

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİDEN BAZI BOYARMADDELERİN VE BAKIR
METALİNİN
UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR ADSORPLAYICI OLARAK
NAR POSASININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Önder AKSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Haziran 2012

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Önder AKSOY tarafından yapılan “**Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi**” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından **Kimya** Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Fuat GÜZEL (Danışman)

Üye: Doç. Dr. Selahattin GÖNEM

Üye: Doç. Dr. İlhan UZUN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 06/06/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2012

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde ve çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fuat GÜZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. İlhan UZUN hocama teşekkürlerimi sunarım.

AAS ölçümlerinin alınmasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Gülbahar AKKAYA'ya ve FT-IR ölçümlerinin alınmasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Salih PAŞA'ya teşekkür ederim.

Çalışmada kullanmış olduğum nar posasının temininde, katkılarını gördüğüm Limkon Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye (Adana) ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın tüm evrelerinde olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim boyunca da desteklerini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Çalışmayı, DÜBAP-11-ZEF-38 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
KISALTMA VE SİMGELER.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Çevre Kirliliği.....	3
2.2. Su ve Su Kirliliği.....	4
2.3. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler.....	5
2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.3.2. Boyarmaddelerin Kullanıldığı Yerler.....	11
2.3.3. Boyarmaddelerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	12
2.4. Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler.....	13
2.4.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri.....	13
2.4.2. Ağır Metallerin Kullanıldığı Yerler.....	13
2.4.3. Ağır Metallerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	14
2.5. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	17
2.5.1. Giriş.....	17
2.5.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	22
2.5.2.1. Yalancı – Birinci Derece Tepkime Kinetik Modeli.....	22
2.5.2.2. Yalancı – İkinci Derece Tepkime Kinetik Modeli.....	23
2.5.2.3. Weber-Morris Kinetik Modeli.....	24
2.5.2.4. Elovich Kinetik Modeli.....	26
2.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	26
2.5.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon izotermi.....	26
2.5.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	27
2.5.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	29
2.5.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	29
2.5.4.4. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi.....	30
2.6. Biyosorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	31
2.6.1. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları.....	33
2.7. Çalışmada Kullanılan Biyosorplayıcı Hakkında Genel Bilgiler.....	34
2.7.1. Narın Kullanıldığı Alanlar.....	34
2.7.2. Narın Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu.....	35
2.8. Önceki Çalışmalar.....	37
3. MATERYAL VE METOT.....	41
3.1. Deneysel Kısım.....	41
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.3. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	42
3.4. Kullanılan Biyosorplayıcıların Hazırlanması.....	42
3.4.1. Ham Nar Posasından Biyosorplayıcı Hazırlanması.....	42
3.4.2. Nar Posasının Modifiye Edilmesiyle Biyosorplayıcı Hazırlanması.....	42
3.5. NP ve MNP’ nin Yüzey Karakterizasyonuna İlişkin Çalışmalar.....	42
3.6. Biyosorplayıcı Dozu Etkisine İlişkin Çalışmalar.....	43
3.6.1. MM Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları.....	44

3.6.2.	Cu (II) İyonları Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları.....	44
3.6.3.	MS Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları.....	45
3.7.	pH Etkisine İlişkin Çalışmalar.....	45
3.7.1.	NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna pH Etkisi Çalışmaları.....	45
3.7.2.	NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi Çalışmaları....	45
3.8.	Kinetik Çalışmalar.....	46
3.8.1.	Adsorplananların Başlangıç Derişimlerinin (C_0) Etkisi.....	46
3.8.1.1.	NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi.....	46
3.8.1.2.	NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi.....	46
3.8.1.3.	NP Üzerinde MS Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi.....	46
3.8.1.4.	MNP Üzerinde MS Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi.....	47
3.8.2.	Hız Parametrelerinin Hesaplanması.....	47
3.9.	Biyosorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	47
3.9.1.	NP Üzerinde MM Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları.....	47
3.9.2.	NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları.....	47
3.9.3.	NP ve MNP Üzerinde MS Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları.....	48
3.10.	Biyosorpsiyon Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması.....	48
3.11.	NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi Çalışmaları.....	49
3.12.	Desorpsiyon Çalışmaları.....	49
3.12.1.	NP Üzerinde Adsorplanmış MM'nin Desorpsiyonu.....	49
3.12.2.	NP Üzerinde Adsorplanmış Cu (II) İyonlarının Desorpsiyonu.....	50
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	51
4.1.	Çizelgeler ve Şekiller.....	51
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	101
5.1.	SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	101
5.2.	FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	101
5.3.	Biyosorplayıcı Dozu Etkisinin Değerlendirilmesi.....	103
5.4.	pH Etkisinin Değerlendirilmesi.....	104
5.5.	pH_{SYN} (Sıfır Yük Noktası)' nin Değerlendirilmesi.....	105
5.6.	Kinetik Çalışmaların Değerlendirilmesi.....	106
5.7.	Biyosorpsiyon İzoterm Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	108
5.8.	Biyosorpsiyon Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	110
5.9.	NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Tuz Etkisinin Değerlendirilmesi.....	111
5.10.	Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	111
5.11.	Kullanılan Biyosorplayıcının Adsorplama Kapasitesinin Diğer Biyosorplayıcılarla Karşılaştırılması.....	113
6.	KAYNAKLAR	115
	ÖZGEÇMİŞ.....	127

ÖZET

SULU ÇÖZELTİDEN BAZI BOYARMADDELERİN VE BAKIR METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR ADSORPLAYICI OLARAK NAR POSASININ DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖNDER AKSOY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada, nar posasından hazırlanan biyosorplayıcı kullanılmış, sulu çözeltiden metilen mavisi ve metanil sarısı boyarmaddelerinin ve Cu (II) iyonunun giderimi incelenmiştir. Ayrıca nar posası modifiye edilmiş ve modifiye edilmiş nar posası ile sulu çözeltiden metanil sarısının adsorpsiyonu incelenmiştir. Zaman, başlangıç çözelti derişimi, sıcaklık, pH, adsorplayıcı dozu ve iyonik kuvvet gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon kinetikleri yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleri ile test edilmiştir. Kinetik verilerin yalancı-ikinci derece kinetik modeli uyumlu olduğu görülmüştür. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinde değerlendirilmiştir. Sonuçlar, denge verilerinin Langmuir izoterm modeline iyi derecede uyduğunu göstermiştir. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m) metilen mavisi için 36.36 mg g^{-1} ve Cu (II) iyonu için 7.30 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_m), modifiye edilmiş NP ile metanil sarısı adsorpsiyonu için 14.39 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Ham nar posası ile metanil sarısı adsorpsiyonunda ise; denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyon süreçlerinin kendiliğinden gerçekleştiğini, ΔH 'ın negatif değerleri olayların ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS 'in negatif değerleri adsorpsiyon sürecinde katı-çözelti arayüzünde düzensizliğin azaldığını yansıtmaktadır.

FT-IR, SEM analizleri ve pH_{SYN} 'nin belirlenmesi ile nar posasının karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorplayıcıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası çekilen SEM görüntüleri ve FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır.

Metilen mavisi ve Cu (II) iyonu için desorpsiyon çalışmaları da bu çalışmada yer almıştır.

Deneysel sonuçlar atık sulardan metilen mavisi ve Cu (II) iyonunun uzaklaştırılmasında nar posasının düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Nar Posası, Metilen Mavisi, Bakır, Metanil Sarısı, Biyosorpsiyon, Kinetik Desorpsiyon, Termodinamik

ABSTRACT

EVALUATION OF POMEGRANATE PULP AS A NOVEL ADSORBENT FOR REMOVAL OF SOME DYESTUFFS AND COPPER METAL FROM AQUEOUS SOLUTION

MSc THESIS

ÖNDER AKSOY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DİCLE UNIVERSITY

2012

In this study, the removal of methylene blue and metanil yellow dyes and Cu (II) ions from aqueous solution by biosorbent prepared from pomegranate pulp was investigated. In addition, pomegranate pulp was modified and the adsorption of metanil yellow by modified pomegranate pulp from aqueous solution was investigated. The effects of various parameters such as contact time, initial solution concentration, temperature, pH, adsorbent dosage and ionic strength were examined.

The adsorption kinetics were tested by pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and Weber-Morris models. The kinetic data were represented by the Pseudo-Second order model. The equilibrium data were examined by the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduskevich isotherm models. The results of analysis indicated that the equilibrium data were perfectly represented by Langmuir isotherm models. The maximum monolayer adsorption capacity was found to be 36.36 mg g⁻¹ for methylene blue and 7.30 mg g⁻¹ for Cu (II) ion. The maximum monolayer adsorption capacity was found to be 14.39 mg g⁻¹ for the adsorption of metanil yellow by modified pomegranate pulp. The equilibrium data were represented by Freundlich isotherm model for the adsorption of metanil yellow onto raw pomegranate pulp.

The thermodynamic parameters such as free energy change (ΔG), enthalpy change (ΔH°) and entropy change (ΔS°) were calculated. The negative values of ΔG indicated that the spontaneous nature of the adsorption process. The negative values of ΔH indicated that the exothermic nature of adsorption interaction. The negative values of ΔS reflects the decreasing randomness at the solid/solution interface during adsorption reaction.

The characterization of pomegranate pulp was carried out by FT-IR, SEM analysis and determination of pH_{pzc} . The SEM images and FT-IR spectrums of the adsorbents obtained before and after adsorption process were compared.

In addition, desorption studies for methylene blue and Cu (II) ion were included in this study.

The experimental results indicated that pomegranate pulp could be used as low-cost adsorbent for removal of methylene blue and Cu (II) ion from wastewater.

Keywords: Pomegranate Pulp, Methylene Blue, Copper, Metanil Yellow, Biosorption, Kinetic, Desorption, Thermodynamic

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1.	Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler	12
Çizelge 2.2.	Temel endüstrilerden atılan metal türleri	14
Çizelge 2.3.	Biyolojik sistemdeki bazı metallerin fonksiyonları ve toksikliği	15
Çizelge 2.4.	Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri	16
Çizelge 2.5.	Dünyada başlıca nar üreten ve ihraç eden ülkeler (2008)	35
Çizelge 2.6.	Türkiye’de nar üreten en önemli iller	36
Çizelge 4.1.	NP için pH_{SYN} ’nin (sıfır yük noktası) belirlenmesine ilişkin veriler	51
Çizelge 4.2.	NP ile sulu çözeltiden MM (C_0 : 100 mg L ⁻¹), MS (C_0 : 100 mg L ⁻¹) ve Cu (II) iyonunun (C_0 : 50 mg L ⁻¹) adsorpsiyonu üzerinde adsorplayıcı dozu etkisine ilişkin veriler	51
Çizelge 4.3.	NP ile sulu çözeltiden MM’ nin (C_0 : 100 mg L ⁻¹) adsorpsiyonu üzerine pH etkisine ilişkin veriler	51
Çizelge 4.4.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun (C_0 : 50 mg L ⁻¹) adsorpsiyonu üzerine pH etkisine ilişkin veriler	51
Çizelge 4.5.	NP ile sulu çözeltiden MM’nin adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler	52
Çizelge 4.6.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler	52
Çizelge 4.7.	NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS’nin adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler	53
Çizelge 4.8.	NP ile sulu çözeltiden MM’nin farklı C_0 ’lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi	53
Çizelge 4.9.	NP ile sulu çözeltiden MM’ nin farklı C_0 ’ lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denkleminde değerlendirilmesi	54
Çizelge 4.10.	NP ile sulu çözeltiden MM’nin farklı C_0 ’lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi	54
Çizelge 4.11.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 ’lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi	54
Çizelge 4.12.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 ’lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denkleminde değerlendirilmesi	55
Çizelge 4.13.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 ’lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi	55
Çizelge 4.14.	NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS’ nin farklı C_0 ’ lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi	56

Çizelge 4.15.	NP ve MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denkleminde değerlendirilmesi	56
Çizelge 4.16.	NP ve MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber - Morris denkleminde değerlendirilmesi	57
Çizelge 4.17.	NP ile sulu çözüldüden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri	58
Çizelge 4.18.	NP ile sulu çözüldüden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri	58
Çizelge 4.19.	NP ve MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri	59
Çizelge 4.20.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler	60
Çizelge 4.21.	MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler	61
Çizelge 4.22.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	61
Çizelge 4.23.	MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	62
Çizelge 4.24.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	63
Çizelge 4.25.	MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	64
Çizelge 4.26.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Temkin çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	64
Çizelge 4.27.	MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Temkin çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	65
Çizelge 4.28.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun ve MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Dubinin-Raduskevich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi	66
Çizelge 4.29.	NP ile sulu çözüldüden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin sabitler	67
Çizelge 4.30	Farklı sıcaklıklardaki MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ilişkin R_L değerleri	68
Çizelge 4.31.	MNP ile sulu çözüldüden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin sabitler	68

Çizelge 4.32.	NP ile sulu çözümlerden MM ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonlarına ve MNP ile MS'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametrelerin hesaplanmasına ilişkin veriler	68
Çizelge 4.33.	NP ile sulu çözümlerden MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve MNP ile MS'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	68
Çizelge 4.34.	NP ile sulu çözümlerden MM'nin (C_0 : 200 mg L ⁻¹) adsorpsiyonu üzerinde tuz etkisine ilişkin veriler	69
Çizelge 4.35.	MM (C_0 : 100 mg L ⁻¹) ve Cu (II) (C_0 : 50 mg L ⁻¹) iyonunun NP üzerindeki desorpsiyon verileri	69

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.5.1.	Giles izoterm sınıflandırması	21
Şekil 3.2.1.	Metanil sarısı ve metilen mavisinin molekül yapısı	41
Şekil 4.1.	NP'nin SEM görüntüsü	70
Şekil 4.2.	MM adsorplamış NP' nin SEM görüntüsü	70
Şekil 4.3.	Cu (II) iyonunu adsorplamış NP'nin SEM görüntüsü	71
Şekil 4.4.	NP'nin ve MM adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları	71
Şekil 4.5.	NP'nin ve Cu (II) iyonu adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları	72
Şekil 4.6.	NP'nin ve MNP'nin FT-IR spektrumları	72
Şekil 4.7.	NP'nin ve MS adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları	73
Şekil 4.8.	MNP'nin ve MS adsorplamış MNP'nin FT-IR spektrumları	73
Şekil 4.9.	NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi	74
Şekil 4.10.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi	74
Şekil 4.11.	NP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi	75
Şekil 4.12.	NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	75
Şekil 4.13.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	76
Şekil 4.14.	NP'nin karakterize edilmesi aşamasında pH_{SYN} 'nin (sıfır yük noktası) belirlenmesine ilişkin çizimler	76
Şekil 4.15.	NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuna C_0 etkisi	77
Şekil 4.16.	NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri	77
Şekil 4.17.	NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri	78
Şekil 4.18.	NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri	78
Şekil 4.19.	NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri	79
Şekil 4.20.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonu adsorpsiyonuna C_0 etkisi	79

Şekil 4.21.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri	80
Şekil 4.22.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri	80
Şekil 4.23.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri	81
Şekil 4.24.	NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri	81
Şekil 4.25.	NP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonuna C_o etkisi	82
Şekil 4.26.	NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri	82
Şekil 4.27.	NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri	83
Şekil 4.28.	NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri	83
Şekil 4.29.	NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri	84
Şekil 4.30.	MNP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonuna C_o etkisi	84
Şekil 4.31.	MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri	85
Şekil 4.32.	MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri	85
Şekil 4.33.	MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri	86
Şekil 4.34.	MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri	86
Şekil 4.35.	NP üzerinde MM' nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri	87
Şekil 4.36.	NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi	87
Şekil 4.37.	NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi	88
Şekil 4.38.	NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi	88
Şekil 4.39.	NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin D -R çizgisel izotermi	89
Şekil 4.40.	NP üzerinde Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri	89
Şekil 4.41.	NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi	90
Şekil 4.42.	NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi	90

Şekil 4.43.	NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi	91
Şekil 4.44.	NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin D -R çizgisel izotermi	91
Şekil 4.45.	NP üzerinde MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri	92
Şekil 4.46.	NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi	92
Şekil 4.47.	NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi	93
Şekil 4.48.	NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi	93
Şekil 4.49.	NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi	94
Şekil 4.50.	MNP üzerinde MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri	94
Şekil 4.51.	MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi	95
Şekil 4.52.	MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi	95
Şekil 4.53.	MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi	96
Şekil 4.54.	MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi	96
Şekil 4.55.	NP ile sulu çözeltiden (a) MM ve (b) Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve (c) MNP ile MS adsorpsiyonuna ilişkin Van't Hoff çizimleri	97
Şekil 4.56.	NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine tuz etkisi	98
Şekil 4.57.	(a) Metilen mavisi ve (b) Cu (II) iyonunun NP üzerindeki desorpsiyonuna ilişkin grafikler	99

KISALTMA VE SİMGELER

NP	: Nar posası
MM	: Metilen mavisi
MS	: Metanil sarısı
MNP	: Modifiye edilmiş nar posası
q_t	: t anında 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar (mg g^{-1})
q_e	: Dengede 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar (mg g^{-1})
q_{des}	: Desorplanan miktar (mg g^{-1})
C_a	: Adsorplanan derişim (mg L^{-1})
C_o	: Başlangıç çözelti derişimi (mg L^{-1})
C_e	: Denge çözelti derişimi (mg L^{-1})
C_t	: t anındaki çözelti derişimi (mg L^{-1})
C_{des}	: Desorplanan derişim (mg L^{-1})
m	: Adsorplayıcı dozu (g)
V	: Çözelti hacmi (mL)
% A	: Adsorpsiyon yüzdesi
$k_{ads,1}$: Yalancı–birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
$k_{ads,2}$: Yalancı–ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
h	: Yalancı–ikinci derece başlangıç hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
$t^{1/2}$: Yalancı–ikinci derece yarılanma süresi (dk)
α	: Başlangıç hız sabitini ifade eden Elovich sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
β	: Elovich desorpsiyon sabiti (g mg^{-1})
k_p	: Weber-Morris difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{1/2}$)
C_i	: Sınır tabaka kalınlığını ifade eden Weber-Morris sabiti (mg g^{-1})
q_m	: Tek tabaka kapasitesi (mg g^{-1})
K_L	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L mg^{-1} ve L mol^{-1})
R_L	: Boyutsuz ayırma faktörü Langmuir sabiti
k_F	: Adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)
n	: Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
α_t	: Maksimum bağlanma enerjisi ile ilgili Temkin sabiti (L mg^{-1})
b_t	: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (kJ mol^{-1})
D-R	: Dubinin-Raduskevich izoterm modeli
E	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Dubinin-Raduskevich sabiti (kJ mol^{-1})
B	: Molekül başına adsorpsiyon serbest enerjisini ifade eden D-R sabiti ($\text{mol}^2 \text{j}^{-2}$)
ϵ	: Polanyi potansiyeli

R	: Evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔG	: Serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS	: Entropi değişimi ($\text{j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
pH_b	: Başlangıç pH 'ı
pH_s	: Son pH
pH_{SYN}	: Sıfır yük noktası
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
UV-vis	: Ultraviyole/Mor tesi görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi
FT-IR	: Fourier Transform İnfared spektrofotometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi Türkiye’de en hızlı büyüyen sanayi dallarından biridir (Ölmez 2003). Tekstil endüstrisinin sebep olduğu en önemli problemlerden birisi de su kirliliğidir. Araştırmacılar insan sağlığını ve sudaki yaşamı olumsuz etkileyen su kirliliğinin giderilmesi için çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar (Nigam ve ark. 2000, Balcı 2007). Su kirliliğine neden olan başlıca atıklar ise boyalar, ağır metaller ve organik maddelerdir (Unuabonah ve ark. 2010).

Günümüz spesifik kirleticilerinden biri boyarmaddelerdir. Boyarmaddeler tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarda bile kullanımı renkli su oluşturmaktadır (Nigam ve ark. 2000, Balcı 2007). Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100 000’in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700 000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır (Zollinger 1991, Kaptan ve Kargı 1998, Selvam ve ark. 2003). Bazı boyarmaddelerin 1 mg L^{-1} ’den daha az miktarlarının bile su içerisinde yüksek derecede etkili olduğu da belirlenmiştir (Rafatullah ve ark. 2010).

Boyarmaddelerin küçük miktarlarının bile oldukça büyük su kütlelerini boyayabildiği düşünüldüğünde, doğanın renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu atık suları kendi doğal süreçleriyle arıtmasının oldukça güç olacağı ya da uzun süreler alacağı anlaşılabilmektedir. Tekstil endüstrisinde sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyarmaddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Ülkemizde özellikle tekstil endüstrisinde hızlı bir gelişim olduğu göz önüne alınırsa, oluşan renkli atık suların arıtılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır (Gönder ve Barlas 2005). Boyarmaddeler merkezi sinir sistemi ve beyin üzerinde çeşitli olumsuz etkilere sebep olabilmektedir (Amin 2009). Bütün bunlar, boyarmadde kirliliğini çözmek için düşük maliyetli ve etkili yöntemler bulmayı zorunlu kılmıştır.

Son zamanlarda çözeltilerden bazı boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon tekniği dikkat çekmektedir (Rauf ve ark. 2008). Ayrıca son yıllarda

biyosorpsiyon teknolojisinin gelişmesi düşük maliyeti, işlemin kolaylığı ve daha çok etkili olması gibi avantajlarından dolayı atık sulardan boyarmadde uzaklaştırılması için güçlü bir alternatif olmuştur (Sarma ve ark. 2008).

Ağır metaller endüstriyel atık sular, toprak ve denizdeki kirliliğin önemli sebeplerindedir (Yu 2000). Atık sulardaki ağır metal varlığı, ağır metallerin yüksek derecede toksik olması ve biyolojik olarak bozunmama gibi özelliklerinden dolayı canlılar ve çevre için büyük bir problem oluşturmaktadır. Canlı vücuduna alınabilecek çok az miktarları bile zehirlenmelere hatta ölümlere sebep olabilir (Tok 2009, Dragan ve ark. 2010). Japonya’da Minamata sahil kasabasında civadan etkilenmiş balıkların insanlar tarafından tüketilmesi sonucu pek çok insan değişik şekillerde metal zehirlenmesine maruz kalmıştır. Bu dolaylı etki, ağır metal kirlenmesinin insanlar üzerine olan olumsuz etkisine dikkate değer bir örnektir (Kılıç 2004).

Kirlenen çevreyi temizlemek mümkündür ancak bu uzun bir çalışma ile pahalı ve donanımlı tesisler gerektirir. Metal kirliliklerini gidermek için adsorpsiyon, iyon değişimi gibi yöntemler bulunmaktadır. Ancak atık su işleme metodunun seçimi atıkların derişimine ve işlemin maliyetine dayanır. Adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında en popüler yöntemlerden biridir (Arthur ve Gino 1993, Backes ve ark. 1995).

Bu çalışmada yeni bir biyosorplayıcı olarak kullanılan doğal nar posası ile boyarmaddelerden metilen mavisi (MM) ve metanil sarısı (MS) adsorpsiyonu ve ağır metallerden Cu (II) iyonunun adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca Nar posası modifiye edilerek (esterleştirme), MS’nin adsorpsiyonu üzerine olan etkisi incelenmiştir. MM, MS ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çeşitli deneysel parametrelerin etkisi araştırılmış, termodinamiksel ve kinetik incelemeler yapılmıştır. Ayrıca MM ve Cu (II) iyonları için desorpsiyon çalışmaları da bu çalışmada yer almıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Çevre, insan veya başka bir canlının yaşamı boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir. Doğanın temel fiziksel unsurları olan hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen çevre sorunlarına "Çevre Kirliliği" adı verilmektedir (Bozyiğit ve Karaaslan 1998).

İnsanlar toplumsal yaşam ilişkileri içerisinde doğal kaynakları kullanarak ve teknoloji geliştirerek ekonomik faaliyetlerde bulunurlar. Bu faaliyetlerin gelişimi ile insanlar kendilerine yapay çevreyi oluştururlar. Toplumlar yapay çevre içindeki yaşam koşullarını geliştirirken doğa ile sürekli bir ilişki içindedir. İnsan ve doğa arasındaki bu ilişki, ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlunun yeryüzünde yaşamaya ve kendisine ait yapay çevre oluşturmaya başlamasından bu yana insan ve doğa arasındaki denge, insan aleyhine devamlı olarak bozulmuştur. Özellikle son yıllarda ekolojik dengeyi süratle bozarak çevre sorunları yaratan insan, bu sorunların kendisine dönmesi ve sağlığını olumsuz yönde etkilemesi üzerine çevre bilincine varabilmiş ve bu kavramı kabul etmiştir (Bozyiğit ve Karaaslan 1998).

İlk olarak kentsel yaşamın başlamasıyla ortaya çıkan çevre kirliliği endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında hızlı nüfus artışına paralel olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının giderek daha fazla kirlenmesine neden olmuştur. Bunun sonucu olarak da ekosistemin bozulması her geçen gün çok daha ciddi seviyelere ulaşmaya başlamıştır. Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı kullanılmış sular ve diğer atıklar için alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığında, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısım haline almıştır. Doğal dengeyi bozan bu kirletici unsurları şu şekilde gruplandırabiliriz: organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır (Kumar ve ark.1998, Şahin 2006, Anirudhan ve Suchithra 2010). Boyarmaddeler tekstil, kağıt ve

plastik gibi birçok endüstriyel alanda ürünleri renklendirmek için kullanılmaktadır. Sonuç olarak bu maddeler renkli suların önemli bir miktarını oluşturmaktadır. Kamuoyunda suyun kalitesinin renk veren maddeler tarafından önemli ölçüde etkilendiği bilinmektedir. Bu maddeler atık su içerisinde en kirletici maddeler olarak kabul edilmektedir (Banat ve ark. 1996).

Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevre için önemli derecede toksik olmaktadır (Sağlam ve Cihangir 1995, Dragan ve ark. 2009, Wan ve ark. 2010).

2.2. Su ve Su Kirliliği

Su yaşamın temel öğelerinden biridir. İçerdiği biyolojik potansiyel ile gıda ihtiyacının büyük kısmını karşılamaktadır. Bir besin maddesi olmasının yanında, içerisinde bulundurduğu mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin korunmasında ve besinler ile artık maddelerin ilgili yerlere taşınmasında görev olarak hayatın varlığı ve devamı için vazgeçilmez bir kaynak olmaktadır. Bu nedenle susuz hayat düşünülemez. Su, aynı zamanda canlılar için bir yaşam ortamıdır. Birçok madde için de iyi bir çözücüdür (Bulut 2003, Akın ve Akın 2007).

Su kirliliği su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına bağlı olarak, su kalitesinde düşme ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Volesky ve ark. 1993).

Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir (Wikipedia Ans.).

Sulu ya da karasal ortamlarda özellikle ağır metaller en önemli kirleticiler olarak yer almaktadır (Shuguang ve Stuart 2008). Son yıllarda ağır metal kirlenmesi kadar önem arz eden diğer bir kirlilik ise renk kirliliğidir. Renk kirliliğine sebep olan sentetik boyalar ve pigmentler özellikle tekstil, kâğıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir (Aroguz ve ark. 2008). Sentetik boyarmaddelerin sebep olduğu rengin sulu sistemlerden giderimi toksik, mutajenik ve kanserojen etkilerinin olmasından dolayı günümüzde oldukça önemlidir (Pavan ve ark. 2007).

2.3. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması veya onlara güzel bir görünüm sağlamak amacıyla renkli hale getirilmelerinde kullanılan maddelere boya denir (Alm. Farbenkörper, ing. Pigment, Paint, Fr. Colorant). Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirinin yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatçı, ressam, badanacı vb. faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır (örneğin sülyen, ultramin, vb). Ancak organik yapıda da olabilirler (ftalosiyeninler v.b). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımak yoluyla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff, Fr. Teinture) denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşirler ve böylece cismin yüzeyi yapı bakımından değişikliğe uğrar. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Bunların bazılarını aşağıda kısaca değinilecek ve boyarmadde kimyasına esas teşkil ettiğinden dolayı kimyasal yapılara göre sınıflandırma temel alınarak ayrı ayrı incelenecektir.

2.3.1.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüldürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) ve kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asidik ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik ve hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2.3.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür:

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu ilkeye göre uygulanır.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeler

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbirleriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir.

2.3.1.3. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar) boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir ve boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri $BM-SO_3-Na^+$ (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri yapılarında bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Suda iyi çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadırlar, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyarmaddeler sınıfına girmezler.

3. Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler sulu çözeltide

zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir ve daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

6. Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni

indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

7. İnkişaf Boyarmaddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol–As boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

8. Metal – Kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca olarak poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde

ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C’ de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

2.3.1.4. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer ve İnancıcı 1990).

2.3.2. Boyarmaddelerin Kullanıldığı Yerler

Dünyada ve ülkemizde boyarmadde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyarmaddelerin % 80'i tekstil sanayiinde yün, pamuk ve ipek gibi yapıların boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayiinden sonra sentetik boyarmaddelerin plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayii, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık ve güzel sanatlar alanlarında kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova ve ark. 1998).

Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler Çizelge 2.1.'de verilmiştir (BM: Boyarmadde) (Kurtoğlu ve Şenol 2004).

Çizelge 2.1. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler

Lif Türü	Kullanılan Boyarmaddeler
Yün, İpek	Asidik BM, Bazik BM, Reaktif BM, Metal-Kompleks BM
Pamuk, Keten, Viskoz	Direkt BM, Reaktif BM, Küp BM, Kükürt BM
Poliamid	Dispers BM, Asidik BM
Poliakrilonitril	Dispers BM, Bazik BM
Polyester	Dispers BM

2.3.3. Boyarmaddelerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Boyarmaddeler endüstride özellikle tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri, gıda ve plastik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu maddelerin çevresel etkileri göz ardı edilmemelidir (Güven 2009).

