

KİL-KARBON KOMPOZİTLERİN AZOT VE FENOL ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Fatma TÜMSEK^{1*}, Sercan DEMİR²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-2064-6215>

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-4937-7429>

DOI : <http://dx.doi.org/10.31796/ogummf.551702>

Anahtar Kelimeler	Öz
Kil-karbon kompozit Bentonit N ₂ adsorpsiyonu Fenol adsorpsiyonu	<i>Kil-karbon kompozitler, bentonit kili ve karbon kaynağı olarak şeker kullanılarak farklı ısı işlem sıcaklıklarında (600, 750, 900 °C) sentezlenmiştir. Elde edilen katıların N₂ gazı adsorpsiyonu ile spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri belirlenmiştir. Ayrıca bu katıların fenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Kil-karbon kompozitlerin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. 900°C ısı işlem sıcaklığında elde edilen kompozitin fenol adsorpsiyonunda daha etkin olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich denklemleri ile analiz edilmiştir.</i>

DETERMINATION OF NITROGEN AND PHENOL ADSORPTION CAPACITIES OF CLAY-CARBON COMPOSITES

Keywords	Abstract
Clay-carbon composite Bentonite N ₂ adsorption Phenol adsorption	<i>Clay-carbon composites were synthesized at different temperatures (600, 750, 900 °C) using bentonite clay and sugar as a carbon precursor. Specific surface areas and pore volumes of obtained samples were determined by N₂ adsorption. In addition, the use of these solids in the adsorption of phenol from aqueous solution was investigated. It was determined that the specific surface areas and pore volumes of clay-carbon composites decreased as the temperature increased depending on the thermal treatment temperature. It was observed that the composite obtained at 900 °C temperature was more effective in the adsorption of phenol. Adsorption data were analyzed by Langmuir and Freundlich equations.</i>

Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 10.04.2019	Submission Date : 10.04.2019
Kabul Tarihi : 12.07.2019	Accepted Date : 12.07.2019

1. Giriş

Fenol kömür rafinerileri, kağıt endüstrisi, plastik ve zirai endüstriler gibi çoğu kimyasal ve petrokimyasal endüstrideki temel kirleticilerden biridir. Toksikitesi insanlarda nörolojik ve nefrolojik hastalıkların görülmesine yol açar. Sudaki fenol varlığı ötrofikasyonla sonuçlanabilen biyolojik oksijen ihtiyacının artmasına neden olur. Ayrıca bitkilerde fotosentez de etkilenir (Shukla, Wang, Ang ve Tade, 2009).

Fenolik bileşikler içeren atıksular zayıf biyobozunurlukları, yüksek toksisiteleri ve ekolojik açılardan ciddi bir deşarj problemi sunarlar. Fenolik bileşikler endüstriyel sektörlerdeki yaygın kullanımları nedeniyle yeryüzü sularındaki en sık karşılaşılan

kirleticilerdendir. Sonuç olarak fenol ve türevlerinin zararlı etkilerinden dolayı sucul ortamlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları önem arz etmektedir. Son yıllarda katalitik oksidasyon, membran ayırma ve adsorpsiyon gibi teknikler fenol içeren atıksuların arıtımı için ilgi çekmektedir. (Anbia ve Ghaffari, 2009).

Adsorpsiyon teknolojisi son birkaç on yıldır artan çevresel problemlerin üstesinden gelmek için başarılı bir teknik olarak kullanılmaktadır. Kirleticilerin seçimli uzaklaştırılması, adsorbanların yeniden kullanılabilmesi ve uygulama kolaylığı bu tekniği diğer atıksu arıtım metodlarına göre daha popüler yapmaktadır (Shukla ve diğ., 2009).

* Sorumlu yazar; e-posta : ftumsek@ogu.edu.tr

Son yıllarda artan çevre, sağlık ve güvenlik sorunları, yeni teknolojilerin gelişmesi ve enerji fiyatlarının artması gibi nedenlerle bu alanlarda kullanılacak yeni malzemelerin geliştirilmesine yönelik ihtiyaç artmaktadır. Yeni adsorban malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacı adsorpsiyon çalışmalarında da ön plandadır. Pratik uygulamalar için adsorbanın birim hacmi ve ağırlığı başına yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunan materyaller hazırlanmak istenmektedir (Putyera, Bandosz, Jagiello ve Schwarz, 1994).

Aktif karbonlardan zirai atıklara, endüstriyel yan ürünlerden biosorbent ve killere kadar pek çok adsorban adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Aktif karbonlar büyük yüzey alanları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır fakat üretim maliyetleri yüksektir. Killer gibi tabakalı yapıdaki maddeler doğal olarak bulunmaları ve iyon değişim özellikleri nedeniyle alternatif ekonomik adsorbanlar olarak kullanılmaktadırlar (Qiao, Hu, Haghseresht, Hu ve Lu, 2009).

Adsorbanların sorpsiyon özelliklerini kontrol eden temel faktör, adsorban hacmi boyunca moleküllerin difüzyonunu tanımlayan kinetik parametreler nedeniyle moleküllerin seçimli boyut ayrılmasıdır. Adsorban yüzeyindeki mevcut kimyasal gruplar da kinetik parametrelerle eşit önemdedir. Çünkü bu kimyasal gruplar van der Waals bağları, hidrojen bağları ve diğer polar etkileşimler nedeniyle difüzyon ve sorpsiyonu etkileyebilir. Bu nedenlerden dolayı istenen gözenek boyutuna ve yüzey kimyasına sahip yeni adsorbanların sentezi ve var olanların geliştirilmesi büyük bir öneme sahiptir. Mezogözenekli kristalli materyaller ve zeolitler gibi rijit ve üç boyutlu gözenek yapılı doğal ya da sentetik inorganik katılar bu yöndeki uygun adaylardır. Şablon tekniğiyle yeni adsorbanların sentezi alanında, inorganik materyal ile karbonlu hammaddenin birleştirilmesi ve piroliz sonrası gözenekli inorganik-karbon kompozitin üretilmesi özellikle yararlı bir yoldur (Bakandritsos, Kouvelos, Steriotis ve Petridis, 2005).

