Saf ve katkılı TiO₂ fotokatalistlerinin anti-bakteriyel özelliklerinden yararlanarak TiO₂'in gün ışığında bile fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiği kaydedilmiştir [1-3]. Güneş veya yapay bir kaynaktan elde edilen UV ışınları ve Titanyum dioksit (TiO₂) gibi yarı iletken katalizörler ile kirleticilerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir. Son dönemlerde yapılan birçok çalışmada en etkili alternatif yöntemin "fotokataliz" olduğu belirlenmiştir. Çünkü güneş ışığının kullanılması kolay ve sürdürülebilirdir [1-3].

Bu çalışmada, özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin tarımsal atık olarak kestane kabuğu (KK) ve fıstık kabuğu (FK) kullanılarak ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu kabuklar kullanılarak yeni bir katalizör sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörler fotokatalizör olarak güneş ışığının dik geldiği temmuz ayı içerisinde TiO₂ varlığında deneyler yapılarak fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Fotokatalizörlerin FT-IR, XRD, SEM, EDAX analizleri yapılmıştır, yapılan deneyler sonrasında elde edilen

veriler kinetik açıdan değerlendirilerek yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich denklemlerine uyumlarına bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atıkların fotokatalizör olarak kullanılıp kullanılmayacağı belirlenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon iki aynı fazda ya da birbirinden farklı iki faz arasında gerçekleşen ve bir fazın diğer faz üzerinde bulunan molekül iyon ya da atomlarını yüzeyine tutundurarak tabakalar oluşturması olayına denir. Yüzeye tutunan maddenin yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon, adsorpsiyon olayında adsorplanacak maddeyi yüzeyde tutan faza adsorblayıcı ya da adsorban adsorpsiyona uğrayarak yüzeyde tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbant denir [2-3]. Bir gaz fazının adsorpsiyon işlemi basınç yada sıcaklık sabit tutulabilir. Sıcaklık sabit tutuluyorsa enerjide bir değişiklik meydana gelmez ve adsorpsiyon işlemi yalnızca basınca bağlı olur, bir çözeltilde ise derişime bağlı olacaktır.

2.1.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik adsorpsiyon olarak üçe ayrılır.

2.1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller ile adsorbent yüzeyi arasında Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu adsorpsiyon polar ve polar olmayan yüzeylerde olduğundan kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıf bağlar oluşur.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorblayıcının yüzeye tutunması ile oluşan adsorplanmış iyonlar ile adsorbent yüzeyi arasında en zayıf çekim kuvveti olan Van der Waals kuvvetleri oluşur. Bu adsorpsiyon işlemi suyu seven ve sevmeyen yüzeylerde yani polar ve apolar (polar olmayan) yüzeylerde gerçekleştiğinde kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır.

2.1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon türlerinin fiziksel adsorpsiyondan başka diğer bir türü olan kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyon oluşurken meydana çıkan Van der Waals kuvvetlerinden daha kuvvetli olan iyonik ve kovalent bağlar görülür. Bu

bağların oluşması ile adsorbent yüzeyinde tek bir tabaka gözlemlenir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında madde içerisinde kimyasal tepkimeler gerçekleştiği için bu durumda maddenin kimyasal yapısının değişmesine sebep olur ve işlemin tersinmez işlem olduğunu gösterir [2-3].

2.1.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Negatif yüklü iyonlar ve pozitif yüklü iyonlar arasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve böylece adsorpsiyon verimliliğini arttırmış olur.

2.1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemi etkileyen birden fazla faktör vardır. Bunlar oluşturulan çözeltinin pH'ı, adsorbent yüzey alanı, adsorbent gözenek boyutu, büyüklüğü, sıcaklık, adsorbent çözünürlüğü ve karıştırma hızı boyar madde adsorpsiyonunu etkileyen faktörler arasındadır.

2.1.2.1. Çözelti pH'ı

Adsorpsiyon işlemi sırasında takip edilmesi gereken en önemli işlemlerden biri pH'dır. Adsorplanacak olan maddenin içerisinde bulunan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları etkili bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir.

Adsorpsiyon olayında katyonik ve anyonik iyonlar farklı pH'lar da adsorplanırlar. Katyonik iyonların farklı pH'lar da adsorplanması yalnızca spesifik pH değerlerinde gerçekleşirken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise ancak düşük pH değerlerinde meydana gelir. Bu nedenle çoğunlukla çevre kirliliğine neden olan bazı organik kirleticilerin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu azalan pH ile ters orantılı olarak artış gösterir [3].

2.1.2.2. Adsorbent Yüzey Alanı

Yüksek adsorbentlerde, adsorbentte ait olan spesifik yüzey alanı daha fazla olduğundan adsorplama miktarıda yüksek olur. Adsorpsiyon işlemi için uygun şartlar göz önüne alınarak hazırlandığında yüksek yüzey alanında daha fazla adsorbent

molekülleri bu yüzey üzerinde tutulacağından adsorpsiyon kapasiteside buna bağlı olarak artmış olacaktır [4].

2.1.2.3. Adsorbentin Gözenek Boyutu

Bir adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbentin kolay ve çabuk adsorplanabilirliği gözenek boyutuna da bağlıdır. Bu yüzden bir adsorbentin gözenek boyutu ne kadar mikro boyutta oluşturulmuşsa adsorpsiyon işlemi o kadar kolay gerçekleşir. IUPAC tarafından adsorbentler gözenek boyutlarına göre mikro, mezo ve makro olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek çapı 0,8-2 nm arasında olan adsorbentler mikro gözenekli, 2-50 nm arasında olan adsorbentler mezo gözenekli, 50 nm'nin üzerindeki ise makro gözenekli olarak sınıflandırılmıştır [5].

2.1.2.4. Sıcaklık

Bir tepkime endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) reaksiyon olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon işlemlerinde sıcaklığın etkisi de tepkimenin ısı alan ya da ısı veren olmasına göre incelenir. Isı alan bir adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı artarken bu işlem tam tersi olan ısı veren bir adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon miktarı azalmaktadır [6].

2.1.2.5. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözelti çözücü ve çözünenen oluşur çözeltinin saf bir karışım oluşturabilmesi için çözünen maddenin çözücü içerisinde homojen olarak dağılmış olması gerekir. Buda çözücü içerisinde çözünen maddenin çözünebilirliğine bağlı olarak ortaya çıkar. Çözücü içerisinde çözünen madde ne kadar yüksek oranda çözünürse o kadar çözünebilme kapasitesi artacaktır. Çünkü adsorpsiyon işlemleri sadece yüzeye tutunan adsorbantın molekül ya da iyonlarına bağlı değildir bununla birlikte yüzeye tutunan maddenin kimyasal yapısına da bağlı olduğundan dolayı çözünürlüğün istenilen seviyeye ulaşması açısından oldukça önemlidir [4-6].

2.1.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyona etki eden diğer faktörlerden biride karıştırma hızıdır. Bir adsorpsiyon işleminde karıştırma hızı gerekli şartları sağlayacak şekilde minimum ya

da maksimum hızda karıştırılması adsorpsiyon hızının artmasını sağlar. Çünkü bununla birlikte yüzeyde oluşacak tabakanın kalın ya da ince hal alması karıştırma hızına bağlıdır. İstenmeyen tabaka oluşması adsorpsiyonu sınırlandıracağından optimum karıştırma hızlarının sağlanması gerekir.

2.1.3. Adsorbentler

Katı bir maddenin adsorbent olarak kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir bu özellikler adsorpsiyon işlemlerini hızlandırır ve böylece istenilen bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş olur. Adsorbentte aşağıda belirtilen özellikler aranır;

- Ucuz olması
- Kolay elde edilebilir olması
- Yüksek yüzey alanına sahip olması
- İçerisinde zehirli toksikler barındırmıyor olması
- Kimyasal tepkimeye girmiyor olması yani inert olması
- Tepkime sonunda tekrar kullanılabilir olması

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentler tarımsal atık adsorbentleri (gıda kabukları ve çekirdekleri) olarak da kullanılabilirler. Tarımsal atıklar bitkisel atıklar olarak ortaya çıkabilirler. Ayrıca tarım sonucu elde edilen maddelerin işlenmesi sonucunda oluşan atıklarda adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirler. Bu çalışmada adsorbent olarak kestane kabuğu ve fıstık kabuğu kullanılmıştır.

2.1.3.1. Kestane Kabuğu

Kestane, sahip olduğu özellikleri ve içerisinde bulundurduğu maddeler bakımından oldukça öneme sahip olan bir tarım ürünüdür. Bulundurduğu özellikler bakımından gıda sektöründe de oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu tarım gıdasının meyvesi tüketildikten sonra geriye kalan dış kısmında bulunan kabukları atık olarak ayrılmaktadır ve bu atık kısmı birden fazla alanda değerlendirilmektedir. Bu alanlar içerisinde yakma işlemi sonucunda enerji üretiminde ve bu çalışmada yer alan adsorpsiyon işlemleri kısmında kullanılmaktadır. Böylece bir çözelti içerisinde adsorbent olarak kullanılabilirdiğinden dolayı oldukça yüksek öneme sahip gıda grubu arasında yer alır. Ayrıca kestanenin dış yüzeyinde bulunan kabukları tanen

sentezinde, yaprakları ve ağacın çiçekleri ise ilaç sanayisinde kas gevşetici krem olarak ve kozmetik sanayinde bakım kremleri olarak kullanılmaktadır.

Kestane ağacının kökenine bakılacak olursa, Fagaceae ailesine ait olup Türkiyemizde doğuda Gürcistan sınırından doğup Karadeniz'in başlangıç kıyıları boyunca Belgrat Ormanına kadar yayılan bir uzantı gösterir. Marmara kıyılarında ve Batı Anadolu'dan Antalya körfezlerine kadar yer alır. Kestanenin Türkiye'de yer aldığı bölgelerde yükseklik 800 – 1000 m'ye kadar uzanır. Bu ağaç türleri, ortalama 20 – 25 m boya sahip olup, iri gövdeli olup kışın üzerinde bulundurduğu yaprakları döken bir ağaçtır. Yaprakları 3 - 6 cm boyutlarında ve 8 - 18 cm genişliğinde olup, keskin uçludur. Kestane üretimindeki istatistikleri gözlemek için 2007 yılında yapılan araştırmalara göre, Kore ve Çin'den sonra Türkiye Dünya'da 3. sırayı almıştır (bu bilgi (FAO, 2009) yer almaktadır). Türkiye istatistikler kurumu hesaplamalarına 2015 yılında ülkemizde altmış üç milyon yediyüz elli bin (63750) ton kestane üretimi yapılmıştır. Dış görünüşü yumuşak olmayan, ışıltılı ve oval şeklinde olup kahverengine sahiptir. Kestane meyvesi taze olarak tüketilebildiği gibi farklı şekillerde işlenerek kestane ezmesi, saklamalı konserve ve kestane şekeri tatlısı olarak da tüketilebilmektedir [7].

2.1.3.2. Fıstık Kabuğu

Dünyada ve Türkiye'de yer fıstığı önemli bir tarım gıdasıdır. Günümüzde yapılan çalışmalarla birlikte kullanım alanı oldukça yaygınlaşmıştır. Kullanım alanları; yem dolgu maddesi, kontraplak, aktif karbon, katalizör, suntra, gübre katkı maddesi, çimento, kompozit malzemesi şeklinde yer almaktadır. Bir diğer önemli özelliği ise baklagiller familyasından olan bitkinin havadaki serbest azotu toprağa bağlamasıdır.

Anavatanı Güney Amerika olan yarfıstığı (*Arachishypogaea L.*) ziraat hayatında çeşitli yönleriyle öne çıkan bir bitkidir. Bunlardan ilki her ne kadar Türkiye'de elde edilen yarfıstığının tamamı çerez olarak tüketiliyorsa da esasında yüksek oranda yağ sanayinin önemli bir hammaddesi oluşudur. Elde edilen yağın kalitesinin yüksekliği ve insan sağlığı açısından önemi yarfıstığına olan talebi yıldan yıla artırmaktadır. Türkiye'de en fazla yetiştirildiği yerlerden Osmaniye, Adana,

Kahramanmaraş ve Aydın illerimizdir. Bu çalışmada kullanılmış olan yer fıstığı Adana yöresinden temin edilmiştir.

2.1.4. Adsorpsiyon Denklemleri

Adsorpsiyon çalışmaları sonunda adsorpsiyon sonuçlarını inceleyebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir.

2.1.4.1. Langmuir denklemi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından Langmuir izoterm denklemi ortaya çıkmıştır [8]. Bu izoterm denklemi fiziksel adsorpsiyon ile birlikte kimyasal adsorpsiyon içinde geçerlidir. Bu izoterm denklemi bazı varsayımlar kabul edilerek geliştirilmiştir [9]. Bu kabuller şu şekildedir;

- Adsorpsiyon tek tabakadan meydana gelir.
- Adsorplayıcı madde olarak kullanılan maddenin tüm yüzeyi eş adsorpsiyon aktivitesine sahiptir.
- Belirli bir kısımda adsorplanacak bir molekülün adsorbent üzerine tutunma aktivitesi komşu kısımlardan boş ya da dolu olmasından bağımsızdır [10].
- Adsorpsiyona uğrayan moleküller arasında herhangi bir etkileşim hareketleri bulunmaz ve aralarında bir rekabet söz konusu değildir.

Langmuir denklemi;

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

q_e = Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_0 = Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_e = Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L).

Bu denklemin lineer ifadesi şu şekildedir;

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

C_e/q_e değerine karşılık C_e değeri grafiğe geçirilerek Q_0 ve b değerleri bulunur. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır [11-12].

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (2.3)$$

C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerlere sahip olması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir. $R_L > 1$ elverişli olmadığı durumdur. $R_L = 1$ lineer olduğu durumu gösterir.

2.1.4.2. Freundlich denklemi

1926 yılında Freundlich adsorpsiyon prosesini ele alan bu denklemi elde etmiştir. Bu denklemde tema olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar göz önüne alınarak ve geliştirmeler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorban miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları homojen olmayıp heterojendir. Birden fazla farklı türdeki adsorpsiyon alanlarına yer verilmiştir. Freundlich çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir [3-13]:

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

Denklemde k_f ve n değerleri her sıcaklık için birer sabittir. Denklem her iki tarafının logaritması alınıp grafik üzerinden ifade edilebilir;

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.5)$$

$\ln C_e$ ye karşılık $\ln q_e$ grafiğe geçirildiğinde eğimden n ve kesim noktasından k_f değeri bulunabilir [13].

2.1.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izotermi adsorpsiyon işlemlerinde önemli bir yere sahip olan adsorbentin gözenek yapısıyla alakalıdır ve E değeri adsorpsiyonun adsorbat molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eder ve fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. Bu değer 8 kJ mol⁻¹ ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi şu şekildedir;

$$q_e = q_m \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (2.6)$$

ε : RTln(1+1/C_e) değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli,

q_e: adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g),

q_m: tek tabaka kapasitesi (mg/g),

K: adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol²/J²),

R: evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır [14].

2.1.4.4. BET İzotermi

1938 yılında Brunauer ve diğer araştırmacı arkadaşları tarafından düz yüzeylerde birden fazla sayıda tabakalarda adsorpsiyon için geliştirilmiştir. BET izoterminde adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim gerçekleşmez ve homojendir. Birden fazla tabakalı fiziksel adsorpsiyon için geliştirilmiş olan BET izoterm denkleminin şu şekildedir;

$$\frac{p/p_0}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.7)$$

Bu denklemde; p/p₀ = Bağıl denge basıncı, n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g), C= Adsorplama gücüne bağlı bir sabiti ifade etmektedir. BET izotermi bağıl denge basıncı p/p₀ yerine C/C₀ alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Çizilen grafik sonucunda bulunan n_m tek tabaka kapasitesi yardımıyla yüzey alanı;

$$A = n_m L a_M \quad (2.8)$$

Burada; L = Avagadro sayısı, a_M = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2) olarak verilmektedir [15-16].

2.1.4.5. Frumkin İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izotermi prosesin uygunluğunun tespitini ve işlemin kendiliğinden olup olmayacağını açıklar. Bununla birlikte adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzey kaplamasını inceler [17-18]. Denklem 2.9 'daki gibi ifade edilir;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad (2.9)$$

θ , adsorbent yüzeyinin adsorbat molekülleri ile kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$), q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g). Frumkin izoterminin doğrusal şekli ise şöyledir;

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad (2.10)$$

2.1.4.6. Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir [19]. Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda 2.11 denklemi ile gösterilmiştir;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (2.11)$$

Bu denklem lineer formda yazılırsa;

$$q_e = A_1 \ln K_T + A_1 \ln C_e \quad (2.12)$$

Burada $A_1 = RT/b$, R evrensel gaz sabiti (J/mol K), T mutlak sıcaklık (K), A_1 adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabit ve K_T denge bağlanma sabitidir (L/mg).

2.1.5. Adsorpsiyon kinetik denklemleri

Adsorpsiyon hızının, adsorbantın gözenekliliği, spesifik yüzey alanı ve adsorbantın parçacık boyutu, vb. yapısal özellikleri gibi bu tür parametrelere bağlı olarak değiştiği bütün adsorpsiyon işlemlerinde göz önüne alındığı ve dikkat edilmesi gereken unsurlar arasındadır. Ayrıca bu işlem sırasında meydana gelen adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon süresi adsorbantın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile pH, sıcaklık, ve karıştırma hızı gibi unsurlardan etkilenmektedir. Buna ek olarak adsorplayıcı yüzeyine tutunmuş olan adsorbantın üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonlar arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimlerden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu etki daha çok katyon değiştirme olduğunda meydana çıkar. Kütle transferinde sıvı filmde difüzyon ve taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen etkenlerdendir [20]. Bundan dolayı adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli bilim adamları tarafından öne sürülen kinetik modeller ortaya çıkmıştır [21].

Bunlardan bazıları;

1. Yalancı birinci dereceden hız,
2. Yalancı ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Bangham,
5. Modifiye Freunlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

2.1.5.1. Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi

Lagargren tarafından 1898'de ortaya konulan bu adsorpsiyon hız eşitliği [22].

$$\frac{dq}{dt} = k_1 [q_e - q] \quad (2.13)$$

denklemini şeklinde verilmektedir.

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.14)$$

olacaktır.

Burada;

q_t = t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı(mg/g)

q_e = Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci mertebeye hız sabiti(dk^{-1})

t 'ye karşılık $\log[q_e - q_t]$ grafiğe geçirildiğinde eğimi $k_1/2,303$ kayması $\log q_e$ olan bir doğru elde edilmektedir [23].

2.1.5.2. Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay tarafından

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.15)$$

şeklinde verilmektedir [24].

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ şartlarında integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.16)$$

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.17)$$

olacaktır.

Bu denklemde;

k_2 =Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mgdk)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti (k_2) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak;

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.18)$$

hesaplanmaktadır.

Burada;

h = İlk adsorpsiyon hızı (mg/gdk)'dir.

2.1.5.3. Elovich Denklemi

Elovich eşitliği kimyasal adsorpsiyon için;

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir.

Önceki eşitliklerdeki gibi $t=0$ $q=0$, $t=t$ $q=q_t$ sınır şartlarında integre edilirse denklem;

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t_0 \quad (2.20)$$

olacaktır.

Burada başlangıç zamanı;

$$t_0 = \frac{1}{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

şeklindedir.

Eğer $t \gg t_0$ olursa 2.2.34 eşitliği;

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (2.22)$$

şekline dönecektir.

Burada;

α = İlk hız (mg/gdk)

β = Yüzey kaplama kesri (g/mg)'dir [25-26].

2.1.5.4. Bangham Denklemi

Abaronive ve Ungarish tarafından bulunan Bangham eşitliği;

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 m}{2,303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (2.23)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada;

C_0 = başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi(mL)

m = Kullanılan adsorbanın ağırlığı(g/L)

α = Sabit(<1)

K_c = Sabit (mL/(g/L))' dir [27].

2.2. İleri Oksidasyon Prosesler

2.2.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP);

İleri oksidasyon yöntemleri oldukça yaygın görülen su kirliliğinde ve toprak kirliliğinde kirleticileri yok etmek için kullanılan prosesler topluluğudur. Bu proseslerin temeldeki işleyişi, bulunduğu ortamda biyolojik olarak kendiliğinden bozunmayan dolayısıyla kirlilik oluşturan kalıcı bileşikleri hidroksil ve bu bileşenin radikalleri yardımıyla kirletici maddenin minimize edilmesini sağlayarak reaksiyon sonucunda toksik maddenin H_2O ve CO_2 gibi ürünlere dönüşmesini sağlamaktır [28].

Bu proses'de yükseltgen olarak hidrojen peroksit, ozon, sodyum, klor ve sodyum hipoklorit kullanılır.

İleri oksidasyon prosesleri arasında birçok yöntem yer almaktadır. Islak hava oksidasyonu, hidrojen peroksit, hipoklorit, ozonlama, fenton prosesi, fotokatalitik oksidasyon olarak bilinen bu yöntemler ile organik ve inorganik maddelerin ayrışması sağlanır. İnorganik maddeler olarak belirtebileceğimiz SO_4^{2-} , S^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , CN^- , oksidasyon prosesleri ile giderilebilmektedir. Organik maddelerde ise aminler, hümik asitler, fenoller, bakteriler, diğer kötü koku oluşturan bileşenler bu yöntemle kirlilik olduğu için uzaklaştırılırlar. Bazı oksidantlar ve bu oksidantların sahip olduğu oksidasyon potansiyelleri çizelge 1'de verilmiştir. İleri oksidasyon proseslerinin verimi;

- ✓ pH
- ✓ başlangıç oksidant konsantrasyonu
- ✓ temas süresi
- ✓ ışınlama şartlarına
- ✓ fizikokimyasal parametrelere

bağlıdır.

Bu prosesin avantajları kirleticileri yüksek hızda oksidasyona uğrattırır. Dezavantajları ise, işletme maliyetinin yüksek olması, oksitleyici olarak kullanılan H₂O₂, ozon gibi reaktiflerin kullanım sırasında oldukça titiz bir güvenlik önlemlerinin sağlanabilmesi ve yüksek enerji ihtiyacıdır [29-30].

Çizelge 2.1. Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri

| Oksidant | Oksidasyon Potansiyeli (eV) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| (OH [*]) | 2,80 |
| O ₃ | 2,07 |
| H ₂ O ₂ | 1,77 |
| Perhidroksi radikali | 1,70 |
| Permanganat iyonu | 1,67 |
| ClO ₂ | 1,50 |
| Cl ₂ | 1,36 |
| O ₂ | 1,23 |

2.2.2. İleri Oksidasyon Proses Çeşitleri

İleri oksidasyon prosesleri 2'ye ayrılır [31].

A.)Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

- Fenton prosesleri
- Ozon/H₂O₂
- Islak hava oksidasyonu

B. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

- Homojen proses
 - Vakum UV fotoliz
 - UV/H₂O₂
 - UV/O₃
 - UV/O₃/H₂O₂
 - Foto-Fenton
 - Elektro Fenton
- Heterojen proses

-TiO₂/UV

Aşağıda ileri oksidasyon proseslerinden bazıları açıklanmıştır.

Fenton prosesleri

Fenton prosesi H.J.H. Fenton tarafından ilk olarak 1894 yılında ortaya çıkmıştır. Düşük derişimdeki Fe⁺² iyonlarına H₂O₂ ilave edilmesi sonucunda renkli bir ürün elde edilmiştir ve H₂O₂ ile metal iyonları bu proseste oksidant olarak adlandırılmıştır, fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon proseslerinde kullanılmıştır [32]. Fe⁺² iyonlarına H₂O₂ arasında aşağıdaki reaksiyon mekanizmaları oluşmuştur [33].



Burada OH radikalini ürün olarak elde etmek için Fe⁺² üzerine H₂O₂ eklenir, böylece yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Oksitleyici maddenin reaksiyona katılması ve UV ışınlanmasıyla sonucunda kullanılan oksitleyicinin gücünde artış görülür. Işığın varlığıyla yapılan bu proses fenton prosesi olarak literatürde yer alır ve sonucunda Fe⁺² fotolizi oluşur [33].

UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) prosesi

Kuvvetli bir kimyasal oksidan olan H₂O₂ UV ışığının varlığında başka bir oksidantı parçaladığında daha yüksek enerjiye sahip serbest radikaller oluşur, ve fotokimyasal özelliği UV ışığının etkisiyle kararsızdır, ve mekanizma sonucunda OH[•] radikallerini meydana gelir. Bu işlem 220 nm'de gerçekleşmektedir. Bu olay 2.27 denklemi ile açıklanır [34].



UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi

Ozon kullanarak OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır [35]. Bu denklemler aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ve ya

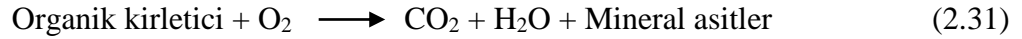


2.3. Fotokatalitik Arıtma

Fotokatalitik arıtmada organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO₂, H₂O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene ihtiyaç duyulur. Bunlar:

- Uygun dalga boyunda foton yayan ışın
- Katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde)
- Güçlü bir oksitleyici (genellikle oksijen)'dir.

Bu işlem sırasında gerçekleşen tepkime aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:



Fotokatalitik arıtmada katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, IrPt , ve Pd) ve bazı metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn) kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yüksek aktivite,
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Zehirlenmeye karşı direnç,
- Mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı direnç,
- Her türlü maddede uygulanabilme,
- Fiziksel ve kimyasal kararlılıktır.

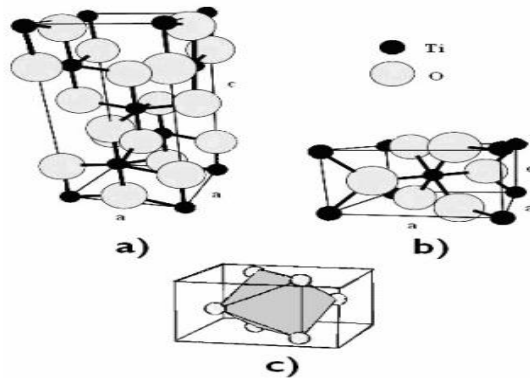
Fotokatalitik arıtma çalışmalarının genellikle katalizör olarak TiO₂ kullanılmaktadır. Çünkü; toksik değildir, geniş band aralığına sahiptir, ucuzdur, atmosferik basınç altında ve oda sıcaklığında çalışılabilir, proses sırasında hızlı

elektron aktarımından dolayı kirliliklerin fotokatalitik gideriminde en çok tercih edilenler arasında başta yer almaktadır.