Tekstil endüstrisi atık suları, pH düzeyleri genellikle yüksek ve oldukça renklidirler. Çok renkli bu atık sular estetik olarak hoş olmayan bir görüntüye sebebiyet vermenin yanında, alıcı ortamdaki canlıların durumunu etkileyecek şekilde ışık geçirgenliğini de engeller. Bu nedenle ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir. Bunun yanında renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkilere de sebep olmaktadır. Atık sulardan rengin giderimi, çözünebilir renksiz organik maddelerin gideriminden daha önemlidir. Çözünebilir renksiz organik maddelerin giderimi için birçok metot geliştirilmesine rağmen boyarmaddelerin kompleks aromatik moleküler yapılara sahip olması ve sentetik orjinleri giderilmelerini zorlaştırmıştır (Savcı 2005).

Boyarmaddelerin çevresel etkilerine ve insan sağlığına etkilerine yönelik Batı Avrupa Boyarmadde Üretim Endüstrisi, boyarmaddelerin toksikolojik ve ekolojik özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar boyarmaddelerin birçok zararlı etkisini göstermiştir. Bunlara örnek olarak, akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutajen özellikleri ve kanserojen özellikleri gösterilebilir (Güven 2009).

2.4. Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler

2.4.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Ağır metaller 39 element içermektedir. Bunların tamamı toprakta önemli miktarlarda bulunmazlar. Genelde antropojenik aktiviteler açısından düşünüldüğünde önemli olan metaller kadmiyum, krom, bakır, demir, kurşun, civa, nikel, gümüş, kalay, çinko ve arseniktir. Ağır metallerin hepsi değil ama birçoğu kirletici olarak düşünülmektedir. Bunlar element veya bileşik formlarında toksik olarak nitelendirilmişlerdir. Özgül kütlesi 3 mg cm^{-3} 'den fazla olan metaller ağır metal olarak adlandırılır. Arseniğin özgül kütlesi 3 mg cm^{-3} 'den az olduğu halde ağır metaller gibi toksik etki gösterdiğinden adı ağır metallerin arasında anılmaktadır (Kahvecioğlu 2004).

2.4.2. Ağır Metallerin Kullanıldığı Yerler

Ağır metaller madencilik, metal parlatma, metal kaplama, boyama, elektroliz kaplama, pil üretimi, demircilik ve metal prosesleri gibi birçok endüstri atık sularından nehir, göl, deniz ve diğer doğal sular ile karışarak bitki ve hayvanlar için toksik risk oluşturmakla beraber insan sağlığına da etki etmektedir (Shuguang ve Stuart 2008).

Ağır metallerin çevreye verilmesinde etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler madencilik ve maden zenginleştirme faaliyetleri, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.2.'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Çizelge 2.2. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstriler	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

2.4.3. Ağır Metallerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metallerin doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi çevre açısından büyük tehlikelere neden olmaktadır. Metaller toprağa ve oradan da yeraltı sularına karışabilmektedir. En başta toprak kullanılmaz hale gelir ve metallerin yarattığı su kirliliği, sudaki ekosistemi alt üst eder. Etkilenen sadece su ekosistemi değil, aslında tüm ekosistemdir. Zaman içerisinde bu etkiler insanlar üzerinde de görülmektedir. Bu ağır metal iyonlarının canlı metabolizmasında birikimi birçok hastalığa sebep olmakta ve doz aşımı ise ölümle sonuçlanabilmektedir.

Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır. Ayrıca alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, faydalı bakterilerin ölümüne ve doku hasarına neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Ağır metaller biyolojik süreçlere katılma derecelerine göre yaşamsal olanlar ve yaşamsal olmayanlar olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gereklidir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Bazı metallerin biyolojik sistemdeki fonksiyonları ve toksikliği Çizelge 2.3.' de verilmiştir (Bulut 2003).

Çizelge 2.3. Biyolojik sistemdeki bazı metallerin fonksiyonları ve toksikliği

Element	Biyolojik fonksiyonları	Toksikliği	Yorumlar
Berilyum	Bilinmiyor.	Çok toksik	Kirlilik endüstriyel fabrikalardan ileri gelir.
Vanadyum	Memelilerdeki kolesterol biyosentezini inhibe eder, diş çürümelerine karşı faydaları var.	Damardan enjekte edilirse memeliler için oldukça toksik.	Kirlilik endüstriyel fabrikalardan ileri gelir.
Krom	Diabet ve şeker metabolizmasında önemli olabilir.	Cr(III) olarak orta, Cr(VI) olarak yüksek derecede toksik.	Potansiyel bir çevre kirleticidir, düşük çözünürlüğünden dolayı her yerde bulunmaz.
Magnezyum	Bütün organizmalarda temeldir, birçok enzimi aktive eder, topraktaki eksikliği memelilerde kısırlığa neden olur.	Orta derecede toksik.	-
Demir	Bütün organizmalarda temeldir.	Hafif derecede toksik.	Doğada bol miktarda bulunur, yüksek pH'da bulunmaz.
Kobalt	Birçok organizmada temeldir, birçok enzimi aktive eder.	Bitkiler için çok, damardan enjekte edilirse memeliler için orta derecede toksik.	-
Nikel	Bilinmiyor.	Bitkiler için çok, memeliler için orta derecede toksik.	Su ve havadaki bölgesel bir çevre kirleticidir.
Bakır	Bütün organizmalarda temeldir.	Birçok bitki için çok, memeliler için orta derecede toksik.	Endüstriyel duman zehirlenmesi ve zirai kullanımı toksiktir.
Çinko	Enzimlerin kullanıldığı bütün organizmalar için temeldir.	Orta derecede hafif toksik.	Endüstriyel Dumanlar Sonucu Akciğer Hastalıklarına Neden Olabilir. Aynı Zamanda Zn' nin Kullanımı Cd kirliliğini artırır.
Arsenik	Bilinmiyor.	Bitkiler için çok, memeliler için oldukça toksik.	Bazı bölgelerde (maden yatakları, kömür atıkları, böcek ve bitkiler için kullanılan ilaçlar) ciddi problemler yaratır.
Selenyum	Memeliler ve bitkiler için temeldir.	Bitkiler için orta, memeliler için oldukça toksik.	-
Kadmiyum	Bilinmiyor.	Bütün organizmalarda orta derecede toksik, insanlarda yüksek tansiyona neden olabilir.	Endüstride Zn ile kullanımı çevre problemlerine neden olur.
Civa	Bilinmiyor.	Mantar ve yeşil bitkilere oldukça toksik, memelilerde çözünür formu oldukça toksik.	Fungusit olarak kullanılan organociva bileşikleri ciddi anlamda zararlıdır.
Kurşun	Bilinmiyor.	Birçok bitkide oldukça toksik, memelilerde birikmiş ise toksik.	Dünya çapında atmosfer kirleticisidir. Maden yataklarında bölgesel kirleticidir.

Bakır

Bakır kırmızımsı renkte ve kolayca dövülüp işlenebilen bir madendir. Soğuk iken dahi dövülüp biçim verilebilen bakırdan M.Ö. 3700'de tunç yapılmaya başlanmıştır. Aktif metal olmadığı için tabiatta serbest olarak da bulunur. İletkenlik bakımından gümüşten sonra ve alüminyumdan önce gelir. Bu yönüyle elektrik sanayisinde ve mutfak eşyaları imalatında kullanılır. İnsan vücudunda 150 mg kadar bakır vardır. Özellikle; dalak, pankreas, böbrek, beyin ve karaciğer gibi organlarda bulunur.

Bakır üretici başlıca ülkeler Şili, A.B.D., Zambia, Kanada, Kinshasa (Kongo), Güney Afrika Cumhuriyeti, Avustralya, Peru, Filipinler, Yugoslavya, Zaire ve Japonya'dır (Ethem 2001). Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir (Wikipedia ans.).

Çizelge 2.4. Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal özellikler	
Atom numarası	29
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, peryot, blok	1B, 4, d
Atom kütlesi	63.546 g mol ⁻¹
Elektron dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 18, 1
Fiziksel özellikler	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8.96 g cm ⁻³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8.02 g cm ⁻³
Erime noktası	1084.62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Erime ısısı	13.26 kJ mol ⁻¹
Buharlaşma ısısı	300.4 kJ mol ⁻¹
Isı kapasitesi	24.440 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 °C)

2.5. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

2.5.1. Giriş

Katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına **adsorpsiyon** denir. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza **adsorplayıcı** veya **adsorban**, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise **adsorplanan** veya **adsorbat** denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon** denir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise **absorpsiyon** denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa buna da **sorpsiyon** denir (Pattersen ve Murray 1970, Smith 1981). Adsorpsiyon moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır (Brunader 1942).

Sulu çözültiden adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hem de çözücüye adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona **pozitif adsorpsiyon** denir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı çözücüye de adsorplayabilir. Bu durumda çözültinin derişimi artar. Bu duruma da **negatif adsorpsiyon** denir (Kipling 1965).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki Gibbs enerji değişimi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani **adsorpsiyon entropisi** (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyona ilişkin Gibbs enerji değişiminin ve entropinin daima eksi işaretli olması, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani **adsorpsiyon entalpisinin**, (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir (Sarıkaya 1997, Erdik ve Sarıkaya 1999).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen 2 tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon); Adsorplayıcı ve adsorplanan molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorpsiyon çeşididir.

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon); Adsorplayıcı ve adsorplanan molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımının olduğu, kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir (Pattersen ve Murray 1970).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması:

1) Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorplanacak moleküller adsorplayıcının yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ve adsorplanan arasında kimyasal bağlanma olur. Genellikle adsorplayıcı yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

2) Fiziksel adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal mol⁻¹'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal mol⁻¹'dür. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir.

3) Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzeyinin tamamı, monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorplayıcının adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

4) Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken; kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu enerjinin verilmesi adsorplayıcının deformasyonu ile sonuçlanabilir (Pattersen ve Murray 1970).

5) Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

6) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır, kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

7) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir (Smith 1981).

Adsorplanan maddeye bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır. Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla **gaz adsorpsiyonu** ve sıvı fazda çözünmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla **çözültiden adsorpsiyon** gerçekleşir.

Gazlar katılar tarafından adsorplandığı zaman adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözültiden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzeyi çıplak kalmaz, çözücü veya çözülmüş madde tarafından daima örtülüdür (Güzel 1991). Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanacak maddenin bulunduğu çözücüden uzaklaşma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır (Raji ve Anurudhan 1998).

Çözültiden adsorpsiyon adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki derişimine bağlıdır. Bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır (Sawyer ve McCarty 1978). Çözültiden adsorpsiyona etki eden diğer etmenler pH, adsorplayıcının yüzey alanı, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

pH: Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonunda da çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler (Akpınar 1998). Boya adsorpsiyonunun en belirleyici parametresi çözeltinin pH değeridir. Çözeltinin pH değerinin adsorpsiyon mekanizmasına çok büyük etkisi vardır. Anyonik boyaların adsorpsiyonunda çözelti pH değeri yüksek olursa OH^- iyonları boya anyonları ile rekabete girer ve adsorplayıcı yüzeyi boya anyonlarını adsorplamayı tercih etmez. pH'ın artmasıyla negatif yüklü bölgeler artar ve pozitif yüklü bölgeler azalır, adsorplayıcı üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmez (Özcan ve Özcan 2004).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar artarken, ekzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar azalır.

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Akpınar 1998). Adsorplayıcının parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Weber ve Morris 1964).

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri:

Çözeltiden adsorpsiyonda çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır (Akpınar 1998). Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki grup içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır (Sawyer ve McCarty 1978). Çoğu zaman herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha çok benzer (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır (Akpınar 1998). İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar (Sawyer ve McCarty 1978). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan bir madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (Sawyer ve McCarty 1978).

Nem: Adsorplayıcı yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonu da azaltırlar.

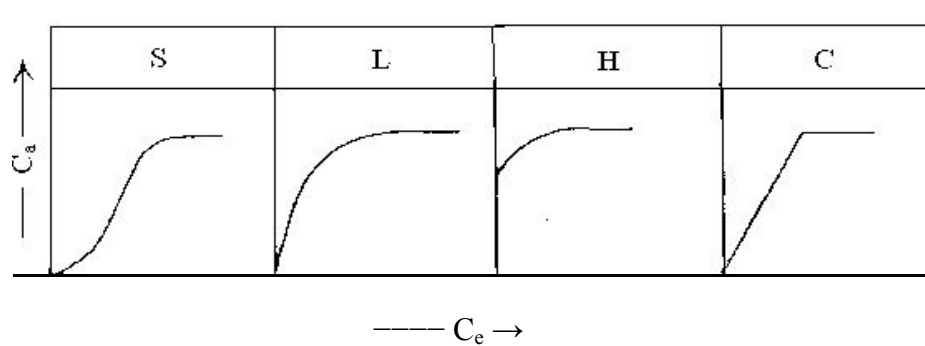
Modifikasyon: Adsorplayıcı yüzeyine farklı fonksiyonel gruplar bağlayarak adsorplayıcı yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir. Bu işlem sonucu adsorpsiyon artırılabilir veya azaltılabilir.

Çalkalama hızı: Çalkalama hızı arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar.

Çalkalama süresi: Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır.

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül külesidir. Yukarıda da belirtildiği gibi yüksek derecede polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Yüksek molekül küleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural, adsorplanan molekül adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir. Çözünen maddenin molekül külesi büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül külesi büyük olan bir çözünen önceden adsorplanmış küçük molekül küleli çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir (Bernardin 1976, Bajpai ve ark. 2004).

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar S-, L-, H- ve C- tipleri olarak Şekil 2.5.1'de görüldüğü gibi sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.5.1. Giles izoterm sınıflandırması

S- Tipi: Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dışbükeydir ve çözünmüş maddenin kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller

arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L- Tipi: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz.

H- Tipi: Çok seyreltik çözeltide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C- Tipi: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır (Giles ve ark. 1960, Kipling 1965).

2.5.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltiden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı-adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doydugu ana dek geçen süre yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir. Çözeltiden adsorpsiyonda adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken genellikle yalancı-birinci dereceden tepkime hız denklemi (Lagergren 1898) ve yalancı-ikinci dereceden tepkime hız denklemi (Ho ve Mckay 1999) deneysel verilere uygulanmaktadır.

2.5.2.1. Yalancı-Birinci Derece Tepkime Kinetik Modeli

Adsorpsiyon sistemlerinin tepkime derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen yalancı-birinci dereceden tepkime hız denklemidir (Ho ve Wang 2004). Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve denklem (2.1)'deki gibi ifade edilir (Lagergren 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2.303} t \quad (2.1)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), q_t herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), $k_{ads,1}$ (dk^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. t değerlerine karşılık $\log (q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur.

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) mutlaka bilinmelidir. Ayrıca q_e herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q_t 'den büyük olmalıdır.

2.5.2.2. Yalancı-İkinci Derece Tepkime Kinetik Modeli

Birçok adsorpsiyon olayında yalancı-birinci dereceden tepkime hız denklemini dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20–30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat yalancı-ikinci dereceden tepkime hız denklemini (Ho–McKay denklemini) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads,2} \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.2)$$

$k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) ve q_t ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) dır.

t değerlerine karşılık t/q_t degerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur (Ho ve Mckay 1999).

Yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli (Ho ve Mckay 1999) ile başlangıç adsorpsiyon hızı (h) ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) sırasıyla denklem (2.3) ve (2.4) ile hesaplanabilir:

$$h = k_{ads,2} q_e^2 \quad (2.3)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e} \quad (2.4)$$

İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

$$\log k_{ads,2} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T} \quad (2.5)$$

Z_e adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir. $1/T$ değerlerine karşılık $\log k_{ads,2}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı - adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4.2 kJ mol^{-1} 'den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı derecesindedir (8.4 kJ mol^{-1} - 83.7 kJ mol^{-1}). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (Smith ve Van Ness 1987).

2.5.2.3. Weber - Morris Kinetik Modeli

Çözeltiden adsorpsiyon yoluyla taneciklerin uzaklaştırılma mekanizması ya sınır tabaka difüzyonu ya da parçacık içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilir. Genelde, adsorpsiyon işleminin ardışık dört basamak üzerinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür.

1. Taneciğin yığın çözeltiliden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıkların çevreleyen sıvı film boyunca difüzyonu (sınır tabaka difüzyonu)
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

1 ve 4 basamaklarının 2 ve 3 basamaklarına göre çok hızlı olduğu, bu nedenle 1 ve 4 basamaklarının hız belirleyici basamak olmadığı, tüm adsorpsiyon sürecinin hızını, hızı en yavaş olan 2. veya 3. basamakların belirlediği ifade edilmektedir (Ponnusami ve ark. 2008).

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyon etkisi şu şekilde ifade edilmiştir (Weber-Morris 1963).

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C_i \quad (2.6)$$

Bu denklemde q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) ve k_{pi} ; i aşamasındaki sabiti ($\text{mg g dk}^{-1/2}$), C_i ; sınır tabaka kalınlığını ifade eden ve arttıkça sınır tabaka kalınlığı etkisinin daha büyük olduğunu gösteren bir sabittir.

Weber-Morris modeline göre adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir (Waranusantigul ve ark. 2003). Bu durumda gözenek difüzyonu hız belirleyici basamaktır.

Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma değeri sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir (Bhattacharyya ve Sharma 2005).

2.5.2.4. Elovich Kinetik Modeli

Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılır (ChinWua ve ark. 2009). Genel olarak şu şekilde ifade edilmektedir (Chien ve Clayton 1980).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte, α başlangıç adsorpsiyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$), β desorpsiyon sabiti (g mg^{-1}) ve q_t t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})'dır. q_t değerlerinin $\ln(t)$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmeleriyle eğimden β sabiti ve kayma değerinden α sabiti değerleri bulunur.

2.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinde sıcaklığın etkisini değerlendirebilmek için, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır (Yao ve ark. 2010).

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (2.8)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Van't Hoff denklemi}) \quad (2.9)$$

K_L Langmuir sabitini (L mol^{-1}), ΔH entalpi değişimini, R evrensel gaz sabitini ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T mutlak sıcaklığı (K), ΔS entropi değişimini, ΔG serbest enerji değişimini ifade etmektedir. Denklem (2.9)'a göre, $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimden ΔH değeri ve kayma değerinden ΔS değeri belirlenir.

2.5.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan miktar çeşitli birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ya da derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur. Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

Basınç sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere **adsorpsiyon izobarı** denir.

Adsorplanan gaz hacmi sabit tutulduğunda adsorpsiyon basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren eğrilere ise **adsorpsiyon izokoru** denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına **tek tabaka kapasitesi** denir.

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe **adsorpsiyon izotermi** denir (Güzel 1991).

İzoterm sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ama izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlamak için de adsorpsiyon izotermlerinden yararlanır (Güzel 1991).

2.5.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplayıcı yüzeyi adsorplama kapasitesi bakımından homojendir (Dursun 2006).

Langmuir izoterm modeli, adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir tanecik adsorplayabileceğini kabul eder. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Böylece adsorplayıcı yüzeyinde meydana gelen adsorplanan tabakası bir molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun derecesi yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz. Bu nedenle Langmuir izotermi tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar.

Ayrıca adsorplayıcı yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı ilgiye sahip olduklarını ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder.

Yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir (Benefield ve ark. 1982).

Langmuir izoterm denklemi (Langmuir 1918);

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.10)$$

olarak verilmekte ve çizgisel olarak;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilebilir. C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/q_m$ ve kayma değeri ise $1/q_m K_L$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden q_m ve K_L sabitleri hesaplanır.

q_e denge anında adsorplanan miktar (mg g^{-1}), C_e adsorplananın denge derişimi (mg L^{-1}) ve q_m ile K_L ise Langmuir sabitleridir. q_m adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve K_L ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir. Böylece q_m değeri büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir.

Adsorpsiyon ısısı arttıkça K_L sabiti artar. Çözeltiden adsorpsiyona ilişkin entalpi değişimi (ΔH) adsorpsiyona uyarlanmış Clausius-Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır (Denk. 2.12).

$$\log K_L = \log A - \frac{\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

Boyutsuz ayırma faktörü olarak ifade edilen R_L değeri şu şekilde ifade edilmektedir (Tan ve ark. 2008):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.13)$$

C_0 maksimum başlangıç derişimini (mg L^{-1}), K_L Langmuir sabitini (L mg^{-1}) ifade etmektedir. $R_L > 1$ olduğu zaman izoterm tipinin uygun olmadığı, $R_L = 1.0$ olduğu zaman izoterm tipinin doğrusal olduğu, $0 < R_L < 1.0$ olduğu zaman izoterm tipinin uygun olduğu ve $R_L = 0$ olduğu zaman ise izoterm tipinin tersinmez olduğu belirtilmiştir (Annadurai ve ark. 2008).

2.5.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen deneysel olarak veren Freundlich izoterminde adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır (Freundlich 1926).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.14)$$

q_e denge anında adsorplanan miktar (mg g^{-1}), C_e denge derişimi (mg L^{-1}) ve k_F ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir. k_F terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k_F 'ye, K_L ise n 'ye karşılık gelmektedir (Thomas ve Thomas 1967).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.15)$$

olup $\ln C_e$ değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/n$ ve kayma değerleri $\ln k_F$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k_F değerleri bulunur.

2.5.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi ile adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich eşitliğinde ima edilen logaritmik düşüşten ziyade lineer düşüş olduğu ileri sürülmüştür.

Temkin adsorpsiyon izotermi denklemi şu şekilde ifade edilmiştir (Temkin ve Pyzhev 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln \alpha_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e = A + B \ln C_e \quad (2.16)$$

b_t : Adsorpsiyon ısı ile ilgili sabit (J mol^{-1})

α_t : Maksimum bağlanma enerjisi sabiti (L mg^{-1})

R: Evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T: Mutlak sıcaklık (K)

Bu denkleme göre $\ln C_e$ 'ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilerek eğimden B değeri, kaymadan ise A değeri bulunabilir.

2.5.4.4. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Diğer izotermilerin çoğunda elde edilen sabitler adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Fakat Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden hesaplanan ortalama adsorplama enerjisi, adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Dabrowski 2001).

D-R izoterm modeli, aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir (Dubinin ve Radushkevich 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - B\epsilon^2 \quad (2.17)$$

Denklemden $\epsilon^2 = R T \ln(1 + 1/C_e)$ olarak ifade edilebilir. Bu denklemden,

C_e = Denge derişimi (mg L^{-1})

q_e = Denge de birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

ϵ = Polanyi potansiyeli

q_m = Adsorbantın maksimum kapasitesi (mg g^{-1})

B = D-R izotermi sabiti ($\text{mol}^2 \text{ J}^{-2}$)

R = Evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Sıcaklık (K)

ϵ^2 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde, B ve q_m değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde edilen k sabiti kullanılarak ortalama adsorblama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2B)^{-1/2} \quad (2.18)$$

B adsorplanan molekül başına adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilgili bilgi vermektedir (Rengaraj ve ark. 2004). E adsorpsiyon enerjisi değerinin 8-16 kJ mol^{-1} değerleri arasında yer alması adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi, 8 kJ mol^{-1} 'den küçük olması durumunda fiziksel etkileşmeler ve 8 kJ mol^{-1} 'den daha büyük ise kimyasal etkileşmeler mekanizması üzerinden yürüdüğü ifade edilmektedir (Kurtoglu ve Atun 2006).

2.6. Biyosorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Bir çözeltilen biyokütle ile biyolojik olarak parçalanamayan metal ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan tekniktir.

Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksik maddelerin tutulması olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütle ile özdeşleştirilmektedir (Vijayaraghavan 2008).

Biyosorpsiyon tekniğinde, canlı veya ölü mikroorganizmalar ile metal iyonları arasında gerçekleşen çeşitli mekanizmalar sonucunda metal iyonu mikroorganizma bünyesine alınarak giderim sağlanmaktadır. Ölü mikroorganizmalar, sürekli bir besin ihtiyacı olmaması ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle daha çok kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon yöntemi, ekonomik oluşu ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile yüksek derecede metal giderebilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir (Aslan ve ark. 2007).

Adsorpsiyon atıksuların arıtılmasında daha kolay uygulanabilirliği ve daha etkili olması bakımından diğer metodlarla karşılaştırıldığında daha cazip görülmektedir. Son yıllarda bilim adamları adsorpsiyon prosesinde çeşitli biyosorplayıcılar kullanımına odaklanmıştır (Venkata Mohan ve ark. 2007). Geçtiğimiz yıllarda birçok araştırmacı çeşitli düşük maliyetli materyaller kullanarak çeşitli kirleticilerin atık sulardan giderimi için araştırmalar yapmıştır. Bunlar kaya parçaları, tarımsal atıklar, endüstriyel pirinç atığı ve hayvan kemikleridir (Garg Umes ve ark. 2008). Ayrıca sulu çözeltilerden metal

iyonlarının giderimi çalışmaları için bira fabrikasının atık biyokütlesi (Chen ve Wang 2008) ve zeytin çekirdeği (Kula ve ark. 2008) gibi adsorplayıcılar ile denizyosunu *Laminaria japonica* (Ghimire ve ark. 2008), kahverengi-kırmızı-yeşil yosun (Hashim ve Chu 2004), mantar *Mucor rouxii* (Yan ve Viraraghavan 2003), *Ulva lactuca* (El-Sikaily ve ark. 2007), *Aspergillus niger* (Mungasavalli ve ark. 2007), *Neurospora crassa* (Tunalı ve ark. 2005), *Mucor hiemalis* (Tewari ve ark. 2005) ve *Botrytis cinerea* (Akar ve ark. 2005) gibi biyosorplayıcılar kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç kirlilik derişimi, sıcaklık, pH, adsorplayıcı miktarı ve temas süresi gibi çevresel faktörlere bağlıdır ve elde edilen değerler uygun izotermelerle ifade edilmektedir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu aktif karbon, boyalı atık sulardan boya giderimi için etkili bir adsorplayıcı olarak bulunmuştur, fakat maliyeti yüksektir. Aktif karbon yerine genellikle daha düşük adsorpsiyon kapasiteli ve düşük maliyetli adsorplayıcılar geliştirilmiştir (Yuzhu ve Viraraghavan 2001). Ekonomik, kolay uygulanabilen ve yüksek etkiye sahip adsorplayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Boya içeren atık suların renksizleştirilmesi için bakteri, mantar ve algler dâhil olmak üzere mikroorganizmalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal metotlarla ön arıtım işlemine tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Aynı zamanda mikrobiyal biyomateryaller ağır metallerin gideriminde de kullanılmakta olup, ekonomik ve çevreye dost etkiye sahiptir. Sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için çeşitli biyomateryallerle metal sorpsiyonunun gerçekleştirildiği büyük uygulamalar bulunabilmektedir (Ahluwalia ve Goyal 2007).

Biyosorpsiyon renk gideriminin yanı sıra, atık sulardan ağır metal giderimi için de etkili bir arıtma teknolojisidir (Dündar ve ark. 2007). Literatürde metal iyonlarının giderimi için birçok proses mevcuttur ancak bunlar yüksek maliyetleri ve arıtma sonucunda ortaya çıkan kirleticilerin nihai gideriminin zorlukları nedeniyle çevresel açıdan fazla tercih edilmemektedir. Bu sebeple son yıllarda düşük maliyetli adsorplayıcılar kullanılarak metallerin atık sulardan adsorpsiyon prosesi ile giderimi, gerek ekonomik olması gerekse ekolojik olarak kullanımının tercih edilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmektedir.

2.6.1. Biyosorpsiyonun Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları

· Biyokütlenin besin çözeltilerinde gelişimini sağlamak için pahalı besleyici maddelere ihtiyaç olmadığından çalışma ortamında artık besin maddeleri veya metabolik yan ürünler bulunmaz.

· Biyokütle, endüstriyel atıklardan veya doğada bulunan organizmalardan elde edilebilir.

· Biyosorpsiyon sürecinde, canlı organizmalar için gerekli olan fizyolojik şartlar aranmaz.

· Cansız biyokütle, bir iyon değiştirici gibi davrandığından dolayı olay kısa bir zamanda (birkaç dakika-saat) tamamlanır.

Diğer bir deyişle, biyosorpsiyon işlemi geniş bir pH, adsorplanan madde derişimi ve sıcaklık aralığında gerçekleşebilir.

· Biyokütle üzerinde adsorplanan madde kolaylıkla desorplanabilir.

· Biyosorpsiyon işlemi, çevre kirliliğinin kontrolünde uygulanan diğer kimyasal işlemlere nazaran oldukça düşük maliyetlidir.

Dezavantajları

· Cansız biyokütlenin hücrelerinde metabolik faaliyetler olmadığından dolayı biyolojik işlemlerin ilerleyişi sınırlıdır. Ayrıca biyosorpsiyonda dengeye çabuk gelinmesi bazı sorunlara yol açabilir (Vieira ve Volesky 2000, Ahluwalia ve Goyal 2007).

2.7. Çalışmada Kullanılan Biyosorplayıcı Hakkında Genel Bilgiler

2.7.1. Nar'ın kullanıldığı alanlar

Son yıllarda Türkiye’de nar yetiştiriciliğinde meydana gelen önemli gelişmelerin başlıca nedenleri arasında nar’ın sağlık açısından öneminin anlaşılması sonucu insanların bu meyveye olan talebinin ve meyvenin ekonomik değerinin artması, üretimi yapılan nar çeşitlerinin piyasanın istediği özelliklerin hepsini birden taşımadığının görülmesi ile iç ve dış piyasada ihtiyaç duyulan yeni, kaliteli ve standart çeşitleri elde etmek için ıslah çalışmalarına başlanması sayılabilir. Bu amaçla Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde başlatılan seleksiyon çalışmalarıyla da kaliteli nar çeşitlerinin geliştirilmesi ve bu çeşitlerle ticari bahçelerin kurulması nar üretim alanları ve miktarlarının artmasında etkili olmuştur.