Şablon olarak kullanılan maddeye bağlı olarak farklı yapılı ve gözenek boyut dağılımlı karbonlar hazırlanabilir. Silikalar, zeolitler, killer ve sütunlu killer şablon olarak kullanılabilen inorganik materyallerdir (Santos ve diğ., 2010). Karbon kaynağı olarak ise genellikle polimerler, şeker, fenolik reçine ya da furfural alkol kullanılmaktadır (Böhme, Einicke ve Klepel, 2005). Bu tür şablonlu karbonların üretiminde organik karbon kaynağı inorganik şablona emdirilerek karbonizasyona tabi tutulur. Hem inorganik matris hem de organik hammaddenin özellikleri sonuçta oluşan karbon-mineral materyalin gözenek özelliklerini etkileyebilir. İnorganik matris yapısı içindeki su nedeniyle karbonizasyon boyunca gözenek oluşumuna yol açar.

Ayrıca, organik hammaddenin tipi ve içeriğine bağlı olarak ya karbon ile tamamen kaplanmış bir materyal ya da mozaik benzeri bir matris yapı elde edilebilir. Karbon-mineral materyallerin temel karakteristiği hem hidrofilik (mineral) hem de hidrofobik (karbon) fazları içeren mozaik yapılı yüzeyleridir. Bu yapı hem polar hem de apolar maddelerin, ayrıca proteinler gibi polar ve apolar bölgeler içeren maddelerin adsorpsiyonuna izin verir. (Anadao ve diğ., 2011). Bu hibrid yapılar katalizör ve katalizör desteği olarak, gaz ayırma işlemlerinde, atıklar için adsorban olarak ve lityum pillerinde anot materyali olarak önemli uygulama alanlarına sahiptirler (Bakandritsos, Steriotis ve Petridis, 2004)

Kil-karbon kompozitlerin adsorpsiyonda kullanımına ait çalışmalar son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bir çalışmada atık ağartma toprağının pirolizi yoluyla üretilen kil-karbon kompozitler anbitiyotik adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır (Wan ve diğ., 2019). Bir başka çalışmada ağır metallerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için bentonit/karbon nanotüp kompozitler geliştirilmiştir (Kurnosov, Burakov ve Burakova, 2019). Manyetik olarak fonksiyonelleştirilmiş attapulgit/karbon nanokompozitlerin hazırlandığı bir çalışmada ise bu malzemelerin boyalar ve ağır metaller için adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir (Tang, Mu, Zong, Zheng ve Wang, 2017). Paligorskit kili ile üretilen kil-karbon kompozitlerin çalışmalarında karbon kaynağı olarak nişasta (Sarkar ve diğ., 2015) ve selülüz (Zhang, Cheng, Wu, Tang ve Wu, 2015) kullanılmış ve bu kompozitler katyonik ve anyonik boyaların adsorpsiyonu için değerlendirilmiştir. Killerin fenol adsorpsiyon kapasitelerini geliştirmek için karbon kaplı sepiyolit (Wu, Zhang, Liu, Zhang ve Chung, 2017), karbon kaplı paligorskit (Wu ve diğ., 2014; Wu, Zhu, Zhang, Chen ve Frost, 2011) ve karbon kaplı halloysit (Wu, Liu, Zhang, Dai ve Zhang, 2016) hidrotermal karbonizasyon metoduyla hazırlanmış ve fenol adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Bentonit, başlıca montmorillonit minerali içeren, tabakalı kil minerallerinden smektit grubundaki en yaygın kil mineralidir. Tabakalı yapıdaki smektit killer şişme, iyon değişimi ve tabakaları arasına maddelerin eklenebilmesi gibi özelliklere sahiptirler ve bu özellikleri onlardan organokiller, sütunlu killer, nanokristalli kil nanokompozitler ve kil-polimer kompozitler gibi değerli türevlerinin üretilmesini mümkün kılar. Kil türevlerinin diğer bir sınıfı kil-fullerenler, kil-karbon nanotüpler ve kil-aktif karbon kompozitler gibi killerin karbon tabanlı materyallerle kombinasyonundan oluşur (Bakandritsos ve diğ., 2004).

Kil-karbon kompozitlerin hazırlanması sırasında organik karbonlu materyal inorganik kil matrisinin tabakalar arası boşluklarında ince bir film oluşturur, böylece oluşan katının gözenek boyutu inorganik

mineralin tabakalar arası uzaklığı ile sınırlandırılmış olur. İnorganik matris ve karbonlaşmış polimer tabanlı mikrogözenekli materyaller üzerine yapılan çalışmalarda montmorillonit türü killerin karbonlar için moleküler matris olarak faydalı bir aday olabilecekleri bulunmuştur (Bandosz, Putyera, Jagiello ve Schwarz, 1993). Bu killerin tabakalı yapıları ve küçük tabakalar arası boşlukları (yaklaşık 1 nm), iyon değişim özellikleri ve değişen yapısal gözeneklilikleri kompozit yapıların sentezini ve son özelliklerini kontrol etmeyi mümkün kılar (Putyera ve diğ., 1994).

Karbon hammaddesi olarak kullanılan şeker kil minerallerinin tabakaları arasında adsorplanabilir ve kil ile kompleks hale geldiğinde suyun uzaklaşması ile bir kimyasal yapı oluşturur. Dahası şeker yaygın olarak kullanılan bir tüketim maddesidir. Doğadaki mevcudiyeti ve polimerik materyallerle kıyaslandığındaki fiyat etkinliği özellikle nanogözenekli karbon üretimi için şekeri öne geçirir (Anadao ve diğ., 2011). Bu nedenle şeker kompozit materyal içindeki karbon öncüsü olarak kullanılmak üzere seçilmiştir.