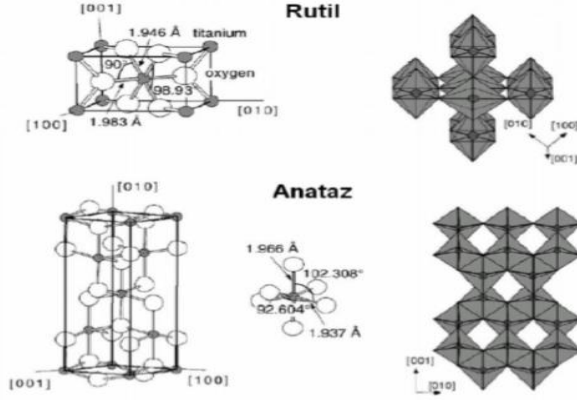
2.3.1. TiO₂ Yarı İletkeni

Titanyum dioksit anataz, brokit ve rutil gibi birden fazla formda kristal yapı bulunduran, geniş bir bant aralığına sahip olan, boyalardan (beyaz pigment olarak kullanılan) kozmetiğe, kozmetikten, kanser tedavisine kadar birçok uygulama alanında kullanılan yarı iletken bir maddedir [36]. Dalga boyu 3,2 eV gibi enerji aralığına sahip olmasından dolayı TiO₂ endüstride büyük önem taşımaktadır [37-38]. Ayrıca kolay ulaşılabilir, ucuz olması ve güneş ışına maruz kaldığında fotokatalitik özelliklere sahip olmasından ötürü farklı uygulamalarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Fotokatalitik özelliğinden dolayı görünür bölgelerde geçirgen yapıya sahip olması özelliği ile TiO₂ birçok uygulamada katkı maddesi olarak kullanılmıştır [39-40]. TiO₂ genelde anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır.

Yarı iletken olan TiO₂ diğer yarı iletkenlere göre üstün özellikleri olmasına karşın, fotokatalitik prosesler sırasında fotokatalitik aktivitesini etkileyen dezavantajı da vardır. TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır [41-42]. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO₂ katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır [43-44].



Şekil 2.1. TiO₂'nin yapıları a. rutile b. anatase c. brookite [44].



Şekil 2.2. TiO₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim hücreleri [44].

Titanyum atomu oksijen atomu ile birleşmesi sonucunda kovalent bağlarla bağlanmış olan TiO₂ yapısını oluşturur. Literatürde diğer bir ismi titanya olarak da bilinir. TiO₂ 'in kaynama noktası 3287 °C, erime noktası 1850 °C, özgül ağırlığı 4.5 'tir. Fotokatalizör TiO₂ kullanım alanları aşağıdaki gibidir. Oluşan kirlilikleri CO₂ ve H₂O 'ya parçalayarak giderilmesini sağlar.

2.4. Fotokatalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler

Aktif bir performansa sahip fotokatalizör elde etmek için hazırlama yöntemlerinin iyi bilinmesi gerekir çünkü bir katalizörün veya fotokatalizörün verimliliğini artırabilmek katalizörü uygun yöntemlerle hazırlayabilmek adına oldukça önemlidir. En sık kullanılan yöntemler arasında emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri yer almaktadır [44].

2.4.1. Emdirme Yöntemi

Emdirme yöntemi en kolay ve en uygulanabilir yöntemler arasında bulunmaktadır. Uygun bir çözücü içerisinde ortam şartlarına göre sıcaklık ayarlandıktan karıştırma işlemi uygulanarak destek üzerine metal tuzlarının emdirilmesi yöntemidir. İyi bir fotokatalizör elde etmek için çözünürlüğü etkilediği için çözücünün yapısına ve çözünen maddenin yapısı ile konsantrasyonuna ayrıca pH dikkat etmek gerekir [44-45].

2.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi emdirme yönteminde olduğu gibi uygun çözücü kullanarak metal tuzlarının çözündürmesi sonucu hidroksil formlarının oluşturulması ve çöktürücü madde ile yer değiştirilmesi ve aynı anda çökmesi işlemidir. Emdirme işleminde fotokatalizörün özelliklerini etkileyen parametrelerin yanı sıra çökmeyi sağlayan karıştırma işlemi pH ve sıcaklık bu yöntemde oldukça etkilidir. Bu tez çalışmasında birlikte çöktürme işlemi uygulanmıştır.

2.4.3. Sol-Jel Yöntemi

Yüksek yüzey alanına sahip fotokatalizör ve destek sentezine yardımcı olan sol-jel yöntemi tek bileşenli oksitlerin ve destek maddelerinin hazırlanmasına yardımcı olur.

Sol-jel yönteminin aşamaları şöyledir.

- Metal tuz çözeltisinin hazırlanması: metal oksit maddelerinin hazırlanması amacıyla tuz çözeltileri hazırlanır
- Kontrollü çöktürme: metal – tuz çözeltisi hazırlandıktan sonra pH ayarı yapılır. Daha sonra koloidal parçacıklar sentezleyebilmek için kontrollü çöktürme işlemine tabi tutulur [45].
- Aglomerasyon ve jelleşme: yaşlanma basacağı olarak adlandırılır.
- Yıkama ve filtreleme basamağı: yıkama işlemi oldukça önemlidir. Filtreleme işlemi sonra gelir.
- Kurutma işlemi: Aglomerasyon sonucu oluşan jeldeki nemi uzaklaştırmak için kullanılır.
- Kalsinasyon: kurutma işleminden sonra gelir ve katalizör yada fotokatalizör içerisinde bulunan suyun kimyasal olarak kaybedilmesidir [46].

2.4.4. Yüzey Aktif Destekli Birlikte Çöktürme Yöntemi

Yüksek yüzey alanlı mezo gözenekli malzemelerin üretiminde geleneksel metotların yetersiz kalmasıyla yeni sentez yöntemlerine arayış artmıştır. Bunun sonucu olarak da son yıllarda fotokatalizör sentezinde yüzey aktif madde destekleri

kullanımı hızla artmaktadır. Yüzey aktif maddeler farklı konsantrasyonlarda küresel, çubuk, disk şeklinde karşımıza çıkabilir [47-48].



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Fotokatalitik aktiviteye yönelik yapılan çalışmalar oldukça çeşitlidir. Bu çalışmalarda TiO₂'in farklı özelliklerinden yararlanılarak gerek sağlık, gerek atık giderimi gibi birçok alanda çalışmalar yapılmıştır.

Paula ve arkadaşları [49] tarafından yapılan çalışmada, TiO₂ kristallerinin kanserojen potansiyelini değerlendirmek için, somatik mutasyon ve rekombinasyon testi (SMART) ile birlikte epitelyal tümörlerin klonlanmasında (WARTS-WTS) testleri kullanılmıştır. Her iki teste elde edilen larvalar değişen farklı TiO₂ konsantrasyonları ile muamele edilmiştir. Saf su ve üretan sırasıyla negatif ve pozitif kontroller olarak kullanılmıştır. TiO₂ konsantrasyonları yüksek rekombinasyon oranları gösteren mutant noktalarında önemli bir artış olduğu görülmüştür. WTS testinde ise kullanılan tüm konsantrasyonlar kanserojen olduğu kanıtlanmıştır. Mutant noktalarının uyarılmasında P450 enzimi kullanılmış olup herhangi bir etkileşim gerçekleşmemiştir. Maria Paula ve arkadaşları bu çalışma sonucunda kullanılan deneysel koşullara göre 11 nm TiO₂NC'lerinin WTS testinin en yüksek konsantrasyonları için toksik olduğu ancak SMART için bu maddeye daha duyarlı olduğunu belirten sonuçlara varmışlardır.

Domoroshchina ve arkadaşları [50] tarafından yapılan çalışmada NT/zeolit-TiO₂ nano kompozitlerini sentezleyerek bu kompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu, fotokatalitik ve bakteristik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda NT/zeolit nanokompozitlerinin yöntem 2 olarak adlandırdıkları TiOS04 × xH₂S0₄ x yH₂O veya TiOS0₄ x 2H₂O sulu çözeltilerinin hidrolizi ile sentezlenmesi sonucunda en yüksek NT değerinin elde edildiğini bulmuşlardır ve nano kompozitlerin varlığında UV ışınması altında reaksiyon hız sabiti (k değerini) belirlemişlerdir. Bu yöntemlerde zeolit ve TiO₂'den oluşan kompozit sentezinde KOH ve aseton kullanılmıştır. Yapılan XRD karakterizasyonu sonucu genel olarak bir amorf yapı gözlemlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında fosfor giderimi, fotokatalitik çalışmalarda ise metil oranj giderim mekanizması incelenmiştir. Giderim sonrasında en yüksek verim en büyük toplam yüzey alanına sahip nano kompozitlerin varlığında saptanmıştır.

Sánchez-Rodríguez ve arkadaşları [51] tarafından yapılan çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılarak BiOCI-TiO₂kompozitlerini sentezlenmiştir. Ve kompozitin

XRD, SEM, HRTEM, TEM, FT-IR, XPS ve mikro dalga iletkenliğini incelemek için TRMC analizleri yapılmıştır. SEM analizi sonucunda mikro tabakaların TiO₂ nano partiküllerine düzensiz şekilde dizildiğini gözlemlemişlerdir. BiOCI-TiO₂ bantlarının örtüşmesi ile bir mekanizma önermişlerdir. TiO₂ 'nin BiOCI 'dan daha elektronegatif bir bant oluşturduğunu, TiO₂ elektronunun, BiOCI 'ın iletken bandına transfer edilebildiğini, BiOCI değerlik bandında bulunan elektron rekombinasyonunu engelleyen TiO₂'in olduğunu bulmuşlardır. Oluşturulan BiOCI-TiO₂ kompozitinin görünür ışık altında aktif olduğuna ve yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır.

Bhanvasea ve arkadaşları [52] tarafından yapılan çalışmada organik kirleticilerin bozunması için etkili bir fotokatalizör olan TiO₂ UV ışığı altında atık su içinde bulunan mevcut kirleticileri parçalamak için katkılı grafen kullanarak, bazlı bir grafen-TiO₂ nano kompozitini sentezlemişlerdir. Ve bu kompozitin yüksek elektron hareketlerine sahip olduğunu ve bu nedenle elektron çiftinin rekombinasyonunu engelleyebileceğini ve görünür güneş ışığında kirleticilerin parçalanması için etkili olabileceğini bulmuşlardır

Neelavannan ile Basha [53] tarafından yapılan çalışmada biyolojik olarak parçalanmış tekstil yıkama suyunda Procion blue H-B boyasının giderimi için izoterm modellerini kullanmış, gümüş katkılı TiO₂ fotokatalizörünü sentezleyip boya giderimini incelemişlerdir. XRD, SEM, EDAX, ve BET analizlerini sonucunda gümüş katkılı TiO₂ 'in fotokatalizör olarak kullanılabilir olduğu sonucuna varmışlardır.

Lam ve arkadaşları [54] tarafından yapılan çalışmada TiO₂/CNT fotokatalizörünü sentezleyerek bu fotokatalizörün ara yüzeyinde etkili bir yük transferinin olduğunu gözlemlemişlerdir ve böylece fotokatalizörün kirlilikleri adsorbe ederek fotokatalitik aktiviteyi artırdığını gözlemlemişler ve fotokatalizör olarak kullanılabilirliğini kanıtlamışlardır

Wang [55] ve ark tarafından yapılan bu çalışmada polietilen (PE) ile TiO₂ nano kompozitleri kristalleşme ve mekanik özellikleri belirlemek amacıyla bir araya getirilerek nano kompozit malzeme elde edilmiştir. Kompozitlere ağırlıkça % 2.0 oranında TiO₂ ilavesi ile mekanik özellikleri tanımlanmış olup saf PE kıyasla önemli

ölçüde artış görülmüştür. Analiz sonucunda oluşturulan nano kompozit malzeme içerisinde TiO_2 'in PE oranla daha fazla dağılım göstermiş olup PE kristalleri üzerinde çekirdekleşmelerin olduğu ve bu çekirdekleşmelerin kompozitin viskozitesini artırdığı gözlemlenmiştir

Zi-Shang ve arkadaşları [56] tarafından yapılan çalışmada Ag, Ce-La elementleri ve TiO_2 kullanılarak sol-jel yöntemi ile fotokatalizörleri sentezlenmiştir. Ag elementinin TiO_2 fotokatalizörü üzerinde birikerek bant aralığını 3.2.eV'dan 2.0 Ev düşmesine neden olduğunu gözlemlemiştir. TiO_2 'in anataz ve rutil karışımından oluşan kristal formun Ce-La elementlerinin etkisiyle anataz formuna dönüşmesini sağlamıştır buda amonyak azotunun fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunun birinci derece kinetik modelini izlediğini ve amonyak azotunun bozulması için bir ümit olacağını açıklamışlardır.

Gong ve arkadaşları [57] tarafından yapılan çalışmada metilen mavisinin (MB) siyah karbon (BC) ve TiO_2 bağlanması ile giderimi incelenmiştir. Reaksiyon koşullarını optimize etmek için katalizör dozu, sorbent, boyanın başlangıç konsantrasyonları, çözeltinin pH 'ı ve MB' nin kimyasal oksidasyon talebi (COD) azalması gibi farklı parametrelerinin etkilerini incelemiştir. Sonuç olarak doğal maddelerin yan ürünü olarak BC, atık su arıtımı için umut verici bir adsorban olduğunu açıklamışlardır.

Zayadi ve Bakar [58] yapmış oldukları çalışmada UV ışığının aktive edilmesi ve yüksek elektron aralığı gerektirdiği için titanyum dioksitin rekombinasyon hızı, üretken bir fotokatalist olarak TiO_2 uygulamasını sınırlandırdığını ve morfolojiyi değiştirerek ve elektron tutucu türlerin TiO_2 içine dahil edilmesi ile fotokatalitik etkinliği geliştirilebileceğini belirtmişlerdir. Bunun için iki farklı çözücüler; peroksotitanik asitte distile su ve zezem suyu kullanılmışlardır. Reaktif mavisi 19 (RB19) boyasını fotokatalitik aktiviteyi belirlemek için hazırlamışlardır. Arap zankı ile stabilize altın nanoparçacıkları morfolojiyi kontrol etmek için TiO_2 çözeltisi içerisine eklemiştir. Oval şeklinde görünen F- TiO_2 morfolojisi Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Transmisyon Elektronu ile istenen sonucu vermiştir. Distile ve zezem suyu ile sentezlenen Au- TiO_2 'nin bant aralığı 2.78 eV olarak ve sırasıyla 2.89 eV; 3.08 eV'den boş TiO_2 içinde kaydırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonrasında florin ve altının güçlenme yeteneğinin yüksek olduğu

ortaya çıkartılmıştır. TiO₂'nin görünür ışık aktivitesi, üzücü olarak kullanılan damıtılmış su ile zemzem suyuna göre daha yüksek fotokatalitik performans göstermiştir.

Cd (II) iyonlarının sulu zltideki fotoredksiyonunun kinetik değerlendirilmesi için Fuluzzaky ve arkadaşları [59] tarafından yapılan bu çalışmada titanya polivinilalkolajinat taneciklerinin (TPVA-AB'ler) kullanılarak sulu zltiden Cd (II) iyonlarının giderimi amaçlanmıştır. Güneş ışığı ışınması altında 3 saatlik bir süre sonrasında % 91.2 verim elde edilmiştir. Çalışmanın incelendiğinde, TPVA-AB'ler tarafından Cd (II) adsorpsiyon iyonlarının kütle transfer kinetiğini hızlı bir şekilde desteklediği görülmektedir.

Bakır katkılı TiO₂ nanokatalizrlerinin, foto biriktirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlendiği Wong ve arkadaşları [60] tarafından yapılan çalışmada nanokatalizörler, X ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve BET yöntemi ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin renk değişikliği içindeki fotokatalitik etkisini belirlemek amacı ile Orange II kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cu katkılı TiO₂ nanokatalistlerinin foto-biriktirme metodu ile düşük bakır konsantrasyonu ile hazırlandığı örneklerde daha iyi fotokatalitik aktivite gözlenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tezde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler.

| Kullanılan maddenin adı | Özellikler | Kimyasal formülü | Firma ismi |
|-------------------------|-------------|--|---------------|
| Titanyum dioksit | %97 anastip | TiO ₂ | Merck |
| İzopropil alkol | % 99,5 | C ₃ H ₈ O | Merck |
| Asetik asit | % 99,5 | CH ₃ COOH | Sigma-Aldrich |
| Metilen mavisi | % 99,5 | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl | Merck |

4.1.2. Kullanılan Tarımsal Atıklar

4.1.2.1. Yer fıstığı kabuğu

Bu çalışmada; kullanılan yer fıstığı kabuğu (FK) Adana yöresinden temin edilmiştir. Kabuklar iyice kurutulduktan sonra öğütülüp tanecik boyutu iyice küçültülmüştür. 0.125 mm elek altında elenen numune ağzı kapaklı şişelerde saklanmıştır.

4.1.2.2. Kestane Kabuğu

Bu çalışmada; kullanılan kestane kabuğu (KK) Bursa yöresinden temin edilmiştir. Kabuklar iyice kurutulduktan sonra öğütücülerden geçirilmiş ve tanecik boyutu iyice küçültülmüştür. 0.125 mm elek altında elenen numune ağzı kapaklı şişelerde saklanmıştır.

4.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Numunelerin hazırlanması için İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan laboratuvar tipi havan kullanılmıştır. Numune miktarlarının ölçümünde Denver Instruments marka analitik hassas terazi kullanılmıştır. pH ölçümlerinde Hanna Instruments H1221 Calibration Check

Microprocessor pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçümleri için Shimadzu marka 2100 S model UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

Numunelerin yapı ve yüzey analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM) gerçekleştirilmiştir. XRD analizi için RigakuGeigerflex marka D/MaxB model cihaz, FT-IR analizi için Mattson firmasına ait 1000 FT-IR Spektrofotometre model cihaz, SEM analizi için LECO CHNS-932 model cihaz kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Fotokatalizörlerin Eldesi

Hem kestane kabuğu hem de fıştırık kabuğu için sentez çalışmalarında sıcaklığın ve sürenin etkisi incelenmiştir.

Etüvde Bekleme Sıcaklığın Etkisi: 0.4 g TiO₂ ve 2 g kestane kabuğu ile 200 ml 1:1 oranında alkol /su karışımı ile manyetik karıştırıcıda 400 rpm 2 saat de karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası örnekler 80, 100, 120, 140 ve 160 °C sıcaklıklardaki etüvde 6 saat kurutulmuştur. Aynı işlemler fıştırık kabuğu içinde tekrarlanmıştır.

Sürenin etkisi: 2 g kestane kabuğu 0.4 g TiO₂ ile 200 ml 1:1oranında alkol-su karışımı eklenip 1 ve 2 saat karıştırılarak 24 saat 80 °C etüvde kurutulmuştur.

Karıştırma Sıcaklığının Etkisi: 2 g kestane kabuğu ve 0.4 g TiO₂ ile 200 ml 1:1oranında alkol-su karışımı eklenip 25, 40 ve 60 °C derecelerde 2 saat çalkalamalı su banyosunda karıştırılıp 24 saat 80 °C derecedeki etüvde tutulmuştur. Aynı işlemler fıştırık kabuğu içinde uygulanmıştır.

Ham örneklerin ve fotokatalizörün XRD, SEM, EDX, FT-IR karakterizasyon cihazları ile analizleri yapılmıştır,

Elde edilen fotokatalizörlere ait kodlamalar izelge 4.2 ve 4.3' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Kestane Kabuğundan Elde Edilen Fotokatalizörlerin Kodları ve pH değerleri

| Kompozit adı | Karıştırma süresi (st) | Karıştırma sıcaklığı (°C) | Etüv sıcaklığı (°C) | Bekleme süresi (st) | pH |
|----------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|------|
| K ₀ | 2 | 40 | 80 | 24 | 4.86 |
| K ₁ | 2 | 25 | 80 | 6 | 5.71 |
| K ₂ | 1 | 25 | 80 | 24 | 5.71 |
| K ₃ | 2 | 25 | 100 | 24 | 5.87 |
| K ₄ | 2 | 25 | 120 | 6 | 5.84 |
| K ₅ | 2 | 25 | 140 | 6 | 5.85 |
| K ₆ | 2 | 25 | 160 | 6 | 5.81 |
| K ₇ | 2 | 60 | 80 | 24 | 5.21 |

Çizelge 4.3. Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Fotokatalizörlerin Kodları ve pH değerleri

| Kompozit adı | Karıştırma süresi (st) | Karıştırma sıcaklığı (°C) | Etüv sıcaklığı (°C) | Bekleme süresi (st) | pH |
|----------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|------|
| F ₀ | 2 | 40 | 80 | 24 | 5.65 |
| F ₁ | 2 | 25 | 80 | 6 | 5.90 |
| F ₂ | 1 | 25 | 80 | 24 | 5.90 |
| F ₃ | 2 | 25 | 100 | 24 | 6.04 |
| F ₄ | 2 | 25 | 120 | 6 | 6.06 |
| F ₅ | 2 | 25 | 140 | 6 | 6.04 |
| F ₆ | 2 | 25 | 160 | 6 | 6.04 |
| F ₇ | 2 | 60 | 80 | 24 | 6.04 |

4.2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.2.1. İzoterm Çalışmaları

Kestane kabuğu ve fıstık kabuklarının ilk olarak ham örnekleri ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için KK ve FK tarımsal atıkları

kullanılarak metilen mavisinin adsorpsiyonunda boya konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorban miktarının etkisi incelenmiştir.

Konsantrasyon çalışmalarında; 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisinden 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0.5 g KK ilave edilerek karıştırma hızı 500 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K sıcaklıklarda 1st karıştırılmıştır.

Adsorpsiyon süresi çalışmalarında, 150 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL metilen mavisi üzerine 0.5 g KK ilave edilerek 30, 60, 90 ve 120 dakika 298 K sıcaklıkta 500 devir/dk karıştırılmıştır.

Adsorpsiyon sıcaklığı çalışmalarında, 150 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL metilen mavisi üzerine 0.5 g KK ilave edilerek 25, 40 ve 60 °C de 500 devir/dk de karıştırılmıştır.

Adsorban miktarının belirlenmesi çalışmalarında, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 g atık 150 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL metilen mavisi ile oda sıcaklığında 1 saat 500 devir/dk de karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzümüştür. UV spektrofotometresinde 662 nm de ölçümler alınmıştır. Aynı işlemler FK içinde tekrarlanmıştır.

Ham örnekler ile yapılan kinetik çalışmalarda 150 mg/L metilen mavisi üzerine 0.5 gram atık ilave edilerek 1, 3, 5, 15 ,20 ,30 ,45 ,60, 75, 90 ve 120. dakika 25, 40 ve 60 °C de karıştırılmıştır. Süzülen örneklerin UV spektrofotometresinde 662 nm de ölçümleri alınmıştır.

4.2.3. Fotokatalitik Çalışmalar

Elde edilen sentez örneklerinin fotokataliz çalışmalarında kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için bu örnekler 0.5 g alınıp 50 mg/L konsantrasyonunda metilen mavisi ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlarda K7 ve F7 örneklerinin daha iyi adsorpsiyon verimi vermesinden dolayı fotokatalitik çalışmalarda iki fotokatalizör ve tek başına TiO₂ (T) kullanılmıştır.

Seçilen fotokatalizörler ile fotokatalitik aktivasyon ile boya giderimi çalışmalarında boya konsantrasyonunun ve fotokatalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

Konsantrasyon çalışmasında; K7, F7 ve T örneklerinden 1 g alınıp üzerine 25, 50 ve 75 mg/L konsantrasyonda 500 mL metilen mavisi ilave edilerek güneş ışığından daha iyi faydalanmak için dış mekanda karıştırılmıştır (Resim1 ve Resim2). Karışımdan 30, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda örnekler alınarak UV spektrofotometresinde ölçüm yapılmıştır. Sabah ve öğleden sonra güneş ışığının geliş açısının farklı olması nedeni ile deneyler hem sabah (09:00-12:00), hem de öğleden sonra (13:00-16:00) saatleri arasında tekrarlanmıştır.

Miktar çalışmasında; 50 mg/L 500 mL metilen mavisi üzerine 1, 3, 5 gram K7, F7, T eklenerek karıştırılmıştır. Karışımdan 30, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda örnekler alınarak UV spektrofotometresinde ölçüm yapılmıştır. Konsantrasyon çalışmasında olduğu gibi miktar çalışmasında da deneyler sabah ve öğleden sonra olmak üzere iki periyotta gerçekleştirilmiştir.



Resim 1. Sabah yapılan deney görseli (09:00-12:00)



Resim 2. Öğleden sonra yapılan deney görseli (13:00-16:00)

Adsorpsiyon ve fotokatalitik işlemler sonrasında elde edilen sonuçlardan ne kadar boyanın giderildiği aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır. % Ads değeri aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (4.1)$$

C_o =Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l)

C_t = t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/l)

% Ads= Yüzde adsorplanan boya miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (4.2)$$

q_e = Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_o = Başlangıç sıvı konsantrasyonu (mg/l)

C_e = Denge deki sıvı konsantrasyonu(mg/l)

V = Çözelti hacmi(ml)

W = Adsorban miktarı(g)

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

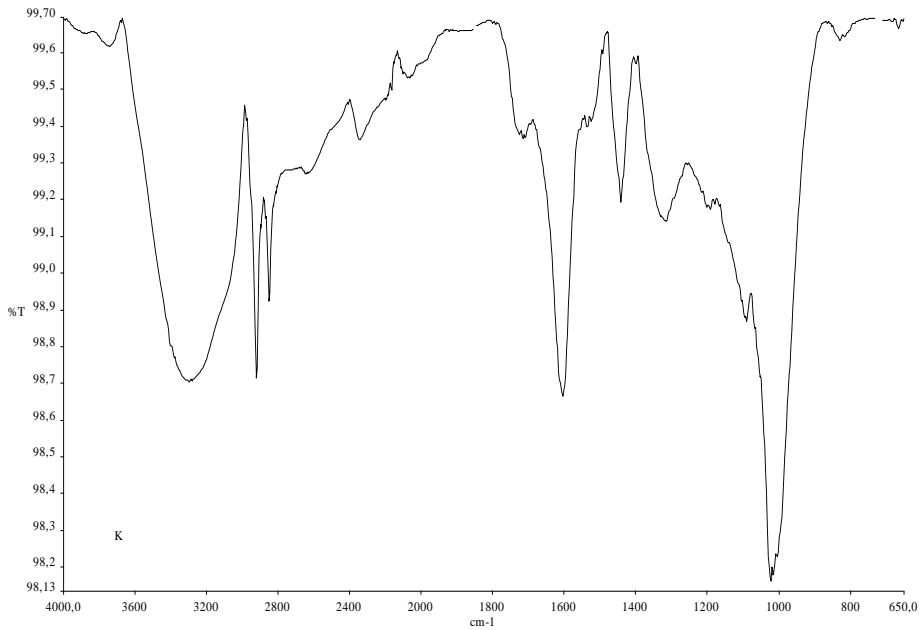
Bu çalışmada elde edilen fotokatalizörlerin ve ham örneklerin karakterizasyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında ise ham örneklerin denge ve kinetik verileri belirlenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik etki ile giderimi için çalışmalar yapılmıştır.

