

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

**ATIK SULARDA BULUNABİLEN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN AKTİF  
KARBON KUMAŞ ELEKTRODU KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN  
ELEKTROSORPSİYON YOLU İLE UZAKLAŞTIRILMASININ  
İNCELENMESİ**

**Edip BAYRAM**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2011**

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

**ATIK SULARDA BULUNABİLEN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN AKTİF  
KARBON KUMAŞ ELEKTRODU KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN  
ELEKTROSORPSİYON YOLU İLE UZAKLAŞTIRILMASININ  
İNCELENMESİ**

**Edip BAYRAM**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez ... / ... / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği / Oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erol AYRANCI.....  
(Danışman)

Prof. Dr. Efraim AVŞAR.....

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK.....

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU.....

Yrd. Doç. Dr. Niyazi DEMİRCAN.....

## ÖZET

### ATIK SULARDA BULUNABİLEN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN AKTİF KARBON KUMAŞ ELEKTRODU KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ELEKTROSORPSİYON YOLU İLE UZAKLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ

**Edip BAYRAM**

**Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Erol AYRANCI**

**Mart 2011, 135 Sayfa**

Bu çalışmada, yüksek özgül yüzeyli aktif karbon kumaş (ACC) elektrodunun geniş bir potansiyel aralığında (-1,5- 5,0 V) ve değişik elektrolit içeren ortamlarda ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$ ) polarizasyonu sonucu yapısal, yüzey kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler sistematik olarak incelenmiştir. ACC'nin polarizasyonu sonucu yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler gözlenmezken yüzey kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinde kayda değer değişimler gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bazik boyaların elektrosorpsiyon davranışlarını açıklamada kullanılmıştır. Bazik boyaların elektrosorpsiyon prosesi, yerinde (*in-situ*) UV-VIS spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. Kinetik veriler yalancı birinci-mertebe eşitliğine göre işlenmiş ve hız sabitleri belirlenmiştir. Bazik boyaların sulu çözeltilerinden elektrosorpsiyon yolu ile tamamen uzaklaştırılabileceği görülmüştür. Çözücü-çözünen etkileşimleri ve çözeltinin pH değerleri düşünülerek bazik mavi-7'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  çözeltilerinden elektrosorpsiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. Çalışmanın son bölümünde bazı aromatik organik asitlerin döngüsel elektrosorpsiyon (DE) ve 2,4-D pestisitinin sürekli akış elektrosorpsiyonu (SAE) prosesleri ile özel olarak tasarlanan doğrudan akış hücresinden ACC elektrodu üzerine elektrosorpsiyonu gerçekleştirilmiş, prosesler on-line UV-VIS spektrofotometrik sistem kullanılarak takip edilmiştir. Aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon davranışları moleküllerin dipol momentleri ve çözeltide bulunan iyonik tür miktarları ile ilişkilendirilmiştir. SAE prosesi ile 2,4-D pestisitinin ACC elektrodu üzerine elektrosorpsiyonu için kapasite  $729 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Doğrudan akış

hücresinin kullanılmasıyla organik moleküllerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılma hızı ve miktarında kayda değer gelişme gözlenmiş ve bu hücre, elektrosorpsiyon temelli su arıtılmasının pratik uygulamaları için önerilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Adsorpsiyon, elektrosorpsiyon, aktif karbon kumaşı, elektrot potansiyeli, bazik boyalar, aromatik organik asitler, pestisitler, atık sular

**JÜRİ:** Prof. Dr. Erol AYRANCI (Danışman)

Prof. Dr. Efraim AVŞAR

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU

Yrd. Doç. Dr. Niyazi DEMİRCAN

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF REMOVAL OF SOME ORGANIC COMPOUNDS FOUND IN WASTE WATERS BY MEANS OF ELECTROSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON CLOTH ELECTRODE

**Edip BAYRAM**

**Ph.D. Thesis in Chemistry**

**Adviser: Prof. Dr. Erol AYRANCI**

**March 2011, 135 Pages**

In this study, changes in textural, surface chemical and electrochemical properties of high specific surface area activated carbon cloth (ACC) electrode upon polarization with in wide potential range (-1,5 V - 5,0 V) and in different electrolytes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH) were systematically investigated. Although the textural properties of ACC do not change appreciably upon polarization, significant changes were observed in surface chemical and electrochemical properties. The results were used in explaining the electrosorptive behaviors of basic dyes. Electrosorption of basic dyes was followed by *in-situ* UV-VIS spectrophotometric measurements. Kinetic data were treated according to the pseudo first-order model and rate constant were determined. It was seen that complete removal of basic dyes from aqueous solutions can be achieved by electrosorption. A mechanism was proposed for electrosorption of basic blue-7 from Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH solutions considering the solute-solvent interactions and solution pH. In the last part of this study, electrosorption of some aromatic organic acids by cyclic electrosorption (DE) process and 2,4-D pesticides by continuous flow electrosorption process (SAE) onto ACC electrode using a specially designed flow-through cell were carried out and processes were followed by an on-line UV-VIS spectrophotometric method. Electrosorptive behaviors of aromatic organic acids were correlated with their dipole moments and amounts of their ionic species present in solution. The capacity for electrosorption of 2,4-D pesticide onto ACC electrode by SAE process was calculated as 729 mg.g<sup>-1</sup>. Considerable improvement in the rate and extent of removal of organic molecules from aqueous solutions was achieved using the

flow-through cell and this cell was proposed for the practical applications of electrosorption based waste water treatments.

KEY WORDS: Adsorption, electrosorption, activated carbon cloth, electrode potential, basic dyes, aromatic organic acids, pesticides, waste water

COMMITTEE: Prof. Dr. Erol AYRANCI (Adviser)

Prof. Dr. Efraim AVŞAR

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU

Asst. Prof. Dr. Niyazi DEMİRCAN

## ÖNSÖZ

Son yıllarda endüstriyel ürünlere olan taleple birlikte sanayinin gelişmesi, çevre kirliliğini ciddi bir problem haline getirmiştir. Bu sorunun çözümü endüstriyel atıkların çevreye verilmeden önce temizlenmesi veya zararsız hale getirilmeleri ile mümkündür. Su endüstride en çok kullanılan çözücü olduğundan, endüstriyel atık suların temizlenmesi problemin çözümünde önemli bir yer tutmaktadır. Diğer taraftan, dünyada insan nüfusunun hızla artması da, su arıtılması konusunda yeni, etkili ve ekonomik teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Bu noktada, yüksek özgül yüzey alana sahip aktif karbonların elektrosorpsiyonda kullanılması ile sulu çözeltilerdeki kirletici organik moleküllerin çok düşük konsantrasyonlarda bile etkili bir şekilde uzaklaştırabilmesi, elektrosorpsiyonu hızla gelişen bir teknoloji haline getirmiştir.

Bu çalışmada, organik moleküllerin sulu çözeltilerden, aktif karbon kumaş elektrodu üzerine elektrosorpsiyonu yolu ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, *Carbon, Environmental Science and Technology, Electrochimica Acta* gibi SCI tarafından taranan, uluslararası hakemli dergilerde yayımlanmış, bir tanesi de *Chemical Engineering Journal* dergisine yayımlanmak üzere sunulmuş olup inceleme aşamasındadır. Elde edilen sonuçların elektrosorpsiyon temelli su arıtma teknolojisinin gelişmesine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Bana bu alanda çalışma olanağı tanıyan, yönlendiren ve destekleyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erol AYRANCI'ya (Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü), bölümümüzün tüm öğretim elemanlarına ve son olarak, hoş görü ve desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, 15 Nisan 2007 tarihinde aramızdan ayrılan sevgili babam Süleyman BAYRAM'a adanmıştır.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrosorpsiyonla İlgili Tanımlar ve Tarihsel Gelişimi.....	2
1.2. Elektrosorpsiyonun Dayandığı Teorik Temeller.....	3
1.2.1. Elektriksel çift tabakanın oluşumu ve yapısı.....	3
1.2.2. Elektriksel çift tabaka modelleri.....	4
1.2.3. Faradaik ve Faradaik olmayan prosesler.....	6
1.2.4. Elektrosorpsiyon kapasitesi.....	7
1.2.5. Aktif karbon elektrotların yükleme kinetiği.....	8
1.2.6. Uygulanan potansiyelle yüzey potansiyeli arasındaki ilişki.....	10
1.3. Elektrosorpsiyonda Kullanılan Aktif Karbon Elektrotlar.....	11
1.4. Aktif Karbon Kumaşının Özellikleri.....	12
1.5. Çalışmada Kullanılan Kirleticilerin Genel Özellikleri.....	14
1.6. Organik Bileşiklerin Elektrosorpsiyonu ile İlgili Literatürdeki Çalışmalar.....	15
1.7. Araştırmanın Amacı.....	17
2. MATERYAL ve METOT.....	18
2.1. Materyal.....	18
2.2. Metot.....	20
2.2.1. Aktif karbon kumaşının yıkanması.....	20
2.2.2. Polarize edilmiş aktif karbon kumaş numunelerinin hazırlanması.....	21
2.2.3. Yüzey özelliklerinin belirlenmesi.....	22
2.2.4. Elementel analiz.....	22
2.2.5. $pH_{PZC}$ değerlerinin belirlenmesi.....	22
2.2.6. Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi.....	23



2.2.7. Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	24
2.2.8. $E_{PZC}$ ve $E_{OC}$ değerlerinin belirlenmesi.....	24
2.2.9. Görünür molar hacimlerin belirlenmesi.....	25
2.2.10. Kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması.....	26
2.2.11. Kesikli elektrosorpsiyon prosesi için düzeneğinin kurulması ve prosesin takibi.....	27
2.2.12. Doğrudan akış yöntemiyle elektrosorpsiyon.....	29
2.2.13. Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi.....	33
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	34
3.1. Aktif Karbon Kumaş ve Polarize Edilmiş Aktif Karbon Kumaş Örneklerinin Karakterize Edilmesi.....	34
3.1.1. Giriş ve amaç.....	34
3.1.2. Yüzey özellikleri.....	35
3.1.3. Yüzey kimyasal özellikleri.....	38
3.1.4. Elektrokimyasal özellikleri.....	43
3.1.5. Özet.....	49
3.2. Kesikli Proses ile Elektrosorpsiyon: Bazik Boyaların Sulu Çözeltilerinden Elektrosorpsiyon Yolu ile Uzaklaştırılması.....	50
3.2.1. Giriş ve amaç.....	50
3.2.2. Bazik boyaların spektroskopik analizleri.....	51
3.2.3. Verilerin işlenmesi.....	55
3.2.4. Bazik boyaların adsorpsiyon davranışları.....	57
3.2.5. Bazik boyaların adsorpsiyon izotermeleri.....	63
3.2.6. Bazik boyaların elektrosorpsiyon davranışları.....	68
3.2.7. Bazik boyaların elektrosorpsiyon kinetikleri.....	73
3.2.8. $Na_2SO_4$ ve $KH_2PO_4$ / $KOH$ çözeltilerinden elektrosorpsiyon.....	85
3.2.9. Özet.....	90
3.3. Doğrudan Akış Yöntemiyle Elektrosorpsiyon.....	91
3.3.1. Giriş ve amaç.....	91
3.3.2. Spektroskopik analizler ve kalibrasyon verileri.....	93
3.3.3. Verilerin incelenmesi.....	95

3.3.4. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesinde aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon davranışları.....	96
3.3.5. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesine uygulanan potansiyelin etkisi....	102
3.3.6. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesine akış hızının etkisi.....	107
3.3.7. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesi ile ikili karışımların elektrosorpsiyonu.....	110
3.3.8. Aktif karbon kumaş elektrodunun rejenerasyonu.....	112
3.3.9. Sürekli akış elektrosorpsiyonu prosesi ile 2,4-D pestisitinin elektrosorpsiyonu.....	115
3.3.10. Özet.....	118
4. SONUÇ.....	120
5. KAYNAKLAR.....	123
6. EKLER.....	131
6.1. EK-1 Molar hacimlerinin belirlenmesinde kullanılan konsantrasyon ve yoğunluk verileri ile hesaplanan molar hacim değerleri.....	131
6.2. EK-2 Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden aktif karbon kumaş üzerine adsorpsiyonundan elde edilen izoterm verileri.....	133
6.3. EK-3 Aktif karbon kumaşının yüzey alanın gözenek boyutuna göre dağılımı verileri.....	134
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\emptyset$	Yüzey potansiyeli
$E$	Elektrot potansiyeli
$E^{\circ}$	Standart elektrot potansiyeli
$\Psi$	Elektriksel potansiyel
$\varepsilon$	Dielektrik sabiti
$k$	Boltzmann sabiti
$T$	Mutlak sıcaklık
$C$	Kapasitans
$z$	İyon yükü
$e$	Elektron yükü
$x$	Elektrot yüzeyinden olan uzaklık
$q$	Voltametrik yük
$V$	Gerilim
$m$	Kütle
$I$	Akım şiddeti
$R$	Direnç
$\emptyset_{\text{ecm}}$	Elektrodun elektrokapiler maksimumdaki yüzey potansiyeli
$E_{\text{PZC}}$	Elektrodun yüzey yükünün sıfır olduğu potansiyel
$E_{\text{OC}}$	Açık-devre potansiyeli
$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Yüzey net yükünün sıfır olduğu pH değeri
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat, sıcaklık birimi
$\text{Å}$	Angström, uzunluk birimi
$\text{nm}$	Nanometre, uzunluk birimi
$V_{\phi}$	Görünür molar hacim
$V^{\circ}_{\phi}$	Sonsuz seyreltikteki görünür molar hacim
$m$	Molalite
$d$	Yoğunluk
$V_{\text{tot}}$	Toplam gözenek hacmi
$V_{\text{mikro}}$	Mikrogözenek hacmi

$V_{\text{meso}}$	Mesogözenek hacmi
$c$	Konsantrasyon
$\epsilon$	Molar absorptivite
$A$	Absorbans
$l$	Hücre kalınlığı
$c_0$	Başlangıç konsantrasyonu
$c_e$	Denge konsantrasyonu
$c_t$	$t$ anındaki konsantrasyon
$g$	Gram, ağırlık birimi
$t$	Zaman
$q_e$	Dengede gram adsorbent başına adsorplanmış adsorbat miktarı
$q_t$	$t$ anında gram adsorbent başına adsorplanmış adsorbat miktarı
$k_1$	Yalancı birinci-mertebe hız sabiti
$R_{\text{eq}}$	Dengede adsorplanmış veya elektrosorplanmış adsorbat oranı
$\Gamma_{\text{eq}}$	Dengede adsorbentin birim yüzey alanına adsorplanmış veya elektrosorplanmış adsorbat miktarı
$S_{\text{BET}}$	Spesifik yüzey alan
$q_m$	Maksimum adsorpsiyon miktarını gösteren Langmuir sabiti
$b$	Langmuir sabiti
$K_F$	Adsorpsiyon kapasitesini temsil eden Freundlich sabiti
$n$	Freundlich sabiti
$t_{\text{eq}}$	Adsorpsiyon veya elektrosorpsiyon prosesinin dengeye gelme süresi
$r$	Regresyon katsayısı
$X_S$	SAE prosesinde adsorbent için kapasite parametresi
$X$	Elektrosorpsiyonda tersinir aktif olan fraksiyon

### **Kısaltmalar**

CV	Dönüşümlü voltametri
EDL	Elektriksel çift tabaka
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ACC	Aktif karbon kumaş
BB-7	Bazik mavi 7
BB-11	Bazik mavi 11
BB-3	Kristal viyole
BA	Benzoik asit
NA	Nikotinic asit
FA	Ftalik asit
2,4-D	2,4- diklorofenoksiasetik asit
RE	Referans elektrot
CE	Karşı elektrot
WE	Çalışma elektrodu
UV-VIS	Ultraviolele/visible (morötesi/görünür)
BET	Brunauer, Emmet, Teller
PSD	Gözenek büyüklüğü dağılımı
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
DE	Döngüsel elektrosorpsiyon
SAE	Sürekli akış elektrosorpsiyonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sulu elektrolit çözeltisi ile yüksüz elektrot (a), yüklenmiş elektrot (b) arasında oluşan elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi. $\text{O}_1$ ve $\text{O}_2$ sırasıyla iç Helmholtz (IHP) ve dış Helmholtz (OHP) tabakalarının yüzey potansiyelini göstermektedir.....	4
Şekil 1.2. Elektrosorpsiyonla elektrot yüzeyine yüklenen tür miktarının $E_{\text{PZC}}$ 'ye göre yüzey potansiyeline bağlı değişimi.....	11
Şekil 1.3. Karbon kumaşının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değişik kesitlerinden alınan görüntüleri.....	13
Şekil 1.4. Aktif karbon yüzeyinde bulunabilen fonksiyonel gruplar.....	14
Şekil 2.1. Polarize edilmiş ACC örneklerinin hazırlanması için kullanılan elektrokimyasal hücre.....	21
Şekil 2.2. Suda BB-7'nin kalibrasyonu için 315 nm dalga boyunda ölçülmüş absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği.....	27
Şekil 2.3. Elektrosorpsiyon prosesinin UV-VIS spektrofotometrik takibinde kullanılan elektrokimyasal hücre.....	28
Şekil 2.4. Doğrudan akış yöntemiyle elektrosorpsiyon prosesinin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre.....	30
Şekil 2.5. Döngüsel elektrosorpsiyon (DE) prosesinin gerçekleştirilmesi için kurulan düzenek ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.6. Sürekli akış elektrosorpsiyon (SAE) prosesinin gerçekleştirilmesi için kurulan düzenek ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.1. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin DFT modeline göre elde edilen gözenek hacminin, gözenek boyutuna göre dağılım eğrisi.....	37
Şekil 3.2. ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin $\text{pH}_{\text{PZC}}$ değerlerinin belirlenmesi için çizilen $\text{pH}_{\text{başlangıç}}-\text{pH}_{\text{son}}$ eğrileri: ( $\diamond$ )ACC; ( $\blacksquare$ ) ACC+0.5; ( $\blacktriangle$ ) ACC+0.8; ( $\bullet$ ) ACC+1.5; ( $\ast$ ) ACC+5.0; ( $\circ$ ) ACC+1.5T.....	40
Şekil 3.3. ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin $\text{pH}_{\text{PZC}}$ değerlerinin belirlenmesi için çizilen $\text{pH}_{\text{başlangıç}}-\text{pH}_{\text{son}}$ eğrileri: ( $\diamond$ ) ACC; ( $\square$ ) ACC-1.5; ( $\triangle$ ) ACC-1.5T.....	41
Şekil 3.4. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey fonksiyonel grup miktarları.....	42
Şekil 3.5. ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	44
Şekil 3.6. ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	45
Şekil 3.7. ACC için 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltide, 1, 5, 10 ve $25 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızlarında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	46

Şekil 3.8. ACC ve polarize edilmiş ACC örnekleri için tarama hızına karşı spesifik kapasitans grafiği.....	48
Şekil 3.9. BB-7, BB-11 ve BB-3'ün pH 6,3'deki $6,0 \times 10^{-5}$ M'lık sulu çözeltilerine ait UV-VIS spektrumu.....	51
Şekil 3.10. BB-7'nin farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerinden elde edilen UV-VIS spektrumu.....	52
Şekil 3.11. BB-7'nin sulu, 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ve 0,01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$ içindeki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.....	54
Şekil 3.12. Bazik boyaaların 25 °C'de, 20 mL $6,0 \times 10^{-5}$ M sulu çözeltilerinden, $12,0 \pm 0,1$ mg ACC üzerine adsorpsiyonu sırasındaki çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	58
Şekil 3.13. BB-7'nin 25 °C'de, 20 mL $6,0 \times 10^{-5}$ M sudaki, 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ve 0,01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$ tampon çözeltilerinden, $12,0 \pm 0,1$ mg ACC üzerine adsorpsiyonu sırasındaki çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	60
Şekil 3.14. BB-7'nin konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak, sudaki doğal pH değeri olan 6,3 deki ( $\blacktriangle$ ), 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisindeki doğal pH değeri olan 6,3 deki ( $\bullet$ ), 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde pH 3,6'daki ( $\blacksquare$ ) ve 0,01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$ pH 6,4 tamponundaki ( $\circ$ ) molar hacimleri. Doğruların $c=0$ 'a ekstrapolasyonu sonsuz seyreltikteki görünür molar hacimleri verir.....	62
Şekil 3.15. BB-3'ün sudaki adsorpsiyon izoterm verileri için çizilen $c_e/q_e$ 'ye karşı $c_e$ grafiği.....	64
Şekil 3.16. BB-3'ün sudaki adsorpsiyon izoterm verileri için çizilen $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln c_e$ grafiği.....	64
Şekil 3.17. BB-7 ( $\blacksquare$ ), BB-11 ( $\bullet$ ) ve BB-3 ( $\blacktriangle$ ) boyaalarının sudaki çözeltilerinden 25 °C'de elde edilen deneysel izoterm verileri ile Langmuir (—) ve Freundlich (- - -) izotermeleri.....	65
Şekil 3.18. ACC'nin DFT modeline göre elde edilmiş yüzey alanının gözenek genişliğine göre dağılım eğrisi.....	67
Şekil 3.19. BB-7'nin 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (—) ve 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}$ M BB-7 (----) çözeltilerinde elde edilmiş CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	69
Şekil 3.20. BB-7'nin adsorpsiyon (—); -0,5 mA ( $\square$ ), -1,0 mA ( $\circ$ ) ve -2,0 mA ( $\Delta$ ) uygulanan akımda elektrosorpsiyon (A'dan B'ye); +0,5 mA ( $\square$ ), +1,0 mA ( $\circ$ ) ve +2,0 mA ( $\Delta$ ) uygulanan akımda elektrodessorpsiyon (B'den sonra) davranışları.....	70
Şekil 3.21. BB-11'in adsorpsiyon (—); -2,0 mA uygulanan akımda elektrosorpsiyon ( $\Delta$ ) (A'dan B'ye); +2,0 mA uygulanan akımda elektrodessorpsiyon davranışı (B'den sonra).....	71
Şekil 3.22. BB-3'ün adsorpsiyon (—); -2,0 mA uygulanan akımda elektrosorpsiyon ( $\square$ ) (A'dan B'ye); +2,0 mA uygulanan akımda elektrodessorpsiyon davranışı (B'den sonra).....	72
Şekil 3.23. BB-7'nin sudaki çözeltisinden ACC üzerine -0,5 mA ( $\square$ ), -1,0 mA ( $\circ$ ) ve -2,0 mA ( $\Delta$ ) polarizasyonla elektrosorpsiyonu. Adsorpsiyon verileri (x) karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Çizgiler yalancı birinci-mertebe eşitliğinden elde edilen simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.....	74

Şekil 3.24. BB-7'nin sudaki çözeltisinden +2,0 mA ile elektrosorpsiyonu ve önce -2,0 mA ile elektrosorpsiyon, ardından +2,0 mA ile elektrosorpsiyonu sırasında kaydedilmiş pH değerleri.....	77
Şekil 3.25. BB-7'nin -2,0 mA uygulanan akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu. Oklar artan polarizasyon süresini gösterir.....	78
Şekil 3.26. BB-7'nin sudaki çözeltisinden ACC üzerine galvanostatik olarak +0,5 mA (■), +1,0 mA (●) and +2,0 mA (▲) polarizasyon ile elektrosorpsiyon ve adsorpsiyonu (x). Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.....	79
Şekil 3.27. BB-7'nin +2,0 mA'lık akımla elektrosorpsiyonu sırasında 5 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları.....	80
Şekil 3.28. BB-11'in sudaki çözeltisinden ACC üzerine galvanostatik olarak +0,5 mA (□) ve -2,0 mA (Δ) polarizasyon ile elektrosorpsiyon ve adsorpsiyonu (x). Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.....	81
Şekil 3.29. BB-3'ün sudaki çözeltisinden ACC üzerine adsorpsiyonu (x) ve galvanostatik olarak +0,5 mA (□) ve -2,0 mA (Δ) polarizasyon ile elektrosorpsiyonu. Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.....	82
Şekil 3.30. BB-11'in uygulanan -2,0 mA akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu.....	83
Şekil 3.31. BB-3'ün uygulanan -2,0 mA akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu.....	83
Şekil 3.32. BB-7 (Δ), BB-11 (○) ve BB-3 (□)'ün sudaki çözeltilerinde ACC elektroduna -0,5 mA akım uygulanması sırasındaki elektrosorpsiyon davranışları.....	84
Şekil 3.33. BB-7 (Δ), BB-11 (○) ve BB-3 (□)'ün sudaki çözeltilerinde ACC elektroduna -2,0 mA akım uygulanması sırasındaki elektrosorpsiyon davranışları.....	84
Şekil 3.34. BB-7'nin 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinden galvanostatik olarak +2,0 mA (▲), -2,0 mA (Δ) ve 0,01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /KOH çözeltisinden +2,0 mA (■), -2,0 mA (□) polarizasyon ile elektrosorpsiyonu. Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.....	86
Şekil 3.35. BB-7'nin 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinden galvanostatik olarak +2,0 mA ve -2,0 mA polarizasyon ile ACC üzerine elektrosorpsiyonu için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi.....	88
Şekil 3.36. Aromatik organik asitler ve 2,4-D pestisitinin 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 2,0x10 <sup>-4</sup> M çözeltilerinde kaydedilmiş UV-VIS spektrumları.....	93
Şekil 3.37. BA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin (I) -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve (II) +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 2,2x10 <sup>-4</sup> M, ACC miktarı; 40 mg, akış hızı 10 mL.dak <sup>-1</sup> dir. X <sub>1</sub> ve X <sub>2</sub> takip eden herbir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.....	98



Şekil 3.38. FA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin (I) -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve (II) +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 2,2x10 <sup>-4</sup> M, ACC miktarı; 40 mg, akış hızı 10 mL.dak <sup>-1</sup> dir. X <sub>1</sub> ve X <sub>2</sub> takip eden herbir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.....	99
Şekil 3.39. NA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin (I) -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve (II) +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 2,2x10 <sup>-4</sup> M, ACC miktarı; 40 mg, akış hızı 10 mL.dak <sup>-1</sup> dir. X <sub>1</sub> ve X <sub>2</sub> takip eden herbir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.....	100
Şekil 3.40. BA'nın DE prosesi ile (a) +900 mV ve (b) -900 mV potansiyellerde elektrosorpsiyonu sırasında 2 dakika aralıklarla kaydedilmiş taramalı-kinetik spektrumları.....	103
Şekil 3.41. BA'nın DE prosesi ile elektrosorpsiyonuna uygulanan potansiyelin etkisi. Konsantrasyon: 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 2,2x10 <sup>-4</sup> M, çözelti hacmi: 200 mL, akış hızı: 10 mL.dak <sup>-1</sup> , ACC ağırlığı: 40 mg .....	104
Şekil 3.42. BA'nın DE prosesi ile elektrosorpsiyonu için q <sub>e</sub> değerlerine karşılık uygulanan potansiyel grafiği. Adsorpsiyon için ACC'nin E <sub>OC</sub> değeri kullanılmıştır.....	107
Şekil 3.43. DE prosesine çözelti akış hızının etkisi; 40 mg pack-bed ACC; konsantrasyon, 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 2,2x10 <sup>-4</sup> M BA çözeltisi; uygulanan potansiyel +600 mV.....	108
Şekil 3.44. NA ve BA karışımının DE prosesi ile elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyon davranışı.....	111
Şekil 3.45. ACC pack-bed elektrodunun rejenerasyonu. 40 mg ACC; 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde yaklaşık 2,1x10 <sup>-4</sup> M, 200 mL BA çözeltisi kullanılmıştır. (I) ve (II) kesintisiz olarak yapılan çalışmayı, "P" harfi ise 600 mV'luk uygulanan potansiyeli göstermektedir.....	113
Şekil 3.46. ACC pack-bed elektrodunun rejenerasyonu. 40 mg ACC; 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 2,1x10 <sup>-4</sup> M, 200 mL NA çözeltisi kullanılmıştır. "P" harfi 600 mV'luk uygulanan potansiyeli göstermektedir.....	114
Şekil 3.47. 2,4-D pestisitinin SAE prosesi farklı miktarlardaki uygulanan potansiyellerde elektrosorpsiyonu sırasında elde edilen <i>breakthrough</i> eğrileri. Konsantrasyon 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 2,0x10 <sup>-4</sup> M; akış hızı 10 mL.dak <sup>-1</sup> ; ACC miktarı 40 mg'dır.....	116

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Elektrosorpsiyon özellikleri çalışılan organik moleküller, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları.....	19
Çizelge 2.2. Suda BB-7'nin molar absorptivitesinin belirlenmesi için hazırlanan çözelti konsantrasyonları ve 315 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerler.....	26
Çizelge 3.1. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey özellikleri.....	35
Çizelge 3.2. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin elementel analiz sonuçları.....	38
Çizelge 3.3. ACC ve polarize edilmiş ACC örnekleri için değişik tarama hızlarında elde edilen voltammogramlardan hesaplanan, $F.g^{-1}$ biriminde, spesifik kapasitans değerleri.....	47
Çizelge 3.4. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin $E_{PZC}$ ve $E_{OC}$ değerleri.....	48
Çizelge 3.5. BB-7'nin farklı çözücülerdeki UV-VIS absorpsiyon bandları ile BB-11 ve BB-3'ün sulu çözeltilerindeki UV-VIS absorpsiyon bandları. Maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyları, nm, tekabül eden molar absorptivite değerleri, $\epsilon$ , parantez içinde $\log_{10}\epsilon$ olarak verilmiştir.....	53
Çizelge 3.6. Bazik boyaların adsorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile adsorpsiyon denge zamanları ve regresyon katsayıları.....	59
Çizelge 3.7. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden 25 °C'de ACC üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm verilerinden hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.....	66
Çizelge 3.8. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonları için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri, denge potansiyelleri ve regresyon katsayıları.....	75
Çizelge 3.9. BB-7'nin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.....	87
Çizelge 3.10. Aromatik organik asitler ve 2,4-D pestisiti için spektral ve kalibrasyon verileri.....	95
Çizelge 3.11. Aromatik organik asitlerin DE prosesi ile adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.....	105
Çizelge 3.12. DE prosesi ile farklı çözelti akış hızlarında BA'nın elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.....	108
Çizelge 3.13. SAE prosesi ile 2,4-D'nin elektrosorpsiyonu için $t_s$ , $V_s$ ve $X_s$ parametreleri ile % verim değerleri.....	117



## 1. GİRİŞ

Su endüstriyel proseslerde en çok kullanılan çözücüdür. Bu yüzden endüstriyel atık sularda organik, inorganik ve biyolojik atıkların her türüne rastlanabilir. Amerika'da şehir sularında 700 çeşit kirlilik tanımlanmıştır (Weber ve Smith 1986). United States Enviromental Protection Agency (USEPA), 34 çeşit endüstri kolundan çevreye salınan 129 çeşit spesifik kimyasalı öncelikli kirleticiler sınıfına almıştır (Watts 1998). Boyalar, aromatik organik asitler ve pestisitler çevre kirliliğine neden olan kimyasal atıkların önemli bir kısmını oluşturmaktadırlar. Sonuçta endüstriyel atık sularının ve insan faaliyetlerinin neden olduğu çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiş ve atık suların temizlenmesi için etkili ve ekonomik tekniklerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç artmıştır.

Sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz gibi yöntemler bilinmektedir. Organik bileşiklerin uzaklaştırılması için yarım yüzyıldan fazladır havalandırma yöntemi uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemle sadece uçucu organik bileşikler uzaklaştırılabilir. Ozon, permanganat, klor gibi kimyasallar kullanılarak uygulanan kimyasal yükseltgeme ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya UV/TiO<sub>2</sub> kullanılarak gerçekleştirilen foto oksidasyon yöntemleri ile organik kirleticiler doğada daha kolay bozunabilir ürünlere parçalanmaktadırlar. Fakat bu yöntemlerin ek işlemler gerektirmesi maliyeti artırmakta, parçalanma sonucu oluşabilecek zehirli ürünler ikincil kirlenmeye neden olmaktadır (WHO 1996). Organik kirleticilerin büyük bir bölümü toksiktir ve oksijenli sindirime karşı dayanıklıdırlar (Robinson vd 2001). Bu yüzden biyolojik arıtma yöntemlerinde bakteriyel gelişimi engelleyerek yöntemin etkinliğini azaltırlar.

Kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon yöntemi, diğer yöntemlere göre karmaşık ve maliyet artırıcı sistemlere ihtiyaç duyulmaması, özellikle kimyasal ve biyolojik olarak kararlı bileşiklerin adsorpsiyon yoluyla önemli oranlarda uzaklaştırılabilmesi bakımından daha avantajlı bir yöntemdir. Bununla birlikte adsorbentin yeniden kullanımının kısıtlı olması maliyeti artırmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi için gereken süre çoğu zaman uzundur (Niu ve Conway 2002a).

Diğer taraftan elektrosorpsiyonla adsorpsiyon hızı ve adsorbent kapasitesi artırılırken, adsorbent nispeten kolayca rejenere edilerek yeniden kullanımı sağlanabilmektedir. Elektrosorpsiyonla kirleticilerin deriştirilebilmesi ve elektrosorbe olmuş kirleticilerin yüzeyde elektrokimyasal olarak bozunabilmeleri de yöntemin diğer önemli avantajlarıdır. Sonuçta kirleticilerin, özellikle çok seyreltik çözeltilerden, etkin, hızlı ve ekonomik olarak uzaklaştırabilen elektrosorpsiyon, son yıllarda hızla gelişen bir teknoloji haline gelmiştir (Foo ve Hameed 2009).

### 1.1. Elektrosorpsiyonla İlgili Tanımlar ve Tarihsel Gelişimi

Elektrosorpsiyon, genellikle potansiyel veya akım uygulayarak elektriksel olarak yüklenmiş katıların yüzeyine adsorpsiyon olarak tanımlanır (Ban vd 1998). Bu nedenle bazen “*elektroadsorpsiyon*” olarak da bilinmektedir. Adsorpsiyon, taneciklerin bir katı yüzeyine tutunmasıdır. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “*desorpsiyon*”, adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye “*adsorbat*”, adsorplayan katıya ise “*adsorbent*” adı verilmektedir (Atkins 1982). Elektrosorpsiyonda ise adsorbent olarak kullanılan, yüksek iletkenlik ve spesifik yüzey alana sahip olan katılara “*elektroadsorbent*” veya “*elektrot*” denir. Uygulanan akım veya potansiyelin yönünün değiştirilmesi ile elektrosorbe olan moleküllerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırılmasına da “*elektrodesorpsiyon*” denir.

Tarihsel olarak ilk elektrosorpsiyon çalışması 1947 de Graham tarafından n-oktanol ve iyonik olmayan sürfektantların potansiyel kontrollü adsorpsiyonu çalışması olarak rapor edilmiştir (Graham 1947). Yüksek spesifik yüzey alana sahip katıların elektroadsorbent olarak kullanılabileceği fikri ilk olarak Garten ve Weiss (1957) tarafından teorik olarak öne sürülmüştür. Blair ve Murphy (1960) tuzlu sulardan iyonların uzaklaştırılması amacı ile ilk olarak karbon siyahı ve aktif karbon karışımlarını elektroadsorbent olarak kullanmıştır. Sonraki çalışmalarda Johnson ve Newman (1971) ve Soffer (1972) gözenekli aktif karbonların elektrosorpsiyon kapasitesini, karbon ile elektrolitik çözelti arasında oluşan elektriksel çift tabaka (EDL) ile ilişkilendirerek, EDL'nin tuzların elektrosorpsiyonla uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. Alkire ve Eisinger (1980) organik bileşiklerin gözeneksiz

camsı karbon ve grafit üzerine elektrosorpsiyon izotermelerini türetmiş ve “flow-through” adsorplayıcı sistemde yük ve kütle dağılımını gösteren bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Günümüzde elektrosorpsiyon, katalizörler, medikal tanımlama, biyolojik sensörler, hidrojen depolama, kapasitörler, atık su temizlenmesi ve saflaştırılması gibi çeşitli alanlarda uygulamalar bulan ve hızla gelişen teknoloji haline gelmiştir (Foo ve Hameed 2009).

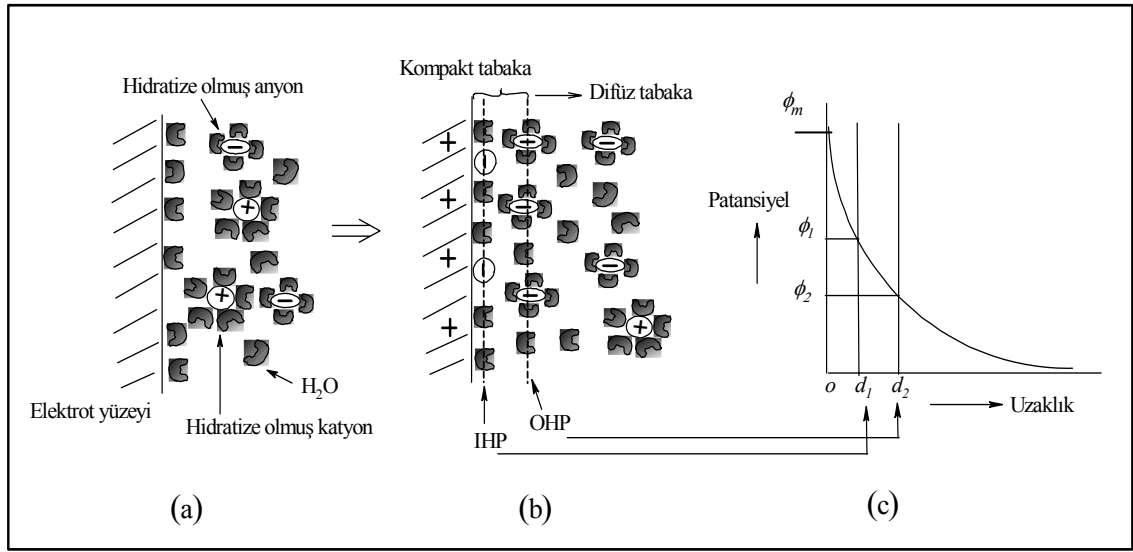
## 1.2. Elektrosorpsiyonun Dayandığı Teorik Temeller

### 1.2.1. Elektriksel çift tabakanın oluşumu ve yapısı

Bir katı sulu elektrolit çözeltisine daldırıldığında, sulu fazdan katı faza doğru bir süreksizlik oluşur ve elektrolit konsantrasyonu etkili bir şekilde değişir. İki faz arasındaki kimyasal potansiyel farkından dolayı bir ara yüzey oluşur ve bu arayüzey bölgesinde yük ayrımı meydana gelir. Bu yük ayrımı dipolar moleküller, polarize atomlar, serbest elektron veya iyonlar tarafından oluşturulur. Yük ayrımının nedeni, ara yüzeyde pozitif veya negatif iyonların adsorpsiyonu, ara yüzeyden yük geçişi veya asimetrik alan kuvvetlerinin molekülleri polarlaştırmasıdır (Şekil 1.1.a). Elektrot yüzeyi ise adsorplanmış su dipolleri ile kaplanır. Ayrıca bir arayüzeye potansiyel uygulandığı zaman da arayüzeyde yük ayrımı meydana gelir. Yüklü yüzeyle birlikte oluşan bu arayüzey “*elektriksel çift tabaka* (EDL)” olarak bilinir. Bu tabakanın kalınlığı çok seyreltik çözeltilerde 100 nm’den, konsantre çözeltilerde 0.1 nm’ye kadar değişir.

Yüklü elektrodun çözelti tarafı çok sayıda tabakadan oluşmaktadır (Şekil 1.1.b). Elektrot yüzeyine en yakın tabakada su molekülleri ve bazen de hidrasyon tabakasını kısmen ya da tümüyle kaybederek adsorplanmış iyonlar veya moleküller bulunur. Bu olaya *spesifik adsorpsiyon* denir. Spesifik olarak adsorplanmış iyonların merkezinden geçen ve elektroda  $d_1$  mesafesinde olan bu düzleme “*iç Helmholtz düzlemi* (IHP)” denir. Solvatize iyonlar elektroda ancak  $d_2$  uzunluğuna kadar yaklaşabilirler, solvatize iyonların merkezinden geçen bu düzlem “*dış Helmholtz düzlemi* (OHP)” olarak bilinir.

Yüksüz metal veya aktif karbon elektrot yüzeyi ile sulu elektrolit çözeltisi arasında oluşan ara yüzey Şekil 1.1a'da gösterilmiştir. Solvatize iyonların yüklü elektrotla etkileşimleri uzun mesafeli elektrostatik etkileşimlerdir. OHP ile çözelti arasındaki bölge “difüz tabaka” olarak bilinir. Difüz tabakadaki etkileşimler zayıf olduğundan bu bölgede adsorplanmış iyonlar üç boyutlu termal hareketlerine devam ederler (Bard ve Faulkner 2000).



Şekil 1.1. Sulu elektrolit çözeltisi ile yüksüz elektrot (a), yüklenmiş elektrot (b) arasında oluşan elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.  $\phi_1$  ve  $\phi_2$  sırasıyla iç Helmholtz (IHP) ve dış Helmholtz (OHP) düzlemlerinin yüzey potansiyelini göstermektedir.

Şekil 1.1.c arayüzeyin potansiyel enerjisinin, elektrot yüzeyinden olan uzaklıkla değişimini göstermektedir. Sonuçta yüklü elektrot yüzeyindeki yük, arayüzeyin elektrolit kısmındaki iyonik zıt yükler tarafından dengelenir. Bu dengeleme Şekil 1.1(b)' de gösterildiği gibi iyonların spesifik adsorpsiyonu ile ve/veya karşı iyonların OHP'de ve difüz tabakasında birikmesi ile gerçekleştirilir (Ban vd 1998). Böylece, arayüzey bütünüyle elektriksel olarak nötral olur.

### 1.2.2. Elektriksel çift tabaka modelleri

İlk EDL modeli 1879'da Hermann von Helmholtz tarafından önerilmiştir. Helmholtz'a göre metal yüzeyindeki fazla yük, çözelti tarafındaki tek molekül sıralı

tabakadaki zıt yükler tarafından nötralize edilir. Bir metal herhangi bir sebeple yüklendiği zaman fazla yük sadece metalin yüzeyinde birikir. Metalin iç kısımlarında fazla yük birikimi olmaz. Helmholtz, arayüzeyin çözelti tarafında da metal yüzeyindekine benzer tek sıralı bir yük tabakasının oluştuğunu kabul etmiştir. Ancak çözelti tarafında durum Helmholtz'un zannettiğinden daha farklıdır.

Geoges Gouy (1910) ve David L. Chapman (1913) birbirlerinden bağımsız bir şekilde Gouy-Chapman modeli olarak bilinen modeli geliştirmişlerdir. Bu modelde ara yüzeyde metal ile zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşmesinin yanı sıra, iyonların rasgele termal hareketleri de göz önüne alınmıştır. Ayrıca ara yüzeyin çözelti tarafındaki zıt yüklü iyon konsantrasyonunun belirli bir sınıra kadar yüksek olduğu ve bu sınırdan sonra iyonların homojen bir şekilde dağıldığı kabul edilmiştir. Bu modele göre elektrot tarafında Helmholtz'un kabul ettiği gibi belirgin bir tek sıralı yük tabakası oluşmasına rağmen, çözelti tarafında yük yoğunluğu belirgin bir tek sıralı tabakalaşma şeklinde değildir. Yük yoğunluğu elektroda yaklaştıkça artar. Elektrottan uzaklaştıkça azalır ve ana çözelti içerisinde yük ayırımı ortadan kalkar. Çözelti tarafındaki yük miktarı, elektrot tarafındaki yükü dengeleyecek (nötralleştirecek) büyüklüktedir. Fazla yükün büyük bir kısmı difüz tabakasının elektroda yakın tarafında olmalıdır. Çünkü elektrostatik kuvvetler elektroda yakın bölgelerde daha etkilidir ve termal hareketi daha çok engelleyecek büyüklüktedir. Elektrottan uzaklaştıkça elektrostatik kuvvetler zayıflar ve termal hareketler daha çok etkili olacağından çözelti homojenleşmeye başlar. Belirli bir mesafeden sonra yük ayırımı ortadan kalkar ve ana çözelti özellikleri etkin olur. Bu yüzden Helmholtz modelindeki moleküler boyutta olan çift tabaka kalınlığı yerine bir difüz tabaka kalınlığından bahsetmek daha doğrudur. Aynı zamanda bu difüz tabaka kalınlığının potansiyel ve elektrolit konsantrasyonuna göre değişmesi beklenir. Elektroda uygulanan potansiyel büyükse difüz tabakası daha belirgin olur. Çözeltideki yük ayırımı tek sıralı tabaka özelliğine yaklaşır ve bu nedenle diferansiyel kapasitans artar. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça da yukarıdakine benzer şekilde difüz tabakasının sıkışması ve diferansiyel kapasitansın yükselmesi beklenir. Gerçekten de yüksek pozitif ve negatif potansiyellerde diferansiyel kapasitanslar büyüktür.



Gouy-Chapman modelinde diferansiyel kapasitansın potansiyel ile sınırsız bir şekilde yükselişinin sebebi iyonların elektrot yüzeyine istenildiği kadar yaklaşabilen noktasal yükler olarak düşünülmesidir. Bu nedenle yüksek potansiyellerde metal ve çözeltideki yük bölgeleri arasındaki etkin mesafenin sıfıra kadar azaldığı kabul edilmiştir. Otto Stern 1924’de iyonların gerçek ölçüsünün ve iyonların spesifik adsorpsiyonunun hesaba katıldığı EDL teorisini önermiştir. Graham ise önerdiği modelde iyonların kimyasal ve elektrostatik adsorpsiyonunun farklı karakterde olduğunu göz önüne almıştır. Elektrostatik adsorpsiyonda katı ile adsorplanan molekül arasındaki etkileşimler kimyasal bağ etkileşimlerine kıyasla zayıftır ve iyonlar adsorpsiyon sırasında deforme olmazlar, termal hareketlerine devam ederler. İyonların elektrot yüzeyine en yakın uzaklığı dış Helmholtz düzlemi olarak adlandırılır. Daha şiddetli ve lokal kimyasal kuvvetler etkin olduğunda iyonlar deforme olurlar, mobilitelerini kaybederler ve spesifik olarak iç Helmholtz düzlemine adsorplanırlar.

### 1.2.3. Faradaik ve Faradaik olmayan prosesler

Faradaik proseslerde uygulanan potansiyel, elektriksel yükün arayüzeye geçişine izin verecek kadar büyüktür. Elektrolit çözeltileri elektron izolatörleri ve iyonik iletkenler olduklarından, elektrokimyasal hücreden etkili bir akım geçişi için en düşük enerjili yol elektriksel yükün sistem bileşenleri ile reaksiyonu olacaktır. Elektronların elektrot-çözelti ara yüzeyine aktarıldığı reaksiyonlar Faradaik prosesleri kapsar. Elektron transferi yükseltgenme veya indirgenmeye neden olur. Devreden geçen akım miktarı, oluşan kimyasal reaksiyon miktarıyla doğru orantılıdır. Nerst eşitliğine göre;

$$E = E^{\circ} - RT \ln ([P]^P / [R]^r) \quad (1.1)$$

burada E elektrot potansiyeli,  $E^{\circ}$  standart potansiyel, P ve R sırasıyla ürün ve reaktantların konsantrasyonları, üst indisler de sitokiyometrik katsayılarıdır. Elektro indirgenme yönündeki ürünler tanımlanırsa, E ve  $E^{\circ}$ ’ın işareti potansiyometrede okunanla aynı olacaktır. E daha pozitif değerlere taşındığında ürünler çok düşük konsantrasyonda olduğundan daha fazla tükenemeyecek ve akım da önemsiz olacaktır. Ters durumda reaktantlar çok düşük konsantrasyonda olduğunda, potansiyel daha

negatif değerlere taşınırsa akım yine önemsiz olacaktır. Bu iki koşul bir elektrot-elektrolit sisteminde bulunduğunda çözeltideki Faradaik reaksiyonlar için akımın harcanmadığı önemli bir potansiyel aralığı oluşur. Böylece ölçülebilen herhangi bir akım tamamen arayüzeydeki proseslerden kaynaklanır. Bu koşullardaki bir elektrot “*ideal polarize elektrot*” olarak adlandırılır. Yapılan işleme de “*polarizasyon*” denir. Cıva, soy metaller ve karbon elektrotlar geniş bir potansiyel aralığında polarize edilebilen elektrotlardır (Golub vd 1987). Aynı koşullarda, yük transfer reaksiyonlarının meydana gelmediği, termodinamik ve kinetik olarak elverişsiz olan prosesler Faradaik olmayan prosesler olarak adlandırılır. Adsorpsiyon-desorpsiyon ve çözelti bileşimi veya potansiyelin değişimi ile arayüzey yapısının değiştiiği prosesler Faradaik olmayan proseslerdir. Arayüzeyden çözeltime yük geçmediği halde, uygulanan potansiyel ile elektrodun yüzey alanı veya çözelti bileşimi değiştiiğinde dış devreden akım geçer.

#### 1.2.4. Elektrosorpsiyon kapasitesi

Aktif karbonların elektrosorpsiyon kapasitesine iki faktör katkıda bulunur. Birincisi elektrotla çözeltideki iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinden dolayı oluşan EDL kapasitesidir. Bu kapasite çözeltideki iyon konsantrasyonu ve uygulanan potansiyelden etkilenir (Farmer vd 1996). İkinci faktör Faradaik reaksiyonların neden olduğu *pseudo-kapasitans* dır ve çözünenin kimyasal özelliği ile elektrot yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlıdır. Karbon elektrot yüzeyindeki karbonil ve fenolik gibi gruplar katyonlarla kimyasal bağ oluşturmak üzere reaksiyon verebilirler. Bu yüzden pseudo kapasitans elektrot yüzeyindeki fonksiyonel grup yoğunluğundan belirlenebilir (Yang vd 2001).

Yüksek gözeneklilik ve yüzey alana sahip aktif karbonların gözenekleri paralel plakalar şeklinde düşünöldüğünde, simetrik z:z elektrolit çözeltilinde plakalar arasındaki elektriksel potansiyel dağılımı Poisson-Boltzmann (PB) eşıitliği ile verilir (Yang vd 2001).

$$d^2\psi/dx^2 = (2zeN_0/\epsilon) \sinh (ze\psi/kT) \quad (1.2)$$

burada  $x$  gözenek duvarları arasındaki uzaklık,  $\psi$  elektriksel potansiyel,  $z$  iyonların yükü,  $e$  elektronun elektriksel yükü,  $N_0$  çözültideki iyonların toplam sayısı,  $\varepsilon$  ortamın dielektrik sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklıktır.

EDL difüzyon ve Helmholtz tabakalarından oluşur (Şekil 1.1). Bu tabakalar paralel plakalı kapasitörler gibi düşünülebilir. Bu durumda EDL kapasitansı,

$$1/C_{dl} = 1/C_d + 1/C_H \quad (1.3)$$

Eşitliğinden hesaplanabilir. Burada  $C_d$  difüzyon tabakasının kapasitansı,  $C_H$  Helmholtz tabakasının kapasitansıdır (Hou vd 2006).

Diğer taraftan aktif karbon elektrotların spesifik EDL kapasitansı ( $F.g^{-1}$ ) deneysel olarak dönüşümlü voltametri (CV) ile elde edilen voltametrik yüklerden Eşitlik (1.4) kullanılarak hesaplanabilir (Alvarez vd 2004);

$$C = (q_a + |q_c|) / m \Delta V \quad (1.4)$$

burada,  $q_a$  ve  $q_c$  pozitif ve negatif taramalardan elde edilen anodik ve katodik voltametrik yükler,  $m$  aktif karbonun kütlesi,  $\Delta V$  (V) potansiyel aralığıdır. Spesifik kapasitans galvanostatik (sabit akımlı) deneylerden de Eşitlik (1.5) kullanılarak hesaplanabilir (Alvarez vd 2004);

$$C = 2 I \Delta t_d / m \Delta V_d \quad (1.5)$$

burada  $I$  galvanostatik akım,  $\Delta t_d$  elektrodun deşarj olması için geçen süre,  $\Delta V_d$  deşarj sonunda potansiyelde meydana gelen değişimdir.