Bu çalışma, doğal bentonit örneğinin bir karbon hammaddesi olan şeker ile doyurulup ardından oksijensiz ortamda karbonizasyonu yoluyla bentonit-karbon kompozitlerin sentezlenmesine odaklanmıştır. Sentezlenen kompozitlerin adsorpsiyon özellikleri üzerine karbonizasyon sıcaklığının etkisini gözlemek için işlem üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitlerin azot adsorpsiyonu ile yüzey özellikleri belirlenmiş, ayrıca organik bileşikler adsorpsiyon kapasiteleri fenol çözeltileri kullanılarak test edilmiştir. Böylelikle ülkemizde bol ve ekonomik olarak bulunan bentonit ile şekerin birlikte kullanılmasıyla adsorpsiyon için ucuz bir şekilde etkin bir adsorban elde edilmeye çalışılmıştır.

2. Deneysel Yöntem

2.1. Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada kil-karbon kompozitlerin hazırlanması sırasında kil olarak bentonit, karbon kaynağı olarak şeker kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bentonit Minersan Maden İşletme ve Dolgu Mad. San. Tic. Ltd. Şti.'den tedarik edilmiştir. Şeker ise saf kristal toz şekerdir. Bentonit kullanılmadan önce 200 mesh elekten elenmiş ve 100°C'de kurutulmuştur. Ayrıca derişik H₂SO₄ (Merck) katalizör olarak kullanılmıştır.

Kompozitlerin sentezi sırasında literatürden belirlenen yöntem uygulanmıştır (Bakandritsos ve diğ., 2004). Kompozitlerin sentezi için küttelece % 5'lik 100 g bentonit süspansiyonuna küttelece % 10'luk 50 g şeker çözeltisi ve katalizör olarak 1 mL H₂SO₄ ilave edilmiş karışım yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra etüvde iki gün boyunca 60 °C'de kurutulan

örnekler öğütülüp 20 °C/dk ısıtma hızı ve 50 mL/dk N₂ akışı altında belirlenen sıcaklıkta 1 saat ısıtma tabii tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklıkları 600, 750 ve 900 °C olarak uygulanmıştır. Elde edilen kompozit örnekleri sıcaklık esas alınarak isimlendirilmiştir (K-600, K-750 ve K-900).

Kompozit sentezi sırasında kullanılan şeker ve asidin bentonit üzerindeki etkilerini gözleyebilmek için yukarıda anlatılan yöntem asit ilave edilmeden bentonit-şeker karışımı (BŞ örnekleri), şeker ilave edilmeden bentonit-asit karışımı (BA örnekleri) ve sadece bentonit içeren (B örnekleri) karışımlar üzerinde aynı şartlarda ısıtma işlemi uygulanarak da gerçekleştirilmiştir.

2.2. Azot Adsorpsiyonu

Azot adsorpsiyonundan önce hazırlanan kompozitler ve diğer örnekler vakumda 300 °C'de 6 saat, bentonit örneği ise 90 °C'de 6 saat bekletilerek hazırlanmıştır. Örneklerin 77 K'de azot gazı adsorpsiyonu ölçümleri Quantachrome Autosorb 1-C cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan BET yöntemine göre örneklerin yüzey alanları hesaplanmış, gözenek boyut dağılımları, adsorpsiyon izoterminden yararlanılarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_i) P/P₀=0,99 değerinde hesaplanmıştır. Mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve mikrogözenek yüzey alanları (S_{mikro}) ise DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemiyle belirlenmiştir.

2.3. Fenol Adsorpsiyonu

Elde edilen kompozitler ve diğer örnekler ile saf bentonit adsorban olarak kullanılarak fenolün çözülden adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. 20 ve 50 mg/L derişime sahip 25 mL hacimli fenol çözeltilerinin içine 0,1 g adsorban ilave edilerek 25 °C'de çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltilerin derişimi UV spektrofotometrede 270 nm dalga boyunda ölçülerek belirlenmiştir.

Adsorpsiyon üzerine çözelti derişiminin etkisinin incelenmesi için 10-50 mg/L derişimde hazırlanan 25 mL fenol çözeltilerine 0,1'er g adsorban konulmuş ve 25 °C'de çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir ve çözeltilerin derişimleri belirlenmiştir.

Fenolün giderim yüzdesi ve adsorplanan madde miktarı sırasıyla Eşitlik 1 ve 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_d)V}{m} \quad (1)$$

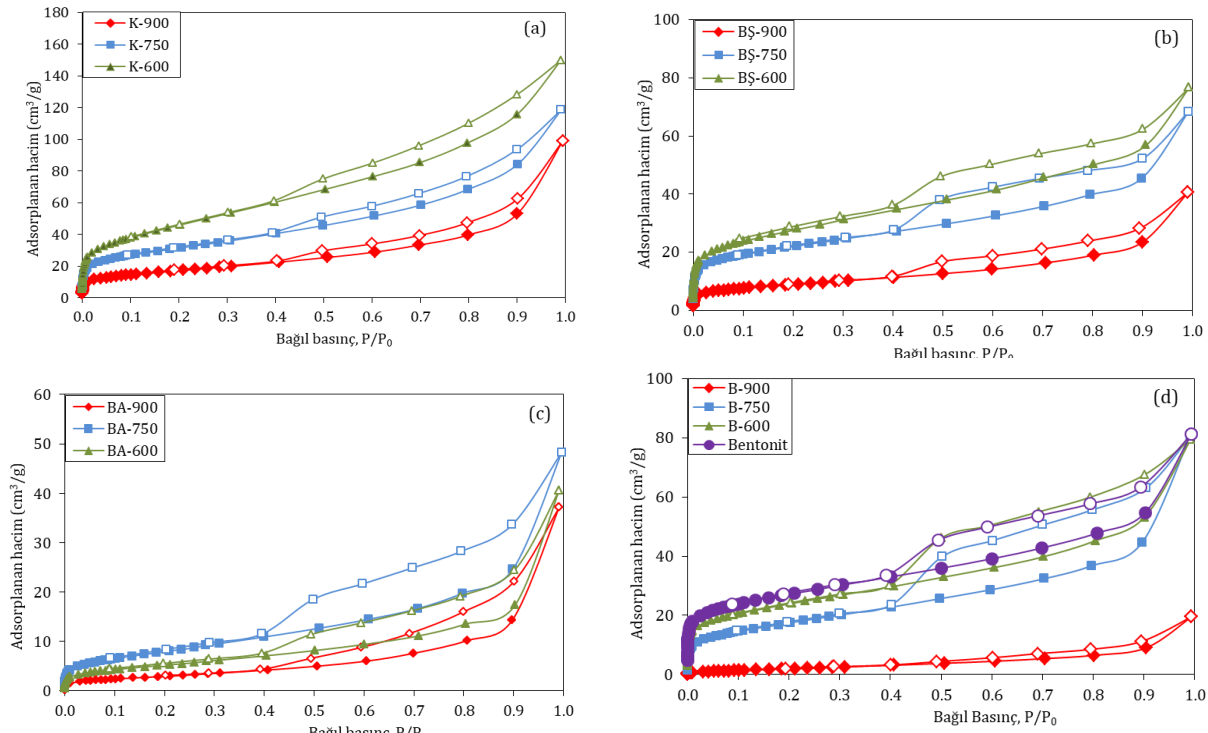
$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} 100 \quad (2)$$