Narın kullanım alanları çok geniştir. Genellikle taze olarak tüketiminin güçlüğü, narın gıda endüstrisinde değişik ürünlere işlenmesi ihtiyacını doğurmuştur. Nar birçok ürüne işlenmekle beraber en fazla meyve suyu, konsantre ve ekşiye işlenmektedir (Cemeroğlu 1977, Bodur 1985, Bodur ve Yurdagel 1986, Saxena ve ark. 1987, Tabur ve ark. 1987, Onur 1988, Cemeroğlu ve Artık 1990, Ünal ve ark. 1995, Rege ve Pai 1999, Artes ve Tomas-Barberan 2000, Vardin 2000, Alper 2001, Benli 2001, Vardin ve Abbasoğlu, 2004). Narın işleneceği ürünü belirlemede bileşimi oldukça önemli rol oynamaktadır. Nar suyu, ekşi ve konsantre gibi ürünlerin üretiminde önemli olan parametrelerin başında suda çözünür kuru madde miktarı, pH, asitlik ve nar suyuna karakteristik rengini veren antosiyanin bileşimi gelmektedir.

Dünyada giderek artan sağlıklı beslenme bilinci nedeniyle fonksiyonel gıdalar ve bu gıdaların fonksiyonel bileşenleri üzerine yapılan çalışmalar da artmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda narın fonksiyonel gıdalar sınıfında yer alan bir meyve olduğu belirtilmektedir. Bu özelliğinin de içermiş olduğu antioksidanlar, polifenolik maddeler ve C vitamini içeriğinden ileri geldiği bildirilmektedir. Çünkü bu bileşiklerin vücutta serbest radikal oluşumunu engelleyerek kanser ve kalp damar hastalıklarını önlemede rolü olduğu (Gil ve ark. 2000) ve ayrıca bu maddelerin yüksek tansiyonlu hastalarda kan basıncını düşürerek hastalığı önleyici yönde etki gösterdiği belirtilmektedir (Aviram ve Dornfeld 2001). Bu çalışmalar doğrultusunda nar, tıbbi bitki olarak ilaç endüstrisi için de önemli bir hammadde durumundadır (Perez-Vicente ve ark. 2002).

Türkiye’de nar yiyilerek doğrudan tüketilmesinin yanı sıra nar ekşisi olarak çeşitli biçimlerde, özellikle salataya tat vermede, eti terbiyelemede veya doğrudan içilerek de tüketilmektedir. Nar taneleri de aynı zamanda salatalarda kullanılabilmekte, aşure, muhammara ve güllaç’a katılabilmekte ve çeşitli tatlı süslemelerinde kullanılmaktadır (Wikipedia Ans.).

2.7.2. Narın Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu

Dünyada yaklaşık 2 milyon ton nar üretilmektedir. Yakın Doğu, Hindistan ve çevre ülkelerle Güney Avrupa Ülkelerinden narın ticari olarak üretildiği ülkeler olarak söz edilmektedir. Dünyada en fazla nar üreten ülkeler Hindistan, İran, Çin, Türkiye, Suriye, Tunus, ABD, Pakistan, Fas, Mısır, İspanya ve Azerbaycan’dır (Çizelge 2.5) (Batem).

Çizelge 2.5. Dünyada Başlıca Nar Üreten ve İhraç Eden Ülkeler (2008)

Ülkeler	Üretim (ton)	İhracat (ton)
Hindistan	1 140 000	35 000
İran	705 000	60 000
Türkiye	127 760	12 000
ABD	110 000	17 000
Irak	80 000	
İspanya	40 000	15 000
Tunus	25 000	2 000
Afganistan	24 000	
İsrail	17 000	4 000
Azerbaycan	65 000	
Mısır	43 000	
Özbekistan	35 000	
Toplam	2 411 760	145 000

Türkiye narın anavatanı içinde yer almaktadır. Esas itibarıyla Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde düzenli plantasyonlar şeklinde üretim yapılmaktadır. Diğer bölgelerde sınır ağacı veya tek ağaçlar şeklinde yetiştirilmektedir. Nar üretim miktarımız yıllara göre değişmekle birlikte son yirmi yıllık dönemde genel bir artış grafiği çizmiştir. Genellikle yurt içinde tüketilen bir tür olmasına rağmen az miktarda da olsa dış satım gerçekleşmektedir. Nar çeşitli iklim ve toprak koşullarında yetişen ve bakımı kolay bir meyve türüdür. Dalında uzun süre kalabilmesi ve depoda muhafaza edilebilmesi pazarlaması için kolaylık sağlar. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucu C vitamini içerdiği, kalbi koruduğu, şekeri ve kolesterolü düşürerek birçok hastalığa karşı

bağışıklık sistemini güçlendirdiği belirtilen nar suyu ABD, İngiltere ve Almanya gibi dünyanın birçok ülkesinde büyük talep görmekte olan önemli bir ihraç ürünüdür. Özellikle son yıllarda nar ve nar suyuna olan bu talep artışı sebebiyle Türkiye'de çiftçilerin de bu konuda özellikle üretime yöneldikleri ve bu amaçla son 2 yılda milyonlarca nar fidanı dikildiği belirlenmiştir.

Türkiye'nin yaklaşık 50 ilinde nar yetiştiriciliği yapılmakla beraber 1000 ton'un üzerinde üretimi olan 12 il bulunmaktadır. Bunlar İçel, Denizli, Antalya, Aydın, Hatay, Gaziantep, Bilecik, Siirt, Karaman, İzmir, Adana ve Balıkesir illerimizdir. Türkiye ortalaması olarak ağaç başına verim yaklaşık 23 kg'dır. Avrupa'ya ihracata yönelik olan Hicaznar çeşidi son 20 yıldır Antalya, İçel, Adana, Aydın, Denizli ve Muğla illerinde yetiştirilmektedir. Bu illerde bahçe sayısı ve üretim miktarı hızla artmaktadır (Çukurova Üniversitesi TYHM 2006).

Çizelge 2.6. Türkiye 'de nar üreten en önemli iller (Anonim 2005c)

İl	Alan (hektar)	Üretim (Ton)	Üretim (%)
Antalya	1 882	28 053	38.4
İçel	309	8 334	11.4
Aydın	542	6 469	8.9
Denizli	415	5 979	8.2
Hatay	138	4 385	6.0
Siirt	900	3 159	4.3
Adana	118	2 272	3.1
İzmir	75	2 058	2.8
Muğla	131	1 512	2.1

2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Moussavi ve Khosravi (2011), adsorplayıcı olarak fıstık kabuğu atıklarını metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmışlardır. pH (2-10), adsorplayıcı dozu ($0.5-3 \text{ g L}^{-1}$), MM başlangıç derişimi ($100-400 \text{ mg L}^{-1}$), zaman (1-70 dk) ve sıcaklık ($20-50 \text{ }^\circ\text{C}$) gibi farklı deneysel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. MM'nin maksimum adsorplandığı pH, 8 olarak gözlemlenmiştir. Deneysel veriler adsorplayıcı dozunun uzaklaştırma yüzdesini etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. MM konsantrasyonu 300 mg L^{-1} 'den 100 mg L^{-1} 'ye düştüğü zaman uzaklaştırma yüzdesi belli bir zamanda % 94.6'dan % 99.7'ye yükselmiştir. Kinetik analizler sonucu; deneysel verilerin yalancı- ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile uyum sağladığı ve sistemi en iyi tanımlayan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 389 mg g^{-1} 'den 602 mg g^{-1} 'a yükselmiştir. Termodinamik parametreler, olayın kendiliğinden gerçekleşen fiziksel bir süreç olduğunu göstermiştir.

Abdel Salam ve ark. (2011), atık sulardan Cu (II) ve Zn (II) ağır metallerinin uzaklaştırılması için kömürleştirilmiş yer fıstığı kabuğu, uçucu kül ve doğal zeolit gibi düşük maliyetli adsorplayıcıları kullanarak adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. pH, zaman ve başlangıç metal derişimi gibi parametrelere bağlı olarak çalışılmıştır. Fıstık kabuğundan elde edilen kömür ve doğal zeolit adsorplayıcı olarak kullanıldığında optimum pH 6 ve uçucu kül kullanıldığında optimum pH 8 olarak bulunmuştur. Uçucu kül ve fıstık kabuğundan elde edilen kömür üzerinde denge temas süresi 2 saat olarak belirlenirken, doğal zeolit üzerinde 3 saat olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Ancak deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Endüstriyel atık sulardan Cu (II) ve Zn (II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında bu adsorplayıcıların adsorpsiyon kapasiteleri uçucu kül < yer fıstığı kabuğundan elde edilen kömür < doğal zeolit şeklinde bulunmuştur.

Hameed (2009), papaya tohumlarını katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmıştır. Deneyler $50-360 \text{ mg L}^{-1}$ derişim, 3-10 pH ve 0,05-1 g adsorban dozları ile 30°C 'de gerçekleştirilmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin gibi çeşitli izoterm modelleri arasında sistemi en iyi Langmuir izoterminin

temsil ettiği saptanmıştır. Sistem verileri en iyi yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile temsil edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $555.557 \text{ mg g}^{-1}$ 'dir.

Senthilkumar ve ark. (2011), sulu çözeltilerden Cu (II) iyonlarını uzaklaştırmak için biyosorplayıcı olarak ceviz kabuklarını kullanmıştır. Deneylerde pH etkisi, doz etkisi, zaman etkisi, başlangıç metal derişimi ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon pH 5'te gözlenmiştir. Artan sıcaklık ile Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi azalmıştır. Denge temas süresi 2 saat olarak belirlenmiş, deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de iyi derecede uyum gösterdiği belirtilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20.00 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süreci yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile açıklanmıştır. ΔG , ΔS , ΔH gibi termodinamik parametreler hesaplanmış ve olayın kendiliğinden, uygulanabilir ve ekzotermik bir süreç olduğu belirtilmiştir.

Jain ve Jayaram (2009), Hindistan'a özgü bir tür elma ağacı kabuğundan yaptıkları adsorplayıcıyı, metilen mavisini ve menekşe kristali boyalarına karşı kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda pH, boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Veriler, Langmuir izoterminin sistemi iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermiş ve adsorpsiyon kapasiteleri menekşe kristali boyarmaddesi için 130 mg g^{-1} ve MM için 95.2 mg g^{-1} bulunmuştur. Tepkime yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürümüştür. Tepkime endotermik olup, sıcaklık arttıkça entropi artmıştır.

Witek-Krowiak ve ark. (2011), sıcaklık, pH ve biyosorplayıcı dozunun bir fonksiyonu olarak fıstık kabuğu ile sulu çözeltilerden Cu (II) ve Cr (III) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemiştir. Her bir metal için optimum sorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Sips ve Redlich-Peterson izoterm modelleri ile karakterize edilmiştir. Tepkime yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürümüştür. Cu (II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25.39 mg g^{-1} ve Cr (III) iyonu için 27.86 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Uddin ve ark. (2009), metilen mavisini gidermede çay atığını kullanmıştır. Temas süresi, metilen mavisini derişimi, adsorplayıcı miktarı ve pH gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sistem 5 saatte dengeye gelmiştir. Langmuir izotermi sistem verilerini iyi bir şekilde temsil etmiş ve sistem verileri yalancı-ikinci

dereceden tepkime kinetik modeline uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.16 mg/g olarak bulunmuştur.

Nasuha ve ark. (2009), atık çayı kullanarak kesikli adsorpsiyon tekniği ile metilen mavisinin giderimi üzerinde çalışmıştır. Çalışmalar 50-500 mg L⁻¹ derişim, 3-12 çözelti pH'sı, 0,05-1 g adsorplayıcı miktarı ve 30-50 °C sıcaklıklar arasında yapılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi sistemi daha iyi temsil etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık arttıkça artmış ve 50°C'de 156 mg g⁻¹'a ulaşmıştır. Tepkimenin yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürüdüğü saptanmıştır. Adsorplayıcının reaksiyon başlangıcı ve sonundaki FT-IR ve SEM görüntüleri çekilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Bouزيد ve ark. tarafından (2008), sulu çözülden Cu (II) iyonlarının atık çamur ve elma kabuğu ile giderimini ve de bu iki adsorplayıcının giderim verimlerini karşılaştıran bir çalışma yapılmıştır. Deneyler kesikli olarak çalışılmış olup, temas süresinin, pH'ın, adsorplayıcı miktarının ve sıcaklığın bakır iyonlarının (Cu²⁺) giderimine etkisi araştırılmıştır. Kesikli deneyler sonucunda pH'ın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu, pH ve adsorplayıcı miktarının artmasıyla bakır gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri atık çamur ve elma kabuğu için yapılmıştır ve her iki adsorplayıcı için de Langmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir. Atık çamur ve elma kabuğunun bakırı adsorplama kapasiteleri sırayla maksimum 5.71 mg g⁻¹ ve 6.98 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, yüksek pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar sonucunda ΔG, ΔS, ΔH değerleri iki ayrı adsorplayıcı için de hesaplanmıştır ve adsorpsiyon reaksiyonunun elektrostatik kuvvet ile artan fiziksel bir süreç olduğu söylenmiştir.

Hameed ve Ahmad (2009), sarımsak kabuğunu metilen mavisini adsorpsiyonu için kullanmıştır. Çalışmalar 25-200 mg L⁻¹ derişim aralığında, 4-12 pH ve 30-40-50 °C'de yapılmıştır. Freundlich izotermi sistemi iyi bir şekilde temsil etmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi 82.64 mg g⁻¹'dan 142.86 mg g⁻¹'a artmaktadır. Sistemin yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile yürüdüğü saptanmıştır.

Pekkuz ve ark. (2008), kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözülden metanil sarısı ve metilen mavisini adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak

incelemişlerdir. Elde edilen kinetik veriler yalancı-birinci dereceden tepkime kinetik modeli, yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ve tanecik içi difüzyon modeli denklemine uygulanmış ve yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ve gözenek difüzyon hız sabitini hesaplamışlardır.

Tsai ve ark. (2008), bira atıklarını metilen mavisi giderimi için kullanmıştır. Elde edilen kinetik verilerin yalancı-ikinci dereceden tepkime kinetik modeli ile uyum sağladığı görülmüştür. 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 4.92 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Pavan ve ark. (2008), bir tür meyve atığını (Pasifulara edulis Sims. f. Flavicarpa Degener) metilen mavisi giderimi için kullanmışlardır. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, çalkalama zamanı ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sistem 56 saatte dengeye gelmiş ve alkali ortamda (pH=9) daha yüksek verim elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

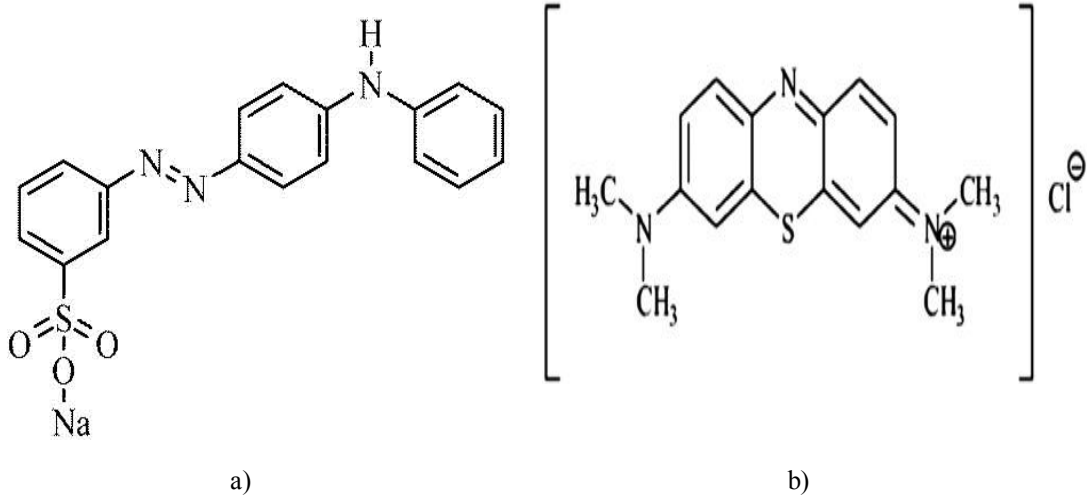
3.1. Deneysel Kısım

Sulu çözülden katyonik boyarmadde metilen mavisi, anyonik boyarmadde metanil sarısı ve ağır metallerden Cu (II) iyonunun uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılmıştır. Belli sıcaklık, çalkalama hızı ve belli sürelerde çalkalanmış olan çözeltilerden belli miktar alınarak gerekli seyreltmeler yapıldı. Adsorpsiyon sonrası boyarmadde çözeltilerinin derişimlerinin belirlenmesinde UV/vis spektrofotometresi (Perkin Elmer Lamda 25) ve Cu (II) çözeltilerinin derişimlerinin belirlenmesinde AAS (atomik absorpsiyon spektrometresi) (Perkin Elmer AAanalyst 400) kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada metilen mavisi (MM), metanil sarısı (MS) , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaOH, CH_3COOH , NaCl, HNO_3 , H_3PO_4 , sitrik asit, CH_3OH , HCl gibi kimyasal maddeler ve biyosorplayıcı olarak nar posası (NP) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.



Şekil 3.2.1. Metanil sarısı (a) ve metilen mavisinin (b) molekül yapısı

3.3. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Adsorpsiyonun pH'a bağıllığı ölçümlerinde pH metre (Microprocessor HI 9321), adsorplayıcıyı modifiye etme çalışması kapsamında magnetik karıştırıcı (Heidolph MR Heistandard) kullanılmıştır. Adsorplayıcıyı karakterize etme işlemi için yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılmış, adsorpsiyon sonrası denge boyarmadde derişimi (metilen mavisi ve metanil sarısı) ölçümlerinde UV/vis spektrofotometresi (Perkin Elmer Lamda 25) ve adsorpsiyon sonrası Cu (II) iyonu derişimi (Cu (II) ölçümlerinde AAS (Perkin Elmer AAanalyst 400) kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Biyosorplayıcıların Hazırlanması

3.4.1. Ham Nar Posasından Biyosorplayıcı Hazırlanması

Biyosorplayıcı olarak kullanılan nar posası Adana'da bulunan bir meyve suyu fabrikasından temin edilmiştir.

Nar posası öncelikle öğütücü ile belirli bir boyuta getirildi. Renk ve kirliliği gidermek için yıkama işlemi yapıldı. Sonra saf su ile yıkanıp etüvde 60 °C'de kurutularak biyosorplayıcı olarak kullanıma hazır hale getirildi.

3.4.2. Ham Nar Posasının Modifiye Edilmesiyle Biyosorplayıcı Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan biyosorplayıcı ile anyonik boyarmadde olan MS'nin uzaklaştırılması yok denecek kadar az olduğundan, MS'nin adsorplanmasını arttırmak için NP yüzeyi modifiye edildi. Bu amaçla NP yüzeyindeki karboksil grubu (-COOH) daha önce tanımlanan bir yöntemle göre asidik ortamda metanol ile esterleştirildi (Tiemann ve ark. 2002). Bunun için, 633 mL CH₃OH, 5.4 mL derişik HCl ve 9 g NP alınarak 1000 ml'lik balona bırakıldı. 48 saatlik reflaks süresinin ardından modifiye edilmiş nar posası (MNP) saf su ile yıkanıp daha sonra kurutularak hazır hale getirildi.

3.5. NP ve MNP' nin Yüzey Karakterizasyonuna İlişkin Çalışmalar

NP' nin sıfır yük noktası (pH_{SYN}) belirleme çalışmaları ve ayrıca NP ile MM ve Cu (II) iyonları yüklü NP'nin SEM ve FT-IR analizleri yapıldı.

NP'nin sıfır yük noktasını (pH_{SYN}) belirlemek için 0.01 M NaCl çözeltisi hazırlanarak 50 mL'lik erlenlere bırakıldı. 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile

pH'lar 2-12 arasında ayarlandı. Daha sonra 0.15 g NP her bir erlene bırakıldı ve 150 rpm hızında 48 saat çalkalamaya bırakıldı. Süreç tamamlandıktan sonra son pH'lar (pH_s) ölçülüp, başlangıç pH'a (pH_b) karşı ΔpH ($pH_b - pH_s$) grafiğe geçirildi (Çizelge 4.1, Şekil 4.14). ΔpH ($pH_b - pH_s$)'ın sıfır olduğu nokta sıfır yük noktası olarak belirlendi (Preethi ve Sivasamy 2006).

NP ile MM ve Cu (II) iyonları yüklü NP' nin SEM görüntüleri (Şekil 4.1–3) verilmiştir. SEM analizleri Tübitak Marmara Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

NP ile MM, MS ve Cu (II) iyonu adsorplamış NP'nin ve MNP ile MS adsorplamış MNP' nin FT- IR spektrumları Şekil 4.4-8'de verilmiştir.

3.6. Biyosorplayıcı Dozu Etkisine İlişkin Çalışmalar

Doz etkisi, NP-MM, NP-Cu (II) ve NP-MS adsorpsiyonlarında çalışılmış, çalışmadan önce denge temas sürelerini belirleyebilmek amacıyla her bir adsorplanan için ön çalışma yapıldı. MM' nin maksimum dalga boyunu (λ_{max}) belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanıldı ve λ_{max} 665 nm, çalışma denklemi $A = 0.2152C + 0.1102$ olarak belirlendi. Daha sonra başlangıç derişimi (C_0) 25 mg L⁻¹ olan MM çözeltisi hazırlanıp 50'şer mL erlenlere bırakıldı. 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV'de absorbanslarının belirlenmesiyle çalışma denkleminde t anındaki çözelti derişimleri bulundu. Başlangıç derişimi ve t anındaki derişimler (C_t) denklem (3.1)'de değerlendirildi ve t anında biyosorplayıcının 1 gramı tarafından adsorplanan miktarlar bulundu. t'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi. Aynı işlemler 75 mg L⁻¹ ve 150 mg L⁻¹ C_0 'ları için de yapılarak denge temas süresi 150 dk olarak belirlendi.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.1)$$

Cu (II) iyonu adsorpsiyonu için denge temas süresini belirleyebilmek amacıyla ön çalışmada C_0 'ı 10 mg/L olan Cu (II) iyonu çözeltisi hazırlanarak 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin AAS'de gerekli seyreltmeleri yapıldıktan sonra C_t 'ler belirlendi, q_t ise denklem (3.1)'den hesaplandı. t'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler

elde edildi. Aynı işlemler 20 mg L⁻¹ ve 30 mg L⁻¹ C₀'ları için de yapılarak denge temas süresi 150 dk olarak belirlendi.

MS'nin maksimum dalga boyunu (λ_{\max}) belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanıldı ve λ_{\max} 433 nm, çalışma denklemi $A = 0.0487C + 0.0694$ olarak belirlendi. Daha sonra C₀'ı 50 mg L⁻¹ olan MS çözeltisi hazırlanıp 50'şer mL erlenlere bırakıldı. 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV'de absorbanslarının belirlenmesiyle çalışma denkleminde C_t'ler bulundu. C₀ ve C_t'ler denklem (3.1)'de değerlendirilerek, biyosorplayıcının 1 gramı tarafından adsorplanan miktarlar bulundu. t'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi. Aynı işlemler 100 mg L⁻¹ C₀'ı için de yapılarak denge temas süresi 180 dk olarak belirlendi.

NP-MM, NP-Cu (II) ve NP-MS sistemleri için denge temas süreleri belirlenirken kullanılan derişimler aynı zamanda C₀ etkisi ve hız parametrelerinin hesaplanması için de kullanılmıştır.

3.6.1. MM Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları

MM adsorpsiyonunda, farklı miktarlarda alınan adsorplayıcılar C₀'ları 100 mg L⁻¹ olan 50 mL'lik MM çözeltilerine bırakılarak 30 °C'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numunelerin UV'de ölçümleri alınarak denklem (3.2)'den dengede 1 g NP tarafından adsorplanan miktarlar ve denklem (3.3)'den % A (adsorpsiyon) değerleri hesaplandı. m (adsorplayıcı dozu)' ye karşı q_e ve % A değerleri grafiğe geçirildi (Çizelge 4.2, Şekil 4.9).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

$$\%A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.6.2. Cu (II) İyonları Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları

Cu (II) iyonları adsorpsiyonunda, farklı miktarlarda alınan adsorplayıcılar C₀'ları 50 mg L⁻¹ olan 50 mL'lik Cu (II) çözeltilerine bırakılarak 30 °C'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numuneler AAS'de

ölçülerek C_e 'ler bulundu. Denklem (3.2)'den q_e 'ler ve denklem (3.3)'den % A değerleri hesaplandı. m 'ye karşı q_e ve % A değerleri grafiğe geçirildi (Çizelge 4.2, Şekil 4.10).

3.6.3. MS Adsorpsiyonu Üzerine NP Dozu Etkisi Çalışmaları

MS adsorpsiyonunda, farklı miktarlarda alınan adsorplayıcılar C_o 'ları 100 mg L^{-1} olan 50 mL 'lik metanil sarısı çözeltilerine bırakılarak $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numunelerin UV'de ölçümleri alınarak denklem (3.2)'den 1 g NP tarafından adsorplanan miktar q_e 'ler ve denklem (3.3)'den % A değerleri hesaplandı. m 'ye karşı q_e ve % A değerleri grafiğe geçirildi (Çizelge 4.2, Şekil 4.11).

3.7. pH Etkisine İlişkin Çalışmalar

pH etkisi, NP-MM ve NP-Cu (II) adsorpsiyonlarında çalışılmıştır.

3.7.1. NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna pH Etkisi Çalışmaları

MM adsorpsiyonunda, C_o 'ları 100 mg L^{-1} olan MM çözeltileri, 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 7.5 (doğal pH), 8, 9, 10, 11 olacak şekilde ayarlandı. 0.1 g NP , pH'ı farklı çözeltilere bırakılarak $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numuneler UV'de ölçülerek absorbanslar bulundu. Bu verilerden yararlanarak denklem (3.2)'den q_e 'ler ve denklem (3.3)'den % A değerleri hesaplandı. pH'a karşılık q_e 'ler ve % A'lar grafiğe geçirildi (Çizelge 4.3, Şekil 4.12).

3.7.2. NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi Çalışmaları

Cu (II) iyonları adsorpsiyonunda, C_o 'ları 50 mg L^{-1} olan Cu (II) çözeltileri, 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile pH 2, 3, 4, 5, 6 olacak şekilde ayarlandı. Ayrıca Cu (II) çözeltisinin doğal pH'ı 5.32 olarak bulundu. 0.1 g NP , pH'ı farklı çözeltilere ve doğal Cu (II) çözeltisine bırakılarak $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numuneler AAS'de ölçülerek C_e 'ler bulundu. Bu verilerden yararlanarak denklem (3.2)'den q_e 'ler ve denklem (3.3)'den % A değerleri hesaplandı. pH'a karşılık q_e 'ler ve % A'lar grafiğe geçirildi (Çizelge 4.4, Şekil 4.13).

3.8. Kinetik Çalışmalar

3.8.1. Adsorplananların Başlangıç Derişimlerinin (C_0) Etkisi

3.8.1.1. NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi

Başlangıç derişimi (C_0) 25 mg L⁻¹ olan MM çözeltisi her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı. 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV'de absorbanlarının belirlenmesiyle çalışma denkleminde C_t 'ler bulundu. C_0 ve C_t 'ler denklem (3.1)'de değerlendirilerek, biyosorplayıcının 1 gramı tarafından adsorplanan miktarlar (q_t) bulundu. t 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi.

Aynı işlemler 50, 75, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg L⁻¹ C_0 'ları için de yapıldı. t 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi (Çizelge 4.5, Şekil 4.15).

3.8.1.2. NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi

NP ile Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu için, C_0 'ı 10 mg L⁻¹ Cu (II) çözeltisi hazırlandı. Her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı. 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin AAS'de gerekli seyreltmeleri yapıldıktan sonra C_t 'ler belirlendi, q_t ise denklem (3.1)'den hesaplandı.

Aynı işlemler 20, 30, 40 ve 50 mg L⁻¹ C_0 'ları için de yapıldı. t 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi (Çizelge 4.6, Şekil 4.20).

3.8.1.3. NP Üzerinde MS Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi

NP ile MS adsorpsiyonu için başlangıç derişimi 25 mg L⁻¹ olan MS çözeltisi hazırlandı. Her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı. 0.1 g NP ile 30 °C'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV'de absorbanlarının belirlenmesiyle çalışma denkleminde C_t 'ler belirlendi, q_t ise denklem (3.1)'den hesaplandı.

Aynı işlemler 50, 75 ve 100 mg L⁻¹ C_0 'ları için de yapıldı. t 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi (Çizelge 4.7, Şekil 4.25).

3.8.1.4. MNP Üzerinde MS Adsorpsiyonuna C_0 Etkisi

MNP üzerinde MS adsorpsiyonu için başlangıç derişimi 25 mg L^{-1} olan MS çözültisi hazırlandı. Her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı. 0.1 g MNP ile 30°C 'de ve 120 rpm hızla çalkalamaya bırakıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV'de absorbanslarının belirlenmesiyle çalışma denkleminde C_t 'ler belirlendi, q_t ise denklem (3.1)'den hesaplandı.