### 1.2.5. Aktif karbon elektrotların yükleme kinetiği

Elektrosorpsiyon prosesinin hızı elektrodun yükleme hızına dolayısıyla EDL oluşum hızına bağlıdır. Gözenekli yapıya sahip aktif karbonlarda EDL'nin yüklenmesi akımın gözenek sisteminden geçirilmesini gerektirir. Sistem az da olsa dirence sahip

olduğundan bir miktar  $IR$  düşmesine neden olur. Gerçekte sistem gözenekli elektrodun direnci ile oluşan EDL kapasitesine ters orantılı karakteristik gevşeme zamanına ( $\theta$ ) sahip  $RC$  ağı gibi davranır,

$$\theta = s L^2 / (R' C) \quad (1.6)$$

burada  $R'$  çözeltinin gözenek sistemindeki spesifik direnci,  $C$  spesifik EDL kapasitansı,  $L$  gözenek sistemindeki çözüldüden geçen yüklem akım doygunluğunun karakteristik boyutunu temsil eden elektrot uzunluğunu,  $s$  ise geometri sabitini göstermektedir. Geometri sabiti, elektrodun iç yüzey alanının geometrik yüzey alanına oranına ve elektrodun gözenek yapısına bağlıdır. Geometri sabitinin dengelenmesi ile elektrot yüzeyindeki yük yoğunlu ayarlanabilir (Koresh ve Soffer 1977). Arayüzeydeki hız prosesleri çalışıldığında gözenek sisteminden yük transferini içeren basamağın hız belirleyici basamak olmaması için  $\theta$  minimize edilmelidir. Bu da elektrot boyutu,  $L$ , ve yüklem hızı düşürülerek, çözüldü konsantrasyonu artırılarak gerçekleştirilebilir (Golub vd 1987).

Diğer taraftan elektrosorpsiyon uygulamalarında karbon elektrotlar sabit potansiyel uygulanarak, “*potentiostatik*”, ya da belirli miktarda sabit akım uygulanarak, “*galvanostatik*”, olarak polarize edilebilirler. Potentiostatik polarizasyonda elektrot uygulanan potansiyel değerine kısa sürede ulaşır. Bununla birlikte yüksek spesifik yüzey alanlı karbon elektrotlardaki EDL yüklem hızındaki sınırlamalarından dolayı elektrosorpsiyon hızında ve kapasitesinde azalma meydana gelir (Niu ve Conway 2002a). Galvanostatik polarizasyonda küçük sabit akım uygulandığından (çoğunlukla mA düzeyinde) potansiyel yavaş yavaş yükselir. EDL yüklemesi yavaş olduğundan  $IR$  kayıpları minimuma indirgenir. Elektrosorpsiyon hızı önemli olduğunda galvanostatik, kapasite önemli olduğunda ise potentiostatik polarizasyon yapılması önerilmiştir (Niu ve Conway 2003).

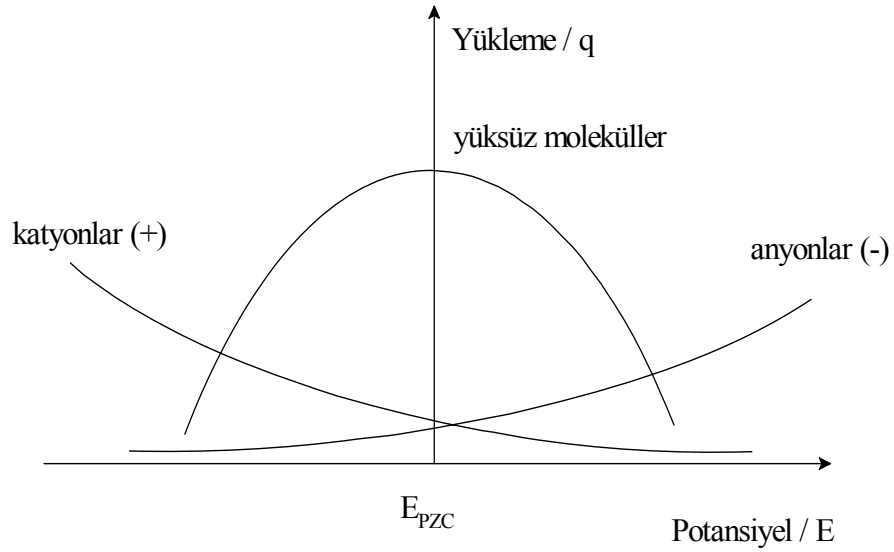
### 1.2.6. Uygulanan potansiyelle yüzey potansiyeli arasındaki ilişki

Elektrodun yüzey potansiyeli,  $\psi_o$ , ile uygulanan dış gerilim,  $V$ , arasındaki ilişki Eşitlik 7 ile verilir (Yang vd 2001),

$$\psi_o = V/2 - \phi_{\text{ecm}} \quad (1.7)$$

$V/2 - \phi_{\text{ecm}}$  EDL oluşumu için gerekli sürücü güçtür.  $\phi_{\text{ecm}}$  elektrokapiler maksimumdaki potansiyel değerini göstermektedir. Civa gibi sıvı elektrotlar için çizilen yüzey gerilimine karşı potansiyel eğrilerine “*elektrokapiler eğriler*” denir (Brett ve Brett 1994). Bu eğrilerdeki yüzey geriliminin maksimum olduğu potansiyel o elektrot için  $\phi_{\text{ecm}}$  potansiyelidir. Temelde materyalin elektriksel alana nasıl cevap vereceğinin ölçümüdür (Hunter 1992).  $\phi_{\text{ecm}}$  aynı zamanda yüzey yükünün sıfır olduğu potansiyeldir ve  $E_{\text{PZC}}$  olarak bilinir.  $E_{\text{PZC}}$  bir elektrodun karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biridir. Gözenekli yapıya sahip aktif karbonların  $E_{\text{PZC}}$  değerleri yüzeydeki fonksiyonel grupların türüne ve miktarına bağlıdır. Aktif karbonlar için bu değer aynı zamanda daldırma (*immersiyon*) potansiyeline eşittir.  $E_{\text{PZC}}$ 'nin deneysel olarak belirlenmesi için birçok metot geliştirilmiştir (Tobias ve Soffer 1983).

Uygulanan gerilim ile elektrot yüzeyinde, yüzey gerilimi oluşur. Yüzey potansiyeli  $E_{\text{PZC}}$  potansiyelini aştığında iyonların çözeltilerden elektrosorpsiyonu gerçekleşir (Hunter 1992). Kulombik etkileşimlerden dolayı pozitif, negatif ve yüksüz moleküllerin elektrosorpsiyon dengesi elektrot yüküne bağlıdır. Şekil 1.2 sabit elektrolit konsantrasyonunda, elektrosorpsiyonla elektrot yüzeyine yüklenen tür miktarının  $E_{\text{PZC}}$ 'ye göre yüzey potansiyeline bağlı değişimini gösterir.



Şekil 1.2. Elektrosorpsiyonla elektrot yüzeyine yüklenen tür miktarının  $E_{PZC}$ 'ye göre yüzey potansiyeline bağlı değişimi.

$E_{PZC}$  değerine bağlı olarak, anyonların elektrosorpsiyonu anodik (+) potansiyellerde, katyonların elektrosorpsiyonu katodik (-) potansiyellerde, yüksüz moleküllerin elektrosorpsiyonu ise  $E_{PZC}$ 'ye yakın potansiyellerde gerçekleşir. Yüzeyde adsorplanmış olan yüksüz moleküller, yüksek anodik ve katodik potansiyellerde, yüklü elektrotla su molekülleri arasındaki iyon-dipol etkileşiminden dolayı, su molekülleri ile yer değiştirirler (Ban vd. 1998).

### 1.3. Elektrosorpsiyonda Kullanılan Aktif Karbon Elektrotlar

Aktif karbonlar yüksek spesifik yüzey alan ve elektriksel iletkenliğe sahip olduklarından çok yüksek EDL kapasitansına sahiptirler ( $>100 \text{ F.g}^{-1}$ ). Bu özellikleri nedeniyle elektrokimyasal süper kapasitör yapımında kullanılmaktadırlar (Pell ve Conway 2001). Aktif karbonların elektrot olarak atık suların temizlenmesinde kullanımlarını kısıtlayan en önemli faktör üretim maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Diğer taraftan son yıllarda aktif karbon elektrotların elektrokimyasal olarak yenilenebilmesi konusunda yapılan çalışmalar bu kısıtlamayı ortadan kaldırmaktadır (Ania ve Beguin 2008).

Elektrosorpsiyon proseslerinde en çok kullanılan karbon elektrotlar göreceli düşük maliyetleri nedeniyle doğal kaynaklardan elde edilen granül ve toz aktif karbonlar, camsı karbon tozları ve grafit tozlarıdır (Foo ve Hameed 2009). Bununla birlikte, bu elektrotlarda gözlenen düşük iletkenlik, düzensiz gözenek yapısı ve elektrot kalınlığı arttıkça yüksek potansiyel ve basınç düşmesinin gözlenmesi ile elektriksel ve kütle transfer direncin artması sonuçta proses etkinliği ve kapasitesinin düşmesi, yeni, ucuz ve etkin karbon elektrotlara olan gereksinimi artırmıştır (Ying vd 2002).

Diğer önemli karbon elektrot malzemesi tek parça olarak üretilen karbon aerojellerdir. Bu elektrotlar yüksek spesifik yüzey alanı yanında ( $400-1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) kontrol edilebilir gözenek yapısına da ( $<50 \text{ nm}$ ) sahiptirler. Düşük elektriksel dirence ( $<40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ) sahip olmaları ile özellikle inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden elektrosorpsiyonu için etkili elektrotlar oldukları bildirilmiştir (Yang vd 2001).

Karbon nanofiber ve karbon nanotüpler yüksek mekaniksel dayanım, spesifik yüzey alan, elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılığa sahip ve bu özellikleri ile çok sayıda potansiyel uygulama alanı olan elektrot malzemeleridir.  $\text{sp}^2$  karbonlarından oluşan hidrofobik yan duvarlara ve oksijen fonksiyonel gruplarından oluşan açık uçlu silindirik yapıya sahiptirler (Vix-Guterl vd 2005). Fakat endüstriyel uygulamalar için oldukça yüksek maliyete sahip olmaları elektrosorpsiyonda kullanımlarını kısıtlamaktadır.

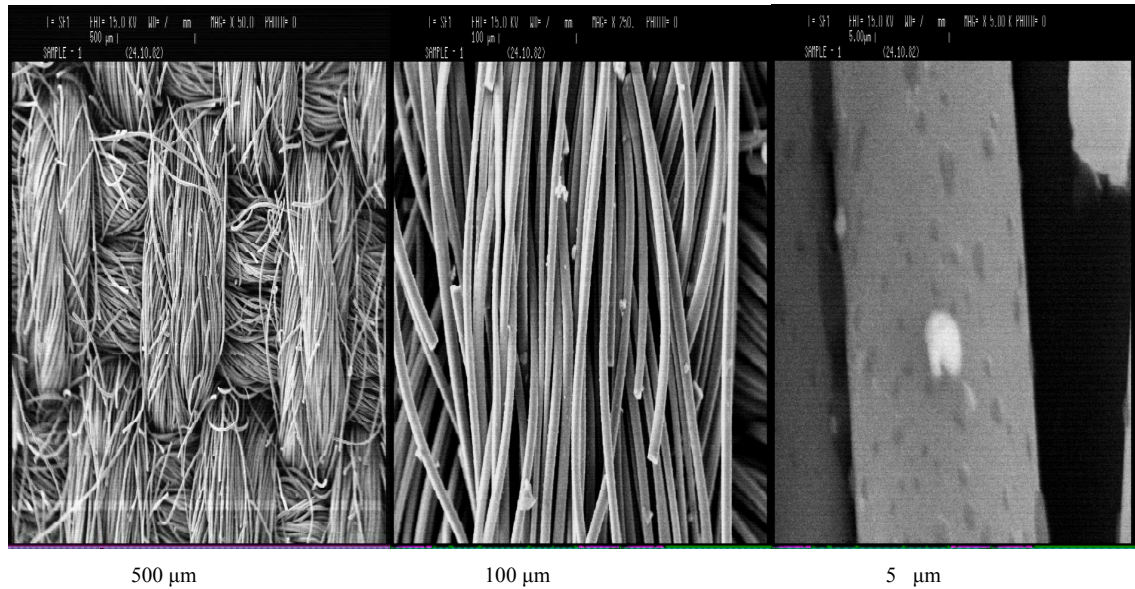
Son zamanlarda aktif karbonların yeni bir formu olan aktif karbon kumaşı veya lifi en ilgi çekici karbon elektrotlar olarak ve endüstride geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Aktif karbon kumaşı ve ilgili literatür çalışmaları konusunda detaylı bilgi Bölüm 1.4. de verilmiştir.

#### **1.4. Aktif Karbon Kumaşının Özellikleri**

Ticari aktif karbon kumaşları rayon lifi, poliakrilonitril lifi ve fenolik lif gibi karbon içeren materyallerden hazırlanmaktadır. Granül ve toz aktif karbon ile aktif karbon kumaşı karşılaştırıldığında, aktif karbon kumaşı daha yüksek elektrosorpsiyon hızına sahip olma, tek parça olması nedeniyle kullanım kolaylığı, yüksek elektriksel iletkenlik,

daha iyi gözenek büyüklüğü dağılımına sahip olma gibi pek çok avantaja sahiptir (Huang vd 1999). Yerinde (*in-situ*) elektrotermal ve elektrokimyasal rejenerasyon için uygunluğu ve mekanik sağlamlık diğer avantajlarıdır. Karbon aerojellere göre çok daha büyük spesifik yüzey alanına sahiptirler ( $\sim 2000-3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ayrıca üretim maliyetleri de karbon nanotüplere göre çok düşük ve endüstriyel olarak kullanıma uygundur.

Şekil 1.3'te bu çalışmada da kullanılan, Spectracarb 2225 kodlu ticari aktif karbon kumaşının taramalı elektron mikroskobuyla değişik kesitlerinden alınan görüntüleri verilmiştir.



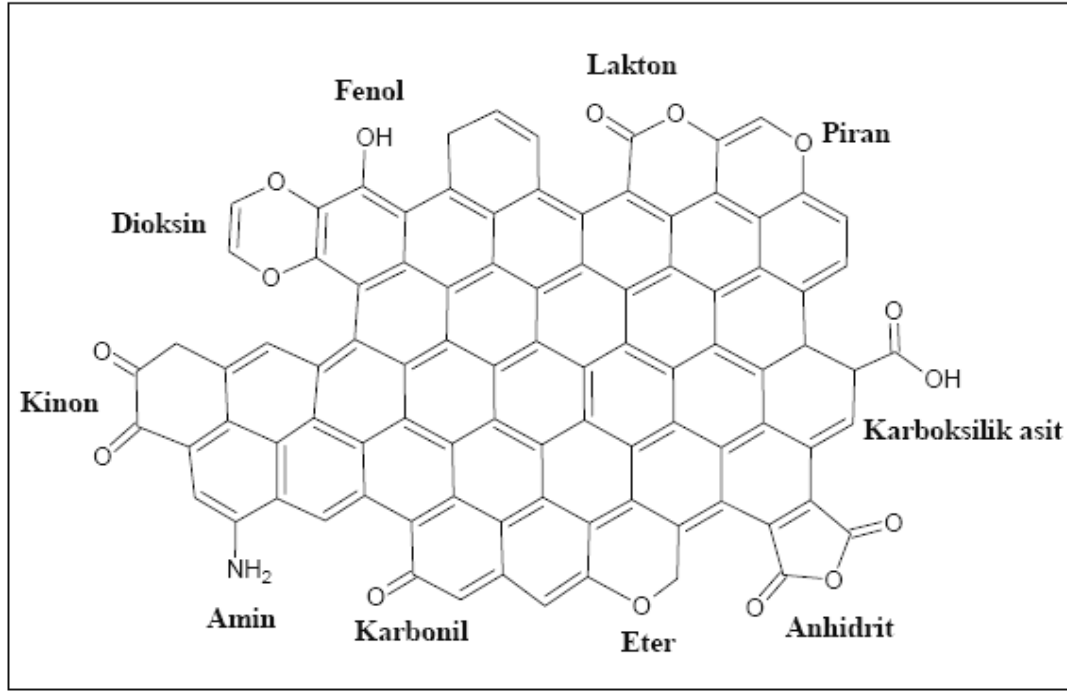
Şekil 1.3. Karbon kumaşının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değişik kesitlerinden alınan görüntüleri.

Aktif karbon kumaşının karışık örgülü yapısı ve liflerinin sürekli oluşu sayesinde uygulanan uygun miktardaki akım veya potansiyel elektroda homojen olarak dağılır. Homojen dağılım bir yandan elektrosorpsiyonun etkinliğini artırırken diğer taraftan lokal akım birikmelerinin neden olduğu istenmeyen Faradaik reaksiyonların gerçekleşmesini engeller (Niu ve Conway, 2002a).

Yüksek yüzey alanına sahip karbon materyalleri yüzeylerinde fenol, lakton, karboksil, karbonil vb. fonksiyonel grupları içermektedir. Aktif karbonun yüzeyinde



bulunabilen fonksiyonel gruplar Şekil 1.4'de gösterilmiştir (Conway 1999). Bu fonksiyonel gruplardan bazıları (anilink, fenolik ve karboksilik gibi) tampon özelliği gösterirler ve çözeltinin pH'sına göre iyonlaşarak yüzeyin elektrotatik olarak yüklenmesini sağlarlar (Moreno-Castilla 2004), yüzey potansiyeli ve EDL kapasitansına katkıda bulunurlar.



Şekil 1.4. Aktif karbon yüzeyinde bulunabilen fonksiyonel gruplar

Diğer taraftan aktif karbonların polarizasyonu ile yüzey yükünün değiştirilmesi sonucu çözelti pH'sının etkili bir şekilde değiştiği bildirilmiştir (Niu ve Conway 2002b, Bayram vd 2009).

### 1.5. Çalışmada Kullanılan Kirleticilerin Genel Özellikleri

Boyalar tekstil, gıda, kağıt, plastik, kaplama ve kozmetik endüstrilerinde renklendirme amacıyla kullanılmaktadırlar. Dünyada yıllık  $7 \times 10^5$  t sentetik boya üretilmektedir ve boyama işlemi sırasında yaklaşık %10-15'i atık olarak çevreye salınmaktadır (Al-Ghouti vd 2003). Boyalar yüklerine göre anyonik (asit), katyonik (bazik) ve noniyonik (disperse) olarak sınıflandırılabilirler. Yapılarına göre ise, azo- ve

antrakinonik- boyalar iki ana sınıfını oluşturur ve tüm organik boyaların %90'nını temsil ederler (Crini 2005). Bu boyaların bazıları mutajenik ve kanserojenik etkiye sahiptir (McKay ve Otterburn 1985), bazıları da güneş ışığının sudaki geçişini engelleyerek sualtı ekosistemindeki bitkilerin fotosentetik aktivitesini azaltır (McKay vd 2004).

Aromatik organik asitler genel olarak organik, petrokimya ve ilaç endüstrilerinde kullanılmaktadırlar. Yüzey ve yeraltı sularında doğal olarak bitkiler veya mikro organizmalar tarafından üretilbildikleri gibi petrokimya atıkları da mikroorganizmalar tarafından aromatik organik asitlere dönüştürülebilirler. USEPA tarafından zararlı kimyasallar sınıfına alınmışlardır.

Pestisitler, zararlı organizmaları yok etmek veya kontrol altına almak için kullanılan kimyasal veya biyolojik ajanlardır. Ticari olarak yaklaşık 285 kimyasal pestisit olarak kullanılmaktadır ve dünyada yıllık ortalama pestisit kullanımı 1,5 milyon tondur. Kullanılan pestisitlerin yalnızca %5'i hedef organizmaya ulaşmakta geri kalan kısmı ise yüzey ve yeraltı sularına karışmaktadır. Pestisitlerin tümü zehirli bileşikler sınıfındadır, bazıları yüksek mutajenik ve kanserojenik etkiye sahiptir. İngiltere'deki çalışmalar pestisit konsantrasyonunun içme suları ve yeraltı sularında toksik değerlere ulaştığını göstermiştir (Bingham 2007).

## **1.6. Organik Bileşiklerin Elektrosorpsiyonu ile İlgili Literatürdeki Çalışmalar**

Literatürde organik bileşiklerin aktif karbon elektrotlar üzerine elektrosorpsiyonunu içeren çalışmalara 1980'lerin başlarından itibaren rastlanmaktadır. Alkire ve Eisinger (1983) organik bileşiklerin gözeneksiz camsı karbon ve grafit üzerine elektrosorpsiyon izotermelerini türetmiş ve sürekli akış (flow-through) adsorplayıcı sistemde yük ve kütle dağılımını gösteren bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Grafit elektrotlar üzerine nitrobenzen, siklohegzanol ve n-hegzanol'ün elektrosorpsiyonunda pozitif potansiyellerde oluşan yüzey oksijen komplekslerinin etkili olduğu bulunmuştur (Khabalov vd. 1984). Diğer bir çalışmada bakterilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında elektrosorpsiyonun etkin bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir

(Oren vd. 1983). Benzer şekilde Ban vd. granüllü aktif karbon üzerine çok sayıda organik bileşimin elektrosorpsiyon izotermelerini çıkararak, uygulanan potansiyelin, pH'nın ve ortamdaki elektrolit konsantrasyonunun elektrosorpsiyon kapasitesine etkilerini incelemişlerdir.

Aktif karbon kumaşının elektrot olarak kullanıldığı literatürdeki ilk elektrosorpsiyon çalışması Ayrancı ve Conway tarafından yapılmıştır. Ayrancı ve Conway aktif karbon kumaşının EDL kapasitansı gibi bazı elektrokimyasal özelliklerini belirleyerek bu malzemenin elektrot olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Ayrancı ve Conway'ın (2001a) çalışmasında adsorpsiyon prosesi, çözeltiden eksilen analit konsantrasyonunun UV-VIS spektrofotometrik yöntemle "in-situ" olarak takip edilmesiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada Ayrancı ve Conway, endüstriyel atık sulardaki kirleticilerin önemli bir sınıfını oluşturan fenol, fenoksit ve klorofenollerin karbon kumaşı üzerine adsorpsiyonu ile önemli bir miktarda azaltılabileceğini göstermiştir. Diğer bir çalışmada yine Ayrancı ve Conway (2001b) anorganik kükürt içeren anyonların yüksek spesifik yüzeyli karbon kumaşı üzerine adsorpsiyonunu ve elektrosorpsiyonunu incelemiştir. En düşük adsorpsiyona, hatta negatif adsorpsiyona sahip olan anyon  $SO_4^{=}$  olarak bulunmuştur. Makalede adsorpsiyonun S atomu üzerinden olduğu ileri sürülmektedir.  $SO_4^{=}$ 'deki S'nin dört O ligandı tarafından çevrelenerek adsorpsiyonunun engellendiği vurgulanmıştır. Ayrancı ve Conway'ın (2001c) diğer bir çalışmasında etilksantat ve tiyosiyanat anyonlarının karbon kumaşı üzerine elektrosorpsiyon ve adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada  $10^{-4}$  M potasyum etilksantat (KetX) ve  $10^{-4}$  M NaSCN'ın UV spektrumlarından EtX<sup>-</sup>'in 301 nm'de verdiği pik kantitatif ölçüm için kullanılmıştır. Conway vd (2001, 2003) atık sulardan fenol, anilin ve kolin hidroksit gibi zehirli bileşiklerin ve aromatik heterosiklik bileşiklerin uzaklaştırılmasında karbon kumaşının kullanımını ve bu bileşiklerin karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Niu ve Conway, piridin ve 1,4-pirazin' in aktif karbon kumaşı üzerine elektrosorpsiyonunun moleküllerin dipol momentleri ile ilişkili olabileceğini göstermiş ve yüzeydeki oryantasyonlarını uygulanan elektrot potansiyeli ile ilişkilendirmiştir (Niu ve Conway, 2004). Yine aynı grup bir dizi çalışmada piridin ve çeşitli pH'lardaki türevlerinin değişik çözücülerdeki elektrosorpsiyon davranışlarını incelemiş, kinetiklerinin çalışılması için metot önermiş ve aktif karbon kumaş

elektrodun polarizasyonu ile yüzeyinde oluşan yük dağılımını teorik temellere dayandırmıştır (Niu ve Conway, 2002a,b,c, 2003). Han vd. fenol, anilin ve p-kresol' ün aktif karbon kumaşı üzerine elektrosorpsiyon kinetiklerini incelemiş ve değişik sıcaklıklardaki izotermler ile elektrosorpsiyonu termodinamik açıdan incelemişlerdir (2006a,b, 2007). Aktif karbon kumaşın elektrosorpsiyon davranışı yakın zamanda Ania ve Beguin tarafından incelenmiştir. Bu grup, uygulanan potansiyel ile elektrot yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Bentazon' un (pestisit) elektrosorpsiyonunun elektrot potansiyeline bağlı olarak değişen pH ile ilişkili olduğunu ve ayrıca karbon kumaş elektrodun in-situ rejenere edilebildiğini göstermişlerdir (Ania ve Beguin 2007a,b 2008).

### **1.7. Araştırmanın Amacı**

Organik bileşiklerin sulu çözeltilerden aktif karbon kumaş (ACC) elektrodu kullanarak elektrosorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılmasının detaylı olarak incelenmesi bu çalışmanın temel amacıdır. Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde ACC elektrodunun yüzeyinde polarizasyonla meydana gelebilecek değişimler fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olarak karakterize edilerek, ACC'nin elektrosorpsiyon prosesine etki edebilecek özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde boyar maddelerin kesikli proses ile elektrosorpsiyonunda uzaklaştırılma kinetiklerinin incelenmesi ve elektrosorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi edinilmesi, üçüncü bölümde ise pratik kullanımlar için bu çalışma kapsamında tasarlanan doğrudan akış (flow-through) hücresi kullanılarak, aromatik organik asitler ve pestisitlerin dinamik prosesde elektrosorpsiyon ile uzaklaştırılma etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların organik bileşiklerin sulu çözeltilerden elektrosorpsiyonla uzaklaştırılması çalışmalarına önemli katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Materyal

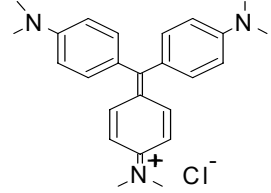
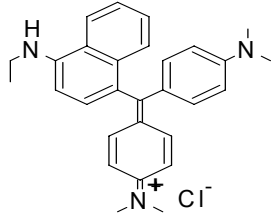
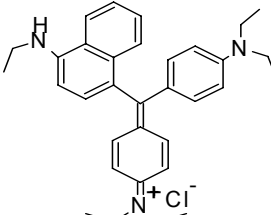
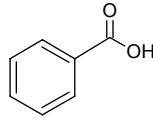
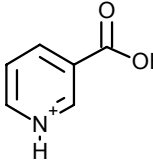
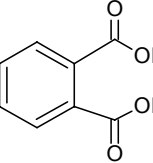
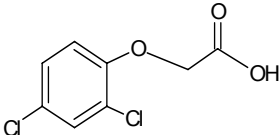
Bu çalışmada boyar madde olarak seçilen katyonik, polisiklikaromatik bazik boyalardan bazik mavi 7 (BB-7), bazik mavi 11 (BB-11) ve kristal viyole (BB-3) Aldrich firmasından; aromatik organik asitlerden benzoik asit (BA) Merck firmasından; nikotinic asit (NA) ve ftalik asit (FA) Aldrich firmasından; pestisit olarak 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) Fluka firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan organik bileşiklerin yüzde saflıkları, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Elektrosorpsiyonda inert destek elektrolit olarak kullanılan sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Fluka firmasından; değişik analitik amaçlar için kullanılan NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{NaNO}_3$  Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su, destile edilmiş suyun iyon değiştirici reçineden geçirilmesiyle elde edilmiştir.

Adsorbent olarak Spectracorp firmasından temin edilen Spectracarb 2225 ürün kodlu aktif karbon kumaşı kullanılmıştır. Bu materyalin hazırlanma prosedürünün tüm ayrıntıları ticari bakımdan gizli olmasına karşın, fenolik polimer liflerin birkaç saat süreyle 800 ile 900 °C arasında  $\text{O}_2$ 'den arındırılmış  $\text{N}_2$  ortamda ısıtılarak piroliziyle oluştuğu bilinmektedir (Ayrancı ve Conway 2001c). Üretici firma tarafından Spectracarb 2225 ürün kodlu aktif karbon kumaşının  $\text{m}^2$ 'sinin ağırlığı 135 g, kalınlığı 0,50 mm, benzen adsorpsiyonu % 65 ve iyot adsorpsiyon kapasitesi  $2050 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  olduğu belirtilmiştir ([www.spectracorp.org](http://www.spectracorp.org)).

Referans elektrot (RE) olarak kullanılan Ag/AgCl ( MF-2030) ve karşı elektrot (CE) olarak kullanılan platin tel veya levha BASI Bioanalytical systems Inc. USA firmasından alınmıştır. Tüm spektrofotometrik ölçümlerde Cary 100 model UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. pH ölçümleri Jenway 3040 Ion Analyser'le yapılmıştır. Tartımlar için ise 0,1 mg hassasiyetli Scaltec marka elektronik terazi kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Elektrosorpsiyon özellikleri çalışılan organik moleküller, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları.

Molekül	Safılık	Molekül ağırlığı / g.mol <sup>-1</sup>	Kimyasal yapı
<b><i>Bazik boyalar</i></b>			
BB-3	%95	407,99	
BB-11	%86	458,05	
BB-7	%95	514,16	
<b><i>Aromatik organik asitler</i></b>			
BA	%98	122,12	
NA	%98	123,11	
FA	%97	166,13	
<b><i>Pestisit</i></b>			
2,4-D	%99	221,04	

Adsorpsiyonun in-situ takibi için gerekli ‘V’ şekilli hücre İdam cam A.Ş. tarafından yapılmıştır. Elektrosorpsiyon prosesi için gerekli aktif karbon kumaşının polarizasyonu işlemi Gamry Ins. Potentiostat/Galvanostat/ZRA ile gerçekleştirilmiştir. İzotermi elde etmek için Nüve ST 402 termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır. Bunların yanında çeşitli cam malzeme, vakumlu desikatörler, etüv ve fırınlar da bu çalışma kapsamında kullanılan cihaz ve materyallerdir.

## **2.2. Metot**

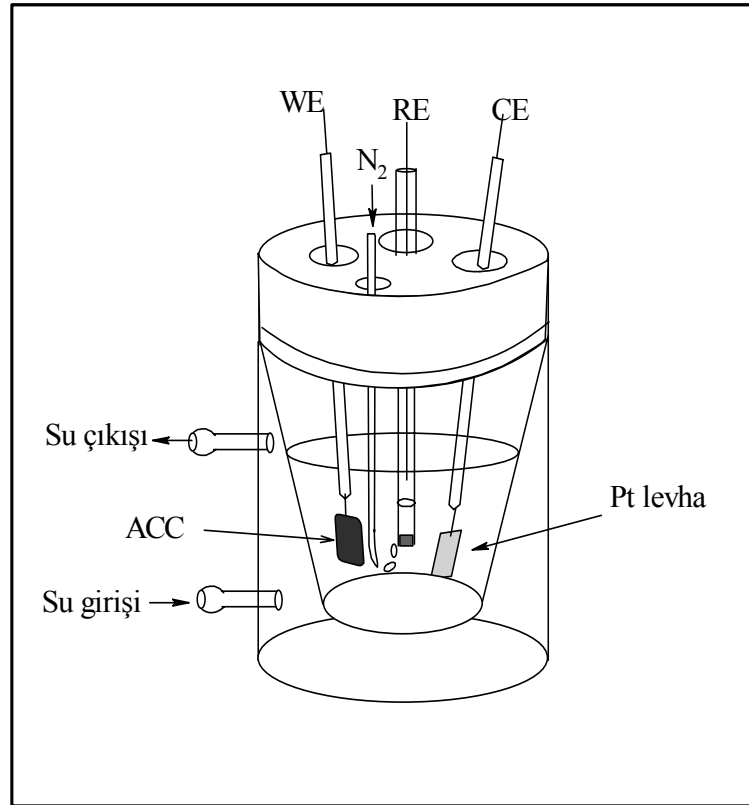
### **2.2.1. Aktif karbon kumaşının yıkanması**

Karbon kumaşının (ACC) su içine bırakıldığında ortama az ama önemli sayılabilecek miktarda iyonlar verdiği gözlenmiştir (Ayrancı ve Conway 2001b). Bu büyük bir olasılıkla karbon kumaşının hazırlanması esnasında üzerinde kalan iyonlardır. Karbon kumaşı kullanılmaya başlanmadan bu iyonlardan temizlenmelidir. Bu işlem şöyle gerçekleştirilmiştir. Karbon kumaşı 60 °C ‘de deiyonize su ile iki gün boyunca sık sık suyu değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkama suyu içerisinden sürekli azot gazı geçirilmiştir. En son yıkama suyunun iyonlar içerip içermediği kondüktometre ile iletkenliği ölçülerek kontrol edilmiştir. Yıkama işlemi yapıldıktan sonra kumaş vakum altında 120 °C’de kurutulmuştur.

Aktif karbon kumaşı elektrot olarak kullanılmak üzere uygun boyutlarda kesilip tartıldıktan sonra deiyonize suda vakumlanarak bekletilmiştir. Suda bekletilmesinin nedeni daha önceki çalışmada Ayrancı ve Conway’in (2001a), aktif karbon kumaşının deiyonize suda ıslatılıp vakumlandıktan sonra bir gece bekletilmesiyle adsorbatların aktif karbon kumaşı üzerine adsorpsiyon hızlarında bir artış oluştuğunu tespit etmesidir. Böylece kumaştaki gözeneklerin (özellikle mikrogözeneklerin) uzun ıslatma sürecinde genişlemiş olabileceği öngörülmektedir.

### 2.2.2. Polarize edilmiş aktif karbon kumaş numunelerinin hazırlanması

Polarizasyonla ACC elektrodunda meydana gelebilecek değişikliklerin belirlenmesi elektrosorpsiyonun mekanizmasının anlaşılması açısından önemlidir. Bu amaçla uygun boyutta kesilmiş ACC parçaları 0,5 V, 0,8 V, 1,5 V, 5,0 V, -1,5 V'luk sabit potansiyeller uygulanarak 90 dk süreyle polarize edilmiştir. Polarizasyonda destek elektrolit olarak 20 mL 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi, çalışma elektrodu (WE) olarak ACC, karşıt elektrot (CE) olarak platin levha, referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. İşlemler Şekil 2.1'de gösterilen ceketli hücrede gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'de sabit kalması için hücrenin etrafından termostatlı su banyosunun pompası yardımıyla sürekli olarak 25 °C'de su geçirilmiştir.



Şekil 2.1. Polarize edilmiş ACC örneklerinin hazırlanması için kullanılan elektrokimyasal hücre

Polarizasyon süresince çözeltide çözülmüş gazları uzaklaştırmak ve çözeltiyi karıştırmak amacıyla çözeltilerden azot gazı geçirilmiştir. Ardından polarize edilmiş ACC parçaları 60 °C'de deiyonize suyla yıkanıp, kurutulup, ACC+0.5, ACC+0.8, ACC+1.5,



ACC+5.0, ACC-1.5 olarak etiketlenmiştir. Etiketlerdeki son iki karakter sırasıyla polarizasyon süresince uygulanan potansiyelin işaretini ve miktarını göstermektedir. Ayrıca destek elektrolitin etkisinin belirlenmesi amacıyla aynı işlemler 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  tamponunda da gerçekleştirilmiş ve elde edilen numuneler ACC+1.5T ve ACC-1.5T olarak etiketlenmiştir. Buradaki “T” karakteri destek elektrolit olarak kullanılan 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  tamponunu göstermektedir.

### **2.2.3. Yüzey özelliklerinin belirlenmesi**

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey özellikleri  $\text{N}_2$  adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Deneyle önce ACC örnekleri 12 saat süreyle  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de vakum altında gözeneklerinin açılması için bekletilmiştir.  $\text{N}_2$  adsorpsiyon verileri  $10^{-6}$  ile 1 bağıl basınç değeri aralığında Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazıyla İnönü Üniversitesi Merkezi Laboratuvar’ında elde edilmiştir. Spesifik yüzey alan değerleri ( $S_{\text{BET}}$ ) adsorpsiyon izoterminin doğrusal kısmı kullanılarak Brunauer-Emmet-Teller (BET) metoduna göre, toplam gözenek hacmi ( $V_{\text{tot}}$ ), mikrogözenek hacmi ( $V_{\text{mikro}}$ ), ortalama gözenek çapı değerleri ve gözenek büyüklüğü dağılımı (PSD), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metoduna göre cihazın yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

### **2.2.4. Elementel analiz**

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriği İnönü Üniversitesi Merkezi Laboratuvar’ında LECO 932 model Elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin oksijen içeriği toplam miktardan karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarının çıkarılmasıyla bulunmuştur.

### **2.2.5. $\text{pH}_{\text{PZC}}$ değerlerinin belirlenmesi**

$\text{pH}_{\text{PZC}}$ , yüzey net yükünün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanmaktadır. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  değerleri Babić vd (1999) tarafından tarif

edilen kesikli (batch) denge metoduyla belirlenmiştir. Bu metoda göre,  $25,0 \pm 0,1$  mg'lık kumaş numuneleri farklı başlangıç pH değerlerindeki ( $\text{pH}_{\text{başlangıç}}$ ) 20 mL 0,01 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltileriyle, çalkalamalı su banyosunda  $25,0 \pm 0,1$  °C'de, 150 rpm'de 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerine sahip çözeltilerin hazırlanmasında  $\text{HNO}_3$  veya  $\text{NaOH}$  çözeltileri kullanılmıştır. 24 saat sonunda her bir çözeltinin pH değerleri ( $\text{pH}_{\text{son}}$ ) ölçülmüştür. Çözeltilerin başlangıç ve son pH değerleri, pH 4,00 ve pH 7,01'e ayarlanmış tampon çözeltileriyle kalibre edilmiş kombine cam elektrotla ölçülmüştür. 24 saat sonunda aktif karbon kumaşı tarafından adsorplanmış  $\text{H}^+$  veya  $\text{OH}^-$  iyonlarının miktarı,  $\text{H}^+$  veya  $\text{OH}^-$  iyonlarının başlangıç ve son konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmıştır.

#### 2.2.6. Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi

ACC'deki asidik ve bazik yüzey gruplarının miktarları Boehm metoduna göre belirlenmiştir (Boehm 1966). Kesilip tartılan  $50,0 \pm 0,1$  mg'lık kumaş numuneleri ayrı ayrı 40 mL 0,01 M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{HCl}$  çözeltilerine yerleştirilmiş ve 48 saat  $25 \pm 0,1$  °C'de çalkalamalı su banyosunda 150 rpm'de çalkalanmıştır. Daha sonra her bir çözeltiden 20'şer mL alınmış ve fazla baz veya asit, standart  $\text{HCl}$  veya  $\text{NaOH}$  ile geri titre edilmiştir. Titrasyonlar Metrohm E 274 marka pistonlu büret ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca düzeltme için bir de kör deneme yapılmıştır.

Değişik tipteki asidik ve bazik grupların miktarları şu varsayımlara dayanarak hesaplanmıştır (Boehm 1966):

- (a)  $\text{NaOH}$  ACC üzerindeki karboksilik, laktonik ve fenolik grupları nötralize eder,
- (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ACC üzerindeki karboksilik ve laktonik grupları titre eder,
- (c)  $\text{NaHCO}_3$  ACC üzerindeki sadece karboksilik grupları nötralize eder.
- (d)  $\text{HCl}$  tüm bazik grupları nötralize eder.

### 2.2.7. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları elektrosorpsiyon özellikleri belirlenecek olan organik moleküllerin ACC yüzeyinde elektrokimyasal olarak kararlı oldukları potansiyel aralığının belirlenmesi ve ACC örneklerinin spesifik kapasitanslarının hesaplanması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 20 mL 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve/veya adsorbat çözeltisi Şekil 2.1’de gösterilen üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir. WE olarak amaca göre ACC veya polarize edilmiş ACC örnekleri, CE olarak platin levha ve RE olarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. CV deneylerinde çözeltinin durağan olması gerektiğinden, deneyler süresince çözeltiden N<sub>2</sub> gazı geçişi durdurulmuştur. Daha sonra sabit tarama hızlarında belirlenen potansiyel aralığında en az üç tarama döngüsü gerçekleşinceye kadar işleme devam edilmiş ve voltammogramlar kaydedilmiştir.

### 2.2.8. E<sub>PZC</sub> ve E<sub>OC</sub> değerlerinin belirlenmesi

E<sub>PZC</sub>, yüzeydeki net yükünün sıfır olduğu potansiyel değeri olarak tanımlanır. Gözenekli aktif karbonlar için bu değer, yüzeyde herhangi bir Faradaik proses olmadığında daldırma (*immersion*) potansiyeline eşittir (Tobias ve Soffer, 1983). Ayrancı ve Conway (2001b) SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının ACC üzerine adsorplanmadığını bildirmişlerdir. Dolayısı ile ACC ile SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları arasında herhangi bir Faradaik reaksiyon gerçekleşmez. Sonuç olarak ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen daldırma potansiyeli E<sub>PZC</sub> değerlerine eşit olacaktır.

E<sub>PZC</sub> ölçümü için, 20 mL 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine önce vakum uygulanmış ardından çözelti içinden N<sub>2</sub> gazı geçirilerek çözeltide çözünmüş tüm gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından Şekil 2.1’de gösterilen üç elektrotlu hücrede WE olarak kullanılan 12 mg ACC veya polarize edilmiş ACC örnekleri çözeltiye daldırılır daldırılmaz Ag/AgCl referans elektroduna karşı okunan ilk değer o örneğe ait E<sub>PZC</sub> olarak kaydedilmiştir.

Aktif karbonlar sulu elektrolit çözeltisine daldırıldıktan sonra yüzeylerinde bulunan zayıf asit ve baz karakterindeki fonksiyonel gruplar (Şekil 1.4) ayrışmaya başlar. Yüzey potansiyeli, yüzey fonksiyonel grupların türüne ve miktarına göre  $E_{PZC}$  den pozitif veya negatif bölgelere doğru değişir. Yüzey fonksiyonel gruplarının ayrışma dengesinin kurulmasıyla yüzeyde oluşan denge potansiyeli *açık-devre potansiyeli* ( $E_{OC}$ ) olarak bilinir. ACC veya polarize edilmiş ACC örneklerinin  $E_{OC}$  değerleri,  $E_{PZC}$  ölçüm metoduna göre, dengeye ulaşıldığında ölçülen potansiyel değerleri olarak kaydedildi.

### 2.2.9. Görünür molar hacimlerin belirlenmesi

Belirli bir çözücüde çözünen maddenin görünür molar hacim değerleri,  $V_{\phi}$ , çözücü-çözünen etkileşimleri hakkında önemli bilgiler vermektedir (Ayrancı ve Conway 1983). Bu çalışmada  $V_{\phi}$  değerlerinin belirlenmesi için gerekli hassas yoğunluk ve ses hızı ölçümleri Anton Paar DSA 5000 model yüksek hassasiyetli titreşim tüplü dijital yoğunluk ve ses hızı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz, sıcaklığı 0-70 °C arasında  $\pm 0,005$  °C hassasiyetle sabit tutan bir termostatla donatılmıştır. Ölçülen yoğunluk verileri Eşitlik 2.1’de yerine konularak  $V_{\phi}$  değerleri hesaplanmıştır.

$$V_{\phi} = 1000 \cdot (d_0 - d) / m \cdot d \cdot d_0 + M_2 / d \quad (2.1)$$

Burada m molalite,  $M_2$  çözünenin molekül ağırlığı,  $d$  çözeltinin yoğunluğu,  $d_0$  saf çözücünün yoğunluğudur. Daha sonra bu  $V_{\phi}$  değerleri kullanılarak Eşitlik 2.2’e göre  $V_{\phi}$  -  $S_v \sqrt{c}$  ye karşı  $c$  grafiğinin sıfır derişime ekstrapolasyonu,  $V^{\circ}_{\phi}$  değerini verir ki bu değer de sadece çözünen ile çözücü arasındaki etkileşimin bir ölçüsüdür.  $S_v$ , Debye-Hückel sınır eğimi olup 1:1 elektrolitler için 25 °C de 1,868 dir (Ayrancı ve Conway 1983).

$$V_{\phi} = V^{\circ}_{\phi} + S_v \cdot \sqrt{c} + b_v \cdot c \quad (2.2)$$

Burada  $c$  çözelti konsantrasyonu,  $b_v$  deneysel olarak tayin edilen bir parametredir.

### 2.2.10. Kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması

UV spektrofotometresiyle bir maddenin konsantrasyonunun belirlenmesi önce bu maddenin molar absorptivitesinin ( $\epsilon$ ) belirlenmesiyle mümkündür.  $\epsilon$ 'nin belirlenmesi için önce uygun bir dalga boyu seçilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda bir seri standart adsorbat çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorptivitesi seçilen dalga boyunda ölçülmüştür. Daha sonra aşağıdaki eşitlikte ifade edilen Lambert-Beer yasasından yararlanılarak absorptiviteye karşı konsantrasyon grafiği çizilmiş ve bu grafiğin eğiminden her bir adsorbat için molar absorptivite elde edilmiştir:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.3)$$

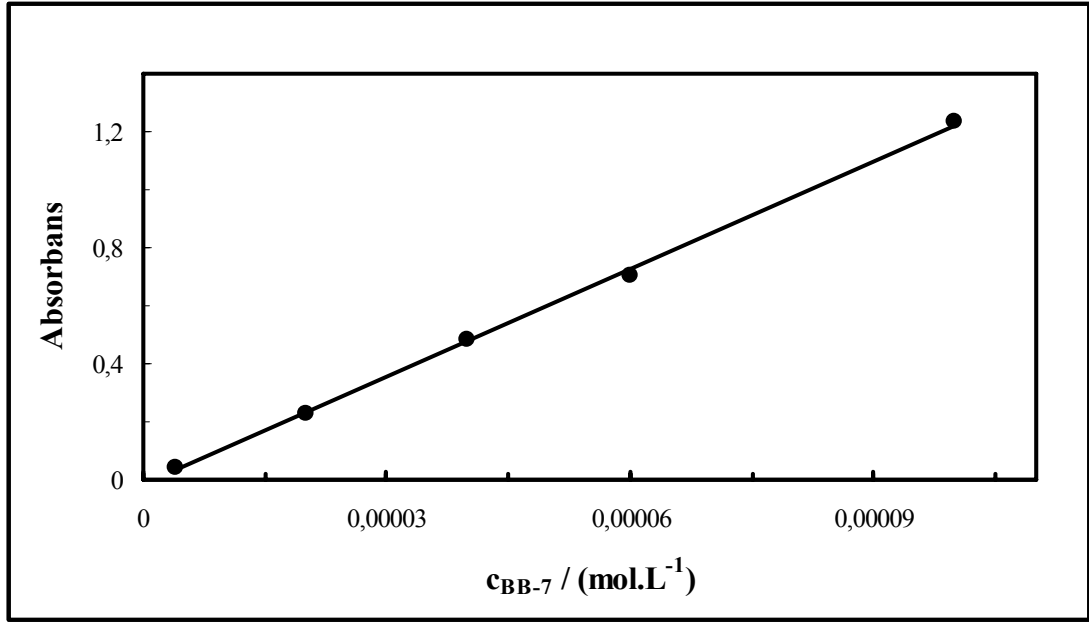
buradaki A, absorptivite;  $\epsilon$ , molar absorptivite ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ); l, çözeltinin bulunduğu hücrenin kalınlığı (cm) ve c, konsantrasyon ( $mol \cdot L^{-1}$ ) 'dur.

Tipik olarak BB-7'nin molar absorptivitesinin belirlenmesi için çözücü olarak su kullanılarak Çizelge 2.2'de belirtilen konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin maksimum absorptivite olduğu 315 nm dalga boyunda absorptivite ölçülerek yine aynı çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.2. Suda BB-7'nin molar absorptivitesinin belirlenmesi için hazırlanan çözelti konsantrasyonları ve 315 nm dalga boyunda ölçülen absorptivite değerleri

$10^5 c_{BB-7} / (mol \cdot L^{-1})$	Absorptivite <sub>315</sub>
0,4	0,0427
2,0	0,2283
4,0	0,4802
6,0	0,7055
10,0	1,2357

Çizelge 2.2'deki veriler kullanılarak çizilen absorptiviteye karşı konsantrasyon grafiği Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Suda BB-7'nin kalibrasyonu için 315 nm dalga boyunda ölçülmüş absorban değerlerine karşı konsantrasyon grafiği.

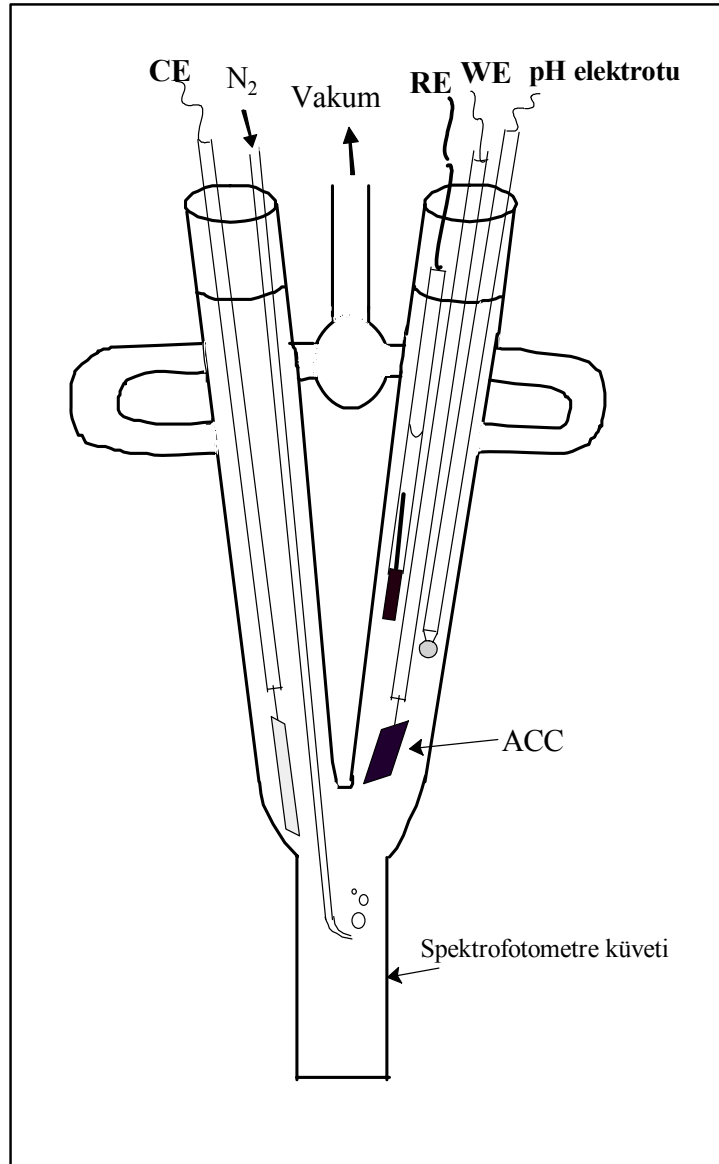
Absorbansa karşı konsantrasyon verileri lineer regresyon analiziyle Lambert-Beer yasasına göre işlenmiş ve BB-7'nin sudaki molar absorptivitesi  $12400 L.mol^{-1}.cm^{-1}$  ve regresyon katsayısı 0,9991 olarak bulunmuştur. Benzer işlemler çalışılan diğer bütün adsorbatlar için tekrarlanmıştır.

### 2.2.11. Kesikli elektrosorpsiyon prosesi için düzeneğin kurulması ve prosesin takibi

Elektrosorpsiyon çalışmaları ve in-situ UV-VIS spektrofotometrik konsantrasyon ölçümleri daha önceki çalışmalarda geliştirilen özel bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.3' de gösterilen bu hücre V şeklinde olup, bir kolu WE olarak cam bir boruya kaynatılmış bir Pt tele tutturulmuş ACC elektrodu, in-situ pH ölçümleri için bir pH metreye bağlı kombine mikro pH elektrodu (Sigma-Aldrich E5259-1EA) ile Ag/AgCl RE içermekte, diğer kolu ise içinden hücre içindeki çözeltiyi hem karıştırmak hem de çözeltide çözünmüş karbondioksiti elimine etmek amacıyla azot gazı geçirilen ve ucu giderek incelen bir cam boru ile CE olarak yine cam boruya kaynatılmış Pt tel ihtiva etmektedir. Bu iki kol, ucu vakum pompasına giden bir cam bağlantı borusu ile birbirine bağlanmıştır. Böylece bütün düzenek kapalı tutulduğunda vakum uygulanarak düzenek içindeki çözelti veya çözücüye daldırılmış karbon kumaşının gözeneklerine hapsedilmiş

hava, kabarcıklar halinde uzaklaştırılarak karbon kumaşının çözelti ile temas yüzeyinin artması sağlanmıştır. Düzeneğin alt kısmındaki 1 cm ışık yollu kuvars spektrofotometre küveti, kuvvetli bir yapıştırıcı kullanılarak monte edilmiştir. Bütün elektrosorpsiyon düzeneği bu küvet sayesinde spektrofotometrenin numune bölmesine yerleştirilmiştir.