Burada C_0 , çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L); C_d , adsorpsiyon sonrası çözeltinin derişimi (mg/L); q , adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g); V , çözelti hacmi (L) ve m , adsorban kütlesidir (g).

3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Bentonit-karbon kompozitler ve diğer örnekler için azot adsorpsiyonu ile elde edilen izotermeler Şekil 1'de ve gözenek boyut dağılımları Şekil 2'de verilmiştir

Şekil 1.a'da kompozitler için elde edilen azot adsorpsiyon izotermeleri görülmektedir. İzotermeler incelendiğinde, bağıl basıncın 0'a yakın olduğu durumda adsorplanan miktarda dikey bir artış görülmektedir. Bağıl basınç arttıkça izoterm eğrileri platoya ulaşmaksızın artmaktadır. Ayrıca histeresis halkaları oluşmaktadır. Bu tip izotermeler mikrogözenekler yanında mezo gözenekler de içeren katılar için elde edilmektedir. Literatürde benzer çalışmalarda aynı tip izotermeler ve histeresis halkaları görülmüştür (Bakandritsos ve diğ., 2004, Böhme ve diğ., 2005; Chen, Liang, Lu, Cui ve Yu, 2011). Diğer örnekler için olan izotermeler (Şekil 1.b, c ve d) incelendiğinde izoterm tipinin yine kompozitlerinkine benzer olduğu fakat izoterm üzerindeki histeresis halkasının biraz daha geniş ve desorpsiyon kolunun daha basamaklı olduğu görülmektedir. Bu tip histeresis halkaları içten bağlı mezogözenekler (2-50 nm) içeren katılarda elde edilir.



Şekil 1. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen (a) Kompozitlerin, (b) BŞ Örneklerinin (c) BA Örneklerinin ve (d) B Örneklerinin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri

Azot adsorpsiyon kapasitesi için değerler ($P/P_0=1$ için elde edilen adsorplanan azot hacmi, V_{N_2}) Tablo 1'de verilmiştir. Tüm örnekler kendi içlerinde kıyaslandığında ısı işlem sıcaklığının artışı ile azot adsorpsiyon kapasiteleri genellikle azalmıştır. Buradan hem mikrogözenek hem de mezogözenek yapısında sıcaklığa bağlı bozulmaların olduğu sonucunu çıkarılabilir.

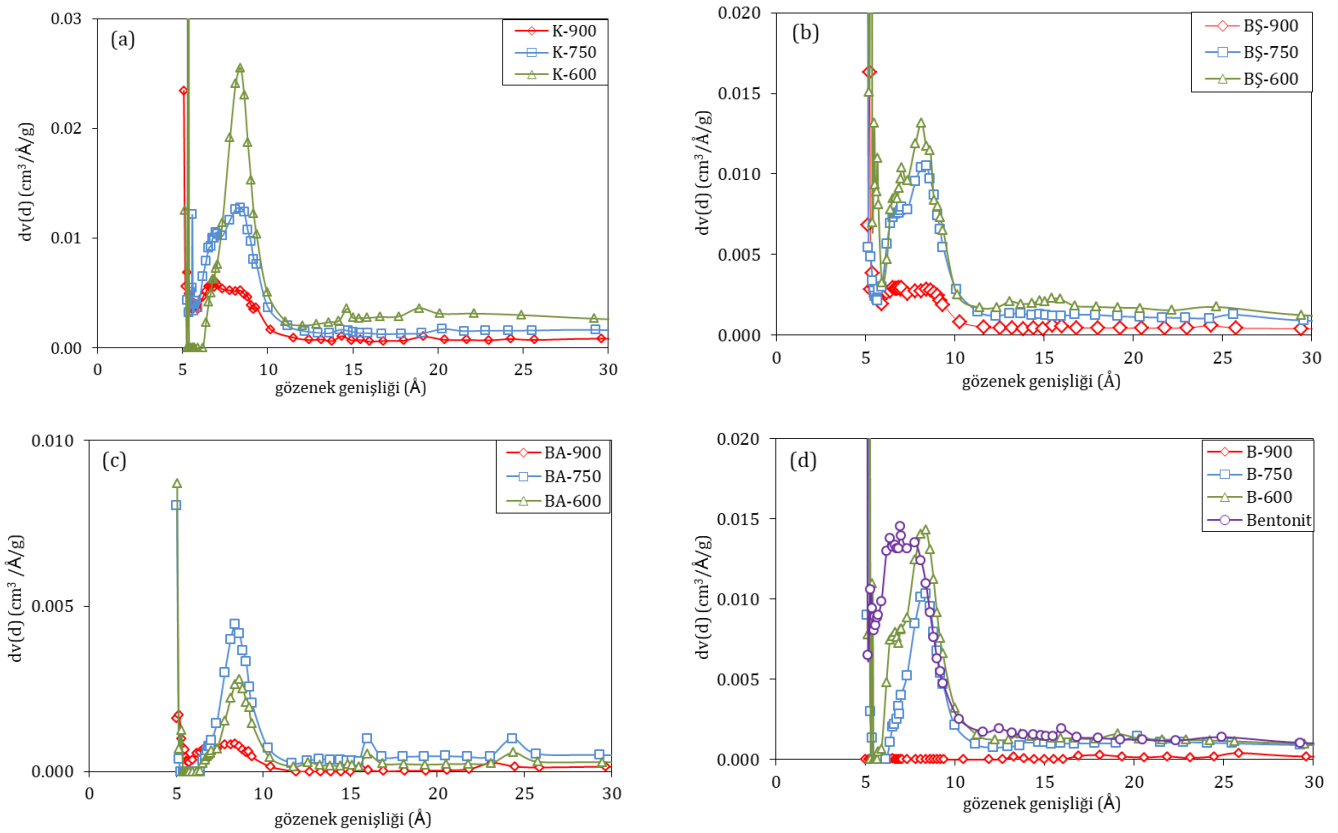
Azot adsorpsiyon kapasiteleri tüm örnekler için kıyaslandığında saf bentonitinkine kıyasla en belirgin azalma asitle muamele edilmiş bentonitin ısı işlemiyle elde edilen örneklerde (Şekil 1.c) görülmektedir. Şekerin yapıdaki etkisini görmek için BŞ örnekleri B örnekleri ile kıyaslandığında, şekerin adsorpsiyon kapasitesini artıracak şekilde etki ettiği görülmektedir. Şeker ve asidin birlikte kullanılmasıyla elde edilen kompozitlerde ise bu artış çok belirgindir. Şekerin