5.1. Ham Örneklerin ve Elde Edilen Fotokatalizörlerin Yüzey Karakterizasyonları

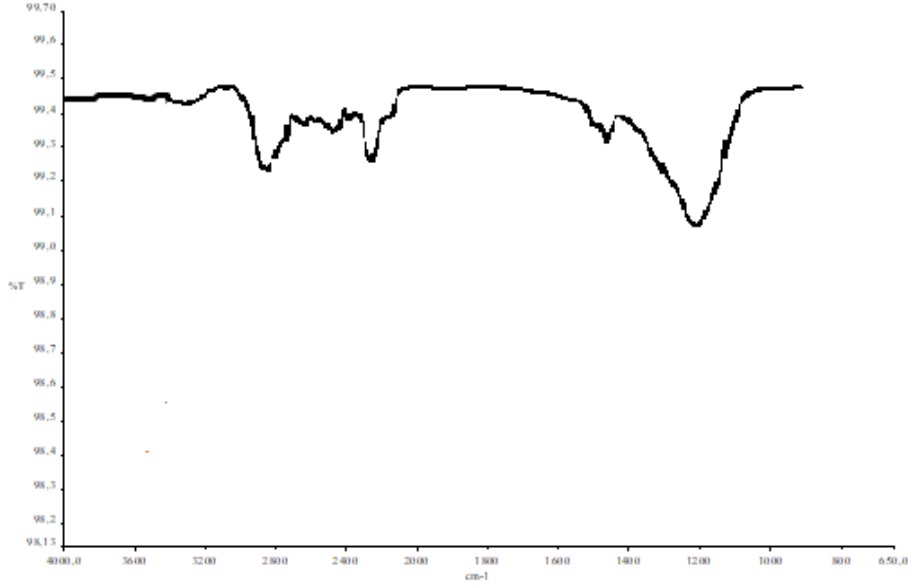
Deney çalışmaları kapsamında kullanılan kestane kabuğu, fıstık kabuğu tarımsal atıklarının ve fotokatalizörlerin FT-IR, XRD, SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır.

5.1.1. Ham örneklerin FT-IR analizleri

Bir molekülün yapısı, moleküldeki bağlar ve fonksiyonel gruplar açısından materyallerin FT-IR analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Karmaşık yapılu moleküllerde ve farklı maddelerden meydana gelmiş karışımlarda spektrumların incelenmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Bu güçlüklerin giderilmesi açısından özellikle organik yapıdaki fonksiyonelliğin kalitatif açıdan incelenmesinde FT-IR grafikleri kullanılmaktadır. Kestane kabuğu ve fıstık kabuğu tarımsal atıklarına ait FT-IR spektrumları sırası ile Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.1. Kestane kabuğu tarımsal atığının FT-IR spektrumu



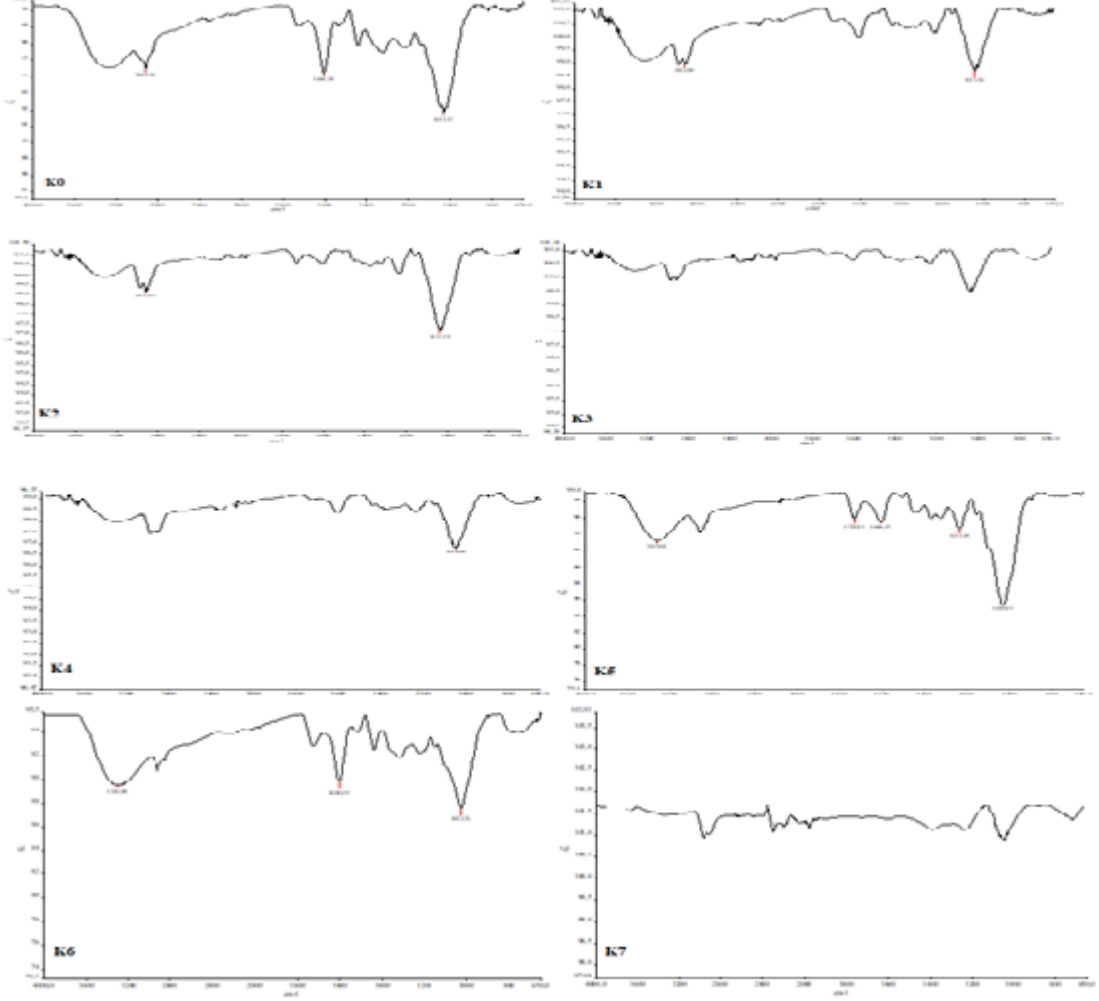
Şekil 5.2. Fıstık kabuğu tarımsal atığının FT-IR spektrumu

Fıstık kabuğuna atığına ait spektrum incelendiğinde 1000-1200 cm^{-1} aralığındaki bantlar yapı içerisindeki C-O-C ve C-O gruplarına aittir. 3200-3500 cm^{-1} aralığında aromatik C-H grubu dikkat çekmektedir. 1600-1700 cm^{-1} de görünen pikler karboksilik gruplara ait olduğu görülmüştür. Kestane kabuğu fıstık kabuğuna nazaran daha çok fonksiyonellik içermektedir. 3200-3600 cm^{-1} aralığında gözlenen aromatik band çok güçlü titreşim vermektedir. Yapı içerisindeki -OH 1100-1200 cm^{-1} ve 2500-2600 cm^{-1} pikleri ile kendini göstermektedir. Karboksilik asit grubu 1600-1700 cm^{-1} ve 1150-1200 cm^{-1} bandında ortaya çıkmaktadır [58-59].

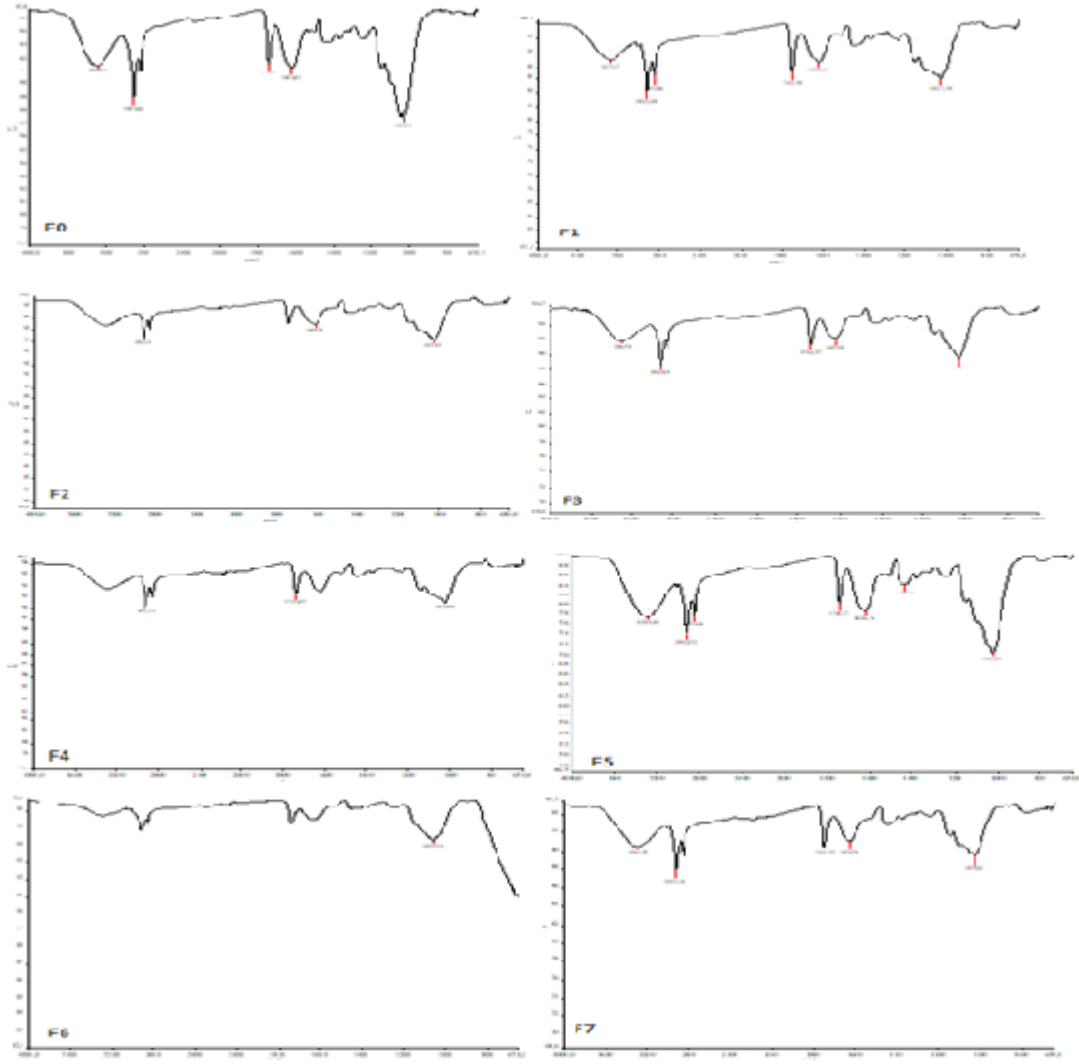
5.1.2. Elde Edilen Fotokatalizörlerin FT-IR Analizleri

Kestane kabuğu ve yer fıstığı kabuğu kullanılarak sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri Şekil 5.3'da fıstık kabuğu kullanılarak sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri Şekil 5.4 'de verilmiştir. Kestane kabuklarından elde edilen fotokatalizörlerin FTIR spektrumlarına bakıldığında en büyük farklılık ham örnekler kıyasla 3200-3600 cm^{-1} band aralığında gözlenen şiddet azalmasıdır. Bu durum yapının aromatiklikten uzaklaştığının ve yapı içerisindeki bağların ayrıldığığının bir göstergesidir. Eklenen alkol ile birlikte aromatik halka bozulmuştur. Aynı zamanda sentez çalışmalarında farklı sıcaklıklarda yapılan işlemlerde bu sonucu ortaya çıkarmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık etkisinin olduğu K3-K6 örneklerinde bu durum daha net görülmektedir. Hemen hemen her

örnekte C-OH yapısına $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ civarında tepe noktaları gözlenmiştir. Fıstık kabuklarından elde edilen fotokatalizörlerin FTIR grafikleri incelendiğinde sıcaklık değişimine bağlı olarak yapı içerisindeki aromatik halka açılımı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki sentez çalışmalarında bu durum daha net kendini göstermektedir.



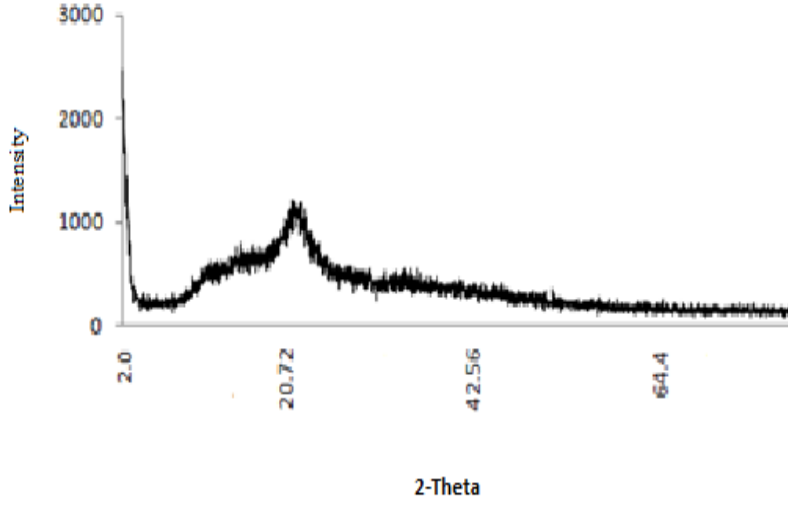
Şekil 5.3. Kestane kabuğundan sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri



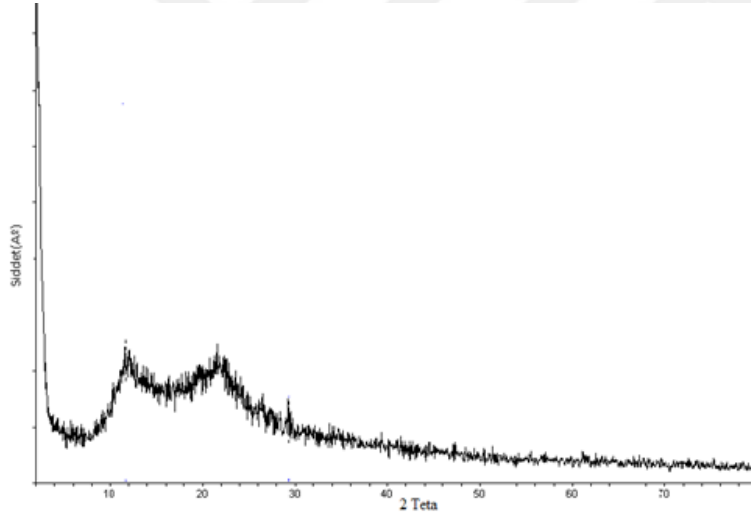
Şekil 5.4. Fıstık kabuğundan sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin FT-IR analizleri

5.1.3. Ham örneklerin XRD Analiz Sonuçları

X-ışınları difraktometresi (XRD) tekniği atıkların genel olarak yapısal düzenlenmesinde amorf ve/veya kristal yapısının olup olmadığı konusunda fikir vermektedir. Kestane kabuğu ve fıstık kabuğu XRD sonuçları Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Kestane kabuğu tarımsal atığının XRD spektrumları



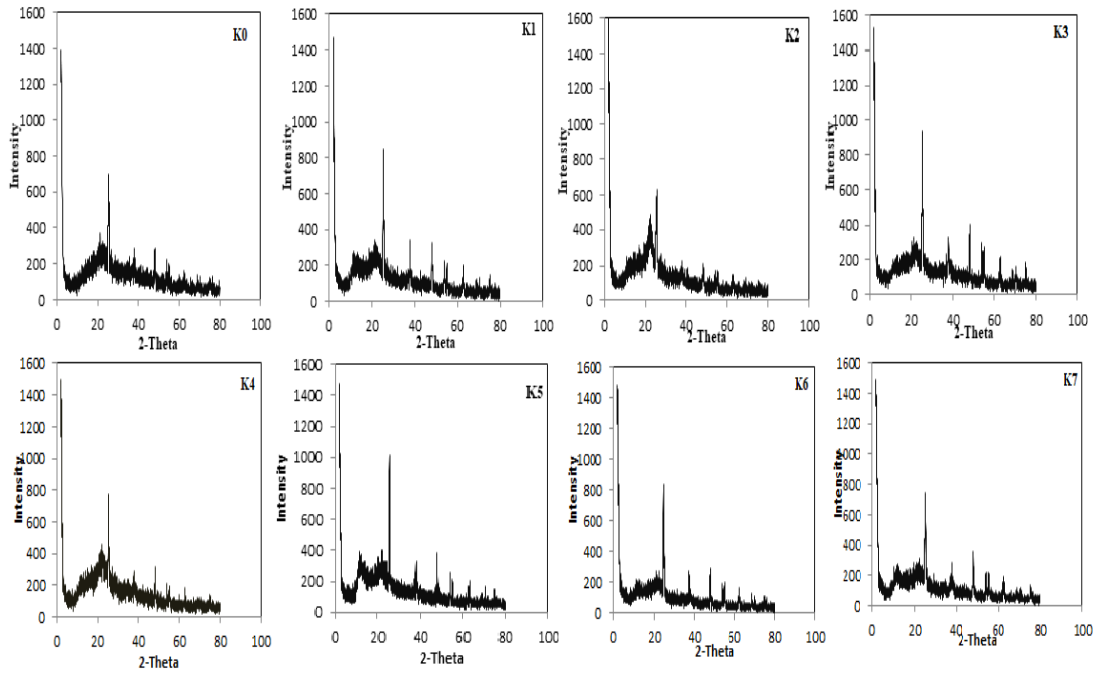
Şekil 5.6. Fıstık kabuğu tarımsal atığının XRD spektrumları

Şekiller incelendiğinde her iki tarım atığının 10-30 2θ arasında amorf bir yapı sergilediği görülmektedir. Adsorban maddelerin amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen bir durum olduğundan bu iki atık boya adsorpsiyonunda kullanılabilir. Yapı içerisinde kristal piklerine rastlanmamaktadır.

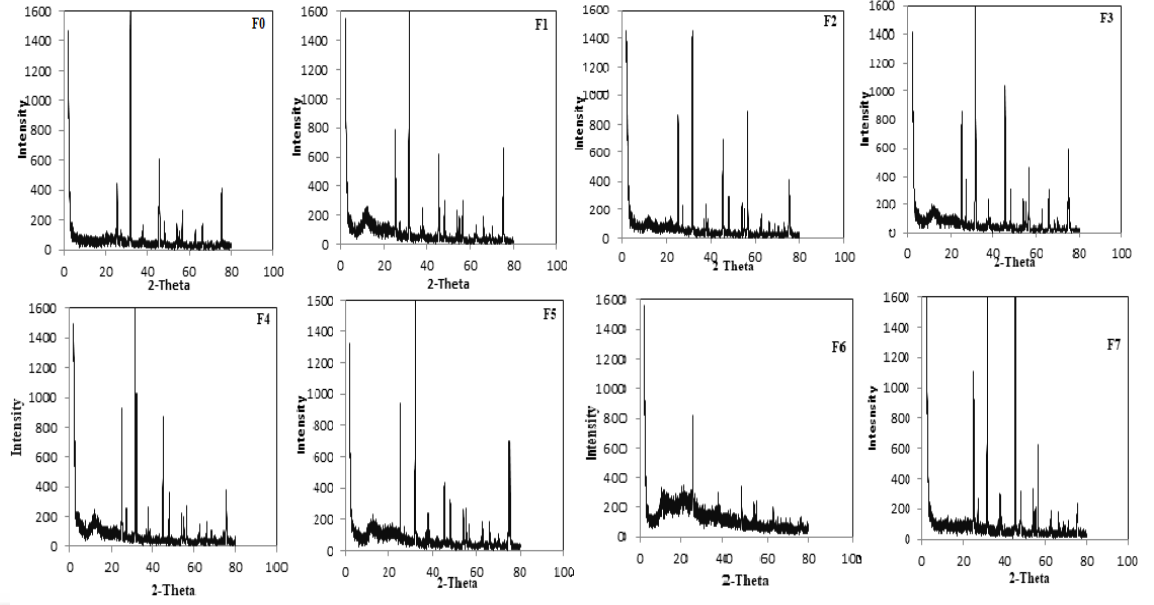
5.1.4. Elde Edilen Fotokatalizörlerin XRD Analizi

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen kestane kabuğu ve fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.7' de ve Şekil 5.8 'de gösterilmiştir. Kestane kabuğundan sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin şekilleri incelendiğinde ham örnekten farklı olarak TiO_2 kristalleri göze çarpmaktadır. Kristal yapının pik şiddetleri incelendiğinde değişen sıcaklık ve etüvde bekleme süresi ile farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Sentezlenen fıstık kabuğu fotokatalizörlerinin XRD sonuçları incelendiğinde ise fıstık kabuğunda da titanyum dioksit'e ait kristal yapılar gözlenmektedir. Titanyum dioksit fıstık kabuğu içerisinde daha fazla kristallik oluşturmaktadır ki; bu durum fıstık kabuğunun kestane kabuğuna nazaran daha az fonksiyonel grup içermesi bundan dolayı TiO_2 partiküllerinin daha rahat yapı içerisine girmesinden kaynaklanmaktadır [50].



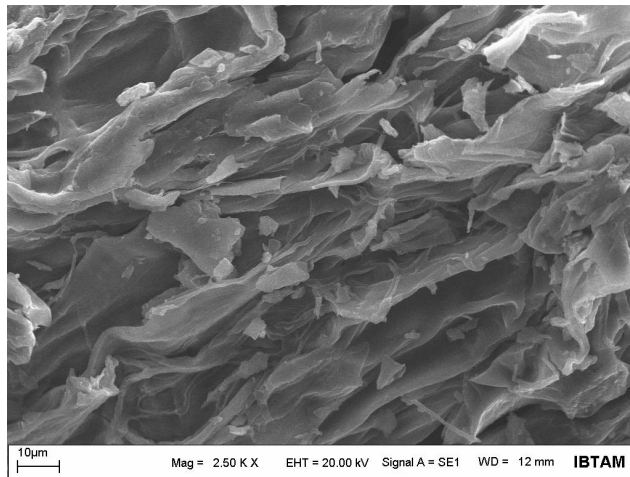
Şekil 5.7. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerinin XRD spektrumu



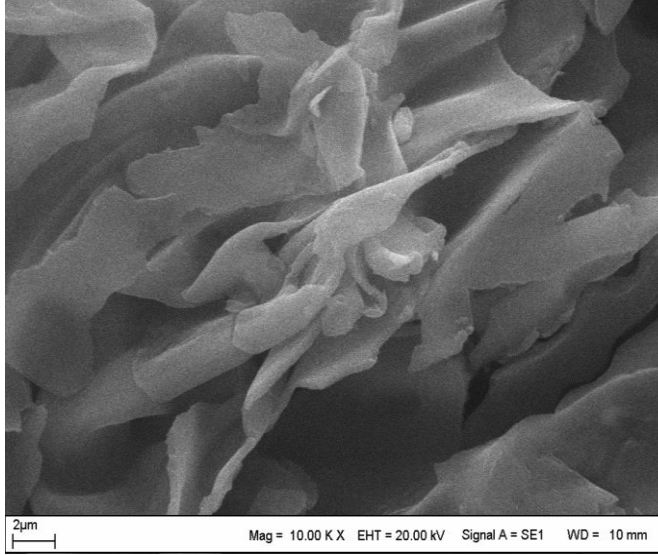
Şekil 5.8. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerinin XRD spektrumu

5.1.5. Ham Örneklerin SEM Analiz Sonuçları

Kestane kabuğu ve fıstık kabuğu için SEM Analizi sonuçları Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, kestane kabuğunda daha lifli bir yapı görülmektedir. Gözenek boyutu olarak bakıldığında kestane kabukları daha çok mikro gözenek oluştururken, fıstık kabuğunda bu durum mezo gözenekle ortaya çıkmaktadır. Katmanlı yapı her ikisinde de görülmesine rağmen kestane kabuğunda daha yoğundur.