Elektrosorpsiyon prosesini gerçekleştirmek için önce Şekil 2.3' de gösterilen elektrokimyasal hücreye bilinen hacimde (20 mL) örnek çözelti konulmuştur.



Şekil 2.3. Elektrosorpsiyon prosesinin UV-VIS spektrofotometrik takibinde kullanılan elektrokimyasal hücre

Daha sonra hassas bir şekilde tartılmış ve en az bir gün süreyle ıslatılmış bir parça ( $12 \pm 0,1$  mg) ACC bir Pt tele tutturulup WE olarak bu çözeltiye daldırılmıştır. Bütün deneylerde karbon kumaşının ağırlığı ve boyutları deney sonuçlarının karşılaştırılabilir olması için olabildiğince sabit tutulmaya çalışılmıştır. Önceden ıslatılmış karbon kumaşı kullanımının sebebi daha önceki çalışmalarda (Ayrancı ve Conway 2001b,) önceden ıslatmanın adsorpsiyon prosesini geliştirdiğinin gözlenmesinden kaynaklanmaktadır. WE' nin yanı sıra CE (Pt tel) ve RE (Ag/AgCl) de hücreye yerleştirildikten sonra galvanostat/potentiostat cihazına gerekli bağlantılar yapılmıştır. pH elektrodu da daldırıldıktan sonra bütün düzeneğin üzerine kalın siyah bir perde örtülerek dışarıdan gelebilecek ışığın girişimi önlenmiştir.

Bütün yukarıda anlatılan işlemler dikkatli fakat mümkün olan en hızlı bir şekilde yapıldıktan sonra, her bir adsorbat için önceden tespit edilmiş dalga boyu aralığında iki dakika aralıklarla spektrum alınacak şekilde spektrofotometrenin yazılımında yer alan “taramalı-kinetik” programı çalıştırılmıştır. Bu programla aynı zamanda, maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyunda eş zamanlı absorbans-zaman verileri elde edilebilmektedir. Ayrıca ACC elektrodun polarizasyonu ile meydana gelebilecek muhtemel Faradaik reaksiyon ürünleri ve/veya pH değişimlerinden kaynaklanan spektrum değişimleri de anında gözlenebilmektedir.

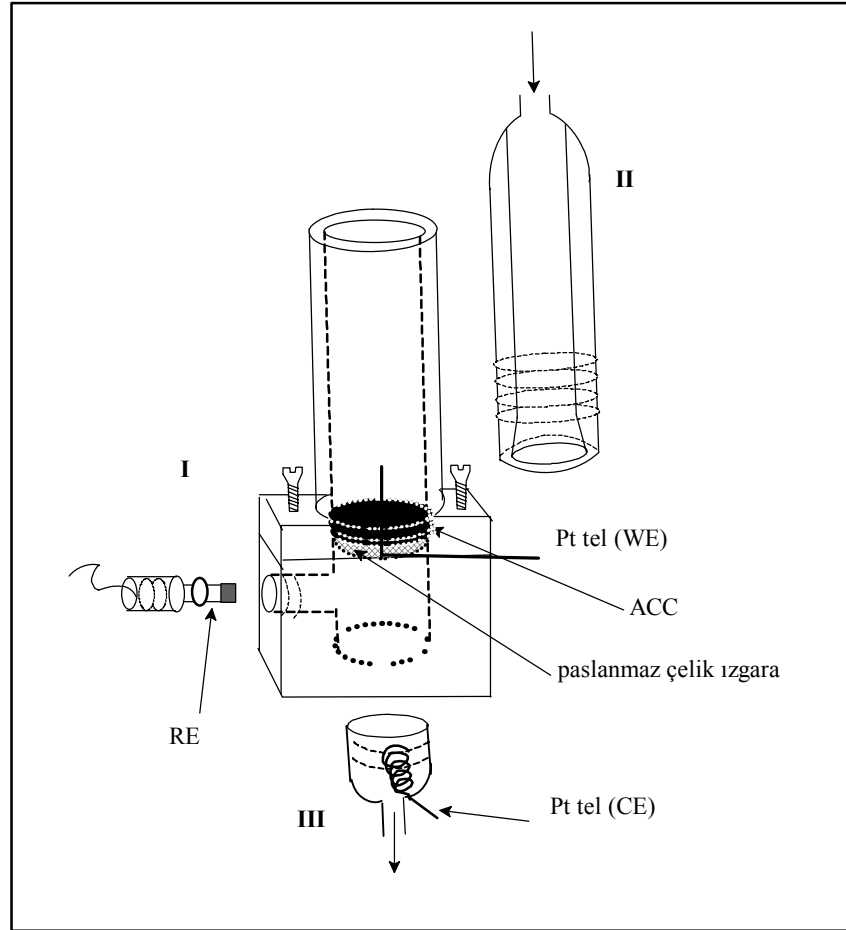
### **2.2.12. Doğrudan akış yöntemiyle elektrosorpsiyon**

Organik moleküllerin doğrudan akış yöntemiyle elektrosorpsiyon prosesi bu çalışma kapsamında tasarlanan ve Şekil 2.4'de gösterilen üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Uygulama alanına göre iki farklı proses denenmiştir; birincisi kapalı sistem havuz veya tanklardaki suyun temizlenmesi için uygun olan döngüsel elektrosorpsiyon (DE) prosesi, ikincisi ise musluk suyu veya dışarı akıtılan suların temizlenmesinde kullanılacak olan sürekli akış elektrosorpsiyonu (SAE) prosesidir. Kullanılan hücre ve proseslerin UV-VIS spektrofotometrik yöntemle takip edilmesiyle ilgili ayrıntılar aşağıda verilmiştir.



### Doğrudan akış hücresi

Doğrudan akış hücresi üç kısımdan oluşmaktadır; I. kısımda Ag/AgCl RE, sıvı akış yönüne dik ve daire şeklinde kesilmiş ACC parçalarının üzerine oturtulacağı paslanmaz çelik ızgara ile ızgaraya dik olarak oturtulmuş Pt tel bulunmaktadır. II. kısmın içi çözelti akacak şekilde delinmiş, deliğin uç kısmı akan çözeltinin ACC'nin her yerine temas etmesi için koni şeklinde inceltilmiştir. Dışı ise I. kısma vidalanacak şekilde işlenmiştir. Böylece bu kısım I. kısma vidalanarak monte edildiğinde ACC parçalarının paslanmaz çelik ızgaraya ve Pt tele tam temas etmesi sağlanarak uygulanan potansiyel veya akımın WE olarak kullanılan ACC'de homojen dağılımı sağlanmıştır.



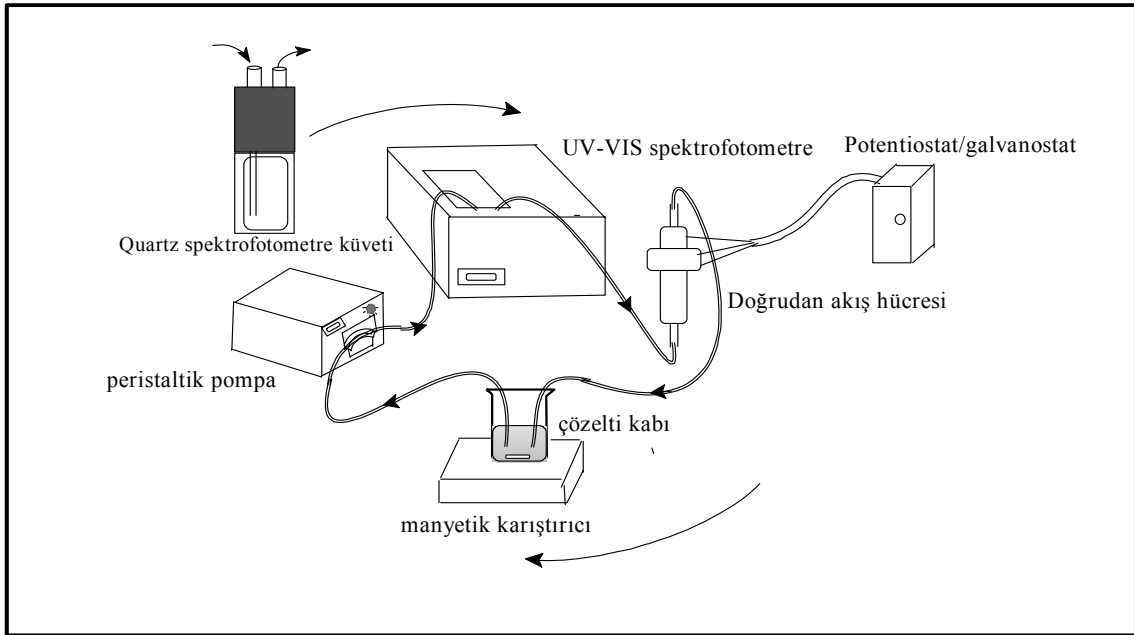
Şekil 2.4. Doğrudan akış yöntemiyle elektrosorpsiyon prosesinin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre.

III. kısım ise yine içinden çözelti akacak şekilde delinmiş ve dışı I. kısma geçecek şekilde vidalıdır. Bu kısma yüzey alanının artırılması amacıyla sarmalanmış ve CE

olarak kullanılan Pt tel monte edilmiştir. Hücrenin WE, CE, RE, Pt tel ve paslanmaz çelik ızgara dışındaki tüm parçaları teflon malzemeden yapılmıştır. Hücrenin tüm bileşenleri monte edildikten sonra peristaltik pompa ile sıvı sızdırıp sızdırmadığı test edilmiştir. Hücrenin toplam iç hacmi, içini tamamen dolduran sıvının hacminin ölçülmesi ile 8,6 mL olarak ölçülmüştür.

### **DE prosesi ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibi**

DE prosesi ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibi Şekil 2.5’ de gösterilen düzende gerçekleştirilmiştir. Belirli ağırlıkta ( $20\pm 0.5$  mg) dairesel olarak kesilmiş, en az bir gün önceden ıslatılmış ve vakumlanmış ACC, Şekil 2.4’de gösterilen doğrudan akış hücresindeki paslanmaz çelik ızgaranın üzerine WE olarak yerleştirildikten sonra hücrenin parçaları birleştirilerek, WE, CE ve RE potentiostat/gavanostat cihazının uygun çıkışlarına bağlanmıştır.



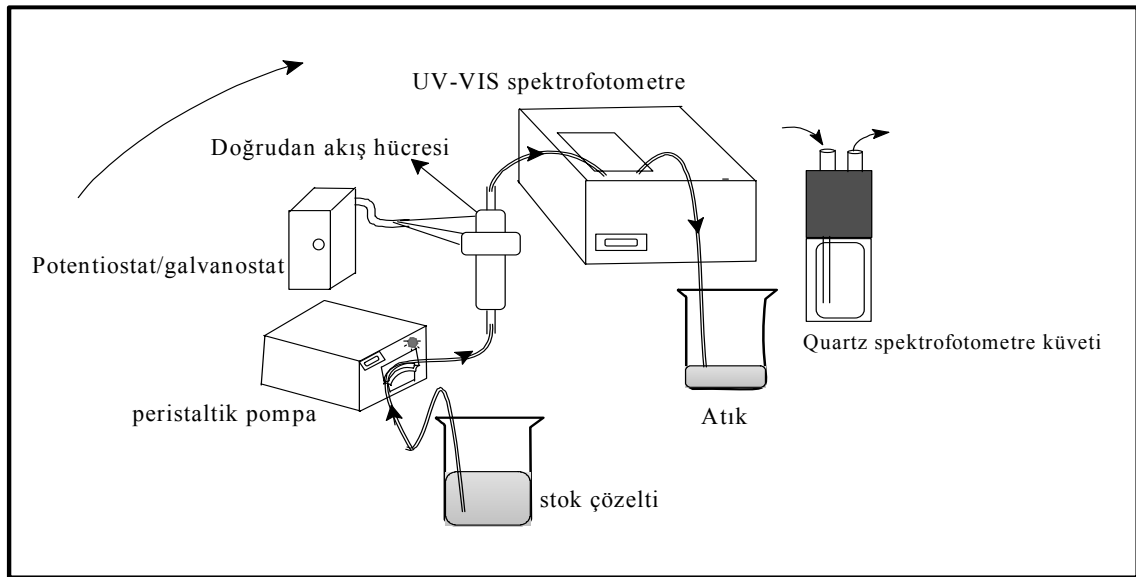
Şekil 2.5. Döngüsel elektrosorpsiyon (DE) prosesinin gerçekleştirilmesi için kurulan düzenek ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibinin şematik gösterimi.

Şekilde gösterilen düzenek kurulduktan sonra UV-VIS spektrofotometresi çalıştırılmış, özel kuvars spektrofotometre küveti numune bölmesine yerleştirilmiştir. Çözelti kabına belirli hacim (200 mL) ve konsantrasyonda organik bileşiği içeren çözelti konulmuş,

sabit akış hızına ayarlanmış peristaltik pompa (Heidolph pumpdrive 5001) ile çözeltinin ok yönünde silikon hortum içinde hareketi sağlanmıştır. Çözelti kuvars spektrofotometre küvetinin içinden geçtikten hemen sonra UV-VIS spektrofotometresinin “taramalı-kinetik” programı, belirli zaman aralıklarında tarama yapacak şekilde ayarlanarak çalıştırılmıştır. Çözelti doğrudan akış hücresine ulaştığında potentiostat/galvanostat cihazı yine önceden belirlenen uygun potansiyel veya akıma ayarlanarak çalıştırılmıştır. Elektrosorpsiyon prosesine maruz kalan çözelti hücreden ayrılarak tekrar çözelti kabına boşaltılmıştır. Çözelti kabı manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak, içindeki çözeltinin homojen kalması sağlanmıştır. Bu döngüye elektrosorpsiyon prosesi dengeye ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. pH metreye bağlı bir cam elektrot ile çözelti kabındaki çözeltinin pH değeri de belirli zaman aralıklarında kaydedilmiştir.

### **SAE prosesi ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibi**

SAE prosesinde, ACC önceki bölümde anlatıldığı gibi doğrudan akış hücresine yerleştirildikten sonra elektrotlar potentiostat/galvanostat cihazının uygun çıkışlarına bağlanmıştır. Şekil 2.6'daki düzenek kurulduktan sonra sabit akış hızına ayarlanan peristaltik pompa çalıştırılarak stok kabındaki çözeltinin akışı sağlanmıştır.



Şekil 2.6. Sürekli akış elektrosorpsiyon (SAE) prosesinin gerçekleştirilmesi için kurulan düzenek ve prosesin UV-VIS spektrofotometrik takibinin şematik gösterimi.

Çözelti doğrudan akış hücresine ulaştığında önceden belirlenen sabit potansiyel veya akıma ayarlanmış potentiostat/galvanostat cihazı çalıştırılmıştır. Elektrosorpsiyona uğrayan çözelti özel kuvars spektrofotometre küvetine gelir gelmez, önceden uygun dalga boyuna belirli zaman aralıklarında değer alacak şekilde ayarlanmış UV-VIS spektrofotometresinin “kinetics” yazılımı çalıştırılmıştır. Bu işleme spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin değişmediği yani ACC elektrosorpsiyon kapasitesine ulaştığı ana kadar devam edilmiştir.

### 2.2.13. Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi

Organik bileşiklerin ACC üzerine adsorpsiyonu için izoterm verileri kesikli (batch) analiz yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Farklı ağırlıkta kesilmiş olan ACC parçaları 25 °C’de sabit derişim ve hacme sahip organik bileşik çözeltilerinin içerisine bırakılmış, 150 rpm de sabit karıştırılmayla 48 saat süresince dengeye gelmesi beklenmiştir. Dengeye geldiğinden emin olmak için 48 saat beklenmiştir. Organik bileşiklerin denge konsantrasyonları spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. ACC’nin birim ağırlığı üzerine adsorplanan organik bileşik miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q_e = V (c_o - c_e)/m \quad (2.4)$$

Burada V çözelti hacmi (L),  $c_o$  başlangıç,  $c_e$  denge konsantrasyonu ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), m karbon kumaşının ağırlığı (g) ve  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) ACC’nin 1 gramına adsorplanan organik bileşik miktarıdır.

### **3. BULGULAR ve TARTIŞMA**

#### **3.1. Aktif Karbon Kumaş ve Polarize Edilmiş Aktif Karbon Kumaş Örneklerinin**

##### **Karakterize Edilmesi**

###### **3.1.1. Giriş ve amaç**

Elektrosorpsiyon prosesi, giriş bölümünde de bahsedildiği gibi EDL oluşumu ve yapısı ile ilgilidir (Soffer 1972). Diğer taraftan EDL'nin yapısı, kullanılan elektrot materyalinin yüzey özelliklerine ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bu nedenle bu çalışmada kullanılan ACC elektrodunun kimyasal, elektrokimyasal ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi, elektrosorpsiyon prosesinin ayrıntılarının belirlenebilmesi açısından oldukça önemlidir.

Diğer taraftan, granüllü aktif karbonların farklı elektrolitik ortamlarda anodik ve katodik muamele ile elektrokimyasal olarak okside edildiği bildirilmiştir (Barton vd, 1997, Mehta ve Flora 1997). Aktif karbon fiberlerin 0.2-0.8 V aralığında polarizasyonu sonucu, yüzey alan ve ortalama gözenek boyutunun arttığı bildirilmiştir (Han vd 2007). Aktif karbon fiberlerin elektrokimyasal olarak rejenerasyonunu amaçlayan bir çalışmada, -10-(+10) V aralığında polarize edilmiş aktif karbon fiberlerin yüzey fonksiyonel grup miktarlarındaki değişimler incelenmiştir (Han vd 2008). Yakın geçmişte, Berenguer vd (2009) uygulanan akım yoğunluğunun granüllü aktif karbonların yüzey fonksiyonel grup miktarı ve yüzey özelliklerine olan etkisini sistematik olarak incelemiştir. Bunun yanında, literatürde polarizasyonla aktif karbon kumaşında meydana gelen değişimleri inceleyen çok az çalışma mevcuttur. Özellikle  $E_{PZC}$  gibi elektrokimyasal özelliklerde polarizasyonla meydana gelen değişimleri sistematik olarak inceleyen çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu bölümün amacı, ACC elektrodunun geniş bir potansiyel aralığında (-1,5- 5,0 V) ve değişik elektrolit içeren ortamlarda ( $Na_2SO_4$  veya  $KH_2PO_4/KOH$ ) polarizasyonu

sonucu yüzey özellikleri, yüzey kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin sistematik olarak incelenmesidir. Böylece ACC'nin özellikleri ile elektrosorpsiyon prosesi arasında bağlantı kurulabileceği düşünülmüştür.

### 3.1.2. Yüzey özellikleri

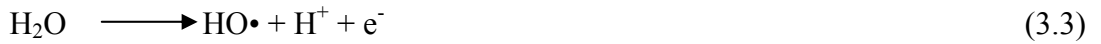
Gözenekli materyallerin yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımı gibi özellikleri elektrosorpsiyon proseslerinde önemlidir. Yüzey alan, sorpsiyon proseslerinde reaktif bölgedir ve kapasite ile doğrudan ilişkidir. Benzer şekilde sorpsiyon kinetikleri adsorbatın partikül içine difüzyonu ile doğrudan ilişkili olduğundan gözeneklerin şekli ve ölçüsü prosesin performansını belirler.

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak BET metoduna göre hesaplanmış (Bkz. Bölüm 2.2.3) spesifik yüzey alanları ( $S_{BET}$ ) ile DFT metoduna göre hesaplanmış toplam gözenek hacmi ( $V_{tot}$ ), mikrogözenek hacmi ( $V_{mikro}$ ), mesogözenek hacmi ( $V_{meso}$ ) ve ortalama gözenek çapı değerleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey özellikleri

Örnek	$S_{BET}$ /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	$V_{tot}$ /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	$V_{mikro}$ /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	$V_{meso}$ /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Ortalama gözenek çapı / Å
ACC	1596	0,697	0,695	0,17x10 <sup>-2</sup>	23,7
ACC+0.5	1549	0,671	0,660	1,01x10 <sup>-2</sup>	20,6
ACC+0.8	1541	0,655	0,654	0,67x10 <sup>-2</sup>	24,8
ACC+1.5	1488	0,652	0,643	0,91x10 <sup>-2</sup>	26,9
ACC+5.0	1300	0,559	0,540	2,0x10 <sup>-2</sup>	34,4
ACC-1.5	1518	0,662	0,659	0,22x10 <sup>-2</sup>	24,6
ACC+1.5T	1422	0,619	0,603	1,6x10 <sup>-2</sup>	22,4
ACC-1.5T	1565	0,686	0,673	1,3x10 <sup>-2</sup>	19,7

Çizelgeden, bu çalışmada analiz edilen bütün ACC örneklerinin yüksek spesifik yüzey alana sahip oldukları görülmektedir. Diğer taraftan polarizasyonla ACC'nin  $S_{BET}$  değerlerinde düşüş gözlenmiştir. ACC'nin anodik (+) olarak polarize edilmesiyle  $S_{BET}$  değerlerinde gözlenen düşüş, anodik olarak polarize edilmiş ACC yüzeyinin elektrokimyasal olarak Eşitlik (3.1 ve 3.2)'ye göre doğrudan oksidasyonunun ve Eşitlik (3.3 ve 3.4)'e göre elektrokimyasal olarak üretilmiş hidroksit radikalleri gibi türlerin ACC'yi dolaylı olarak oksidasyonunun bir sonucu olabilir (Berenguer vd 2009). ACC'nin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi, yapısal olarak gergin olmasından dolayı gözeneklerin girişlerinde ve bazal düzlemlerin merkezinde gerçekleşir ve yükseltgenme sonucu oluşan oksijen fonksiyonel grupları bu bölgelere yerleşir (Ania ve Beguin 2007a). Bu durum mezo- ve/veya nano gözeneklerin oluşmasına neden olarak yüzey alanı azaltır. Anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin  $V_{meso}$  değerlerindeki artış bu düşüncüyü desteklemektedir.

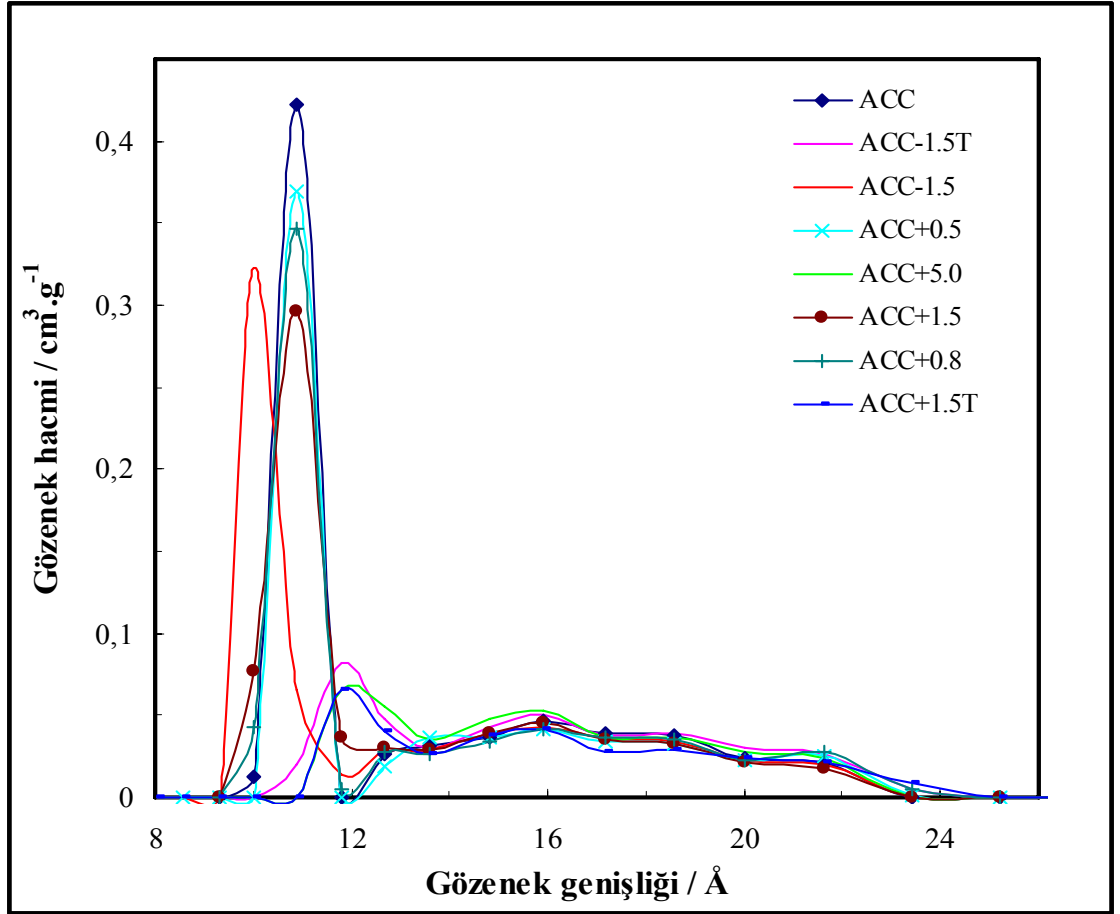


Öte yandan aktif karbonların katodik (-) olarak polarize edilmesiyle doğrudan indirgendiği bilinmektedir (Berenguer vd 2009). ACC'nin katodik polarizasyonu ile yüzey alanlarında gözlenen düşme ise ACC yüzeyinin Eşitlik (3.5) gereğince doğrudan indirgenmesinin sonucu olabilir (Soffer 1972).



ACC'nin katodik polarizasyonu ile çözelti pH'sının asidik değerlere doğru etkili bir şekilde düştüğü bildirilmiştir (Bayram vd 2009). ACC yüzeyinin indirgenmesine diğer önemli katkıyı da asidik çözeltilerde  $H^+$  iyonlarının katodik indirgenmesi sağlar (Cheng ve Teng 2003). Diğer taraftan  $KH_2PO_4/KOH$  tamponunun pH'sı polarizasyon süresince sabit kaldığından,  $H^+$  iyonlarının katodik indirgenmesinin etkisi ACC+1.5T örneğinde beklenmemelidir.

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin DFT modeline göre elde edilen gözenek hacminin, gözenek boyutuna göre dağılım eğrisi Şekil 3.1'de 8 Å'dan büyük gözenekler için gösterilmiştir. ACC-1.5T, ACC+5.0 ve ACC+1.5T örnekleri 8 Å'dan daha küçük gözeneklerde sırasıyla 0,262, 0,159 ve 0,240 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> gözenek hacimlerine sahiptir. Bu değerler Şekil 3.1'de verilmemesine karşın, Çizelge 3.1'deki V<sub>micro</sub> değerlerine yansıtılmıştır. Diğer taraftan, ACC+0.5, ACC+0.8 ve ACC+1.5 örneklerinin toplam gözenek hacminin büyük bir kısmının çapı 11 Å olan gözeneklerden oluştuğu ve mikrogözenek (20 Å <) hacminin anodik polarizasyonla düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.1. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin DFT modeline göre elde edilen gözenek hacminin, gözenek boyutuna göre dağılım eğrisi.

ACC-1.5 örneğinde ise 11 Å civarındaki ana pik muhtemelen elektrokimyasal indirgenme ile gözeneklerin yeniden düzenlenmesinin sonucu olarak 9 Å civarına kaymıştır. ACC+5.0, ACC+1.5T ve ACC-1.5T örneklerinde ise 9-11 Å civarındaki bu



pik kaybolmuştur. Bu örneklere ait Çizelge 3.1'deki  $V_{meso}$  değerlerindeki belirgin artış ACC yüzeyinin elektrokimyasal olarak oksidasyonunun bir sonucu olarak mikrogözeneklerin, mezogözeneklere dönüştüğü görüşünü desteklemektedir. Bu sonuçlar, ACC örneklerinin yüzey kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu ile desteklenebilir.

### 3.1.3. Yüzey kimyasal özellikleri

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey kimyasal karakterizasyonu, elementel analiz,  $pH_{PZC}$  değerlerinin belirlenmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

#### Elementel analiz

ACC örneklerinin bölüm 2.2.4'de belirtilen yöntemle elde edilen elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin elementel analiz sonuçları

Örnek	%C	%H	%O	%N	%S
ACC	85,9	1,13	13,0	-	-
ACC+0.5	85,1	1,12	13,8	-	-
ACC+0.8	81,4	1,15	17,4	-	-
ACC+1.5	76,8	1,45	21,8	-	-
ACC+5.0	68,3	0,98	30,8	-	-
ACC-1.5	85,1	2,11	12,8	-	-
ACC+1.5T	73,7	1,31	25,0	-	-
ACC-1.5T	77,2	1,47	21,4	-	-

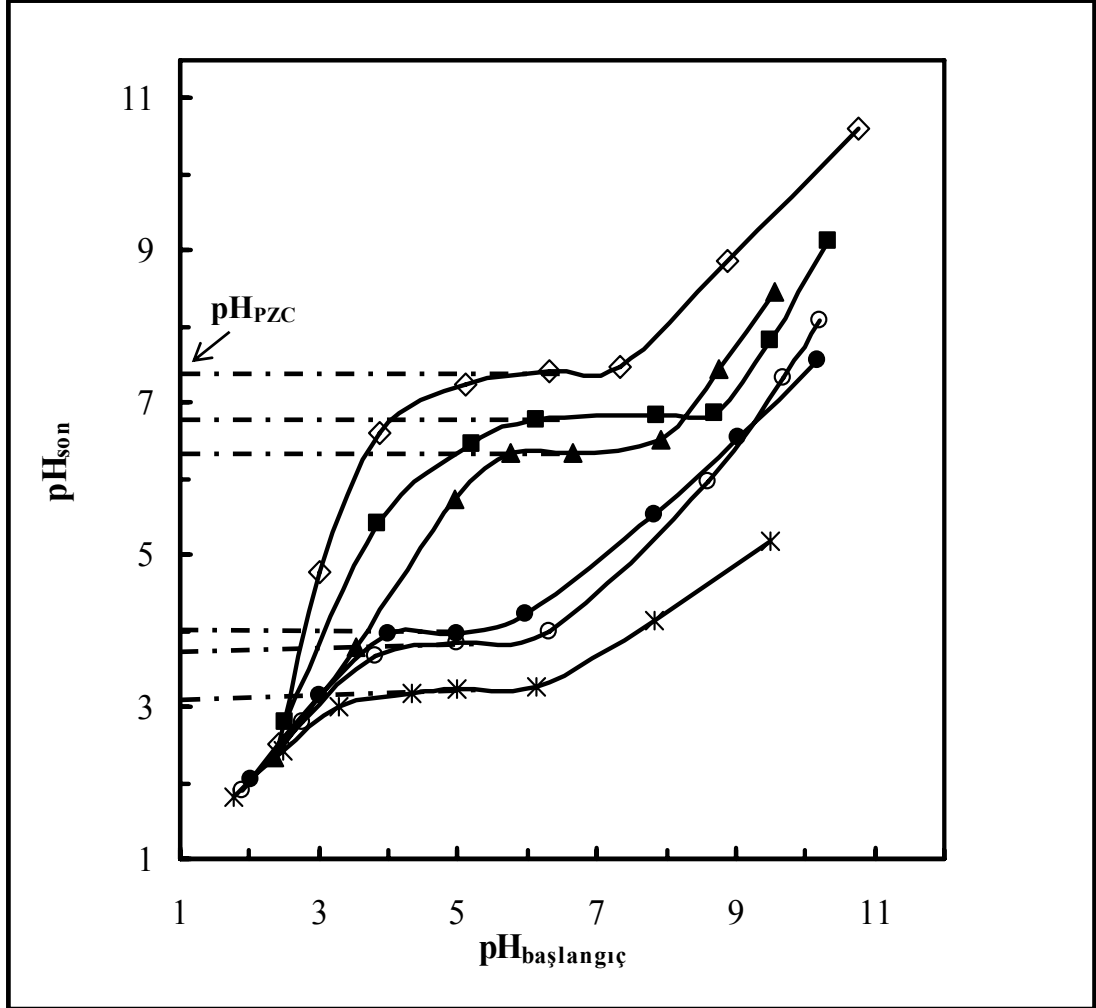
Elementel analiz sonuçlarına göre ACC'nin yapısında esas olarak karbon, az miktarda da hidrojen ve oksijen yer almaktadır; azot ve kükürt bulunmamaktadır. ACC ile kıyaslandığında, polarizasyon işlemi sonrasında ACC-1.5 dışında tüm ACC örneklerinin karbon içeriği miktarında azalma, oksijen içeriği miktarında artma gözlenmiştir. ACC-1.5 örneğinde ise oksijen içeriği miktarında azalma gözlenmiştir. Ayrıca hidrojen içeriği miktarında da ACC ve diğer ACC örneklerine kıyasla belirgin bir artış gözlenmiştir

### **pH<sub>PZC</sub> değerleri**

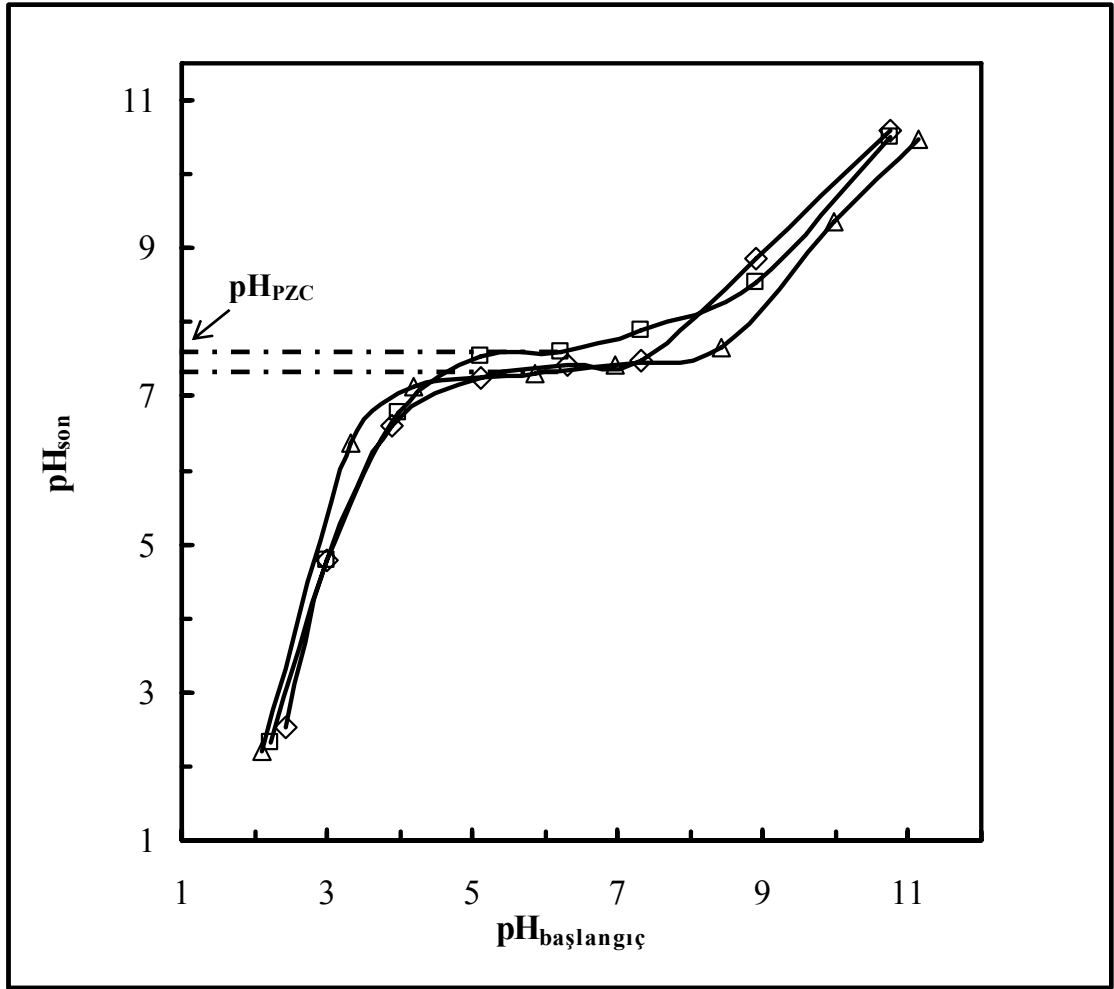
pH<sub>PZC</sub>, yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanmaktadır ve bu değer yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların miktar ve türlerine göre değişmektedir. Çözelti pH'sının pH<sub>PZC</sub>'nin altında olduğu değerlerde ACC yüzeyi pozitif, üstünde olduğu değerlerde negatif yüklüdür (Moreno-Castilla 2004). ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin pH<sub>PZC</sub> değerleri Babić vd (1999) tarafından tarif edilen kesikli (batch) denge metoduyla belirlenmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.5). pH<sub>PZC</sub> değerleri, farklı başlangıç pH değerlerine (pH<sub>başlangıç</sub>) ayarlanmış 0.01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltilerinin, 24 saat sonunda ölçülen pH değerlerine (pH<sub>son</sub>) karşı çizilen grafikler yardımıyla belirlenmiştir. pH<sub>PZC</sub> değeri ortamın iyonik şiddetinden bağımsız olduğundan (Babić vd 1999) çalışmalar sadece 0.01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltilinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.2'de ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örnekleri, Şekil 3.3'de de ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örnekleri için çizilen pH<sub>başlangıç</sub>-pH<sub>son</sub> eğrileri verilmiştir. Her bir eğride pH<sub>son</sub> değerlerinin platoya ulaştığı bölgenin pH değeri, o örnek için pH<sub>PZC</sub> olarak belirlenmiştir. Bu değerler ACC, ACC+0.5, ACC+0.8, ACC+1.5, ACC+5.0, ACC+1.5T, ACC-1.5 ve ACC-1.5T için sırasıyla 7,40, 6,83, 6,34, 3,95, 3,21, 3,83, 7,59 ve 7,32 olarak belirlenmiştir. Uygulanan anodik potansiyel arttıkça pH<sub>PZC</sub> değerinin azalmakta olduğu anlaşılmaktadır. Bu azalma, ACC'nin anodik polarizasyonu ile yüzeyde elektrokimyasal olarak asidik fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Zira, asidik yüzey fonksiyonel grupların pH<sub>PZC</sub> değerini düşürdüğü bilinmektedir (Donnet ve Bansal 1984). Dahası, uygulanan anodik potansiyel miktarı arttıkça yüzeyin asitliği de artmaktadır. Diğer yandan, ACC'nin

katodik polarizasyonu ile elde edilen ACC-1.5T örneğine ait  $pH_{PZC}$  değerinin ACC ile kıyaslandığında neredeyse sabit kaldığı, ACC-1.5'in ise bir miktar yükseldiği gözlenmiştir.



Şekil 3.2. ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin  $pH_{PZC}$  değerlerinin belirlenmesi için çizilen  $pH_{başlangıç}$ - $pH_{son}$  eğrileri: (◇) ACC; (■) ACC+0.5; (▲) ACC+0.8; (●) ACC+1.5; (\*) ACC+5.0; (○) ACC+1.5T.

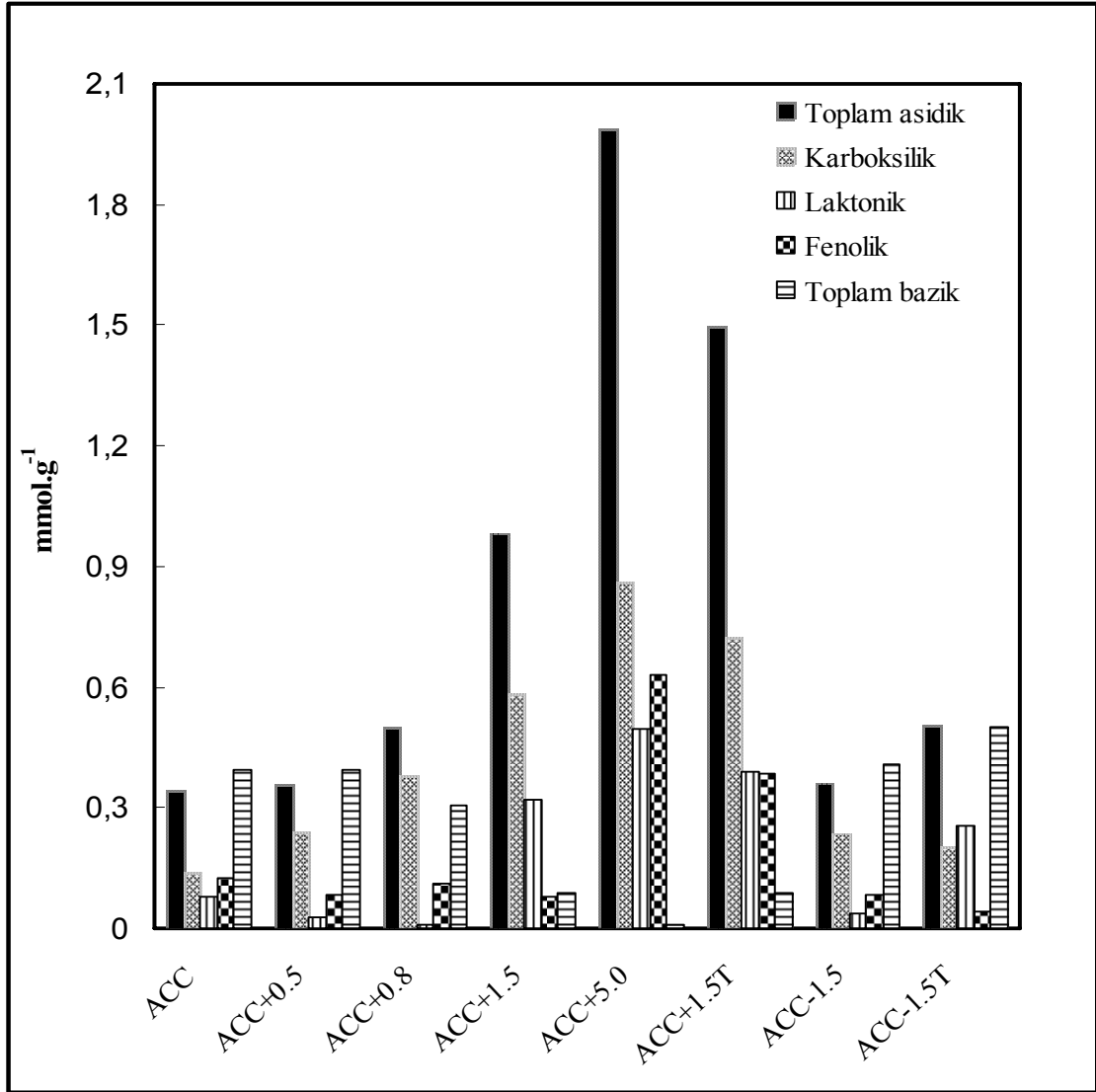


Şekil 3.3. ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin  $pH_{PZC}$  değerlerinin belirlenmesi için çizilen  $pH_{başlangıç}$ - $pH_{son}$  eğrileri: ( $\diamond$ ) ACC; ( $\square$ ) ACC-1.5; ( $\Delta$ ) ACC-1.5T.

### Yüzey fonksiyonel grupları

Yüzey fonksiyonel grupları ve grafit tabakalarının delokalize elektronları aktif karbon yüzeyinin kimyasal karakterini belirler. Karboksil, karbonil, fenolik hidroksit ve laktonik gibi gruplar asidiktir. Yüzeyde piran, kromin ve kinon yapıların varlığı karbon yüzeyinin bazik olmasından sorumludur (Radovic vd 2001). Aktif karbonların yüzeyinde bulunabilecek yüzey fonksiyonel grupların kimyasal yapıları Şekil 1.4'de verilmişti (Bkz Bölüm 1.4).

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin Bölüm 2.2.6’da anlatılan Boehm (1966) metoduna göre belirlenmiş yüzey fonksiyonel gruplarının miktarları Şekil 3.4’de sütun grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin yüzey fonksiyonel grup miktarları

Uygulanan anodik potansiyel miktarının artması ile yüzeydeki toplam asidik ve karboksilik grup miktarında artma, toplam bazik grup miktarında ise azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlar anodik olarak polarize edilmiş ACC+0.5, ACC+0.8, ACC+1.5, ACC+5.0 ve ACC+1.5T örneklerinin  $pH_{PZC}$  değerleri ile uyum içindedir (Bkz. Şekil 3.2) ve artan anodik polarizasyonla yüzey alanındaki azalmadan sorumlu

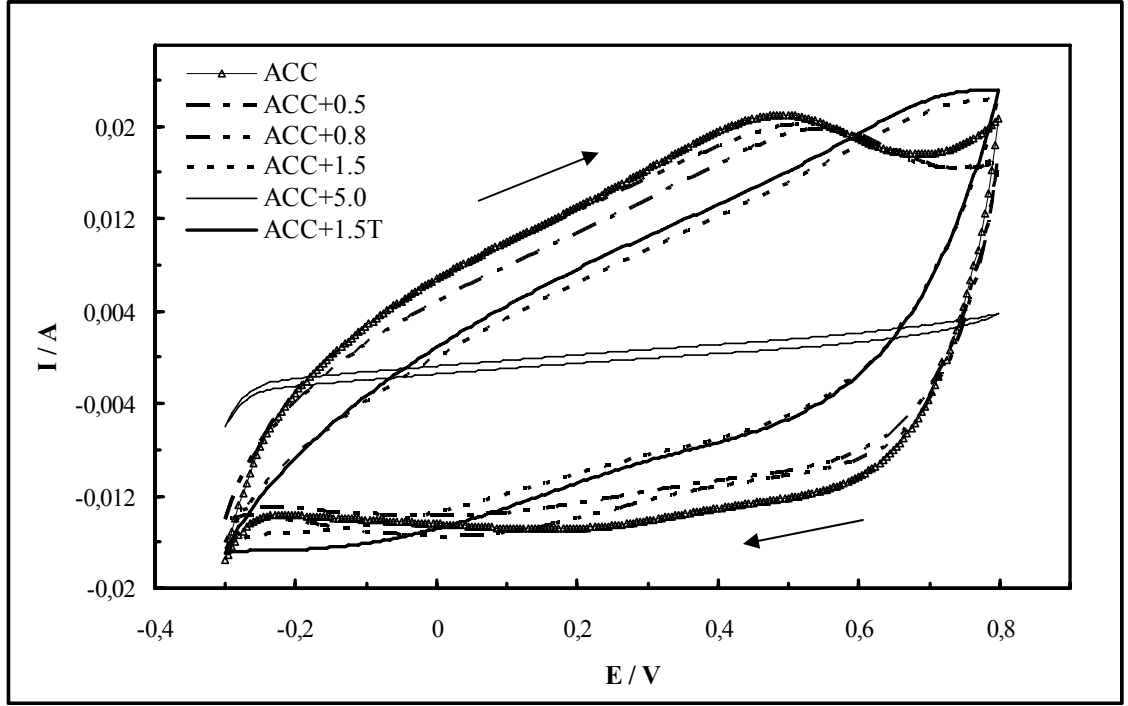
olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, katodik olarak polarize edilmiş ACC-1.5T örneğinin yüzeyi ACC'ye göre daha fazla toplam asidik grup içermesine karşın yaklaşık olarak eşit miktarda toplam bazik grup içermektedir. Asidik ve bazik yüzey fonksiyonel grupların birbirlerini dengelemesinin bir sonucu olarak, ACC-1.5T örneğinin oksijen içeriğinin artmasına karşın  $pH_{PZC}$  değeri değişmeden kalmıştır (Bkz. Çizelge 3.2). ACC-1.5 örneğinde ise ACC'dekine kıyasla yüzeydeki toplam asidik grup miktarı değişmezken, toplam bazik grup miktarında bir miktar artış gözlenmiştir, sonuç olarak  $pH_{PZC}$  değeri artmıştır. Bu sonuçlar ACC'nin katodik polarizasyon ile yüzeyinin indirgen-diği görüşünü güçlendirmektedir.

#### **3.1.4. Elektrokimyasal özellikleri**

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu, polarizasyonun örneklerin elektrokimyasal özelliklerinde meydana getirdiği deşiklikleri belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  ölçümleri gerçekleştirilmiş, dönüşümlü voltametri (CV) ile elde edilen voltammogramların analizleri yapılmış ve bu voltammogramlardan örneklere ait spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

#### **CV voltammogramların değerlendirilmesi**

ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin CV voltammogramları sulu 0,01 M  $Na_2SO_4$  çözeltisinde  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  ve  $25 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızlarında elde edilmiştir.  $SO_4^{2-}$  iyonlarının ACC yüzeyine spesifik olarak adsorplanmadığı Ayrancı ve Conway (2001b) tarafından bildirilmiştir. Dolayısı ile voltammogramlara, yüzey fonksiyonel gruplarının  $SO_4^{2-}$  iyonlarını spesifik olarak adsorplamasından kaynaklanan yalancı (pseudo) kapasitans katkısı ihmal edilebilir. Bu durumda voltammogramların şekli ACC örneklerinin yüzey özellikleri, tarama hızı ve iyonların mobiliteleri tarafından belirlenir. Anodik olarak polarize edilmiş örneklere ait  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında elde edilen CV voltammogramları şekil 3.5'de verilmiştir.

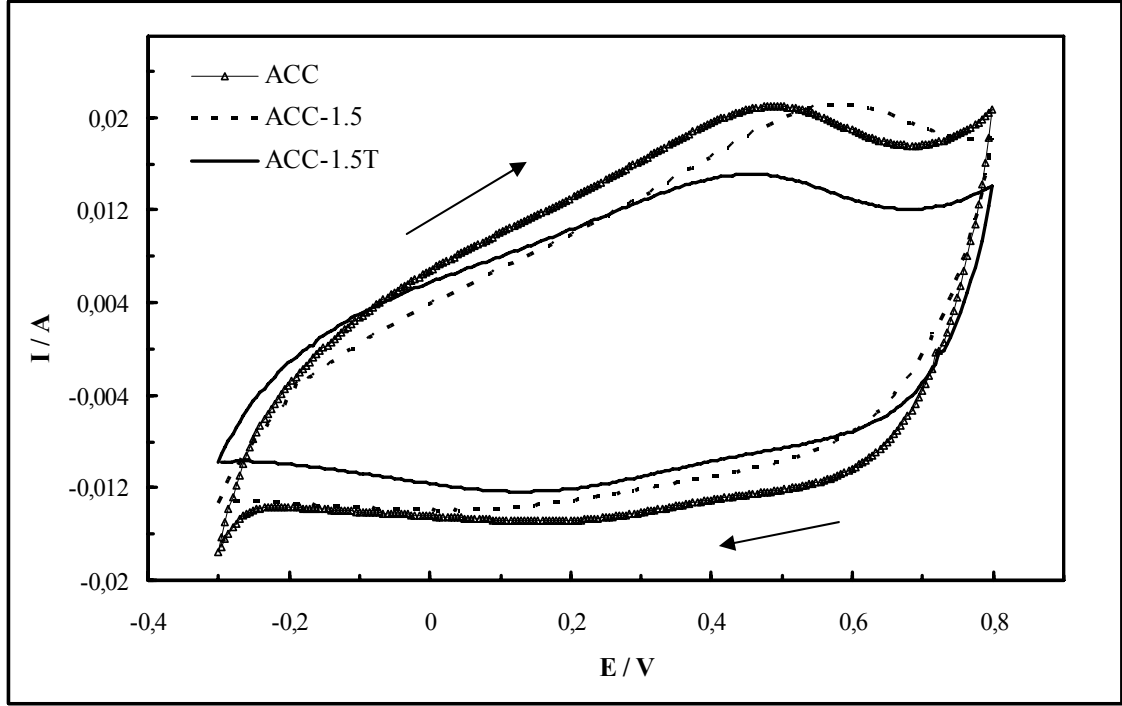


Şekil 3.5. ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 5 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

Voltammogramların tam dikdörtgen şeklinde olamaması pozitif tarama yönündeki yükleme hızının, negatif yönündekine göre nispeten daha yavaş olmasından kaynaklanmaktadır. Negatif tarama yönünde mobilitesi yüksek Na<sup>+</sup> iyonları kolaylıkla elektrosorbe edilir. Diğer taraftan, pozitif tarama yönünde Na<sup>+</sup> iyonları desorbe edilirken SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları elektrosorbe edilir. Kapasitans SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları tarafından sağlanır. Bununla beraber, hidratize durumdaki SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının Na<sup>+</sup> iyonlarına göre daha büyük olması, dolayısıyla daha düşük mobiliteye sahip olması (Salitra vd 2000) voltametrik yüklemeyi yavaşlatarak dikdörtgensel şeklin bozulmasına neden olmuştur.