bulunmadığı ortamda asit gözenekli yapıyı bozacak şekilde etkinken, şeker ile birlikte kullanıldığında kompozit yapıyı daha gözenekli hale getirecek bir sinerjik etki ortaya çıkarmaktadır. Bu durum Şekil 2’de verilen gözenek boyut dağılımlarından da görülmektedir. 900°C ’de elde edilen örnekler incelendiğinde, B-900 için (Şekil 2.d) gözeneklilik çok azalmışken K-900 için (Şekil 2.a) oldukça artmıştır.

Elde edilen izotermlerden BET yöntemine göre örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi (V_t) $P/P_0=0,99$ değerinde hesaplanmış,

mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve mikrogözenek yüzey alanı (S_{mikro}) ise DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemiyle belirlenmiştir. Mezogözenek hacmi (V_{mezo}) ise toplam gözenek hacmi ile mikrogözenek hacmi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 1’ de verilmiştir.

Tablo 1’deki sonuçlar kullanılarak örneklerin yüzey alanlarının ısı işlem sıcaklığı ile değişimi Şekil 3’de ve örneklerin mikro ve mezogözenek hacimlerinin karşılaştırılması Şekil 4’de verilmiştir.

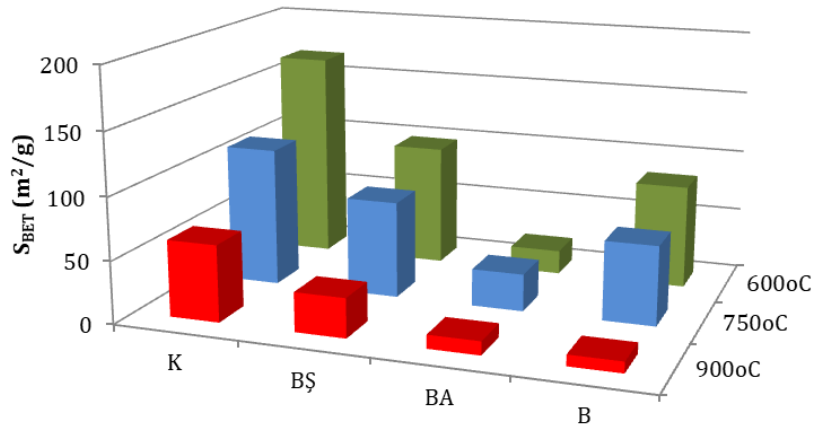


Şekil 2. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen (a) Kompozitlerin, (b) BŞ Örneklerinin (c) BA Örneklerinin ve (d) B Örneklerinin Gözenek Boyut Dağılımları

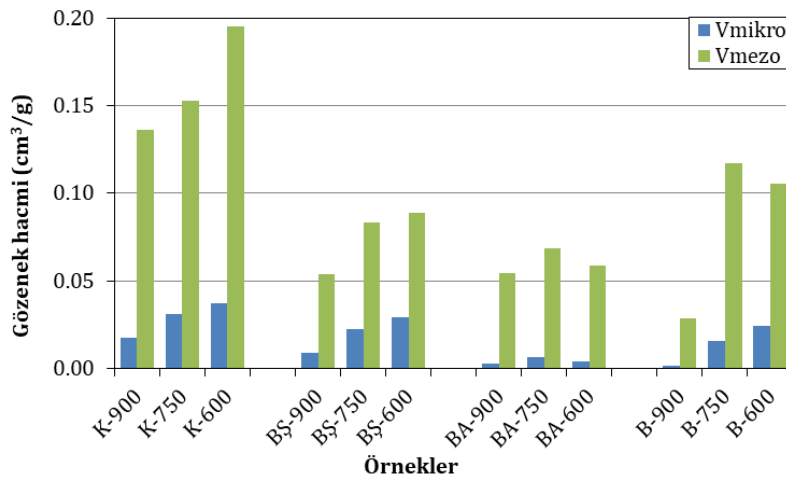
Tablo 1

Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Örneklerin Azot Adsorpsiyon Kapasiteleri, Yüzey Alanları ve Gözenek Özellikleri