Şekil 5.9. Kestane kabuğu tarımsal atığının SEM görüntüsü

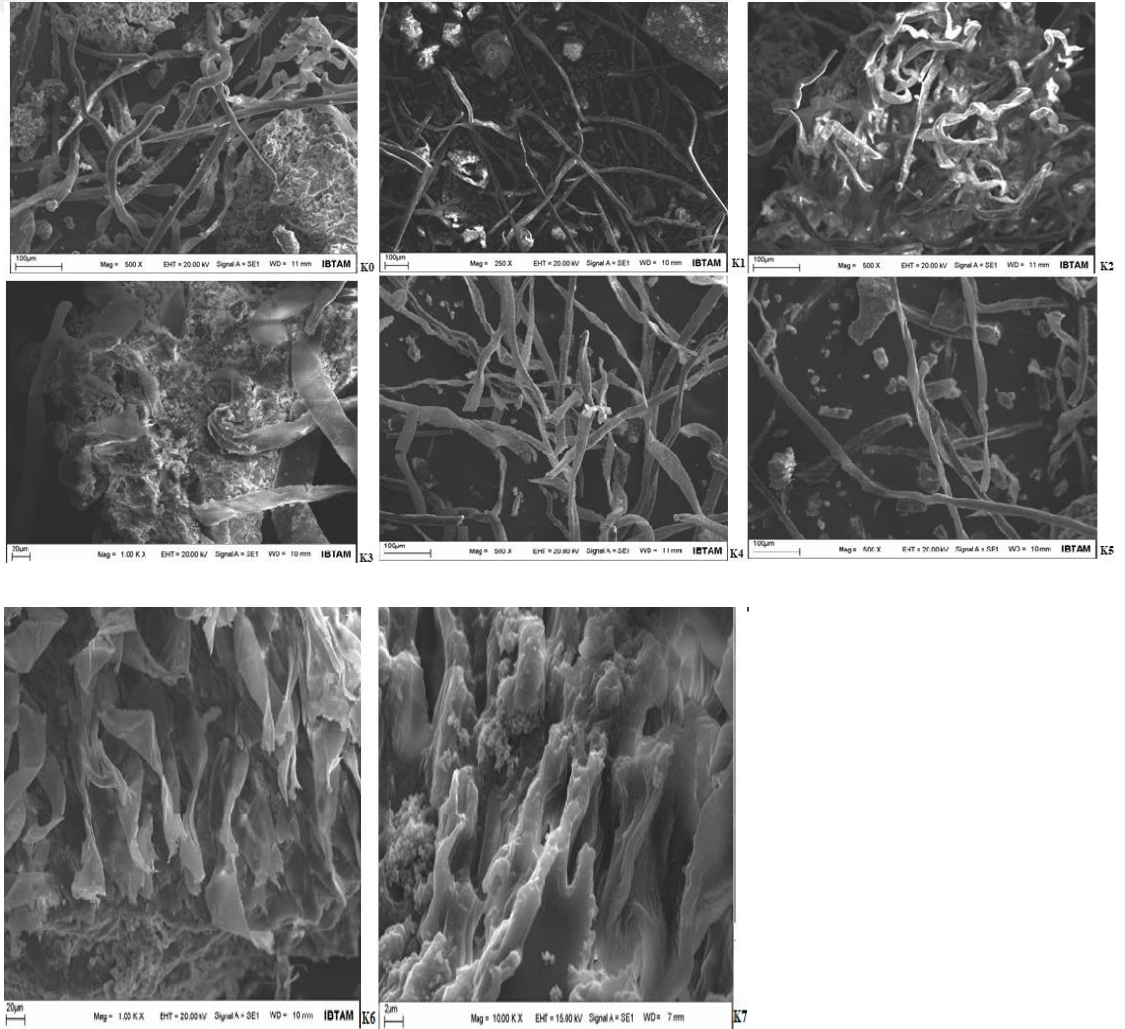


Şekil 5.10. Fıstık kabuğu tarımsal atığının SEM görüntüsü

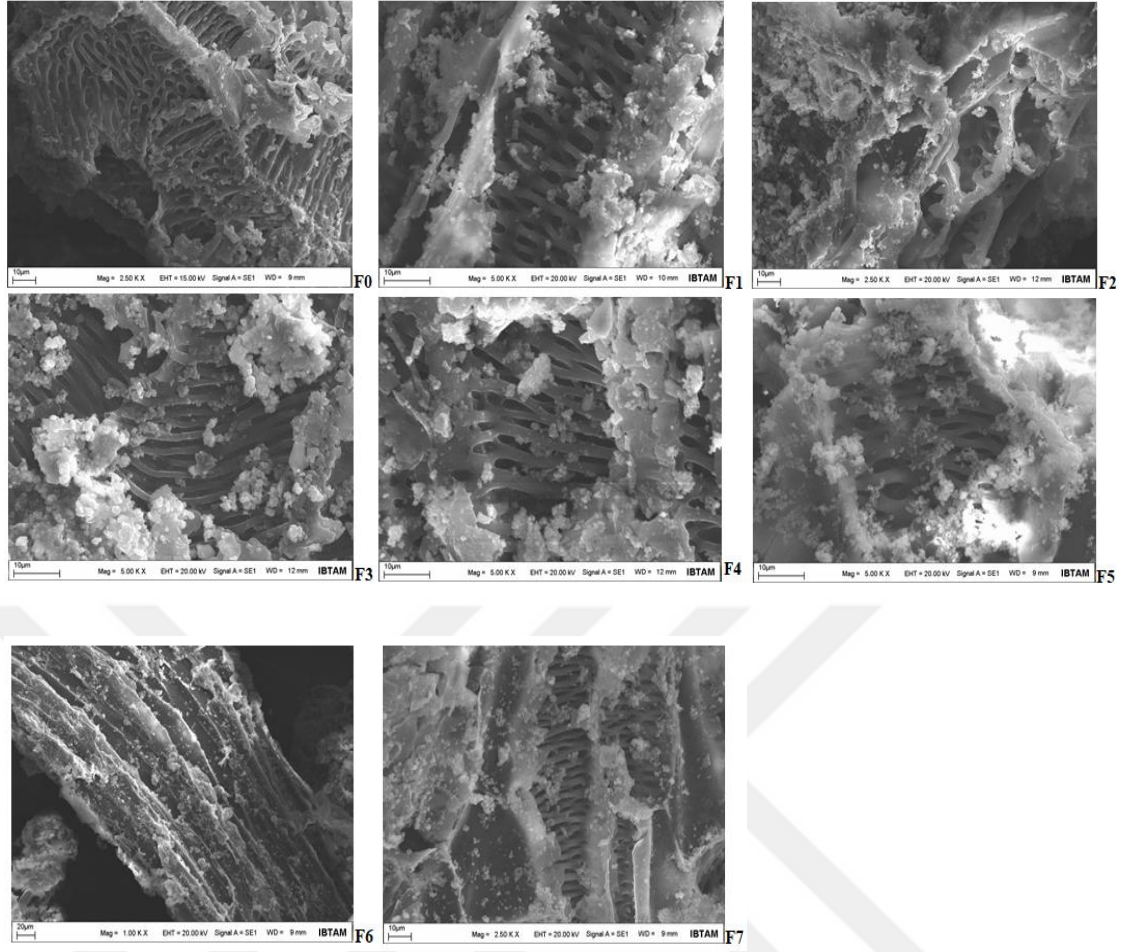
5.1.6. Elde Edilen Fotokatalizörlerin SEM ve EDAX

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için kullanılır. SEM analizi, titanyum dioksitin, kestane kabuğu üzerinde homojen bir katman olarak kalmadan nanotüpler halinde, Şekil 5.11 ve 5.12 'de gösterilmiştir. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde ham kestane kabuğuna ait olan katmanlı yapının daha çok borsal hala dönüşüp nanotüp görünümü aldığı belirlenmiştir. TiO_2 partikülleri düzensiz bir şekilde yapı içerisinde dağılmaktadır. $60^\circ C$ ön kurutma yapılan K7 örneğinde daha katmansal yapılar dikkat çekmektedir. Aynı katmanlar $160^\circ C$ de etüvde bekletilen K6 örneği içinde görülmektedir. Fıstık kabuğuna ait SEM görüntüleri incelendiğinde iskelet görünümündeki yapının yer yer korunduğu TiO_2 partiküllerinin daha görünür bir şekilde yapı içerisinde yer aldığı ortaya çıkmaktadır. Kestane kabuğundan sentezlenen fotokatalizörlerde olduğu gibi fıstık kabuğundan sentezlenen fotokatalizörlerde de $60^\circ C$ ön işlem yapılan F7 örneğinin daha farklı bir SEM görüntüsü elde edilmiştir. Fıstık kabuğunun iskelet yapısı ortadan kalkmıştır. F6 örneğinde ise TiO_2 partikülleri fıstık kabuğu yüzeyini tamamıyla kaplamış ve yapısının daha borsal hal almasına neden olmuştur [58]. EDAX, özellikle kirlilik analizi ve endüstriyel adli bilim araştırmalarında çok güçlü hale gelmiştir. Teknik nitel, yarı nicel, nicel olabilir ve ayrıca haritalama yoluyla elementlerin mekansal dağılımını sağlar. EDAX tekniği tahribatsızdır ve ilgilenilen örneklerden çok az

numune alınarak incelenebilir. Kestane kabuğu ve fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin EDAX sonuçları, EK-1 ve Ek-2’de verilmiştir. Ek-1 ve Ek-2 incelendiğinde elde edilen fotokatalizörlere ait EDAX analiz sonuçları görülmektedir. Yapı içerisinde C, S, N, O ve Ti elementlerinin varlığı ortaya çıkmaktadır. Ana element C olarak kendini göstermekte ve artan sıcaklıkla birlikte C miktarında yapı içerisinde artmaktadır. TiO_2 partikülleri yapı içerisinde bağımsız olarak veya kabuk yüzeyine tutunmuş olarak yer almaktadır. Bağımsız gözlenen TiO_2 moleküllerinin EDAX sonuçlarında TiO_2 miktarı daha fazla elde edilmiştir. Kükürt ve azot miktarları eş oranda bulunmuştur. Fıstık kabuğundan kestane kabuğuna nazaran daha az bir C miktarı belirlenirken Cl, Na, Mg, Ca, Al, Si yapılarında rastlanmaktadır.



Şekil 5.11. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin SEM görüntüleri



Şekil 5.12. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin SEM görüntüleri

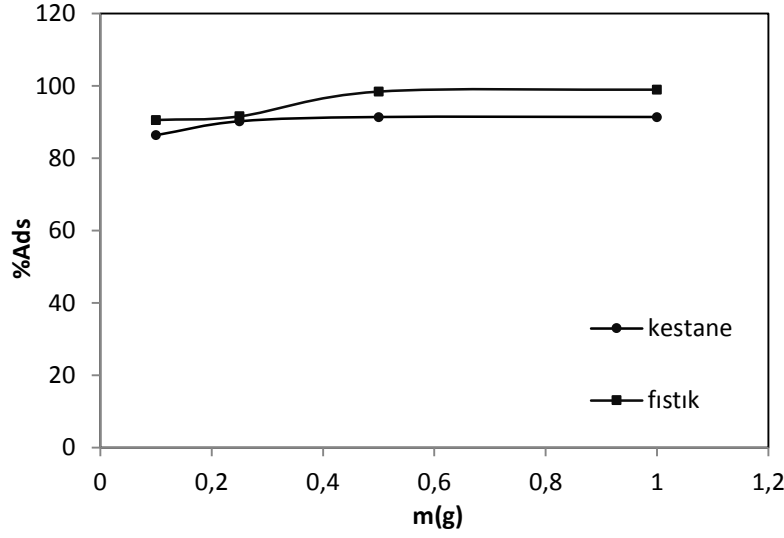
5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında fıstık ve kestane kabuklarının ham örnekleri ile adsorban miktarı, karıştırma süresi, konsantrasyon ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

5.2.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Bu çalışmada 150 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri farklı miktarlarındaki kestane kabuğu ve fıstık kabuğu ile 25 °C de 1 saat karıştırılarak adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil 5.13’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde miktar arttıkça adsorpsiyon miktarında da artma meydana gelmektedir. Fıstık kabuğunda bu artış daha fazla olmaktadır. 0,5 gramdan sonra her iki örnekte de

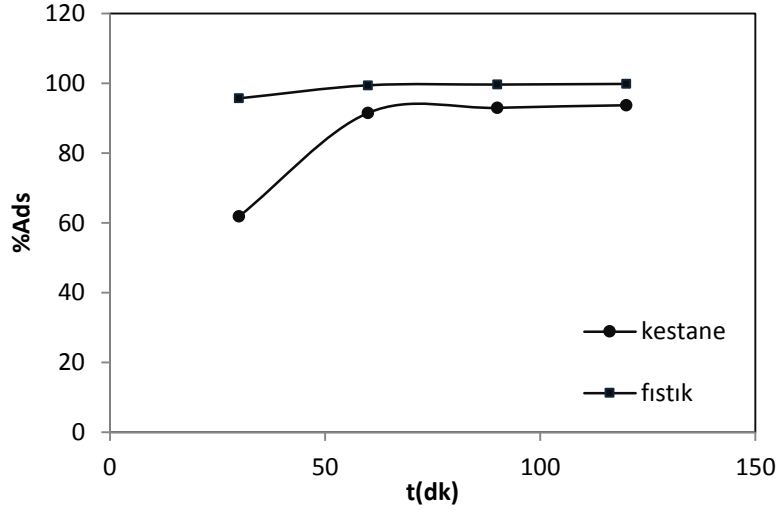
fazla değişim olmadığından adsorpsiyon çalışmalarında 0.5 gramın yeterli olacağı kabul edilmiştir.



Şekil 5.13. Karıştırma süresinin etkisi ($C_0=150$ mg/L $t=1$ st $T=25^\circ\text{C}$ $V=500$ devir/dk)

5.2.2. Karıştırma Sürelerinin Etkisi

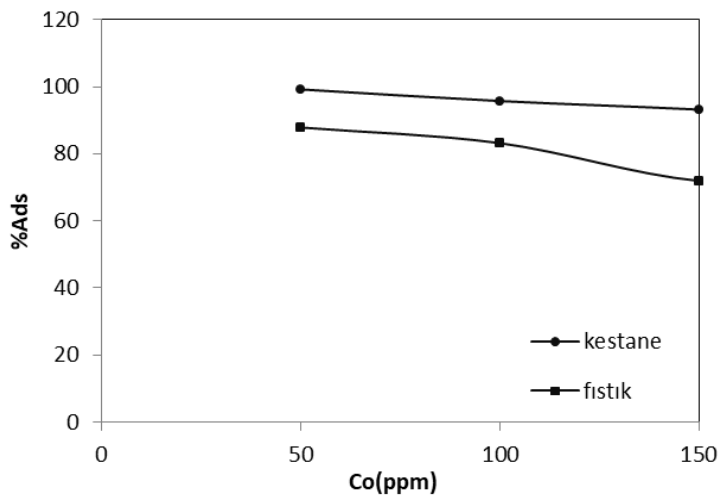
0.5 g kestane kabuğu ile fıstık kabuğunun, 150 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri 25°C de 30, 60, 90 ve 120 dakika gibi farklı karıştırma zamanları için adsorpsiyon yüzdesindeki değişim Şekil 5.14' de verilmiştir. Şekil 5.14 incelendiğinde süre artışı ile adsorpsiyon veriminde artış görülmektedir. Gözeneklere boya partiküllerinin girmesine bağlı olarak zamanla etkileşim artmakta gözeneklerin tamamının ile dolmasına bağlı kalarak belirli bir süreden sonra dengeye ulaşılmaktadır. Bu süre her iki kabukta da 60 dakika olarak saptanmıştır.



Şekil 5.14. Adsorpsiyon miktarının etkisi ($C_0=150$ mg/L $m=0.5$ g $T=25^\circ\text{C}$ $V=500$ devir/dk)

5.2.3. Konsantrasyon Çalışması

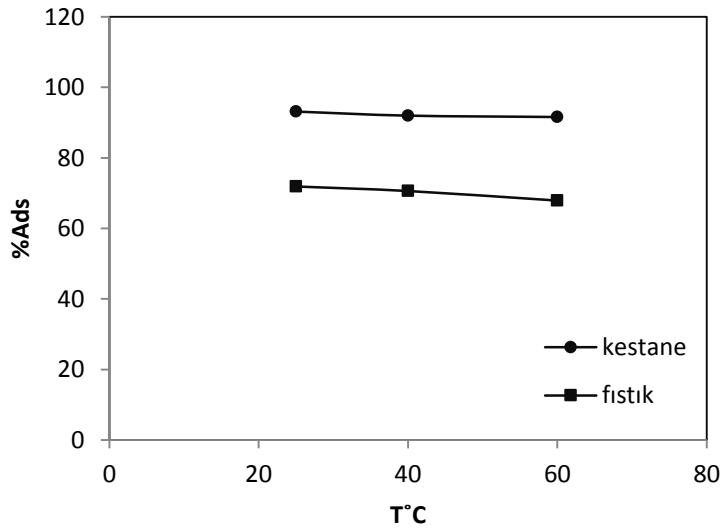
Konsantrasyon çalışmalarında; 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisinden 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0.5 g KK ve FK ilave edilerek karıştırma hızı 500 devir/dk olan karıştırıcıda 25°C sıcaklıkta 1st karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında elde edilen verilerden çizilen grafik Şekil 5.15' de verilmektedir. Ortamdaki boya konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon verimindeki değişim grafikte görülmektedir. Gözeneklerin tam dolması ile ortamda kalan boya molekülleri çözelti içerisinde artma göstermiştir. Artan boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon verimi düşmektedir.



Şekil 5.15. Konsantrasyon etkisi ($m=0.5$ g $t=1$ st $T=25^\circ\text{C}$ $V=500$ devir/dk)

5.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon sıcaklığı çalışmaları, 150 mg/L konsantrasyonundaki 50 mL metilen mavisi üzerine 0.5 g KK ve FK ilave edilerek 25, 40 ve 60 °C de 500 devir/dk de karıştırılması sonucu elde edilen değerler ile çizilen grafikler Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Sıcaklığın artması ile moleküllerin kinetik hızları da artmakta ve boya molekülleri ile kabuk arasında bir hareketlilik başlamaktadır. Hareketli boya moleküllerinin hareket halindeki kabuk yüzeylerine tutunması artan sıcaklıkla beraber güçleşmektedir. Aynı zamanda boya molekül büyüklüğünün kabuk molekül büyüklüğüne nazaran daha küçük olabilmesi durumu da boya moleküllerinin gözenekler içine girip çıkarak orada tam tutunamamasına sebep olabilmektedir.



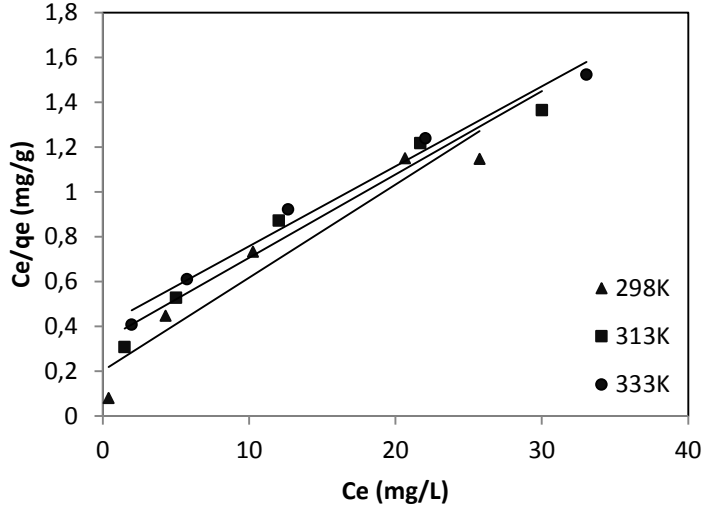
Şekil 5.16. Sıcaklığın etkisi ($C_0=150$ mg/L $m=0.5$ g $V=500$ devir/dk)

5.3. Adsorpsiyon İzotermi

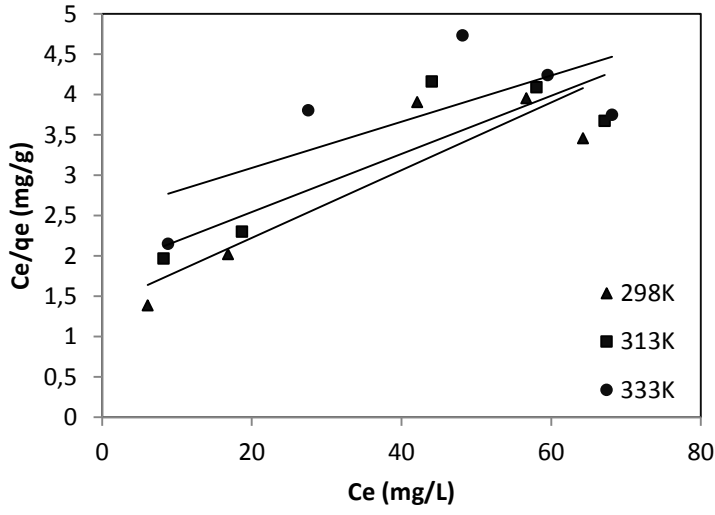
Metilen mavisinin fıstık kabuğu ve kestane kabuğu ile adsorpsiyonunda denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi uyumları incelenmiştir.

5.3.1. Langmuir İzotermi

Kestane ve fıstık kabuğuna ait Langmuir izotermi Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde sıcaklıkla değişimler göze çarpmaktadır. Langmuir izoterm sabitleri Çizelge 5.1' de verilmektedir.



Şekil 5.17. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Langmiur grafiği



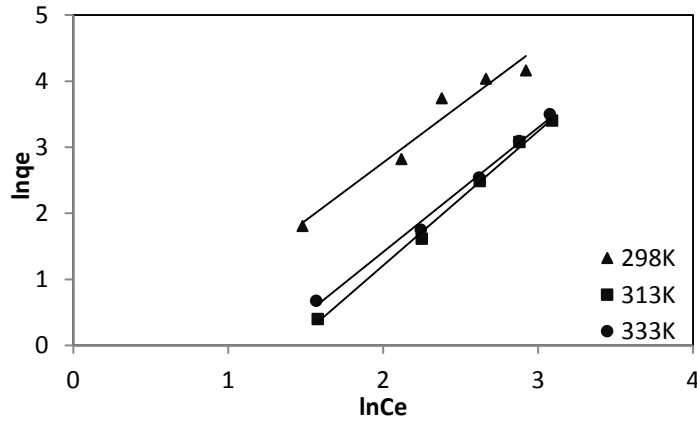
Şekil 5.18. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Langmiur grafiği

Çizelge 5.1. Kestane ve fıstık kabuğunun Langmiur sabitleri

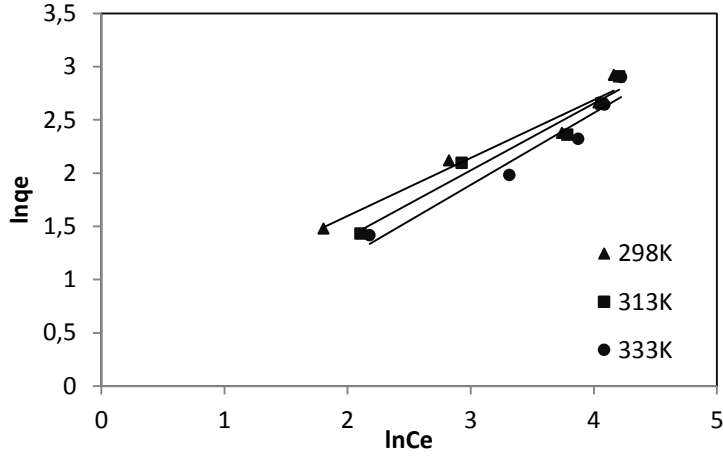
| KESTANE | 298 (K) | 313 (K) | 333(K) |
|--------------------|---------|---------|--------|
| $Q_0(\text{mg/g})$ | 24,096 | 26,882 | 28,089 |
| $b(\text{L/mg})$ | 0,2047 | 0,112 | 0,088 |
| R^2 | 0,9324 | 0,9646 | 0,9823 |
| FISTIK | | | |
| $Q_0(\text{mg/g})$ | 23,866 | 26,882 | 28,089 |
| $b(\text{L/mg})$ | 0,0302 | 0,112 | 0,088 |
| R^2 | 0,8071 | 0,9646 | 0,9823 |

5.3.2. Freundlich İzotermi

Kestane ve fıstık kabuğu ile metilen mavisinin adsorpsiyonunda elde edilen denge verileri kullanılarak çizilen Freundlich izotermi Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde sıcaklıkla değişimler göze çarpmaktadır. Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.19. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklarda Freundlich grafiği



Şekil 5.20. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklarda Freundlich grafiği

Çizelge 5.2. Kestane ve fıstık kabuğunun Freundliuch sabitleri

| KESTANE | 298 (K) | 313 (K) | 333(K) |
|----------------------|---------|---------|--------|
| n(g/L) | 0,572 | 0,492 | 0,531 |
| K _f (L/g) | 0,481 | 0,0573 | 0,094 |
| R ² | 0,9538 | 0,9965 | 0,995 |
| FISTIK | | | |
| n(g/L) | 1,8338 | 1,591 | 1,478 |
| K _f (L/g) | 1,6374 | 1,152 | 0,869 |
| R ² | 0,9538 | 0,9567 | 0,9397 |

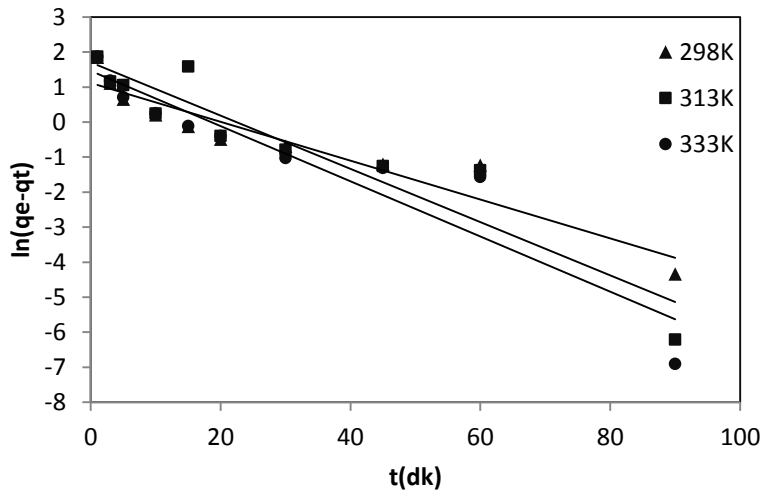
5.4. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Kestane kabuğu ve fıstık kabuğu atıkları için hız basamağının belirlenmesi için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich kinetik denklemler kullanılmıştır.

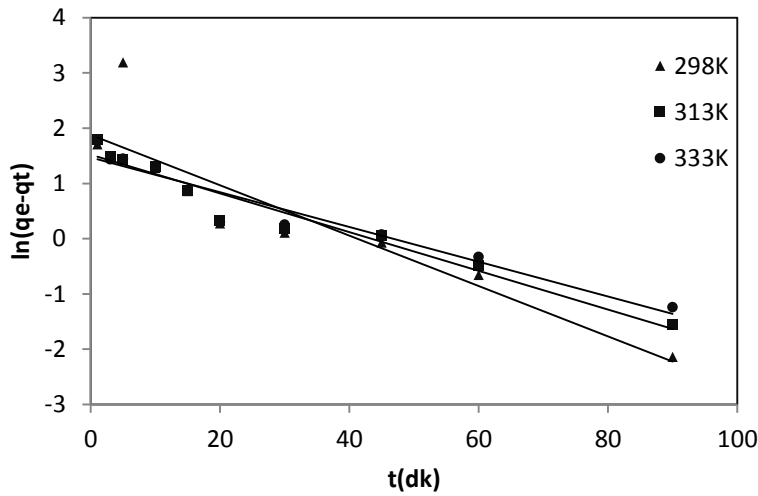
5.4.1. Yalancı Birinci Mertebe Denklem

Kestane ve fıstık kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilen kullanılarak çizilen yalancı birinci mertebe grafikleri Şekil 5.21 ve

Şekil 5.22’de verilmektedir. Bu şekillerden elde edilen kayma ve eğim değerleri kullanılarak k_1 ve q_e sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sabitler Çizelge 5.3’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde yalancı birinci mertebe hız sabitinin sıcaklıkla kestane kabuğu ile yapılan çalışmalarda artış gözlenirken, fıstık kabuğunun kullanıldığı çalışmalarda azalmıştır. q_e değerleri ise değişim göstermekle birlikte en fazla 6,547 mg/g değeri ile fıstık kabuğunun 298 K ‘deki adsorpsiyonundan elde edilmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) yapılan çalışmaların deneysel sonuçların yorumlanmasında önemli bir parametredir. R^2 değerine bakıldığında genel olarak 0,90 civarındadır.