ACC ve anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerine ait voltametrik eğrilerdeki farklar Şekil 3.5’de görülmektedir. Anodik polarizasyonla oluşan oksijen fonksiyonel grupları bazal düzlemlerin merkezinde ve gözeneklerin girişinde oluşur (Ania ve Beguin 2007a). Bunun yanında oksijen fonksiyonel grupları su adsorpsiyonu için ideal bölgelerdir. Gözeneklerin girişinde oluşan su kümeleri iyonların ACC gözeneklerine girişini engeller. Dolayısıyla anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin

voltammogramlarında pozitif ve negatif tarama yönlerinin ikisinde de gözlenen azalma ACC'nin anodik oksidasyonunun bir sonucudur.

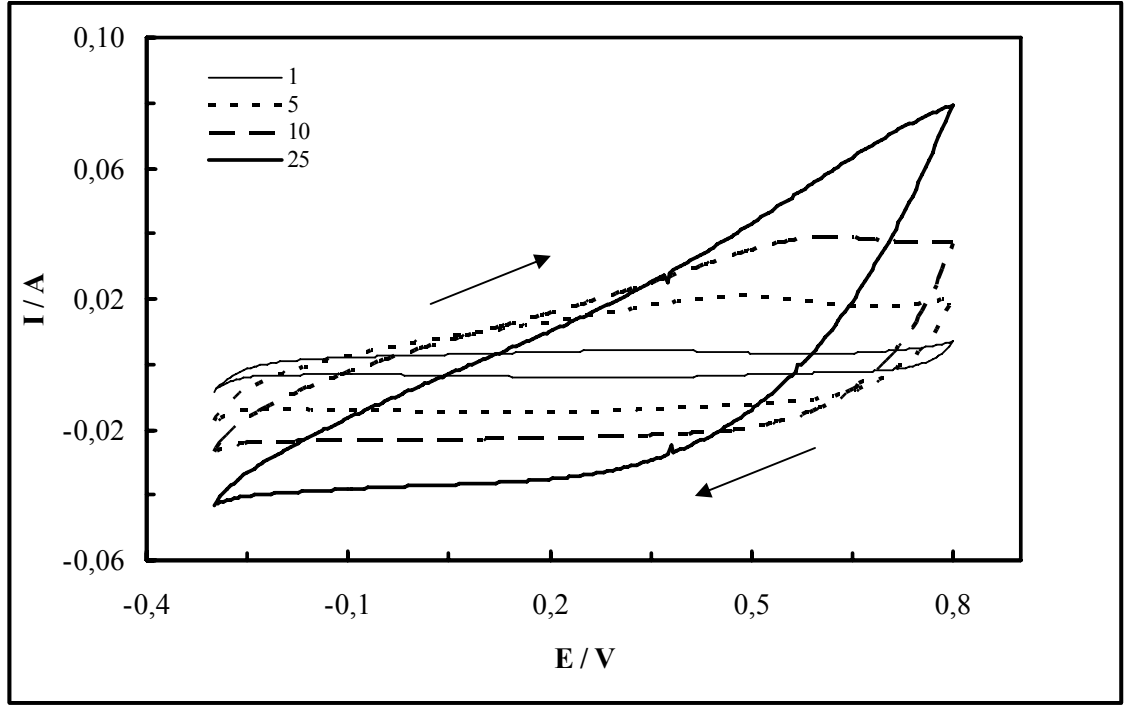


Şekil 3.6. ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 5 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

Şekil 3.6'da katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerine ait voltammogramlar verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla ACC'nin voltammogramı da dahil edilmiştir. ACC-1.5T örneğinin voltammogramında gözlenen belirgin daralma, yüzey özellikleri ve yüzey kimyasal karakterizasyonla belirlenen, yüzeyde oluşmuş oksijen fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.7'de değişik tarama hızlarında ACC için elde edilen voltammogramlar verilmiştir. Voltammogram düşük tarama hızında (1 mV.s<sup>-1</sup>) ideal kapasitör davranışına yakın olan olan dikdörtgenel şekilde iken tarama hızı arttıkça şeklin belirgin bir şekilde bozulduğu görülmektedir. Bu davranış, ACC'nin yüksek mikrogözenekli yapısından kaynaklanmaktadır.





Şekil 3.7. ACC için 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltide, 1, 5, 10 ve 25 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında elde edilen CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

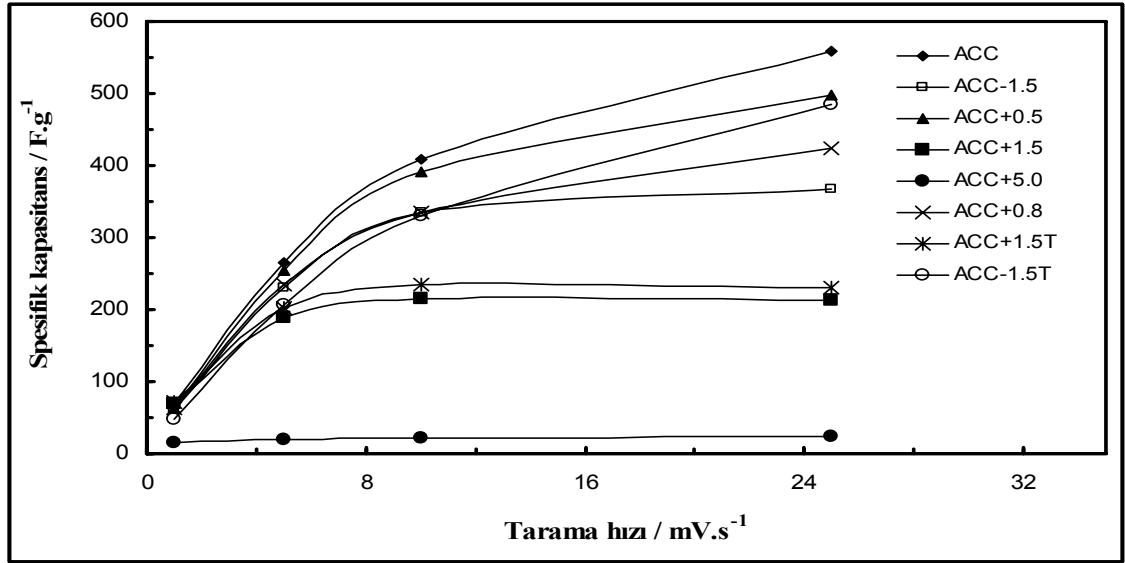
Elektrosorpsiyon kapasitesi, EDL kapasitansı ile ilişkili olduğundan, ACC'nin polarizasyondan sonra elektrosorpsiyon proseslerinde yeniden kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için, polarize edilmiş ACC örneklerinin spesifik kapasitansının belirlenmesi önemlidir. ACC örneklerinin spesifik kapasitans değerleri CV voltammogramlarındaki katodik ve anodik akım değerleri ve Eşitlik (1.4) kullanılarak hesaplanmıştır (Bkz. Bölüm 1.2.4). Değişik tarama hızlarında her bir örnek için elde edilen voltammogramlardan hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sonuçların daha iyi değerlendirilebilmesi için spesifik kapasitans değerlerine karşı tarama hızı grafiği çizilerek Şekil 3.8'de verilmiştir.

ACC için hesaplanan kapasitans değerleri bütün tarama hızlarında en yüksektir. ACC'nin katodik ve anodik polarizasyonu sonucu 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki kapasitansının azaldığı açıkça görülmektedir. Anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinde uygulanan potansiyel arttıkça kapasitans azalmakta ve ACC+5.0 örneğinde minimum olmaktadır.

Çizelge 3.3. ACC ve polarize edilmiş ACC örnekleri için değişik tarama hızlarında elde edilen voltammogramlardan hesaplanan,  $F.g^{-1}$  biriminde, spesifik kapasitans değerleri

Örnek	1 $mV.s^{-1}$	5 $mV.s^{-1}$	10 $mV.s^{-1}$	25 $mV.s^{-1}$
ACC	53	266	409	558
ACC+0.5	44	231	335	368
ACC+0.8	46	254	391	498
ACC+1.5	38	189	215	213
ACC+5.0	15	20	21	23
ACC-1.5	46	234	335	425
ACC+1.5T	43	202	235	231
ACC-1.5T	32	206	331	484

Polarize edilmiş ACC örneklerinin kapasitans değerlerindeki azalmalar, polarizasyon sonucu elektrokimyasal olarak kullanılabilir yüzey alanda meydana gelen azalmayla ilişkilendirilebilir. ACC-1.5 dışındaki örneklerde, polarizasyon sonucu gözeneklerin girişlerinde ve bazal düzlemlerin merkezlerinde oluşan yüzey oksijen grupları, sulu çözeltilerde hidratize olarak su kümeleri oluşturmakta ve iyonların gözeneklere girmesini engellemektedir. ACC-1.5 örneğindeki azalma ise gözenek boyutu dağılım grafiğinde gözlenen (Şekil 3.1) daha küçük boyutlu mikro- ve nano- gözeneklerin oluşumuyla ilişkili olabilir. Ayrıca, anodik polarizasyonla  $S_{BET}$  değerlerinde gözlenen azalma da kapasitans değerindeki azalmaya katkıda bulunmaktadır (Bkz. Çizelge 3.1).



Şekil 3.8. ACC ve polarize edilmiş ACC örnekleri için tarama hızına karşı spesifik kapasitans grafiği.

### $E_{PZC}$ ve $E_{OC}$ değerleri

$E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  ACC'nin yüzey kimyası ile yakından ilişkili iki önemli parametredir.  $E_{PZC}$  inert atmosferde, kuru ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin  $Na_2SO_4$  çözeltisine daldırır daldırmaz ölçülen potansiyel olarak değerlendirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında ölçülen potansiyel de  $E_{OC}$  olarak alınmıştır. Bölüm 2.2.8' de verilen metoda göre ölçülmüş  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. ACC ve polarize edilmiş ACC örneklerinin  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerleri.

Örnek	$E_{PZC}$ / mV	$E_{OC}$ / mV
ACC	164	177
ACC+0.5	218	240
ACC+0.8	275	276
ACC+1.5	298	272
ACC+5.0	355	308
ACC-1.5	35	107
ACC+1.5T	310	268
ACC-1.5T	40	133

$E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  parametreleri (polarizasyon muamelesi görmemiş ACC'ninkilerle karşılaştırıldığında), anodik olarak polarize edilmiş örneklerde uygulanan polarizasyon potansiyellerinde artarken, katodik olarak polarize edilmiş örneklerde azalmaktadır. Anodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinde başlangıç potansiyeli ( $E_{PZC}$ ) denge potansiyeline ( $E_{OC}$ ) doğru düşerken, ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinde tersi durum görülmektedir. Yüzey fonksiyonel gruplarının çoğu elektron çekme kabiliyetine sahiptirler. Anodik polarizasyonla ACC yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar, grafin tabakalarındaki  $\pi$ -elektronlarını çekerek  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  parametrelerinin artmasına neden olmuştur. Tersine katodik polarizasyon ile ACC'nin indirgenmesi grafin tabakalarının elektron yoğunluğunu artırarak  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Anodik olarak polarize edilmiş ACC örnekleri fazla miktarda yüzey fonksiyonel grupları içerdiğinden, bu grupların 0,01 M  $Na_2SO_4$  çözeltisinde ayrışması  $E_{PZC}$ 'den  $E_{OC}$ 'ye doğru potansiyelin düşmesine neden olur. Diğer taraftan ACC ve katodik olarak polarize edilmiş ACC örneklerinde grafin tabakaları tarafından protonların adsorpsiyonu, fonksiyonel grupların neden olduğu ayrışma etkisinin üstesinden gelerek  $E_{PZC}$ 'den  $E_{OC}$ 'ye doğru potansiyelin artmasına neden olur.

### 3.1.5. Özet

ACC, 0,01 M  $Na_2SO_4$  ve 0,01 M  $KH_2PO_4/KOH$  (tampon) çözeltilerinde 90 dk süresince değişik sabit potansiyel değerlerinde anodik polarizasyonu ile elektrokimyasal olarak yükseltgenmiştir. ACC'nin, oksidasyonun sonucu olarak spesifik yüzey alanı, yüzeydeki bazik fonksiyonel grup miktarı,  $pH_{PZC}$  ve spesifik kapasitans değerlerinin düştüğü, yüzeydeki asidik fonksiyonel grup miktarının,  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. ACC+1.5 ile ACC+1.5T karşılaştırıldığında tampon çözeltisinde oksidasyonun daha etkili olduğu söylenebilir. 0,01 M  $Na_2SO_4$  çözeltisinde katodik polarizasyon ile ACC'nin indirgenmesinin sonucu anodik polarizasyonda olduğu gibi spesifik yüzey alan ve kapasitans değerleri düşmüştür. Fonksiyonel grup miktarlarının değişmediği söylenebilir.  $pH_{PZC}$  değeri bir miktar yükselmesine karşılık  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerlerinin belirgin bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Tampon çözeltisinde ise katodik polarizasyon ile hem asidik hem de bazik fonksiyonel grupları artarak miktarları eşitlenmiştir.  $E_{PZC}$  ve  $E_{OC}$  değerlerinin düşmesi tampon çözeltisinde indirgenmenin

olduğuna işaret eder. Tampon çözeltisinde ACC’de hem indirgenme hem de yükseltgenmenin olduğu söylenebilir.

### **3.2. Kesikli Proses ile Elektrosorpsiyon: Bazik Boyaların Sulu Çözeltilerinden**

#### **Elektrosorpsiyon Yolu ile Uzaklaştırılması**

##### **3.2.1. Giriş ve amaç**

Boyaları içeren atık suların temizlenmesinde kullanılan bazı teknikler çökeltme, membran filtrasyonu, ozonlama ve elektrokimyasal oksidasyondur (Dabrowski 2001). Klor içerikli bileşiklerle gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon en etkili metotlardan biridir, fakat organik klorlu bileşikler gibi zararlı yan ürünler oluşturur ( Kim vd 2002). Biyolojik yöntemler daha ucuz olmalarına karşın, boyalar toksik olduklarından bakteriyel gelişimi engelleyerek yöntemin etkinliğini azaltırlar (Daneshvar vd 2003). Ayrıca polisiklikaromatik organik bileşikler elektrokimyasal oksidasyon ve bakteriyel sindirime karşı dayanıklı olduğundan (Robinson vd 2001) bu yapıdaki organik bileşiklerin atık sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmeleri çevre açısından önemlidir.

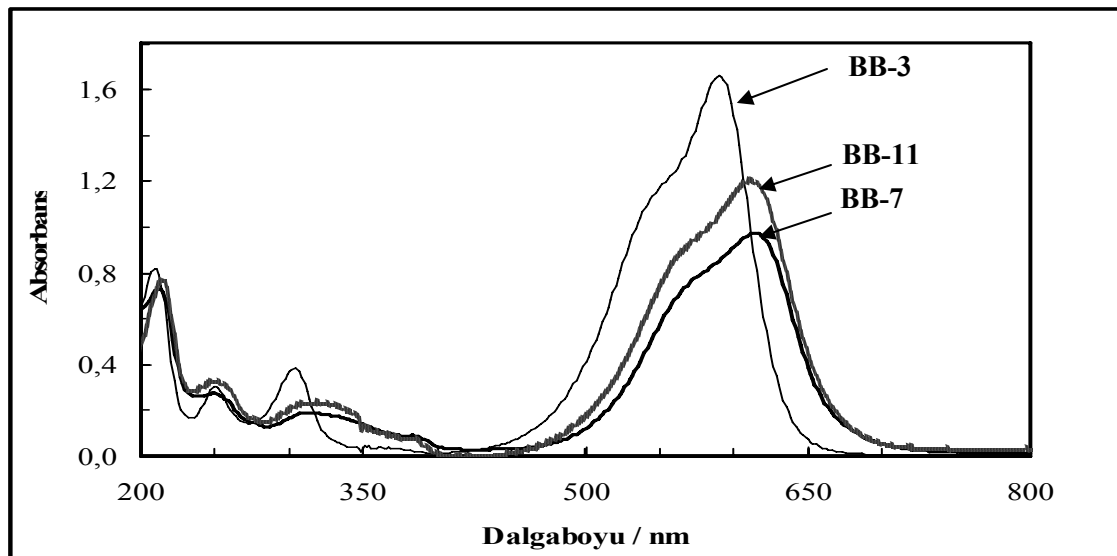
Organik bileşiklerin sulu çözeltilerden karbon elektrotlar üzerine elektrosorpsiyonu ile ilgili önceden yapılmış çalışmalar Bölüm 1.6’da özetlenmişti (Bkz. Bölüm 1.6). Bu çalışmaların çok azı polisiklikaromatik organik moleküllerin elektrosorpsiyonunu ile ilgilidir. Bunun yanında literatürde bazik boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını içeren çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmanın bu bölümünde katyonik polisiklikaromatik yapıda olan (Bkz. Çizelge 2.1) organik boyalardan bazik mavi 7 (BB-7), bazik mavi 11 (BB-11) ve kristal viyole (BB-3) boyalarının sulu çözeltilerden, ACC elektrodu kullanarak, elektrosorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılmaları incelenmiştir. Elektrosorpsiyon kinetiklerinin incelenmesinde sabit akımlı *galvanostatik* polarizasyon, sabit potansiyelli *potentiostatik*

polarizasyona göre daha uygun olduğundan (Niu ve Conway 2003) elektrosorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi amacıyla ACC galvanostatik olarak polarize edilmiştir. Bu bölümdeki çalışmalarda elektrosorpsiyonun, polarizasyon sonucu ACC yüzeyinde meydana gelen değişimlerle ilişkilendirilmesi ve mekanizması hakkında bilgi edinilmesi de amaçlanmıştır.

### 3.2.2. Bazik boyaların spektroskopik analizleri

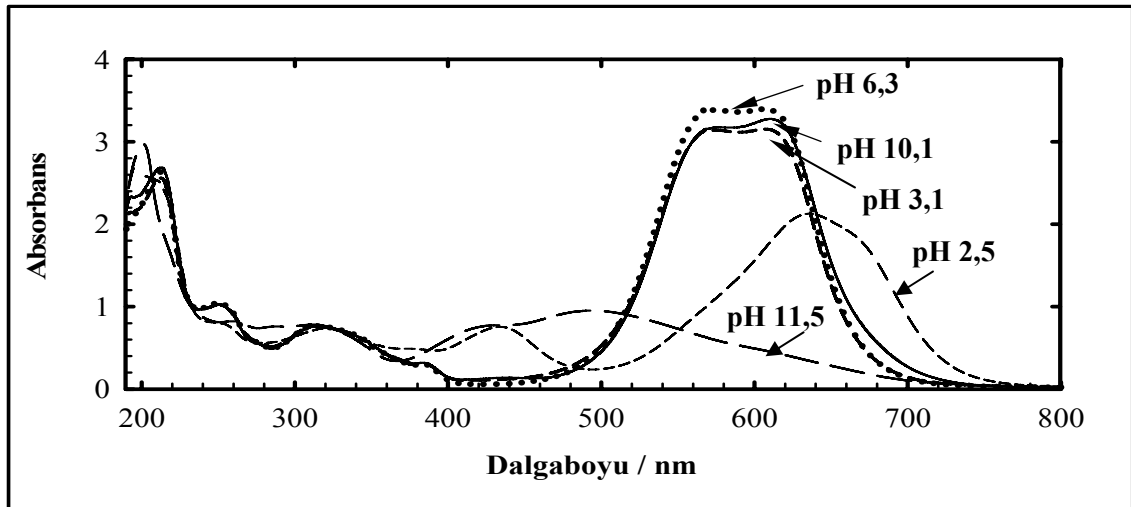
Bazik boyalar katyonik, polisiklikaromatik yapıda moleküllerdir. BB-7 ve BB-11 UV-VIS bölgesinde soğurma yapabilecek dört kromofor gruptan oluşmuştur. Bunlar, benzen, bisiklik aromatik halka, kinon benzeri yapı ve ikincil veya üçüncül amin formunda azot atomudur (Bkz. Çizelge 2.1). BB-3'ün yapısında bisiklik aromatik halka bulunmamaktadır. Çoğu aromatik bileşikler üç tane temel UV absorpsiyon bandına sahiptirler. Bunlar benzen halkası için 179 nm, 200 nm ve 230-260 nm'de soğurma yaparlar. Bisiklik aromatik halkaya ait absorpsiyon bandları 240 ve 320 nm'de görülür (Erdik 2008). BB-7, BB-11 ve BB-3'ün pH 6,3'deki  $6,0 \times 10^{-5}$  M'lık sulu çözeltilerinden elde edilmiş UV-VIS spektrumu Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. BB-7, BB-11 ve BB-3'ün pH 6,3'deki  $6,0 \times 10^{-5}$  M'lık sulu çözeltilerine ait UV-VIS spektrumu.

212 nm ve 250 nm civarlarındaki bandlar benzen halkasındaki  $\pi-\pi^*$  geçişleri ile ilgilidir. BB-7 ve BB-11'in spektrumunda görülen 315 nm'deki çakışık band benzen halkası ve bisiklik aromatik yapıdan kaynaklanmaktadır. Görünür bölgede görülen 550-650 nm civarlarındaki geniş ve şiddetli absorpsiyon bandları ise azot atomu ve kinon benzeri yapıdaki  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerine aittir (Erdik 2008). BB-7, BB-11 ve BB-3 için, elektrosorpsiyonlarının çalışıldığı çözücü ortamlarında UV-VIS spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyları ve bu dalga boylarında Bölüm 2.2.9'da gösterilen metoda göre hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden elde edilen molar absorptivite ( $\epsilon$ ) parantez içinde  $\log_{10}\epsilon$  olarak Çizelge 3.5'de listelenmiştir.

Önceki çalışmalarda organik moleküllerin sulu çözeltilerden elektrosorpsiyonu sırasında çözelti pH'sının belirgin bir şekilde değiştiği bildirilmiştir (Niu ve Conway 2002b, Bayram vd 2009). Kromofor gruplarının neden olduğu absorpsiyon bandlarının pH değişimlerinden etkilendikleri bilinmektedir (Erdik 2008). Dolayısı ile UV-VIS spektrofotometresiyle elde edilen elektrosorpsiyon verilerinin güvenilir olabilmesi için bazik boyaların farklı pH değerlerinde UV-VIS spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca bu pH değerlerinde, bazik boyaların farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden de  $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. BB-7 için farklı pH değerlerindeki  $6,0 \times 10^{-5}$  M sulu çözeltilerinden elde edilen UV-VIS spektrumu Şekil 3.10'da, maksimum dalga boylarındaki  $\log_{10}\epsilon$  değerleri Çizelge 3.5 de verilmiştir.



Şekil 3.10. BB-7'nin farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerinden elde edilen UV-VIS spektrumu.

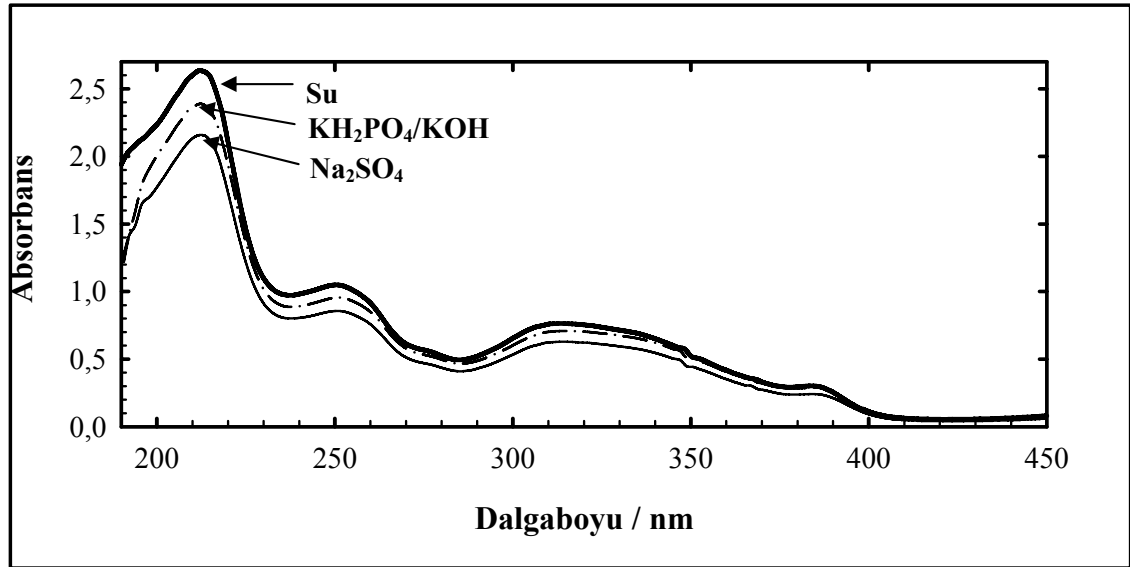
Çizelge 3.5. BB-7'nin farklı çözücülerdeki UV-VIS absorpsiyon bandları ile BB-11 ve BB-3'ün sulu çözeltilerindeki UV-VIS absorpsiyon bandları. Maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyları, nm, tekabül eden molar absorptivite değerleri,  $\epsilon$ , parantez içinde  $\log_{10}\epsilon$  olarak verilmiştir.

Molekül	Çözücü	pH	Absorpsiyon bandları				
			$\pi-\pi^*$ bandları			$n-\pi^*$ bandları	
BB-7	Su	6,35	212 (4,5)	250 (4,2)	315 (4,1)	608 (4,6)	567 (4,6)
	0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,30	212 (4,4)	250 (4,1)	315 (4,0)	604 (4,3)	561 (4,4)
	0,01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + KOH	6,40	212 (4,4)	250 (4,1)	315 (4,1)	608 (4,5)	564 (4,4)
	0,001 M HCl	3,15	213 (4,6)	252 (4,2)	315 (4,1)	615 (4,7)	572
	0,001 M NaOH	10,15	213 (4,7)	251 (4,2)	315 (4,1)	612 (4,6)	571
	0,01 M HCl	2,50	198	260	315	434	650
	0,01 N NaOH	11,50	202		315	432	495
BB-11	Su	6,45	214 (4,5)	250 (4,2)	316 (4,1)	610 (4,7)	563 (4,7)
	0,001 M HCl	3,21	215 (4,6)	253 (4,4)	316 (4,1)	616 (4,9)	568 (4,9)
	0,001 M NaOH	10,12	216 (4,6)	252 (4,4)	316 (4,1)	614 (4,7)	568 (4,8)
BB-3	Su	6,40	208 (4,6)	248 (4,1)	303 (4,3)	582 (4,8)	537 (4,8)
	0,001 M HCl	3,08	206 (4,5)	248 (4,2)	303 (4,3)	586 (4,6)	543 (4,7)
	0,001 M NaOH	10,01	207 (4,5)	248 (4,1)	303 (4,3)	587 (4,7)	546 (4,6)



Şekil 3.10 ve Çizelge 3.5’de parantez içindeki  $\log_{10}\epsilon$  değerlerine bakıldığında, BB-7 için 315 nm civarındaki maksimum dışındaki tüm bandların pH değişimlerinden etkilendiği görülmektedir. Bu muhtemelen BB-7’nin asidik çözeltilerde protonlanması ve bazik çözeltilerde hidrosillenmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer çalışmalar BB-11 ve BB-3 için de yapılmıştır. Bu sonuçlara göre BB-7 için 315 nm, BB-11 için 316 nm ve BB-3 için 303 nm’deki kalibrasyon verileri, bu dalgaboylarındaki absorpsiyon verilerinin güvenilir bir şekilde konsantrasyona dönüştürülmesi için kullanılmıştır.

Diğer taraftan elektrosorpsiyon çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılan 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve pH değişimlerini engellemek için kullanılan 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  tamponun BB-7’nin UV-VIS spektrumuna etkisi belirlenmiştir. Buna göre pH’sı yaklaşık 6,3 olan  $6,0 \times 10^{-5}$  M BB-7’nin su, 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  içindeki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları alınmıştır. Spektrumlar Şekil 3.11’de, BB-7’nin bu çözeltilerinden elde edilmiş kalibrasyon verileri Çizelge 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.11. BB-7’nin sulu, 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  içindeki çözeltilerinin UV-VIS spektrumları.

Şekil 3.11’den BB-7’nin sulu çözeltisinden 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisine doğru bandların şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma Çizelge 3.5’deki molar absorptivitelere de görülebileceği gibi, görünür bölgedeki bandlarda daha fazladır. Bandların şiddetlerindeki azalma “*solvasyon*” etkisinden kaynaklanmaktadır (Niu ve Conway 2002a). Buna göre  $\text{SO}_4^{2-}$  veya  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarının

BB-7'nin birincil solvasyon tabakasına yerleşmesi sonucu, bu iyonlar ile BB-7 arasında meydana gelen etkileşimden dolayı bandların şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH çözeltilerindeki adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmalarında absorbans verilerinin konsantrasyona dönüştürülmesinde bu çözeltilerden elde edilen kalibrasyon verileri kullanılmıştır (Bkz. Çizelge 3.5).

### 3.2.3. Verilerin işlenmesi

BB-11 ve BB-3'ün sulu çözeltilerinden (pH 6,3), BB-7'nin sulu (pH 6,3), 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6,4) ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH (pH 6,4) çözeltilerinden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu, spektrofotometrik olarak takip edilmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.10). Sistem dengeye ulaşıncaya kadar çeşitli zaman aralıklarında, 25 °C'de elde edilen absorbans verileri, ilgili kalibrasyon ilişkisi kullanılarak, konsantrasyon verilerine dönüştürülmüş ve ardından her bir sistem için konsantrasyon-zaman (c-t) grafiği çizilmiştir. Bazik boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon davranışlarının karşılaştırılmasında kolaylık sağlaması amacıyla her bir sistem için boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları ( $6,0 \times 10^{-5}$  M), hacimleri (20 mL) ve ACC elektrodun kütlesi (12,0±0,1 mg) sabit tutulmuştur. Şunu da belirtmek gerekir ki, tüm adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmaları en az üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve her bir deney için aritmetik ortalama değerleri kinetik ve kapasite parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Bazik boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon kinetikleri, verilerin yalancı birinci-mertebe (Lagergren) eşitliğine uygulanmasıyla incelenmiştir (Lagergren 1898). Bu modelin çok sayıda organik bileşiğin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon verilerine başarıyla uygulandığı bildirilmiştir (Ania ve Beguin 2007a,b, Han vd 2006a,b, 2007). Yalancı birinci-mertebe modelinin doğrusal formu aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.6)$$

burada  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) ve  $q_t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) sırasıyla dengede ve  $t$  zamanında ACC'nin birim kütlesine adsorplanmış boya miktarı ve  $k_l$  ( $\text{dak}^{-1}$ ) hız sabitidir. Bazik boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonuna ilişkin  $k_l$  değerleri  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı  $t$  verilerinin doğrusal regresyon analizinden elde edilmiştir.

Bazik boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonunun derecesi, dengedeki sistemde uzaklaştırılmış boya miktarının oranının,  $\%R_{eq}$ , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmasıyla belirlenebilir;

$$\%R_{eq} = [(c_0 - c_e)/c_0].100 \quad (3.7)$$

burada  $c_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ve  $c_e$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) sırasıyla bazik boyaların başlangıç ve denge konsantrasyonlarıdır. Bazik boyaların yüz dakikalık adsorpsiyon/elektrosorpsiyon referans zamanındaki uzaklaştırma oranı,  $\%R_{100}$ , Eşitlik 3.7'deki  $c_e$  yerine, boyanın 100. dakikadaki çözelti konsantrasyonu konularak hesaplanmıştır.  $\%R_{100}$  değerleri adsorpsiyon/elektrosorpsiyon hızının ve derecesinin benzer koşullarda karşılaştırılabilmesi için hesaplanmıştır.

Bazik boyaların ACC elektrodunun birim yüzey alanına dengede adsorplanmış veya elektrosorplanmış miktarı,  $\Gamma_{eq}$ , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Niu ve Conway 2002b);

$$\Gamma_{eq} = [(c_0 - c_e)V] / (S_{BET}m) \quad (3.8)$$

burada  $c_0$  and  $c_e$  Eşitlik (3.7)'dekilerle aynı olup,  $V$  (L) çözelti hacmi,  $S_{BET}$  ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ACC'nin BET yüzey alanı ve  $m$  (g) kullanılan ACC'nin kütlesidir.

Bazik boyaların adsorpsiyon izoterm verileri iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmıştır. Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusal formu aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$c_e/q_e = 1/(b.q_m) + c_e/q_m \quad (3.9)$$

burada  $q_m$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ), ACC yüzeyinin tek tabakalı olarak tamamen kaplanması için gerekli maksimum adsorbat miktarı,  $b$  ise adsorpsiyon ısısına bağlı sabittir.  $c_e/q_e$  değerlerine karşı  $c_e$  grafiği verilerinin doğrusal regresyon analiziyle  $q_m$  ve  $b$  sabitleri eğim ve kayımdan hesaplanabilir.

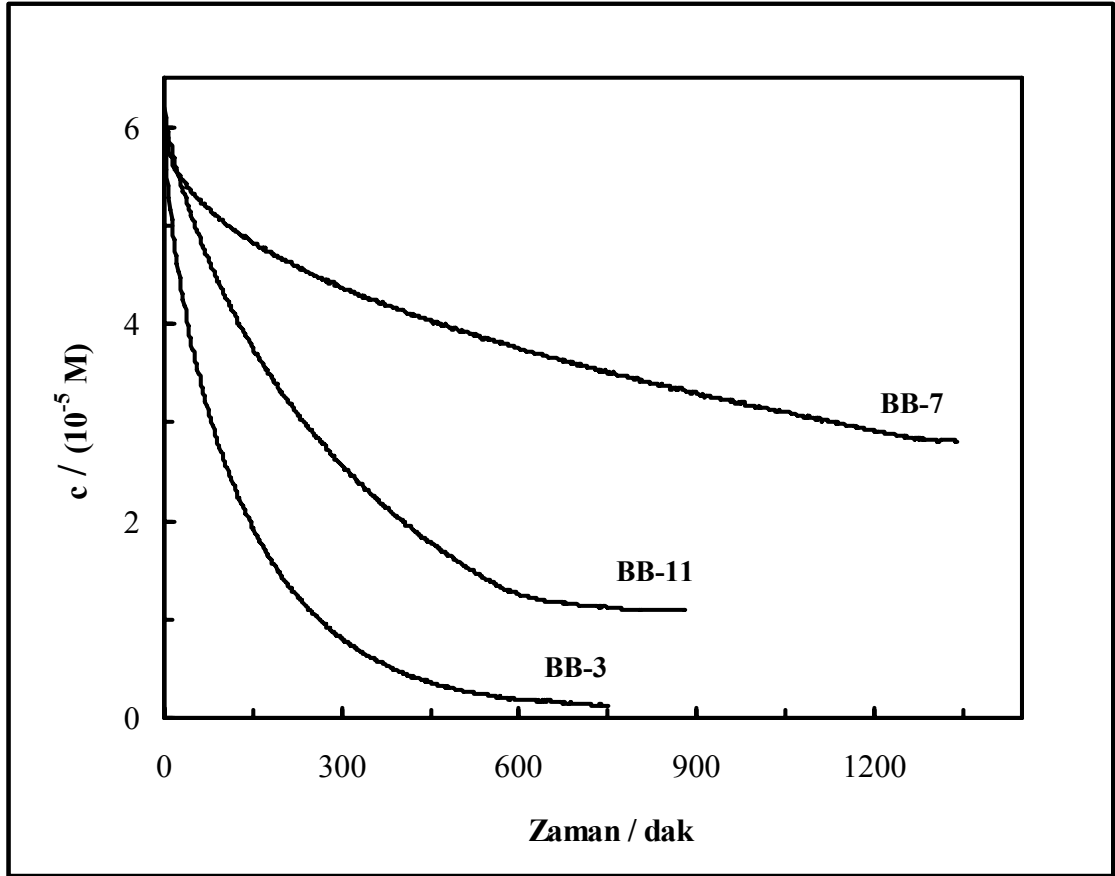
Freundlich modelinin doğrusal formu aşağıdaki gibidir;

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e \quad (3.10)$$

burada  $K_F$  ( $\text{mol}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ACC'nin adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili sabit,  $1/n$  ise yüzey heterojenliğine bağlı birimsiz bir sabittir.  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln c_e$  grafiği verilerinin doğrusal regresyon analizi ile eğimden  $1/n$ , kayımdan da  $K_F$  belirlenebilir.

#### 3.2.4. Bazik boyaların adsorpsiyon davranışları

BB-11 ve BB-3'ün sulu çözeltilerinden (pH 6,3), BB-7'nin sulu (pH 6,3), 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 6,4) ve 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  (pH6,4) çözeltilerinden adsorpsiyonu, BB-11 için 316 nm, BB-3 için 303 nm ve BB-7 için 315 nm'de proses dengeye ulaşınca kadar, spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. Çözelti absorbansları ikişer dakikalık periyotlarla kaydedilmiştir. Adsorpsiyon denge süresi,  $t_{eq}$ , çözelti konsantrasyonunun sabit kaldığı zaman olarak belirlenmiştir. Şekil 3.12 bazik boyaların ACC üzerine adsorpsiyonu sırasında zamana bağlı olarak çözelti konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir.



Şekil 3.12. Bazik boyaların 25 °C’de, 20 mL  $6,0 \times 10^{-5}$  M sulu çözeltilerinden,  $12,0 \pm 0,1$  mg ACC üzerine adsorpsiyonu sırasındaki çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi.

Şekil 3.12’deki konsantrasyon-zaman verileri ve Bölüm 3.2.3’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanan kinetik ve kapasite parametreleri,  $k_t$ ,  $\%R_{100}$ ,  $\%R_{eq}$ ,  $\Gamma_{eq}$  ile adsorpsiyon denge süreleri,  $t_{eq}$ , Çizelge 3.6’ da verilmiştir. Şekil 3.12 incelendiğinde bazik boyaların adsorpsiyonları arasındaki büyük fark açıkça görülebilir. Bazik boyaların ACC üzerine adsorpsiyonları sonunda konsantrasyonları  $\sim 6 \times 10^{-5}$  M’den, BB-7 için 1340 dakikalık adsorpsiyon sonunda  $2,8 \times 10^{-5}$  M’a; BB-11 için 780 dakika sonunda  $1,1 \times 10^{-5}$  M’a; BB-3 için 596 dakika sonunda  $0,1 \times 10^{-5}$  M’a indirilmiştir.

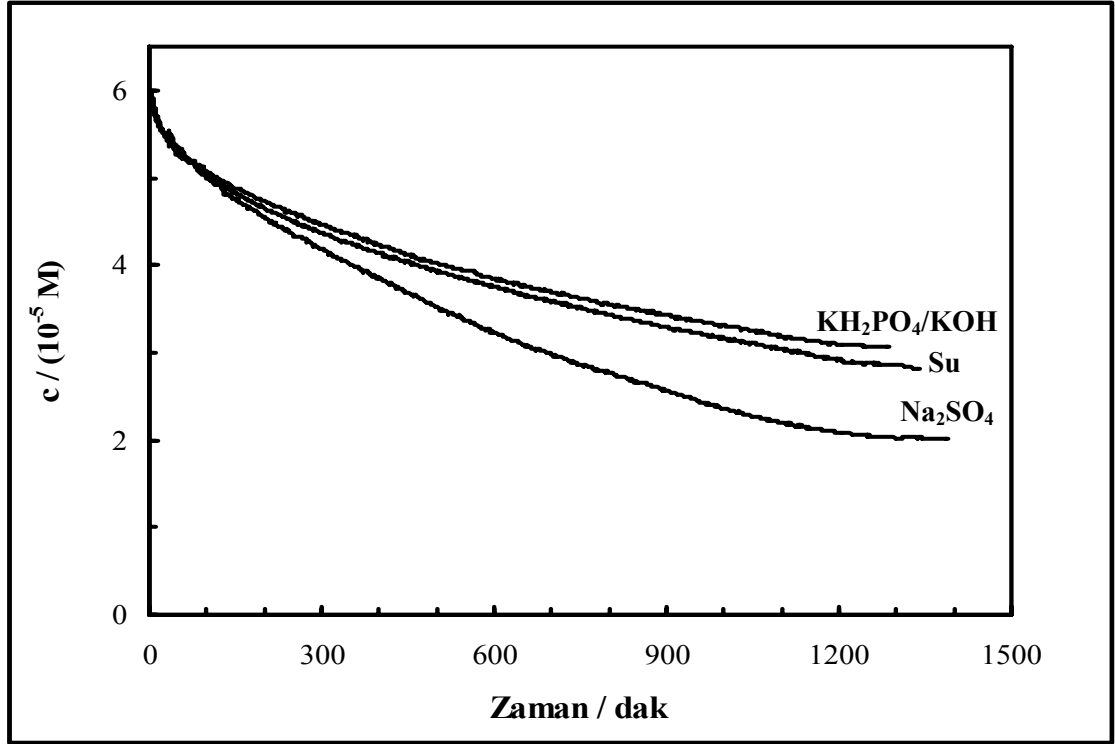
Çizelge 3.6. Bazık boyaların adsorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile adsorpsiyon denge zamanları ve regresyon katsayıları.

Molekül	Çözücü	$10^3 k_1 / \text{dak}^{-1}$	r	$t_{\text{eq}} / \text{dak.}$	%R <sub>100</sub>	%R <sub>eq</sub>	$10^{12} \Gamma_{\text{eq}} / \text{mol.cm}^{-2}$
BB-7	Su	2,41	0,991	1340	16	53	3.35
	0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,72	0,994	1388	17	66	4,51
	0.01M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /KOH	2,43	0,990	1286	16	47	2,95
BB-11	Su	3,90	0,998	780	30	81	4,47
BB-3	Su	8,51	0,995	710	56	98	5,16

Çizelge 3.6'daki adsorpsiyonun hızı ve boyutu ile ilgili tüm parametreler BB-7<BB-11<BB-3 sırasında artmaktadır. Kinetik verileri doğrusal regresyon analizinden elde edilen regresyon katsayıları, r, tüm durumlarda 0,99'dan büyüktür. Regresyon katsayıları, uygulanan yalancı birinci-mertebe modelinin kabul edilebilirliğini kanıtlamaktadır.

Bazık boyaların sulu çözeltilerinin doğal pH değerleri 6,4 civarındadır. Bu değer ACC'nin pHPZC değeri olan 7,2'nin altında olduğundan, boyalar ile ACC yüzeyi arasında etkili elektrostatik etkileşimler beklenmemektedir, hatta, pozitif yüklü olan bazık boyalar ile (Bkz. Çizelge 2.1) ACC yüzeyi arasında bir miktar elektrostatik itme meydana gelebilir (Moreno-Castilla 2004). Bazık boyaların bu pH değerindeki sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda etkili temel çekici kuvvet ACC yüzeyi ile polisiklikaromatik halkalardaki  $\pi$ -elektronları arasındaki  $\pi$ - $\pi$  dispersiyon kuvvetleridir. BB-7 ve BB-11'in yapısındaki ikincil amin grupları ile ACC yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasında oluşabilecek hidrojen bağları ve hidrofob etkileşimler de diğer muhtemel çekici kuvvetlerdir. Bu çekici kuvvetlerin sonucu olarak Şekil 3.12'deki adsorpsiyon davranışı gözlenmiş ve Çizelge 3.6'daki adsorpsiyon parametreleri elde edilmiştir.

Diğer taraftan BB-7 elektrosorpsiyon çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılan 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve pH değişimlerini engellemek için kullanılan 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH tamponun BB-7'nin adsorpsiyon davranışına etkisinin belirlenmesi, bu ortamlardaki elektrosorpsiyon davranışlarının belirlenmesi ve sonuçların karşılaştırılabilmesi açısından önemlidir. Şekil 3.13, BB-7'nin suda, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve tampon çözeltilerinde ACC üzerine adsorpsiyonu sırasındaki BB-7 konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. BB-7'nin başlangıç konsantrasyonu ( $6,0 \times 10^{-5}$  M) ve ortamın başlangıç pH'sı (6,4) her üç durumda eşittir.



Şekil 3.13. BB-7'nin 25 °C'de, 20 mL  $6,0 \times 10^{-5}$  M sudaki, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH tampon çözeltilerinden,  $12,0 \pm 0,1$  mg ACC üzerine adsorpsiyonu sırasındaki çözelti konsantrasyonunun zamanla değişimi.

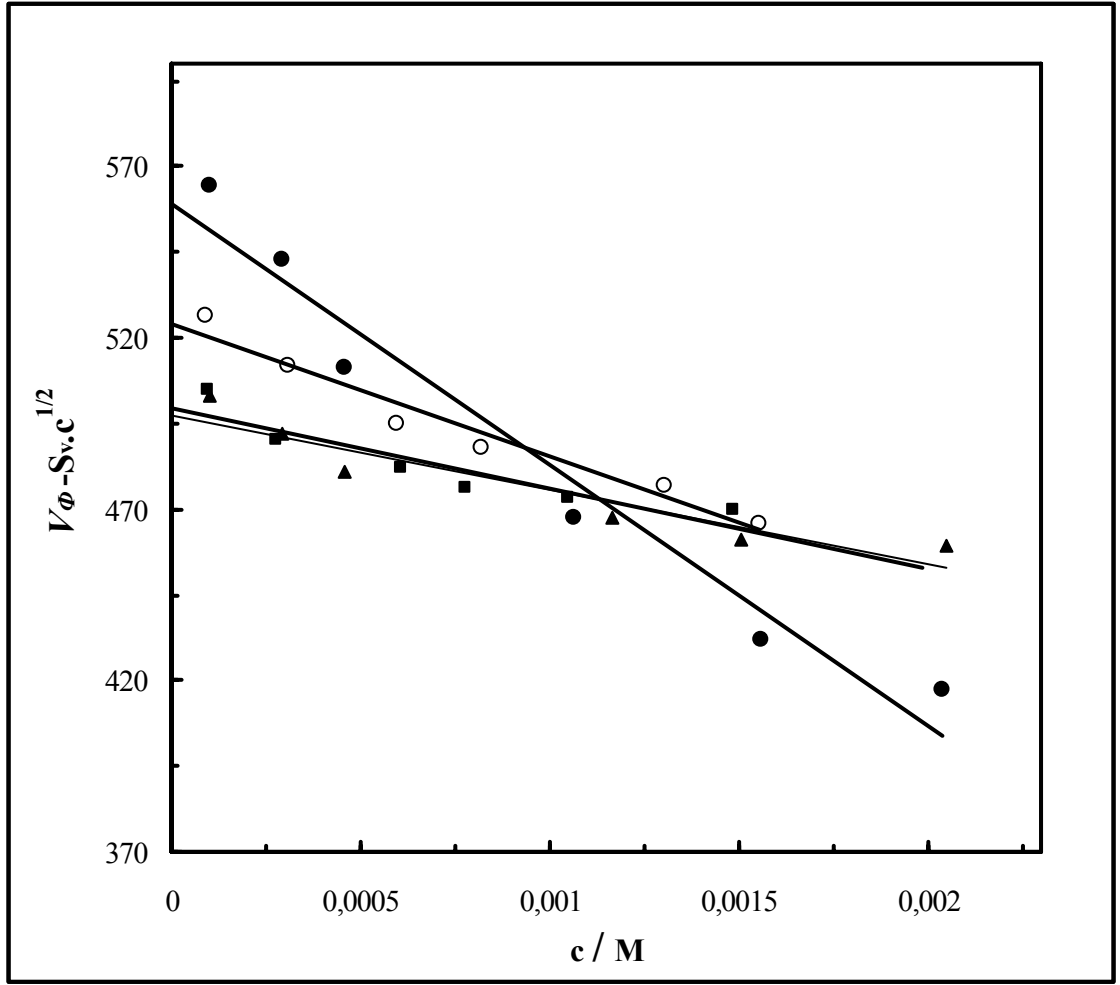
BB-7'nin sudaki, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH tampon çözeltilerinden adsorpsiyonuna ilişkin  $t_{eq}$  değerleri ile kinetik ve kapasite parametreleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Tüm adsorpsiyon prosesi BB-7, BB-11 ve BB-3'ün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda olduğu gibi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve tampon çözeltilerinde de yalancı birinci-mertebe kinetiklerini takip etmektedir ( $r > 0,99$ ). BB-7'nin sudaki çözeltisinden elde

edilen hız sabiti, tampondakiyle aynı ( $k_1 = 2,41 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ) fakat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisindekinden küçüktür ( $k_1 = 2,72 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ). Adsorpsiyon prosesinin başlangıç bölümlerinde (yaklaşık ilk 100 dakika) BB-7'nin adsorpsiyon davranışının her üç çözeltide de aynı olduğu görülmektedir. Bu durum  $\%R_{100}$  değerlerine su,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve tampon çözeltileri için sırasıyla 16, 17 ve 16 olarak yansımıştır (Bkz. Çizelge 3.6). Bununla birlikte proseslerin sonraki bölümlerinde özellikle  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde kayda değer farklar belirmiştir.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde kinetik ve kapasite parametrelerinde gözlenen artış, benzer artışlar tampon çözeltisinde gözlenmediği için, “*salting-out*” etkisiyle açıklanamaz (Conway 1981, Bayram vd 2009). *Salting-out* etkisi, sudaki iyonların ( $\text{SO}_4^{2-}$  veya  $\text{Na}^+$  gibi) serbest su moleküllerini solvasyon tabakalarına bağlayarak, organik molekülleri (BB-7) çözecek serbest su moleküllerinin azalmasına neden olması olarak açıklanabilir. Sonuçta sudaki çözünürlüğü azalan organik molekül katı adsorbent üzerine birikir.

BB-7'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde kinetik ve kapasite parametrelerinde gözlenen artışın muhtemel nedeni, BB-7'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  çözeltilerindeki adsorpsiyon bandlarının şiddetlerinde azalmaya neden olarak önerilen “*solvasyon*” etkisi olabilir (Bkz. Bölüm 3.2.2). pH 6,4'de pozitif yüklü BB-7 ve iki negatif yükü olan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak BB-7'nin çevresinde net negatif yükü olan bir solvasyon tabakası oluşur (Bir çeşit iyon-çifti oluşumu). BB-7'nin solvasyon tabakasına  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının dahil olduğu önerisi, BB-7'nin pH 6,4'de sudaki ve 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisindeki görünür molar hacim ölçümleriyle desteklenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.14'de  $V_\phi - S_v \cdot c^{1/2}$  'ye karşı konsantrasyon, c, grafiği şeklinde verilmiştir. Burada  $S_v$ , Debye-Hückel sınır eğimidir. Sonsuz seyreltikteki görünür molar hacimler,  $V_\phi^0$ , verilerin doğrusal regresyon analizi ile elde edilen doğruların c=0 değerine ekstrapolasyonu ile elde edilmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.9).





Şekil 3.14. BB-7'nin konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak, sudaki doğal pH değeri olan 6,3 deki (▲), 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki doğal pH değeri olan 6,3 deki (●), 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde pH 3,6'daki (■) ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH pH 6,4 tamponundaki (○) molar hacimleri. Doğruların c=0'a ekstrapolasyonu sonsuz seyreltikteki görünür molar hacimleri verir.

BB-7'nin pH 6,3'de, sudaki çözeltisi için  $V^0_{\phi}$  değeri  $497,3 \pm 3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ve 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde  $559,5 \pm 6,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. BB-7'nin sudaki çözeltisinden, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine gidişte  $V^0_{\phi}$  değerinde görülen büyük artış muhtemelen BB-7'nin birincil solvasyon tabakasına SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının dahil olmasından kaynaklanmaktadır. Solvasyon tabakasına SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının dahil olmasıyla net negatif yüklü hale gelen BB-7 ile pozitif yüklü ACC arasında BB-7-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> köprüsü üzerinden elektrostatik etkileşim oluşur. Bu elektrostatik etkileşim ile birlikte  $\pi$ - $\pi$  dispersiyon kuvvetleri, BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki, sudaki çözeltisinden daha yüksek olan, adsorpsiyonundan sorumludur. Şunu da belirtmek gerekir ki, çalışılan koşullarda

$\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının hidrolizi sonucu oluşan  $\text{HSO}_4^-$  konsantrasyonu ihmal edilebilir düzeydedir. pH 6,3'de bu değerin yaklaşık  $5 \times 10^{-8}$  M olduğu hesaplanmıştır. BB-7'nin 25 °C'de sudaki, 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  çözeltilerindeki molar hacimlerinin hesaplanması için gerekli konsantrasyon, o konsantrasyondaki yoğunluk verileri ve Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanan molar hacim değerleri EK 1'de verilmiştir.