Aynı işlemler 50, 75 ve 100 mg L^{-1} C_0 'ları için de yapıldı. t 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilerek kinetik eğriler elde edildi (Çizelge 4.7, Şekil 4.30).

Yapılan kinetik çalışmalardan NP-MM, NP-Cu (II), NP-MS ve MNP-MS adsorpsiyonları için denge temas süreleri sırasıyla 150, 150, 180 ve 180 dk olarak belirlendi.

3.8.2. Hız Parametrelerinin Hesaplanması

Elde edilen kinetik veriler yalancı-birinci dereceden (Denk. (2.1)), yalancı-ikinci dereceden (Denk. (2.2)), Weber-Morris (tanecik içi difüzyon modeli) (Denk. (2.6)) ve Elovich kinetik denklemlerinde (Denk. (2.7)) değerlendirilerek hız sabitleri ve diğer parametreler hesaplandı (Çizelge 4.8–19) (Şekil 4.16–19, 4.21–24, 4.26–29, 4.31–34).

3.9. Biyosorpsiyon İzoterm Çalışmaları

3.9.1. NP Üzerinde MM Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları

MM adsorpsiyonu izoterm çalışmalarında C_0 'ları 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270 mg L^{-1} olan MM çözültülerinden, 50 mL alınıp 0.1 g NP ile farklı sıcaklıklarda ($30\text{-}40\text{-}50^\circ\text{C}$) ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numunelerin gerekli seyreltmeleri yapılarak UV'de absorbansları bulundu. Çalışma denkleminde yararlanarak C_e 'ler ve denklem (3.2)'den q_e 'ler belirlendi. C_e ve q_e değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon izoterm eğrileri çizildi (Çizelge 4.20, Şekil 4.35).

3.9.2. NP Üzerinde Cu (II) İyonları Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları

Cu (II) adsorpsiyonu izoterm çalışmalarında C_0 'ları 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 65 mg L^{-1} olan Cu (II) çözültülerinden 50 mL alınıp 0.1 g NP ile farklı sıcaklıklarda ($30\text{-}40\text{-}50^\circ\text{C}$) ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre

tamamlandıktan sonra alınan numunelerin gerekli seyreltmeleri yapılarak AAS'de C_e 'ler ve denklem (3.2)'den q_e 'ler belirlendi. C_e ve q_e değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon izoterm eğrileri çizildi (Çizelge 4.20, Şekil 4.40).

3.9.3. NP ve MNP Üzerinde MS Adsorpsiyonu İzoterm Çalışmaları

MS adsorpsiyonu izoterm çalışmalarında C_0 'ları 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mg L⁻¹ olan MS çözeltilerinden 50 mL alınıp 0.1 g NP ile farklı sıcaklıklarda (30-40-50 °C) ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numunelerin gerekli seyreltmeleri yapılarak UV'de absorbanları bulundu. Çalışma denkleminde yararlanarak C_e 'ler ve denklem (3.2)'den q_e 'ler belirlendi. C_e ve q_e değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon izoterm eğrileri çizildi (Çizelge 4.20, Şekil 4.45).

MNP üzerinde MS adsorpsiyonu izoterm çalışmalarında ise, C_0 'ları 11, 14, 17, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80 mg L⁻¹ olan MS çözeltilerinden 50 mL alınıp 0.1 g MNP ile farklı sıcaklıklarda (30-40-50 °C) ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra alınan numunelerin gerekli seyreltmeleri yapılarak UV'de absorbanları bulundu. Çalışma denkleminde yararlanarak C_e 'ler ve denklem (3.2)'den q_e 'ler belirlendi. C_e ve q_e değerlerinden yararlanarak adsorpsiyon izoterm eğrileri çizildi (Çizelge 4.21, Şekil 4.50).

Yapılan çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir (Denk. 2.11), Freundlich (Denk. 2.15), Temkin (Denk. 2.16) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) (Denk. 2.17) izoterm modellerinde değerlendirildi (Çizelge 4.22–31, Şekil 4.36–39, 4.41–44, 4.46–49, 4.51–54).

3.10. Biyosorpsiyon Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

NP üzerinde MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve MNP üzerinde MS'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek üzere, Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler denklem (2.8) ve (2.9) kullanılarak hesaplandı (Çizelge 4.32–33, Şekil 4.55).

3.11. NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi Çalışmaları

MM adsorpsiyonu üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Bu amaçla başlangıç derişimi 200 mg L^{-1} olan MM çözeltisi, her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı.

Derişimleri 0 M (50 mL saf su + 50 mL metilen mavisi çözeltisi), 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 M olan 50 mL'lik tuz (NaCl) çözeltileri hazırlanıp erlenelere bırakıldı. Her birine 0.1 g NP bırakılarak $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra UV'de absorbanlar ölçülerek, denklem (3.2)'den 1 g NP tarafından adsorplanan miktar q_e 'ler ve denklem (3.3)'den % A değerleri hesaplandı. Tuz derişimlerine karşılık q_e ve % A değerleri grafiğe geçirildi (Çizelge 4.34, Şekil 4.56).

3.12. Desorpsiyon Çalışmaları

3.12.1. NP Üzerinde Adsorplanmış MM'nin Desorpsiyonu

Adsorplanan MM'nin desorpsiyon çalışması için ilk önce ön çalışma yapıldı. Ön çalışma kapsamında C_0 'ı 100 mg L^{-1} olan MM çözeltisi her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakılıp, 0.1 g NP ile $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra NP çözeltilerden ayrılmadan önce numuneler tüplere alındı. Daha sonra NP çözeltilerden uzaklaştırılarak kurutuldu. Alınan numunelerin UV'de absorbanları ölçülüp çalışma denklemi yardımıyla C_e 'ler hesaplandı. Denklem (3.2)'den yararlanarak q_e 'ler hesaplandı. Bu şekilde toplam adsorplanan miktar alınan erlen sayısına bölünerek, ortalama adsorplanan miktar (q_e) ve adsorplanan derişim (C_a) bulundu (Çizelge 4.35, Şekil 4.57).

İkinci aşamada boya yüklü adsorplayıcılardan 0.1'er g tartılarak 50 mL saf su, 50' şer mL 0.1 M HCl, 0.1 M H_3PO_4 , 0.1 M HNO_3 , 0.1 M CH_3COOH ve 0.1 M sitrik asit çözeltileri içerisine bırakılıp $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Alınan numunelerin UV'de absorbanları ölçülüp çalışma denklemi yardımıyla çözelti derişimleri yani desorplanan derişim (C_{des}) ve hesap yoluyla 1 g NP tarafından desorplanan miktar (q_{des}) bulundu. Ön çalışmada bulunan q_e değeri göz önüne alınarak % desorpsiyon (Denk. 3.4) hesaplandı.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{C_{des}}{C_a} \cdot 100 \text{ veya } \% \text{ Desorpsiyon} = \frac{q_{des}}{q_e} \cdot 100 \quad (3.4)$$

3.12.2. NP Üzerinde Adsorplanmış Cu (II) İyonlarının Desorpsiyonu

Cu (II) desorpsiyonu çalışması için ön çalışma olarak başlangıç derişimi 50 mg L^{-1} olan Cu (II) çözeltisi her bir erlene 50 mL olacak şekilde bırakıldı ve 0.1 g NP ile $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Süre tamamlandıktan sonra sorplayıcı çözeltiden ayrılmadan önce numuneler tüplere alındı. Daha sonra NP çözeltiden uzaklaştırılarak kurutuldu. Alınan numunelerin AAS'de derişimleri ölçüldü ve denklem (3.2)'den q_e 'ler hesaplandı. Bu şekilde toplam adsorplanan miktar alınan erlen sayısına bölünerek, ortalama adsorplanan miktar ve adsorplanan derişim (C_a) bulundu (Çizelge 4.35, Şekil 4.57).

İkinci aşamada Cu (II) yüklü sorplayıcılardan 0.1'er g tartılarak 50 mL saf su, 50' şer mL 0.01 M HCl, 0.01 M NaCl, 0.01 M HNO₃, 0.01 M CH₃COOH ve 0.01 M sitrik asit çözeltileri içerisine bırakılıp $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 120 rpm hızla denge süresince çalkalandı. Alınan numunelerin AAS'de derişimleri ölçülüp çözelti derişimleri yani desorplanan derişim C_{des} 'ler ve hesap yoluyla q_{des} 'ler bulundu. Ön çalışmada bulunan q_e değeri göz önüne alınarak % desorpsiyon (Denk. 3.4) hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Çizelge ve Şekiller

Çizelge 4.1. NP için pH_{SYN} 'nin (sıfır yük noktası) belirlenmesine ilişkin veriler

Adsorplayıcı	pH_b	$\Delta pH (pH_b - pH_s)$
NP	2	-0.10
	3	-1.15
	4	-2.22
	5	-1.50
	6	-0.41
	7	0.39
	8	1.24
	9	2.19
	10	3.29
	11	4.17

Çizelge 4.2. NP ile sulu çözeltiden MM (C_o : 100 mg L⁻¹), MS (C_o : 100 mg L⁻¹) ve Cu (II) iyonunun (C_o : 50 mg L⁻¹) adsorpsiyonu üzerinde adsorplayıcı dozu etkisine ilişkin veriler (V: 50 mL, hız: 120 rpm)

Adsorplayıcı miktarı (g)	MM		MS		Cu (II)	
	q_e (mg g ⁻¹)	% A	q_e (mg g ⁻¹)	% A	q_e (mg g ⁻¹)	% A
0.1	18.60	38.6	1.89	3.66	7.11	27.68
0.2	12.60	52.3	1.64	6.36	6.34	49.37
0.3	11.33	70.5	1.60	9.30	4.83	56.41
0.4	9.70	80.5	1.56	12.09	4.65	72.42
0.5	7.86	81.6	1.54	14.92	4.05	78.84
0.6	7.05	87.8	1.49	17.33	3.73	87.13
0.7	6.30	91.5	1.44	19.53	3.29	89.66
0.8	5.58	92.6	1.40	21.70	2.92	90.95
0.9	5.01	93.6	1.34	23.37	2.60	91.10
1.0	4.53	94.0	1.28	24.81	2.37	92.27

Çizelge 4.3. NP ile sulu çözeltiden MM'nin (C_o : 100 mg L⁻¹) adsorpsiyonu üzerine pH etkisine ilişkin veriler (V: 50 mL, m: 0.1 g, hız: 120 rpm)

Değer	pH										
	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=7.5 (Doğal pH)	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
q_e	5.36	9.09	12.43	15.12	18.50	20.14	20.68	20.55	20.49	20.57	19.16
% A	10.95	18.57	25.40	30.89	37.80	41.15	42.25	41.99	41.86	42.03	39.15

Çizelge 4.4. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun (C_o : 50 mg L⁻¹) adsorpsiyonu üzerine pH etkisine ilişkin veriler (V: 50 mL, m: 0.1 g, hız: 120 rpm)

Değerler	pH					
	pH= 2	pH= 3	pH= 4	pH= 5	pH= 5.32 (doğal pH)	pH= 6
q_e (mg g ⁻¹)	0.38	4.53	7.71	8.53	8.92	8.57
% A	1.47	17.5	29.79	32.96	34.47	33.11

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.5. NP ile sulu çözeltiden MM'nin adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler
($V= 50$ mL, $m= 0.1$ g, $T= 303$ K, hız: 120 rpm, t: 300 dk)

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)							
	t (dk)	$C_0 = 25$ mg L ⁻¹	$C_0 = 50$ mg L ⁻¹	$C_0 = 75$ mg L ⁻¹	$C_0 = 100$ mg L ⁻¹	$C_0 = 150$ mg L ⁻¹	$C_0 = 200$ mg L ⁻¹	$C_0 = 250$ mg L ⁻¹	$C_0 = 300$ mg L ⁻¹
NP	5	1.23	2.50	3.62	4.70	5.23	5.56	7.29	8.37
	10	1.75	3.28	3.82	5.80	6.26	6.91	8.70	11.55
	20	2.55	4.78	5.99	6.46	7.69	8.73	10.82	14.55
	30	2.98	5.67	6.82	9.16	8.65	10.09	12.30	18.18
	40	3.57	6.38	7.64	10.6	9.58	12.27	14.73	20.18
	60	4.27	7.95	9.25	11.4	13.40	15.55	18.73	23.73
	90	4.84	9.60	10.70	12.36	14.82	17.00	21.64	25.55
	120	5.47	10.2	11.70	13.55	16.09	18.82	23.09	26.64
	150	5.55	10.45	12.80	14.90	16.91	19.18	23.18	26.64
	180	5.64	10.64	12.82	15.00	16.91	19.55	23.36	26.70
	210	5.64	10.55	13.09	15.18	17.09	19.45	23.36	26.91
	240	5.82	10.45	13.27	15.36	17.27	19.45	23.36	26.82
	270	5.64	10.73	13.36	15.27	17.27	19.45	23.55	27.09
300	5.82	10.73	13.55	15.55	17.55	19.64	23.82	27.09	

Çizelge 4.6. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler ($V= 50$ mL, $m= 0.1$ g, $T= 303$ K, hız: 120 rpm, t: 240 dk)

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)				
	t (dk)	$C_0 = 10$ mg L ⁻¹	$C_0 = 20$ mg L ⁻¹	$C_0 = 30$ mg L ⁻¹	$C_0 = 40$ mg L ⁻¹	$C_0 = 50$ mg L ⁻¹
NP	3	0.72	0.86	1.55	1.78	2.78
	7	0.86	0.91	1.65	2.13	2.99
	12	1.05	1.29	1.98	2.40	3.20
	18	1.51	1.58	2.28	2.68	3.36
	25	1.69	1.83	2.51	2.99	3.80
	35	2.09	2.28	2.76	3.20	3.94
	45	2.29	2.50	3.09	3.46	4.29
	60	2.46	3.00	3.54	4.09	4.77
	90	2.63	3.36	3.96	4.80	5.88
	120	2.73	3.64	4.40	5.21	6.34
	150	2.89	3.91	4.67	5.21	6.34
	180	2.89	3.94	4.69	5.23	6.37
	210	2.91	3.94	4.72	5.25	6.39
240	2.91	3.94	4.72	5.25	6.38	

Çizelge 4.7. NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin adsorpsiyonu üzerinde C_0 etkisine ilişkin kinetik veriler ($V= 50$ mL, $m= 0.1$ g, $T= 303$ K, hız: 120 rpm, $t: 300$ dk)

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g^{-1})			
	t (dk)	$C_0 = 25$ mg L^{-1}	$C_0 = 50$ mg L^{-1}	$C_0 = 75$ mg L^{-1}	$C_0 = 100$ mg L^{-1}
NP	5	0.100	0.290	0.510	0.850
	10	0.140	0.320	0.647	0.960
	20	0.200	0.410	0.750	1.130
	30	0.240	0.465	0.833	1.204
	40	0.261	0.512	0.920	1.310
	60	0.297	0.606	1.090	1.400
	90	0.329	0.675	1.160	1.484
	120	0.355	0.727	1.214	1.560
	150	0.382	0.774	1.249	1.627
	180	0.421	0.809	1.275	1.682
	210	0.429	0.823	1.295	1.695
	240	0.435	0.819	1.285	1.701
	270	0.435	0.827	1.305	1.705
	300	0.441	0.830	1.285	1.701
MNP	5	1.98	2.80	3.53	3.88
	10	2.29	3.22	3.92	4.42
	20	2.99	3.73	4.50	5.41
	30	3.28	4.48	5.20	6.14
	40	3.58	5.08	5.88	6.94
	60	3.98	5.96	6.75	8.00
	90	4.25	6.63	7.40	8.83
	120	4.44	7.00	7.82	9.52
	150	4.57	7.18	8.11	9.92
	180	4.67	7.36	8.25	10.21
	210	4.72	7.42	8.30	10.29
	240	4.69	7.48	8.30	10.29
	270	4.75	7.45	8.32	10.29
	300	4.78	7.50	8.33	10.29

Çizelge 4.8. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	$\log (q_e - q_t)$				t/q_t (dk g mg^{-1})			
	t (dk)	$C_0 = 25$ mg L^{-1}	$C_0 = 75$ mg L^{-1}	$C_0 = 150$ mg L^{-1}	$C_0 = 250$ mg L^{-1}	$C_0 = 25$ mg L^{-1}	$C_0 = 75$ mg L^{-1}	$C_0 = 150$ mg L^{-1}	$C_0 = 250$ mg L^{-1}
NP	5	0.649	0.979	1.077	1.208	4.07	1.38	0.96	0.69
	10	0.595	0.970	1.038	1.168	5.71	2.62	1.60	1.15
	20	0.497	0.855	0.977	1.101	7.84	3.34	2.60	1.85
	30	0.433	0.801	0.930	1.047	10.07	4.40	3.47	2.44
	40	0.326	0.741	0.880	0.940	11.20	5.24	4.18	2.72
	60	0.152	0.591	0.576	0.673	14.05	6.49	4.48	3.20
	90	-0.070	0.389	0.371	0.255	18.60	8.41	6.07	4.16
	120	-0.658	0.161	0.033	-0.456	21.94	10.26	7.46	5.20
	150	-0.854	-0.456	-0.585		27.03	11.72	8.87	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.9. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denklemine değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)			
	Int	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=150$ mg L ⁻¹	$C_0=250$ mg L ⁻¹
NP	1.61	1.23	3.62	5.23	7.29
	2.30	1.75	3.82	6.26	8.70
	2.99	2.55	5.99	7.69	10.82
	3.40	2.98	6.82	8.65	12.30
	3.69	3.57	7.64	9.58	14.73
	4.09	4.27	9.25	13.4	18.73
	4.50	4.84	10.7	14.82	21.64
	4.79	5.47	11.7	16.09	23.09
	5.01	5.55	12.8	16.91	

Çizelge 4.10. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denklemine değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)			
	$t^{1/2}$ (dk ^{1/2})	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=150$ mg L ⁻¹	$C_0=250$ mg L ⁻¹
NP	2.24	1.23	3.62	5.23	7.29
	3.16	1.75	3.82	6.26	8.70
	4.47	2.55	5.99	7.69	10.82
	5.48	2.98	6.82	8.65	12.30
	6.32	3.57	7.64	9.58	14.73
	7.75	4.27	9.25	13.40	18.73
	9.49	4.84	10.70	14.82	21.64
	10.95	5.47	11.70	16.09	23.09
	12.25	5.55	12.80	16.91	23.18
	13.42	5.64	12.82	16.91	23.36
	14.49	5.64	13.09	17.09	23.36
	15.49	5.82	13.27	17.27	23.36
	16.43	5.64	13.36	17.27	23.55
17.32	5.82	13.55	17.55	23.82	

Çizelge 4.11. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	$\log(q_e - q_t)$					t/q_t (dk g mg ⁻¹)				
	t (dk)	$C_0=10$ mg L ⁻¹	$C_0=20$ mg L ⁻¹	$C_0=30$ mg L ⁻¹	$C_0=40$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=10$ mg L ⁻¹	$C_0=20$ mg L ⁻¹	$C_0=30$ mg L ⁻¹	$C_0=40$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹
NP	3	0.338	0.487	0.498	0.538	0.554	4.17	3.49	1.94	1.69	1.08
	7	0.310	0.480	0.484	0.491	0.528	8.14	7.69	4.24	3.29	2.34
	12	0.267	0.422	0.435	0.452	0.500	11.43	9.30	6.06	5.00	3.75
	18	0.143	0.371	0.384	0.407	0.477	11.92	11.39	7.89	6.72	5.36
	25	0.083	0.322	0.340	0.350	0.408	14.79	13.66	9.96	8.36	6.58
	35	-0.036	0.217	0.288	0.307	0.384	17.68	15.35	12.68	10.94	8.88
	45	-0.086	0.155	0.207	0.248	0.316	21.63	18.00	14.56	13.01	10.49
	60	-0.337	0.032	0.064	0.057	0.201	24.59	20.00	16.95	14.67	12.58
	90	-0.523	-0.244	-0.131	-0.367	-0.319	34.62	26.79	22.73	18.75	15.31
	120	-0.796	-0.538	-0.523	-1.699	-1.699	43.80	32.97	27.27	23.03	18.93
	150	-2.000	-1.699	-1.523			51.90	38.36	32.12		

Çizelge 4.12. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)				
	Int	$C_0=10$ mg L ⁻¹	$C_0=20$ mg L ⁻¹	$C_0=30$ mg L ⁻¹	$C_0=40$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹
NP	1.099	0.72	0.86	1.55	1.78	2.78
	1.946	0.86	0.91	1.65	2.13	2.99
	2.485	1.05	1.29	1.98	2.40	3.20
	2.890	1.51	1.58	2.28	2.68	3.36
	3.219	1.69	1.83	2.51	2.99	3.80
	3.555	2.09	2.28	2.76	3.20	3.94
	3.807	2.29	2.50	3.09	3.46	4.29
	4.094	2.46	3.00	3.54	4.09	4.77
	4.500	2.63	3.36	3.96	4.80	5.88
	4.787	2.73	3.64	4.40	5.21	6.34
5.011	2.89	3.91	4.67			

Çizelge 4.13. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)				
	$t^{1/2}$ (dk ^{1/2})	$C_0=10$ mg L ⁻¹	$C_0=20$ mg L ⁻¹	$C_0=30$ mg L ⁻¹	$C_0=40$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹
NP	1.732	0.72	0.86	1.55	1.78	2.78
	2.646	0.86	0.91	1.65	2.13	2.99
	3.464	1.05	1.29	1.98	2.40	3.20
	4.243	1.51	1.58	2.28	2.68	3.36
	5.000	1.69	1.83	2.51	2.99	3.80
	5.916	2.09	2.28	2.76	3.20	3.94
	6.708	2.29	2.50	3.09	3.46	4.29
	7.746	2.46	3.00	3.54	4.09	4.77
	9.487	2.63	3.36	3.96	4.80	5.88
	10.954	2.73	3.64	4.40	5.21	6.34
	12.247	2.89	3.91	4.67	5.21	6.34
	13.416	2.89	3.94	4.69	5.23	6.37
	14.491	2.91	3.94	4.72	5.25	6.39
15.492	2.91	3.94	4.72	5.25	6.38	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.14. NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik denklemlerinde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	$\log (q_e - q_t)$				t/q_t (dk g mg ⁻¹)			
	t (dk)	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=100$ mg L ⁻¹	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=100$ mg L ⁻¹
NP	5	-0.479	-0.274	-0.108	-0.072	50.00	17.24	9.80	5.88
	10	-0.535	-0.299	-0.192	-0.133	71.43	31.25	15.46	10.42
	20	-0.635	-0.385	-0.268	-0.246	100.00	48.78	26.67	17.70
	30	-0.717	-0.447	-0.341	-0.307	125.00	64.52	36.01	24.92
	40	-0.767	-0.509	-0.433	-0.412	153.26	78.13	43.48	30.53
	60	-0.870	-0.666	-0.701	-0.527	202.02	99.01	55.05	42.86
	90	-0.987	-0.833	-0.889	-0.672	273.56	133.33	77.59	60.65
	120	-1.114	-1.022	-1.125	-0.863	338.03	165.06	98.85	76.92
	150	-1.301	-1.319	-1.398	-1.155	392.67	193.80	120.10	92.19
	180	-1.959	-1.886	-1.854	-1.824	427.55	222.50	141.18	107.02
MNP	5	0.438	0.667	0.679	0.806	2.525	1.786	1.416	1.289
	10	0.386	0.625	0.641	0.767	4.367	3.106	2.551	2.262
	20	0.238	0.569	0.580	0.687	6.689	5.362	4.444	3.697
	30	0.158	0.471	0.491	0.616	9.146	6.696	5.769	4.886
	40	0.057	0.373	0.384	0.522	11.173	7.874	6.803	5.764
	60	-0.131	0.17	0.190	0.356	15.075	10.067	8.889	7.500
	90	-0.328	-0.092	-0.046	0.158	21.176	13.575	12.162	10.193
	120	-0.553	-0.357	-0.319	-0.125	27.027	17.143	15.345	12.605
	150	-0.824	-0.585	-0.721	-0.456	32.823	20.891	18.496	15.121
	180	-1.301	-1.097	-1.301	-1.222	38.544	24.457	21.818	17.630

Çizelge 4.15. NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Elovich denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)			
	Int	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=100$ mg L ⁻¹
NP	1.61	0.100	0.290	0.510	0.850
	2.3	0.140	0.320	0.647	0.960
	2.99	0.200	0.410	0.750	1.130
	3.4	0.240	0.465	0.833	1.204
	3.69	0.261	0.512	0.920	1.310
	4.09	0.297	0.606	1.090	1.400
	4.5	0.329	0.675	1.160	1.484
	4.79	0.355	0.727	1.214	1.560
	5.01	0.382	0.774	1.249	1.627
	5.19	0.421	0.809	1.275	1.682
MNP	1.61	1.98	2.80	3.53	3.88
	2.3	2.29	3.22	3.92	4.42
	2.99	2.99	3.73	4.50	5.41
	3.4	3.28	4.48	5.20	6.14
	3.69	3.58	5.08	5.88	6.94
	4.09	3.98	5.96	6.75	8.00
	4.5	4.25	6.63	7.40	8.83
	4.79	4.44	7.00	7.82	9.52
	5.01	4.57	7.18	8.11	9.92
	5.19	4.67	7.36	8.25	10.21

Çizelge 4.16. NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	Süre	q_t (mg g ⁻¹)			
	$t^{1/2}$ (dk ^{1/2})	$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=100$ mg L ⁻¹
NP	2.24	0.100	0.290	0.510	0.850
	3.16	0.140	0.320	0.647	0.960
	4.47	0.200	0.410	0.750	1.130
	5.48	0.240	0.465	0.833	1.204
	6.32	0.261	0.512	0.920	1.310
	7.75	0.297	0.606	1.090	1.400
	9.49	0.329	0.675	1.160	1.484
	10.95	0.355	0.727	1.214	1.560
	12.25	0.382	0.774	1.249	1.627
	13.42	0.421	0.809	1.275	1.682
	14.49	0.429	0.823	1.295	1.695
	15.49	0.435	0.819	1.285	1.701
	16.43	0.435	0.827	1.305	1.705
	17.32	0.441	0.830	1.285	1.701
MNP	2.24	1.98	2.80	3.53	3.88
	3.16	2.29	3.22	3.92	4.42
	4.47	2.99	3.73	4.50	5.41
	5.48	3.28	4.48	5.20	6.14
	6.32	3.58	5.08	5.88	6.94
	7.75	3.98	5.96	6.75	8.00
	9.49	4.25	6.63	7.40	8.83
	10.95	4.44	7.00	7.82	9.52
	12.25	4.57	7.18	8.11	9.92
	13.42	4.67	7.36	8.25	10.21
	14.49	4.72	7.42	8.30	10.29
	15.49	4.69	7.48	8.30	10.29
	16.43	4.75	7.45	8.32	10.29
	17.32	4.78	7.50	8.33	10.29

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.17. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri

Adsorplayıcı	Kinetik Model	Sabitler	C_0 (mg L ⁻¹)			
			$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=150$ mg L ⁻¹	$C_0=250$ mg L ⁻¹
NP	Yalancı- birinci derece	$k_{ads,1}$	0.0242	0.0205	0.0249	0.0320
		q_e	5.42	11.94	16.50	24.84
		R^2	0.9819	0.9524	0.9664	0.9593
	Yalancı- ikinci derece	$k_{ads,2}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$
		q_e	6.65	14.64	19.65	27.47
		h	0.217	0.502	0.695	1.034
		$t^{-1/2}$	30.67	29.15	28.25	26.60
		R^2	0.9916	0.9819	0.9735	0.9667
		R^2	0.9916	0.9819	0.9735	0.9667
	Weber-Morris	k_{p1}	0.5538	1.0633	1.0584	2.0230
		k_{p2}	0.2608	0.7678	0.8398	0.9932
		k_{p3}	0.0369	0.1562	0.1249	0.1049
		$(R_1)^2$	0.9979	0.9685	0.9994	0.9741
		$(R_2)^2$	0.8575	0.9970	0.9997	1
		$(R_3)^2$	0.3336	0.9648	0.9134	0.8112
		C_1	0.009	0.969	2.895	2.175
		C_2	2.445	3.336	6.878	12.215
	C_3	5.142	10.821	15.306	21.875	
	Elovich	α	0.518	1.33	1.95	2.79
		β	0.736	0.353	0.270	0.190
		R^2	0.9811	0.9608	0.9302	0.9290

Çizelge 4.18. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri

Adsorplayıcı	Kinetik Model	Sabitler	C_0 (mg L ⁻¹)				
			$C_0=10$ mg L ⁻¹	$C_0=20$ mg L ⁻¹	$C_0=30$ mg L ⁻¹	$C_0=40$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹
NP	Yalancı - birinci derece	$k_{ads,1}$	0.0309	0.0288	0.0269	0.0378	0.0380
		q_e	2.81	4.41	4.46	5.73	6.59
		R^2	0.9156	0.8978	0.9029	0.8607	0.8335
	Yalancı – ikinci derece	$k_{ads,2}$	0.0153	0.0073	0.0094	0.0096	0.0093
		q_e	3.22	4.55	5.08	5.67	6.73
		h	0.159	0.151	0.243	0.309	0.421
		$t^{-1/2}$	20.28	30.12	20.92	18.38	15.97
		R^2	0.9934	0.9809	0.9789	0.9652	0.9609
		R^2	0.9934	0.9809	0.9789	0.9652	0.9609
	Weber-Morris	k_{p1}	0.3390	0.3560	0.3198	0.3629	0.3279
		k_{p2}	0.0846	0.1997	0.2673	0.2795	0.3136
		k_{p3}	0.0074	0.0085	0.0168	0.013	0.013
		$(R_1)^2$	0.9800	0.9800	0.9883	0.9893	0.9809
		$(R_2)^2$	0.9902	0.9995	0.9961	1	1
		$(R_3)^2$	0.7976	0.6315	0.9138	0.9092	0.7302
		C_1	0.020	0.096	0.903	1.142	2.106
		C_2	1.812	1.457	1.456	2.149	2.905
	C_3	2.797	3.814	4.467	5.053	6.186	
	Elovich	α	0.435	0.408	1.05	1.23	2.83
		β	1.60	1.16	1.17	1.07	1.05
		R^2	0.9636	0.9426	0.9287	0.9092	0.8418