Örnek	V_{N_2} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{mezo} (cm ³ /g)	V_t (cm ³ /g)	Ort. gözenek genişliği (nm)
K-900	99.2	61,60	50,09	0,0179	0,1359	0,1538	10,00
K-750	118.6	111,60	86,64	0,0309	0,1530	0,1839	6,59
K-600	150.0	168,07	105,10	0,0374	0,1952	0,2326	5,54
BŞ-900	40.5	31,62	26,24	0,0093	0,0536	0,0629	7,95
BŞ-750	68.4	77,63	63,77	0,0227	0,0833	0,1060	5,46
BŞ-600	76.3	98,00	82,29	0,0293	0,0891	0,1184	4,83
BA-900	37.1	10,90	8,35	0,0030	0,0546	0,0576	21,13
BA-750	48.3	29,89	18,20	0,0065	0,0684	0,0749	10,02
BA-600	40.6	19,24	11,96	0,0043	0,0586	0,0629	13,07
B-900	19.5	8,92	4,45	0,0016	0,0287	0,0303	13,59
B-750	79.7	63,59	43,77	0,0156	0,1173	0,1329	8,36
B-600	80.5	83,31	67,93	0,0242	0,1053	0,1295	6,22
Bentonit	81.1	93,98	90,40	0,0322	0,0936	0,1258	5,33



Şekil 3. Örneklerin Yüzey Alanlarının Isıl İşlem Sıcaklığı İle Değişimi



Şekil 4. Örneklerin Mikro ve Mezogözenek Hacimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 3'e göre ısı işlem sıcaklığı arttıkça genel olarak tüm örneklerin yüzey alanı azalmaktadır. En küçük yüzey alanına sahip örnekler bentonitin asit ile karıştırılıp ısı işleme tabi tutulduğu durumda elde edilen örneklerdir. Şekerin kullanılması yüzey alanına olumlu katkı yapmıştır. Şeker ve asidin birlikte kullanılmasıyla hazırlanan kil-karbon kompozitlerde ise yüzey alanı değerleri aynı sıcaklık için diğer örneklerle göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır. En yüksek yüzey alanı değeri 600°C'de elde edilen kil-karbon kompozit için 168,07 m²/g olarak bulunmuştur. Gözenekli katılar için yüzey alanı, gözenek duvarlarından oluşan iç yüzey alanı olduğundan bu değer büyüklüğü katının gözenekliliği ile ilişkilendirilir.

Şekil 4'den kil-karbon kompozitlerin gözenek hacimlerinin diğer örneklerle göre belirgin derecede fazla olduğu görülebilir. Burada asit, karbonizasyon sırasında uzaklaşan kükürt oksitlerin, oluşan karbon tabakaları ve mineral dokusu üzerindeki etkisinin bir sonucu olarak yüksek gözenekli kompozit malzemelerin sentezlenmesine olanak sağlamıştır. Bu etkinin yanı sıra

asit, polimerizasyon sırasında yapıda çapraz bağlar oluşturarak şekeri sert bir karbon öncüsüne dönüştürmüş ve böylelikle oluşan karbon tabakaların üst üste istiflenerek serbest hacmi kapatmasına engel olmuştur (Bakandritsos ve diğ., 2004). Isıl işlem sıcaklığının artışı ile gözenek hacimleri azalmaktadır. Sıcaklığının artışı, mikrogözenek hacmini mezogözenek hacmine göre daha fazla etkilemiştir. 900°C'deki kompozitin mikrogözenek hacmi 600°C'dekine göre %52 azalırken, mezogözenek hacminde ise 600°C'dekine göre %30 azalma görülmüştür. Ayrıca sıcaklıktaki artışla ortalama gözenek genişliği 5,54 nm'den 10 nm'ye artmaktadır. Buna göre ısı işlem sıcaklığının artmasıyla kil-karbon kompozitlerin yapısındaki mikrogözeneklerin yıkılarak bozulup daha büyük gözenekli bir yapı sergilediği sonucuna varılabilir.

Elde edilen örnekler üzerinde fenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonu iki farklı çözelti derişimi için incelenmiş ve her bir örnek için adsorplanan fenol miktarı ve fenol giderim yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2

Adsorplanan Fenol Miktarı ve Fenol Giderim Yüzdeleri

Örnek	20 mg/L fenol çözeltisi için		100 mg/L fenol çözeltisi için	
	q (mg/g)	Giderim yüzdesi (%)	q (mg/g)	Giderim yüzdesi (%)
K-900	3.00	60	4.5	18
K-750	2.75	55	3.5	14
K-600	2.50	50	3.5	14
BŞ-900	2.00	40	0.75	3
BŞ-750	1.25	25	2.00	8
BŞ-600	1.00	20	2.25	9
BA-900	1.25	25	1.00	4
BA-750	0.50	10	0.50	2
BA-600	0.25	5	-	0
B-900	-	0	-	0
B-750	-	0	-	0
B-600	-	0	-	0
Bentonit	-	0	-	0

Tablo 2'den görüldüğü gibi, düşük derişimli fenol çözeltisi kullanıldığında bile saf bentonit ve bentonitin ısı işlemiyle elde edilen örnekler herhangi bir adsorpsiyon özelliği göstermemiştir. Bu sonuç, örneklerin yüzeyinin hidrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Çözeltiden adsorpsiyonda adsorbanın yüzey özelliğine bağlı olarak çözücü ve çözünen bir yarışma halindedir. Organiklerin sulu çözeltiden adsorpsiyonunda bentonitin hidrofilik özelliğinden dolayı organik maddeyi adsorplamayacağı açıktır. Bentonitin ısı işlemle yüzeyinin bu özelliği değişmemiştir. BA örnekleri az da olsa adsorpsiyon

özelliği göstermektedir. Bu, asit etkisiyle bentonit yüzeyinin hidrofilik özelliğinin değişmesi nedeniyle olabilir. BŞ örnekleri ve kil-karbon kompozitler ise yapılarında oluşan karbon nedeniyle fenol gideriminde etkili olmuştur. Oluşan karbon yapı hidrofobik özelliği artırarak fenole karşı daha çekici bir yüzey sağlamıştır.

Kil-karbon kompozitlerde ısı işlem sıcaklığının artışı ile yüzey alanı ve gözenek hacimleri azalmasına rağmen fenol giderim yüzdesi artmaktadır. Burada sıcaklıkla birlikte kompozitlerin gözenek genişliğinin artmasının etkisi olduğu düşünülmektedir.