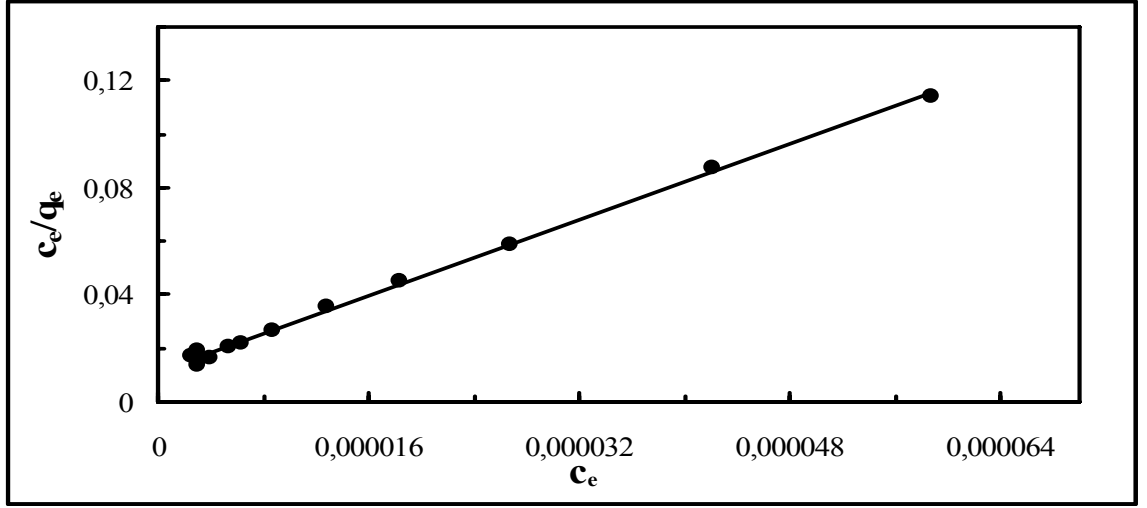
Benzer şekilde, BB-7'nin solvasyon tabakasına  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarının dahil olduğu düşüncesi 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  çözeltilinde pH 6,4'de  $V^0_\phi$  değerinin belirlenmesiyle doğrulanmıştır. BB-7'nin tampon çözeltilindeki molar hacimlerinin konsantrasyona bağlı değişimi Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Tampon çözeltilindeki sonsuz seyreltik görünür molar hacim değeri,  $V^0_\phi$ ,  $524,0 \pm 2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değer pH 6,3 de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltilindeki kadar büyük olmasa da, sudan ( $497,3 \pm 3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) tampon çözeltiline doğru  $V^0_\phi$  değerinin artması, BB-7'nin birincil solvasyon tabakasına  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarının dahil olduğunu doğrulamaktadır. Tampon çözeltilinde  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarının solvasyon tabakasına dahil olmasıyla BB-7'nin pozitif yükü bir çeşit iyon çifti oluşumuyla nötrlenir. Bu durumda BB-7 ile ACC yüzeyi arasında BB-7'nin sudaki adsorpsiyonunda olduğu gibi elektrostatik itmenin olması beklenmez. Diğer taraftan BB-7'nin  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarıyla birlikte artan hacmi, adsorpsiyon boyutunun sudakinden az olmasına neden olmuştur (Bkz. Çizelge 3.6, Şekil 3.13).

### 3.2.5. Bazik boyaların adsorpsiyon izotermi

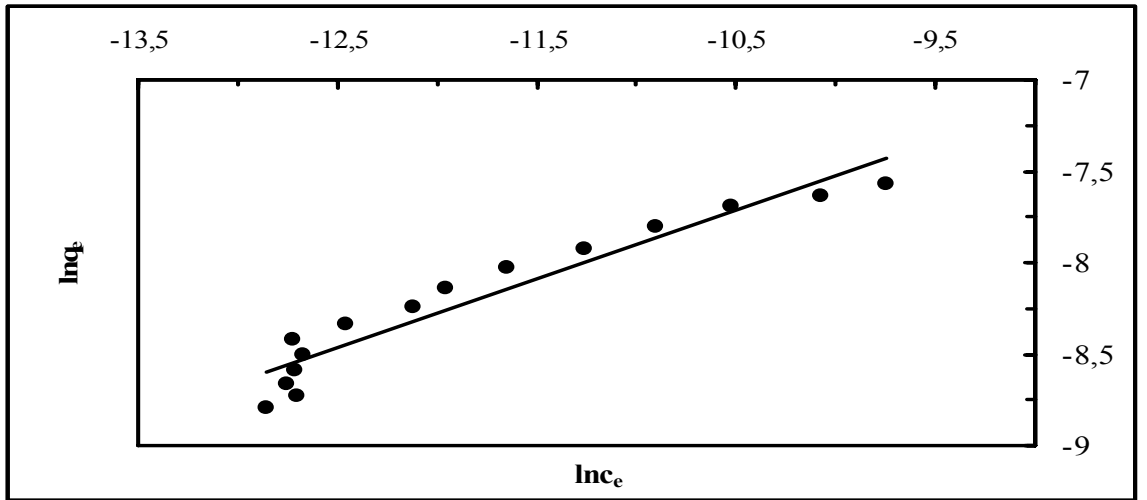
Adsorpsiyon izotermi bazik boyaların adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması ve pratikte proses dizaynı için önemli olan denge adsorpsiyon kapasite parametrelerinin belirlenmesi amacıyla türetilmiştir. Bazik boyaların adsorpsiyon izoterm verileri Bölüm 2.2.13'de tarif edilen metoda göre, 25 °C'de sudaki çözeltilerinden elde edilmiştir. Veriler iyi bilinen ve sıkça uygulanan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izoterm modeli adsorbat ile yüzey arasında yüksek enerjili etkileşimlerin olmadığı ve adsorbat molekülleri tarafından yüzeyin tekli tabaka halinde kaplanarak doyurulduğu varsayımlarına dayandırılmıştır. Diğer taraftan Freundlich

izoterm modeli, yüzeyin heterojen yapısını ve çoklu tabaka halinde kaplanmayı hesaba katmaktadır.

25 °C’de deneysel izoterm verileri Langmuir modeli için  $c_e/q_e$ ’ye karşı  $c_e$  grafiği (Bkz. Eşitlik (3.9)), Freundlich modeli için  $\ln q_e$ ’ye karşı  $\ln c_e$  grafiği (Bkz. Eşitlik (3.10)) çizilerek lineer regresyon analiziyle işlenmiştir. Örnek olarak BB-3’ün sudaki adsorpsiyon izoterm verileri için çizilen  $c_e/q_e$ ’ye karşı  $c_e$  grafiği Şekil 3.15’de,  $\ln q_e$ ’ye karşı  $\ln c_e$  grafiği Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Bazı boyalar için deneysel olarak elde edilmiş izoterm verileri EK 2’de verilmiştir.

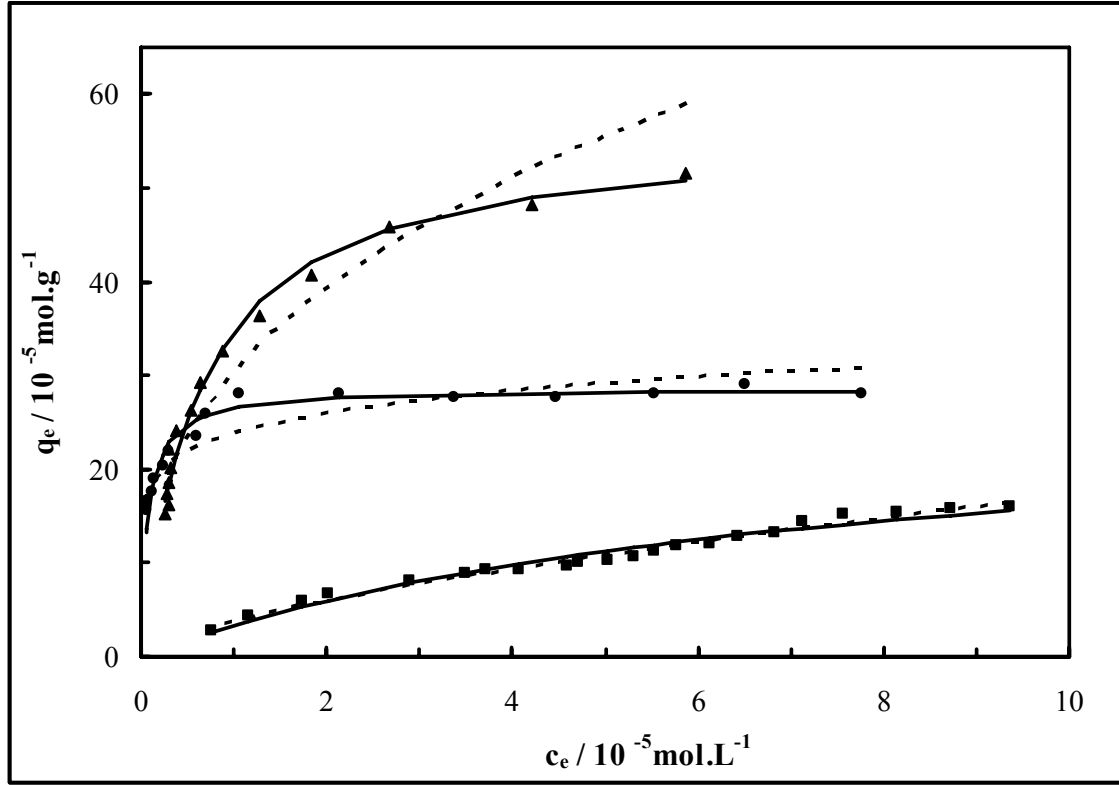


Şekil 3.15. BB-3’ün sudaki adsorpsiyon izoterm verileri için çizilen  $c_e/q_e$ ’ye karşı  $c_e$  grafiği.



Şekil 3.16. BB-3’ün sudaki adsorpsiyon izoterm verileri için çizilen  $\ln q_e$ ’ye karşı  $\ln c_e$  grafiği.

Bazik boya ların sudaki çözeltilerinden 25 °C’de ACC üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm verilerinin Eşitlik (3.9) ve Eşitlik (3.10)’a göre doğrusal regresyon analizi ile elde edilen parametreler Çizelge 3.7’de, bu parametreler kullanılarak hesaplanmış Langmuir ve Freundlich izoterm leri de Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17. BB-7 (■), BB-11 (●) ve BB-3 (▲) boya larının sudaki çözeltilerinden 25 °C’de elde edilen deneysel izoterm verileri ile Langmuir (—) ve Freundlich (- - -) izoterm leri.

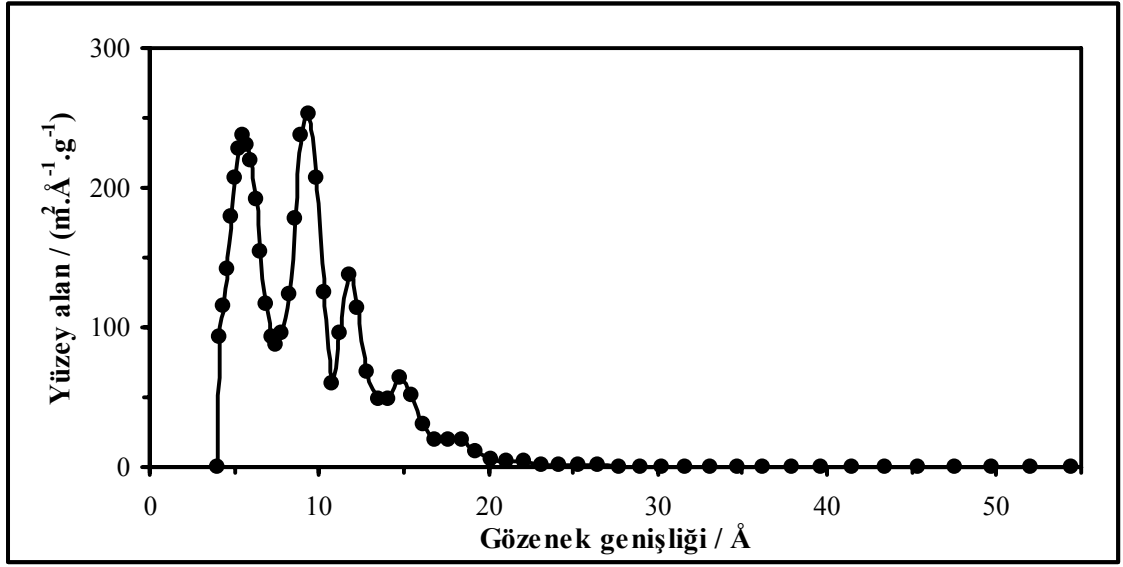
Şekil 3.17’de BB-3 ve BB-11 için verilen izoterm leri görünüş olarak Giles ve gurubunun sıvı faz adsorpsiyonu için yaptığı sınıflandırmadaki L-tipi izoterm lere benzemektedir. Buna göre adsorbat (boya lar) ile çözücü (su) arasında, yüzeydeki bölgelere tutunmak için güçlü bir yarış yoktur ve adsorbat molekülleri adsorbent (ACC) yüzeyine düşey oryantasyonda tutunmaz (Giles vd 1960). Bölüm 3.2.4’de belirtildiği gibi bazik boya ların sudaki çözeltilerinden adsorpsiyonu temelde  $\pi$ - $\pi$  dispersiyon etkileşimleri sonucu gerçekleşir. Çizelge 2.1’de moleküler yapılar a bakıldığında bu kuvvetlerin bazik boya ları yatay oryantasyonda adsorplanmaya zorlayacağı görülebilir.

Çizelge 3.7. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden 25 °C’de ACC üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm verilerinden hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.

Molekül	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / \text{mol.g}^{-1}$	$b / \text{L.mol}^{-1}$	r	$K_F / \text{mol}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	1/n	r
BB-7	$2,76 \times 10^{-4}$	13717	0.9504	$7.40 \times 10^{-2}$	0.66	0.9918
BB-11	$2,68 \times 10^{-4}$	129500	0.9997	$9.80 \times 10^{-4}$	0.12	0.9417
BB-3	$5.24 \times 10^{-4}$	160017	0.9988	$2.25 \times 10^{-2}$	0.37	0.9599

Çizelge 3.7’deki Langmuir ve Freundlich modellerinin deneysel verilere uyumunu gösteren regresyon katsayılarına (r) bakıldığında, deneysel verilerin BB-11 ve BB-3’ün sudaki çözeltilerinden adsorpsiyonunun Langmuir modeliyle, BB-7’nin ise Freundlich modeliyle daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 3.17’deki Langmuir ve Freundlich izotermelerinden de açıkça görülebilir. Buna göre ACC yüzeyi BB-11 veya BB-3 molekülleri tarafından tekli tabaka şeklinde kaplanmıştır. Bu sonuç, izotermelerin şekline göre öngörülen, BB-11 ve BB-3 moleküllerinin ACC yüzeyine yatay oryantasyonda adsorplandığı görüşünü desteklemektedir. Bazik boyaların Çizelge 3.7’deki Langmuir modelinin  $q_m$  parametresi veya Freundlich modelinin  $K_F$  parametresi ile belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri  $BB-7 < BB-11 < BB-3$  sırasında artmaktadır. Bu sıralama adsorpsiyon kinetik ve kapasite parametrelerinde gözlenenle aynıdır (Bkz. Çizelge 3.6).

Bazik boyaların kinetik ve kapasite parametrelerinde gözlenen sıra, boyaların moleküler ölçüleri ve kullanılan ACC’nin gözenek büyüklüğü dağılımı ile ilişkilendirilebilir. İzoterm çalışmalarında kullanılan ACC’nin, Bölüm 2.2.3’de verilen çok noktalı BET metoduna göre elde edilen verilerin DFT modeline göre işlenmesi ile oluşturulmuş gözenek boyutu dağılım eğrisi Şekil 3.18’de gösterilmiştir. Bu eğriye ait veriler EK 3’de verilmiştir.



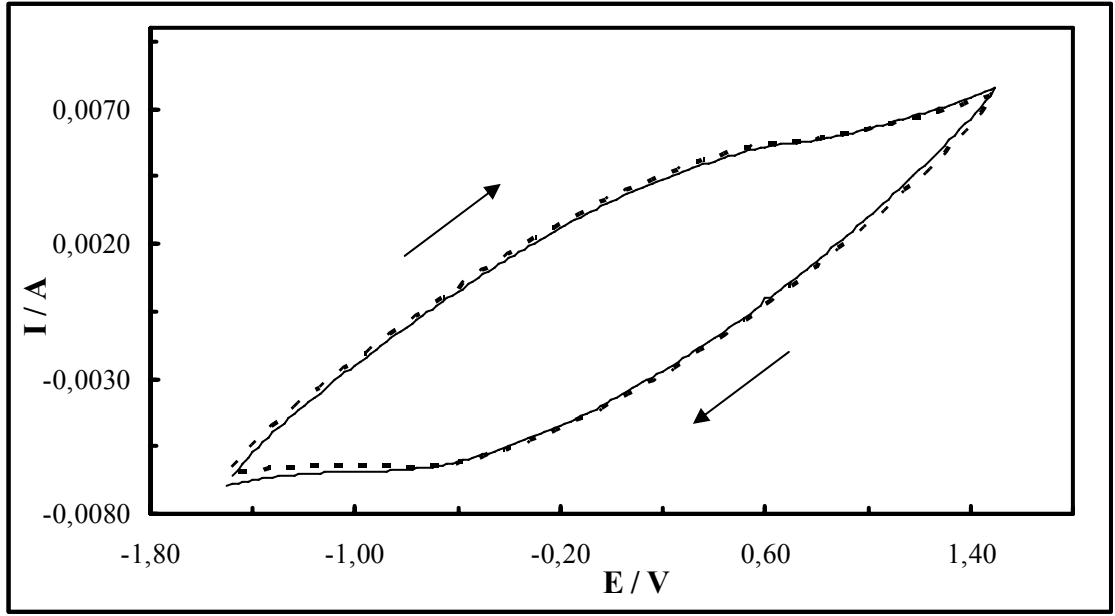
Şekil 3.18. ACC'nin DFT modeline göre elde edilmiş yüzey alanının gözenek genişliğine göre dağılım eğrisi.

Bazık boyaların ince, silindirik yapıda oldukları varsayılarak, bu silindirlerin “ChemSketch” programı kullanılarak tahmin edilen çapları BB-7, BB-11 ve BB-3 için sırasıyla 16,9 Å, 15,1 Å ve 13,6 Å olarak bulunmuştur. Bazık boyalar ancak bu değerlerden daha geniş olan gözeneklere girebilirler. Şekil 3.18'deki verilerden BB-7, BB-11 ve BB-3'ün çaplarından daha büyük değerde olan gözeneklerin yüzey alanı 133, 256 ve 446 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bunun anlamı toplam yüzey alanının sadece %7, %14 ve %24'ü sırasıyla BB-7, BB-11 ve BB-3'ün adsorpsiyonu için uygundur. Diğer taraftan, ACC'nin birim kütlesi başına adsorplanmış maksimum boya miktarı izoterm verilerinin en iyi uyum gösterdiği Langmuir veya Freundlich modellerinden hesaplanabilir. Bu miktar BB-11 ve BB-3 için Langmuir modelinin  $q_m$  parametresi olarak Çizelge 3.7'de verilmiştir. BB-7 için bu miktar Freundlich parametreleri olan  $K_F$  ve  $1/n$  değerlerinden  $1,65 \times 10^{-4}$  mol.g<sup>-1</sup> olarak türetilebilir. Bazık boyaların i) silindirik yapıda ve ChemSketch programıyla tahmin edilen çap değerlerinde oldukları ve ii) ACC yüzeyine yatay oryantasyonda adsorplandığı varsayılırsa; deneysel izoterm verilerinden tekli tabaka oluşturacak şekilde adsorplanmış boya molekülleri tarafından ACC yüzeyinde işgal edilmiş yüzey alan, ACC'nin birim kütlesinde adsorplanmış maksimum boya miktarı değerleri kullanılarak BB-7, BB-11 ve BB-3 için sırasıyla 223, 288 ve 452 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. BB-7 için işgal edilmiş yüzey alan (223 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) Şekil 3.18'deki verilerden hesaplanmış yüzey alan değerlerinden (133 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) yaklaşık 1,7 kat

daha büyüktür. Bu sonuç Freundlich izoterm modelinin varsayımları ile uyumludur ve BB-7'nin ACC yüzeyine çoklu tabaka oluşturacak şekilde adsorplandığını ayrıca heterojen adsorpsiyon bölgelerinin de BB-7'nin adsorpsiyonu için uygun olduğunu gösterir. BB-11 ve BB-3 için varsayımlarla deneysel verilerden hesaplanan işgal edilmiş yüzey alan değerleri ile Şekil 3.18'deki verilerden hesaplanmış yüzey alan değerleri birbirine çok yakındır (BB-11 için  $288-256 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ve BB-3 için  $452-446 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Bu sonuçlar, izotermilerin şekline göre yapılan varsayımlar (Giles vd 1960) ve Langmuir modelinin varsayımları ile uyum içindedir. BB-11 ve BB-3 moleküllerinin ACC yüzeyine yatay oryantasyonda, tekli tabaka şeklinde adsorplandıklarını gösterir. Bazik boyaların kinetik ve kapasite parametreleri ile ACC'nin gözenek boyutu ve boyaların moleküler büyüklükleri arasında yakın bir ilişki vardır.

### **3.2.6. Bazik boyalarının elektrosorpsiyon davranışları**

Bazik boyaların elektrosorpsiyonu sırasında ACC'nin galvanostatik olarak (Sabit akım) polarizasyonu elektrot potansiyelinin artmasına neden olduğundan, uygulanan akım miktarının ve polarizasyon süresinin önceden belirlenmesi önemlidir. Bazik boyaların Faradaik reaksiyon vermediği, elektrosorpsiyon için uygun potansiyel aralığının belirlenmesi için Şekil 2.1'de gösterilen hücrede  $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinin boyasız ve  $10^{-4} \text{ M}$  boya eklendikten sonra,  $-1,50$  ve  $+1,50 \text{ V}$  aralığında,  $5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında CV voltammogramları kaydedilmiştir. Çalışmada WE olarak ACC, CE olarak Pt levha ve RE olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. BB-7 için kaydedilen CV voltammogramlar Şekil 3.19'da gösterilmiştir.  $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  içinde kaydedilen voltammogram ile ( $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M BB-7}$ ) içinde alınan voltammogramlar arasında fark olmadığı Şekil 3.19'dan açıkça görülmektedir. Bu sonuç BB-7'nin çalışılan potansiyel aralığında elektrokimyasal açıdan kararlı olduğunu göstermektedir.

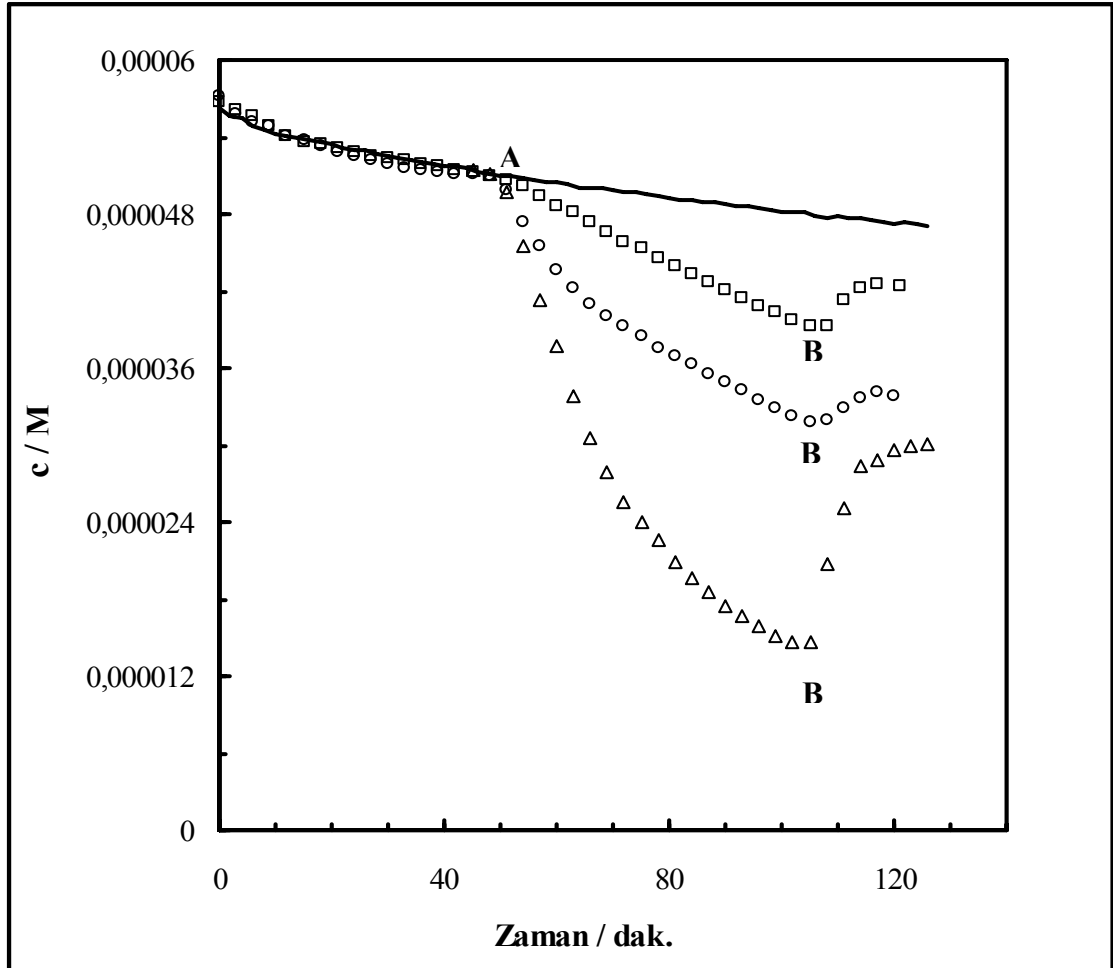


Şekil 3.19. BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (—) ve 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10<sup>-4</sup> M BB-7 (-----) çözeltilerinde elde edilmiş CV voltammogramları. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

Bazık boyaların elektrosorpsiyon davranışları, Şekil 2.3'de gösterilen "V" şekilli hücrede, 12 mg ACC'nin, 6,0x10<sup>-5</sup> M sudaki boya çözeltisinde, galvanostatik olarak polarizasyonu ile belirlenmiştir. Proses, Bölüm 2.2.11'de verilen metoda göre takip edilmiştir. Tüm adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmaları için sistem tarafından adsorplanan/elektrosorplanan boya miktarının belirlenmesi amacıyla içinde ACC'nin bulunmadığı boş (kör) deneyler her bir sistem için gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar ACC'li deney sonuçlarından çıkarılarak sadece ACC üzerine adsorplanan/elektrosorplanan boya miktarları bulunmuş ve bu miktarlar hesaplamalarda kullanılmıştır. Bazık boyalar katyonik yapıda olduğundan, daha önceden yapılan testlerden 6,0x10<sup>-5</sup> M boya çözeltisinin çözelti iletkenliğini sağlamada yeterli olduğu görülmüştür. Bu nedenle destek elektrolit kullanılmamıştır. Bazık boyaların elektrosorpsiyon davranışlarının incelenmesi için ilk 50 dakika akım uygulanmaksızın adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, daha sonraki 60 dakika negatif akım uygulanmış ardından da ACC'nin muhtemel rejenerasyonu için polarizasyon yönü tersine çevrilmiştir. BB-7'nin adsorpsiyon davranışını takiben -0,5 mA, -1,0 mA veya -2,0 mA polarizasyonlardaki elektrosorpsiyon davranışı ve en sonunda da +0,5 mA, +1,0 mA veya +2,0 mA polarizasyonlardaki elektrodesorpsiyon davranışları Şekil 3.20'de

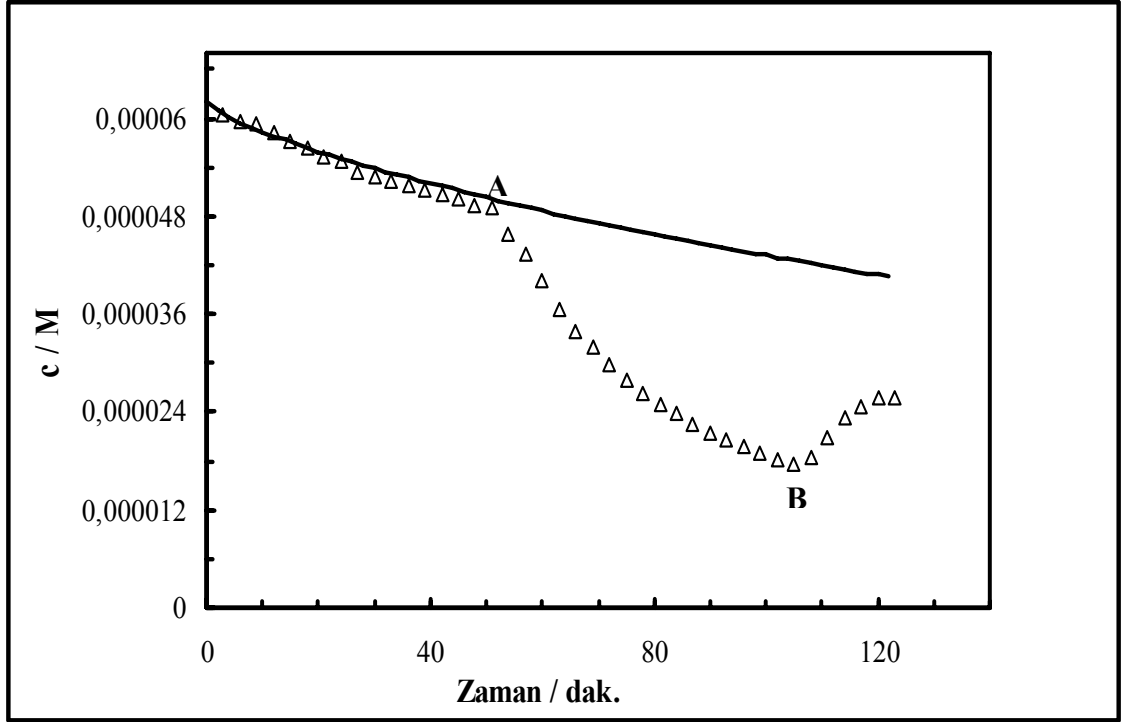


gösterilmiştir. 60 dakikalık adsorpsiyondan sonra, ACC'nin -0,5 mA akım ile galvanostatik olarak polarizasyonu sonucu, çözelti konsantrasyonunda ek bir düşüş olduğu görülmektedir. Polarizasyon etkisinin, özellikle iyonik adsorbatlar için, polarizasyonla ACC yüzeyindeki yük yoğunluğunun değişmesi, buna bağlı olarak su dipollerinin oryantasyonunun ve elektrosorpsiyon etkinliğinin değişmesinden kaynaklandığı önerilmiştir (Conway 1999). Sonuç olarak ACC'nin katodik polarizasyonu ile grafin tabakalarındaki elektron yoğunluğu artırılmış ve BB-7 moleküllerinin adsorpsiyon davranışlarından farklı olarak, açılal ve/veya dikey oryantasyonda elektrosorpsiyonu sonucu elektrosorpsiyon hızı ve kapasitesi artırılmıştır.

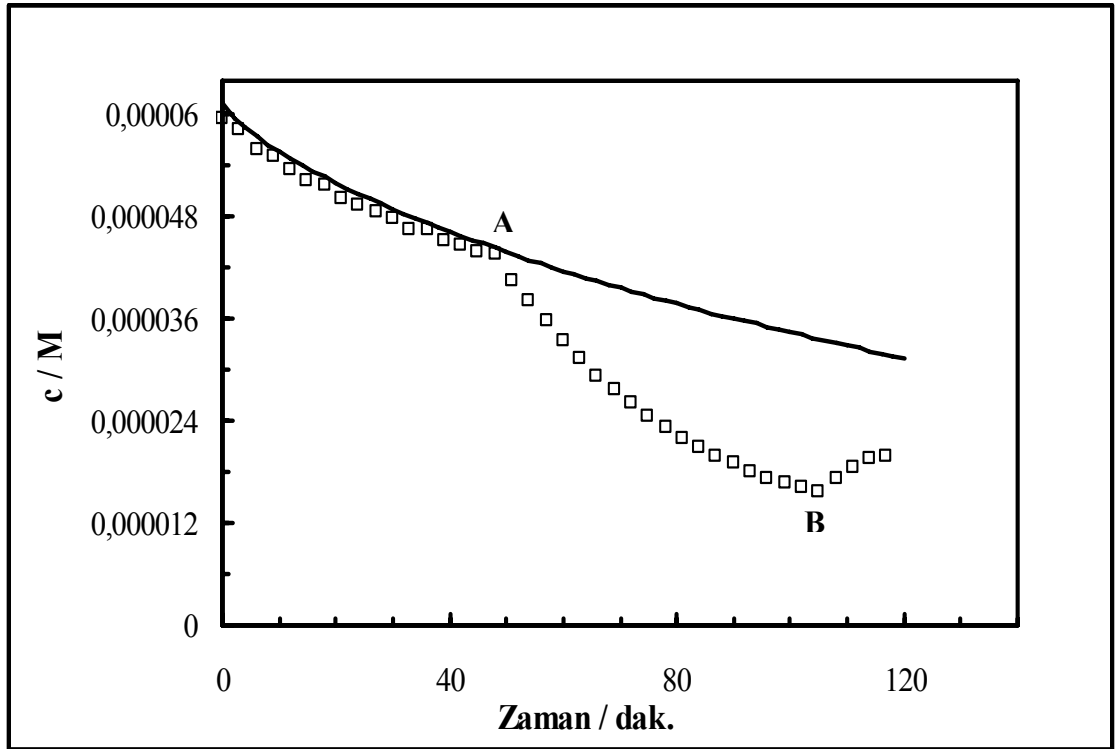


Şekil 3.20. BB-7'nin adsorpsiyon (—); -0,5 mA (□), -1,0 mA (○) ve -2,0 mA (Δ) uygulanan akımda elektrosorpsiyon (A'dan B'ye); +0,5 mA (□), +1,0 mA (○) ve +2,0 mA (Δ) uygulanan akımda elektredesorpsiyon (B'den sonra) davranışları.

Böylece, pozitif yüklü BB-7 ile negatif yüklü yüzey arasındaki etkileşim, çözelti konsantrasyonunun azalmasıyla sonuçlanmıştır. BB-7'nin elektrosorpsiyonla sudaki çözeltisinden uzaklaştırılma hızının uygulanan akıma bağlı olduğu Şekil 3.20'den açıkça görülmektedir. Uygulanan katodik akımın  $-0,5$  mA'den  $-2,0$  mA'e artırılması elektrosorpsiyon hızını etkili bir şekilde artırmıştır. Elektrosorpsiyon hızının uygulanan akım miktarına bağlı olması, tüm elektrosorpsiyon prosesinin, BB-7'nin çözeltilerden ACC yüzeyine difüzyonu tarafından kontrol edilmediğini gösterir (Niu ve Conway 2002a). Şunu da belirtmek gerekir ki,  $-2,0$  mA'den daha büyük akımlar yüklemeye kinetiklerindeki kısıtlamalardan dolayı ACC yüzeyinde lokal yük birikmelerine, sonuçta da istenmeyen Faradaik reaksiyonlara neden olabilir (Bkz. Bölüm 1.2.5).



Şekil 3.21. BB-11'in adsorpsiyon (—);  $-2,0$  mA uygulanan akımda elektrosorpsiyon ( $\Delta$ ) (A'dan B'ye);  $+2,0$  mA uygulanan akımda elektrodessorpsiyon davranışı (B'den sonra).



Şekil 3.22. BB-3'ün adsorpsiyon ( — ); -2,0 mA uygulanan akımda elektrosorpsiyon (□) (A'dan B'ye); +2,0 mA uygulanan akımda elektrodessorpsiyon davranışı (B'den sonra).

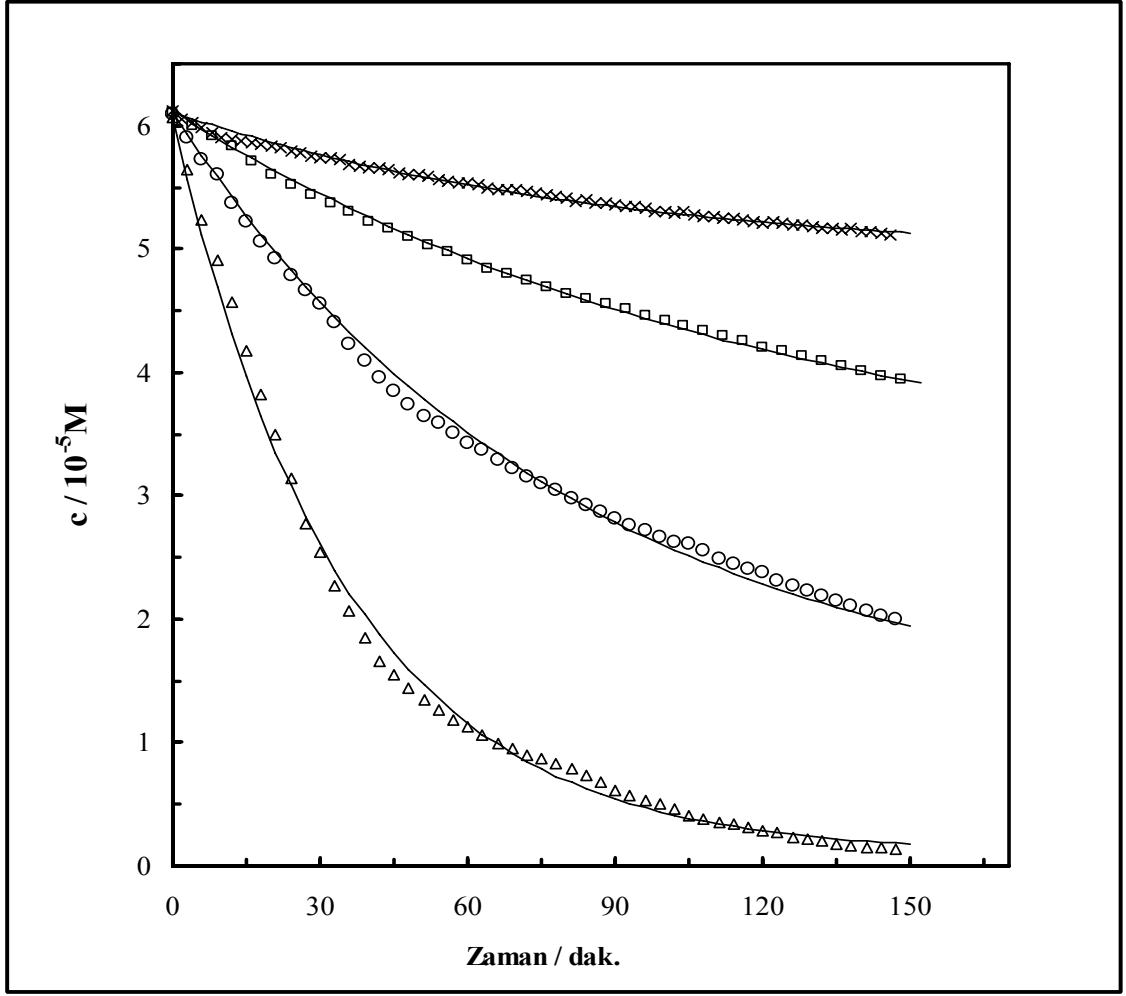
Bu nedenle BB-11 ve BB-3'ün elektrosorpsiyon davranışları, uygulanabilecek maksimum akım olan -2,0 mA'de belirlenmiştir. BB-11 ve BB-3'ün elektrosorpsiyon davranışları sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Bu şekillerden, BB-11 ve BB-3'ün -2,0 mA polarizasyonla sudaki çözeltilerinden ACC üzerine etkili bir şekilde uzaklaştırılabildiği açıkça görülebilir.

BB-7, BB-11 ve BB-3'ün elektrodessorpsiyon davranışları Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de **B** noktasından sonraki kısımdan görülebilir. Polarizasyon yönünün değiştirilmesiyle boyaların ACC yüzeyinden tamamen uzaklaştırılmadıkları açıktır. Elektrosorbe olmuş boya moleküllerinin en çok %40'ı +2,0 mA polarizasyonla elektrodessorbe edilebilmiştir. Boya moleküllerinin ACC yüzeyinden bütünüyle elektrodessorbe edilememesinin sebebi anodik polarizasyonla ACC'nin direkt oksidasyonu sonucu, yüzeyinde oksijen fonksiyonel gruplarının oluşması olabilir (Bkz. Bölüm 3.1.2). Muhtemelen gözeneklerin girişlerinde ve bazal düzlemlerin merkezlerinde oluşan oksijen fonksiyonel grupları, sulu çözeltide gözenek girişlerinde

su kümeleri oluşturarak bazik boyaları gözeneklerin içine hapsedmiş ve elektrodorsorpsiyonunu engellemiştir. Böylece sadece mezo- ve makrogözeneklere tutunmuş bazik boyalar bir noktaya kadar elektrodorsorbe olabilmektedir.

### **3.2.7. Bazik boyaların elektrosorpsiyon kinetikleri**

Bazik boyaların elektrosorpsiyon kinetiklerinin detaylı bir şekilde incelenebilmesi için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Öncelikle BB-7'nin sudaki çözeltisinden, prosesin başlangıcından itibaren galvanostatik olarak farklı katodik akımlar uygulanarak, elektrosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen konsantrasyon-zaman verileri Şekil 3.23'de verilmiştir. BB-7'nin sudaki adsorpsiyon verileri de karşılaştırma amacıyla Şekil 3.23'e dahil edilmiştir. Veriler yalancı birinci-mertebe eşitliğine göre işlenmiş (Eşitlik 3.6) ve belirlenen kinetik parametreleri kullanılarak hesaplanan simülasyon verileri de Şekil 3.23'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23. BB-7'nin sudaki çözeltisinden ACC üzerine -0,5 mA ( $\square$ ), -1,0 mA ( $\circ$ ) ve -2,0 mA ( $\Delta$ ) polarizasyonla elektrosorpsiyonu. Adsorpsiyon verileri (x) karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Çizgiler yalancı birinci-mertebe eşitliğinden elde edilen simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.

Polarizasyon için uygulanan negatif akım arttıkça elektrosorpsiyonda meydana gelen artış açıkça görülmektedir. Şunu da belirtmek gerekir ki -2,0 mA polarizasyonla BB-7'nin tümü yaklaşık 150 dakikada uzaklaştırıldığı için Şekil 3.23'de diğer elektrosorpsiyon çalışmaları için de 150 dakikalık elektrosorpsiyon verileri gösterilmiştir. Çizelge 3.8'de, BB-7 ile birlikte BB-11 ve BB-3'ün elektrosorpsiyon çalışmalarına ilişkin denge süreleri,  $t_{eq}$ , dengeye kadar olan verilerden hesaplanmış yalancı birinci-mertebe hız sabitleri,  $k_1$ , ve kapasite parametreleri,  $\%R_{100}$ ,  $\%R_{eq}$ ,  $\Gamma_{eq}$ , verilmiştir. Bazık boyaların adsorpsiyon parametreleri ise, karşılaştırma amacıyla Çizelge 3.8'e eklenmiştir.

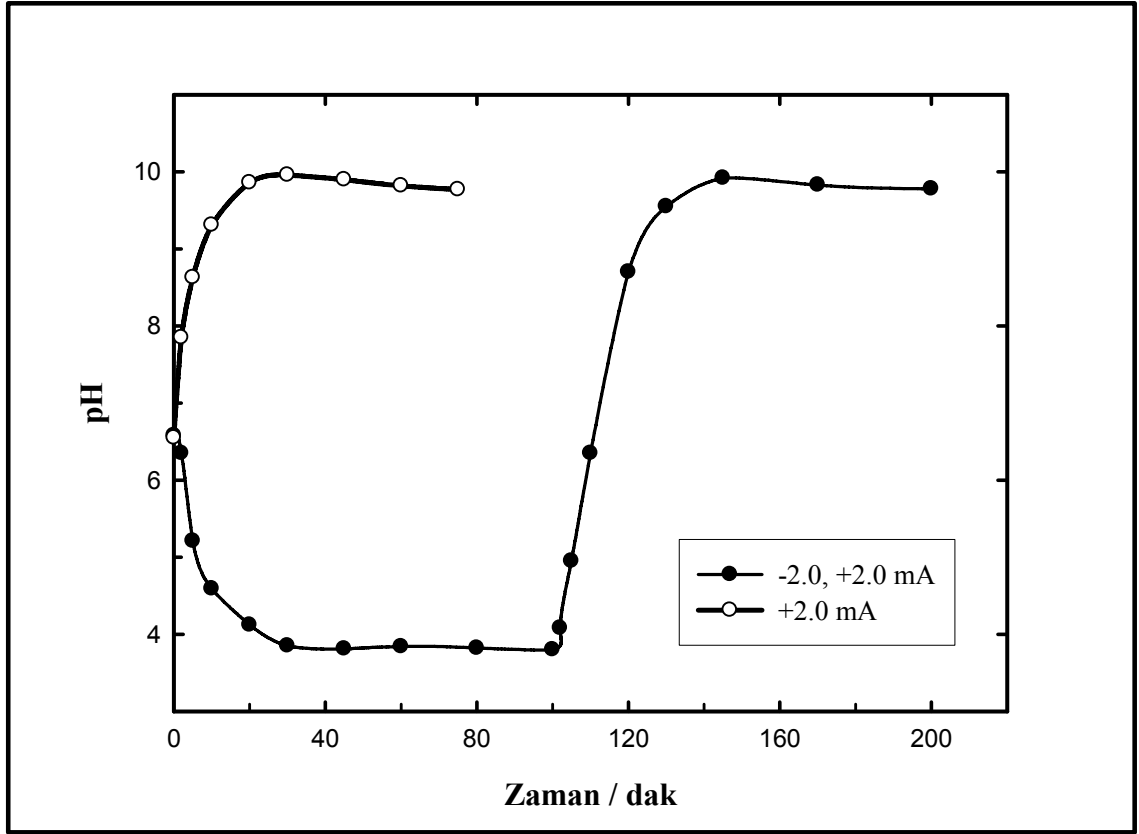
Çizelge 3.8. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonları için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri, denge potansiyelleri ve regresyon katsayıları.

Molekül	Polarizasyon / mA	$E_{eq}$ / mV	$10^3 k_t / \text{dak}^{-1}$	r	$t_{eq} / \text{dak}$	%R <sub>100</sub>	%R <sub>eq</sub>	$10^{12} \Gamma_{eq} / \text{mol.cm}^{-2}$
BB-7	Adsorpsiyon	+187	2,41	0,991	1340	16	53	3,35
	-0,5	-580	7,90	0,999	308	44	63	3,86
	-1,0	-910	12,5	0,999	292	57	81	5,40
	-2,0	-1219	26,9	0,998	148	93	100	6,65
	+0,5	+655	5,60 <sup>a</sup>	0,996 <sup>a</sup>	92	21 <sup>a</sup>	21 <sup>a</sup>	1,40 <sup>a</sup>
	+1,0	-	-	-	-	-	-	-
	+2,0	-	-	-	-	-	-	-
BB-11	Adsorpsiyon	+183	3,90	0,997	780	30	71	4,47
	-0,5	-595	12,5	0,999	268	56	76	4,06
	-2,0	-1090	29,5	0,995	86	100	100	5,58
BB-3	Adsorpsiyon	+182	8,51	0,995	710	56	87	5,16
	-0,5	-560	13,9	0,998	255	60	84	4,26
	-2,0	-1110	32,1	0,9929	84	100	100	5,54

<sup>a</sup> Prosesin ilk 100 dakikası için hesaplanmış verilerdir. Ayrıntılar Bölüm 3.2.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.8'deki regresyon katsayılarından ve Şekil 3.23'deki simülasyon verileri ile deneysel değerler arasındaki uyumdan, yalancı birinci-mertebe kinetik eşitliğinin deneysel verileri temsil ettiği söylenebilir. BB-7'nin adsorpsiyonu ile kıyaslandığında, ACC'nin -0,5 mA, -1,0 mA ve -2,0 mA polarizasyonu ile hız sabiti ( $k_1$ ) değerlerinde sırasıyla 3, 5 ve 12 kat artış olduğu gözlenmiştir. Hız sabitlerinin uygulanan akıma bağlı olması tüm bazik boyaların elektrosorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını gösterir (Niu ve Conway 2002a). BB-7'nin sudaki çözeltisinden -2,0 mA polarizasyonla  $\%R_{eq} = 100$  değeri ile yaklaşık 150 dakikada tamamen uzaklaştırabilmesi önemli bir sonuçtur.

Uygulanan katodik akımlar bir yandan elektrosorpsiyon hızını etkili bir şekilde artırırken, diğer yandan hücre potansiyelinin artmasına neden olur. Hücre potansiyeli uygulanan akım miktarı arttıkça daha hızlı artar. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden elektrosorpsiyonu sonucu hücre potansiyelinin ulaştığı denge değerleri,  $E_{eq}$ , Çizelge 3.8'in üçüncü sütununda verilmiştir. Tamponlanmamış bir çözeltide, ACC elektrodundan yüklerin geçişi çözelti pH'sının etkili bir şekilde değişmesine neden olur (Niu ve Conway 2002b, Bayram vd 2009). Bu pH değişimleri asit/baz iyonlaşmasından dolayı fenol gibi organik kirleticilerin adsorpsiyon/elektrosorpsiyon davranışlarını kayda değer ölçüde değiştirir (Ayrancı ve Conway 2001a). Bu nedenle, elektrosorpsiyon sırasında çözeltinin pH değeri V-şeklindeki elektrosorpsiyon hücresine bir mikro pH elektrodu daldırılarak takip edilmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.11). BB-7'nin sudaki çözeltisinden bu çalışmada uygulanan maksimum akımlar olan  $\pm 2,0$  mA ile elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyonu sırasında kaydedilmiş pH değerleri Şekil 3.24'de zamanın fonksiyonu olarak verilmiştir.



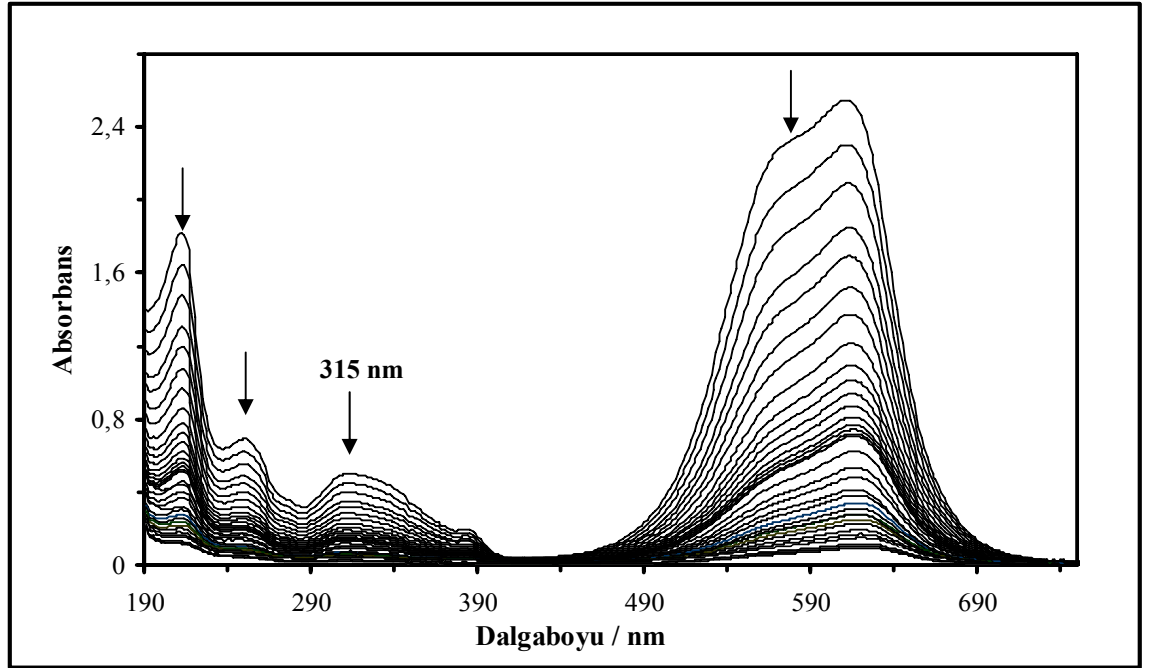
Şekil 3.24. BB-7'nin sudaki çözeltisinden +2,0 mA ile elektrosorpsiyonu ve önce -2,0 mA ile elektrosorpsiyon, ardından +2,0 mA ile elektrodesorpsiyonu sırasında kaydedilmiş pH değerleri.