Çizelge 4.19. NP ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri

Adsorplayıcı	Kinetik Model	Sabitler	C_0 (mg L ⁻¹)			
			$C_0=25$ mg L ⁻¹	$C_0=50$ mg L ⁻¹	$C_0=75$ mg L ⁻¹	$C_0=100$ mg L ⁻¹
NP	Yalancı - birinci derece	$k_{ads,1}$	0.0157	0.0189	0.0214	0.0196
		q_e	0.353	0.654	0.846	0.951
		R^2	0.9164	0.9608	0.9911	0.9442
	Yalancı – ikinci derece	$k_{ads,2}$	0.0835	0.0513	0.0496	0.0519
		q_e	0.454	0.880	1.366	1.739
		h	0.017	0.040	0.093	0.157
		$t^{1/2}$	26.39	22.17	14.71	11.07
		R^2	0.9886	0.9903	0.9970	0.9966
	Weber-Morris	k_{p1}	0.0405	0.0564	0.0957	0.1113
		k_{p2}	0.0188	0.0372	0.0357	0.0505
		k_{p3}	0.0047	0.0048	0.0032	0.0050
		$(R_1)^2$	0.9924	0.9927	0.9871	0.9938
		$(R_2)^2$	0.9990	0.9993	0.9933	0.9997
		$(R_3)^2$	0.9367	0.8024	0.1908	0.7415
		C_1	0.013	0.155	0.317	0.609
		C_2	0.151	0.319	0.818	1.007
	Elovich	α	0.0464	0.134	0.375	1.49
		β	11.47	6.47	4.42	4.24
R^2		0.9897	0.9706	0.9851	0.9950	
MNP	Yalancı - birinci derece	$k_{ads,1}$	0.0210	0.0221	0.0244	0.0235
		q_e	2.86	5.61	6.35	8.57
		R^2	0.9877	0.9906	0.9783	0.9518
	Yalancı – ikinci derece	$k_{ads,2}$	0.0158	0.00656	0.00677	0.00468
		q_e	4.94	8.06	8.91	11.09
		h	0.386	0.426	0.537	0.576
		$t^{1/2}$	12.80	18.90	16.58	19.27
		R^2	0.9984	0.9948	0.9953	0.9939
	Weber-Morris	k_{p1}	0.3724	0.5808	0.5952	0.7591
		k_{p2}	0.1162	0.2004	0.2579	0.3965
		k_{p3}	0.0255	0.0321	0.0187	0.0169
		$(R_1)^2$	0.9866	0.9877	0.9878	0.9973
		$(R_2)^2$	0.9945	0.9735	0.9948	0.9859
		$(R_3)^2$	0.7830	0.8128	0.8699	0.5316
		C_1	1.1908	1.3639	2.0449	2.0761
		C_2	3.1535	4.7532	4.9668	5.1027
	Elovich	α	1.71	1.43	2.23	2.05
		β	1.26	0.704	0.681	0.522
R^2		0.9932	0.9699	0.9702	0.9774	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.20. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler (V: 50 mL , m: 0.1 g, hız: 120 rpm)

Adsorplanan Madde	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
MM	10	2.473	4.14	4.622	3.96	5.663	2.51
	15	3.33	6.23	5.226	5.60	5.755	5.02
	20	4.355	8.25	5.548	7.70	7.762	7.29
	30	8.914	11.5	12.415	10.8	12.465	8.80
	40	10.778	14.0	14.688	12.8	18.153	11.30
	50	16.704	15.8	19.743	15.5	23.027	13.8
	60	19.889	19.9	25.225	18.8	29.515	15.9
	80	30.417	23.0	37.809	21.5	41.956	19.4
	100	38.737	29.4	51.396	24.0	59.081	21.9
	120	59.127	32.1	72.889	25.8	76.559	23.5
	150	85.214	32.3	100.523	25.9	103.465	23.5
	180	110.622	32.7	124.952	26.0	131.081	23.4
	210	155.231	32.7	163.256	25.9	153.851	23.4
	240	172.355	33.2	191.401	26.0	187.680	23.5
	270	192.936	32.9	215.100	26.0	215.718	23.6
Cu (II)	2	0.14	0.93	0.369	0.81	0.677	0.53
	4	0.28	1.86	0.526	1.4	1.551	1.15
	6	1.15	2.36	1.57	2.29	2.384	2.03
	8	1.68	3.32	2.198	3.04	3.428	2.43
	10	3.03	3.83	3.24	3.56	3.79	3.23
	12	4.29	4.62	4.55	4.56	4.96	3.74
	15	6.65	5.06	7.76	5.02	6.98	4.09
	20	10.63	5.87	9.72	5.79	10.31	4.90
	25	18.49	6.57	12.54	6.31	13.54	5.47
	30	21.06	6.70	15.08	6.62	17.16	6.02
	35	25.46	6.80	20.39	6.76	20.87	6.28
	40	30.26	6.94	24.86	6.65	25.44	6.27
	45	34.96	7.00	29.02	6.80	29.19	6.47
	55	43.70	6.88	39.01	6.85	41.8	6.45
	65	51.48	7.03	50.42	6.76	52.84	6.18
MS	3	3.095	0.04	3.115	0.03	3.135	0.02
	4	4.081	0.06	4.121	0.04	4.141	0.03
	5	5.273	0.07	5.313	0.05	5.353	0.04
	7	7.236	0.115	7.318	0.074	7.346	0.06
	10	10.35	0.18	10.38	0.165	10.51	0.1
	15	15.783	0.4	15.863	0.36	16.243	0.223
	20	18.446	0.51	18.546	0.46	18.786	0.309
	25	23.79	0.713	24.062	0.577	24.916	0.41
	30	28.82	0.97	29.36	0.7	30.06	0.51
	40	39.077	1.18	39.837	0.8	40.317	0.62
	50	49.207	1.3	50.087	0.86	50.447	0.68
60	58.996	1.38	59.936	0.91	60.296	0.73	

Çizelge 4.21. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler (V: 50 mL, m: 0.1 g, hız: 120 rpm)

Adsorplayıcı	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
MNP	11	5.12	3.01	5.198	2.91	5.295	2.8
	14	5.44	4.36	5.879	4.11	6.477	3.78
	17	6.02	5.39	7.099	4.92	7.802	4.6
	20	7.44	6.58	8.861	5.97	10.246	5.38
	25	10.21	7.86	11.842	7.20	13.445	6.45
	30	13.51	8.88	15.021	8.28	17.506	7.14
	35	17.25	9.68	18.623	9.20	21.385	7.87
	40	21.48	10.49	22.276	9.94	25.061	8.65
	50	25.61	10.94	26.823	10.49	29.46	9.12
	60	35.7	11.29	37.514	10.74	39.252	9.46
	70	45.56	11.44	46.773	11.09	49.855	9.6
80	55.63	11.64	57.128	11.17	60.158	9.89	

Çizelge 4.22. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplanan Madde	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e
MM	10	2.473	0.597	4.622	1.167	5.663	1.391
	15	3.33	0.535	5.226	0.933	5.755	1.146
	20	4.355	0.528	5.548	0.721	7.762	1.065
	30	8.914	0.775	12.415	1.150	12.465	1.416
	40	10.778	0.77	14.688	1.148	18.153	1.606
	50	16.704	1.057	19.743	1.274	23.027	1.669
	60	19.889	0.999	25.225	1.342	29.515	1.856
	80	30.417	1.322	37.809	1.759	41.956	2.163
	100	38.737	1.328	51.396	2.142	59.081	2.698
	120	59.127	1.842	72.889	2.825	76.559	3.258
	150	85.214	2.638	100.523	3.881	103.465	4.403
	180	110.622	3.383	124.952	4.806	131.081	5.602
	210	155.231	4.747	163.256	6.303	153.851	6.575
	240	172.355	5.191	191.401	7.362	187.680	7.986
270	192.936	5.864	215.100	8.273	215.718	9.141	
Cu (II)	2	0.14	0.151	0.369	0.456	0.677	1.277
	4	0.28	0.151	0.526	0.376	1.551	1.349
	6	1.15	0.487	1.57	0.686	2.384	1.174
	8	1.68	0.506	2.198	0.723	3.428	1.411
	10	3.03	0.791	3.24	0.91	3.79	1.173
	12	4.29	0.929	4.55	0.998	4.96	1.326
	15	6.65	1.314	7.76	1.546	6.98	1.707
	20	10.63	1.811	9.72	1.679	10.31	2.104
	25	18.49	2.814	12.54	1.987	13.54	2.475
	30	21.06	3.143	15.08	2.278	17.16	2.85
	35	25.46	3.744	20.39	3.016	20.87	3.323
	40	30.26	4.36	24.86	3.738	25.44	4.057
	45	34.96	4.994	29.02	4.268	29.19	4.512
	55	43.70	6.352	39.01	5.695	41.8	6.481
65	51.48	7.323	50.42	7.459	52.84	8.556	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.22. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi (devamı)

Adsorplanan Madde	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e
MS	3	3.095	77.38	3.115	103.83	3.135	156.75
	4	4.081	68.02	4.121	103.02	4.141	138.03
	5	5.273	75.33	5.313	106.26	5.353	133.83
	7	7.236	62.92	7.318	98.89	7.346	122.43
	10	10.35	57.50	10.38	62.91	10.51	105.1
	15	15.783	39.46	15.863	43.56	16.243	72.84
	20	18.446	36.17	18.546	40.32	18.786	60.8
	25	23.79	33.37	24.062	41.7	24.916	60.77
	30	28.82	29.71	29.36	41.94	30.06	58.94
	40	39.077	33.12	39.837	49.8	40.317	65.03
	50	49.207	37.85	50.087	58.24	50.447	74.19
60	58.996	42.75	59.936	65.86	60.296	82.6	

Çizelge 4.23. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e	C _e (mg L ⁻¹)	C _e / q _e
MNP	11	5.12	1.701	5.198	1.786	5.295	1.891
	14	5.44	1.248	5.879	1.430	6.477	1.713
	17	6.02	1.117	7.099	1.443	7.802	1.696
	20	7.44	1.131	8.861	1.484	10.246	1.904
	25	10.21	1.299	11.842	1.645	13.445	2.084
	30	13.51	1.521	15.021	1.814	17.506	2.452
	35	17.25	1.808	18.623	2.024	21.385	2.717
	40	21.48	2.048	22.276	2.241	25.061	2.897
	50	25.61	2.341	26.823	2.557	29.460	3.230
	60	35.70	3.162	37.514	3.493	39.252	4.149
	70	45.56	3.983	46.773	4.218	49.855	5.193
80	55.63	4.779	57.128	5.115	60.158	6.083	

Çizelge 4.24. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplanan Madde	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		lnC _e	lnq _e	lnC _e	lnq _e	lnC _e	lnq _e
MM	10	0.905	1.421	1.531	1.376	1.734	0.92
	15	1.203	1.829	1.654	1.723	1.75	1.613
	20	1.471	2.11	1.713	2.041	2.049	1.987
	30	2.188	2.442	2.519	2.38	2.523	2.175
	40	2.378	2.639	2.687	2.549	2.899	2.425
	50	2.816	2.76	2.983	2.741	3.137	2.625
	60	2.99	2.991	3.228	2.934	3.385	2.766
	80	3.415	3.135	3.633	3.068	3.737	2.965
	100	3.657	3.381	3.94	3.178	4.079	3.086
	120	4.08	3.469	4.289	3.25	4.338	3.157
	150	4.445	3.475	4.61	3.254	4.639	3.157
	180	4.706	3.487	4.828	3.258	4.876	3.153
	210	5.045	3.487	5.095	3.254	5.036	3.153
	240	5.15	3.503	5.254	3.258	5.235	3.157
270	5.262	3.493	5.371	3.258	5.374	3.161	
Cu (II)	2	-1.966	-0.073	-0.997	-0.211	-0.39	-0.635
	4	-1.273	0.621	-0.642	0.336	0.439	0.14
	6	0.14	0.859	0.451	0.829	0.869	0.708
	8	0.519	1.2	0.788	1.112	1.232	0.888
	10	1.109	1.343	1.176	1.27	1.332	1.172
	12	1.456	1.53	1.515	1.517	1.601	1.319
	15	1.895	1.621	2.049	1.613	1.943	1.409
	20	2.364	1.77	2.274	1.756	2.333	1.589
	25	2.917	1.883	2.529	1.842	2.606	1.699
	30	3.047	1.902	2.713	1.89	2.843	1.795
	35	3.237	1.917	3.015	1.911	3.038	1.837
	40	3.41	1.937	3.213	1.895	3.236	1.836
	45	3.554	1.946	3.368	1.917	3.374	1.867
	55	3.777	1.929	3.664	1.924	3.733	1.864
65	3.941	1.95	3.92	1.911	3.967	1.821	
MS	3	1.13	-3.22	1.14	-3.51	1.14	-3.91
	4	1.41	-2.81	1.42	-3.22	1.42	-3.51
	5	1.66	-2.66	1.67	-3	1.68	-3.22
	7	1.98	-2.16	1.99	-2.6	1.99	-2.81
	10	2.34	-1.71	2.34	-1.8	2.35	-2.3
	15	2.76	-0.92	2.76	-1.02	2.79	-1.5
	20	2.91	-0.67	2.92	-0.78	2.93	-1.17
	25	3.17	-0.34	3.18	-0.55	3.22	-0.89
	30	3.36	-0.03	3.38	-0.36	3.4	-0.67
	40	3.67	0.17	3.68	-0.22	3.7	-0.48
	50	3.9	0.26	3.91	-0.15	3.92	-0.39
60	4.08	0.32	4.09	-0.09	4.1	-0.31	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.25. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		lnC _e	lnq _e	lnC _e	lnq _e	lnC _e	lnq _e
MNP	11	1.633	1.102	1.648	1.068	1.667	1.03
	14	1.694	1.472	1.771	1.413	1.868	1.33
	17	1.795	1.685	1.96	1.593	2.054	1.526
	20	2.007	1.884	2.182	1.787	2.327	1.683
	25	2.323	2.062	2.472	1.974	2.599	1.864
	30	2.603	2.184	2.709	2.114	2.863	1.966
	35	2.848	2.27	2.924	2.219	3.063	2.063
	40	3.067	2.35	3.104	2.297	3.221	2.158
	50	3.243	2.392	3.289	2.35	3.383	2.21
	60	3.575	2.424	3.625	2.374	3.67	2.247
	70	3.819	2.437	3.845	2.406	3.909	2.262
80	4.019	2.454	4.045	2.413	4.097	2.292	

Çizelge 4.26. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin deneysel verilerin Temkin çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplanan Madde	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		lnC _e	q _e	lnC _e	q _e	lnC _e	q _e
MM	10	0.905	4.14	1.531	3.96	1.734	2.51
	15	1.203	6.23	1.654	5.60	1.75	5.02
	20	1.471	8.25	1.713	7.70	2.049	7.29
	30	2.188	11.5	2.519	10.8	2.523	8.80
	40	2.378	14.0	2.687	12.8	2.899	11.30
	50	2.816	15.8	2.983	15.5	3.137	13.8
	60	2.99	19.9	3.228	18.8	3.385	15.9
	80	3.415	23.0	3.633	21.5	3.737	19.4
	100	3.657	29.4	3.94	24.0	4.079	21.9
	120	4.08	32.1	4.289	25.8	4.338	23.5
	150	4.445	32.3	4.61	25.9	4.639	23.5
	180	4.706	32.7	4.828	26.0	4.876	23.4
	210	5.045	32.7	5.095	25.9	5.036	23.4
	240	5.15	33.2	5.254	26.0	5.235	23.5
270	5.262	32.9	5.371	26.0	5.374	23.6	
Cu (II)	2	-1.966	0.93	-0.997	0.81	-0.39	0.53
	4	-1.273	1.86	-0.642	1.4	0.439	1.15
	6	0.14	2.36	0.451	2.29	0.869	2.03
	8	0.519	3.32	0.788	3.04	1.232	2.43
	10	1.109	3.83	1.176	3.56	1.332	3.23
	12	1.456	4.62	1.515	4.56	1.601	3.74
	15	1.895	5.06	2.049	5.02	1.943	4.09
	20	2.364	5.87	2.274	5.79	2.333	4.90
	25	2.917	6.57	2.529	6.31	2.606	5.47
	30	3.047	6.70	2.713	6.62	2.843	6.02
	35	3.237	6.80	3.015	6.76	3.038	6.28
	40	3.41	6.94	3.213	6.65	3.236	6.27
	45	3.554	7.00	3.368	6.80	3.374	6.47
	55	3.777	6.88	3.664	6.85	3.733	6.45
65	3.941	7.03	3.92	6.76	3.967	6.18	

Çizelge 4.26. NP ile sulu çözülden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Temkin çizgisel denkleminde değerlendirilmesi (devamı)

Adsorplanan Madde	C_0 (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)	$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)	$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)
MS	3	1.13	0.04	1.14	0.03	1.14	0.02
	4	1.41	0.06	1.42	0.04	1.42	0.03
	5	1.66	0.07	1.67	0.05	1.68	0.04
	7	1.98	0.115	1.99	0.074	1.99	0.06
	10	2.34	0.18	2.34	0.165	2.35	0.1
	15	2.76	0.4	2.76	0.36	2.79	0.223
	20	2.91	0.51	2.92	0.46	2.93	0.309
	25	3.17	0.713	3.18	0.577	3.22	0.41
	30	3.36	0.97	3.38	0.7	3.4	0.51
	40	3.67	1.18	3.68	0.8	3.7	0.62
	50	3.9	1.3	3.91	0.86	3.92	0.68
	60	4.08	1.38	4.09	0.91	4.1	0.73

Çizelge 4.27. MNP ile sulu çözülden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Temkin çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	C_0 (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)	$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)	$\ln C_e$	q_e (mg g ⁻¹)
MNP	11	1.633	3.01	1.648	2.91	1.667	2.8
	14	1.694	4.36	1.771	4.11	1.868	3.78
	17	1.795	5.39	1.96	4.92	2.054	4.6
	20	2.007	6.58	2.182	5.97	2.327	5.38
	25	2.323	7.86	2.472	7.20	2.599	6.45
	30	2.603	8.88	2.709	8.28	2.863	7.14
	35	2.848	9.68	2.924	9.20	3.063	7.87
	40	3.067	10.49	3.104	9.94	3.221	8.65
	50	3.243	10.94	3.289	10.49	3.383	9.12
	60	3.575	11.29	3.625	10.74	3.67	9.46
	70	3.819	11.44	3.845	11.09	3.909	9.6
	80	4.019	11.64	4.045	11.17	4.097	9.89

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.28. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun ve MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Dubinin-Raduskevich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı- Adsorplanan	C ₀ (mg L ⁻¹)	303 K		313 K		323 K	
		€ ² .10 ⁻⁵	lnq _e	€ ² .10 ⁻⁵	lnq _e	€ ² .10 ⁻⁵	lnq _e
NP-MM	10	7.29	1.42	2.60	1.38	1.92	1.34
	15	4.36	1.83	2.07	1.61	1.85	1.41
	20	2.72	2.11	1.87	1.75	1.06	1.86
	30	0.71	2.44	0.41	2.38	0.43	2.18
	40	0.50	2.64	0.29	2.55	0.21	2.43
NP-Cu (II)	2	279.1	-0.07	116.4	-0.21	59.3	-0.64
	4	146.6	0.59	76.8	0.31	17.9	0.44
	6	24.9	1.10	16.4	0.98	8.83	0.71
	8	13.8	1.20	9.52	1.11	4.73	0.85
	10	5.16	1.34	4.91	1.27	3.96	1.17
NP-MS	3	4.97	-3.22	5.25	-3.51	5.53	-3.91
	4	3.05	-2.81	3.20	-3.22	3.36	-3.51
	5	1.92	-2.59	2.01	-3.00	2.12	-3.22
	7	1.06	-2.34	1.12	-2.75	1.17	-2.92
	10	0.54	-1.84	0.57	-2.29	0.59	-2.26
MNP-MS	11	2.01	1.10	2.09	1.07	2.16	1.03
	14	1.81	1.39	1.67	1.50	1.48	1.33
	17	1.50	1.59	1.18	1.59	1.05	1.62
	20	1.00	1.88	0.78	1.79	0.63	1.63
	25	0.55	2.06	0.44	1.97	0.37	1.86

Çizelge 4.29. NP ile sulu çözeltiden MM, MS ve Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin sabitler

Adsorplanan madde	İzoterm modeli	Sabitler	T (K)		
			303 K	313 K	323 K
MM	Langmuir	q_m (mg g^{-1})	36.36	28.74	26.67
		K_L (L mg^{-1})	0.063	0.060	0.047
		R^2	0.9963	0.9942	0.9926
	Freundlich	k_F (mg g^{-1})(mg L^{-1}) $^{-1/n}$	4.20	3.48	2.31
		$1/n$	0.445	0.427	0.493
		R^2	0.9051	0.8476	0.8242
	Dubinin-Raduskevich	B ($\text{mol}^2 \text{j}^{-2}$)	2.10^{-6}	5.10^{-6}	6.10^{-6}
		q_m (mg g^{-1})	13.72	14.00	12.11
		E (kJ mol^{-1})	0.50	0.32	0.29
		R^2	0.9781	0.9931	0.9913
	Temkin	a_t (L mg^{-1})	0.717	0.626	0.421
		b_t (kJ mol^{-1})	0.34	0.44	0.46
R^2		0.9523	0.9338	0.9394	
Cu (II)	Langmuir	q_m (mg g^{-1})	7.30	7.29	7.27
		K_L (L mg^{-1})	0.493	0.376	0.180
		R^2	0.9986	0.9977	0.9855
	Freundlich	k_F (mg g^{-1})(mg L^{-1}) $^{-1/n}$	2.45	1.89	1.15
		$1/n$	0.316	0.412	0.538
		R^2	0.9394	0.9043	0.8659
	Dubinin-Raduskevich	B ($\text{mol}^2 \text{j}^{-2}$)	5.10^{-8}	1.10^{-7}	3.10^{-7}
		q_m (mg g^{-1})	3.63	3.51	2.89
		E (kJ mol^{-1})	4.47	2.24	1.29
		R^2	0.9910	0.9928	0.9601
	Temkin	a_t (L mg^{-1})	13.48	4.95	1.86
		b_t (kJ mol^{-1})	2.23	1.89	1.71
R^2		0.9764	0.9598	0.9521	
MS	Langmuir	q_m (mg g^{-1})	-	--	-
		K_L (L mg^{-1})	-	-	-
		R^2	-	-	-
	Freundlich	k_F (mg g^{-1})(mg L^{-1}) $^{-1/n}$	0.0095	0.0072	0.0049
		$1/n$	1.299	1.292	1.305
		R^2	0.9816	0.9583	0.9785
	Dubinin-Raduskevich	B ($\text{mol}^2 \text{j}^{-2}$)	3.10^{-6}	2.10^{-6}	3.10^{-6}
		q_m (mg g^{-1})	0.147	0.092	0.090
		E (kJ mol^{-1})	0.41	0.50	0.41
		R^2	0.9097	0.9773	0.8743
	Temkin	a_t (L mg^{-1})	0.216	0.231	0.217
		b_t (kJ mol^{-1})	5.09	7.72	10.30
R^2		0.9099	0.9504	0.9255	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.30. Farklı sıcaklıklardaki MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ilişkin R_L değerleri

Adsorplayıcı-Adsorplanan	R_L		
	303 K	313 K	323 K
NP-MM	0.058	0.059	0.075
NP-Cu (II)	0.03	0.04	0.079

Çizelge 4.31. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin sabitler

Adsorplayıcı	İzoterm modeli	Sabitler	T (K)		
			303 K	313 K	323 K
MNP	Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	14.39	14.37	12.52
		K_L (L mg ⁻¹)	0.0944	0.0762	0.0728
		R^2	0.9636	0.9692	0.9865
	Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	2.21	1.79	1.61
		1/n	0.467	0.508	0.488
		R^2	0.8012	0.8613	0.9050
	Dubinin-Raduskevich	B (mol ² j ⁻²)	6.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁶
		q_m (mg g ⁻¹)	11.85	9.02	7.38
		E (kj mol ⁻¹)	0.29	0.32	0.35
		R^2	0.9606	0.9427	0.9980
	Temkin	a_t (L mg ⁻¹)	0.799	0.604	0.589
		b_t (kj mol ⁻¹)	0.74	0.75	0.90
		R^2	0.9097	0.9421	0.9671

Çizelge 4.32. NP ile sulu çözeltiden MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve MNP ile MS'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametrelerin hesaplanmasına ilişkin veriler

Adsorplayıcı-Adsorplanan	303 K		313 K		323 K	
	(1/T).10 ³	lnK _L	(1/T).10 ³	lnK _L	(1/T).10 ³	lnK _L
NP-MM	3.30	3.003	3.19	2.954	3.10	2.71
NP- Cu (II)	3.30	3.445	3.19	3.174	3.10	2.437
MNP-MS	3.30	3.507	3.19	3.293	3.10	3.248

Çizelge 4.33. NP ile sulu çözeltiden MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve MNP ile MS'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

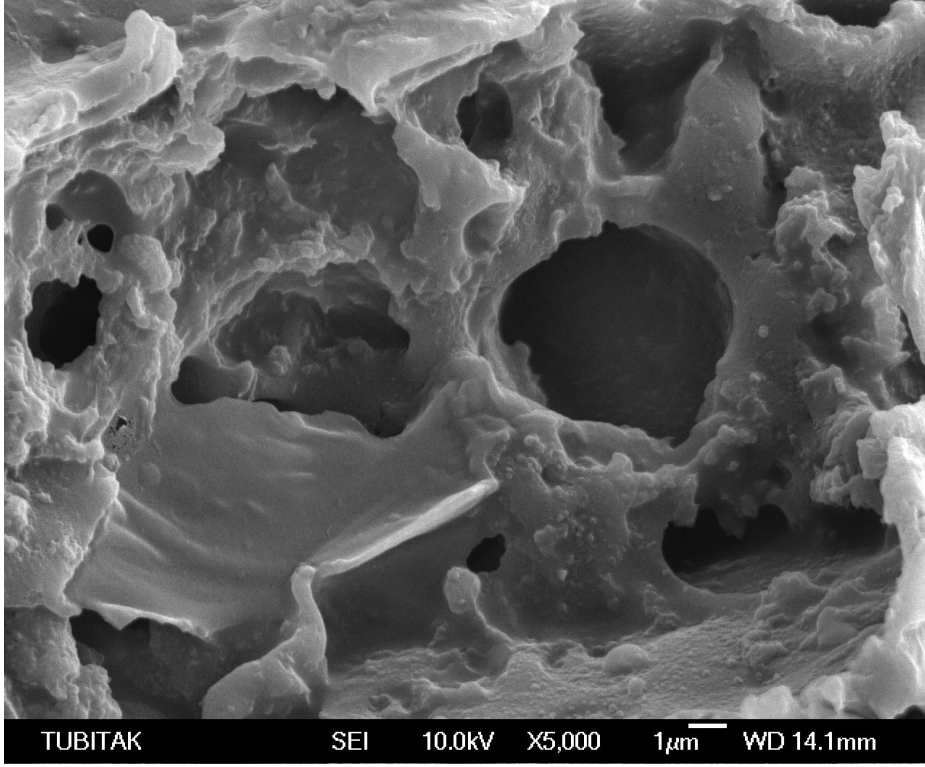
Adsorplayıcı-Adsorplanan	ΔH (kj mol ⁻¹)	ΔS (jmol ⁻¹ K ⁻¹)	303 K	313 K	323 K
			ΔG (kj mol ⁻¹)	ΔG (kj mol ⁻¹)	ΔG (kj mol ⁻¹)
NP-MM	-11.87	-13.93	-7.56	-7.69	-7.28
NP- Cu (II)	-41.12	-106.35	-8.68	-8.26	-6.54
MNP-MS	-10.96	-7.20	-8.83	-8.57	-8.72

Çizelge 4.34. NP ile sulu çözeltiden MM'nin (C_0 : 200 mg L⁻¹) adsorpsiyonu üzerinde tuz etkisine ilişkin veriler