Adsorpsiyon dengesinin incelenmesi için çeşitli fenol derişimlerinde (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) hazırlanan çözeltiler kullanılmış ve deneysel adsorpsiyon izotermelerinin (Şekil 5) Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumu araştırılmıştır.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyi üzerindeki bütün adsorpsiyon merkezlerinin homojen olduğunu, adsorpsiyonun tek tabakalı oluştuğunu ve adsorplanan moleküller arasında bir etkileşimin olmadığını varsayan en yaygın kullanılan izoterm modelidir (Qiao ve diğ., 2009). Langmuir izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibidir:

$$\frac{C_d}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_d}{q_m} \quad (3)$$

Burada q, dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan fenol miktarı (mg/g), C_d çözeltinin denge derişimidir (mg/L). q_m yüzeyde tek tabaka oluşturmak

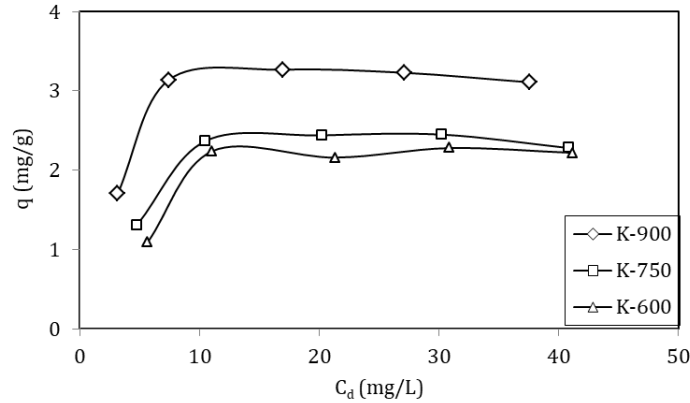
için gerekli maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b ise adsorpsiyon enerjisiyle ilişkili Langmuir sabitidir.

Freundlich izotermi ise heterojen yüzeylerdeki denge için tanımlanmış bir modeldir (Anbia ve Ghaffari, 2009). Eşitliğin doğrusal formu aşağıda gösterilmiştir:

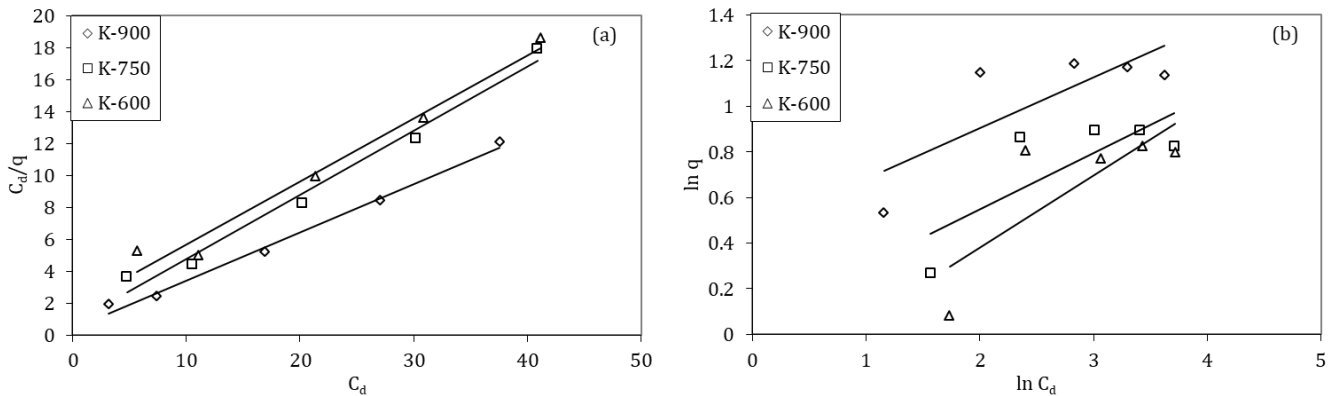
$$\ln q = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4)$$

Burada k_F Freundlich adsorpsiyon kapasitesi, n ise adsorbanın adsorpsiyon şiddetini gösterir.

Bu modellere göre C_d değerlerine karşı C_d/q değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğruları (Şekil 6.a) ve ln C_d değerlerine karşı ln q değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich doğruları (Şekil 6.b) çizilmiş ve elde edilen doğruların eğim ve kesim noktası değerlerinden yararlanarak izotermelerin sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 3).



Şekil 5. Kompozitler Üzerine Fenol Adsorpsiyonu İçin Deneysel Adsorpsiyon İzotermeleri



Şekil 6. Kompozitler Üzerine Fenol Adsorpsiyonu İçin (a) Langmuir (b) Freundlich Doğruları

Tablo 3.

Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Sabitleri

Örnek	Langmuir			Freundlich		
	q_m	b	R^2	k_F	n	R^2
K-900	3,30	0,77	0,9920	1,59	4,53	0,6256
K-750	2,49	0,53	0,9822	1,06	4,05	0,6142
K-600	2,53	0,23	0,9739	0,78	3,15	0,6274

Tablo 3’de verilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında kil-karbon kompozitler üzerine fenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Bu durum kil-karbon kompozit yüzeyinin adsorpsiyon için homojen doğasına işaret eder. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi K-900 kompoziti için 3,30 mg/g olarak bulunmuştur. Freundlich izoterm modelinin deneysel verilerle pek uyumlu olmadığı görülmektedir.

Wu ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada sepiyolit ve selüloz kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle üretilen karbon kaplı sepiyolit kompozitler için Langmuir modelinden hesaplanan fenol adsorpsiyon kapasitesi önceden HCl ile aktive edilmiş sepiyolit ile hazırlanan kompozit için 5.26 mg/g, asitle aktive edilmeden kullanılan sepiyolit ile hazırlanan kompozit için ise 4.10 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada, sepiyolit ve asit ile aktive edilmiş sepiyolit aynı yöntemle ısıtılma tabi tutularak elde edilen örneklerin ise fenol adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.37 ve 0.43 mg/g olarak oldukça düşük değerlerde elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada halloysit ve selülozdan hazırlanan karbon kompozitler için fenol adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modelinden 5.23 mg/g olarak bulunmuştur (Wu ve diğ., 2016). Bahsedilen çalışmalarda kullanılan kil yapıları ve karbon kaynakları bu çalışmada kullanılanlardan farklıdır. Bu nedenle oluşan kompozit yapılar da farklılık gösterecektir. Buna rağmen fenol adsorpsiyon kapasiteleri yine de literatürdeki çalışmalarda belirlenen aralık içinde yer almaktadır.