ACC'nin -2,0 mA'lık akım ile polarizasyonunda çözeltinin pH değeri hızlı bir şekilde düşerek, 40 dakika içinde denge değeri olan 3,6'ya ulaşmaktadır. Bu durum polarizasyon sırasında CE'de  $H^+$  iyonlarının Faradaik olarak üretilmesinden kaynaklanmaktadır. CE ile WE aynı çözeltide olup herhangi bir bariyerle ayrılmadığından, CE'de üretilen  $H^+$  iyonlarının WE'de üretilen  $OH^-$  iyonları tarafından nötralize edilmesi beklenir. Bununla birlikte, WE olarak yüksek spesifik yüzey alanlı ACC kullanıldığından WE'ye aktarılan yük ACC'nin non-Faradaik EDL yüklenmesi için harcanır. Üretilen  $OH^-$  iyonları da EDL'de tutulduğundan pH'nın dengelenmesi gerçekleşmez (Niu ve Conway 2002a). Bu durum toplam yüklemeye EDL ve Faradaik bozulmanın katkılarının hesaplanması ile açıklanabilir. Örneğin, BB-7'nin -2,0 mA ile 148 dakika elektrosorpsiyonu sırasında ACC potansiyelinin başlangıçtan ( $E_{OC}$ ) dengeye ( $E_{eq}$ ) kadar değişimi,  $\Delta V$ ,  $E_{OC} - E_{eq}$ ' den veya sayısal olarak (Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.4'deki değerlerden)  $-1.219 - (0.177) = -1.396$  V olarak bulunur. Diğer taraftan, ACC'ye yüklenebilecek toplam yük, ACC'nin spesifik kapasitansı (C) ile kütesinin



çarpımından ( $53 \text{ F.g}^{-1}$ ) ( $0.012 \text{ g}$ ) =  $0.639 \text{ F}$  olarak bulunur. EDL yüklenmesinin toplam potansiyel değişimindeki payı  $C.\Delta V$ 'den, ( $0,639 \text{ F}$ ).(-1,396) =  $-0,892 \text{ kulon}$  olarak bulunur. Bu yük  $20 \text{ mL}$  çözeltide üretilen  $0,892/96500 \text{ mol}$  protona eşdeğerdir. Bu da  $4,6 \times 10^{-4} \text{ M H}^+$  konsantrasyonuna veya pH 3,4 değerine tekabül eder. Bu değer deneysel olarak bulunan değer olan 3,6'ya çok yakındır (Şekil 3.24). Hesaplanan ve deneysel olarak bulunan pH değerleri arasındaki küçük fark, suyun WE'de Faradaik olarak bozunması ile üretilen  $\text{OH}^-$  iyonlarından kaynaklanır. ACC'nin dar gözeneklerinde  $\text{OH}^-$  iyonlarının üretilmesi, gözeneklerde lokal pH artışına neden olur. Katyonik BB-7'nin gözeneklerin içinde nötralize olması, polarizasyonla elektrosorpsiyon hızının ve kapasitesinin artmasına neden olur.

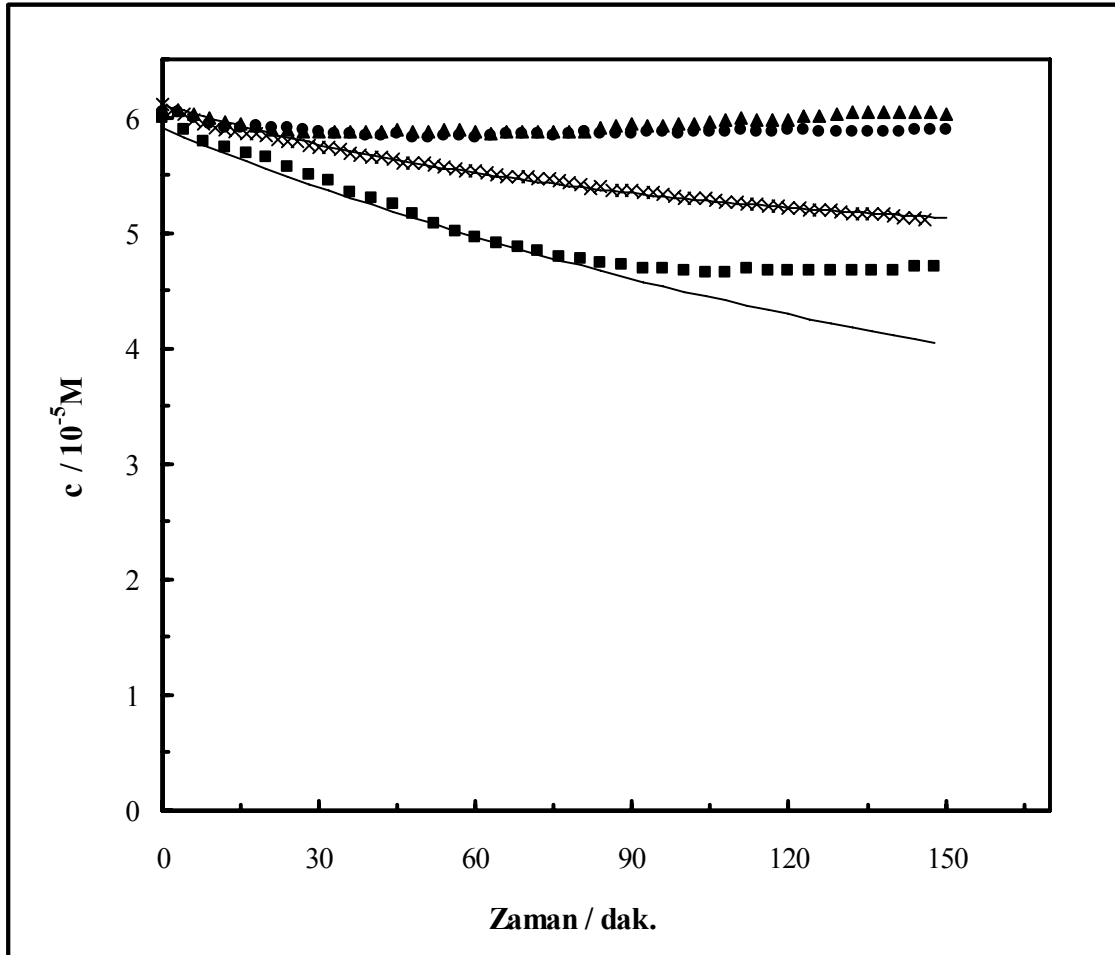
Diğer taraftan, elektrosorpsiyon sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu ile pH değişimlerinin birlikte değerlendirilmesi, bazik boyaların elektrosorpsiyon davranışındaki değişimlerin pH değişimlerinden mi yoksa Faradaik reaksiyonlardan mı kaynaklandığının belirlenmesini sağlar. BB-7'nin uygulanan  $-2,0 \text{ mA}$ 'lik akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları Şekil 3.25'de gösterilmiştir.



Şekil 3.25. BB-7'nin  $-2,0 \text{ mA}$  uygulanan akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu. Oklar artan polarizasyon süresini gösterir.

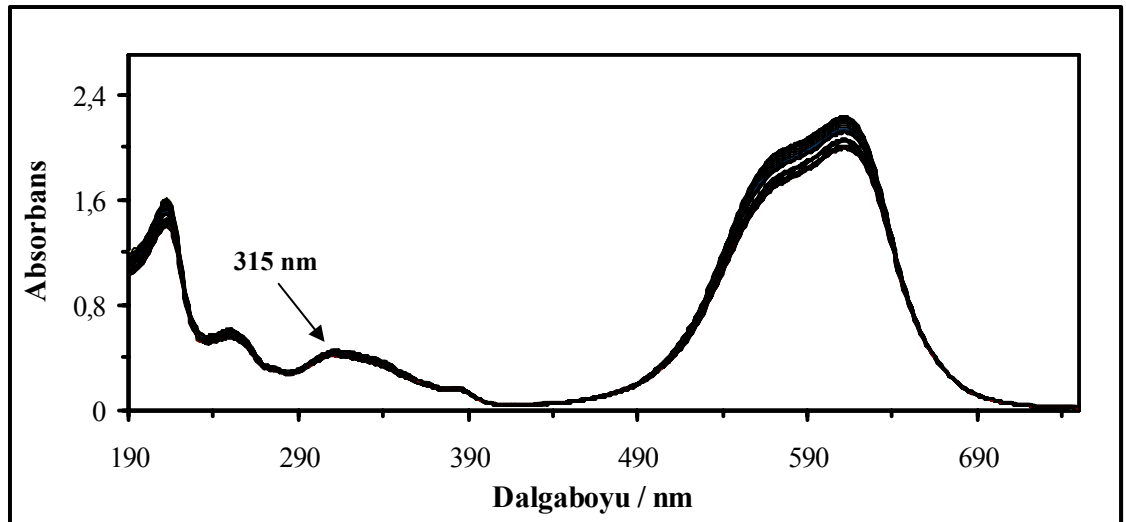
Elektrosorpsiyon sırasında -2,0 mA gibi uygulanan yüksek akımda bile maksimum absorbansın olduğu dalgalı boylarında herhangi bir kaymanın olmaması ve yeni maksimumların oluşmaması, BB-7'nin çözeltideki yapısal bütünlüğünü ve elektrosorpsiyon verilerinin güvenilirliğini destekler.

BB-7'nin  $6,0 \times 10^{-5}$  M sudaki çözeltisinde,  $12,0 \pm 0,1$  mg ACC elektrodunun farklı anodik akımlarda polarize edilmesiyle, çözelti konsantrasyonunda meydana gelen değişim Şekil 3.26'da gösterilmiştir. BB-7'nin sudaki çözeltisinden adsorpsiyonu da yine karşılaştırma amacıyla verilmiştir.



Şekil 3.26. BB-7'nin sudaki çözeltisinden ACC üzerine galvanostatik olarak +0,5 mA (■), +1,0 mA (●) and +2,0 mA (▲) polarizasyon ile elektrosorpsiyon ve adsorpsiyonu (x). Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.

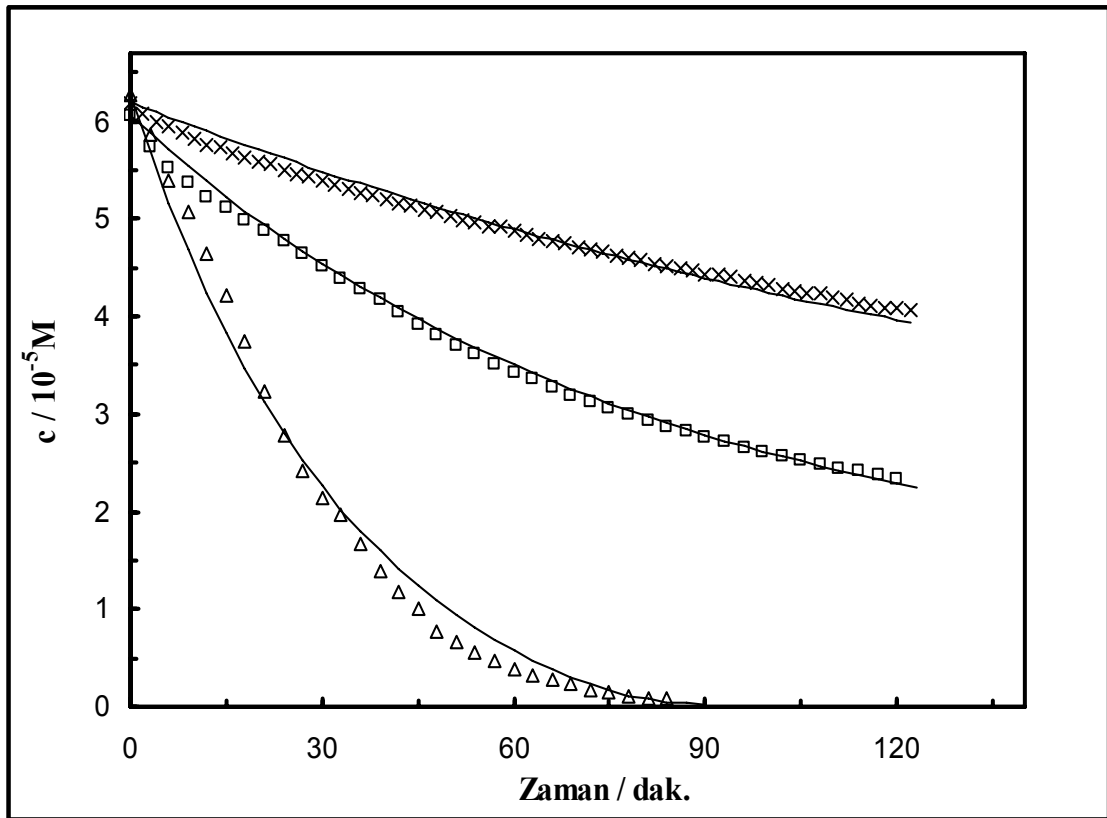
Uygulanan akım +0,5 mA kadar küçük olduğunda yaklaşık 90. dakikaya kadar BB-7'nin adsorpsiyon davranışına kıyasla çözelti konsantrasyonunda bir miktar azalma gözlenmiş, daha sonra dengeye ulaşılmıştır. Başlangıçta gözlenen artış, pozitif polarizasyonla ACC yüzeyinde asidik fonksiyonel grupların oluşması ile  $pH_{PZC}$  değerindeki düşmeye dayandırılabilir. Pozitif polarizasyonla çözeltinin pH değeri arttığından, yüzey fonksiyonel grupları iyonlaşarak negatif yükü yüklenir. Pozitif yüklü BB-7 ile negatif yüklü fonksiyonel grupların etkileşimi çözelti konsantrasyonunda başlangıçta gözlenen düşmeyi açıklar. Prosesin sonraki bölümlerinde veya +1,0 mA, +2,0 mA gibi yüksek akımlarda yüzeyin yüklenmesi baskın hale gelerek BB-7'nin sudaki çözeltisinden elektrosorpsiyonu engellenir. Bu nedenle +0,5 mA için Çizelge 3.8'de verilen kinetik ve kapasite parametreleri prosesin ilk 100 dakikalık verilerinden hesaplanmıştır. Uygulanan akım +1,0 mA ve +2,0 mA'e yükseltildiğinde ise çözelti konsantrasyonunda kayda değer bir azalma gözlenmediğinden pratikte BB-7'nin elektrosorbe olmadığı söylenebilir. Bu nedenle +1,0 mA ve +2,0 mA durumları için kinetik ve kapasite parametreleri hesaplanmamıştır. BB-7'nin +1,0 mA ve +2,0 mA polarizasyonla elektrosorbe olmaması, pozitif yüklü boya ile pozitif yüklü ACC yüzeyi arasındaki elektrostatik itmenin bir sonucudur. ACC'nin +2,0 mA'lik akımla 150 dakika polarizasyonu sırasında 5 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları Şekil 3.27'de verilmiştir.



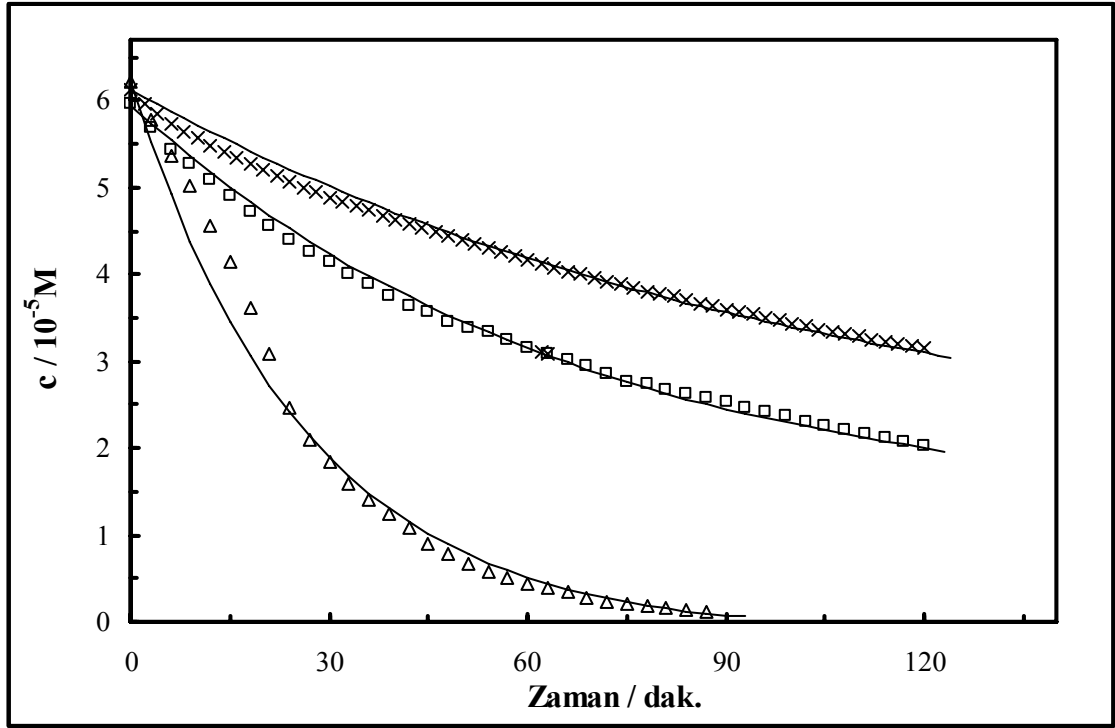
Şekil 3.27. BB-7'nin +2,0 mA'lik akımla elektrosorpsiyonu sırasında 5 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları.

Taramalı-kinetik spektrumlarında +2,0 mA akım ile 150 dakikalık polarizasyon süresince değişiklik gözlenmemesi, çözeltideki BB-7 moleküllerinin yapısal bütünlüğünü gösterir. Diğer taraftan, ACC'nin +2,0 mA akım ile polarizasyonu sırasında kaydedilen pH verileri Şekil 3.24'de verilmişti (Bkz. Şekil 3.24). Çözeltinin pH değeri polarizasyonun ilk 30 dakikasında hızla yükselerek 10,1 değerine ulaşmış daha sonra suyun WE'de elektrokimyasal bozunmasıyla oluşan H<sup>+</sup> iyonlarından dolayı bir miktar düşmüştür. Şekil 3.27'de gözlenen küçük değişimin nedeni muhtemelen çözelti pH'sının değişmesi ve Şekil 3.26'da +2,0 mA için verilen egride BB-7 konsantrasyonundaki pratikte önemsiz değişimdir.

BB-11 ve BB-3'ün -0,5 mA ve -2,0 mA polarizasyondaki elektrosorpsiyonları için kinetik verileri sırasıyla Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da, adsorpsiyon verileri ile birlikte verilmiştir.



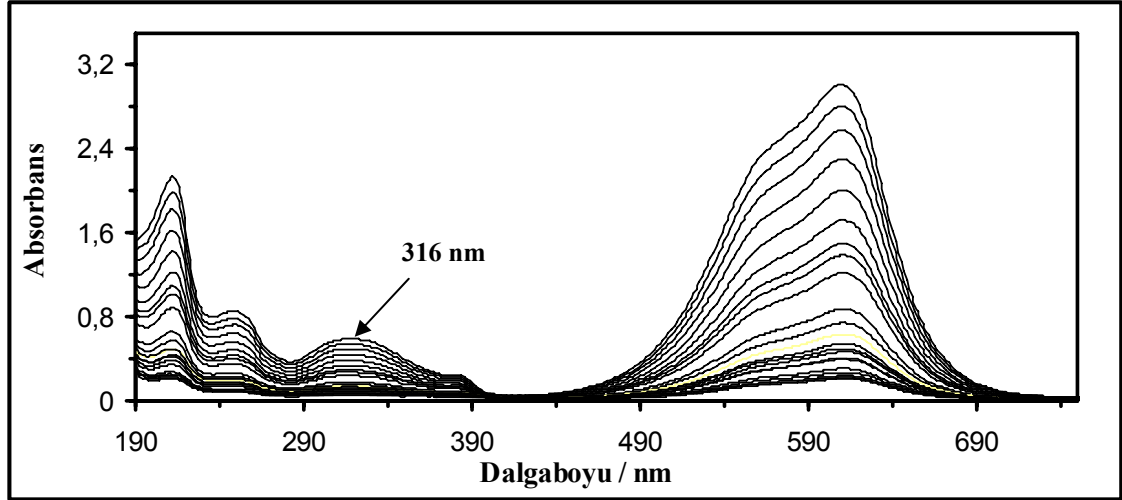
Şekil 3.28. BB-11'in sudaki çözeltisinden ACC üzerine galvanostatik olarak -0,5 mA (□) ve -2,0 mA (Δ) polarizasyon ile elektrosorpsiyon ve adsorpsiyonu (x). Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.



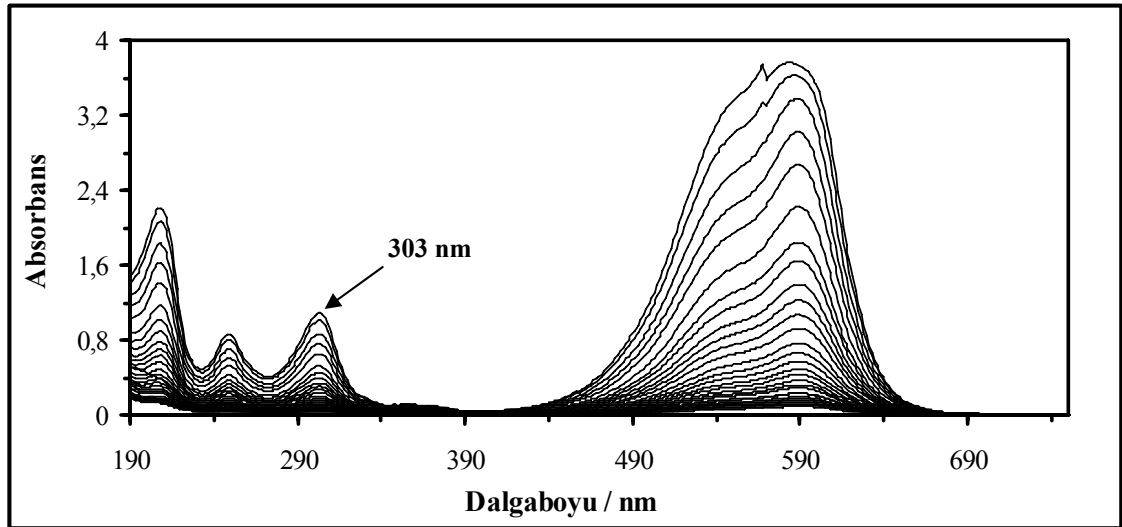
Şekil 3.29. BB-3'ün sudaki çözeltisinden ACC üzerine adsorpsiyonu (x) ve galvanostatik olarak -0,5 mA (□) ve -2,0 mA (Δ) polarizasyon ile elektrosorpsiyonu. Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.

Her iki boya için de artan negatif akımla elektrosorpsiyonun hız ve miktarının arttığı görülmektedir. Kinetik verileri yalancı birinci-mertebe modeline göre işlenmesi ile belirlenen  $k_1$  değerleri, regresyon katsayıları,  $r$ , ve kapasite parametreleri;  $\%R_{100}$ ,  $\%R_{eq}$ ,  $\Gamma_{eq}$  ile prosesin dengeye gelme süreleri,  $t_{eq}$ , Çizelge 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.29'da çizgi ile gösterilen ve yalancı birinci-mertebe eşitliğinden hesaplanan simülasyon verileri ile deneysel değerler arasındaki uyum modelin geçerliliğini göstermektedir. Bu durum 0,99'dan büyük regresyon katsayıları ile desteklenmiştir. BB-11 ve BB-3'ün adsorpsiyonuyla kıyaslandığında, polarizasyonla  $t_{eq}$  değerlerinin önemli ölçüde kısalması ve -2,0 mA'de sırasıyla 86 ve 84 dakikalık elektrosorpsiyonla tamamen uzaklaştırılabilmesi, elektrosorpsiyonla bu boyaların sudaki çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Polarizasyonla kapasite parametrelerinde gözlenen büyük artış, pozitif yüklü bazik boyalar ile negatif yüklü ACC yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu boyaların dik oryantasyonda elektrosorbe olduklarına işaret eder. Benzer sonuç, piridinin ACC üzerine elektrosorpsiyonu için de önerilmiştir (Niu ve Conway 2004). BB-11 ve BB-3 moleküllerinin -2,0 mA akımda

elektrosorpsiyonu sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları sırasıyla Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de verilmiştir.



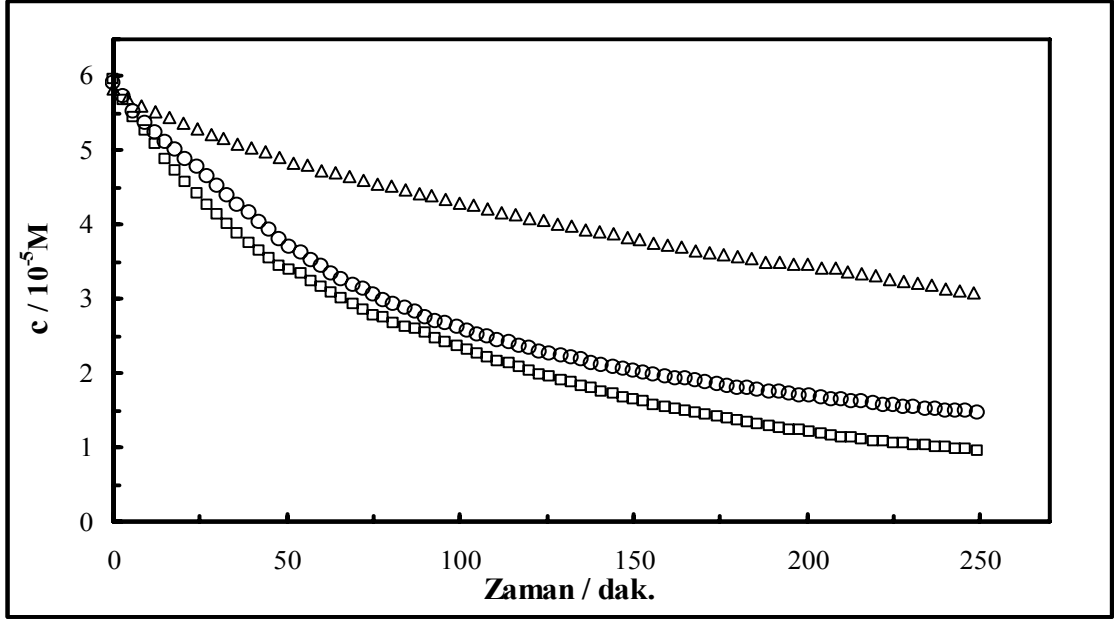
Şekil 3.30. BB-11’in uygulanan -2,0 mA akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu.



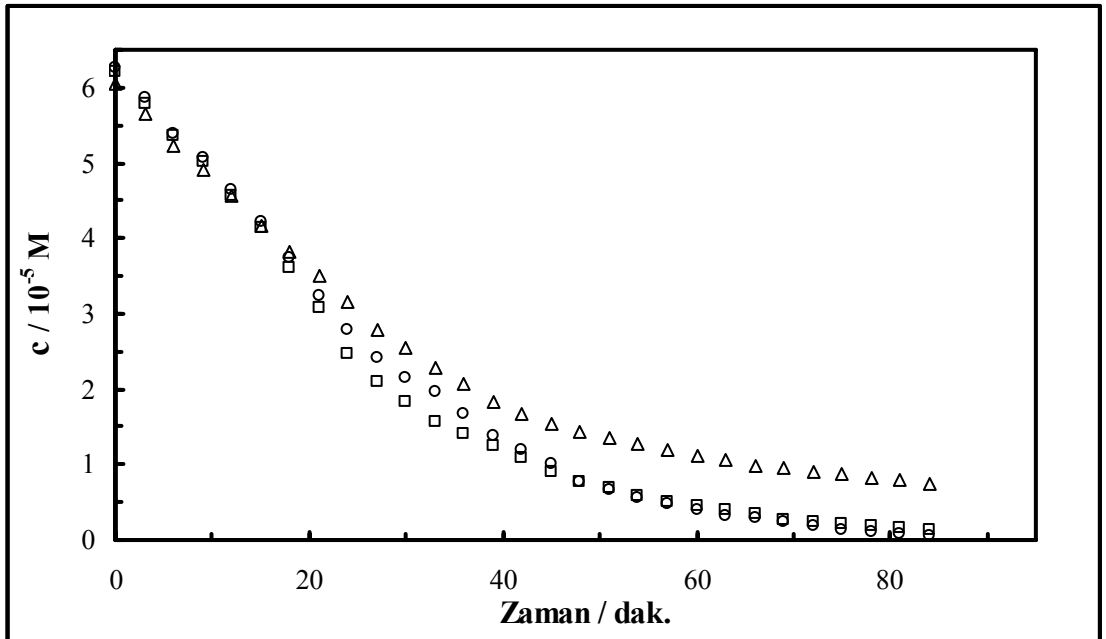
Şekil 3.31. BB-3’ün uygulanan -2,0 mA akımla elektrosorpsiyonu sırasında 3 dakikalık periyotlarla kaydedilen taramalı-kinetik spektrumu.

BB-11 ve BB-3 boyaalarının uygulanan -2,0 mA akımla elektrosorpsiyonları sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumlarında değişim gözlenmemesi çözeltideki boya moleküllerinin çalışılan koşullardaki kararlılığını ve elde edilen kinetik verilerinin güvenilirliğini gösterir.

Bazik boya ların elektrosorpsiyon davranış larının kıyaslanması amacıyla, boya ların sudaki çözeltilerinden uygulanan -0,5 mA akımdaki 250 dakikalık kinetik elektrosorpsiyon verileri Şekil 3.32’de, -2,0 mA akımdaki 85 dakikalık kinetik verileri ise Şekil 3.33’de verilmiştir.



Şekil 3.32. BB-7 (Δ), BB-11 (○) ve BB-3 (□)’ün sudaki çözeltilerinde ACC elektroduna -0,5 mA akım uygulanması sırasındaki elektrosorpsiyon davranış ları.



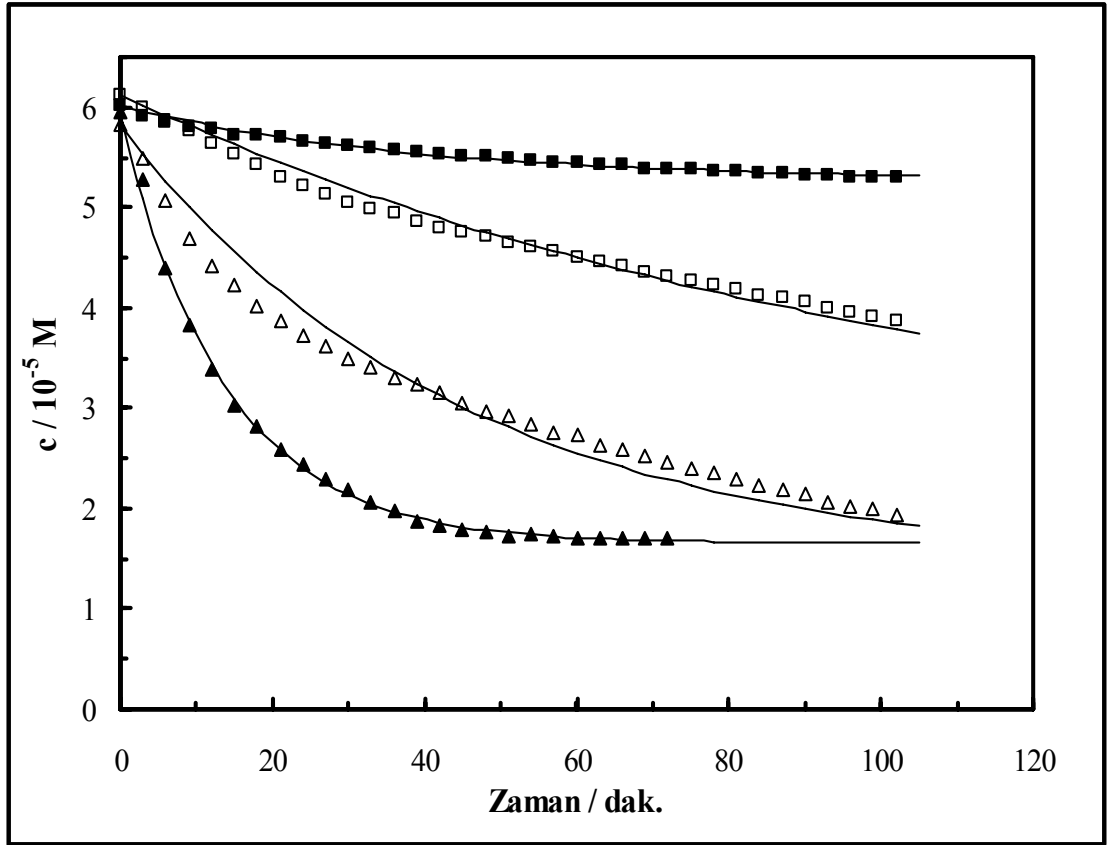
Şekil 3.33. BB-7 (Δ), BB-11 (○) ve BB-3 (□)’ün sudaki çözeltilerinde ACC elektroduna -2,0 mA akım uygulanması sırasındaki elektrosorpsiyon davranış ları.

Boyaların elektrosorpsiyon davranışlarında uygulanan akım -0,5 mA olduğunda prosesin başlangıcından itibaren farklar oluştuğu halde, uygulanan akım -2,0 mA olduğunda farklılıklar prosesin yaklaşık 20. dakikasından itibaren başlamaktadır. Çizelge 3.8'deki kinetik ve kapasite parametreleri arasındaki farklar da polarizasyon için uygulanan negatif akım arttıkça azalmakta, -2,0 mA'de minimum olmaktadır. Bu durum Çizelge 3.8'deki %R<sub>100</sub> değerlerinden de görülebilir. BB-7, BB-11 ve BB-3'ün adsorpsiyonu için %R<sub>100</sub> değerleri sırasıyla 16, 30, 56; -0,5 mA akımdaki elektrosorpsiyonu için 44, 56, 60; -2,0 mA akımdaki elektrosorpsiyonu için 93, 100 ve 100 olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 3.8). Bu sonuçlar bazik boyaların elektrosorpsiyon prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden ACC elektrodu üzerine adsorpsiyonu ile -0,5 mA ve -2,0 mA akımlardaki elektrosorpsiyonu için Çizelge 3.8'de verilen kinetik ve kapasite parametreleri BB-7<BB-11<BB-3 sırasında artmaktadır.

### **3.2.8. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / KOH çözeltilerinden elektrosorpsiyon**

BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / KOH çözeltilerindeki adsorpsiyon davranışı Bölüm 3.2.4'de ayrıntıları ile tartışılmış ve ilgili kinetik ve kapasite parametreleri Çizelge 3.6'da verilmişti (Bkz. Bölüm 3.2.4). Bu bakımdan, BB-7'nin bu çözeltilerdeki elektrosorpsiyon davranışının belirlenmesi prosesin geliştirilebilmesi açısından önemlidir. BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki elektrosorpsiyon davranışı ACC elektrodunun galvanostatik olarak +2,0 mA ve -2,0 mA akımlarında polarizasyonu ile incelenmiştir. Proses sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumlarından elde edilen konsantrasyona karşı zaman verileri Şekil 3.34'de gösterilmiştir. Verilerin Yalancı birinci-mertebe kinetik modeline uygulanması ile hesaplanan simülasyon verileri de yine Şekil 3.34'e eklenmiştir.





Şekil 3.34. BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden galvanostatik olarak +2,0 mA (▲), -2,0 mA (△) ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH çözeltisinden +2,0 mA (■), -2,0 mA (□) polarizasyon ile elektrosorpsiyonu. Çizgiler Şekil 3.23'de olduğu gibi simülasyon verilerini, semboller deneysel verileri gösterir.

Şekil 3.34'deki verilerden hesaplanmış kinetik ve kapasite verileri Çizelge 3.9'da verilmiştir. BB-7'nin elektrosuz adsorpsiyon verileri de karşılaştırma yapabilmek amacıyla Çizelge 3.9'a eklenmiştir.

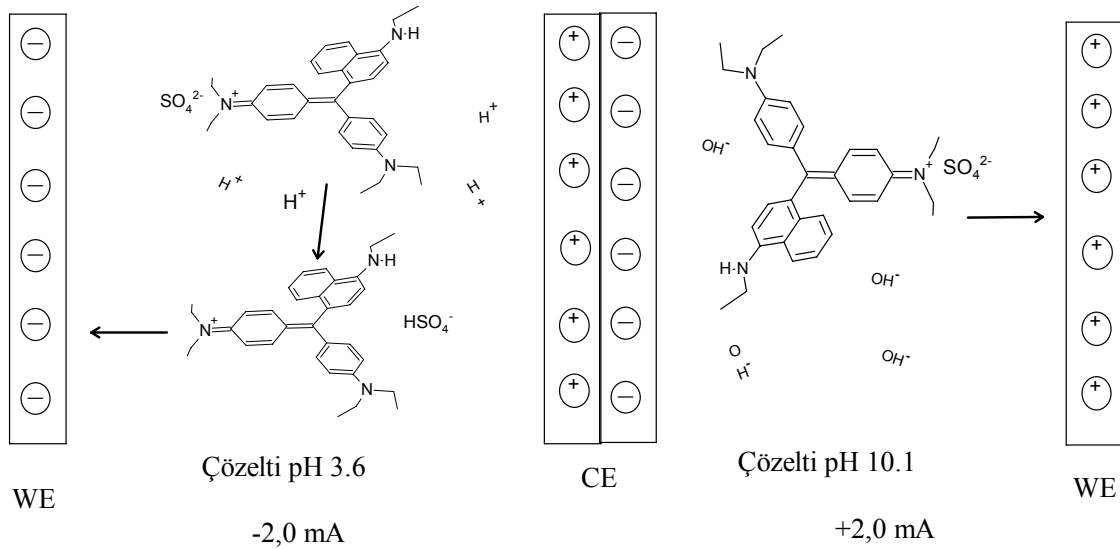
BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden uygulanan +2,0 mA akımda elektrosorpsiyonu sırasında, konsantrasyonunda hızlı bir düşüş gözlenmiş ve yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaşılmıştır. BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki adsorpsiyonundan elde edilen  $k_1$  değerleri ile karşılaştırıldığında yaklaşık 30 kat artış elde edilmiştir ( $k_1=73.0 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ ).

Çizelge 3.9. BB-7'nin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.

Molekül	Çözücü	Polarizasyon /mA	$10^3 k_l / \text{min}^{-1}$	r	$t_{\text{eq}} / \text{min}$	%R <sub>100</sub>	%R <sub>eq</sub>	$10^{12} \Gamma_{\text{eq}} / \text{mol.cm}^{-2}$
BB-7	Su	Adsorpsiyon	2,41	0,991	1340	16	53	3,35
		+2,0	-	-	-	-	-	-
		-2,0	26,9	0,998	148	93	100	6,65
	0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Adsorpsiyon	2,72	0,994	1388	17	66	4,51
		+2,0	73,0	0,999	54	72	73	4,92
		-2,0	22,5	0,987	168	67	77	4,85
		Adsorpsiyon	2,43	0,990	1286	16	47	2,95
	0.01M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /KOH	+2,0	2,63	0,993	171	12	29	0,81
		-2,0	9,01	0,997	180	37	53	4,22
		Adsorpsiyon	2,43	0,990	1286	16	47	2,95

Bununla birlikte, BB-7'nin tamamen uzaklaştırılması sağlanamamış,  $\%R_{eq} = \%74$  değerine ulaşılabilmektedir.

BB-7'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinden uygulanan  $-2,0$  mA akımla elektrosorpsiyonunda da aynı çözeltideki adsorpsiyonuna kıyasla gelişme sağlanmıştır. Bununla birlikte bu değerler BB-7'nin sudaki çözeltisinde  $-2,0$  mA polarizasyonla elde edilen değerlerin altındadır (Çizelge 3.9). BB-7'nin  $0,01$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisindeki bu elektrosorpsiyon davranışları Şekil 3.35'de önerilen mekanizma ile açıklanabilir;



Şekil 3.35. BB-7'nin  $0,01$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinden galvanostatik olarak  $+2,0$  mA ve  $-2,0$  mA polarizasyon ile ACC üzerine elektrosorpsiyonu için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi.

BB-7'nin  $0,01$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisindeki spektroskopik özelliklerine “*solvasyon etkisi*”nden Bölüm 3.2.2’de bahsedilmişti. BB-7'nin birincil solvasyon tabakasında  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının varlığı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde artan sonsuz seyreltikteki molar hacim,  $V^0_\phi$ , değeri ile kanıtlanmıştı (Bkz. Bölüm 3.2.4). BB-7'nin  $-2,0$  mA katodik polarizasyon ile elektrosorpsiyonu sırasında çözeltinin pH değeri yaklaşık 3,6’ya düşmektedir (Bkz. Şekil 3.24). Önerilen mekanizmaya göre, bu asidik ortamda CE’de suyun elektrokimyasal olarak bozunmasıyla oluşan  $\text{H}^+$  iyonları, BB-7'nin solvasyon tabakasındaki  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarını  $\text{HSO}_4^-$  iyonları oluşturmak üzere uzaklaştırır. Ardından

pozitif yüklü BB-7 ile negatif yüklü ACC arasındaki elektrostatik çekim sonucu, BB-7'nin elektrosorpsiyonu gerçekleşir. BB-7 ile  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları arasındaki iyon çifti oluşumunun pH 3,6'da bozulduğu önerisi, BB-7'nin 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde pH 3,6 ve sudaki doğal çözeltisinin pH değeri olan 6,4'de görünür molar hacim ölçümleri ile desteklenmiştir. BB-7'nin bu iki ortamda belirlenen  $V^0_\phi$  değerleri; pH 3,6'da 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde  $499 \pm 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , pH 6,4'de sudaki doğal çözeltisinde  $497 \pm 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil 3.14). BB-7'nin pH 6,4'de 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisindeki  $V^0_\phi$  değeri olan  $559 \pm 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  değerinden pH 3,6'da  $499 \pm 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  değerine düşmesi ve bu değer BB-7'nin doğal çözeltisindeki değeri olan  $497,3 \pm 4,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 'e çok yakın olması, pH 3,6'da BB-7-  $\text{SO}_4^{2-}$  iyon çiftinin bozulduğunu gösterir. Polarizasyonla kinetik ve kapasite parametrelerinde gözlenen artış bu öneriyi destekleyen büyüklüktedir.

BB-7'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinden +2,0 mA ile elektrosorpsiyonu sırasında çözeltinin pH'sı denge değeri olan 10,1'e ulaşmıştır. Bu pH değerinde pozitif yüklü N atomlarının çevresindeki solvasyon tabakasında bulunan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarıyla oluştuğu ve net bir negatif yüke sahip olan iyon çifti korunur. BB-7 molekülleri solvasyon tabakasıyla birlikte N merkezi üzerinden pozitif yüklü ACC'ye (WE) elektrostatik etkileşimlerle yaklaşarak elektrosorbe olurlar. Bu sonuç Çizelge 3.9'daki kinetik ve kapasite parametreleri ile Şekil 3.34'den açıkça görülebilir. Bununla birlikte ACC'nin pozitif polarizasyonu ile yüzeyin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu yüzeydeki asidik fonksiyonel grup miktarı artar (Bkz. Bölüm 3.1.2). Pozitif polarizasyonla çözelti pH değerinin yükselmesi sonucu, yüzeydeki asidik fonksiyonel gruplar iyonlaşarak negatif yükün artmasına katkıda bulunurlar. Bu negatif yükler, negatif yüklü BB-7- $\text{SO}_4^{2-}$  iyon çiftini iterek prosesin 60. dakikadan sonra durmasına neden olurlar (Bkz. Şekil 3.34). BB-7'nin 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinden hem anodik hem de katodik polarizasyonla uzaklaştırılabilmesi, atık suların alternatif akım polarizasyonu ile temizlenmesi için etkili bir yol sağlar.

BB-7'nin elektrosorpsiyon davranışına pH değişimlerinin etkisini belirlenmesi için, BB-7'nin pH'sı 6,4'e ayarlanmış 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KOH}$  tamponunda +2,0 mA ve -2,0 mA polarizasyondaki elektrosorpsiyon davranışları incelenmiştir. pH 6,4 değeri,  $6 \times 10^{-5}$

M BB-7'nin sudaki çözeltisinin doğal pH değeridir. BB-7'nin tampon çözeltisinden elektrosorpsiyonuna ilişkin konsantrasyona karşı zaman verileri Şekil 3.34'de, kinetik ve kapasite parametreleri ise Çizelge 3.9'da, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki elektrosorpsiyon değerleri ile birlikte, verilmiştir. Çizelge 3.9'daki yüksek regresyon katsayıları ( $r>0,99$ ) ve Şekil 3.34'de çizgi ile gösterilen simülasyon verileri değerlendirildiğinde, BB-7'nin tampon çözeltisinden elektrosorpsiyonu prosesinin yalancı birinci-mertebe kinetiğini takip ettiği açıkça görülebilir.

BB-7'nin tampon çözeltisindeki pH değeri (6,4), ACC'nin -2,0 mA ve +2,0 mA akımlarda polarizasyonu sırasında sabit kalmıştır. Bu pH değerinde BB-7'nin pozitif yükünün H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonları tarafından iyon-çifti oluşumuyla nötralize edilmesi beklenir. Bu öneri Bölüm 3.2.4'de görünür molar hacim ölçümleri ile desteklenmişti (Bkz. Bölüm 3.2.4, Şekil 3.14). Bu nedenle, BB-7'nin tampon çözeltisindeki elektrosorpsiyon hızı ve kapasitesi, BB-7'nin net negatif yüklü olduğu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki değerlerden düşüktür. Bu sonuç, BB-7 ile çözeltideki diğer elektrolit türleri arasındaki etkileşimin, BB-7'nin belirlenen polarizasyon yönünde, elektrosorpsiyon davranışını belirlemedeki kritik önemini kanıtlamaktadır.

Bununla birlikte, kısmi pH değişimlerinin organik moleküllerin elektrosorpsiyonunda etkili olduğu bildirilmiştir (Ania ve Beguin 2007a). Bu nedenle tampon çözeltisinde pH değerinin elektrosorpsiyon sırasında sabit kalmasının hız ve kapasitenin düşük bulunmasında etkili olduğu akılda tutulmalıdır.

### 3.2.9. Özet

BB-7, BB-11 ve BB-3 bazik boyalarının  $6 \times 10^{-5}$  M'lık sulu çözeltilerinden (pH=6,3)  $12,0 \pm 0,1$  mg ACC üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu çalışılmıştır. Ayrıca BB-7'nin 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH6,4) ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH (pH6,4) çözeltilerindeki adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon davranışları belirlenmiştir. BB-7'nin ACC üzerine sudaki çözeltilerinden adsorpsiyon verilerinin çok tabakalı heterojen adsorpsiyonu öneren Freundlich izotermine, BB-11 ve BB-3'ün tek tabakalı adsorpsiyonu öneren Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Deneysel izoterm verileri, ACC'nin yüzey

özelliklerinin ve boyaların moleküler büyüklüklerinin, sulu çözeltilerden adsorpsiyon hız ve miktarını belirlemede önemli rol oynadığını göstermiştir. Tüm adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon proseslerinin yalancı birinci-mertebe kinetiğini takip ettiği bulunmuştur. BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH çözeltileriyle olan etkileşimi UV-VIS spektrumları ile belirlenmiş ve bu etkileşim görünür molar hacim ölçümleri ile desteklenmiştir. Görünür molar hacim ölçümlerinin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmaları için oldukça faydalı bir araç olduğu gösterilmiştir. Bu etkileşimlerin BB-7'nin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon davranışında etkili olduğu görülmüştür. ACC'nin anodik polarizasyonu ile yüzeyinde oluşan asidik fonksiyonel grupların, bazik boyaların elektrosorpsiyon ve elektrosorpsiyonunda negatif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. ACC yüzeyinde bulunan veya anodik polarizasyonla oluşan fonksiyonel gruplar, BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle olan etkileşimleri ve elektrosorpsiyon sırasındaki pH değişimleri birlikte düşünülerek, BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden anodik ve katodik polarizasyonla elektrosorpsiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. ACC yüzeyi ile bazik boyalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  dispersiyon etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimlerin boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonundan sorumlu temel kuvvetler olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3.3. Doğrudan Akış Yöntemiyle Elektrosorpsiyon

#### 3.3.1. Giriş ve amaç

Elektrokimyasal proseslerde genelde üç çeşit reaktör kullanılır; *i*) kesikli (*batch*) reaktör, *ii*) *plug-flow* reaktör ve *iii*) sürekli karıştırılmalı tank reaktör (Brett ve Brett 1994). Bölüm 3.2'de bazik boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon proseslerinin gerçekleştirildiği "V" şekilli hücre kesikli reaktöre örnek olarak verilebilir. Bu tip reaktörler laboratuvar uygulamaları için uygundur. Aynı çözelti içinde sistem dengeye ulaşınca kadar proses devam eder. Bu nedenle adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon proseslerinin kinetiği ve mekanizması hakkında faydalı bilgiler elde edilebilir (Chandra vd 2008). Sürekli karıştırılmalı tank reaktörleri, kesikli reaktörler bezerdir; tek farkı bir taraftan prosesin gerçekleştirildiği tank sürekli olarak çözelti ile beslenirken diğer

tarafından gelen çözelti kadarı tank dışına atılır. Bu tip reaktörler endüstride özellikle elektroliz işlemlerinde kullanılır.

Bölüm 2.2.12’de ayrıntıları ile anlatılan doğrudan akış hücresi bir *plug-flow* reaktörü olarak tasarlanmıştır. Reaktörün giriş kısmından sürekli olarak çözelti girerken, işlem görmüş çözelti çıkış kısmından dışarı atılır. Kolondan sürekli olarak çözelti geçirildiğinden kesikli reaktörde olduğu gibi statik bir dengeye ulaşılmaz, prosesin her anında yeni denge kurulduğundan, kurulan denge dinamik dengedir (Chandra vd 2008). *Plug-flow* reaktörlerde çözeltinin akış yönü yer çekimine karşı olduğunda *up plug-flow* reaktörü, yer çekimine doğru olduğunda *down plug-flow* reaktörü adını alır. *Plug-flow* reaktörlerin kolay uygulanabilirlik ve yüksek kapasitelerinden dolayı pratik uygulamalarda atık suların temizlenmesi için uygun oldukları bildirilmiştir (Schouten vd 2009).

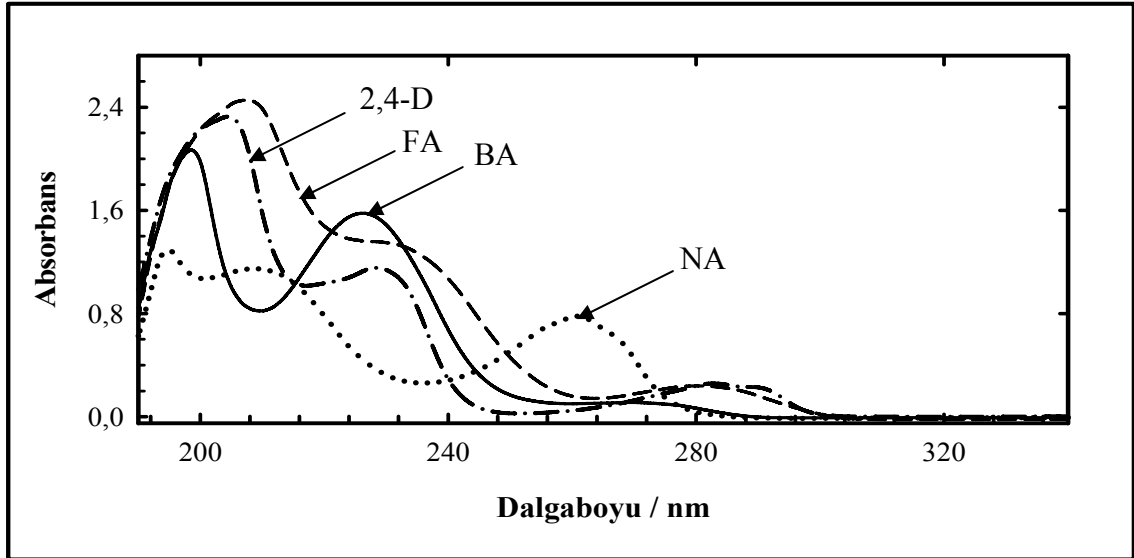
Diğer taraftan elektrokimyasal reaktörlerde en çok kullanılan karbon elektrotlar gözenekli elektrotlar ve pack-bed elektrotlardır (Brett ve Brett 1994). Gözenekli elektrotlar tek parça materyalden üretilen, gözenekleri arasında bağlantılara sahip elektrotlardır. Sıvı bu gözeneklerin içinden geçer. Camsı karbon elektrotlar ve karbon aerogel elektrotlar bu tip elektrotlardır. Pack-bed elektrotlar küçük ve iletken partiküllerden oluşmuş elektrotlardır. Sıvı, bu partiküllerin arasından geçer. Granüllü ve toz aktif karbonlar bu grup elektrotlardır. Çalışmanın bu bölümünde elektrosorpsiyon prosesleri için WE olarak kullanılan ACC, Şekil 1.3’deki SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi silindirik şekilde liflerden oluşmuştur. Bu nedenle pack-bed elektrot olarak düşünülebilir.