Şekil 5.21. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci mertebe grafiği



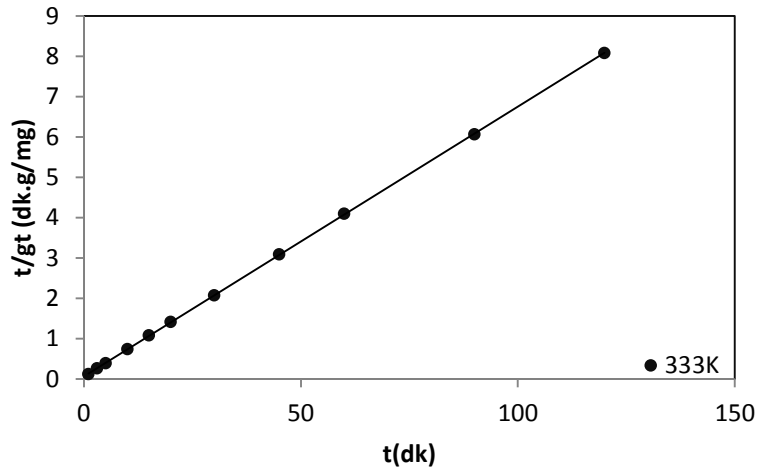
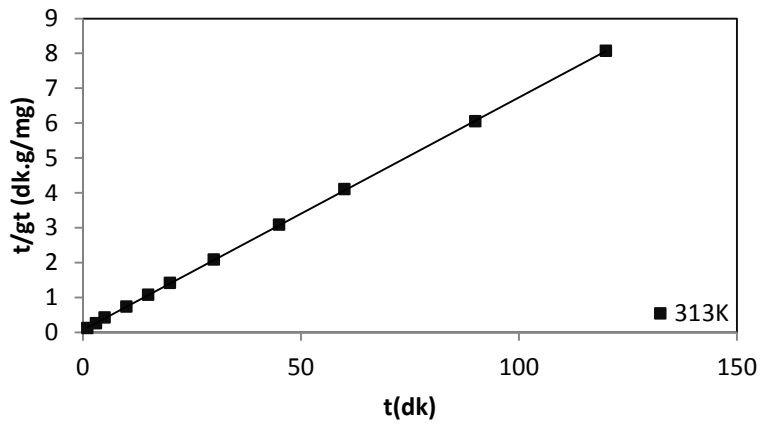
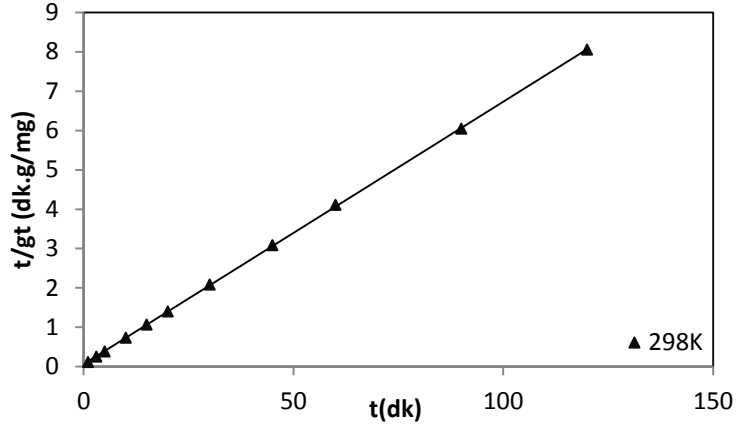
Şekil 5.22. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı birinci mertebe grafiği

Çizelge 5.3. Kestane ve fıstık kabuğunun yalancı birinci merteye sabitleri

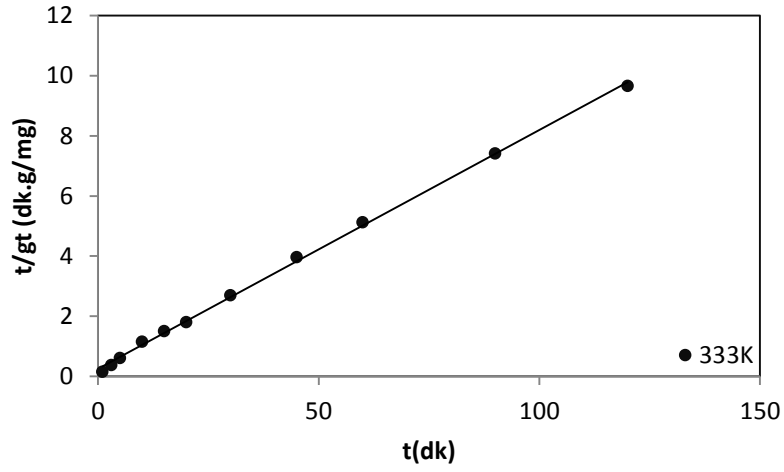
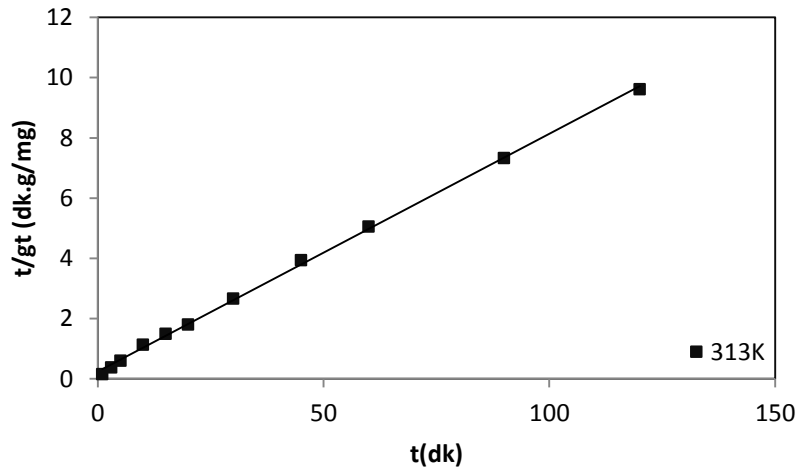
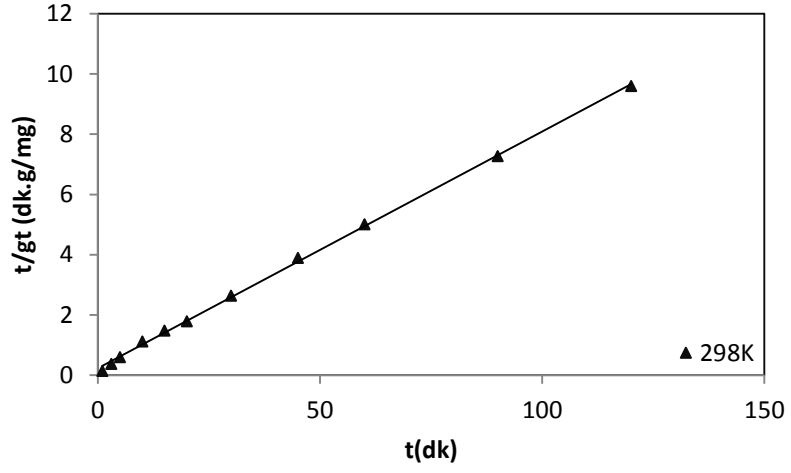
| KESTANE | 298K | 313K | 333K |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| q _{edeneysel} (mg/g) | 14,899 | 14,875 | 14,854 |
| k ₁ (1/dk) | 0,0555 | 0,0761 | 0,0789 |
| q _e (mg/g) | 3,0605 | 5,507 | 4,323 |
| R ² | 0,9058 | 0,8852 | 0,8891 |
| FISTIK | | | |
| q _{edeneysel} (mg/g) | 12,504 | 12,486 | 12,43 |
| k ₁ (1/dk) | 0,0456 | 0,035 | 0,0315 |
| q _e (mg/g) | 6,547 | 4,562 | 4,356 |
| R ² | 0,8279 | 0,9509 | 0,9311 |

5.4.2. Yalancı İkinci Mertebe Denklem

Kestane ve fıstık kabuğundan metilen mavisi adsorpsiyonundaki kinetik verilerden yalancı ikinci merteye uyumu için t/q_t 'ye karşılık t değerleri grafiğe geçirilip eğim ve kayma değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak k_2 ve q_e değerleri yalancı ikinci merteye sabitleri Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.23. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci mertbe grafiği



Şekil 5.24. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci mertebe grafiği

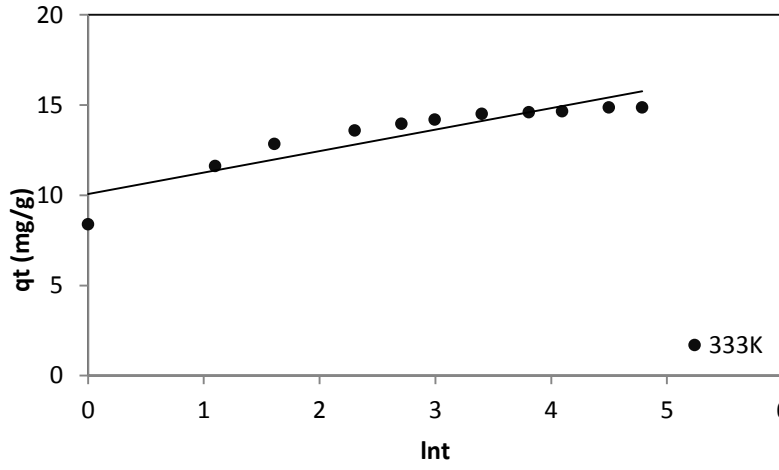
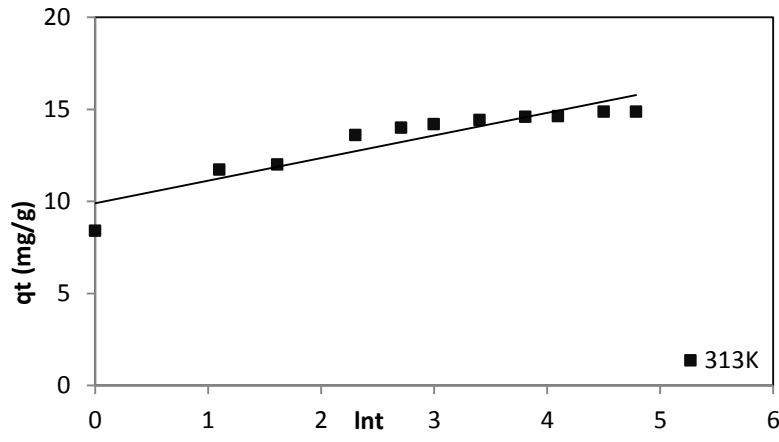
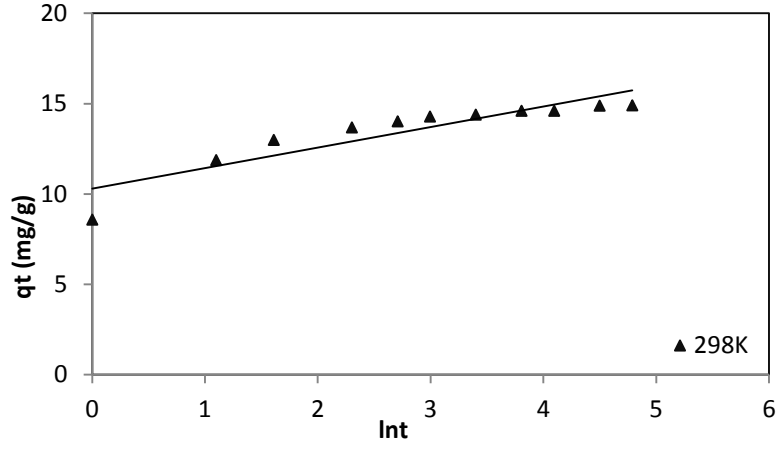
Çizelge 5.4. Kestane ve fıstık kabuğunun yalancı ikinci mertebe sabitleri

| KESTANE | 298K | 313K | 333K |
|--------------------------------------|---------|----------|----------|
| $q_{\text{deneysel}} \text{ (mg/g)}$ | 14,899 | 8,067227 | 8,078632 |
| $k_2 \text{ (g/(mgdk))}$ | 0,0680 | 0,0622 | 0,0681 |
| $q_e \text{ (mg/g)}$ | 14,9925 | 14,9925 | 14,970 |
| R^2 | 0,9999 | 1 | 1 |
| FISTIK | | | |
| $q_{\text{deneysel}} \text{ (mg/g)}$ | 12,504 | 9,610764 | 9,654063 |
| $k_2 \text{ (g/(mgdk))}$ | 0,02695 | 0,0249 | 0,0255 |
| $q_e \text{ (mg/g)}$ | 12,722 | 12,674 | 12,578 |
| R^2 | 0,9992 | 0,9990 | 0,9989 |

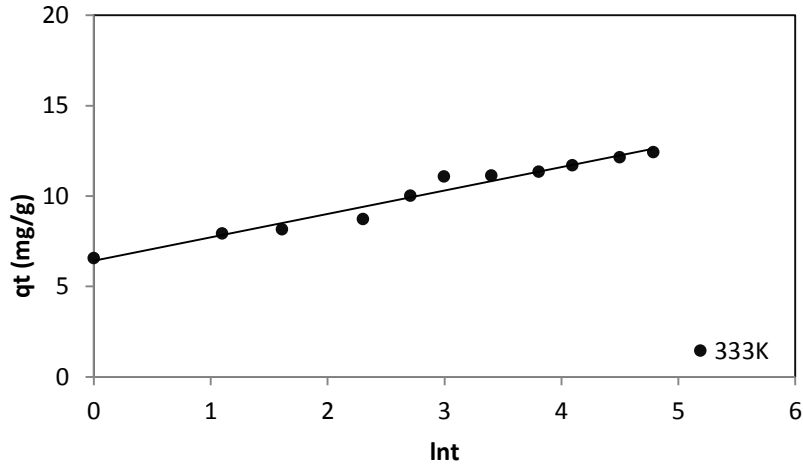
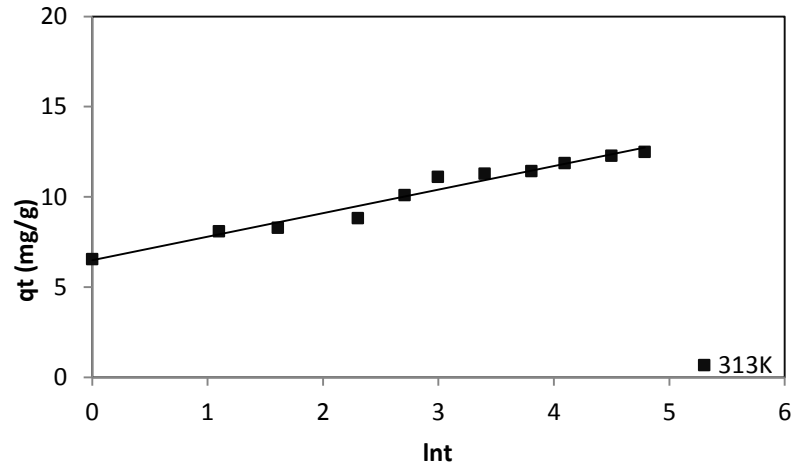
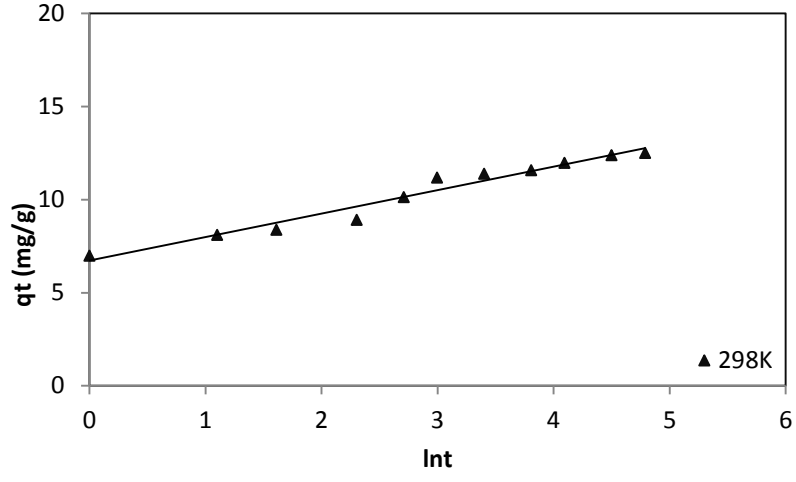
Çizelge incelendiğinde k_2 değerleri her iki örnekte değişim göstermektedir. Maksimum adsorplama kapasitesi q_e değeri değeri 14,99 mg/g değeri ile 298K ve 313K'deki çalışmalarda elde edilmiştir. R^2 değeri yaklaşık olarak 1 'e yakındır. Bu değer elde edilen deneysel sonuçların modeli ile uyumunu kanıtlamıştır.

5.4.3. Elovich Denklemi

Kestane ve fıstık kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyonundan elde edilen kinetik verilerle Elovich denklemine uyumu incelenmiştir. q_t ' ye karşılık $\ln t$ çizilen grafik yardımıyla α ve β sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen hesaplamalar sonucunda bulunan Elovich sabitleri Çizelge 5.5'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde Elovich denklemi kestane kabuğu ile yapılan çalışmalarla yaklaşık bir korelasyon katsayısı vermez iken; fıstık kabuğu ile yapılan çalışmalarda daha yüksek korelasyon katsayısı hesaplanmıştır.



Şekil 5.25. Kestane kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri



Şekil 5.26. Fıstık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki Elovich grafiği

Çizelge 5.5. Kestane ve Fıstık kabuğunun Elovich sabitleri

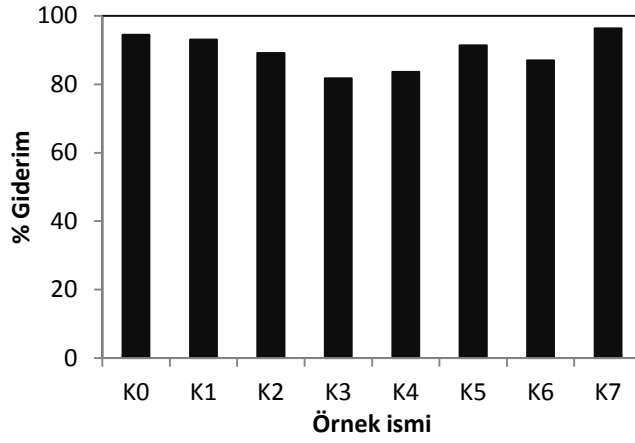
| KESTANE | 298K | 313K | 333K |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $Q_{edeneysel}$ (mg/g) | 14,899 | 14,875 | 14,854 |
| β (g/mg) α (mg/ g dk) R^2 | 1.1368 7525,727 0,8216 | 1,2257 2636,418 0,8576 | 1,1906 3944,602 0,8327 |
| FISTIK | | | |
| $Q_{edeneysel}$ (mg/g) | 12,504 | 12,486 | 12,43 |
| β (g/mg) α (mg/ g dk) R^2 | 1,2639 161,689 0,9622 | 1,3057 110,109 0,9671 | 1,2941 110,9535 0,9646 |

5.5. Fotokatalitik Çalışmalar

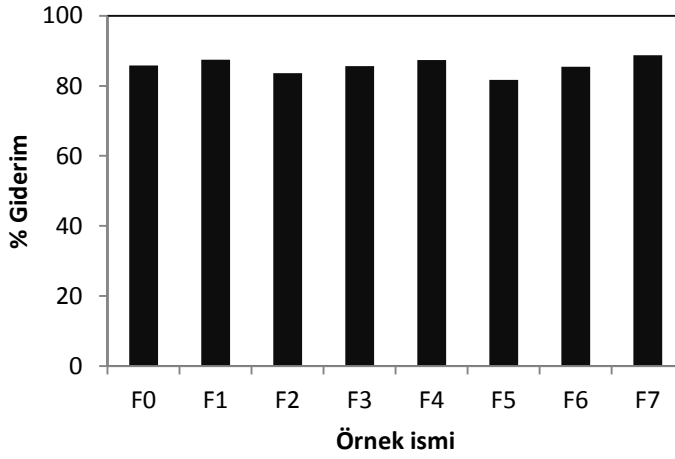
Bu kısımda; elde edilen fotokatalizörler ile yapılan deneylere ait sonuçlar verilmektedir.

5.5.1. Boya Giderimi Sonuçları

KK ve FK elde edilen fotokatalizörlerin 0,5 gr alınarak 50 mg/L metilen mavisi ile gideriminden elde edilen sonuçlar Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde K6 örneğinde % 82, K5 örneğinde % 93 K4 örneğinde % 82 giderim görülürken K7 örneği ile yapılan giderim çalışmalarında % 98 giderim ve F7 ile yapılan deneyler sonrasında % 90 giderim ile en yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle fotokatalitik etki ile boya giderim çalışmalarında K7 ve F7 örnekleri kullanılmıştır.



Şekil 5.27. Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin % Giderim grafiği

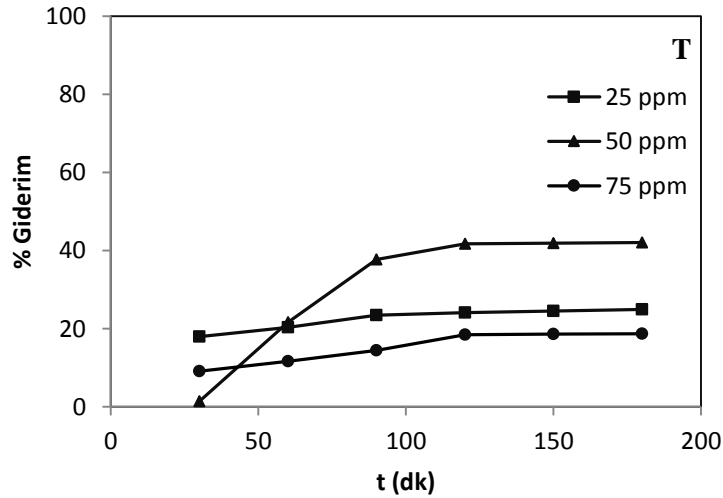
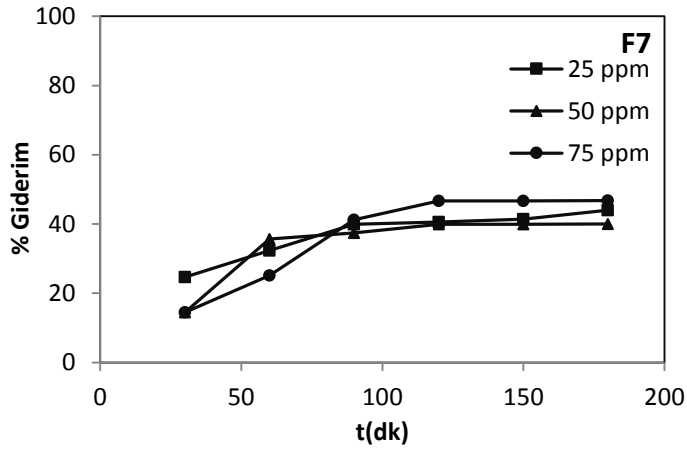
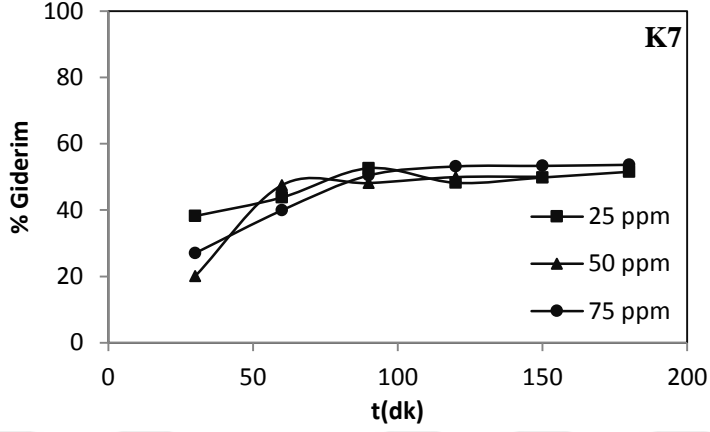


Şekil 5.28. Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin % Giderim grafiği

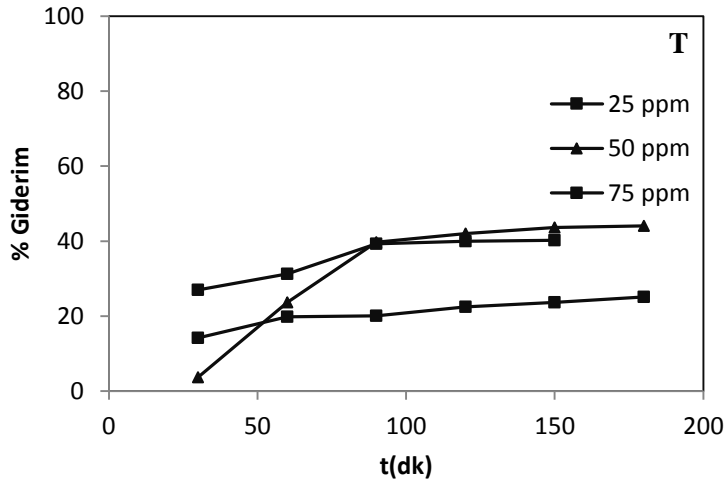
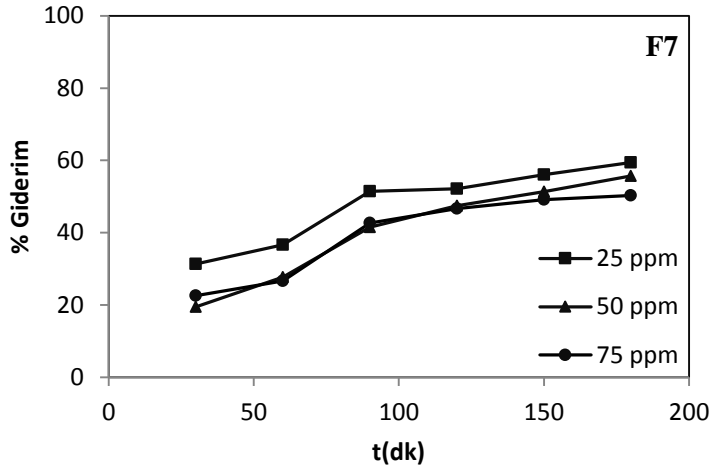
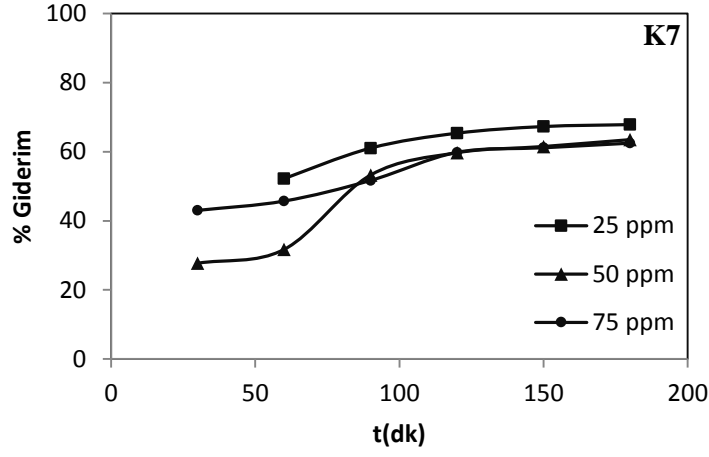
5.5.2. Konsantrasyon Çalışması

Fotokatalizörler ile yapılan konsantrasyon çalışmasında farklı sürelerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu deneylerde K7, F7 ve T için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin etkinliğini belirlemek için yapılan bu çalışmalarda güneş ışığının geliş açısının farklılığı dikkate alınarak sabah ve öğleden sonra çalışılmıştır. Sabah yapılan deney sonuçları Şekil 5.29 'da öğleden sonra yapılan deney sonuçları Şekil 5.30'da verilmektedir. Grafikler incelendiğinde artan konsantrasyonla birlikte verimin düştüğü bütün aralıklarda görülmektedir. Aynı zamanda K7 örneği ile yapılan çalışmalarda daha yüksek verim elde edilmiştir.