4. Sonuç

Bu çalışmada bentonit kili, şeker ve H_2SO_4 kullanılarak kil-karbon kompozitler sentezlenmiştir. Sentezlenen örneklerin azot adsorpsiyonuyla yüzey özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar karbonizasyon sırasındaki H_2SO_4 aktivasyonunun, kilin şablon etkisi ile birlikte ürünlerin azot adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için gerekli olduğunu göstermektedir. Killerin asit ile birlikte kullanılması, katı granüllerin çekirdeğini etkilemeden bırakan buhar ya da diğer gazlarla aktivasyon işleminin tersine, yığın olarak

aktifleştirilmiş kil-karbon kompozitlerin üretilmesi avantajını sunar. Elde edilen kompozit materyaller genel olarak mezogözenekli bir yapı göstermektedir ki bu katalitik ve çevresel uygulamalarda kullanılan katılar için istenen bir özelliktir. Karbonun varlığı, organik moleküllerle karbon matrisinin etkileşimi nedeniyle sudan organik moleküllerin adsorpsiyonunun artmasını sağlar. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar en iyi fenol adsorpsiyon kapasitesinin $900^\circ C$ ısıtılma sıcaklığında üretilen kil-karbon kompozit için olduğunu göstermektedir. Bu çalışmayla çevreyle dost iki materyal olan bentonit ve şeker kullanılarak kompozit maddeler üretilebileceği ve bu katıların çevresel kirlilik yaratan organik maddelerin gideriminde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Anadao, P., Hildebrando, E.A., Pajolli, I.L.R., Pereira, K.R.O., Wiebeck, H., & Diaz, F.R.V. (2011). Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications. *Applied Clay Science*, 53, 288-296. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.022>
- Anbia, M., Ghaffari, A. (2009). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer. *Applied Surface Science*, 255, 9487-9492. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.070>
- Bakandritsos, A., Kouvelos, E., Steriotis, Th., & Petridis, D. (2005). Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons. *Langmuir*, 21, 2349-2355. doi: <http://doi.org/10.1021/la047495g>
- Bakandritsos, A., Steriotis, Th., & Petridis, D. (2004). High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons. *Chemistry of*

- Materials*, 16, 1551-1559. doi: <http://doi.org/10.1021/cm0350030>
- Bandosz, T.J., Putyera, K., Jagiello, J. & Schwarz, J.A. (1993). Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of modified layered materials. *Microporous Materials*, 1, 73-79. doi: [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80010-R](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80010-R)
- Böhme, K., Einicke, W.D., & Klepel, O. (2005). Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose-the way from the silica pore filling to the carbon material. *Carbon*, 43, 1918-1925. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.043>
- Chen, L.F., Liang, H.W., Lu, Y., Cui, C.H., & Yu, S.H. (2011). Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water. *Langmuir*, 27 (14), 8998-9004. doi: <http://doi.org/10.1021/la2017165>
- Kurnosov, D., Burakov, A., Burakova, I. (2019). Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materials Today: Proceedings*, 11, 398-403. Erişim adresi: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214785319300033?token=DF476F64E4D6EE21B6D6E488435F41F412673DC2C0A6B222912992FFD462E32F1B10DBFA00FADB6A5E9D8015CB1BEB84>.
- Putyera, K., Bandosz, T.J., Jagiello, J., & Schwarz, J.A. (1994). Sorption properties of carbon composite materials formed from layered clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 42 (1), 1-6. Erişim adresi: <https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1994.0420101>
- Qiao, S., Hu, Q., Haghseresht, F., Hu, X., & Lu, G.Q. (2009). An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 67, 218-225. doi: <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.012>
- Santos, C., Andrade, M., Vieira, A.L., Martins, A., Pires, J., Freire, C., & Carvalho, A.P. (2010). Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures. *Carbon*, 48, 4049-4056. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.010>
- Sarkar, B., Liu, E., McClure, S. Sundaramuthy, J., Srinivasan, M. & Naidu, R. (2015). Biomass derived palygorskite-carbon nanocomposites: Synthesis, characterisation and affinity to dye compounds. *Applied Clay Science*, 114, 617-626. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.001>
- Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M., & Tade, M.O. (2009). Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. *Advanced Powder Technology*, 20, 245-250. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apt.2009.02.006>
- Tang, J., Mu, B., Zong, L., Zheng, M. & Wang, A. (2017). Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite/carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 322, 102-114. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.116>
- Wan, D., Wu, L., Liu, Y., Chen, J., Zhao, H. & Xiao, S. (2019). Enhanced adsorption of aqueous tetracycline hydrochloride on renewable porous clay-carbon adsorbent derived from spent bleaching earth via pyrolysis. *Langmuir*, 35, 3925-3936. doi: <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04179>
- Wu, X., Gao, P., Zhang, X., Jin, G., Xu, Y. & Wu, Y. (2014). Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite. *Applied Clay Science*, 95, 60-66. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.010>
- Wu, X., Liu, C., Qi, H., Zhang, X., Dai, J., Zhang, Q., ... Peng, X. (2016). Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes. *Applied Clay Science*, 119, 284-293. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.029>
- Wu, X., Zhang, Q., Liu, C., Zhang, X. & Chung, D.D.L. (2017). Carbon-coated sepiolite clay fibers with acid pre-treatment as low cost organic adsorbents. *Carbon*, 123, 259-272. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.063>
- Wu, X., Zhu, W., Zhang, X., Chen, T. & Frost, R.L. (2011). Catalytic deposition of nanocarbon onto palygorskite and its adsorption of phenol. *Applied Clay Science*, 52 (4), 400-406. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.011>
- Zhang, X., Cheng, L., Wu, X., Tang, Y. & Wu, Y. (2015). Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue. *Journal of Environmental Sciences*, 33, 97-105. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.014>