Çalışmanın bu bölümünde *up plug-flow* reaktörü olarak tasarlanmış olan doğrudan akış hücresinde ACC pack-bed elektrodu kullanılarak benzoik asit (BA), nikotinik asit (NA), ftalik asit (FA) gibi aromatik organik asitler ile 2,4-D pestisitinin sürekli akış yöntemiyle elektrosorpsiyonu incelenmiştir. ACC’nin polarizasyonu potentiostatik (sabit potansiyel uygulanarak) olarak gerçekleştirilmiştir. Aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyonu döngüsel elektrosorpsiyon (DE) prosesi olarak adlandırılan yöntem ile, 2,4-D pestisitinin elektrosorpsiyonu ise sürekli akış elektrosorpsiyon (SAE) prosesi

olarak adlandırılan yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.12). Çalışmanın bu bölümünün amacı, organik moleküllerin sulu çözeltilerden elektrosorpsiyon ile uzaklaştırılabilmeleri için pratikte uygulanabilecek bir yöntem geliştirmektir.

### 3.3.2. Spektroskopik analizler ve kalibrasyon verileri

Doğrudan akış hücresi kullanılarak elektrosorpsiyon özellikleri belirlenen aromatik organik asitler; BA, NA ve FA ile pestisit 2,4-D'nin molekül yapıları Çizelge 2.1'de verilmişti (Bkz. Bölüm 2.1). BA benzen halkasına bağlı bir karboksil grubu ve FA benzen halkasına orto- pozisyonunda bağlı iki karboksil grubu içeren aromatik organik asitlerdir. NA ise piridin halkasına bir karboksil grubunun bağlı olduğu aromatik asittir. BA, FA, NA ve 2,4-D moleküllerinin 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $2,2 \times 10^{-4}$  M'lık çözeltilerinden kaydedilen UV-VIS spektrumları Şekil 3.36'da verilmiştir.



Şekil 3.36. Aromatik organik asitler ve 2,4-D pestisitinin 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $2,0 \times 10^{-4}$  M çözeltilerinde kaydedilmiş UV-VIS spektrumları.

Çoğu aromatik bileşikler, üç tane temel UV absorpsiyon bandına sahiptirler. Bunlar benzen halkası için 179 nm, 200 nm ve 230-260 nm'de görünürler. BA'nın spektrumunda  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin neden olduğu bu bandlar 198 nm, 225 nm ve 270 nm'de görülmüştür. FA ve 2,4-D molekülleri BA'ya benzer yapıda olduğundan aynı temel bandlar, bu moleküllerde de görülmüştür. Ancak soğurma şiddetinde ve dalga



boyunda bazı kaymalar görülmüştür. NA molekülünün yapısında ise benzen halkasındaki bir C atomu, daha elektronegatif olan bir N atomuyla yer değiştirmiştir. NA'nın spektrumunda 198 nm ve 225 nm lerdeki soğurmalar sırasıyla 195 nm ve 210 nm'ye kaymıştır. 260 nm civarındaki geniş çakışık band, N atomundaki eşleşmemiş elektronların neden olduğu  $n-\pi^*$  ve konjügasyonun neden olduğu  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Erdik 2008).

Diğer taraftan, doğrudan akış hücresinde elektrosorpsiyon prosesi sırasında, kesikli elektrosorpsiyon prosesinde olduğu gibi çözeltinin pH değerindeki değişimler takip edilmiştir. Uygulanan maksimum potansiyelde bile çözelti pH'sında ölçülen değişim  $\pm 0,7$  birim aralığında olmuştur. pH değişim aralığının kesikli prosetekinden düşük olmasının nedeni, kullanılan ACC miktarının çözelti hacmine oranının (40 mg ACC/200 mL çözelti ) kesikli prosetekinden (12 mg ACC/20 mL çözelti) daha düşük olmasıdır (Bkz. Bölüm 3.2). Diğer bir neden de ACC'de polarizasyonla oluşan EDL'nin kalınlığının doğrudan akış hücresindeki sıvı akışı nedeni ile kesikli prosetekinden farklı olmasıdır. Dolayısı ile uygulanan potansiyelin bir kısmı EDL yüklenmesi yerine, suyun Faradaik bozunması için harcanmakta ve üretilen  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonları CE'de üretilen  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarını dengelemektedir. Aromatik organik asitler ile 2,4-D pestisiti için Bölüm 2.2.10'da verilen yöntemle göre elde edilmiş kalibrasyon verileri Çizelge 3.10'da verilmiştir. Çözelti pH'sında ölçülen  $\pm 0,7$  birimlik değişimin molar absorptiviteye,  $\epsilon$ , yansımalarının %5'den daha az olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle Çizelge 3.10'da sadece doğal pH değerindeki çözeltilerinden elde edilmiş kalibrasyon verileri gösterilmiş ve proses sırasında kaydedilen absorbans verilerinin konsantrasyona dönüştürülmesinde de yine bu veriler kullanılmıştır.

Çizelge 3.10. Aromatik organik asitler ve 2,4-D pestisiti için spektral ve kalibrasyon verileri

Molekül	$\lambda$ / nm	$\varepsilon^a$ / M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	r <sup>b</sup>
BA	226 ( $\lambda_{\max}$ )	6084	0,9995
	261	456	0,9991
NA	208 ( $\lambda_{\max}$ )	6687	0,9993
	226	3024	0,9968
	261	3630	0,9945
FA	229	4621	0,9999
	280 ( $\lambda_{\max}$ )	943	0,9996
2,4-D	228 ( $\lambda_{\max}$ )	8105	0,9973
	280	1916	0,9999

<sup>(a)</sup>  $\varepsilon$ , molar absorptivite

<sup>(b)</sup> r, regresyon katsayısı

### 3.3.3. Verilerin incelenmesi

ACC, çapı yaklaşık 1,5 cm ve ağırlığı  $20,0 \pm 0,2$  mg olan daireler şekilde kesilmiş ve Bölüm 2.2.1’de anlatıldığı gibi ıslatılıp vakumlanarak doğrudan akış hücresindeki elektrosorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere saklanmıştır. Doğrudan akış hücresi ile yapılan tüm çalışmalarda WE olarak kullanılan *pack-bed* elektrot, bu dairesel şekilde kesilmiş ACC parçalarından iki tanesinin ( $40,0 \pm 0,4$  mg) hücrenin WE bölümündeki paslanmaz çelik ızgaraya dik olarak yerleştirilmiş Pt tele geçirildikten sonra hücrenin II. kısmının vidalanarak sıkıştırılmasıyla oluşturulmuştur (Bkz. Şekil 2.4).

Aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyonu için uygulanan DE prosesinde sonuçların karşılaştırılabilir olması için kullanılan çözelti konsantrasyonları ( $2,2 \times 10^{-4}$  M) ve hacimleri (200 mL) sabit tutulmuştur. Destek elektrolit olarak 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

kullanılmıştır. Proses sırasında UV-VIS spektrofotometresi ile elde edilen absorbanzaman verileri, ilgili kalibrasyon eşitliği kullanılarak konsantrasyon-zaman verilerine dönüştürülmüştür. Aromatik organik asitlerin kinetikleri, verilerin yalancı birincimertebe eşitliğine (Eşitlik 3.6) uygulaması ile incelenmiştir. Kapasite parametresi,  $\%R_{eq}$ , ise Eşitlik 3.7'den elde edilmiştir (Bkz. Bölüm 3.2.3).

Yaygın olarak kullanılan bir pestisit olan 2,4-D'nin elektrosorpsiyon özellikleri, SAE prosesi ile incelenmiştir (Bkz. Bölüm 2.2.12). Dinamik koşullardaki adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen konsantrasyon-zaman grafikleri genellikle “*break through*” eğrileri olarak adlandırılırlar. *Break through* noktası teorik olarak adsorbentin adsorpsiyon/elektrosorpsiyon kapasitesine ulaştığı, yani adsorbat konsantrasyonunun hücreye giriş ve çıkışta konsantrasyonuna eşit olduğu noktadır. Bu noktaya ulaşıncaya kadar geçen süre,  $t_s$  (dak.), bu sürede işlenmiş toplam çözelti hacmi,  $V_s$  (L) ve kapasite parametresi olarak birim ACC miktarına adsorplanmış veya elektrosorplanmış madde miktarı,  $X_s$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{ACC}}^{-1}$ ), SAE prosesinin karakterize edilmesine kullanılmıştır.  $X_s$ , *break through* eğrilerinin grafiksel integrasyon ile hesaplanmıştır (Kitous vd 2009).

Ayrıca prosesin etkinliğinin karşılaştırılabilmesi amacıyla her bir işlem için, *break through* eğrilerinin grafiksel integrasyonundan elde edilen değerler kullanılarak, % verim değerleri hesaplanmıştır. Bu değer, proses süresince ACC yüzeyine tutunan 2,4-D miktarının, hücreden geçirilen toplam 2,4-D miktarına oranını göstermektedir

### **3.3.4. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesinde aromatik organik asitlerin**

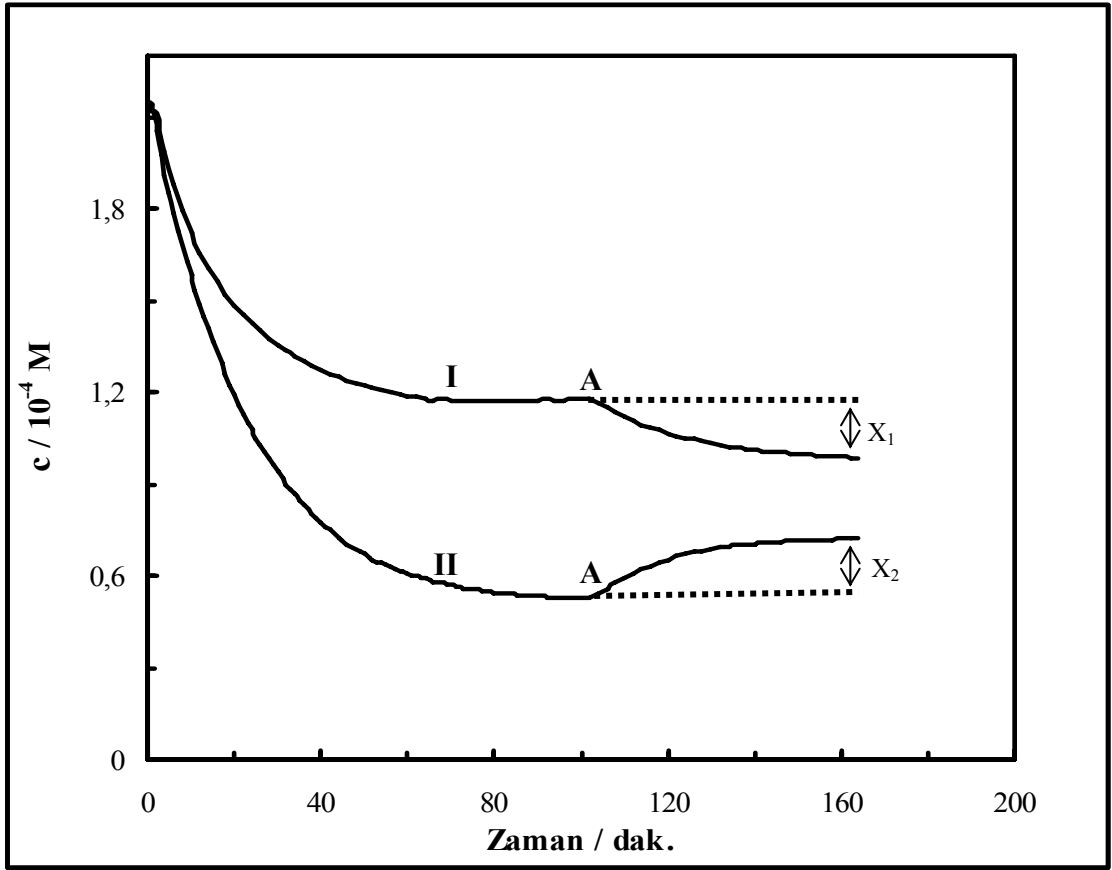
#### **elektrosorpsiyon davranışları**

Aromatik organik asitlerin doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile elektrosorpsiyonlarının gerçekleştirilmesi amacıyla öncelikle bu sistemdeki elektrosorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bunun için  $2,2 \times 10^{-4}$  M, 200 mL adsorbat çözeltisi,  $10 \text{ mL} \cdot \text{dak}^{-1}$  akış hızıyla  $40,0 \pm 0,4$  mg ACC içeren hücreden geçirilirken, prosesin başlangıcından itibaren önce + 600 mV, ardından -600 mV potansiyel uygulanmıştır. Aynı işlem önce -600 mV ardından +600 mV potansiyel uygulanarak her

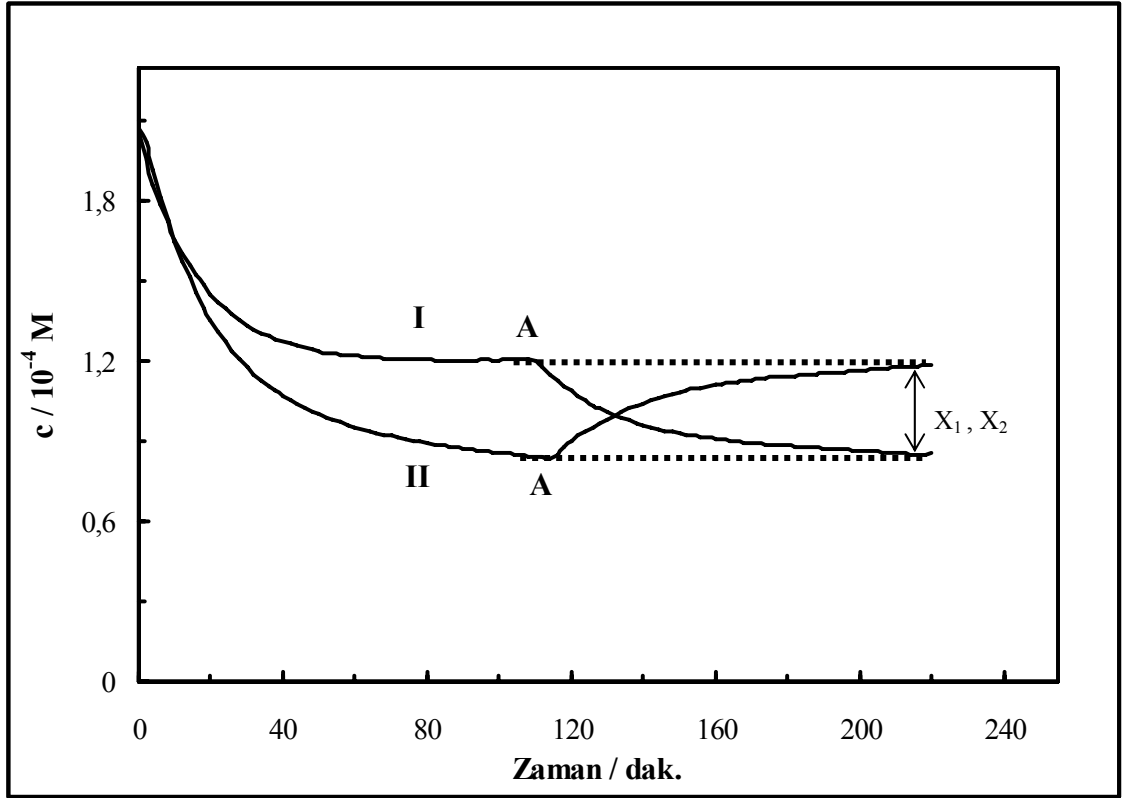
bir aromatik organik asit için tekrarlanmıştır. Suyun pH 6,5’de granüler aktif karbon elektrotlarla Eşitlik 3.13’e göre Faradaik bozunması için Ag/AgCl referans elektroduna karşı gerekli potansiyel +0,62 V, Eşitlik 3.14’e göre indirgenmesi için ise -0,60 V’dur (Kinoshita 1988).



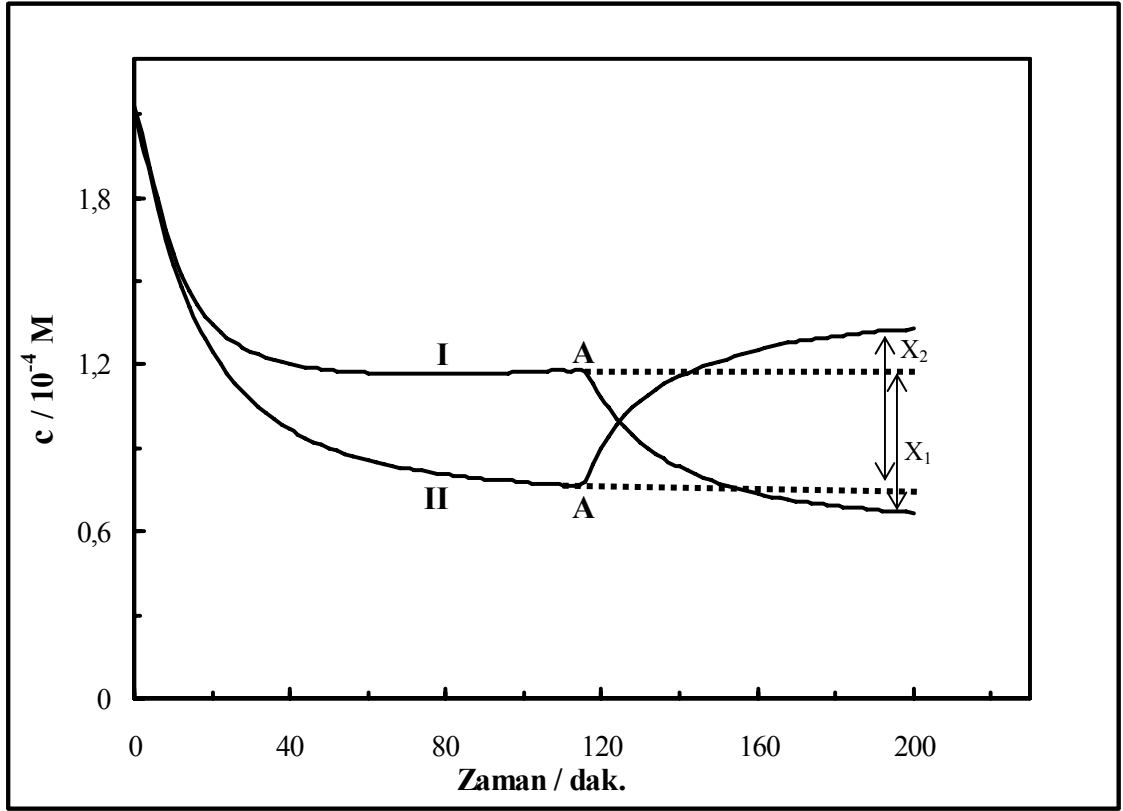
ACC’nin negatif polarizasyonu ile yüzey fonksiyonel grup miktarında önemli miktarda değişim gözlenmemiştir (Bkz. Bölüm 3.1.3). ACC’nin pozitif polarizasyonu ile yüzeyinin yükseltgenmesine karşın, ACC+0.5 örneğinin yüzey fonksiyonel grup miktarındaki değişim ihmal edilebilir düzeydedir. Bu durumda  $\pm 600$  mV potansiyel aralığının ACC’nin polarizasyonu için güvenli en geniş aralık olduğu söylenebilir. Dolayısı ile bu aralıkta gözlenen elektrosorpsiyon davranışının aromatik organik asitlerin moleküler özelliklerinin fonksiyonu olduğu düşünülebilir. Aromatik organik asitlerin bu koşullar altındaki elektrosorpsiyon davranışları BA için Şekil 3.37’de, FA için Şekil 3.38’de ve NA için Şekil 3.39’da gösterilmiştir.



Şekil 3.37. BA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin **(I)** -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve **(II)** +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 2,2x10<sup>-4</sup> M, ACC miktarı; 40 mg, akış hızı 10 mL.dak<sup>-1</sup> dir. X<sub>1</sub> ve X<sub>2</sub> takip eden her bir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.



Şekil 3.38. FA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin (I) -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve (II) +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde  $2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , ACC miktarı; 40 mg, akış hızı  $10 \text{ mL.dak}^{-1}$  dir.  $X_1$  ve  $X_2$  takip eden her bir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.



Şekil 3.39. NA için doğrudan akış hücresinde DE prosesi ile ACC'nin (I) -600 mV (A'ya kadar), +600 mV (A'dan sonra) ve (II) +600 mV (A'ya kadar), -600 mV (A'dan sonra) ile polarizasyonu sırasındaki elektrosorpsiyon davranışı. Konsantrasyon; 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 2,2x10<sup>-4</sup> M, ACC miktarı; 40 mg, akış hızı 10 mL.dak<sup>-1</sup> dir. X<sub>1</sub> ve X<sub>2</sub> takip eden her bir polarizasyon işlemleri sonucundaki denge konsantrasyonları farkını göstermektedir.

ACC'nin potentiostatik olarak prosesin başlangıcından itibaren -600 mV (I eğrisi) ve +600 mV (II eğrisi) potansiyellerin uygulanması ile polarizasyon sonucunda aromatik organik asitlerin çözelti konsantrasyonlarında gözlenen farklılıklar doğrudan akış hücresi ile gerçekleştirilen elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyon prosesinin etkinliğini göstermektedir. A noktasından itibaren ters yönlü potansiyel uygulaması ile çözelti konsantrasyonlarında keskin değişimler gözlenmektedir. Bu noktadan sonra aromatik organik asitler pozitif polarizasyonla elektrosorbe olurken, negatif polarizasyonla elektrodesorbe olmaktadır. Bunun nedeni bu asitlerin iyonlaşma sabitleri ile açıklanabilir. Aromatik organik asitler kısmi iyonlaşmalarından dolayı çalışılan koşullarda anyonik, katyonik veya nötral formlarının karışımı şeklinde bulunurlar. BA için pK<sub>a</sub> = 4,21, FA için pK<sub>a1</sub> = 2,95 ve pK<sub>a2</sub> = 5,43, NA için pK<sub>a1</sub> = 2,05 ve pK<sub>a2</sub> = 4,81'dir (Martel ve Smith 1989). Diğer taraftan BA, FA ve NA'nın 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

içinde  $2,2 \times 10^{-4}$  M çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 4,28, 3,98 ve 3,62 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerlerinde, iyonlaşma sabitlerine dayanarak yapılan basit analitiksel hesaplamalar ile BA %54 anyonik, %46 nötral formda, FA %89 monohidrojen ftalat, %8 nötral formda, NA ise %92 zwitteriyon (karboksilatta negatif, azot atomunda pozitif yük), %6 anyonik formdadır. Hesaplamalardan da görüleceği gibi aromatik organik asitler çalışılan koşullarda büyük oranda iyonik formdadırlar. İyonik türler ile uygulanan potansiyelle yüklenmiş ACC arasındaki elektrostatik etkileşimler aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyon davranışlarından sorumludur.

Elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyonda gözlenen bu etkinlik, sayısal olarak her bir eğride birbirini takip eden polarizasyon işlemleri sonrası elde edilen denge konsantrasyonları farkının mutlak değeri ( $|X_1|$ ,  $|X_2|$ ) ile karşılaştırılabilir. Bu değerler sırasıyla BA için  $1,92 \times 10^{-5}$  M ve  $1,98 \times 10^{-5}$  M, FA için  $3,47 \times 10^{-5}$  M ve  $3,38 \times 10^{-5}$  M, NA için  $5,23 \times 10^{-5}$  M ve  $5,65 \times 10^{-5}$  M olarak hesaplanmıştır.  $|X_1|$  ve  $|X_2|$  değerlerinin deneysel hata sınırları içerisinde yaklaşık olarak birbirine eşit oldukları görülmektedir. Dolayısı ile her bir molekül için  $|X_1|$  ve  $|X_2|$  değerlerinin aritmetik ortalamasının başlangıç konsantrasyonuna oranları her bir molekül için elektrosorpsiyonda tersinir olarak aktif olan fraksiyonu (X) verir. Benzer bir tanımlama Woodard vd (1986) tarafından da yapılmıştır. BA için elektrosorpsiyonda aktif fraksiyon değeri,  $X_{BA} = 0,091$ ; FA için  $X_{FA} = 0,166$ ; NA için  $X_{NA} = 0,252$  olarak hesaplanmıştır. Elektrosorpsiyonda aktif fraksiyon miktarlarının  $X_{BA} < X_{FA} < X_{NA}$  sırasında arttığı görülmektedir. Bu sıra aromatik organik asitlerin çözeltilerindeki iyonik tür oranlarıyla paralellik göstermektedir.

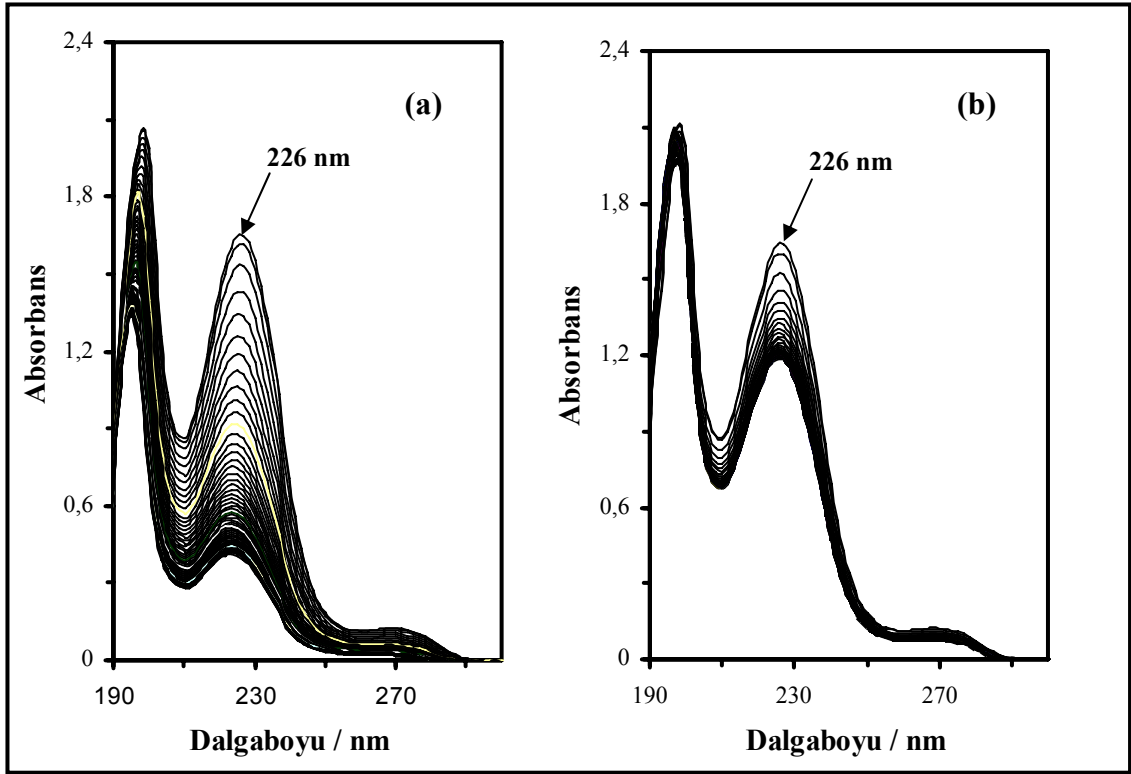
Diğer taraftan organik moleküllerin elektrosorpsiyon davranışları dipol momentleri ile ilişkilidir (Bockris vd. 1963, Bayram vd 2009). BA için kalıcı dipol moment,  $\mu = 1,21$  D (Tekin vd 2004), NA için 3,05 D (Jouyban vd 2007) dir. Literatürde FA'nın dipol moment değerine rastlanmamıştır. Bununla birlikte dimetil ftalat için 2,6 D olduğu bildirilmiştir (Rainde vd 1987). Dipol moment vektörel bir büyüklük olduğundan FA için bu değer dimetil ftalattan küçük BA'dan büyük olması beklenir. Dolayısı ile FA için dipol moment değerinin  $1,21 < \mu < 2,6$  aralığında olduğu söylenebilir. Aromatik



organik asitler için dipol moment değerlerinin sıralaması da aktif fraksiyon sıralamasıyla aynıdır ve elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyon davranışlarında gözlenen farklılıkları açıklar.

### 3.3.5. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesine uygulanan potansiyelin etkisi

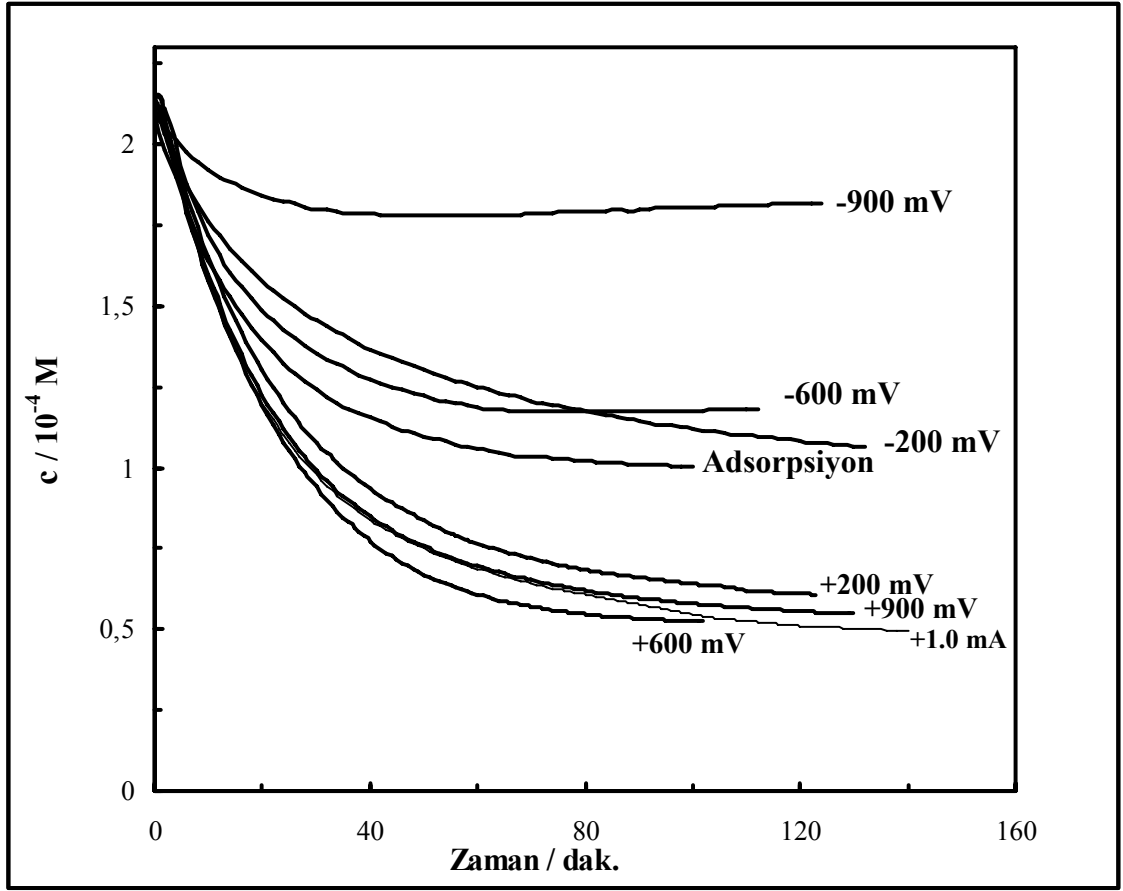
Doğrudan akış hücresi kullanılarak DE prosesi ile ACC *pack-bed* elektrodu üzerine aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyonunda, potansiyelin etkisinin belirlenmesi amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2,2x10<sup>-4</sup> M 200 mL BA çözeltisinin, 10 mL.dak<sup>-1</sup> sabit akış hızında, 40 mg ACC'ye -900 mV, -600 mV, -200 mV, +200 mV, +600 mV ve +900 mV'luk potansiyeller uygulanarak elektrosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı şartlarda ACC'nin galvanostatik olarak +1.0 mA ile polarizasyonu ile elektrosorpsiyonu da gerçekleştirilmiştir. BA'nın DE prosesi ile +900 mV ve -900 mV potansiyellerde elektrosorpsiyonu sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumları sırasıyla Şekil 3.40(a) ve Şekil 3.40(b)'de gösterilmiştir. BA'nın elektrosorpsiyonu için konsantrasyon-zaman verilerinin elde edildiği dalga boyu olan 226 nm'de kayma olmaması elde edilen verilerin güvenilirliğini göstermektedir.



Şekil 3.40. BA'nın DE prosesi ile (a) +900 mV ve (b) -900 mV potansiyelerde elektrosorpsiyonu için 2 dakika aralıklarla kaydedilmiş taramalı-kinetik spektrumları.

Diğer taraftan, proses sırasında uygulanan maksimum potansiyelerde bile ( $\pm 900$  mV) UV-VIS spektrumunda yeni maksimumların oluşmaması, proses sırasında Faradaik reaksiyonları gerçekleşmediğini göstermektedir.

Prosesler sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumlarından elde edilen konsantrasyon-zaman verileri Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.41. BA'nın DE prosesi ile elektrosorpsiyonuna uygulanan potansiyelin etkisi. Konsantrasyon: 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $2,2 \times 10^{-4}$  M, çözelti hacmi: 200 mL, akış hızı:  $10 \text{ mL.dak}^{-1}$ , ACC ağırlığı: 40 mg.

Çözelti konsantrasyonundaki azalma hızı pozitif polarizasyonlarda artarken, negatif polarizasyonlarda azalmaktadır. Bu gözlem sayısal olarak, konsantrasyon-zaman verilerinin yalancı birinci-mertebe hız eşitliğine uygulanması ile gösterilmiştir. Elde edilen hız sabiti,  $k_I$ , ve prosesin etkinliğinin ve uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla hesaplanan kapasite parametresi,  $\%R_{\text{eq}}$ , değerleri Çizelge 3.11'de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.11'e, FA ve NA'nın BA ile aynı koşullarda +600 mV ve -600mV potansiyel uygulamasıyla elektrosorpsiyonlarından elde edilen veriler de eklenmiştir.

Çizelge 3.11. Aromatik organik asitlerin DE prosesi ile adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.

Molekül	Polarizasyon / mV	$10^3 k_l / \text{dak}^{-1}$	r	%R <sub>eq</sub>	t <sub>eq</sub> /dak
BA	Adsorpsiyon	33,5	0,9997	52	124
	-200	-	-	50	164
	-600	-	-	44	15
	-900	-	-	15	44
	+200	39,2	0,9996	72	140
	+600	43,4	0,9996	75	110
	+900	42,3	0,9996	74	140
	+1.0 <sup>a</sup>	36,5	0,9903	76	148
FA	-600	-	-	42	80
	+600	46,9	0,9993	63	144
NA	-600	-	-	45	60
	+600	51,5	0,9992	65	120

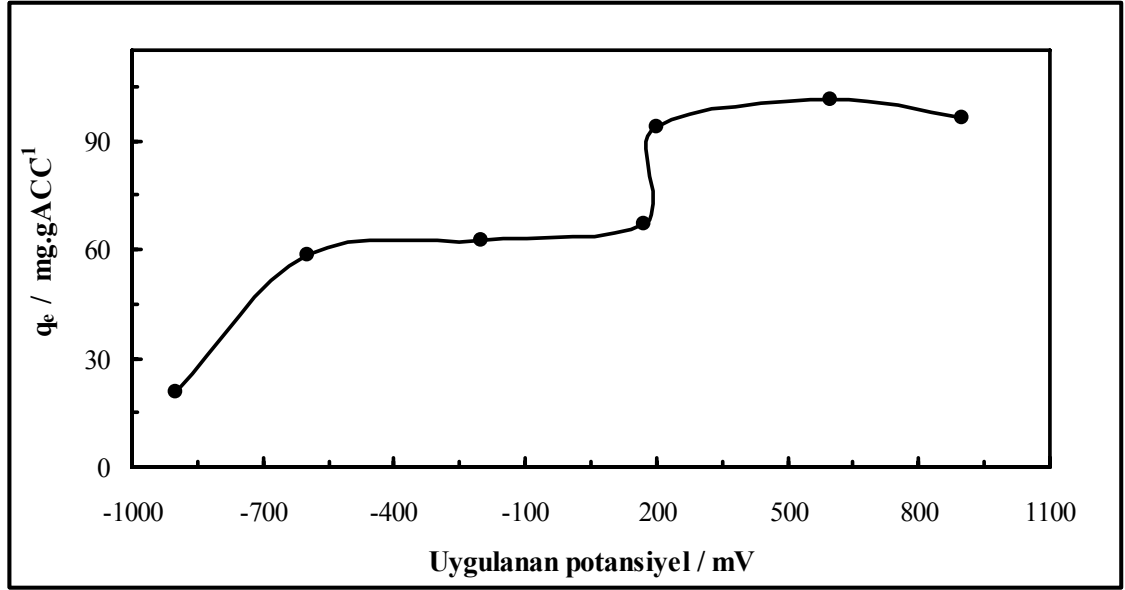
<sup>(a)</sup> polarizasyon mA birimindedir.

BA'nın adsorpsiyon durumuyla karşılaştırıldığında hız sabiti,  $k_l$ , değerlerinin ACC'nin potentiostatik olarak pozitif polarizasyonu ile etkili bir şekilde arttığı görülmektedir. Diğer taraftan uygulanan potansiyelin +600 mV'dan +900 mV'a yükseltilmesi ile hız sabitinin artması beklenirken tam tersine (Şekil 3.40'dan da görüldüğü gibi) bir miktar azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni Bölüm 3.1'de bahsedildiği gibi anodik polarizasyonla ACC yüzeyinin oksidasyonu sonucu oluşan yüzey fonksiyonel grupların gözenekleri tıkanması ve/veya iyonlaşarak negatif yüklü BA moleküllerini itmesi olabilir. Yalancı birinci-mertebe hız sabitlerine göre BA'nın elektrosorpsiyonunda en yüksek hız +600 mV polarizasyonla elde edilmiştir; adsorpsiyon durumuna göre  $k_l = 33,5 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ 'den  $k_l = 43,4 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ 'e yaklaşık %29 artırılmıştır. Diğer taraftan ACC'nin galvanostatik olarak polarizasyonu ile proses anodik polarizasyondaki en düşük  $k_l$  değerine sahip olmasına karşın, kapasite parametresi, %R<sub>eq</sub>, en yüksek değerdedir (Bkz. Çizelge 3.11). Bu sonuç potentiostatik ve galvanostatik polarizasyon arasındaki farktan kaynaklanır. Potentiostatik polarizasyonda elektrotun potansiyeli,

kısa sürede uygulanan potansiyel değerine ulaşır. Bununla birlikte yüksek spesifik yüzey alanlı karbon elektrotlardaki EDL yükleme hızındaki sınırlamalarından dolayı elektrosorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelir (Niu ve Conway 2002a). Galvanostatik polarizasyonda küçük sabit akım uygulandığından (çoğunlukla mA düzeyinde) potansiyel yavaş yavaş yükselir. EDL yüklemesi yavaş olduğundan  $IR$  kayıpları minimuma indirgenir ve proses maksimum kapasiteye ulaşıncaya kadar devam eder. Dolayısıyla  $\%R_{eq} = 76$  değeri BA için çalışılan koşullarda maksimum kapasite değeri olarak kabul edilebilir. +600 mV polarizasyonla  $\%R_{eq} = 75$  değerine çok daha kısa sürede ulaşılabilmesi, belirtilen koşullarda +600 mV potentiostatik polarizasyon ile BA'nın elektrosorpsiyonunun daha uygun olduğunu gösterir. BA'nın uygulanan +600 mV potansiyeldeki davranışı, aynı koşullarda FA ve NA ile kıyaslandığında yalancı birinci-mertebe hız sabiti ( $k_1$ ) değerlerinin sıralamasının  $BA < FA < NA$  şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sıralamanın bir önceki bölümde hesaplanan elektrosorpsiyonda tersinir olarak aktif olan fraksiyon (X) değerleri sıralaması ile aynı olduğu açıktır.

Aromatik organik asitlerin negatif polarizasyonla elektrosorpsiyonunda (Bkz. Şekil 3.41) EDL yükleme hızındaki sınırlamalardan dolayı prosesin yaklaşık ilk 10 dakikasında adsorpsiyon, takip eden bölümünde ise adsorpsiyon ve elektrodosorpsiyon prosesleri aynı zamanda gerçekleştiğinden, bu proseslerin kinetiği yalancı birinci-mertebe eşitliğine uymamaktadır (Bayram ve Ayrancı 2010). Bu durum Şekil 3.41'de özellikle -900 mV polarizasyonda açıkça görülmektedir. Bu nedenle negatif polarizasyonlarla ilgili kinetik verileri hesaplanamamıştır.

BA'nın DE prosesiyle elektrosorpsiyonuna uygulanan potansiyelin etkisi, Şekil 3.42'deki, deneysel olarak belirlenmiş dengede ACC'nin birim kütlesine adsorplanan BA miktarı,  $q_e$ , değerlerine karşılık uygulanan potansiyel grafiğinde gösterilmiştir. BA'nın adsorpsiyonu için potansiyel değeri olarak ACC'nin açık-devre potansiyeli,  $E_{OC}$ , olan 177 mV değeri alınmıştır (Bkz. Çizelge 3.4).

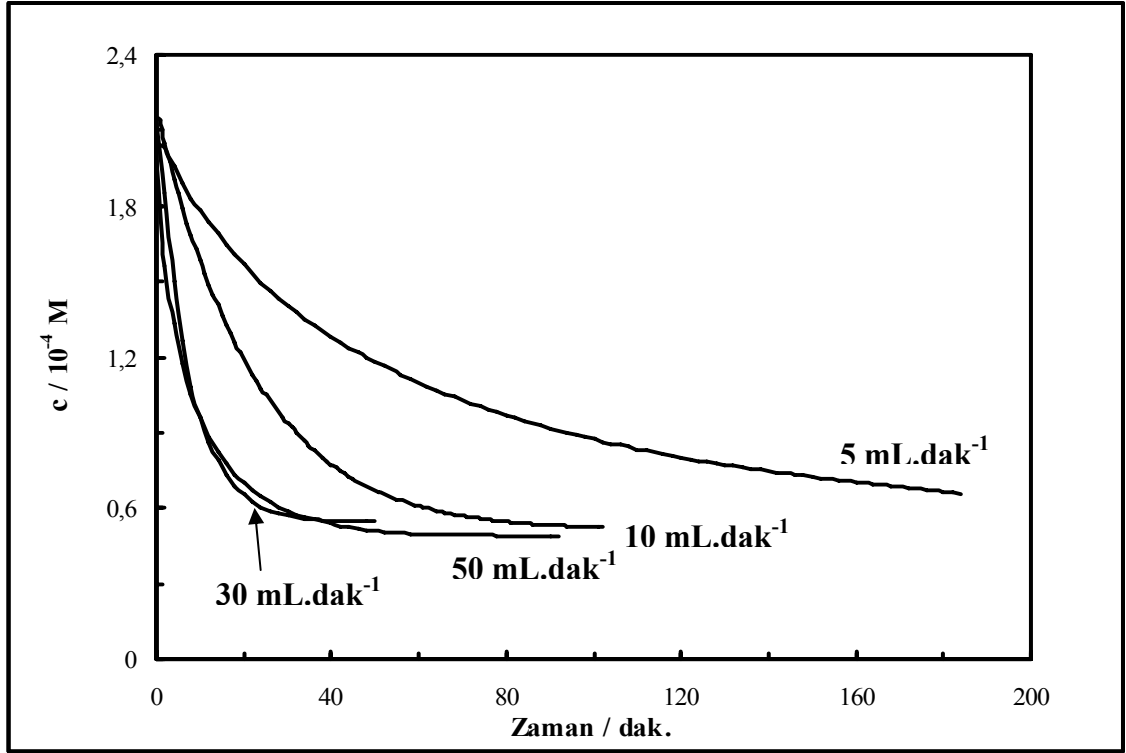


Şekil 3.42. BA'nın DE prosesi ile elektrosorpsiyonu için  $q_e$  değerlerine karşılık uygulanan potansiyel grafiği. Adsorpsiyon için ACC'nin  $E_{OC}$  değeri kullanılmıştır

BA için kapasite +600 mV'da maksimumdur. Negatif polarizasyonda ise potansiyel arttıkça kapasite düşmektedir. -600 mV'dan sonra kapasitede gözlenen azalma, +600 mV'dan sonra gözlenenden daha keskindir.

### 3.3.6. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesine akış hızının etkisi

Akış hızı doğrudan akış hücrelerinin pratikte uygulanabilirliğini belirleyen önemli bir parametredir. DE prosesine çözelti akış hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 40 mg pack-bed ACC üzerinden 200 mL 0,01 M  $Na_2SO_4$  içinde  $2,2 \times 10^{-4}$  M BA çözeltisi 5, 10, 30 ve 50 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızlarında geçirilmiştir. Proses sırasında ACC'ye, BA için kapasitenin maksimum olduğu potansiyel olan +600 mV'luk potansiyel uygulanmıştır. Proses sırasında kaydedilen taramalı-kinetik spektrumlarından elde edilen konsantrasyona karşı zaman verileri Şekil 3.43'de verilmiştir.



Şekil 3.43. DE prosesine çözelti akış hızının etkisi; 40 mg pack-bed ACC; konsantrasyon, 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2,2x10<sup>-4</sup> M BA çözeltisi; uygulanan potansiyel +600 mV.

DE prosesi ile BA'nın çözelti konsantrasyonunun etkili bir şekilde azaldığı ve 50 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında en düşük değere ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç DE prosesinde akış hızı arttıkça birim zamanda ACC ile temas eden molekül sayısının artmasıyla ilişkilendirilebilir. DE prosesinde akış hızının etkisi sayısal olarak yalancı birinci-mertebe hız sabitleri ve hesaplanan kapasite parametreleri ile Çizelge 3.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.12. DE prosesi ile farklı çözelti akış hızlarında BA'nın elektrosorpsiyonu için kinetik ve kapasite parametreleri ile dengeye ulaşma süreleri ve regresyon katsayıları.

Akış hızı / mL.dak <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> /dak <sup>-1</sup>	r	%R <sub>eq</sub>	t <sub>eq</sub> /dak
5	19,2	0,9987	72	210
10	43,4	0,9996	75	110
30	129	0,9991	74	38
50	117	0,9939	76	60

Çizelge 3.12'deki verilerden 30 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında  $k_1$  değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Çözelti akış hızının 5 mL.dak<sup>-1</sup>'den 30 mL.dak<sup>-1</sup>'e yükseltilmesi ile  $k_1$  değerinde 6.7 kat artış, denge süresinde ise 5.5 kat azalma gözlenmiştir. Diğer taraftan çözelti akış hızının 30 mL.dak<sup>-1</sup>'den 50 mL.dak<sup>-1</sup>'e yükseltilmesi sonucu %R<sub>eq</sub> değerinde bir miktar artmaya karşın,  $k_1$  değerinde düşme, ayrıca t<sub>eq</sub> değerinde de önemli miktar gözlenmiştir. Sonuç olarak belirtilen koşullarda BA için optimum akış hızı 30 mL.dak<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

BA'nın daha önceki çalışmalarda ACC üzerine daldırma yöntemiyle yapılan adsorpsiyonlarından elde edilen yalancı birinci-mertebe hız sabitleriyle ( $k_1$ ), bu çalışmada elde edilen değerlerin kıyaslanması önemlidir. Ayrancı vd (2005) tarafından yapılan çalışmada pH 3,7 deki 1,96x10<sup>-4</sup> M 20 mL BA çözeltisinin 18 mg ACC üzerine 90 dakikalık adsorpsiyonunda  $k_1 = 14,3 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Yine Ayrancı ve Duman (2006) BA'nın pH değeri 4,15 olan 1,74x10<sup>-4</sup> M 20 mL sudaki çözeltisinden 15 mg ACC üzerine 90 dakikalık adsorpsiyonunda  $k_1 = 18,5 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulmuştur. Bu çalışmada DE prosesi ile 2,2x10<sup>-4</sup> M 200 mL çözeltiden, 40 mg ACC üzerine, 30 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında +600 mV uygulanan potansiyelde  $k_1 = 129 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. DE prosesinde kullanılan ACC miktarı yaklaşık 2-3 kat daha fazla olmasına karşılık işlenen çözeltinin konsantrasyonu daha yüksek hacmi ise 10 kat daha fazladır. Sonuç olarak  $k_1$  değeri Ayrancı vd'nin çalışmasında bulunandan 9 kat, Ayrancı ve Duman'ın çalışmasında bulunandan 7 kat daha fazladır. Benzer şekilde, Ayrancı ve Bayram (2005) tarafından FA'nın ACC üzerine adsorpsiyonu için  $k_1 = 14,8 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olarak, bu çalışmada ise ACC'nin +600 mV polarizasyonu sonucu FA için  $k_1 = 46,9 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  (Bkz. Çizelge 3.11) olarak bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle ACC'nin +600 mV polarizasyonu sonucu FA'nın adsorpsiyon hızı 3,2 kat artırılmıştır. NA için de Ayrancı ve Duman (2006) tarafından elde edilen hız sabiti değeri,  $k_1 = 16,3 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ , bu çalışmada ACC' +600 mV polarizasyonu sonucu bulunan değer olan  $k_1 = 51,5 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  ile kıyaslandığında yine 3.2 katlık bir artış olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar DE prosesinin etkinliğini göstermesi açısından önemlidir.