Sabah ve öğleden sonra yapılan çalışmalar dikkate alındığında öğleden sonra yapılan çalışmalarda daha yüksek adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Sabah saatlerinde % 40 civarlarında olan verim öğleden sonraki çalışmalarda % 60'ın üzerine çıkmıştır.



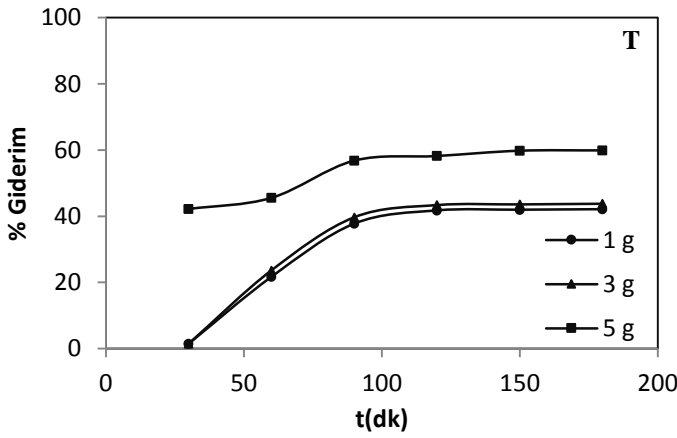
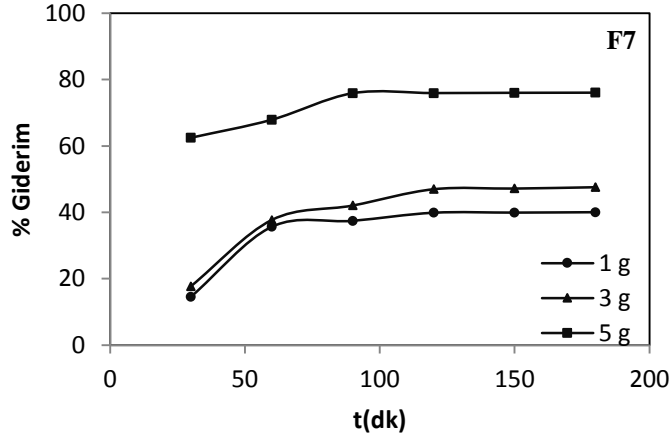
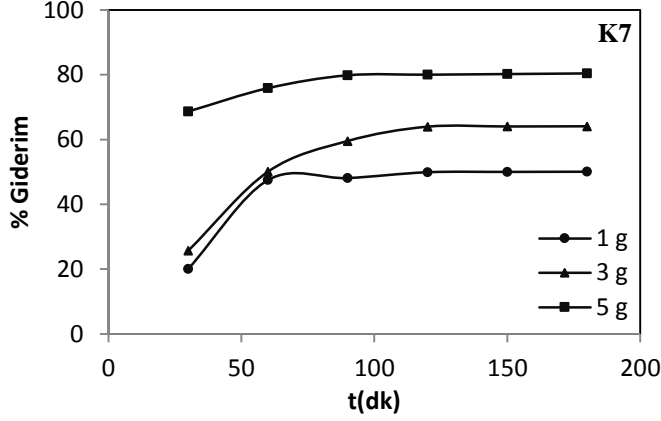
Şekil 5.29. T, K7, F7 'nin sabah yapılan deney grafikleri (m=1 g V=500ml)



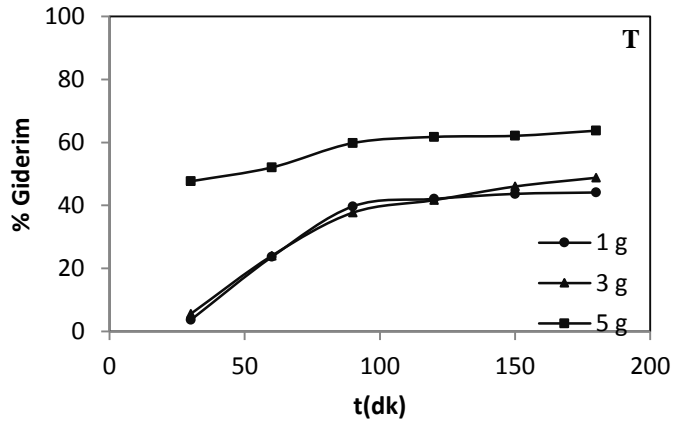
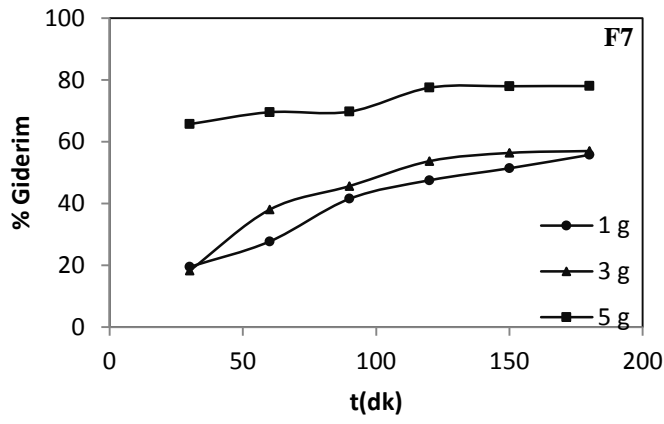
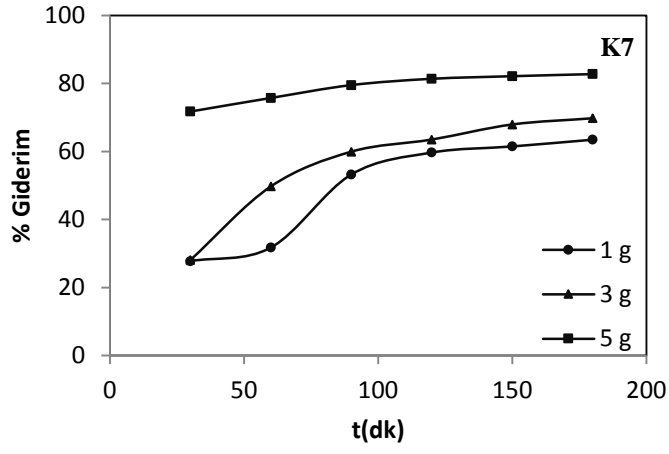
Şekil 5.30. T, K7, F7 'nin öğlenden sonra yapılan deney grafikleri (m=1 g V=500ml)

5.5.3. Miktar Çalışması

Miktar çalışması için 1 g, 3 g ve 5 g $C_0=50$ mg/L T, K7 ve F7 alınarak sabah ve öğlen saatlerinde yapılan deney çalışması sonuçlarından aşağıda % Giderim grafikleri çizilmiştir.



Şekil 5.31. T, K7, F7 'nin sabah yapılan çalışma grafikleri ($C_0=50$ mg/L $V=500$ mL)

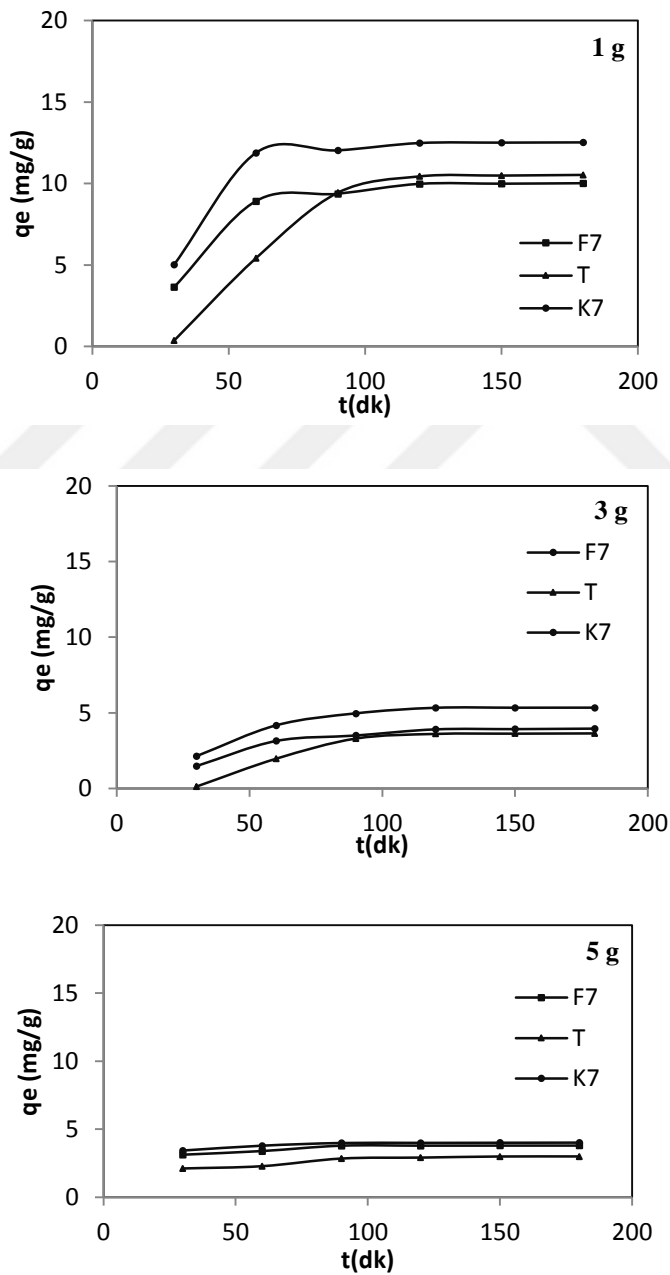


Şekil 5.32. T, K7,F7'nin öğlenden sonra yapılan çalışma grafikleri ($C_0=50$ mg/L
 $V=500$ mL)

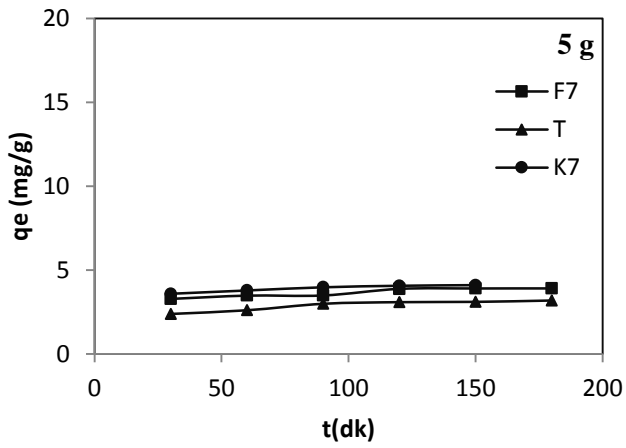
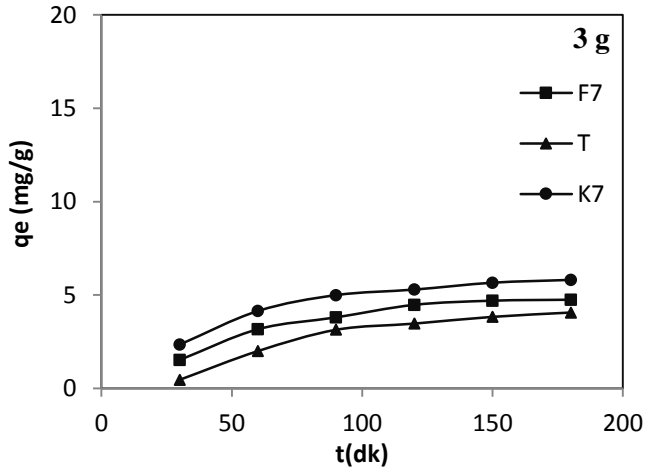
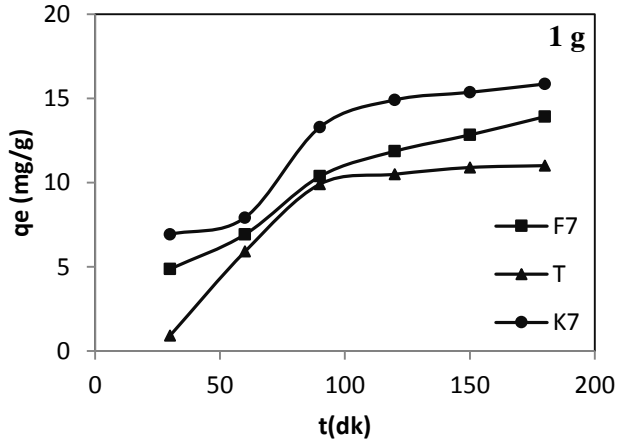
5.5.4. Fotokatalizörlerle Yapılan Kinetik Çalışmaları

5.5.4.1. Miktar Çalışmaları

Sabah ve öğleden sonra T, K7, F7 örnekleri ile metilen mavisinin fotokatalitik etkinin belirlenmesi çalışmasında elde edilen kinetik verilerin kullanılması ile çizilen adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 5.33 'de ve Şekil 5.34' de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerle yapılan çalışmalarda fotokatalitik etkinin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.33. T, K7, F7'nin sabah yapılan çalışma grafikleri ($C_0=50$ mg/L $V=500$ mL)



Şekil 5.34. T, K7 ve F7' nin öğlenden sonra yapılan çalışma grafikleri ($C_0=50$ mg/L $V=500$ mL)

5.5.4.1.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

Sabah ve öğleden sonra yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik veriler yardımıyla bulunan adsorplama miktarı ile yalancı birinci kinetik modeline uyumu incelenmiştir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiğinin çizilmesi ile eğim ve kayma değerlerinden k_1 ve q_e miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6' da verilmektedir. Çizelge incelendiğinde artan miktar ile birlikte adsorplama kapasitesinin düştüğü genellikle bu durum yapı içerisinde yer alan fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinden kaynaklanmakta ve güneş ışığının etlisi ile katalizör içinde yer alan TiO_2 moleküllerinin aktifliğinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.6. Sabah yapılan miktar çalışmaları deneylerinden elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| $Q_{edeneysel}$ (mg/g) | 10,52 | 12,52 | 10,01 |
| 1 g | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0504 | 0,0507 | 0,0468 |
| q_e (mg/g) | 67,823 | 25,862 | 23,788 |
| R^2 | 0,9638 | 0,9573 | 0,9842 |
| $Q_{edeneysel}$ (mg/g) | 3,65 | 5,33 | 3,96 |
| 3 g | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0488 | 0,0381 | 0,0381 |
| q_e (mg/g) | 20,687 | 29,704 | 8,481 |
| R^2 | 0,9675 | 0,9383 | 0,9547 |
| $Q_{edeneysel}$ (mg/g) | 2,995 | 4,022 | 3,802 |
| 5 g | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0416 | 0,0353 | 0,0529 |
| q_e (mg/g) | 5,643 | 1,437 | 3,557 |
| R^2 | 0,8949 | 0,938 | 0,8934 |

Çizelge 5.7. Öğleden sonra yapılan miktar çalışmaları deneylerinden elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| Q _{deneysel} (mg/g) | 11,02 | 15,86 | 13,93 |
| 1 g | | | |
| k ₁ (1/dk) | 0,0378 | 0,0264 | 0,0182 |
| q _e (mg/g) | 40,221 | 26,104 | 17,891 |
| R ² | 0,9843 | 0,9603 | 0,9842 |
| Q _{deneysel} (mg/g) | 4,066 | 5,81 | 4,75 |
| 3 g | | | |
| k ₁ (1/dk) | 0,0224 | 0,0248 | 0,0334 |
| q _e (mg/g) | 7,452 | 7,615 | 11,815 |
| R ² | 0,9893 | 0,9776 | 0,9472 |
| Q _{deneysel} (mg/g) | 3,184 | 4,135 | 3,902 |
| 5 g | | | |
| k ₁ (1/dk) | 0,0212 | 0,0233 | 0,0447 |
| q _e (mg/g) | 2,588 | 1,236 | 5,455 |
| R ² | 0,9509 | 0,9829 | 0,8386 |

5.5.4.1.2. Yalancı İkinci Mertebe Denklem

Farklı miktarlar kullanılarak sabah ve öğlen saatlerinde elde edilen kinetik veriler yardımıyla çizilen $t/q_t \rightarrow t$ grafiği ile k_2 ve q_e değerleri yalancı ikinci mertebe kinetik modele göre belirlenmektedir. Çizilen grafiklerden elde edilen kinetik sabitler Çizelge 5.6'da verilmektedir. Şekiller incelendiğinde TiO₂ ile yapılan çalışmalarda çok büyük korelasyon değeri elde edilmektedir. Bu değer özellikle 60 dk'da elde edilen verilerin sapması sonucu ortaya çıkmaktadır. Kestane ve fıstık kabuklarından elde edilen örnekler daha kısa zamanda güneş ışığının etkisine cevap verirken TiO₂ örneğinde gecikmeler ortaya çıkmaktadır. Korelasyon katsayıları ve q_e deneysel değerleri dikkate alındığında yalancı ikinci mertebe kinetik modelle uyum sağladığı görülmektedir. Öğleden sonraki çalışmalarda ise; güneş ışığının daha iyi etki etmesinden dolayı elektron bandları daha aktifleşir ve boşluklar yardımı ile adsorpsiyonda hızlanmalar ve daha verimli sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.8. Sabah yapılan miktar çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Q _{edeneyssel} (mg/g) | 10,52 | 12,52 | 10,01 |
| 1 g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 1.641*10 ⁻³ | 1,472*10 ⁻³ | 1,294*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 3,286 | 16,181 | 13,850 |
| R ² | 0,3479 | 0,9234 | 0,8995 |
| Q _{edeneyssel} (mg/g) | 3,65 | 5,33 | 3,96 |
| 3 g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 4,594*10 ⁻³ | 2,545*10 ⁻³ | 2,856*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 1,167 | 7,283 | 5,605 |
| R ² | 0,3412 | 0,9524 | 0,9383 |
| Q _{edeneyssel} (mg/g) | 2,995 | 4,022 | 3,802 |
| 5 g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 0,0139 | 0,0439 | 0,0306 |
| q _e (mg/g) | 3,3829 | 4,163 | 4,008 |
| R ² | 0,9938 | 0,9997 | 0,9986 |

Çizelge 5.9. Öğleden sonra yapılan miktar çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| Q _{edeneysel} (mg/g) | 11,01 | 15,86 | 13,93 |
| 1 g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 1,888*10 ⁻⁴ | 4,552*10 ⁻⁴ | 3,382*10 ⁻⁴ |
| q _e (mg/g) | 15,384 | 24,449 | 13,696 |
| R ² | 0,1735 | 0,8935 | 0,9624 |
| Q _{edeneysel} (mg/g) | 4,067 | 5,81 | 4,75 |
| 3g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 8,887*10 ⁻⁵ | 2,0235*10 ⁻³ | 1,221*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 15,479 | 7,980 | 7,886 |
| R ² | 0,0748 | 0,9849 | 0,9341 |
| Q _{edeneysel} (mg/g) | 3,184 | 4,135 | 3,902 |
| 5 g | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 0,0187 | 0,034 | 0,0225 |
| q _e (mg/g) | 3,449 | 4,290 | 4,137 |
| R ² | 0,9983 | 0,9989 | 0,9965 |

5.5.4.1.3. Elovich denklemi

Sabah ve öğleden sonraki fotokatalitik veriler kullanılarak çizilen $qt \rightarrow \ln t$ grafiğinde Elovich denklemine ait sabitle hesaplanmıştır. Hesaplanan sabitler ve korelasyon katsayı Çizelge 5.10 'da ve 5,11'de verilmektedir. Başlangıç adsorpsiyon hızları incelendiğinde TiO₂ saf kullanıldığı deneysel çalışmalarda oldukça düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak en yüksek hız kestane kabuğundan elde edilmiştir. TiO₂ ile yapılan çalışmalarda ilk adsorpsiyon hızlarının düşüklüğü; yalancı ikinci mertebeye kinetik modeldeki ilk sürelerdeki sapma değerlerini de açıklamaktadır. Yüzey kesirleri genellikle TiO₂ aralıklarda daha fazla hesaplanmıştır. Yüzey kesirleri aynı zamanda desorpsiyon sabiti olarak da belirtilmektedir. Bu durum adsorpsiyon esnasında geri desorpsiyon etkisini de belirtmektedir [61].

Çizelge 5.10. Sabah yapılan miktar çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri

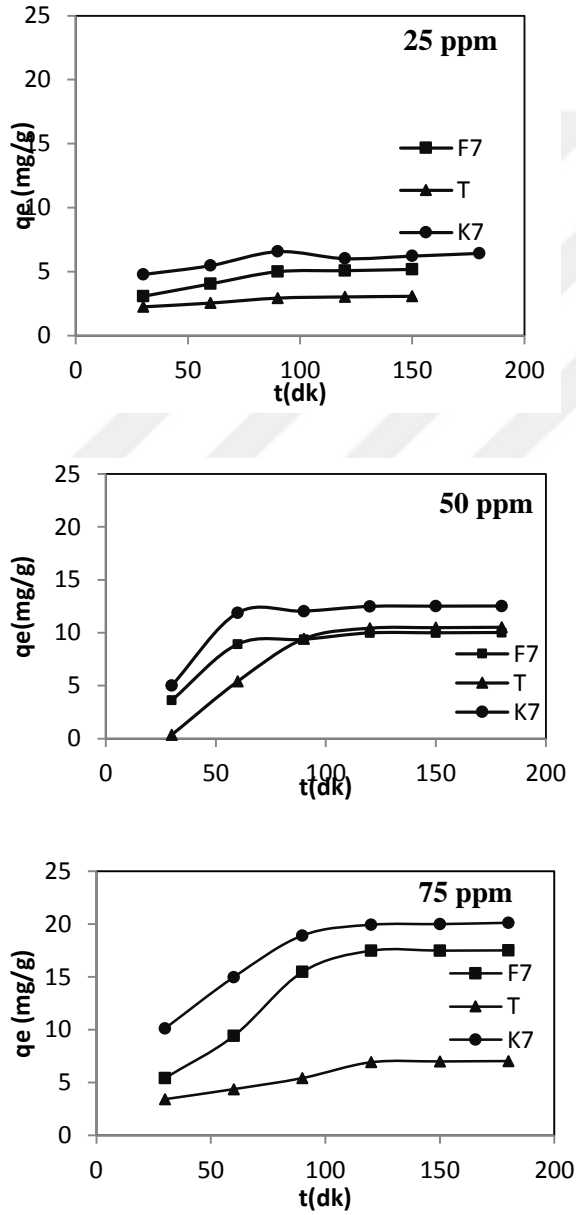
| Sabitler | T | K7 | F7 |
|---------------------|-----------------------|----------|---------|
| 1 g | | | |
| β (g /mg) | 5,9911 | 3,8602 | 3,3782 |
| α (mg/ g.dk) | $6,803 \cdot 10^{-3}$ | 0,051 | 0,0425 |
| R^2 | 0,9249 | 0,7361 | 0,8035 |
| 3 g | | | |
| β (g /mg) | 5,8884 | 1,8081 | 1,3809 |
| α (mg/ g.dk) | $7,610 \cdot 10^{-3}$ | 0,07601 | 0,0894 |
| R^2 | 0,9189 | 0,9024 | 0,9061 |
| 5 g | | | |
| β (g /mg) | 0,5619 | 0,3311 | 0,4115 |
| α (mg/ g.dk) | 2,363 | 4081,970 | 198,557 |
| R^2 | 0,9097 | 0,8836 | 0,8809 |

Çizelge 5.11. Öğlenden sonra yapılan miktar çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri

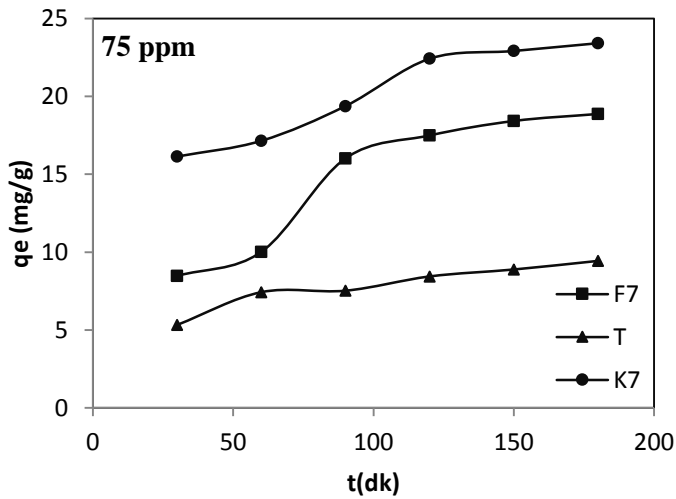
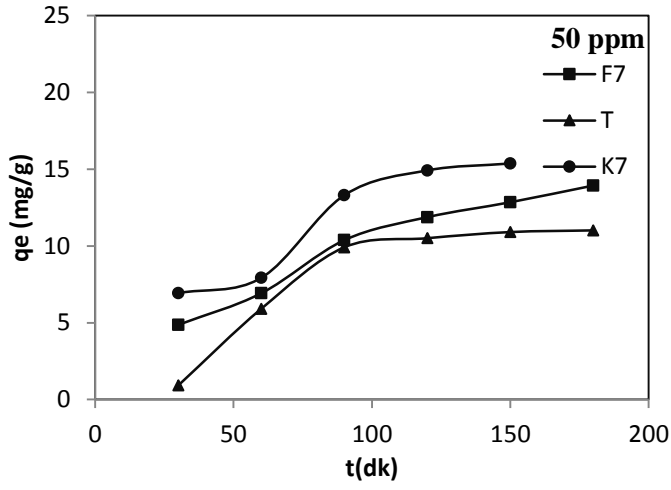
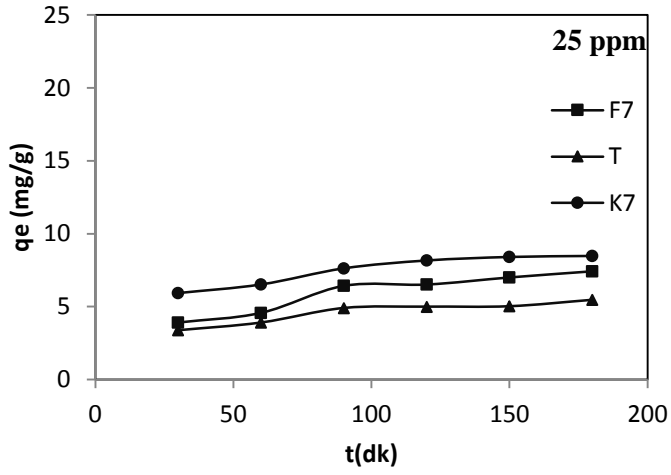
| Sabitler | T | K7 | F7 |
|---------------------|-----------------------|---------|---------|
| 1 g | | | |
| β (g /mg) | 5,8884 | 5,6753 | 5,2807 |
| α (mg/ g.dk) | $7,610 \cdot 10^{-3}$ | 0,01649 | 0,0143 |
| R^2 | 0,9305 | 0,9084 | 0,9753 |
| 3 g | | | |
| β (g /mg) | 2,0447 | 1,934 | 1,8528 |
| α (mg/ g.dk) | 0,0217 | 0,0656 | 0,0451 |
| R^2 | 0,984 | 0,9709 | 0,9758 |
| 5 g | | | |
| β (g /mg) | 0,4736 | 0,322 | 0,3821 |
| α (mg/ g.dk) | 10,534 | 7162,98 | 414,460 |
| R^2 | 0,9528 | 0,9843 | 0,8738 |

5.5.4.1.2. Konsantrasyon Çalışması

Fotokatalitik etkinin belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlarda metilen mavinin T, K7, F7 örnekleri ile adsorpsiyona ait verilerin q_e 'ye karşılık t grafikleri Şekil 5.35 ve Şekil 5.36 'da verilmektedir. Şekiller incelendiğinde en yüksek aktivite kestane kabuğundan elde edilen K7 fotokatalizörü ile yapılan çalışmalarda görülmektedir. Güneş ışığının daha etkin olduğu öğleden sora yapılan katalitik çalışmalarda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.35. T, K7 ve F7' nin sabah çalışması grafikleri



Şekil 5.36. T, K7 ve F7' nin öğlen çalışması grafikleri

5.5.4.1.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Denklem

Konsantrasyonun fotokatalitik etki üzerine etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucu; elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak $\ln(q_e - qt)$ ' ye karşılık t grafiği çizilmiştir. Çizilen grafikten yalancı birinci mertebe hız sabiti ve adsorplanan kapasite değerleri eğim ve kaymadan hesaplanmıştır. R^2 değerleri dikkate alındığında öğleden sonra yapılan kabuklarda daha büyük uyum belirlenmiştir. Fakat elde edilen q_e değerleri ile $q_{e\text{deneysel}}$ değerleri birbiriyle iyi uyum göstermektedir.

Çizelge 5.12. Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| $q_{e\text{deneysel}}$ (mg/g) | 3,12 | 6,44 | 5,495 |
| 25 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0249 | 0,0165 | 0,0176 |
| q_e (mg/g) | 2,031 | 1,998 | 3,651 |
| R^2 | 0,9885 | 0,5677 | 0,9211 |
| $q_{e\text{deneysel}}$ (mg/g) | 10,52 | 12,52 | 10,01 |
| 50 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0504 | 0,0507 | 0,0468 |
| q_e (mg/g) | 67,823 | 25,862 | 23,788 |
| R^2 | 0,9638 | 0,9573 | 0,9842 |
| $q_{e\text{deneysel}}$ (mg/g) | 7,03 | 20,12 | 17,52 |
| 75 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0415 | 0,0402 | 0,0599 |
| q_e (mg/g) | 23,929 | 40,366 | 150,04 |
| R^2 | 0,8945 | 0,9654 | 0,8889 |

Çizelge 5.13. Öğleden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı birinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|------------------------------|---------|--------|--------|
| q_{deneysel} (mg/g) | 5,465 | 8,475 | 7,425 |
| 25 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,01144 | 0,0301 | 0,018 |
| q_e (mg/g) | 3,004 | 9,307 | 6,567 |
| R^2 | 0,8739 | 0,9422 | 0,9439 |
| q_{deneysel} (mg/g) | 10,52 | 12,52 | 10,01 |
| 50 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0378 | 0,0264 | 0,0182 |
| q_e (mg/g) | 40,221 | 26,104 | 17,891 |
| R^2 | 0,9843 | 0,9603 | 0,9842 |
| q_{deneysel} (mg/g) | 9,43 | 23,42 | 18,875 |
| 75 ppm | | | |
| k_1 (1/dk) | 0,0157 | 0,024 | 0,0271 |
| q_e (mg/g) | 6,338 | 21,436 | 31,867 |
| R^2 | 0,9572 | 0,9157 | 0,9616 |

5.5.4.1.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Denklem

Elde edilen fotokatalizörlerden K7, F7 ile saf TiO_2 kullanılması ile fotokatalitik etkinin incelendiği çalışmada yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyumu incelenmiştir. t/q_t 'ye karşılık t grafiğinin çizilmesi eğim ve kayma değerleri hesaplanmıştır. Sabah ve öğleden sonra yapılan çalışmalar için elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14 'de ve 5,15'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde her üç örnek içinde yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum göstermektedir. Fakat en iyi uyum 25 mg/L konsantrasyonu çalışmalarında ortaya çıkmaktadır. Boya konsantrasyonunun artması molekül hareketliliğinin de artması anlamına gelmektedir. Bu hareketlenme hem güneş ışığının etkisi hem de elde edilen fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinin farklılığı nedeni ile sapmalara neden olmaktadır. Öğleden sonra yapılan çalışmalarda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.14. Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| q _{edeneyysel} (mg/g) | 3,12 | 6,44 | 5,495 |
| 25 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 0,0171 | 0,0122 | 5,124*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 3,423 | 6,821 | 6,341 |
| R ² | 0,9987 | 0,9934 | 0,9929 |
| q _{edeneyysel} (mg/g) | 10,52 | 12,52 | 10,01 |
| 50 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 1,641*10 ⁻³ | 1,472*10 ⁻³ | 1,294*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 3,286 | 16,181 | 13,850 |
| R ² | 0,3479 | 0,9234 | 0,8995 |
| q _{edeneyysel} (mg/g) | 7,03 | 20,12 | 17,52 |
| 75 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 1,783*10 ⁻³ | 1,025*10 ⁻³ | 2,178*10 ⁻⁴ |
| q _e (mg/g) | 9,328 | 25,188 | 33,444 |
| R ² | 0,9691 | 0,9866 | 0,8348 |

Çizelge 5.15. Öğlenden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen yalancı ikinci derece denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| q _{edeneyssel} (mg/g) | 5,465 | 8,475 | 7,425 |
| 25 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 5,62*10 ⁻⁴ | 4,642*10 ⁻³ | 1,051*10 ⁻³ |
| q _e (mg/g) | 6,199 | 9,569 | 10,101 |
| R ² | 0,9911 | 0,9965 | 0,9742 |
| q _{edeneyssel} (mg/g) | 11,02 | 15,86 | 13,93 |
| 50 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 5,606*10 ⁻⁴ | 4,552*10 ⁻⁴ | 3,382*10 ⁻⁴ |
| q _e (mg/g) | 8,230 | 24,449 | 23,696 |
| R ² | 0,3474 | 0,8935 | 0,9624 |
| q _{edeneyssel} (mg/g) | 9,43 | 23,42 | 18,875 |
| 75 ppm | | | |
| k ₂ (g/mg.dk) | 2,737*10 ⁻³ | 8,0294*10 ⁻³ | 4,524*10 ⁻⁴ |
| q _e (mg/g) | 10,941 | 10,972 | 27,855 |
| R ² | 0,9929 | 0,9892 | 0,9317 |

5.5.4.1.2.3. Elovich denklemi

K7, F7 ve TiO₂ ile yapılan fotokatalitik çalışmaların kinetiğinin incelenmesi için Elovich denkleminden de faydalanılmıştır. Konsantrasyon kinetik veriler sonucu etkisini belirlemek amacı ile; elde edilen verilerden $\ln t$ 'ye karşılık qt grafiği çizilerek eğim ve kayma değerlerinden α ve β sabitleri hesaplanmıştır. Sabitler Çizelge 5.16 ve 5.17 'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde saf TiO₂ ve fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörler için başlangıç hız değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer; kestane kabuğundan elde edilen aralıklardan daha yüksek olarak gözlenmiştir.

Çizelge 5.16. Sabah yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|--------------------|-----------------------|--------|-----------------------|
| 25 ppm | | | |
| β (g /mg) | 0,5151 | 0,904 | 1,3419 |
| α (mg/g.dk) | 5,1807 | 8,592 | 0,264 |
| R^2 | 0,9628 | 0,7759 | 0,9596 |
| 50 ppm | | | |
| β (g /mg) | 5,9911 | 5,6753 | 5,2807 |
| α (mg/g.dk) | $7,610 \cdot 10^{-3}$ | 0,0173 | 0,0143 |
| R^2 | 0,9305 | 0,9084 | 0,9753 |
| 75 ppm | | | |
| β (g /mg) | 2,2676 | 5,8913 | 7,5202 |
| α (mg/g.dk) | 0,06044 | 0,0358 | $9,277 \cdot 10^{-3}$ |
| R^2 | 0,9423 | 0,9306 | 0,9311 |

Çizelge 5.17. Öğlenden sonra yapılan konsantrasyon çalışmalarından elde edilen Elovich denklem sabitleri

| Sabitler | T | K7 | F7 |
|--------------------|-----------------------|---------|--------|
| 25 ppm | | | |
| β (g /mg) | 1,165 | 1,6435 | 2,0548 |
| α (mg/g.dk) | 0,500 | 0,672 | 0,0994 |
| R^2 | 0,943 | 0,9578 | 0,9424 |
| 50 ppm | | | |
| β (g /mg) | 5,8884 | 5,6753 | 5,2807 |
| α (mg/g.dk) | $7,610 \cdot 10^{-3}$ | 0,0173 | 0,0143 |
| R^2 | 0,9305 | 0,9084 | 0,9753 |
| 75 ppm | | | |
| β (g /mg) | 2,157 | 4,543 | 6,5348 |
| α (mg/g.dk) | 0,1951 | 0,21073 | 0,0166 |
| R^2 | 0,967 | 0,9187 | 0,9244 |

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada tarımsal atık olan kestane kabuğu ve fıstık kabuğu kullanılarak metilen mavisinin giderimi çalışılmıştır. Aynı zamanda bu kabuklardan elde edilen fotokatalizörlerin fotokatalitik etkisi incelenmiş ve yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Ham örneklerin boya gideriminde etkisini belirlemek amacı ile adsorban miktar, konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma süresi incelenmiştir. Denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm kinetik verileri kullanılarak yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich denklemlerine uyumu incelenmiştir. Elde edilen fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için XRD, FT-IR, SEM ve EDAX yöntemleri kullanılmıştır. K7, F7 ve T örnekleri ile fotokatalitik etki belirlenmiş ve kinetik modelinin saptanması için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Elovich denklemleri tanımlanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ve daha ileriki aşamalara yol tutabilecek bazı sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Kestane kabuğu ve fıstık kabuğu adsorpsiyon çalışmalarında en uygun çalışma koşulları; 150 mg/L boya konsantrasyonu 1 saat karıştırma hızı 0,5 g adsorban özellikleri ve 298 K sıcaklık olarak belirlenmiştir.
- Denge verilerinin kullanılması ile çizilen izotermelerin hem kestane hem de fıstık kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyonunda Langmuir izotermine uyduğu saptanmıştır. Bu uyum fıstık kabuğu ile yapılan çalışmalarda daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- Kinetik verilerin kullanılmasıyla çizilen model denklemler ışığında metilen mavisinin kestane kabuğu ve fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür.
- Farklı karıştırma sıcaklıkları ve farklı etüv sıcaklıkları dikkate alınarak kestane kabuğu ve fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin FT-IR analizleri incelendiğinde ham örneklere nazaran fonksiyonel gruplarda farklılaşmalar göze çarpmaktadır. Farklılaşmanın en büyük nedeni etüv sıcaklıklarının değişmesi ile ortaya çıktığı görülmüştür.

- XRD analizleri incelendiğinde ham örneklerin amorf yapıda olduğu, sentez çalışması sonucu elde edilen fotokatalizörlerin ise; kristal yapıya dönüştüğü görülmektedir. Bu durum kompozit malzeme içinde yer alan TiO₂ sıcaklıkla birlikte doğan yapı ve alkolün karışım içerisindeki etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır
- SEM ve EDAX analizleri sonucunda yapı içerisinde genellikle yer yer nanotüp oluşumları ve ikincil yapılar belirlenmiştir.
- Fotokatalitik etkinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonrasında; öğleden sonra yapılan deneylerden daha iyi verim alındığı görülmüştür.
- Kinetik olarak fotokatalizörlerin etkinliğe bakıldığında yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum sağladığı göze çarpmıştır.

6.2.Öneriler

Yapmış olduğumuz bu çalışma sonucunda elde ettiğimiz bulgulara dayanarak ileriki zamanlarda kullanılabilecek bazı öneriler aşağıda verilmektedir

- Farklı tarımsal atıkların TiO₂ olmaksızın fotokatalitik etkisi incelenebilir.
- Fotokatalizör sentezinde birlikte çöktürme yöntemi yerine farklı yöntemlerde kullanılabilir.
- Farklı boyaların fotokatalitik etkisine bakılabilir.
- Metal iyonlarının fotokatalitik çalışmalarda giderimi incelenebilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] İ. Öztürk, *Katı Atık Yönetimi ve AB Uyumlu Uygulamaları*, İSTAÇ Yayınevi, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [2] J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw-Hill International, London, Great Britain, 1981.
- [3] Y. Sarıkaya, *Fizikokimya Problem Çözümleri*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye, 1997.
- [4] W. J., Weber, *Physico Chemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, USA, 1972, 199-255.
- [5] K. Othmer, *Seperation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley & Sons, USA, 2008, 85-156.
- [6] W. Li, , L. Zhang, J. Peng, N. Li, S. Zhang, S. Guo, *Tobaccostems as a lowcost adsorbent for the removal of Pb(II) from waste water: Equilibrium and kinetic studies*, **Industrial Cropsand Products**, 28 (2008) 294–302.
- [7] İ. Dönmez, E. Selçuk, S. Sargın, S. H. Özdeveci, *Kestane, fındık ve antepfıstığı meyve kabuklarının kimyasal yapısı*, **Türkiye Ormancılık Dergisi**, **17:2** (2016) 174-177.
- [8] I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, **Journal of the American Chemical Society**, 40 (1918) 1361-1368.
- [9] A. Şencan, *Sulu çözelti ve deri endüstrisi atık suyundan Cr⁺⁶ iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyon*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2006.
- [10] Atkins, P.W., *Physical Chemistry, sixth edition*, Oxford Univ. Press, 2001 Tokyo,
- [11] O. D., Cooney, *Adsorption design for waste water treatment*, **Lewis Publishers**, 1999 (pp: 39-50) Boca Raton, Florida, USA.
- [12] Y. Başural, *Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi , İstanbul, Türkiye, 1996.

- [13] H. M. F. Freundlich, *Über dye adsorption in lusungen*, **The Journal of Physical Chemistry**, 57 (1906) 385-470.
- [14] T. Kılıçer, *Malatya I. organize sanayi bölgesi atık suyunun aktif karbon, zeolit ve ozon kullanılarak arıtımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2006.
- [15] D. D. Dun, *Adsorption analysis equilibria and kinetics*, Imperial College Press, Queensland, Australia, 1998.
- [16] S. Yıldız, H. Yılmaz, E. Kılıç, *Fizikokimya I.Baskı*, Bilim Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 2001, 849- 876.
- [17] Frumkin. A.N Z, **Phys.Chem.** New York, 1925, 116- 466
- [18] Frumkin, A.N Z, **Phys. Chem.** New York 1,926, 35- 792
- [19] Temkin, M.J. Acta Pyzhev, V. **Physiol. Chem.** USSR, 1940, 12-271
- [20] S. Mutlu, *Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [21] P.E.P. Baret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms*, **J. Am. Chem Soc**, 73, (1951) 373–380.
- [22] S. Lagargren, *TiO₂ nanoparticles for removal of malachite green dye from waste water*, **Advances in Chemical Engineering and Science**, 5(3) (2015) 1-39.
- [23] Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-secondorder model forsorption processes*, **Process Biochem**, 34 (1999) 451-455.
- [24] Y. S. Ho, G. McKay, *Adsorption of dye from aqueous. Solution by peat* , **Chem. Eng. J.** 70 (1998) 115-124.
- [25] C.W. Cheung, J.F. Porter, *Adsorption kinetics for the removal of copper and zinco from effluents using bone char*, **Sep.Purif. Techonology**, (2000) 55-64.
- [26] H. Tang, C. Hsich, *Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures*, **Ind. Eng. Chem. Res**, (1999) 292-297.

- [27] M.M. Dubinin, and L.V. Radushkevich, *The equation of the characteristic curve of activated charcoal*.proceedings of the academy of sciences, **Physical Chemistry Section**, (1947) 55-331.
- [28] K. R. Edge, E. J. Land, S. Navaratnam and T .G. Truscott, *The sulphate radical is not involved in aqueous radiation oxidation processes*, **Radiat Phys. Chem.**, 77 (2008) p. 49-52.
- [29] F. Akbal, ve N. Balkaya, *Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojiler*, **YTÜD**, 4 (2002) 47-55.
- [30] J. Kochany, J.R. Bolton, *Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants 2. measurement of primary rate constants for reaction of OH[•] radicals with benzene and some halobenzenes using an epr spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂*, **Environ. Sci. Technol**, 26 (1992) 262-265.
- [31] Y. Sun, J. J. Pignatello, *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV*, **Environ. Sci. Technol**, 27 (1993) 304-310.
- [32] W.S. Leung, R. J. Watts, G. C. Miller, *Degradation of perchloroethylene by fenton 's reagent: speciation on pathway*, **J. Environ. Qual**, 21 (1992) 377-381.
- [33] W. R. Haag, C. C. D. Yao, *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants*, **Environ. Sci. Technol**, 26 (1992) 1005-1013.
- [34] K.V. Topudurti, N.M., Lewis, S.H. Hirs, *The applicability of UV/Oxidation technologies treat contaminated ground water*, **Environmental Progress**, 12 (1993) 54-60.
- [35] W. M. Draper, D.G. Crosby, *Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide*, **J. Agric. Food. Chem**, 32 (1984) 231- 237.
- [36] R. Su, R. Bechstein, J. Kibsgaard, R. T. Vang, F. Besenbacher, *High-quality Fe-doped TiO₂ films with superior visible-light performance*, **J. Mater Chem**, 22 (2012) 23755-23758.
- [37] H. A. Yurtsever, M. Çiftçioğlu, *Demir ve nikel birlikte katkılı titanyum dioksit ince filmlerin görünür ışık fotokatalitik aktiviteleri*, **Fen Bilimleri Dergisi** 5:2 (2015) 163-177.

- [38] A. Zaleska, *Doped-TiO₂: A review, recent patents on engineering*, **Bentham Science Publishers**, 2 (2008) 157-164.
- [39] S. C. Jung, S. J. Kim, N. Imaishi, Y. I. Cho, *Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 55 (2005) 253–257.
- [40] A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, *Photoinduced properties of nanocrystalline TiO₂ sol-gel derived thin films*, **Bull Mater Sci**, 33 (2010) 365-369.
- [41] W. S. Kuo, P. H. Ho, *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water*, **Chemosphere**, 45, (2001) 77-83.
- [42] R. S., Sonawane, S. G., Hegde, M. K. Dongare, *Preparation of titanium (IV) okside thin film photocatalyst by sol-gel dip coating*, **Materials Chemistry and Physics** 77 (2002) 744-750.
- [43] R. T. Thomas, V. Nair, N. Sandhyarani, *TiO₂ nanoparticle assisted solid phase photocatalytic of polythene film: A mechanistic investigation*, **Colloid Surface A**, 422, 2013 1-9.
- [44] H. Özdemir, *Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için nikel esaslı katalizörlerin sentezlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Türkiye, 2009.
- [45] T. James, *Principles of Catalyst Development*, **Plenum Press**, New York, 1989, 465-466.
- [46] B.A. Robert, T.D. Peter, *Experimental methods in catalytic research*, robert bernard anderson, **Academic Press**, (1968) 211-212.
- [47] F., Derekaya. *Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Türkiye, 2007.
- [48] İ. Kıran. *Yüzey aktif maddelerin demir (Fe⁺³) ile modifiye edilmiş zeolit katalizi eşliğinde heterojen foto-oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Üniversitesi, Türkiye, 2008.

- [49] M. P. C. Navesa, C. Resende de Moraisa, A. C. Almeida Silvab, N. O. Dantasb, M. Antônio Spanóa, A. A. Alves de Rezendea, *Assessment of mutagenic, recombinogenic and carcinogenic potential of titaniumdioxide nanocrystals in somaticcells of Drosophila melanogaster*, **Food and Chemical Toxicology**, 112 (2017) 12-30.
- [50] E. Domoroshchina, G. Kravchenko, G. Kuz'michev *Nanocomposites of zeolite–titanium (IV) oxides: Preparation, characterization, adsorption, photocatalytic and bactericidal properties*, **Journal of Crystal Growth**, 468 (2017) 199-203.
- [51] D. Sánchez-Rodrígueza, M. G. M. Medranob, H. Remitab, V. Escobar-Barrios, *Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photo degradation*, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6 (2018) 1601-1612.
- [52] B. A. Bhanvase, T. P. Shende and S. H. Sonawane , *A review on graphene–TiO₂ and doped graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst forwater and waste water treatment*, **Environmental Technology Reviews**, 6 (2017) 1-14.
- [53] M.G. Neelavannan and C. Ahmed Basha, *Ag–TiO₂ doped photocatalytic degradation of Procion blue H-B dye in textile wash water*, **Toxicological and Environmental Chemistry**, 92 (2010) 1423-1434.
- [54] S.M. Lam, J.C. Sin, A. Z. Abdullah and A. Rahman Mohamed, *Photocatalytic TiO₂/Carbon nanotube nanocomposites for environmental applications: An overview and recent developments*, **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, 22 (2014) 471–509.
- [55] W. Zhaobo, W. Xin, G. Xie , Guicun Li and Z. Zhang, *Preparation and characterization of polyethylene/ TiO₂ nanocomposites*, **Composite Interfaces**, 13 (2006) 623–632 .
- [56] C. Zi-shang, L. Xiao-ping, Z. Shuang-yuan, Z. Di, Y. Shan-min, Y. Xiao, Z. Jia-qi, W. Huang-ying & L. Jian-xin, *Preparation, characterization and catalytic performance of Ag/Ce/La co-modified TiO₂ photocatalysts*, **Ferroelectrics**, 522 (2018) 136–143.
- [57] B. Gong, C. Wu, H. Tian, L. Kuang and Y. Zhao, *Removal of methylene blue by coupling black carbon adsorption with TiO₂ photodegradation*, **Toxicological and Environmental Chemistry**, 93 (2011) 904–913.

[58] M. J. Temkin, V. Pyzev, *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts*, *Acta Physicochim, URSS*, (1940) 12 -271.

[59] M. A. Fuluzzaky, Z. Majidnia, A. Idris, *Mass transfer kinetics of Cd (II) ions adsorption by titania polyvinylalcohol-alginate beads from aqueous solution*, **Chemical Engineering Journal**, 308 (2017) 700-709.

[60] R.S.K. Wong, J. Feng, X. Hu and P. L. Yue, *Discoloration and mineralization of non-biodegradable azo dye orange u by copper-doped TiO₂ nanocatalysts*, **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 39 (2017) 170-250.

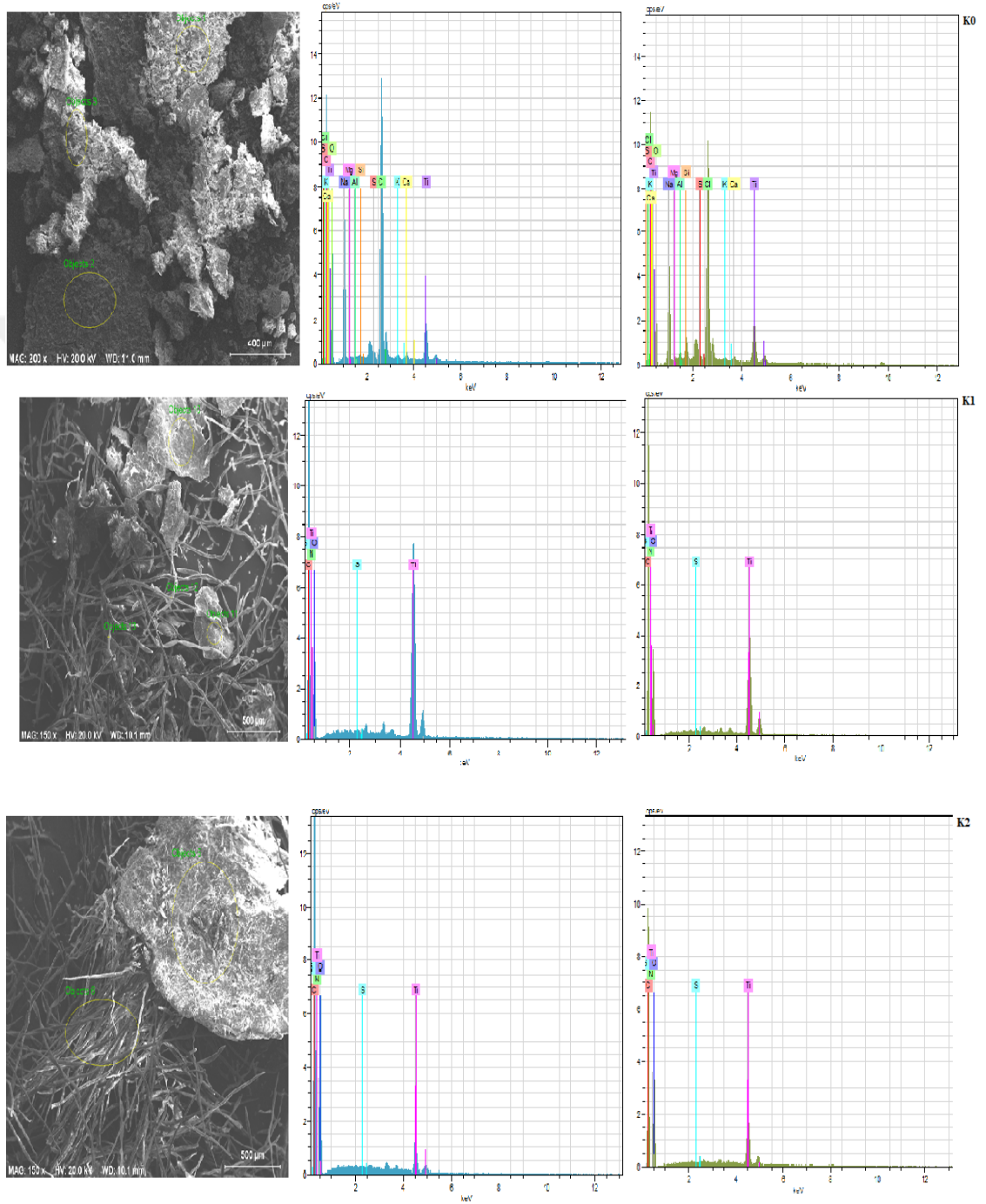
[61] Ç.Sarıcı Özdemir, F. Kılınç, *Kinetics behaviour of methylene blue onto agricultural waste*, **Particulate Science and Tech**, 36 (2018) 194-201.

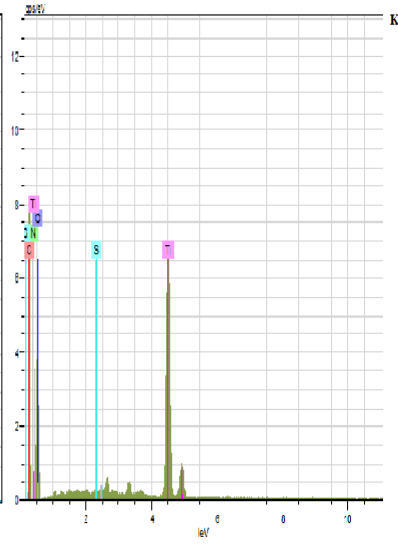
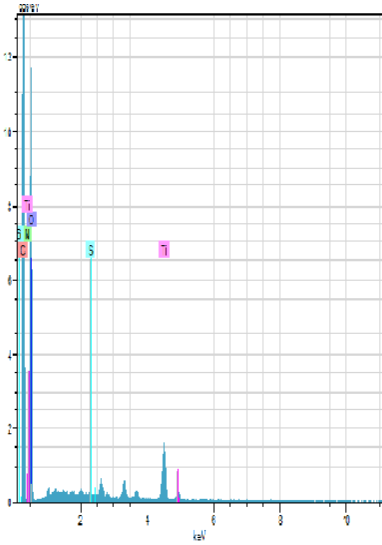
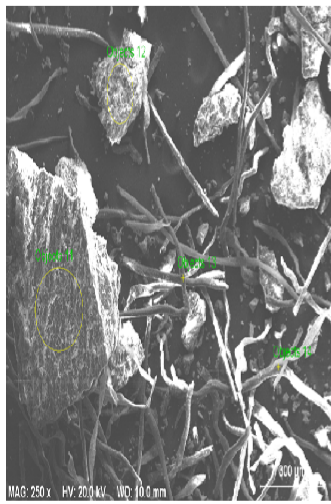


8. EKLER

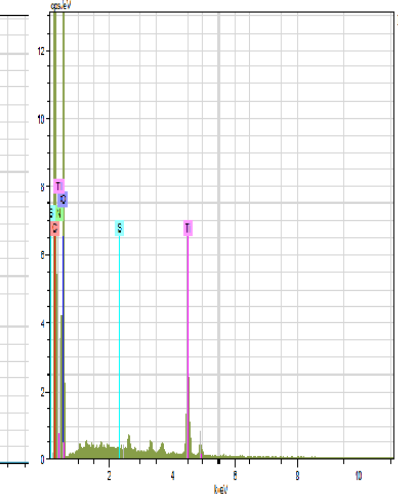
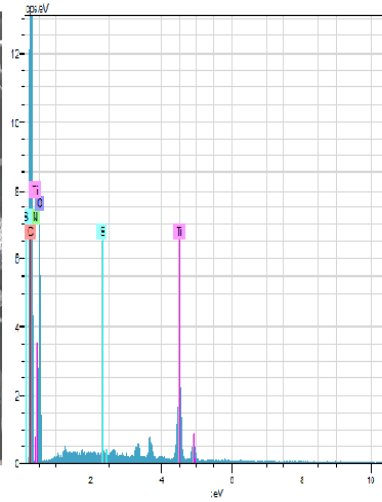
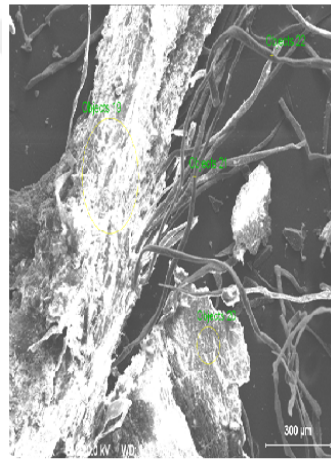
EK-1

Kestane kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin EDAX sonuçları aşağıdaki verilmiştir.

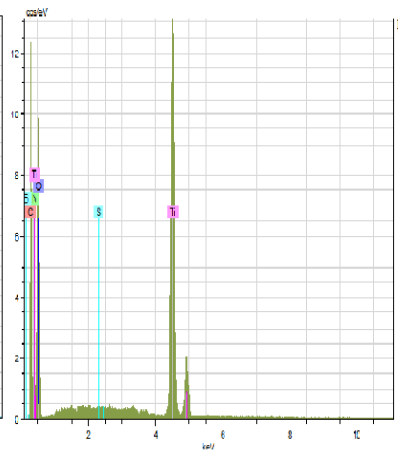
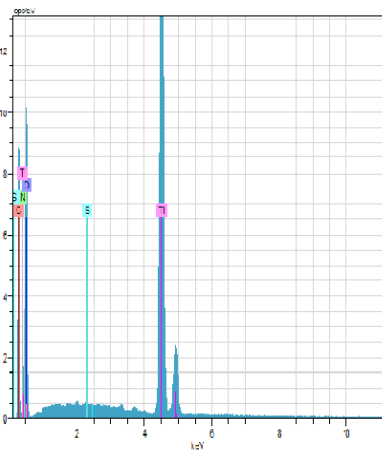
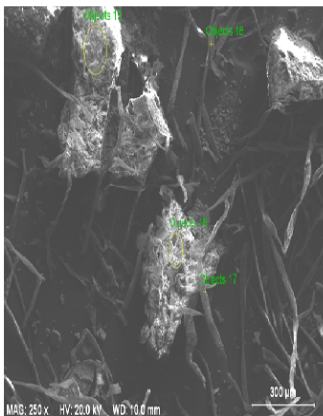




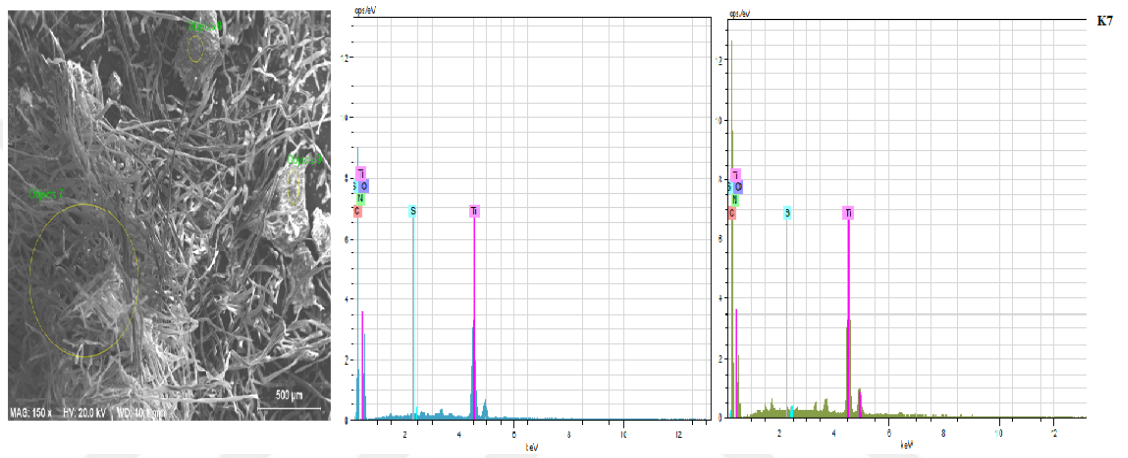
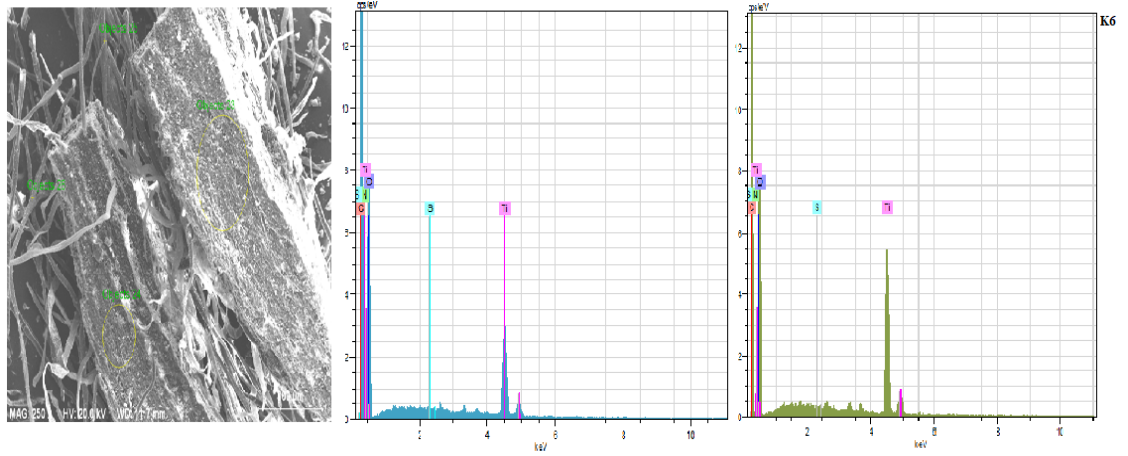
K3



K4

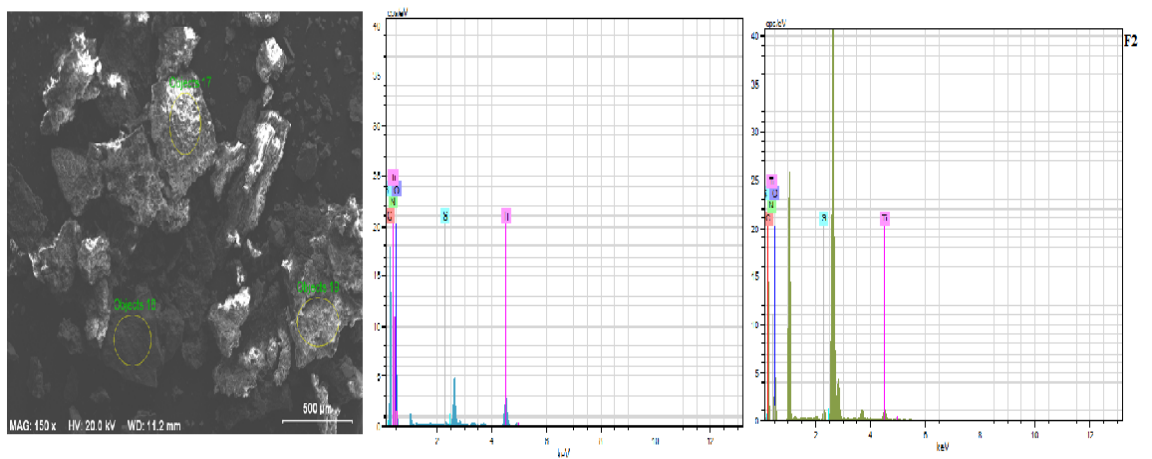
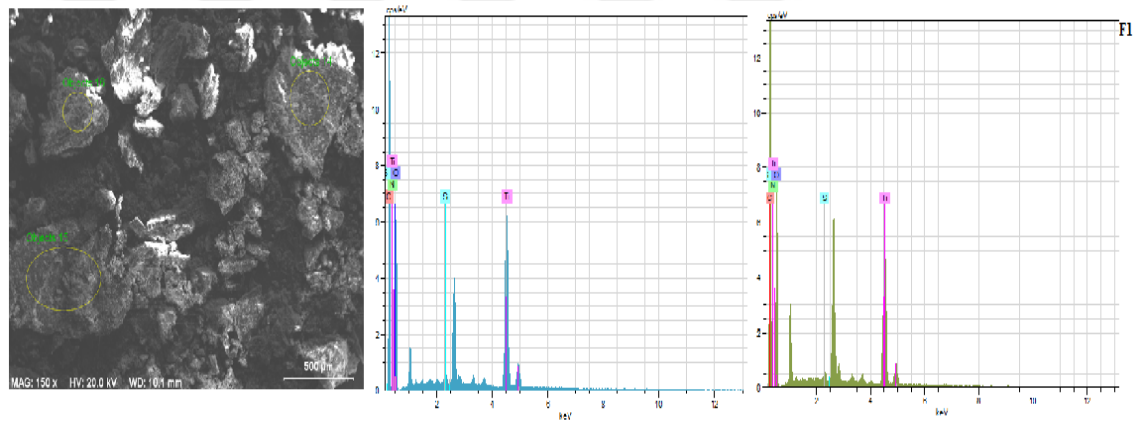
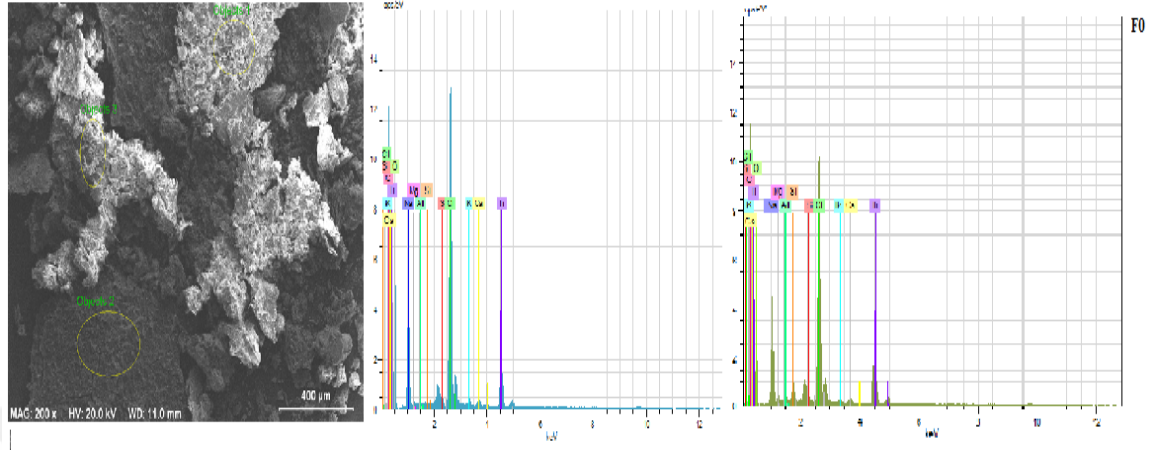


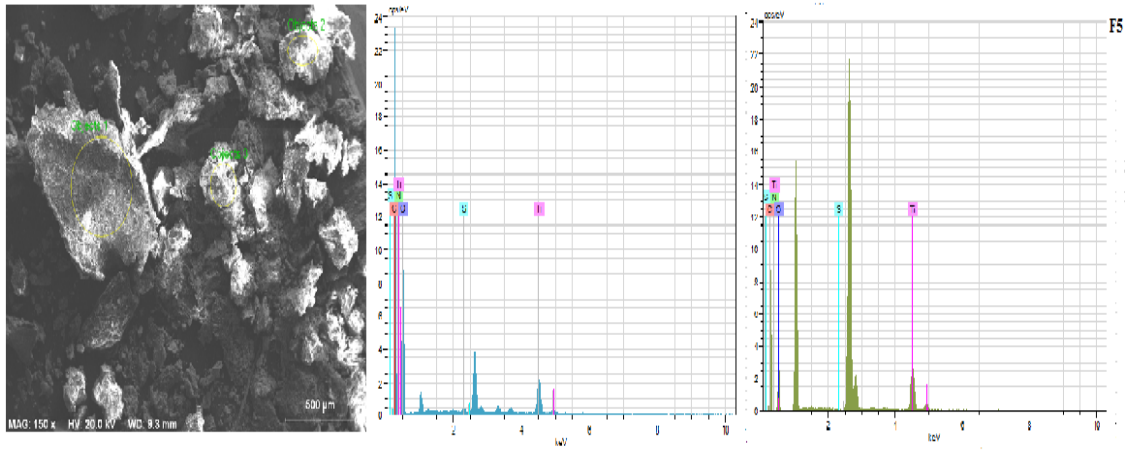
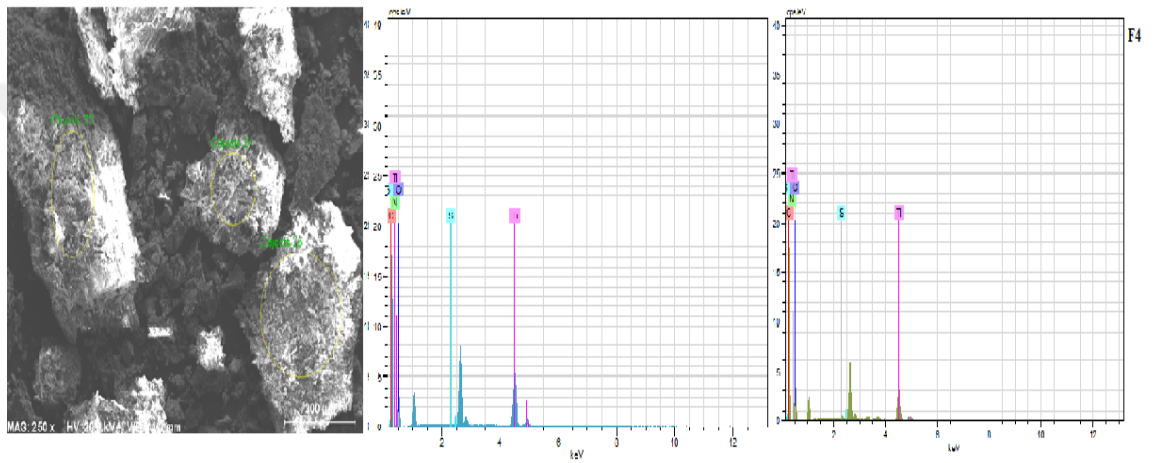
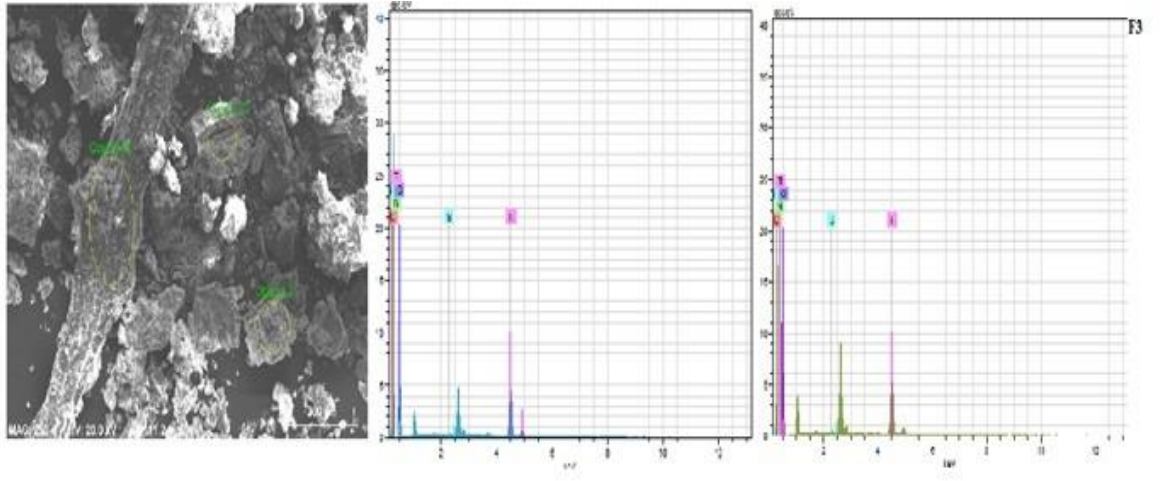
K5

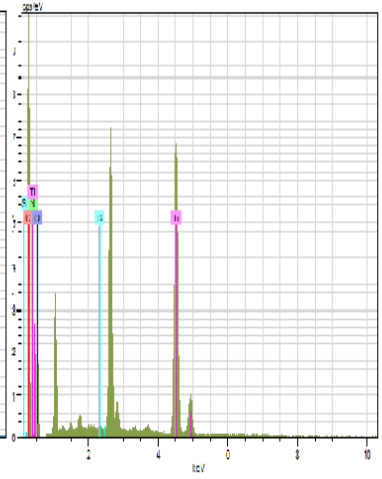
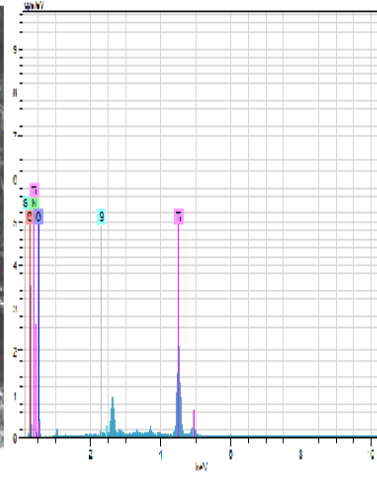
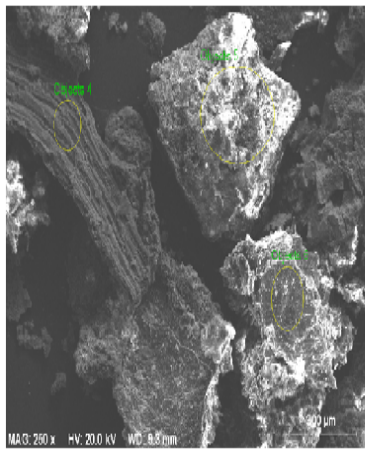


EK-2

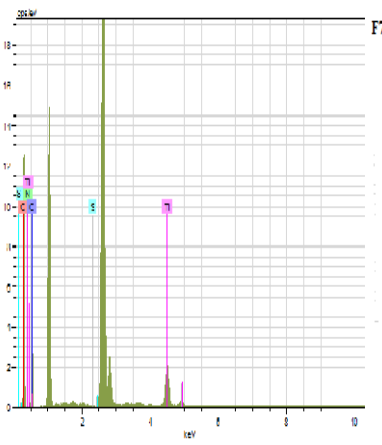
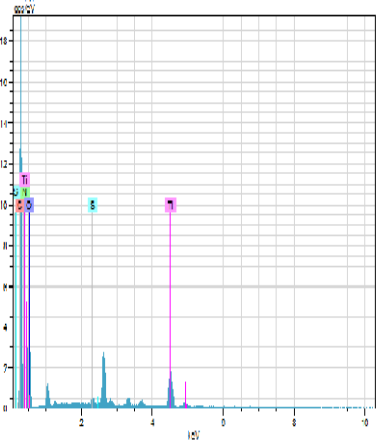
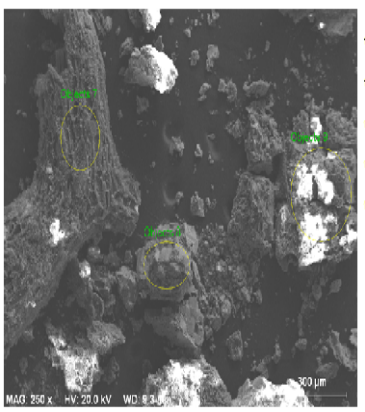
Fıstık kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin EDAX sonuçları aşağıdaki verilmiştir.







F6



F7

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kübra KARADAŞ

Doğum Yeri : Malatya

Doğum Tarihi : 02.08.1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Hacı Ahmet Akıncı Lisesi-2011

Lisans : İnönü Üniversitesi - 2016

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Karadaş K., Sarıcı Özdemir Ç., *Adsorpsiyon and characterization of malachite green onto chestnut shell* IV. International Ege Composite Material Symposium KOMPEGE 2018 İzmir.

Karadaş K., Sarıcı Özdemir Ç., Atıkların yüzey modifikasyonu ile kullanılabilirliğin artırılması II. Uluslararası Battalgazi Multidisipliner Çalışmalar Kongresi 2019 Malatya.

Karadaş K., Sarıcı Özdemir Ç., Kestane kabuğu kullanılarak hazırlanan kompozit malzeme ile fotokatalitik etkinin incelenmesi II. Uluslararası Battalgazi Multidisipliner Çalışmalar Kongresi 2019 Malatya.

Karadaş K., Sarıcı Özdemir Ç., Fıstık Kabuğundan elde edilen fotokatalizörlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi I. Uluslar arası Ispec Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi 2019 Malatya.