### 3.3.7. Döngüsel elektrosorpsiyon prosesi ile ikili karışımların elektrosorpsiyonu

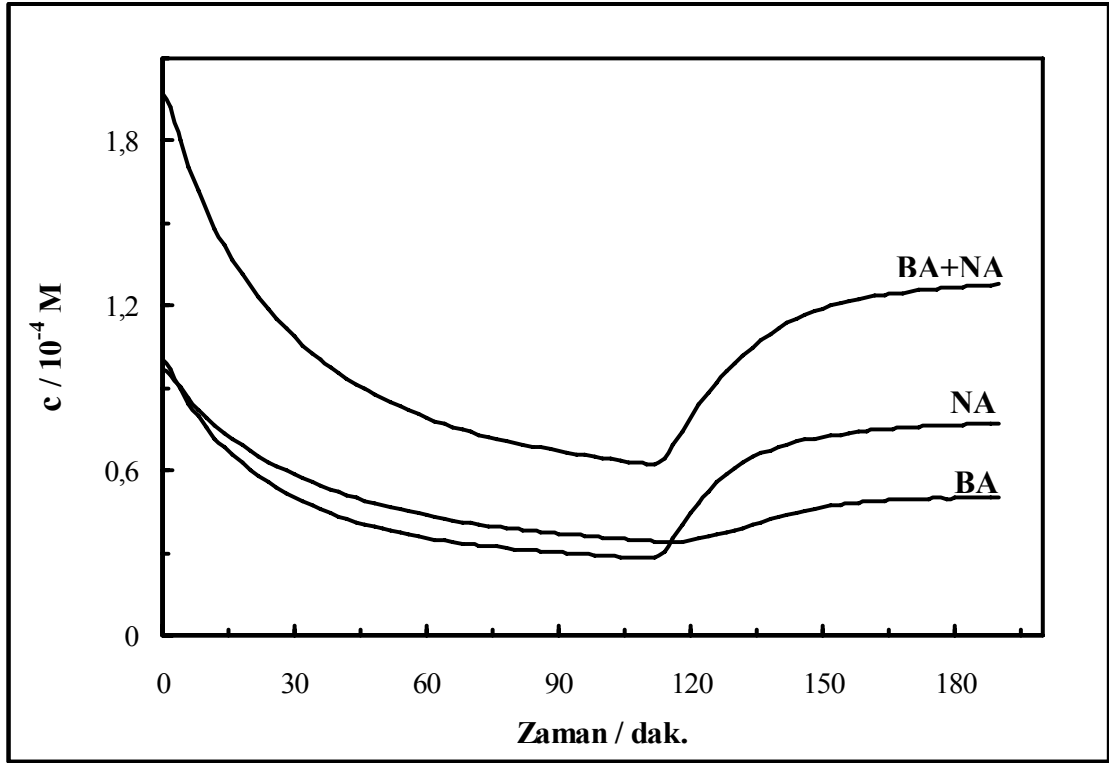
Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmaları çoğunlukla tek bileşenli çözeltilerden model moleküllerin adsorpsiyon/elektrosorpsiyonunu içerir. Diğer taraftan, kirleticiler atık sularda veya içme sularında farklı molekülleri içeren karışımlar halinde bulunurlar. Dolayısıyla aromatik organik asitlerin karışımlarını içeren çözeltilerinden elektrosorpsiyonlarıyla ilgili çalışmalar, DE prosesinin pratikte uygulanabilirliğini göstermesi açısından önemlidir. Bu amaçla 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde eşit konsantrasyonlarda (1x10<sup>-4</sup> M) BA ve NA içeren 200 mL'lik karışımın 40 mg ACC pack-bed elektrodu kullanılarak, 10 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında +600 mV potansiyelde polarizasyonu ile elektrosorpsiyonları, ardından -600 mV potansiyelde polarizasyonla elektrosorpsiyonları incelenmiştir. Proses UV-VIS spektrofotometrik olarak takip edilmiştir. Genel olarak karışımların UV-VIS spektrofotometrik takibi için, karışımı oluşturan türlerin  $\lambda_{\max}$  değerleri arasındaki fark yeterince büyük olmalıdır. BA ve NA karışımının UV-VIS spektrofotometrik takibi BA ve NA için  $\lambda_{\max}$  değerleri olan sırasıyla 226 nm ve 261 nm'lerdeki Lambert-Beer yasasına göre toplamsal absorbansların eş zamanlı kaydedilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen toplamsal absorbans değerleri BA ve NA için Çizelge 3.10'da verilen 226 nm ve 261 nm'deki molar absorptivite kullanılarak, Eşitlik 3.15 ve 3.16'nın ortak çözümünden her bir moleküle ait konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Buna göre 226 nm ve 261 nm'deki toplam absorbanslar,

$$A_{(\text{toplama})}^{226} = \varepsilon_{(\text{BA})}^{226} \cdot c_{(\text{BA})} + \varepsilon_{(\text{NA})}^{226} \cdot c_{(\text{NA})} \quad (3.15)$$

$$A_{(\text{toplama})}^{261} = \varepsilon_{(\text{BA})}^{261} \cdot c_{(\text{BA})} + \varepsilon_{(\text{NA})}^{261} \cdot c_{(\text{NA})} \quad (3.16)$$

eşitlikleri ile verilebilir. Burada, A üst indisle belirtilen dalga boyundaki toplam absorbans,  $\varepsilon$  üst indisle belirtilen dalga boyundaki alt indisle parantez içinde verilen türe ait molar absorptivite ve c alt indisle parantez içinde verilen türe ait molar konsantrasyondur.

BA ve NA karışımının toplam konsantrasyonu ile BA ve NA türlerinin her birine ait konsantrasyonların DE prosesi ile elektrosorpsiyonları sırasındaki zamana bağlı değişimi Şekil 3.44’de gösterilmiştir.



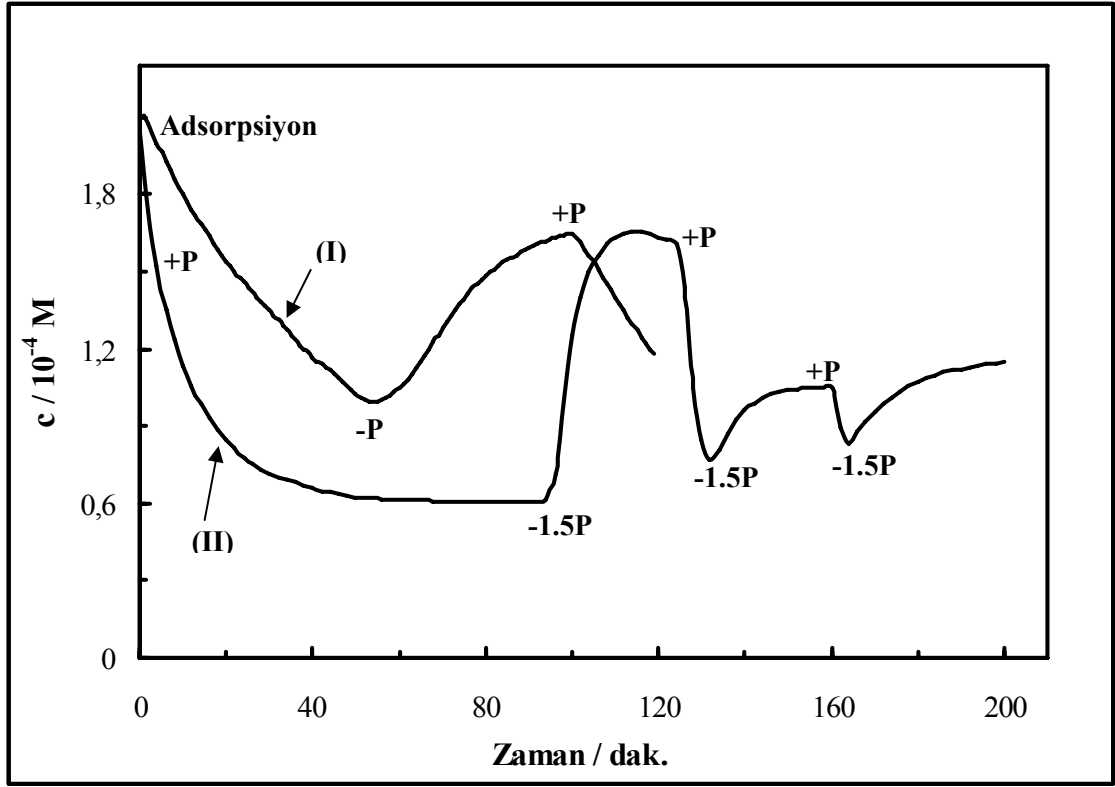
Şekil 3.44. NA ve BA karışımının DE prosesi ile elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyon davranışı.

ACC'nin 110. dakikaya kadar uygulanan +600 mV potansiyel ile polarizasyonu sonucu NA ve BA'nın  $1,02 \times 10^{-4}$  M'lık başlangıç konsantrasyonu sırasıyla yaklaşık  $0,27 \times 10^{-4}$  ve  $0,39 \times 10^{-4}$  M'a düşmüştür. Buna göre karışım içinde NA'nın BA'dan daha aktif elektrosorbe olduğu söylenebilir. Karışımın toplam konsantrasyonu ise yaklaşık  $2,04 \times 10^{-4}$  M'dan  $0,64 \times 10^{-4}$  M'a düşmüştür. Yani toplamda %70'lik uzaklaştırma sağlanmıştır. Diğer taraftan, 110. dakikadan sonra uygulanan potansiyelin yönü ters çevrilerek, proses dengeye ulaşıncaya kadar -600 mV potansiyel uygulanmıştır. 80 dakikalık elektrodesorpsiyon prosesi sonunda toplam çözelti konsantrasyonu  $1,28 \times 10^{-4}$  M'a yükselmiştir. Elektrosorpsiyonla uzaklaştırılan moleküllerin yaklaşık %46'sı elektrodesorpsiyonla tekrar çözeltilmeye salınmıştır. NA ve BA'nın çözelti konsantrasyonları sırasıyla  $0,77 \times 10^{-4}$  ve  $0,50 \times 10^{-4}$  M'a yükselmiştir. NA için elektrosorpsiyonla uzaklaştırılan moleküllerin yaklaşık %67'si elektrodesorbe olurken

BA için bu oran %17 dir. Bu sonuç Bölüm 3.3.4’de hesaplanan elektrosorpsiyonda aktif fraksiyon miktarları sıralaması ile uyum içindedir ve NA’nın BA’dan yüksek olan dipol momentinin bir sonucudur (Bkz. Bölüm 3.3.4).

### **3.3.8. Aktif karbon kumaş elektrodunun rejenerasyonu**

Doğrudan akış hücresi ile elektrosorpsiyon prosesinin etkinliği kadar prosesin ekonomik olarak uygulanabilir olması da büyük öneme sahiptir. ACC pack-bed elektrodunun rejenerasyonunun belirlenmesi amacıyla değişik koşullarda bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. BA’nın adsorbat olarak kullanıldığı rejenerasyon çalışmalarından elde edilen konsantrasyon-zaman verileri Şekil 3.45’de verilmiştir. Burada, sonucu (I) eğrisi ile gösterilen çalışmada, DE prosesi ile 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde  $2 \times 10^{-4}$  M 200 mL BA çözeltisi 5 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında 40 mg ACC içeren doğrudan akış hücresinden geçirilmiştir. Prosesin ilk 50 dakikasında potansiyel uygulanmamış ve adsorpsiyonla çözelti konsantrasyonu  $2,0 \times 10^{-4}$  M’den  $1,0 \times 10^{-4}$  M’a, inmiştir. 50-100 dakika arasında -600 mV potansiyel uygulanmıştır. Bu işlem sonunda çözelti konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi sonucundaki değeri olan  $1,0 \times 10^{-4}$  M’den  $1,66 \times 10^{-4}$  M’a yükselmiştir. ACC yüzeyine adsorplanmış BA moleküllerinin yaklaşık %66’sı elektrosorpsiyonla ACC yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Prosesin 100. dakikasından sonra ise +600 mV potansiyel uygulanmış ve BA moleküllerinin etkin elektrosorpsiyonu sonucu çözelti konsantrasyonunda hızlı bir azalma gözlenmiştir.

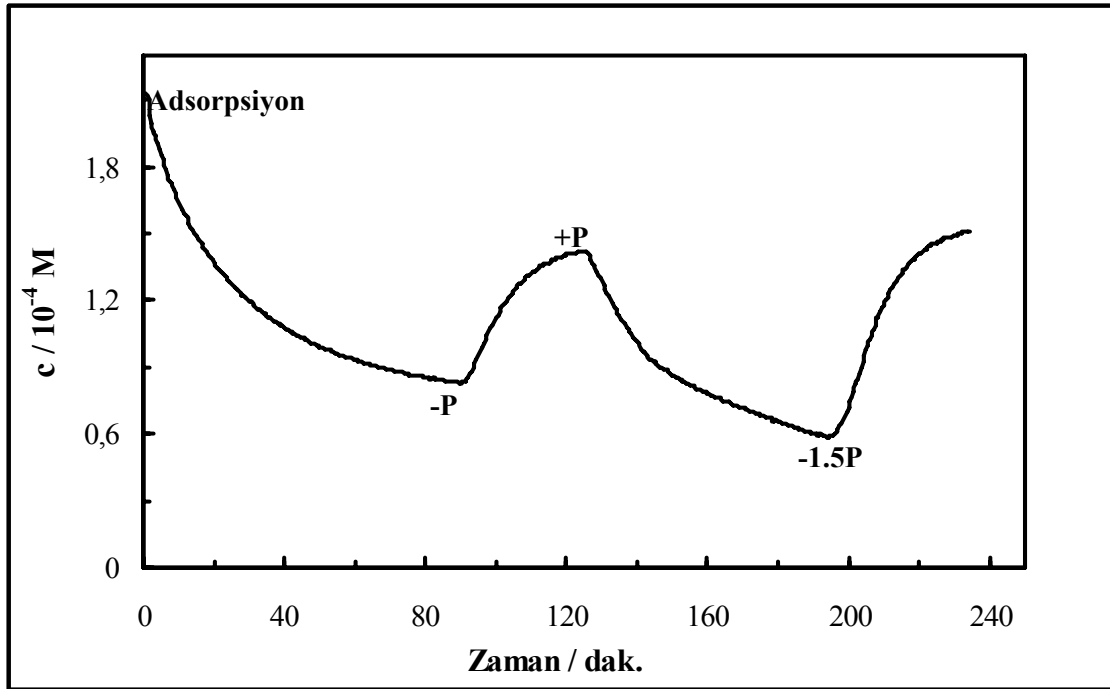


Şekil 3.45. ACC pack-bed elektrodunun rejenerasyonu. 40 mg ACC; 0,01 M  $Na_2SO_4$  içinde yaklaşık  $2,1 \times 10^{-4} M$ , 200 mL BA çözeltisi kullanılmıştır. (I) ve (II) kesintisiz olarak yapılan çalışmayı, "P" harfi ise 600 mV'luk uygulanan potansiyeli göstermektedir.

Şekil 3.45'de, sonucu (II) eğrisi ile gösterilen çalışmada, prosesin ilk 90 dakikası boyunca,  $30 mL \cdot dak^{-1}$  akış hızında ve +600 mV'luk polarizasyonda, 0,01 M  $Na_2SO_4$  içinde  $2,0 \times 10^{-4} M$  BA'nın elektrosorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. 90-125 dakikaları arasında çözelti akış hızı  $5 mL \cdot dak^{-1}$ 'e düşürülerek ve aynı anda polarizasyonun yönü ters çevrilerek -900 mV potansiyel uygulanmıştır. Akış hızının düşürülmesinin amacı yüksek akış hızının oluşturduğu basınç etkisinin azaltılması ve sonuçta ACC yüzeyinde etkin bir EDL oluşumunun sağlanmasıdır. -900 mV potansiyel uygulanmasının nedeni ise, bu potansiyel değerinde elektrosorpsiyon gözlenmesidir (Bkz. Bölüm 3.3.5). Bu işlem uygulandıktan hemen sonra konsantrasyonda keskin bir artış gözlenmiş ve yaklaşık 25 dakika içinde konsantrasyon  $0,6 \times 10^{-4} M$ 'dan  $1,7 \times 10^{-4} M$ 'a yükselmiştir. ACC yüzeyine elektrosorpsiyonla tutundurulmuş BA moleküllerinin yaklaşık %80'i elektrosorpsiyonla ACC yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. İşleme devam edildiğinde çözeltideki yüksek BA konsantrasyonundan dolayı tekrar bir miktar adsorpsiyon

gözlenmiştir. 125. dakikadan sonra tekrar akış hızı 30 mL.dak<sup>-1</sup>'e yükselttilip, +600 mV potansiyel uygulandığında BA'nın tekrar hızlı bir şekilde elektrosorbe olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, ACC'nin sürekli rejenerasyonu için uygulanan döngü tekrarlandığında rejenerasyon veriminin azaldığı Şekil 3.45'de görülmektedir (-900 mV, 5mL.dak<sup>-1</sup>; +600 mV, 30 mL.dak<sup>-1</sup>). Buna rağmen ilk döngüdeki yüksek elektrodorsorpsiyon oranı (%80) ACC'nin DE prosesi ile elektrokimyasal olarak rejenera edilebileceğini göstermiştir.

ACC'nin rejenerasyonu için BA'nın kullanıldığı çalışmalara benzer bir çalışma da NA ile yapılmıştır. Sonuçları Şekil 3.46'da verilen bu çalışmada 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2,1x10<sup>-4</sup> M, 200 mL NA çözeltisi, 5 mL.dak<sup>-1</sup> sabit akış hızında, 40 mg ACC elektrodunun kullanıldığı doğrudan akış hücresinden geçirilmiştir.



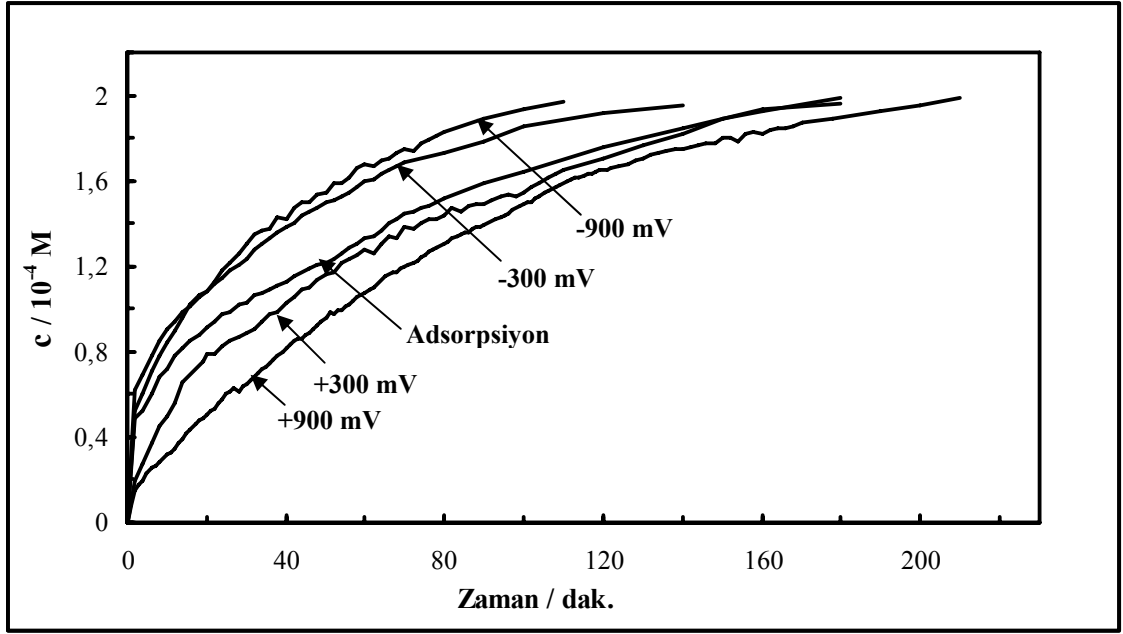
Şekil 3.46. ACC pack-bed elektrodunun rejenerasyonu. 40 mg ACC; 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2,1x10<sup>-4</sup> M, 200 mL NA çözeltisi kullanılmıştır. Akış hızı 5 mL.dak<sup>-1</sup> dir. "P" harfi 600 mV'luk uygulanan potansiyeli göstermektedir.

İlk 90 dakikada potansiyel uygulanmaksızın NA'nın ACC üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, ardından -600 mV potansiyel uygulanarak adsorpsiyonla ACC yüzeyine tutunan NA moleküllerinin 35 dakika boyunca elektrodorsorpsiyonu

gerçekleştirilmiştir. NA'nın başlangıç ve bu işlem sonundaki denge konsantrasyonları kullanılarak yapılan hesaplamada, adsorpsiyonla yüzeye tutunan moleküllerin %45'inin elektordesorpsiyonla yüzeyden uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Prosesin 125. ve 195. dakikaları arasında ACC'nin +600 mV potansiyelle polarizasyonu sonucu NA konsantrasyonunun beklenildiği gibi elektrosorpsiyon sonucu hızlı bir şekilde azaldığı, 195. dakikadan sonra ise -900 mV potansiyel uygulanması ile çözelti konsantrasyonunun hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu işlem sonunda, prosesin başlangıcından bu yana adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonucu ACC yüzeyine tutunan toplam NA moleküllerinin %60'ı -900 mV polarizasyonla ACC yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. -900 mV polarizasyonla yüzeyden uzaklaştırılan NA miktarının -600 mV polarizasyondan yüksek olması elektordesorpsiyon prosesinin de uygulanan potansiyelle kontrol edilebileceğini göstermektedir. Diğer taraftan, BA molekülünün kullanıldığı çalışmada benzer koşullarda rejenerasyon veriminin ardışık polarizasyon işlemlerinde azaldığı gözlemlenmişti (Bkz. Şekil 3.45). NA'nın kullanıldığı bu rejenerasyon çalışmasında ikinci desorpsiyon döngüsünde yüzeyden uzaklaştırılan NA moleküllerinin miktarının azalmaması NA'nın BA'dan yüksek olan dipol momentinin sonucudur. Ayrıca ACC'nin rejenerasyonu konusunda da ümit verici, önemli bir sonuçtur.

### 3.3.9. Sürekli akış elektrosorpsiyonu prosesi ile 2,4-D pestisitinin elektrosorpsiyonu

SAE prosesinin bir başka pratik uygulama çalışmasında model molekül olarak, zirai amaçla kullanılan ve yeraltı sularına, oradan da içme sularına karışabilen 2,4-D pestisiti seçilmiştir. 2,4-D'nin SAE prosesi ile elektrosorpsiyonuna uygulanan potansiyelin etkisinin belirlenmesi amacıyla, 0,01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 2,0x10<sup>-4</sup> M çözelti, 40 mg ACC pack-bed elektrodu içeren doğrudan akış hücresinden, 10 mL.dak<sup>-1</sup> sabit akış hızıyla geçirilmiştir. Bu sırada ACC potentiostatik olarak farklı potansiyellerle polarize edilmiştir. İşleme ACC doygunluğa ulaşıncaya kadar (giriş konsantrasyonu, çıkış konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar) devam edilmiştir. Bu işlemler sırasında kaydedilen absorbans verilerinden türetilen konsantrasyon-zaman verileri (*break through* eğrileri) Şekil 3.47'de gösterilmiştir.



Şekil 3.47. 2,4-D pestisitinin SAE prosesi farklı miktarlardaki uygulanan potansiyelerde elektrosorpsiyonu sırasında elde edilen *break through* eğrileri. Konsantrasyon 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; akış hızı 10  $\text{mL.dak}^{-1}$ ; ACC miktarı 40  $\text{m}^2$ 'dir.

*Break through* eğrileri, dinamik koşullarda prosesin ve adsorbentin performansını göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca bu eğrilerden, prosesin herhangi bir zamanında kirleticinin hücreden çıkış konsantrasyonu ve işlenen çözelti hacmi belirlenebilir. SAE prosesi *Break through* eğrileri ile belirlenen ACC'nin adsorpsiyon/elektrosorpsiyon kapasitesine ulaşması için geçen süre,  $t_s$ , bu sürede doğrudan akış hücresinden geçirilen toplam çözelti hacmi,  $V_s$  ve hesaplanan  $X_s$ , parametreleri ile karakterize edilmiştir. 2,4-D'nin SAE prosesi ile elektrosorpsiyonu için belirlenen  $t_s$ ,  $V_s$  ve  $X_s$  parametreleri Çizelge 3.13'de verilmiştir. Çizelgenin son sütununda verilen % verim oranları da eğrilerin grafiksel integrasyonu ile hesaplanmış olup, proses süresince ACC yüzeyine tutunan 2,4-D miktarının hücreden geçirilen toplam 2,4-D miktarına oranını göstermektedir (Bkz. Bölüm 3.3.3).

Çizelge 3.13. SAE prosesi ile 2,4-D'nin elektrosorpsiyonu için  $t_s$ ,  $V_s$  ve  $X_s$  parametreleri ile % verim değerleri

Polarizasyon/ mV	$X_s$ / mg.gACC <sup>-1</sup>	$V_s$ / L	$t_s$ / dak.	% verim
Adsorpsiyon	409	1,8	180	26,3
-900	291	1,1	110	25,2
-300	331	1,4	140	22,5
+300	587	1,8	180	31,1
+300 <sup>a</sup>	245	1,5	50	15,6
+900	729	2,1	210	33,1

<sup>a</sup> akış hızı 30 mL.dak<sup>-1</sup>

2,4-D'nin SAE prosesi ile elektrosorpsiyonu, aynı akış hızındaki adsorpsiyonuyla karşılaştırıldığında; ACC'nin negatif polarizasyonu ile  $X_s$  değerinin azaldığı, pozitif polarizasyonla arttığı görülmektedir. Kapasitedeki düşüş -900 mV'da yaklaşık %29 iken, maksimum artış +900 mV'da %78 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.13'ün son kolonundaki % verim değerleri karşılaştırıldığında yine negatif polarizasyonla prosesin veriminin düştüğü, pozitif polarizasyonla etkili bir şekilde arttığı görülmektedir. 2,4-D için asit ayrışma sabiti  $pK_a = 2,77$  dir (www. ec.europa.eu). Diğer taraftan 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde  $2,0 \times 10^{-4}$  M 2,4-D çözeltisinin pH değeri 4,65 olarak ölçülmüştür. Basit analitik hesaplamalardan bu pH değerinde, 2,4-D'nin %98 oranında anyonik formda olduğu bulunmuştur. Anyonik formdaki 2,4-D ile polarize edilmiş ACC arasındaki güçlü elektrostatik çekme veya itme kuvvetleri polarizasyonla  $X_s$  ve %verim değerlerinde gözlenen değişimi açıklamaktadır. Ayrıca 2,4-D'nin yapısında bulunan benzen halkasındaki delokalize  $\pi$ -elektronları ile polarize edilmiş ACC arasındaki etkileşimler de adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon/elektrodesorpsiyon proseslerine katkıda bulunmaktadır. Diğer taraftan +300 mV polarizasyonda çözelti akış hızı 10 mL.dak<sup>-1</sup>'den 30 mL.dak<sup>-1</sup>'e artırıldığında Çizelge 3.13'deki  $X_s$  ve %verim değerlerinin (Bölüm 3.3.6'da BA için gözlenenin tersine) sırasıyla %58 ve %50 oranında azaldığı görülmektedir. Yüksek akış hızında 2,4-D moleküllerinin ACC yüzeyi ile temas süresi kısalmır. Temas süresinin kısılması sonucu 2,4-D moleküllerinin ACC yüzeyine difüzyonu engellenerek kapasite ve verimde azalmaya neden olur. Benzer sonuç



metribuzin pestisitinin granüllü aktif karbon kolonundan elektrosorpsiyonunda da gözlenmiştir (Kitous vd 2009).

Literatürde 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden biyokütle kullanılarak sorpsiyonunda maksimum kapasite  $320 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Shubo vd 2009). Başka bir çalışmada 2,4-D'nin sulu çözeltilerinden aktif karbon üzerine kesikli (batch) prosesle 9 saatlik proses sonunda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesinin  $238 \text{ mg.g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur (Hameed vd 2009). Gupta vd (2006) tarafından yapılan çalışmada da adsorbent olarak aktif karbonun kullanılmış ve 2,4-D için sulu çözeltilerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesinin  $277 \text{ mg.g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. Mevcut çalışmada 2,4-D için ACC üzerine adsorpsiyon kapasitesinin  $409 \text{ mg.g}^{-1}$  olduğu bulunmuştur (Bkz. Çizelge 3.13). Dahası, SAE prosesi ile ACC'nin +900 mV'luk potansiyel ile polarizasyonu sonucu bu kapasite  $729 \text{ mg.g}^{-1}$ 'e yükseltilmiştir. Bu değer literatürde biyokütle için bulunan maksimum değer yaklaşık 2,3 katıdır. Bu çalışma kapsamında tasarlanan doğrudan akış hücresi ve ACC pack-bed elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen SAE prosesinin, 2,4-D pestisitinin 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içindeki sulu çözeltilerinden etkin bir şekilde uzaklaştırılması için uygun bir proses olduğu bulunmuştur.

### 3.3.10. Özet

Bu çalışma kapsamında tasarlanan doğrudan akış hücresi ve ACC pack-bed elektrodu kullanılarak DE ve SAE olarak adlandırılan iki farklı elektrosorpsiyon prosesi uygulanmıştır. DE prosesinde aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon davranışlarının karakterizasyonu için hesaplanan elektrosorpsiyonda aktif fraksiyon miktarlarının  $X_{\text{BA}} < X_{\text{FA}} < X_{\text{NA}}$  sırasında, bu moleküllerin dipol momentleri ile doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur. Aromatik organik asitlerin iyonik formları ile polarize edilmiş ACC arasındaki elektrostatik etkileşimler, aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonundan sorumlu temel etkileşimlerdir. ACC'nin negatif potansiyellerde polarizasyonu sonucu BA için kapasitesinin düştüğü, pozitif potansiyellerde +600 mV'a kadar arttığı, daha büyük potansiyellerde ise ACC yüzeyinin oksidasyonu sonucu kapasitenin azaldığı görülmüştür. DE prosesinde çözelti akış hızı

arttıkça BA için kapasite ve  $k_1$  değerlerinin arttığı, 30 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızının optimum değer olduğu bulunmuştur. BA ve NA içeren karışımın elektrosorpsiyon ve elektrodessorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. ACC'nin elektrokimyasal rejenerasyonu için yapılan çalışmalarda BA moleküllerinin %80'i, NA moleküllerinin ise %60'ı ACC yüzeyinden uzaklaştırılabildiği. NA için ardışık elektrosorpsiyon, elektrodessorpsiyon proseslerinin uygulanan potansiyele bağlı ve tersinir olduğu bulunmuştur. SAE prosesi ile 2,4-D'nin elektrosorpsiyonu yine 2,4-D'nin iyonik formu ile polarize edilmiş ACC yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimlerle ilişkilendirilmiştir. Uygulanan negatif potansiyelerde kapasite azalırken, pozitif potansiyelerde kapasite artarak 729 mg.g<sup>-1</sup> değerine ulaşmıştır. Çözelti akış hızı arttıkça 2,4-D için kapasite ve verimin azaldığı gözlenmiştir.

#### 4. SONUÇ

1. ACC 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH (tampon) çözeltilerinde değişik sabit potansiyellerde anodik polarizasyon ile elektrokimyasal olarak yükseltgenmiştir. Bu oksidasyon sonucunda spesifik yüzey alanı, yüzeydeki bazik fonksiyonel grup miktarı, pH<sub>PZC</sub> ve spesifik kapasitans değerlerinin düştüğü, yüzeydeki asidik fonksiyonel grup miktarının, E<sub>PZC</sub> ve E<sub>OC</sub> değerlerinin arttığı bulunmuştur. Yükseltgenmenin tampon çözeltilerinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerindekinden daha etkili olduğu söylenebilir.

2. 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde katodik polarizasyon ile ACC'nin indirgenmesinin sonucu, anodik polarizasyonda olduğu gibi, spesifik yüzey alan ve kapasitans değerleri düşmüştür. pH<sub>PZC</sub> değerinin bir miktar yükselmesine karşılık, E<sub>PZC</sub> ve E<sub>OC</sub> değerlerinin belirgin bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Tampon çözeltisinde ise katodik polarizasyon ile hem asidik hem de bazik fonksiyonel gruplar artarak sonunda miktarları eşitlenmiştir. E<sub>PZC</sub> ve E<sub>OC</sub> değerlerinin düşmesi tampon çözeltisinde indirgenmenin olduğuna işaret eder. Tampon çözeltisinde ACC'de hem indirgenme hem de yükseltgenmenin olduğu söylenebilir.

3. BB-7'nin ACC üzerine sudaki çözeltilerinden adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine, BB-11 ve BB-3'ün Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4. ACC'nin yüzey özellikleri ve moleküler büyüklüklerinin, bazik boyaların sudaki çözeltilerinden adsorpsiyonunun hızı ve miktarında belirleyici olduğu anlaşılmıştır.

5. Tüm adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon proseslerinin yalancı birinci-mertebe kinetiğini takip ettiği bulunmuştur.

6. BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH çözeltileriyle olan etkileşimi UV-VIS spektrumları ile belirlenmiş ve bu etkileşim görünür molar hacim ölçümleri ile desteklenmiştir. Görünür molar hacim ölçümlerinin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmaları için oldukça faydalı bir araç olduğu gösterilmiştir. Bu etkileşimlerin BB-7'nin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon davranışında etkili olduğu görülmüştür.

7. ACC'nin anodik polarizasyonu ile yüzeyinde oluşan asidik fonksiyonel grupların bazik boyaların pozitif polarizasyonla elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonunda negatif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.
8. ACC yüzeyinde bulunan veya anodik polarizasyonla oluşan fonksiyonel gruplar, BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle olan etkileşimleri ve elektrosorpsiyon sırasındaki pH değişimleri birlikte düşünülerek, BB-7'nin Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden anodik ve katodik polarizasyonla elektrosorpsiyonu için bir mekanizma önerilmiştir.
9. ACC yüzeyi ile bazik boyalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  dispersiyon etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimlerin, boyaların adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonundan sorumlu temel kuvvetler olduğu sonucuna varılmıştır.
10. Bu çalışma kapsamında tasarlanan doğrudan akış hücresi ve ACC pack-bed elektrodu kullanılarak DE ve SAE olarak adlandırılan iki farklı elektrosorpsiyon prosesi uygulanmıştır. DE prosesinde aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon davranışlarının karakterizasyonu için hesaplanan elektrosorpsiyonda aktif fraksiyon miktarlarının  $X_{BA} < X_{FA} < X_{NA}$  sırasında, bu moleküllerin dipol momentleri ile doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur.
11. ACC'nin negatif potansiyellerde polarizasyonu sonucu BA için kapasitesinin düştüğü, pozitif potansiyellerde +600 mV'a kadar arttığı, daha büyük potansiyellerde ise ACC yüzeyinin oksidasyonu sonucu kapasitenin azaldığı görülmüştür.
12. DE prosesinde çözelti akış hızı arttıkça BA için kapasite ve  $k_f$  değerlerinin arttığı görülmüştür.
13. BA ve NA içeren karışımın elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

- 14.** ACC'nin elektrokimyasal rejenerasyonu için yapılan çalışmalarda BA moleküllerinin %80'i, NA moleküllerinin ise %60'ı ACC yüzeyinden uzaklaştırılabilmektedir. NA için ardışık elektrosorpsiyon, elektrodosorpsiyon proseslerinin uygulanan potansiyele bağlı ve tersinir olduğu bulunmuştur.
- 15.** Aromatik organik asitlerin iyonik formları ile polarize edilmiş ACC arasındaki elektrostatik etkileşimler, aromatik organik asitlerin elektrosorpsiyon ve elektrodosorpsiyonundan sorumlu temel etkileşimlerdir.
- 16.** SAE prosesi ile 2,4-D pestisitinin elektrosorpsiyonunda uygulanan negatif potansiyelerde kapasite azalırken, pozitif potansiyelerde kapasite artarak  $729 \text{ mg.g}^{-1}$  değerine ulaşmıştır.
- 17.** SAE prosesinde çözelti akış hızı arttıkça 2,4-D için kapasite ve verimin azaldığı gözlenmiştir.
- 18.** Bazik boyalar, aromatik organik asitler ve 2,4-D pestisitinin sudaki çözeltilerinden elektrosorpsiyonla uzaklaştırılabilmesi için ACC'nin uygun elektrot malzemesi olduğu gösterilmiştir.

## 5. KAYNAKLAR

- AL-GHOUTI, M.A., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69: 229–238.
- ALKIRE, R. C., EISINGER, R. S. 1983. Separation by electrosorption of organic-compounds in a flow-through porous-electrode .1. mathematical-model for one-dimensional geometry. *Jornal of the Electrochemical Society*, 130: 85-93.
- ALVAREZ, S., BLANCO-LOPEZ, M.C., MIRANDA-ORDIERES, A.J., FUERTES, A.B., CENTENO, T.A. 2005. Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique. *Carbon*, 43: 855–894.
- ANIA, C.O., BEGUIN, F. 2007a. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Research*, 41: 3372 – 3380.
- ANIA, C.O., BEGUIN, F. 2007b. Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth. *Adsorption*,13: 579–586.
- ANIA, C.O., BEGUIN, F. 2008. Electrochemical regeneration of activated carbon cloth exhausted with bentazone. *Environmental Science and Technology*, 42: 4500–4506.
- ATKINS, P.W. 1982, Physical chemistry, Oxford University Press, Second Edition, pp. 1012-1013.
- AYRANCI, E., BAYRAM, E. 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials B*, 122: 147–153.
- AYRANCI, E., CONWAY, B.E. 1983. Size, shape and charge effects in the partial molal volume, compressibility and electrostriction behavior of sulphur and chlorine oxyanions in water. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*,79:1357-1372.
- AYRANCI, E., CONWAY, B.E. 2001a. Removal of phenyl, phenoxide and chlorophenols from waste waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513: 100-110.
- AYRANCI, E., CONWAY, B.E. 2001b. Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification : systems evaluation with

inorganic S-containing anions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 257-266.

AYRANCI, E., CONWAY, B.E. 2001c. Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high-area carbon-felt electrodes studied by *in-situ* UV spectroscopy: development of procedures for waste-water purification. *Analytical Chemistry*, 73: 1181-1189.

AYRANCI, E., DUMAN, O. 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *Journal of Hazardous Materials B*, 136: 542–552.

AYRANCI, E., HODA, N., BAYRAM, E. 2005. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284: 83–88.

BABIĆ, B.M., MILONJIĆ, S.K., POLOVINA, M.J., KALUDIEROVIĆ, B.V. 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37: 477-481.

BAN, A., SCHAFER, A., WENDT, H. 1998. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 227-236.

BARD, A.J., FAULKNER, L.R. 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, pp. 12-13.

BARTON, S.S., EVANS, M.J.B., HALLIOP, E., MACDONALD, J.A.F. 1997. Anodic oxidation of porous carbon, *Langmuir*, 13:1332–1336.

BAYRAM, E., HODA, N., AYRANCI, E. 2009. Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 168:1459–1466.

BAYRAM, E., AYRANCI, E. 2010. Investigation of changes in properties of activated carbon cloth upon polarization and of electrosorption of the dye basic blue-7. *Carbon*, 48: 1718-1730.

BERENQUER R., MARCO-LOZAR, J.P., QUIJADA, C., CAZORLA-AMOROS, D., MORALLON, E. 2009. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon*, 47:1018-1027.

BINGHAM, S. 2007. Pesticides in rivers and groundwater. Environment Agency, UK. Retrieved on [2007-10-12](#).

BLAIR, J.W., MURPHY, J.W. 1960. Demineralization of saline water by electrically induced adsorption on porous carbon electrodes. *Adv. Chem. Ser.* 27: 206.

- BOCKRIS, J.O'.M., DEVANTHAN, M.A.V., MULLER, K. 1963. *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 274: 55.
- BOEHM, H.P. 1966. In *Advances in Catalysis*, Academic press, New York, Vol. 16, pp. 179-274.
- BRETT, C.M.A., BRETT, A.M.O. 1994. *Electrochemistry: Principles, methods and applications*, Oxford University Press, New York, pp 39-52.
- BRETT, C.M.A., BRETT, A.M.O. 1994. *Electrochemistry: Principles, methods and applications*. Oxford University Press, New York, pp 326-352.
- CHANDRA, P., DWIVEDI, J.N., SAHU, C.R., MOHANTY, B., MOHAN, R.A.J., MEIKAP, B.C. 2008, Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 156: 596–603.
- CHENG, P.Z., TENG, H.S. 2003. Electrochemical responses from surface oxides present on HNO<sub>3</sub>-treated carbons. *Carbon*, 41: 2057–63.
- CHOY, K.K.H., PORTER, J.F., McKAY, G. 2004. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. *Chemical Engineering Journal*, 103: 133–145.
- CONWAY, B.E. 1981. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*. Elsevier: Amsterdam; 1981 pp.444-465.
- CONWAY, B.E. 1999. *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic/Plenium Publ., New York, pp. 188-189.
- CONWAY, B.E., AYRANCI, E., AL-MAZNAI, H. 2001. Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters. *Electrochimica Acta*, 47: 705-718.
- CONWAY, B.E., AYRANCI, G., AYRANCI, E. 2003. Molecular structure effects in the adsorption behavior of some aromatic heterocyclic compounds at high-area carbon-cloth in relation to waste-water purification. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 217:315-331.
- CRINI, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progres in Polymer Science*, 30: 38–70.
- DABROWSKI, A. 2001. Adsorption—from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135–224.



- DANESHVAR, N. SALARI, D., KHATAEE, A.R. 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 157: 111–116.
- DENG, S., MA, R., YU, Q., HUANG, J., YU, G. 2009. Enhanced removal of pentachlorophenol and 2,4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 165: 408–414.
- DONNET, J.B., BANSAL, R.C. 1984. Carbon Fibres, Dekker, New York.
- ERDİK, E. 2008. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. Gazi kitapevi, beşinci baskı, Ankara, ss 15-58.
- FARMER, J. C., FİX, D. V., MACK, G. V., PEKALA, R. W., POCO, J.F. 1996. Capacitive deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:159-169.
- FOO, K.Y., HAMEED, B.H. 2009. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Matterials*, 170: 552-559.
- GARTEN, G. W., WEISS, D. E. 1957. *Rev. Pure Appl. Chem.* 7: 69.
- GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *American Chemical Society*, 3973-3993.
- GOLUB, D., OREN, Y., SOFFER, A. 1987. Electroadsorption, electrical double-layer and their relation dimensional changes of carbon electrodes. *Carbon*, 25: 109-117.
- GOUY, G. 1910. *J. Phys. Radium*, 9: 457.
- GRAHAME, D.C. 1947. *Chemical Reviews*, 41:441.
- GUPTA, V.K., SUHAS, I.A., SAINI, V.K. 2006. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 556–563.
- HAMEED, B.H., SALMAN, J.M., AHMAD, A.L. 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 121–126.
- HAN, Y., QUAN, X., CHEN, S., WANG, S., ZHANG, Y. 2007. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations. *Electrochimica Acta*, 52:3075–3081.

HAN, Y., QUAN, X., CHEN, S., ZHAO, H., CUI, C., ZHAO, Y. 2006a. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*, 50: 365–372.

HAN, Y., QUAN, X., CHEN, S., ZHAO, H., CUI, C., ZHAO, Y. 2006b. Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 766–771.

HAN, Y., QUAN, X., RUAN, X., ZHANG, W. 2008. Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*, 59: 43–49.

HOU, C.H., LIANG, C., YIACOUMI, S., DAI, S., TSOURIS, C. 2006. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302: 54–61.

<http://ec.europa.eu>

HUANG, C-C., LIN, Y.C., LU, F.C. 1999. Dynamic adsorption of organic solvent vapors onto a packed bed of activated carbon cloth. *Separation Science and Technology*, 34: 555-570.

HUNTER, R.1992. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press: New York, 1992; Vol. I, Chapter 6.

JOHNSON, A.M., NEWMAN, J. 1971. Desalting by means of porous carbon electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 118: 510–517.

JOUYBAN, A., SOLTANI, S., ZEYNALI, K.A. 2007. Solubility prediction of drugs in supercritical carbon dioxide using artificial neural network. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 6: 243-250.

KHABALOV, V.V., PERSHKO, A.A., GORCHAKOVA, N.K., GLUSCHENKO, V.Y. 1984. Ser. Khim, 2: 263.

KIM, T.H., PARK, C., SHIN, E., KIM, S. 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination* 150: 165–175.

KINOSHITA, K. 1988. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, pp 293.

KITOUS, O., CHEIKH, A., LOUNICI, H., GRI, H., PAUSS, A., MAMERIB, N. 2009. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 1035–1039.

- KORESH, J., SOFFER, A. 1977. Double layer capacitance and charging rate of ultra microporous carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 124: 1379-1385.
- LAGERGREN, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24: 1-39.
- MARTEL, A.E., SMITH, R.M. 1989. *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York.
- McKAY, G., OTTERBURN, M.S., AGA, D.A. 1985. Fuller's earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs. Equilibrium and rate constants. *Water Air Soil Pollution*, 24: 307-322.
- MEHTA, M.P., FLORA, J.R.V. 1997. Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and the adsorptive capacity for phenol. *Water Research*, 31:2171-1276.
- MORENO-CASTILLA, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42: 83-94.
- NIU J., CONWAY, B.E. 2002a. Development of techniques for purification of waste waters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521: 16-28.
- NIU, J., CONWAY, B.E. 2002b. Molecular structure factors in adsorptive removal of pyridinium cations, 1,4-pyrazine and 1-quinoline at high-area C-cloth electrodes for waste-water remediation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 529: 84-96.
- NIU, J., CONWAY, B.E. 2002c. Adsorptive and electrosorptive removal of aniline and bipyridyls from waste-waters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 536: 83-92.
- NIU, J., CONWAY, B.E. 2003. Adsorption of organics onto an high-area C-cloth electrode from organic solvents and organic solvent/water mixtures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 546: 59-72.
- NIU, J., CONWAY, B.E. 2004. States of orientation of pyridine and 1,4-pyrazine as a function of electrode potential and surface charge at a high-area porous C electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564: 53-63.
- OREN Y., TOBIAS, H., SOFFER, A., 1983. Removal of bacteria from water by electroadsorption on porous carbon electrodes. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 11:347-351.

- PELL, W.G., CONWAY, B.E. 2001. Analysis of power limitaitons at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *Journal of Power Sources*, 96: 57-67.
- RADOVIC, L.R., MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J. 2001. Chemistry and physics of carbon. In: L.R. Radovic, Editor, *A Series of Advances* 27: pp. 227–405.
- RIANDE, E., CAMPA, J.G., SCHLERETH, D.D., ABAJO, J., GUZMLN, J. 1987. Conformational Characteristics of Phthalic Acid Based Polyesters. *Macromolecules*, 20: 1641-1645.
- ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247–255.
- SALITRA, G., SOFFER, A., ELIAD, L., COHEN, Y., AURBACH. D. 2000. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions. *Journal of Electrochemical Society*, 147: 2486-2493.
- SCHOUTEN, N., VAN DER HAM, L.G.J, EUVERINK, G.J.W., DE HAAN, A.B. 2009. Kinetic analysis of anionic surfactant adsorption from aqueous solution onto activated carbon and layered double hydroxide with the zero length column method. *Separation and Purification Technology*, 68: 199–207.
- SOFFER, A. 1972. Electrical double-layer of high surface porous carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 38: 25.
- TEKIN, N., CEBE, M., TARIMCI, Ç. 2004. Polarizabilities and dipole moments of benzaldehyde, benzoic acid and oxalic acid in polar and nonpolar solvents. *Chemical Physics* 300: 239–246.
- TOBIAS, H., SOFFER, A. 1983. The immersion potential of high surface electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 148: 221-232.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). National recommended water quality criteria-correction, Office of Water Report, No: 4304 EPA 822-Z-99-001 (Yayınlanmış), USA.
- VIX-GUTERL, C., FRACKOWIAK, E., JUREWICZ, K., FRIEBE, M., PARMENTIER, J., BÉGUIN, F. 2005. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon* 43: 1293–1302.
- WATTS, R.J. 1998. Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors. John Wiley and Sons, Newyork, 202 pp.
- WEBER, W.J., JR., SMITH, E. 1986. Removing dissolved organic contaminants from water. *Environmental Science and Technology*, 20: 970-.

- WOODARD, F.E., McMACKINS, D.E., JANSSON, R.E.W. 1986. Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 214: 303-330.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1996. Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva, Volume 2, pp.788-903.
- YANG, K.L., YING, T.Y., YIACOUMI, S., TSOURIS, C., VITTORATOS, S. 2001. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: An electrical double-layer model. *Langmuir*, 17: 1961-1969.
- YING, T.Y., YANG, K.L., YIACOUMI, S., TSOURIS, C. 2002. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250: 18–27.

## 6. EKLER

### 6.1. EK-1 Molar hacimlerinin belirlenmesinde kullanılan konsantrasyon ve yoğunluk verileri ile hesaplanan molar hacim değerleri.

#### BB-7 + Su, pH 6,3

25 °C'de çözücü için (saf su)  $d_0 = 0,997061 \text{ g.cm}^{-3}$

$c / (\text{mol.L}^{-1})$	$d / (\text{g.cm}^{-3})$	$V_\phi / (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$
0,001165	0,997116	467,46
0,000460	0,997076	480,76
0,000295	0,997067	491,88
0,000103	0,997061	502,98
0,002052	0,997175	459,47
0,001505	0,997142	461,01

#### BB-7 + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 6,3

25 °C'de çözücü için (0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  $d_0 = 0,997065 \text{ g.cm}^{-3}$

$c / (\text{mol.L}^{-1})$	$d / (\text{g.cm}^{-3})$	$V_\phi / (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$
0,002040	0,997265	417,36
0,001559	0,997195	432,06
0,001065	0,997116	467,66
0,000461	0,997067	511,31
0,000295	0,997057	542,86
0,000103	0,997061	564,51

**EK-1'in devamı****BB-7 + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3,5**25 °C'de çözücü için (0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) d<sub>0</sub> = 0,997975 g.cm<sup>-3</sup>

c / (mol.L <sup>-1</sup> )	d / (g.cm <sup>-3</sup> )	V <sub>φ</sub> / (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0,000097	0,997976	504,85
0,000279	0,997982	490,10
0,000609	0,997995	482,27
0,000778	0,998005	476,57
0,001047	0,998019	473,11
0,001486	0,998042	470,02

**BB-7 + 0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH, pH 6,4**25 °C'de çözücü için (0,01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/KOH) d<sub>0</sub> = 0,998161 g.cm<sup>-3</sup>

c / (mol.L <sup>-1</sup> )	d / (g.cm <sup>-3</sup> )	V <sub>φ</sub> / (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0,000090	0,998162	526,26
0,000309	0,998162	511,87
0,000599	0,998173	495,03
0,000818	0,998183	488,17
0,001307	0,998211	476,78
0,001556	0,998238	465,53

**6.2. EK-2 Bazik boyaların sudaki çözeltilerinden aktif karbon kumaş üzerine adsorpsiyonundan elde edilen izoterm verileri**

BB-7		BB-11		BB-3	
$c_e / (\text{mol.L}^{-1})$	$q_e / (\text{mol.g}^{-1})$	$c_e / (\text{mol.L}^{-1})$	$q_e / (\text{mol.g}^{-1})$	$c_e / (\text{mol.L}^{-1})$	$q_e / (\text{mol.g}^{-1})$
0,000094	0,000158	0,0000776	0,00028	0,0000588	0,000515
0,000087	0,000157	0,0000651	0,000291	0,0000422	0,000482
0,000082	0,000154	0,0000552	0,00028	0,0000268	0,000458
0,000076	0,00015	0,0000448	0,000276	0,0000184	0,000408
0,000072	0,00014	0,0000337	0,000276	0,0000129	0,000363
0,000068	0,000132	0,0000214	0,000281	0,0000088	0,000326
0,000064	0,000128	0,0000105	0,000280	0,0000064	0,000292
0,000061	0,000121	0,0000070	0,000258	0,0000054	0,000263
0,000058	0,000118	0,0000060	0,000235	0,0000039	0,000241
0,000055	0,000112	0,0000031	0,000221	0,0000030	0,000221
0,000053	0,000107	0,0000023	0,000203	0,0000031	0,000202
0,000050	0,000104	0,0000015	0,000189	0,0000030	0,000186
0,000047	0,000102	0,0000013	0,000176	0,0000029	0,000173
0,000044	0,000099	0,0000007	0,000166	0,0000031	0,000162
0,000042	0,000097	0,0000007	0,000155	0,0000026	0,000152



**6.3. EK-3 Aktif karbon kumaşının yüzey alanın gözenek boyutuna göre dağılımı verileri**

Gözenek genişliği /Å	Yüzey alan / m <sup>2</sup> .Å <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup>
3,99	-
4,17	92,47
4,36	114,76
4,56	142,19
4,78	179,84
4,99	207,38
5,23	227,72
5,47	236,96
5,72	230,51
5,98	219,41
6,26	191,01
6,55	154,68
6,85	116,76
7,17	92,81
7,50	86,99
7,84	95,55
8,20	123,75
8,58	177,63
8,98	237,09
9,39	253,22
9,82	206,60
10,28	125,46
10,75	60,15
11,25	96,10
11,76	138,14
12,31	113,47
12,87	67,93
13,47	48,59
14,09	48,44
14,73	64,23
15,41	51,24
16,12	30,14
16,87	19,97
17,64	20,12
18,46	20,03
19,31	11,39
20,19	5,88
21,13	3,65
22,10	3,77
23,12	1,86

**EK 3'ün devamı**

---

24,18	1,51
25,29	0,93
26,46	0,79
27,68	0,59
28,95	0,48
30,29	0,38
31,68	0,26
33,14	0,25
34,67	0,17
36,26	0,15
37,93	0,11
39,68	0,09
41,50	0,11
43,42	0,10
45,41	0,08
47,50	0,09
49,69	0,08
51,98	0,07
54,37	0,05

---

## ÖZGEÇMİŞ

Edip BAYRAM 1978 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da, Lisans öğrenimini 1997-2002 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde tamamladı. Eylül-2002 tarihinde başladığı yüksek lisans öğrenimini Prof. Dr. Erol AYRANCI danışmanlığında "Atık sularda kirletici olarak bulunabilen bazı ftalik asit esterlerinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının incelenmesi" konulu çalışmasıyla 2004 yılında tamamladı. Şubat-2005 tarihinde Prof.Dr. Erol AYRANCI danışmanlığında doktora öğrenimine başladı. Ekim-2006 tarihinde Akdeniz Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir. Edip BAYRAM'ın Şubat-2011 tarihine kadar SCI tarafından taranan, uluslararası hakemli degilerde yayınlanmış on adet makalesi bulunmaktadır.