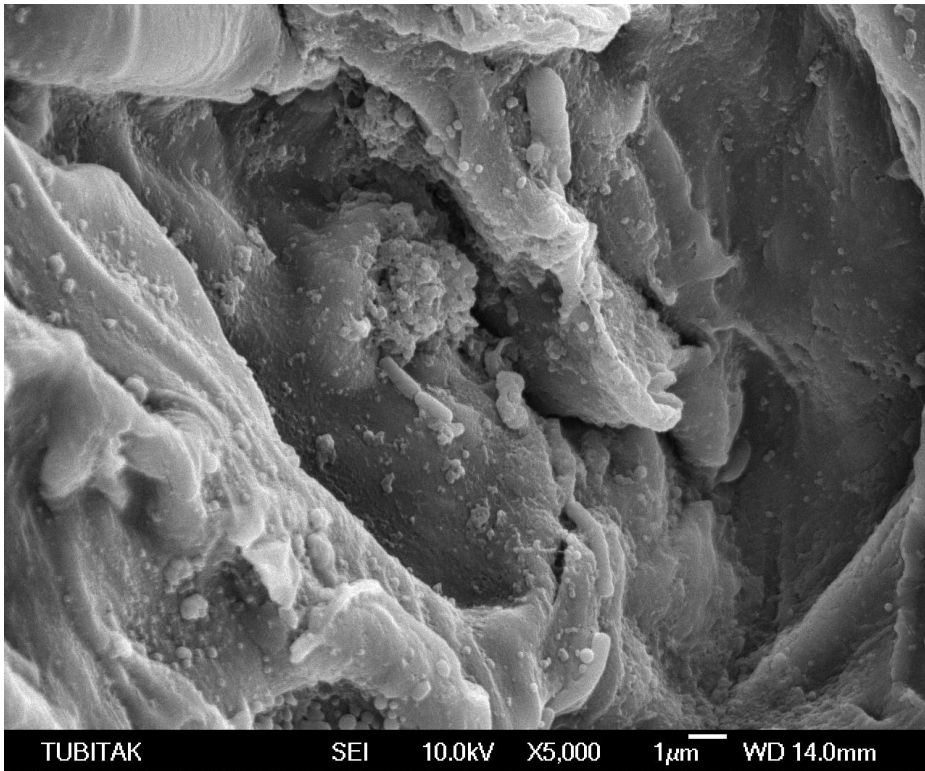
Tuz Derişimi (M) (NaCl)	MM	
	q_e (mg g ⁻¹)	% A
0	19.68	21.67
0.1	9.62	10.61
0.2	8.04	8.85
0.3	7.12	7.84
0.4	6.34	6.98
0.5	5.54	6.10
0.6	4.96	5.46
0.7	4.56	5.02
0.8	4.08	4.49
0.9	3.88	4.27
1.0	3.60	3.96

Çizelge 4.35. MM (C_0 : 100 mg L⁻¹) ve Cu (II) (C_0 : 50 mg L⁻¹) iyonunun NP üzerindeki desorpsiyon verileri

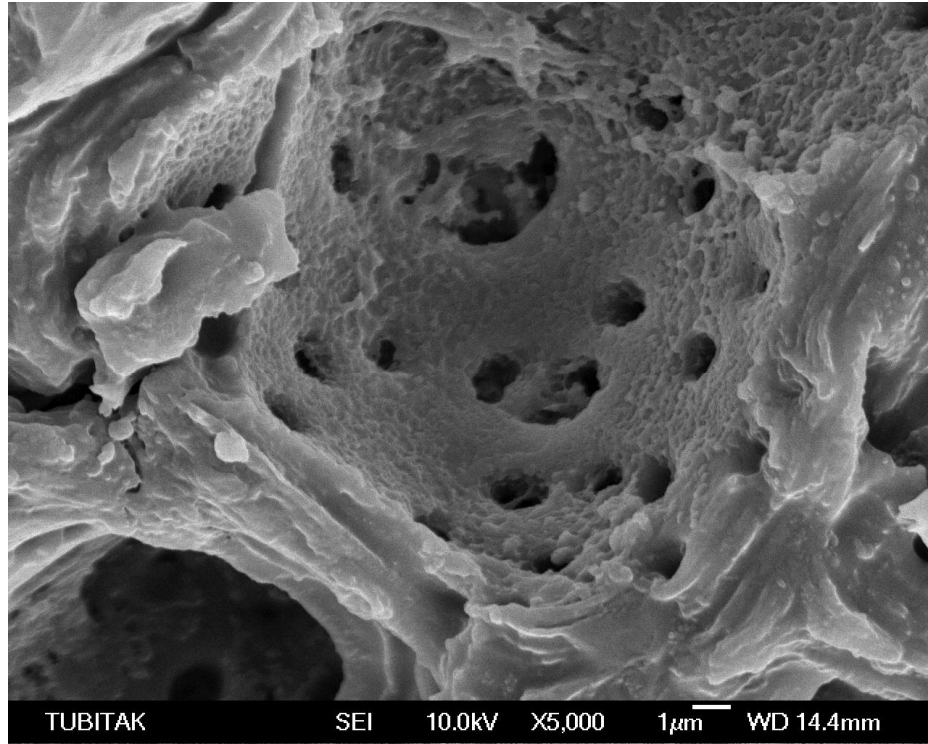
Desorplanan madde	Ön çalışma (Adsorplanan miktar) (mg g ⁻¹)	Kullanılan Çözeltiler	Desorplanan miktar (mg g ⁻¹)	Desorplanan derişim (mg L ⁻¹)	% Desorpsiyon
MM	25.62	0.1 M Sitrik asit	20.047	40.094	78.25
		0.1 M H ₃ PO ₄	17.587	35.173	68.64
		0.1 M HCl	14.811	29.622	57.81
		0.1 M HNO ₃	14.278	28.556	55.73
		0.1 M CH ₃ COOH	14.043	28.085	54.81
		Saf su	0.844	1.688	3.29
Cu (II)	7.34	0.01 M Sitrik asit	7.10	14.194	96.73
		0.01 M HCl	5.73	11.455	78.07
		0.01 M HNO ₃	5.47	10.940	74.52
		0.01 M CH ₃ COOH	3.70	7.399	50.41
		0.01 M NaCl	0.842	1.684	11.47
		Saf su	0.198	0.395	2.70



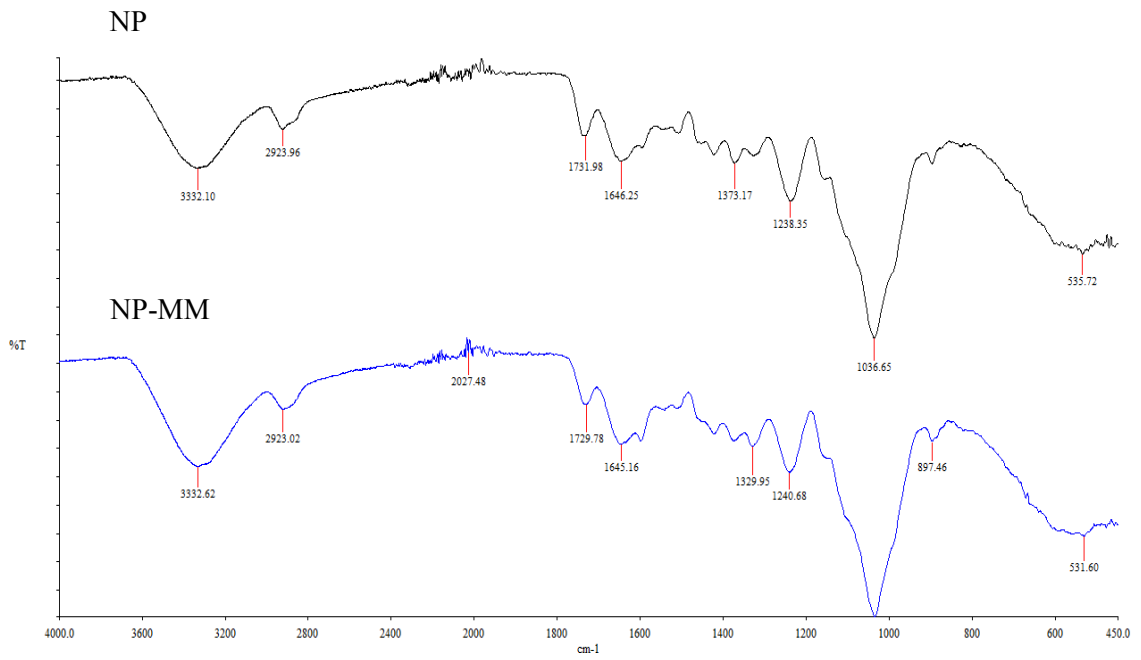
Şekil 4.1. NP'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.2. MM adsorplamış NP'nin SEM görüntüsü

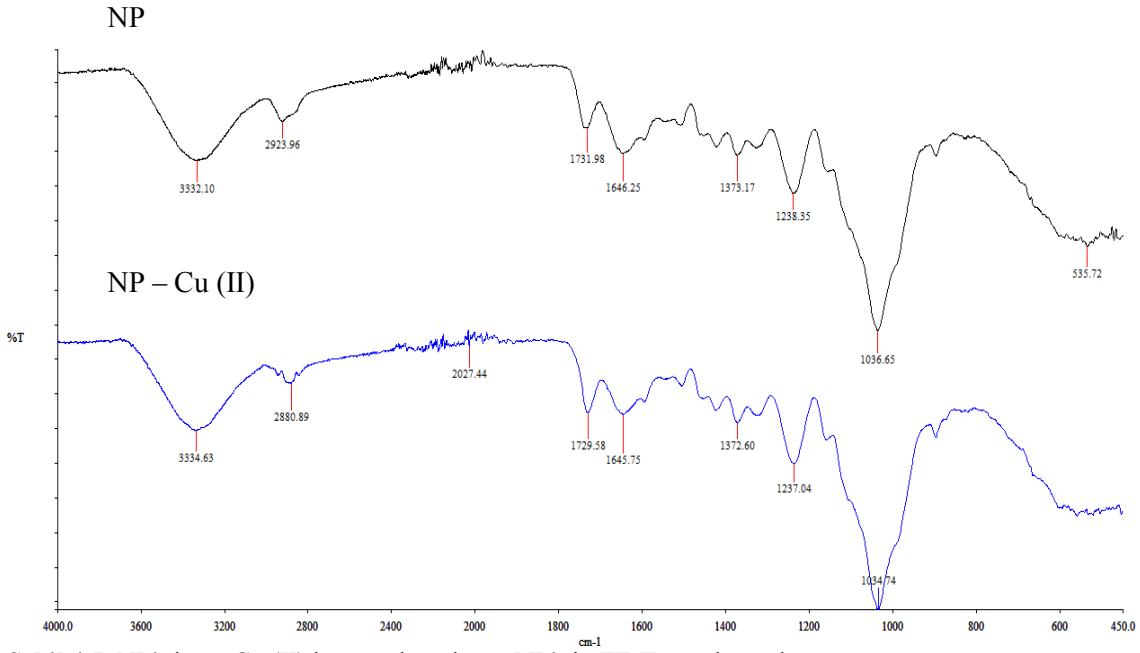


Şekil 4.3. Cu (II) iyonu adsorplamış NP'nin SEM görüntüsü

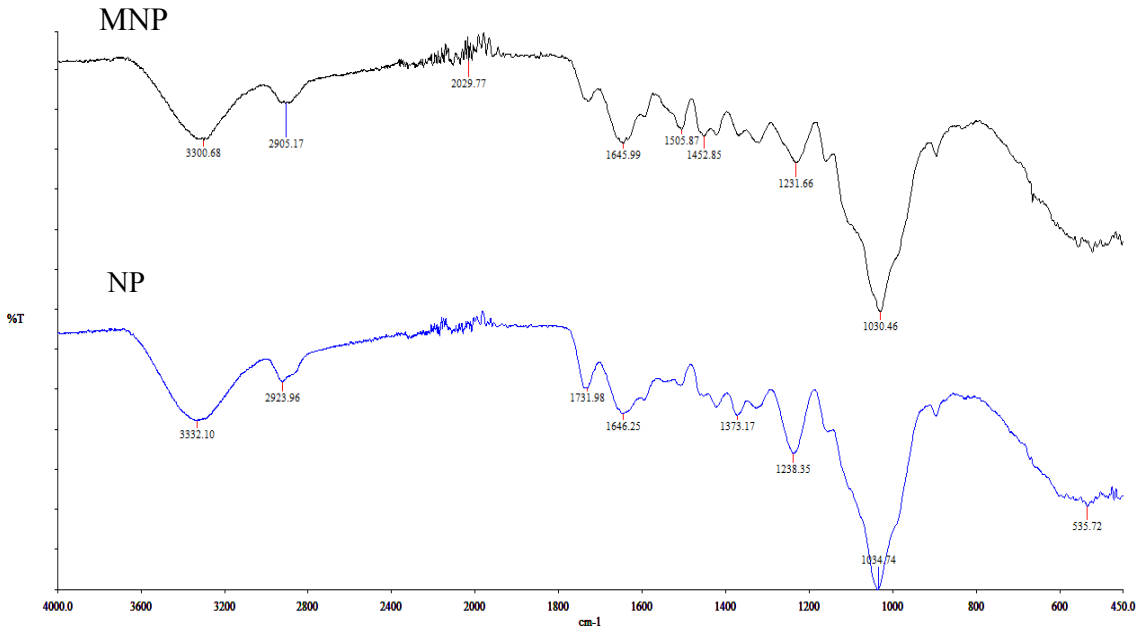


Şekil 4.4. NP'nin ve MM adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları

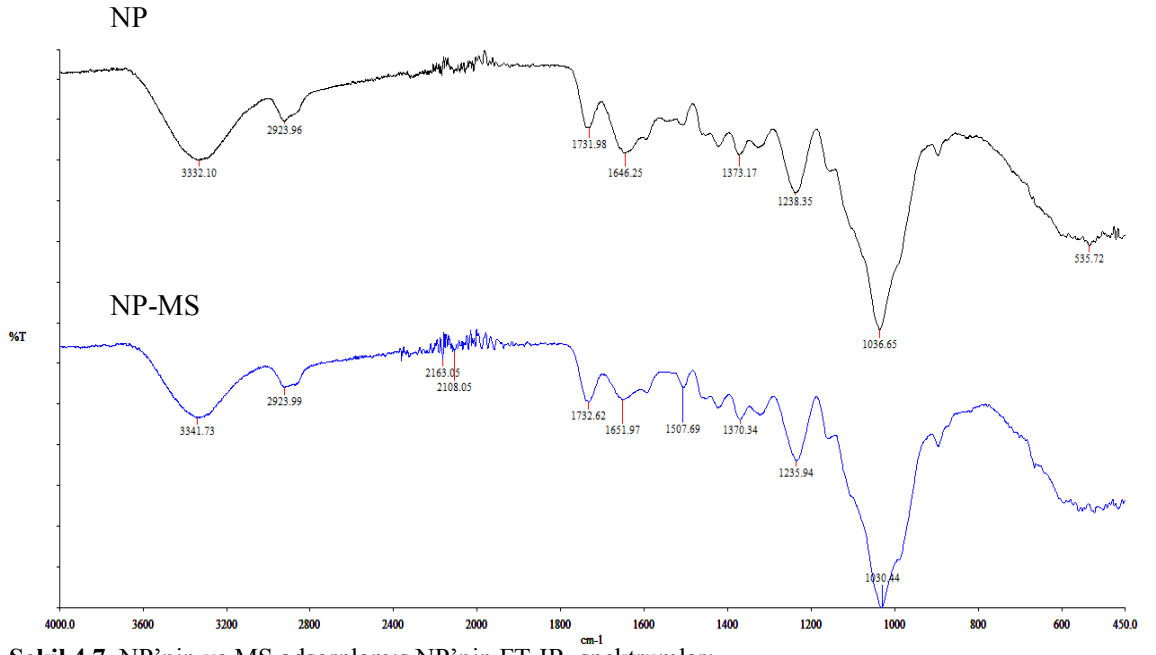
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



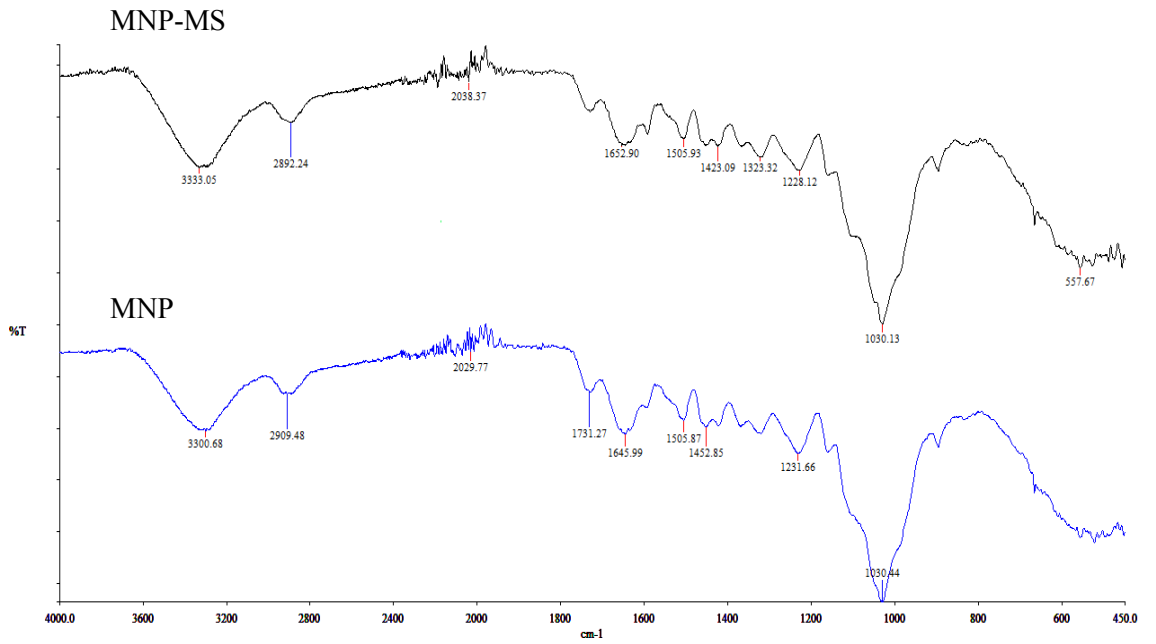
Şekil 4.5. NP'nin ve Cu (II) iyonu adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları



Şekil 4.6. NP'nin ve MNP'nin FT-IR spektrumları

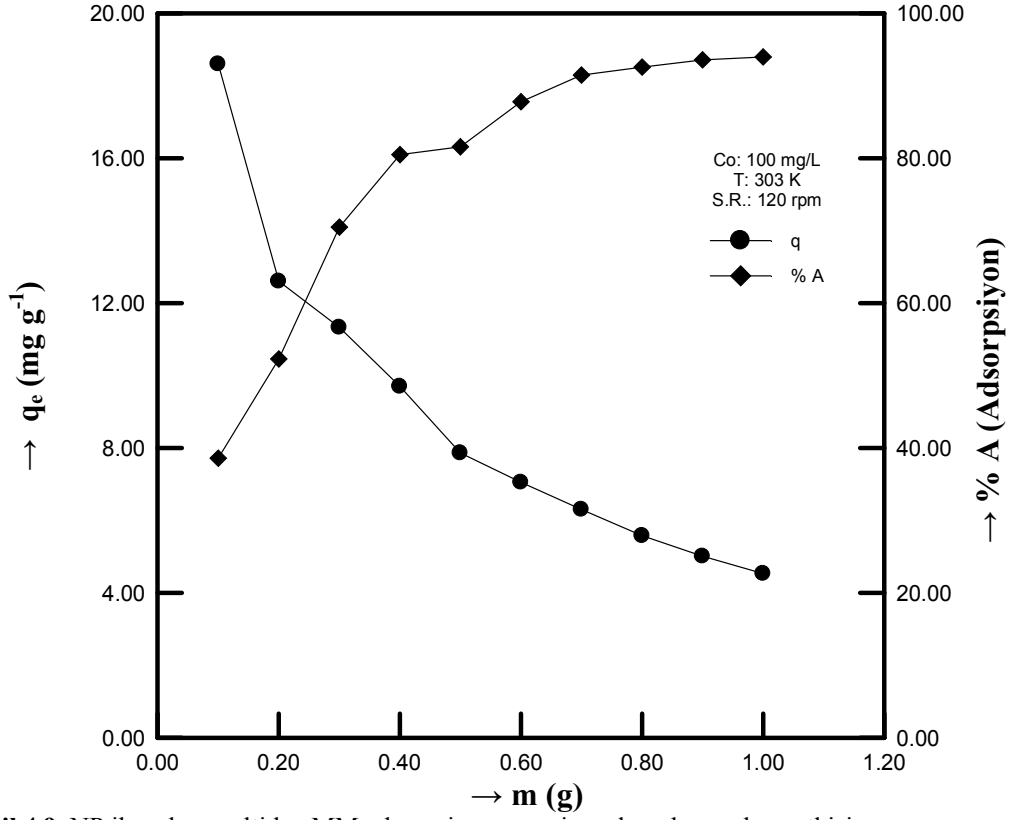


Şekil 4.7. NP'nin ve MS adsorplamış NP'nin FT-IR spektrumları

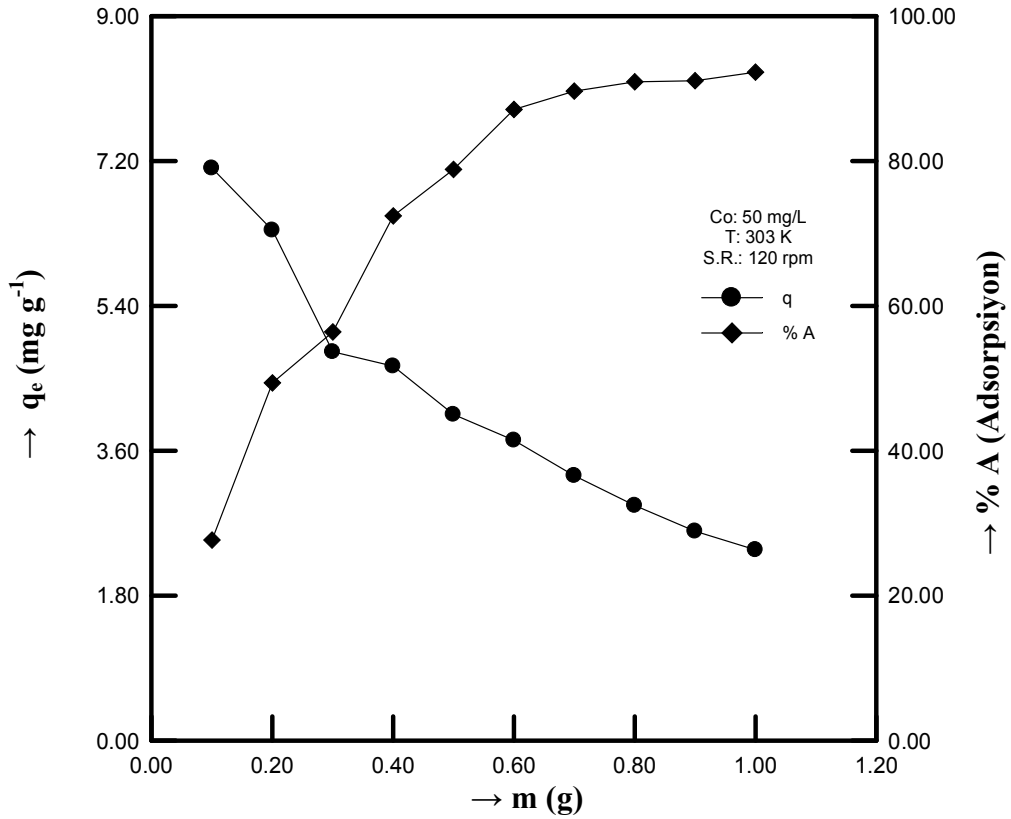


Şekil 4.8. MNP'nin ve MS adsorplamış MNP'nin FT-IR spektrumları

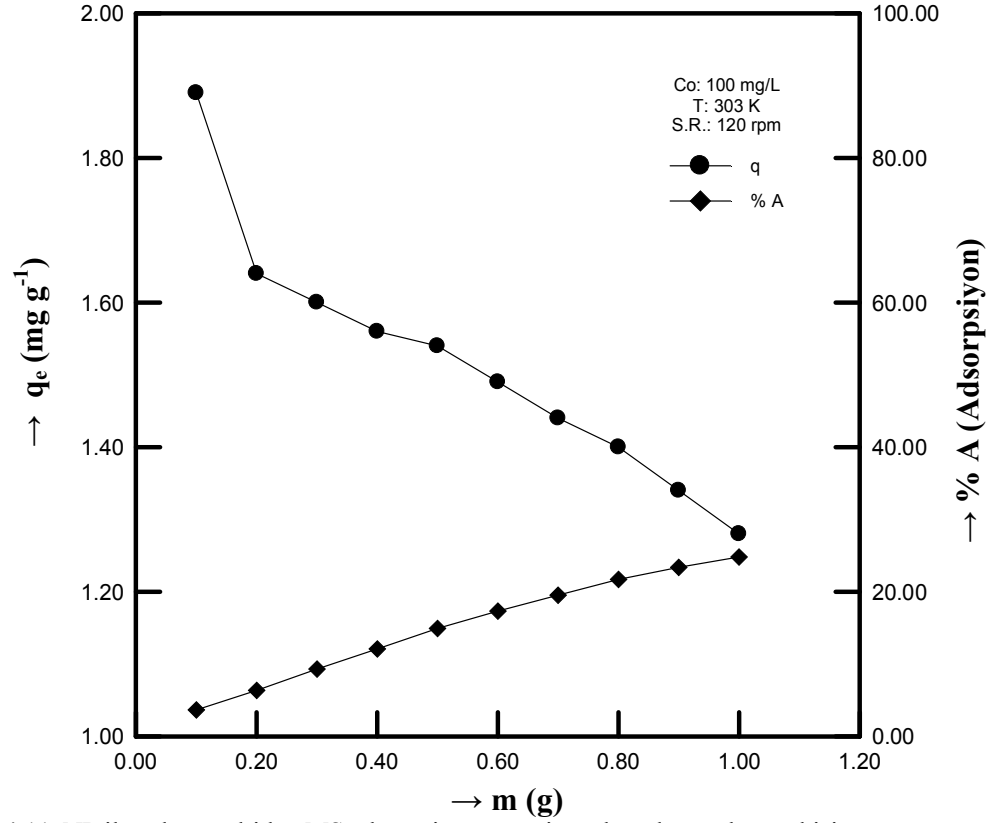
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



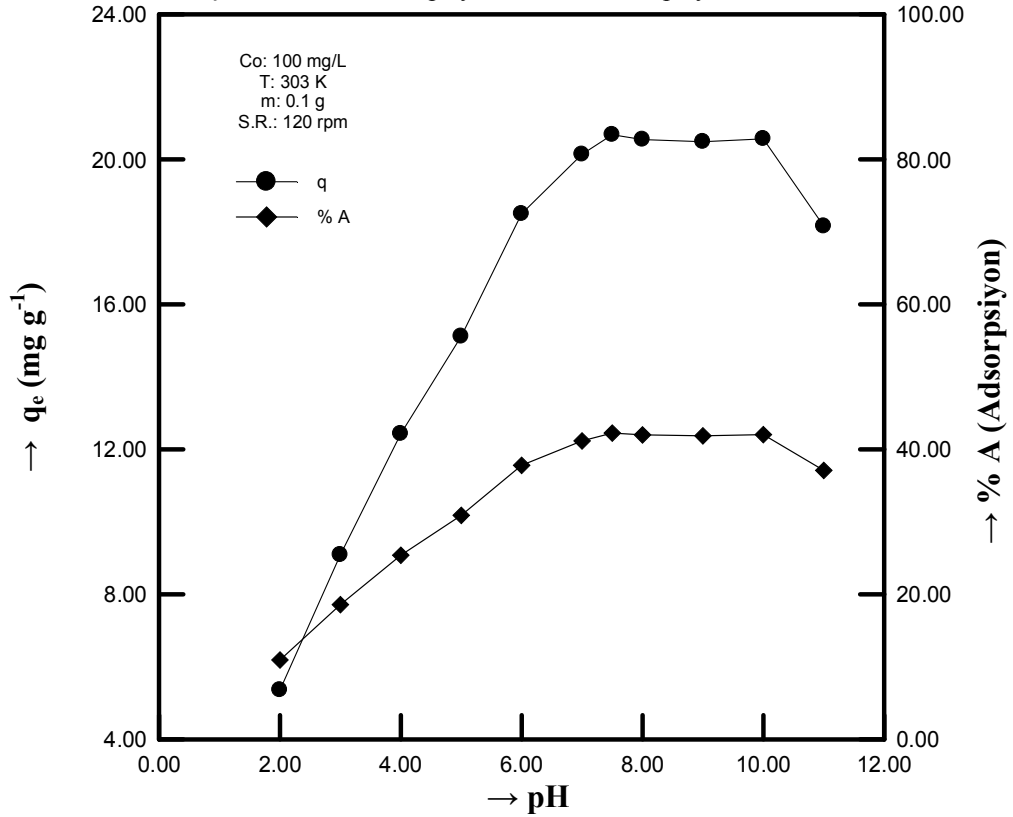
Şekil 4.9. NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi



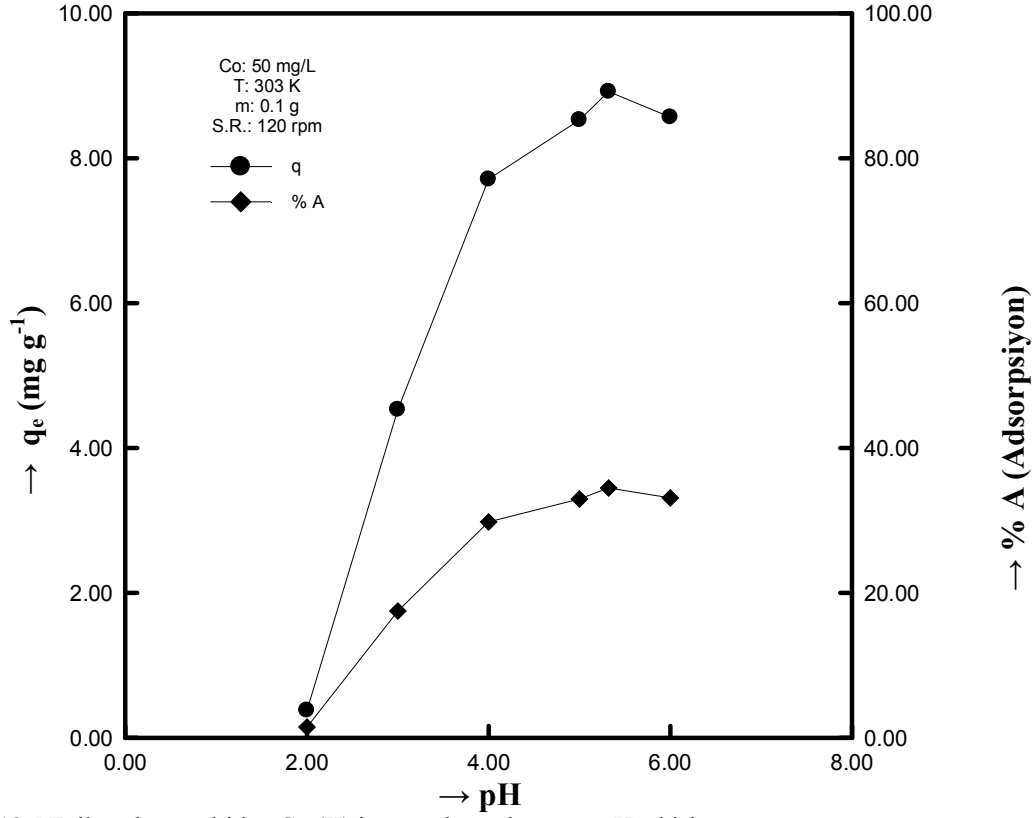
Şekil 4.10. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi



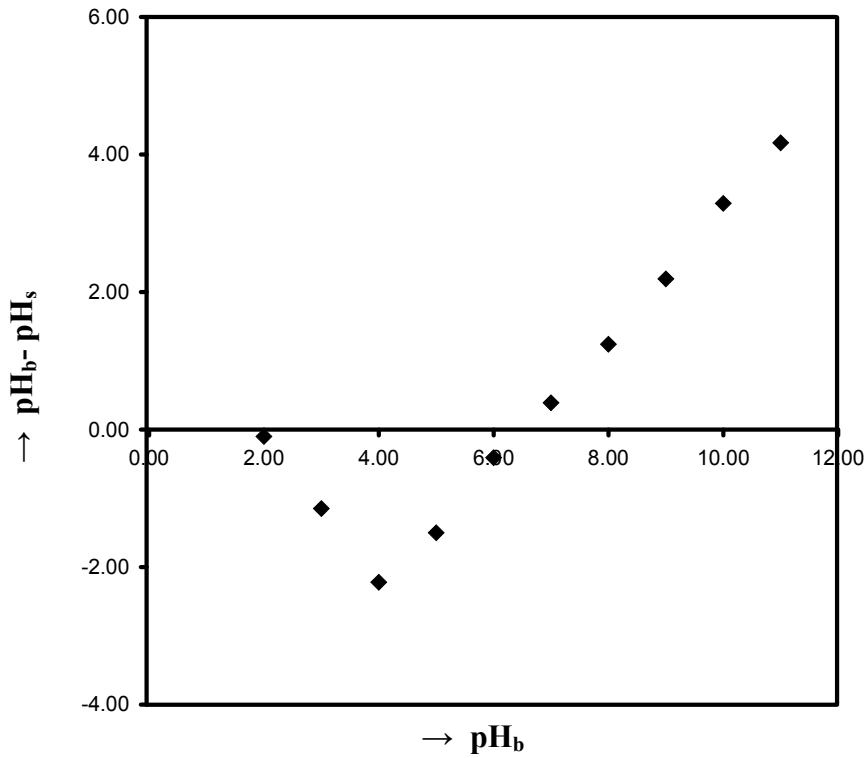
Şekil 4.11. NP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonu üzerine adsorplayıcı dozu etkisi



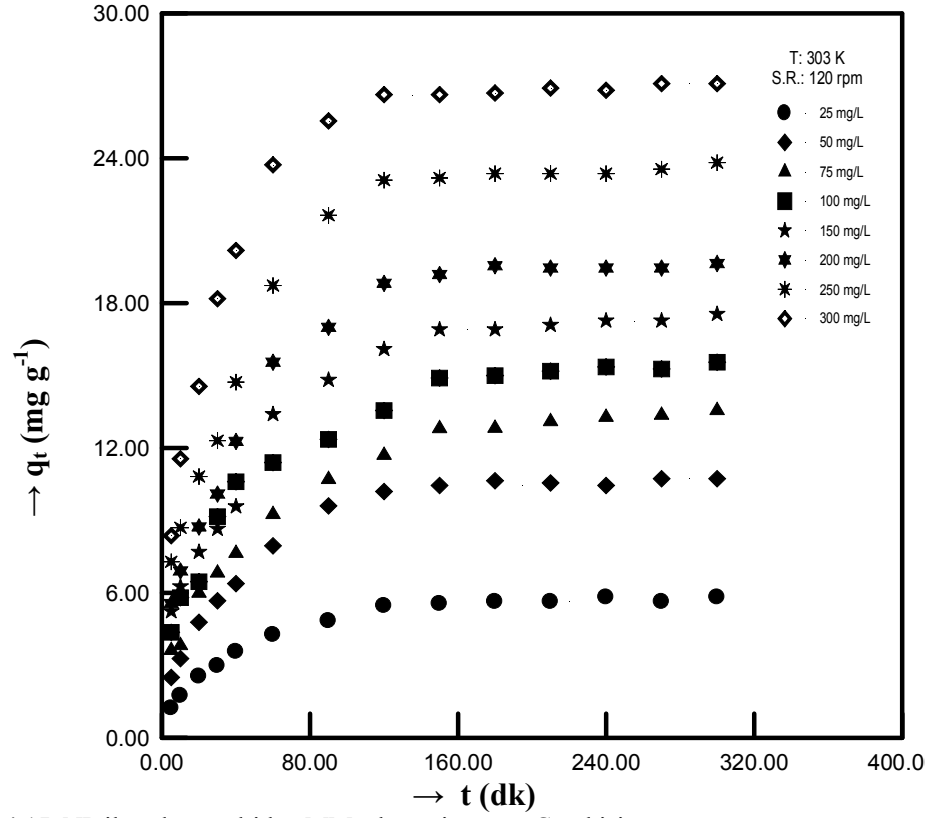
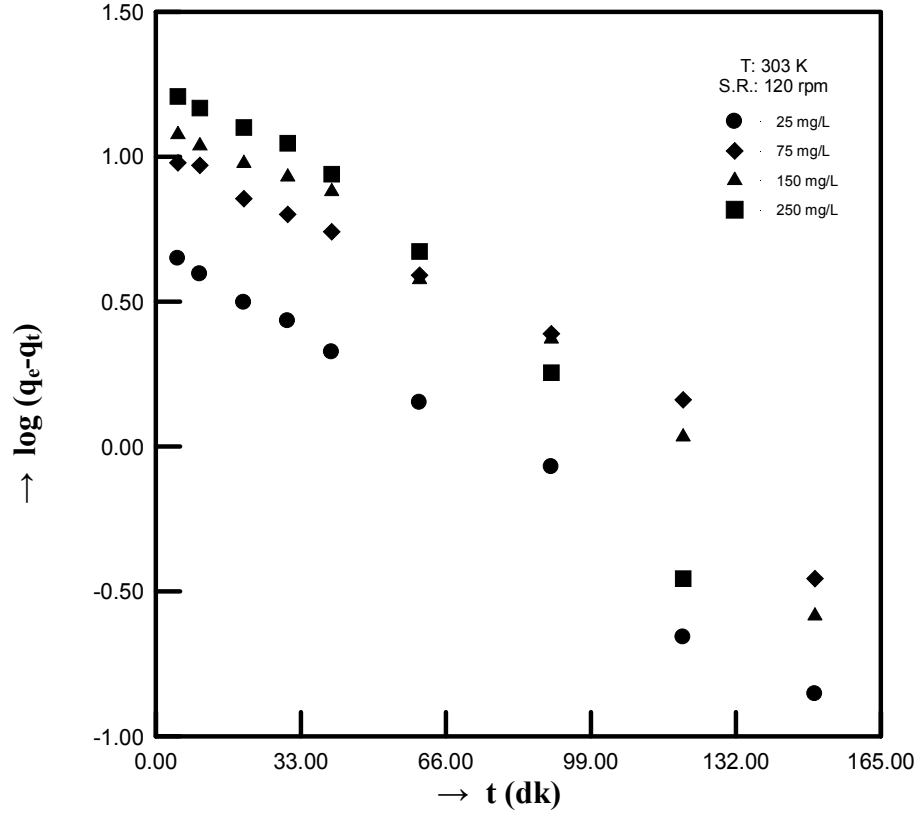
Şekil 4.12. NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

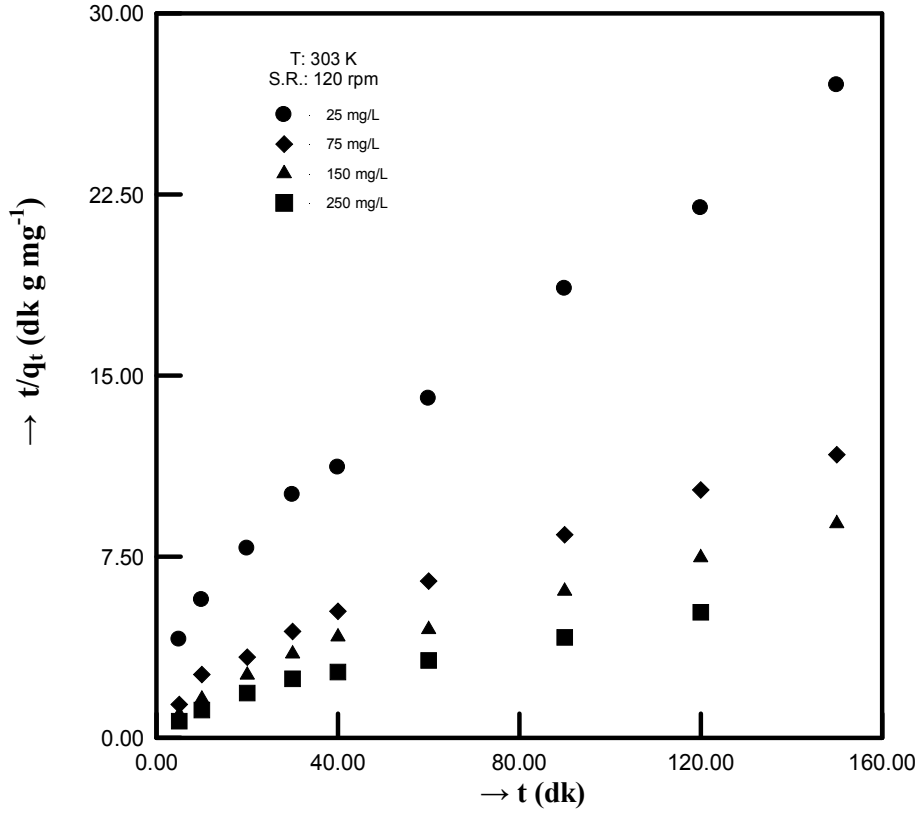


Şekil 4.13. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

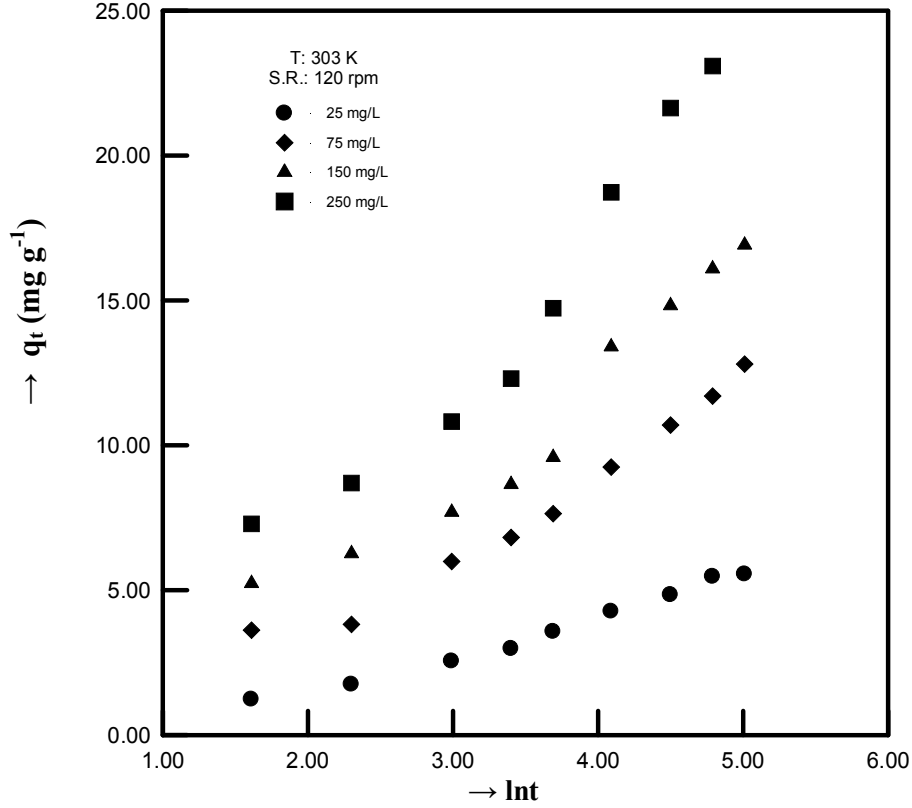


Şekil 4.14. NP'nin karakterize edilmesi aşamasında pH_{SYN}'nin (sıfır yük noktası) belirlenmesine ilişkin çizimler

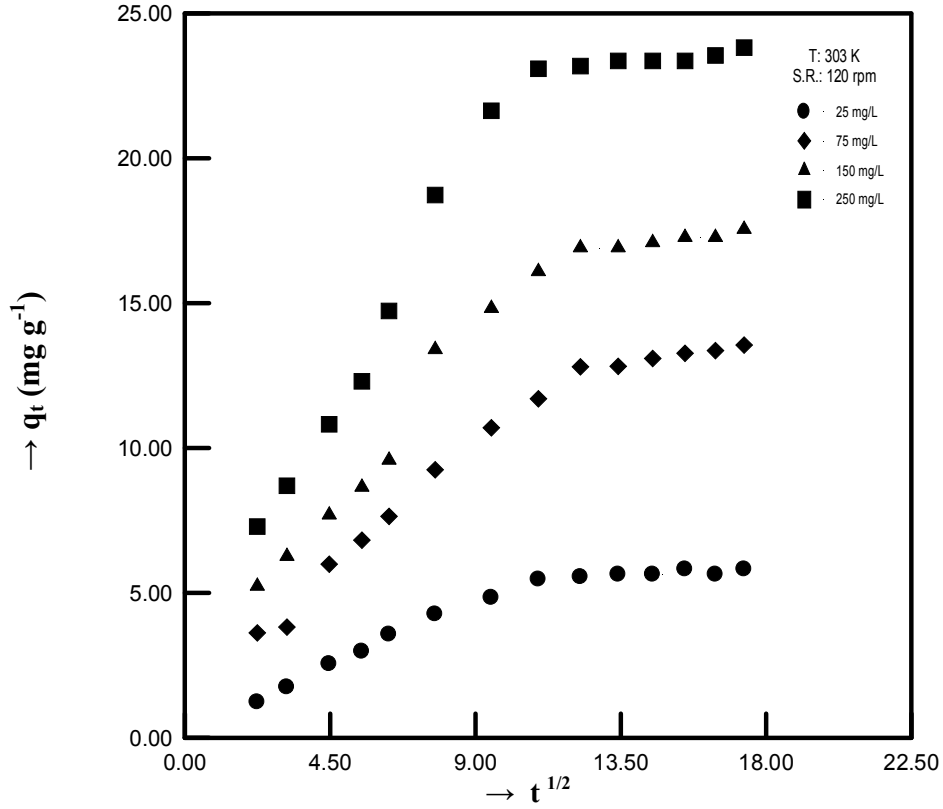
Şekil 4.15. NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuna C_o etkisiŞekil 4.16. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_o 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri



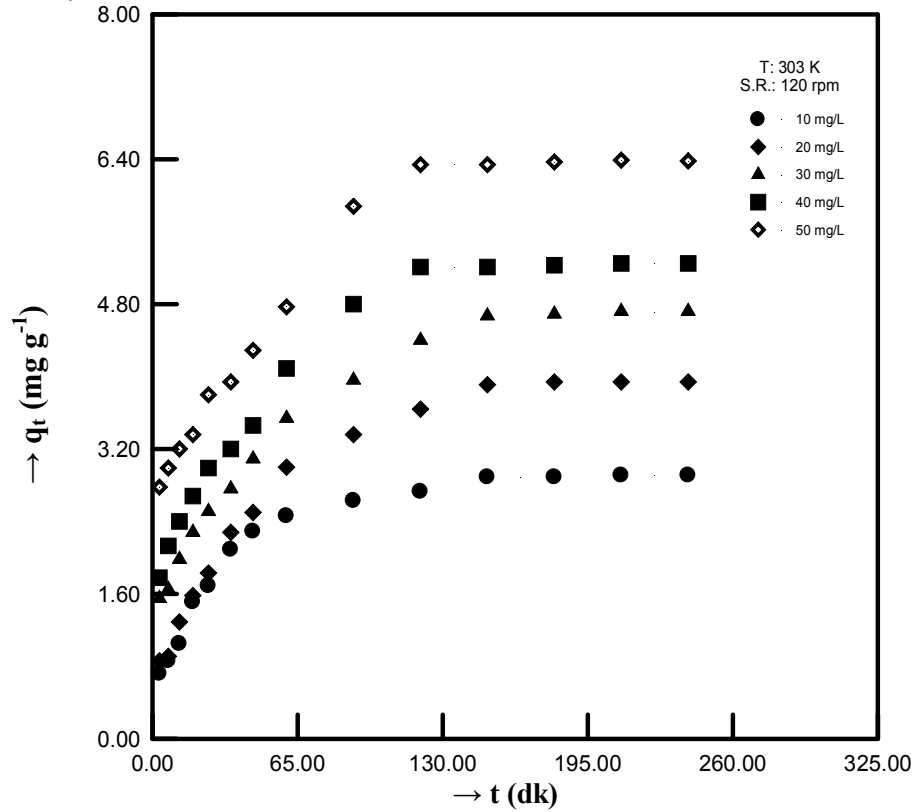
Şekil 4.17. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri



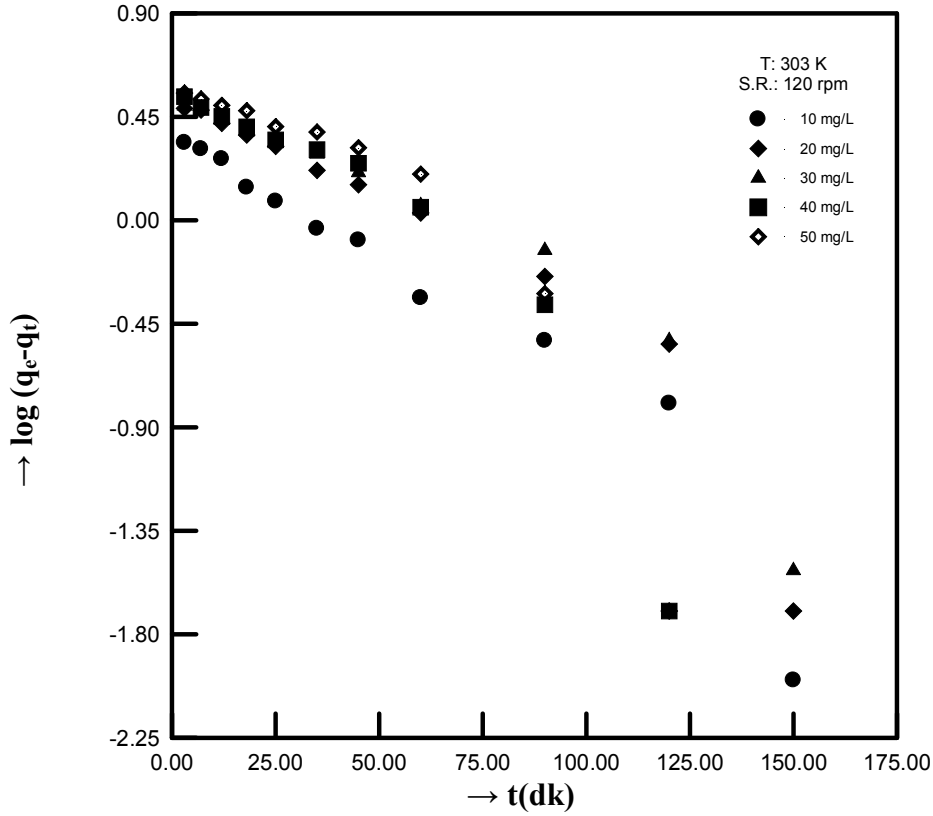
Şekil 4.18. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri



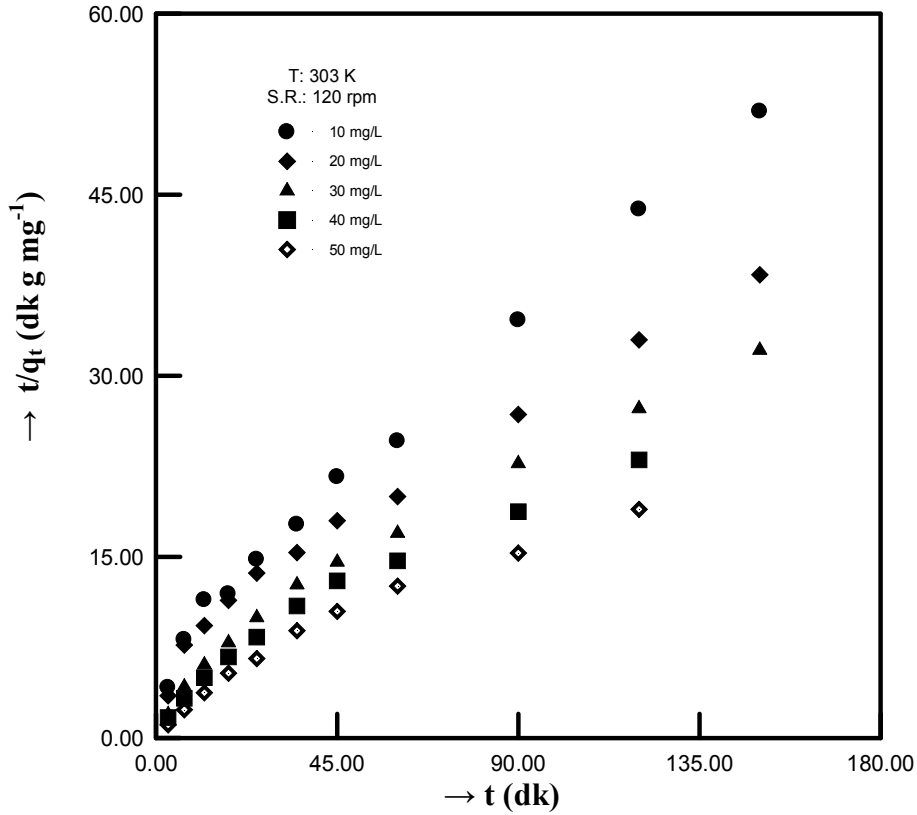
Şekil 4.19. NP ile sulu çözeltiden MM'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri



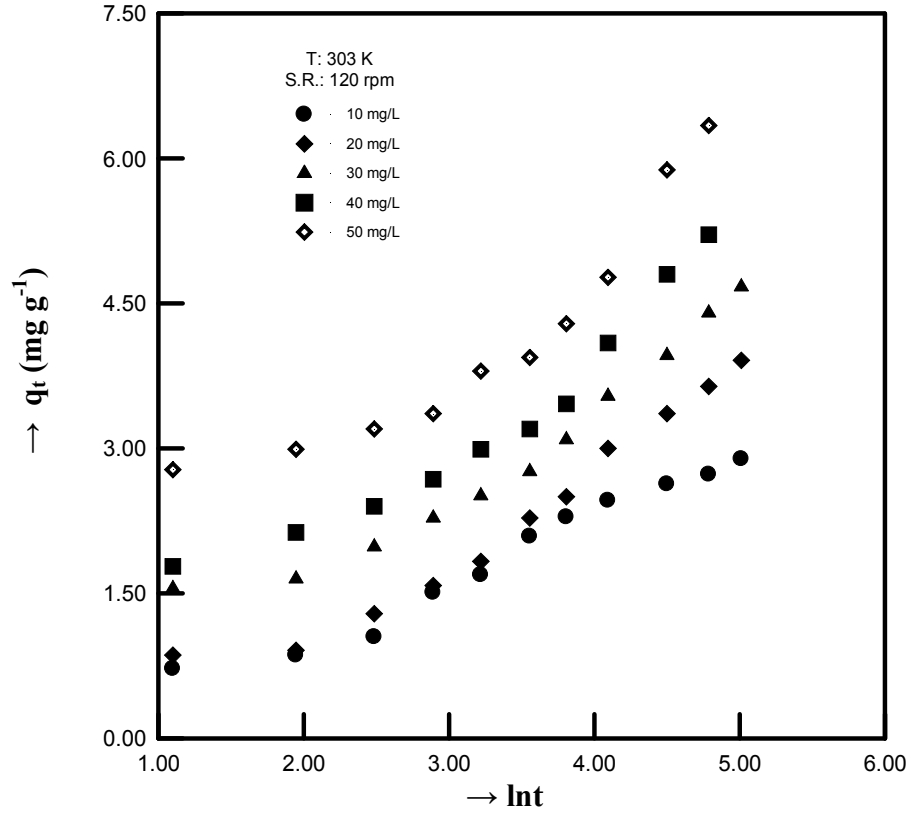
Şekil 4.20. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonu adsorpsiyonuna C_0 etkisi



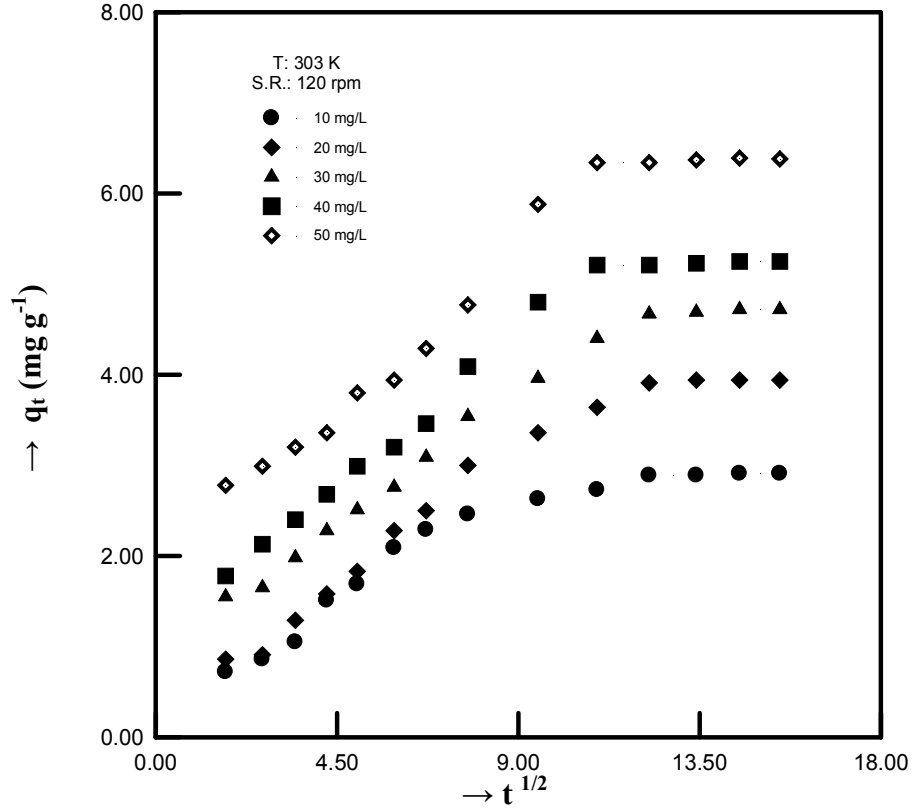
Şekil 4.21. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri



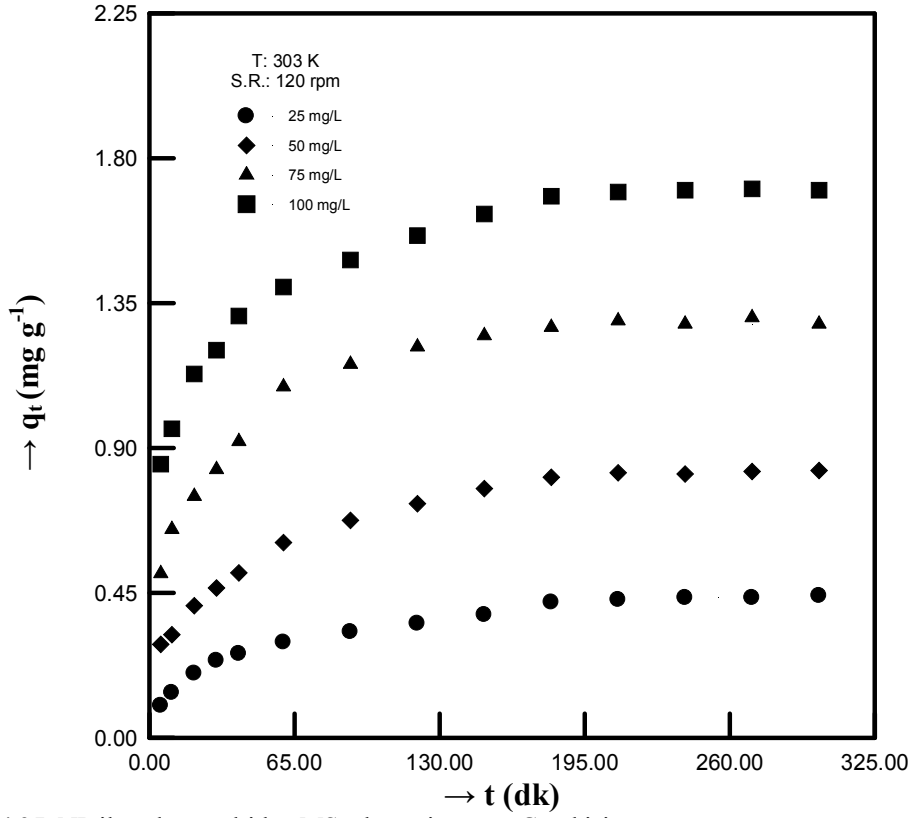
Şekil 4.22. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri



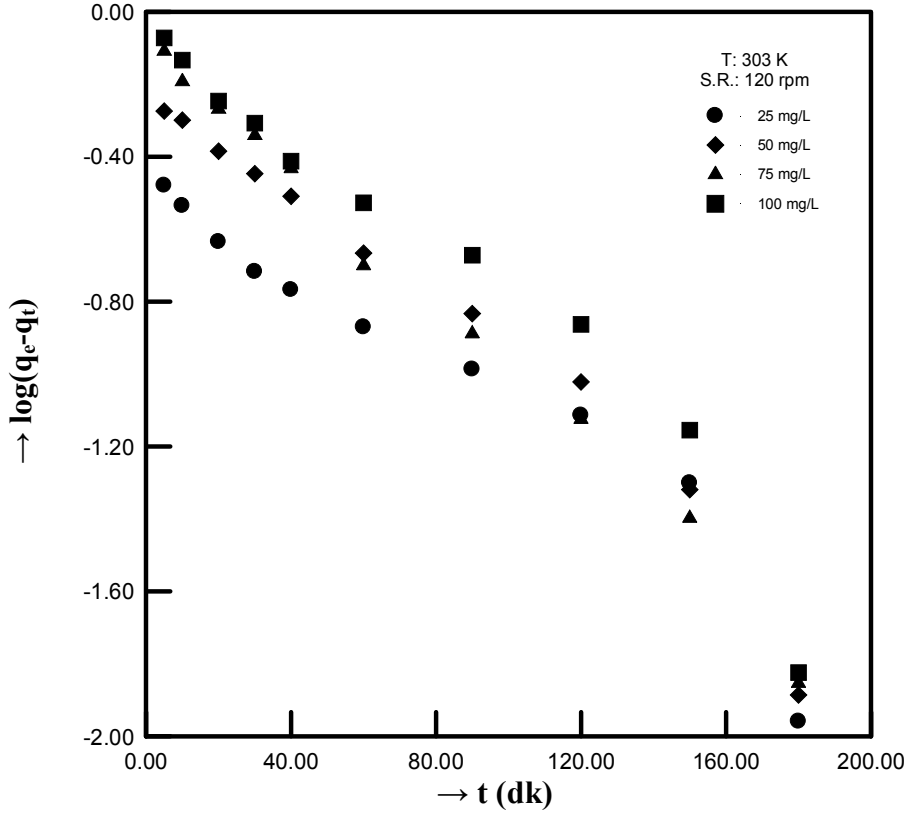
Şekil 4.23. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri



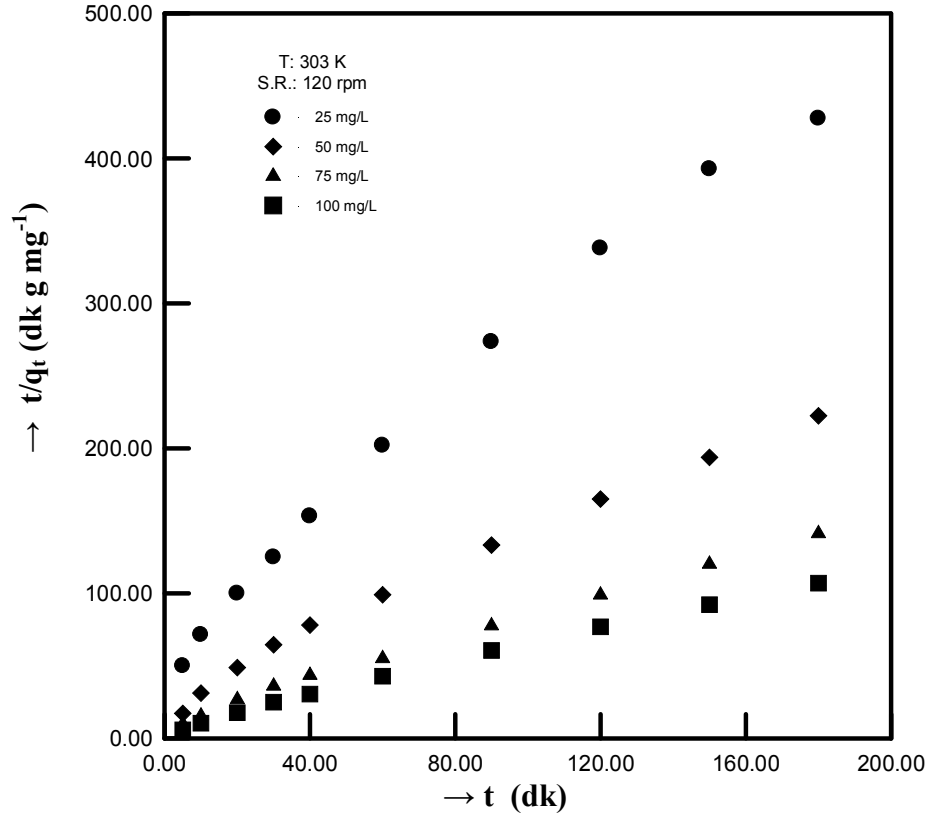
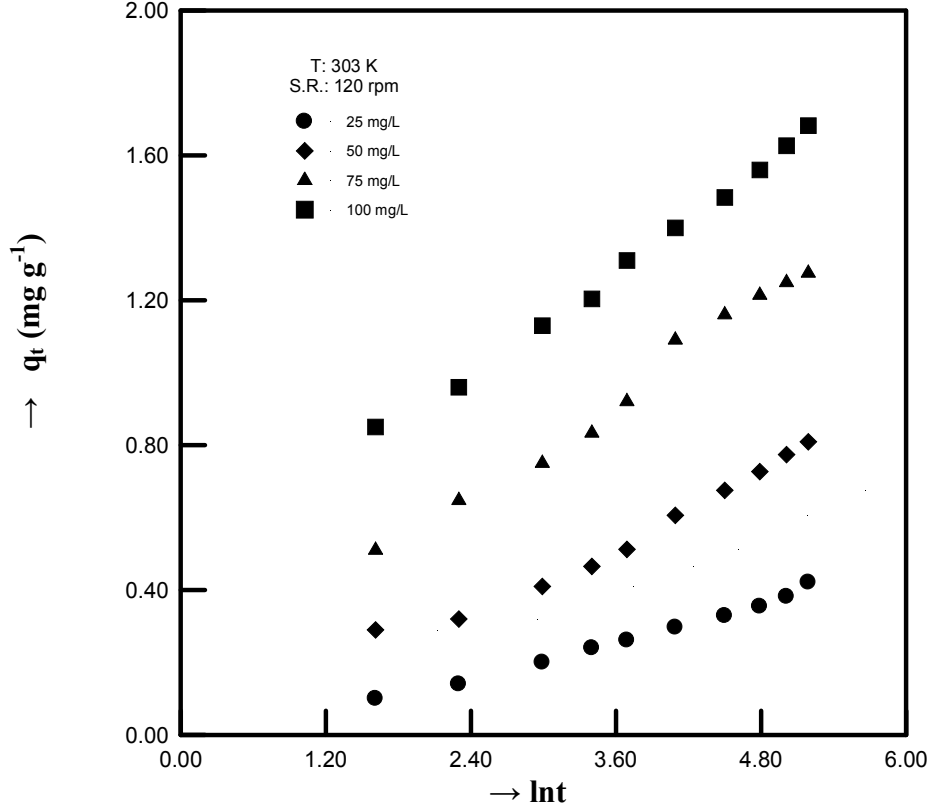
Şekil 4.24. NP ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonunun farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri

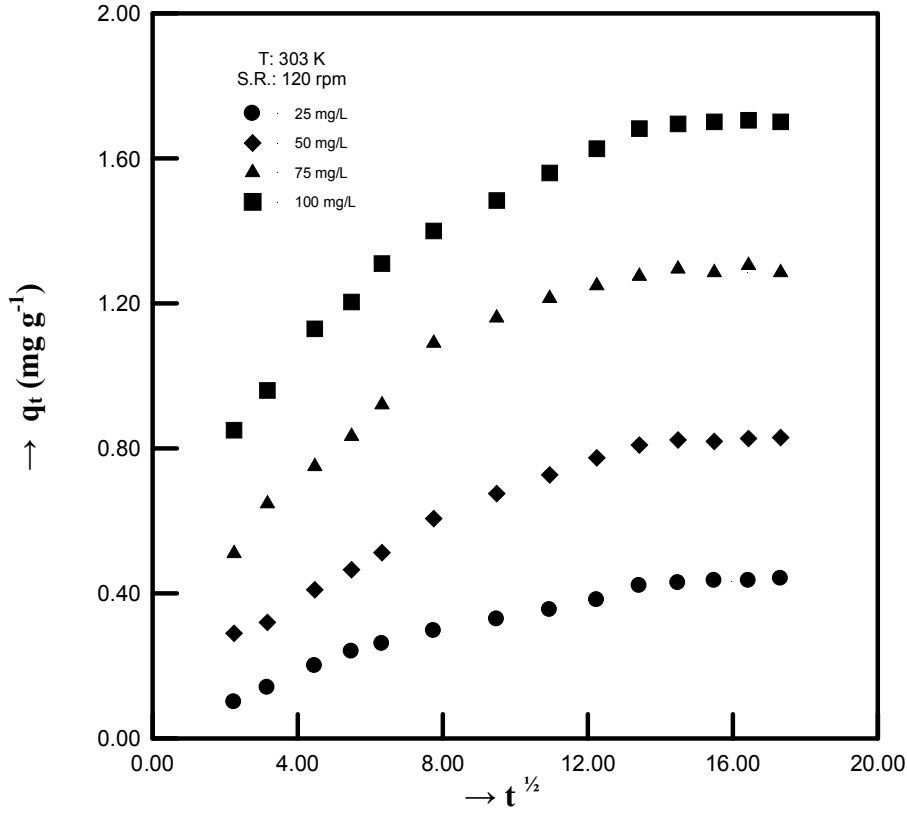


Şekil 4.25. NP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonuna C_0 etkisi

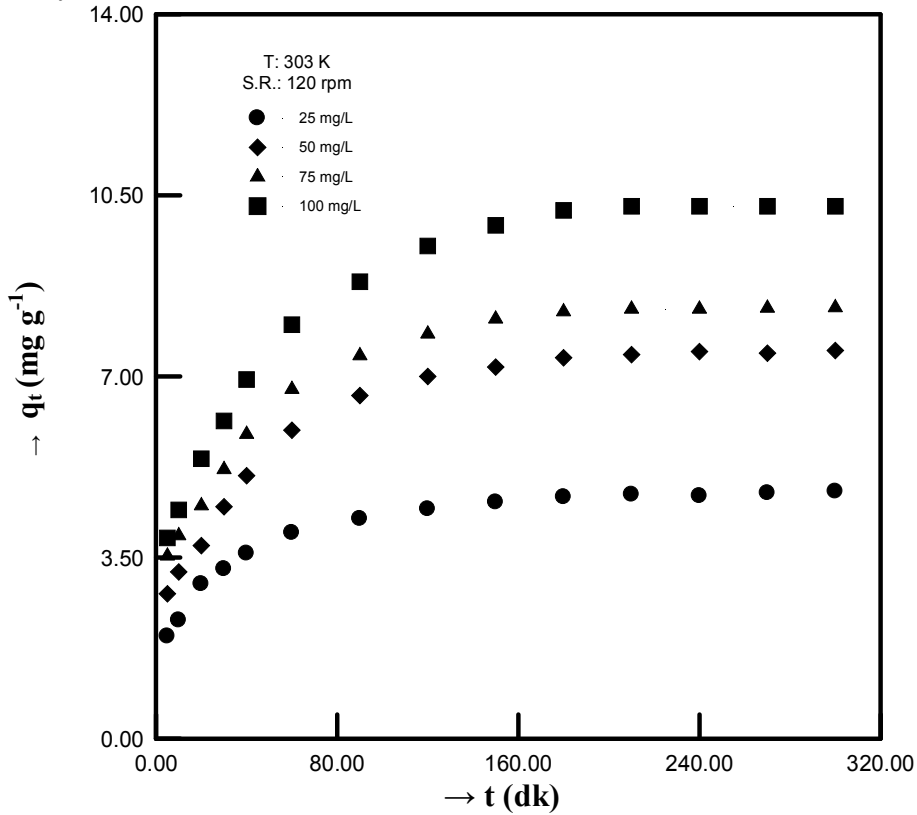


Şekil 4.26. NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri

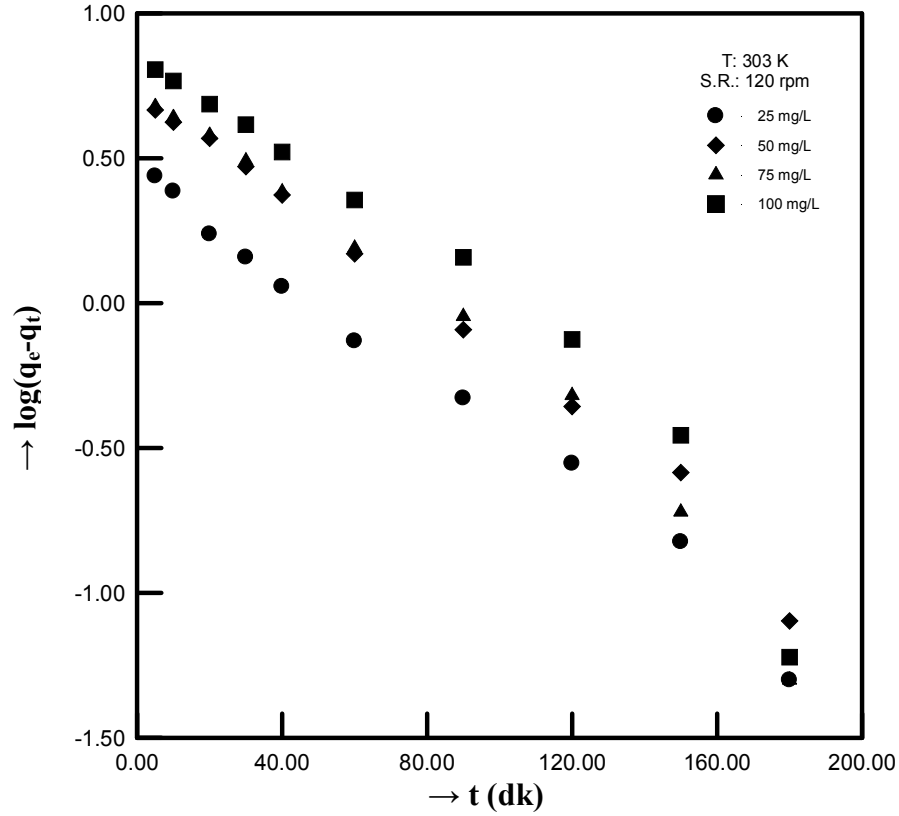
Şekil 4.27. NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleriŞekil 4.28. NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri



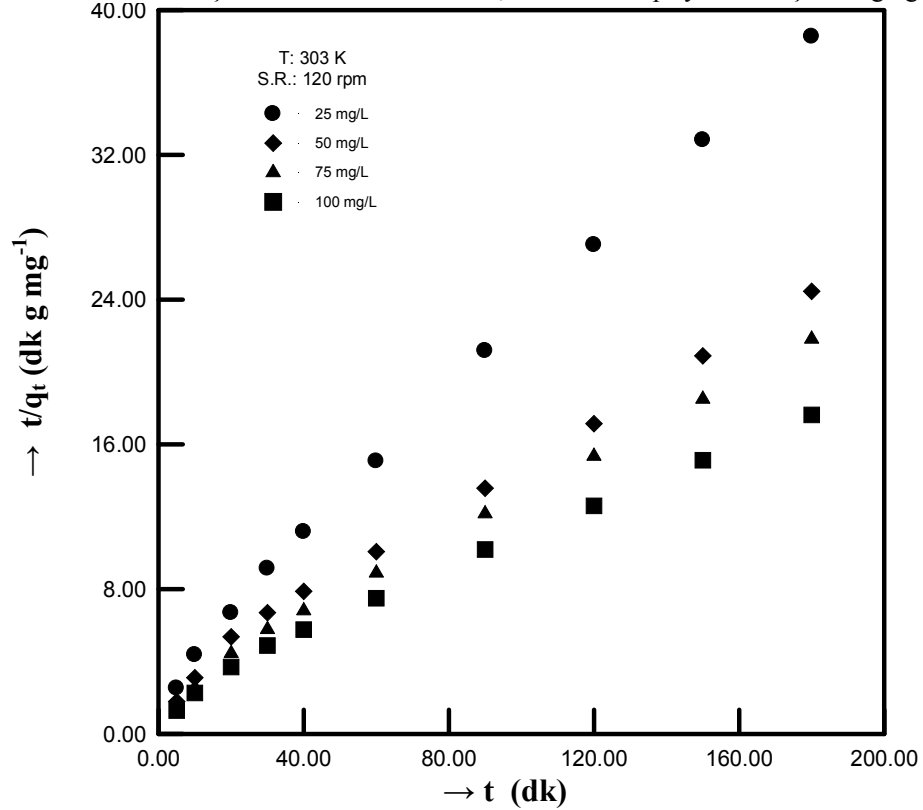
Şekil 4.29. NP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri



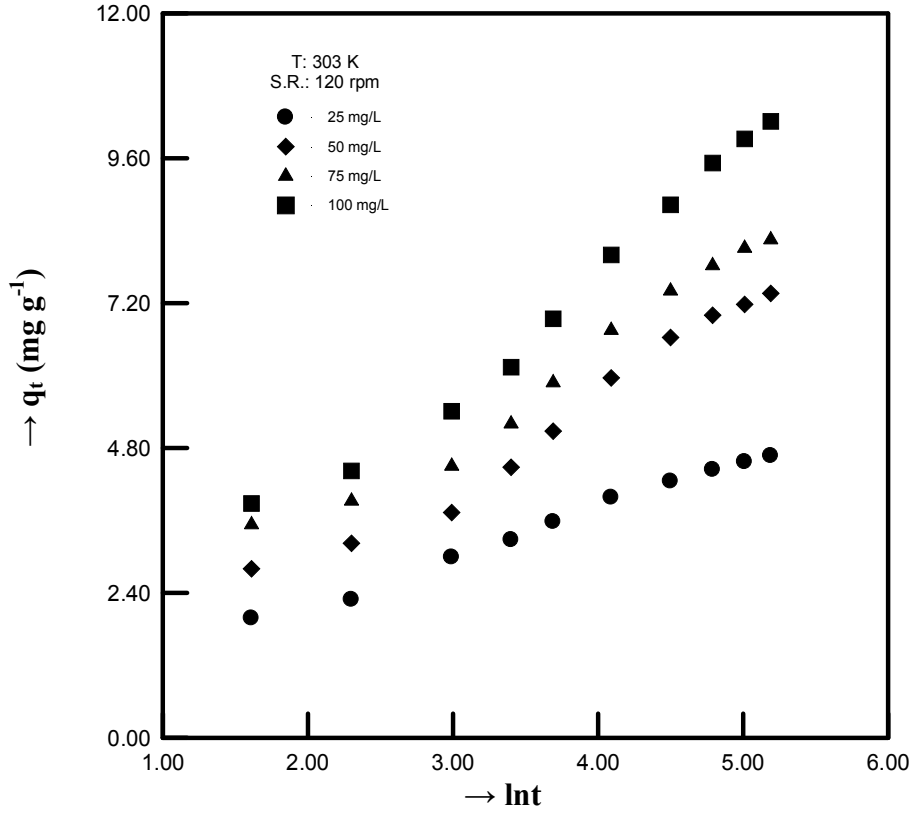
Şekil 4.30. MNP ile sulu çözeltiden MS adsorpsiyonuna C_0 etkisi



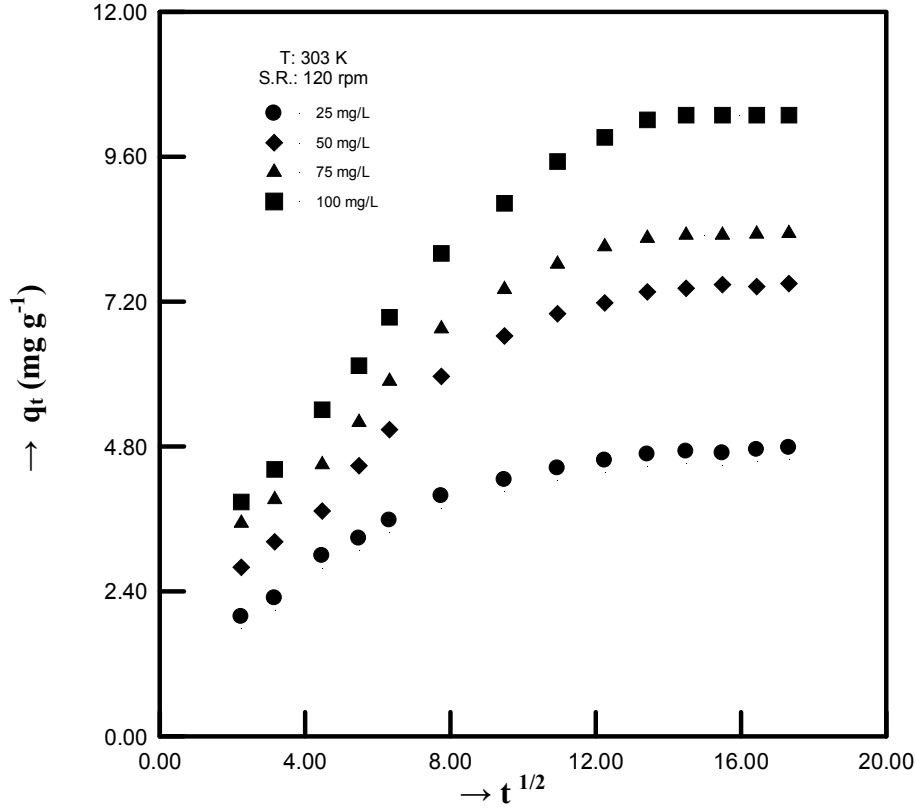
Şekil 4.31. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri



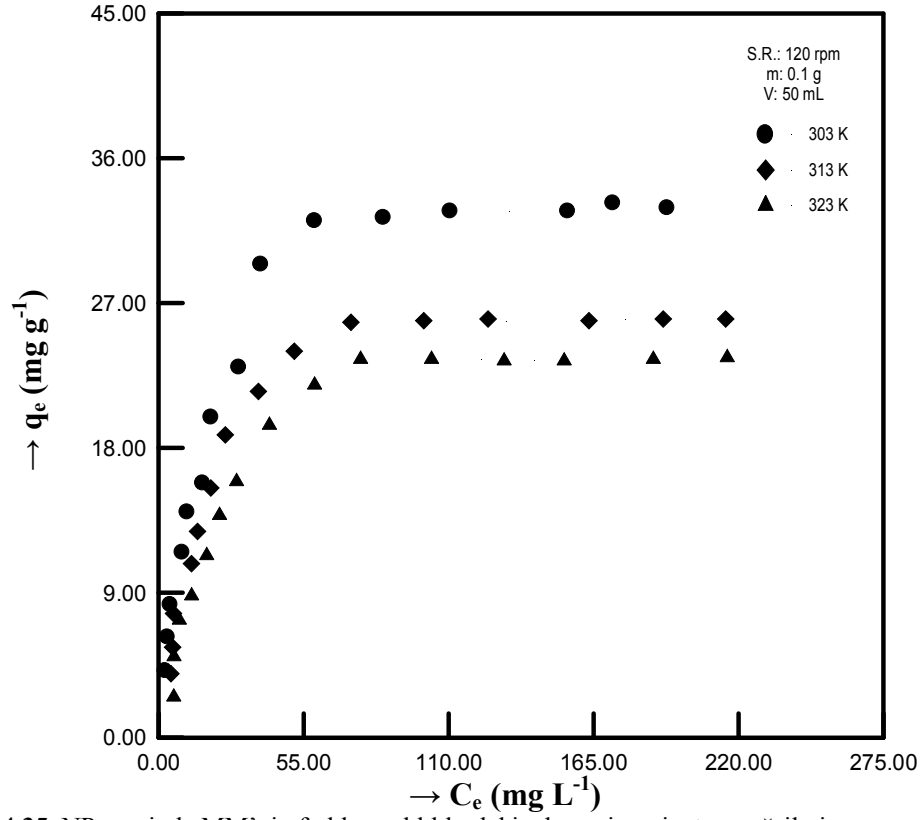
Şekil 4.32. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri



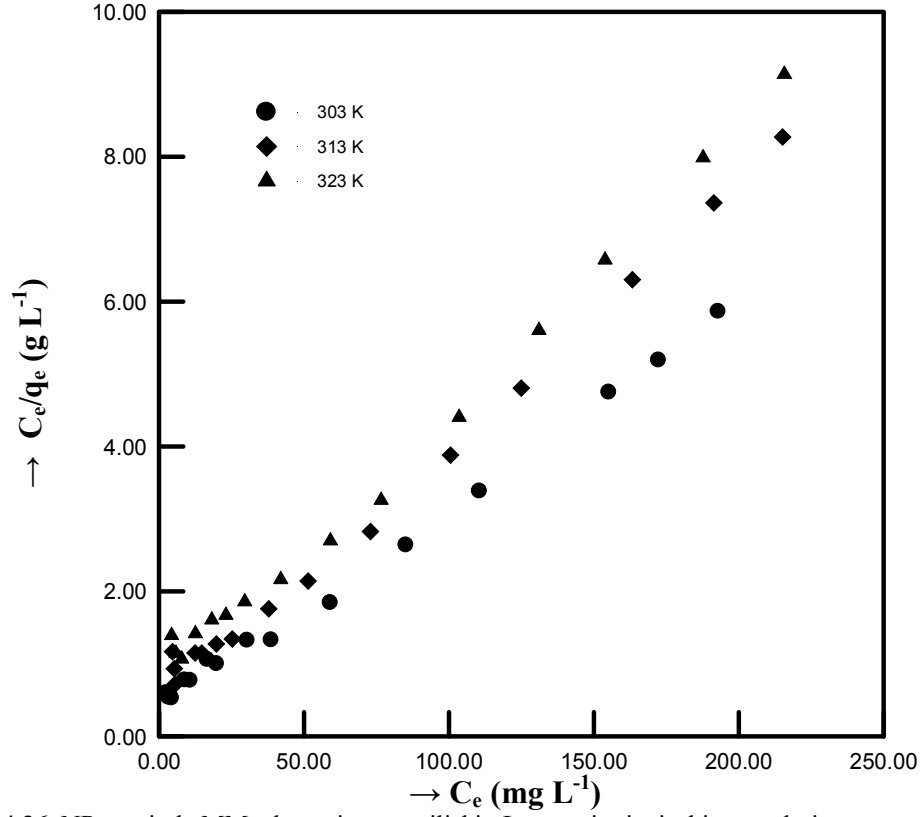
Şekil 4.33. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri



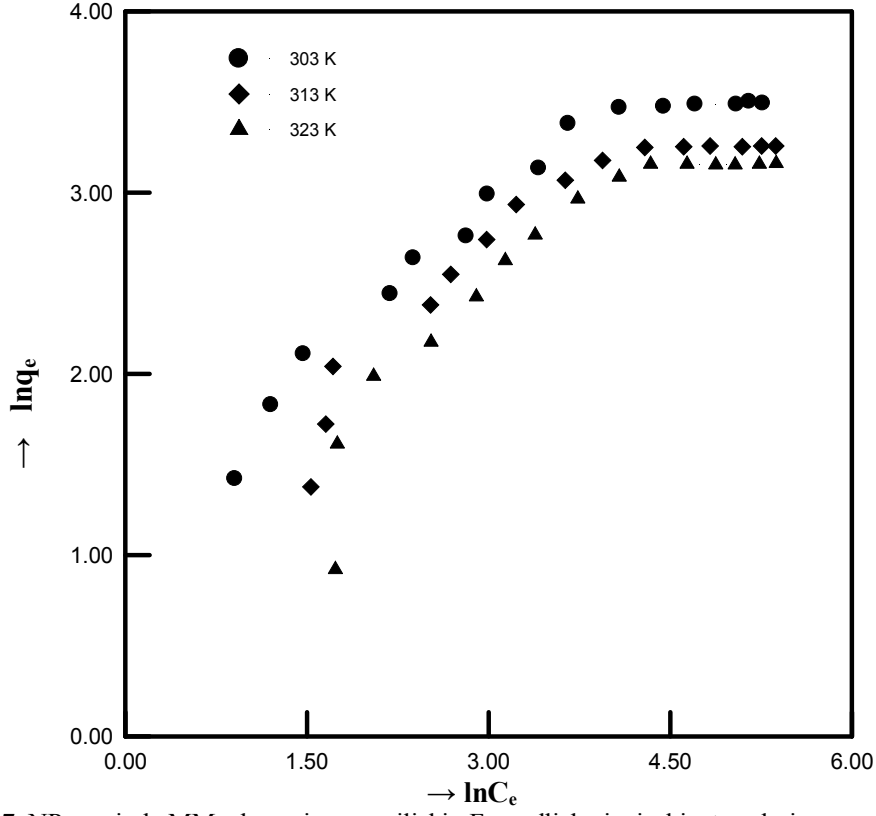
Şekil 4.34. MNP ile sulu çözeltiden MS'nin farklı C_0 'lardaki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri



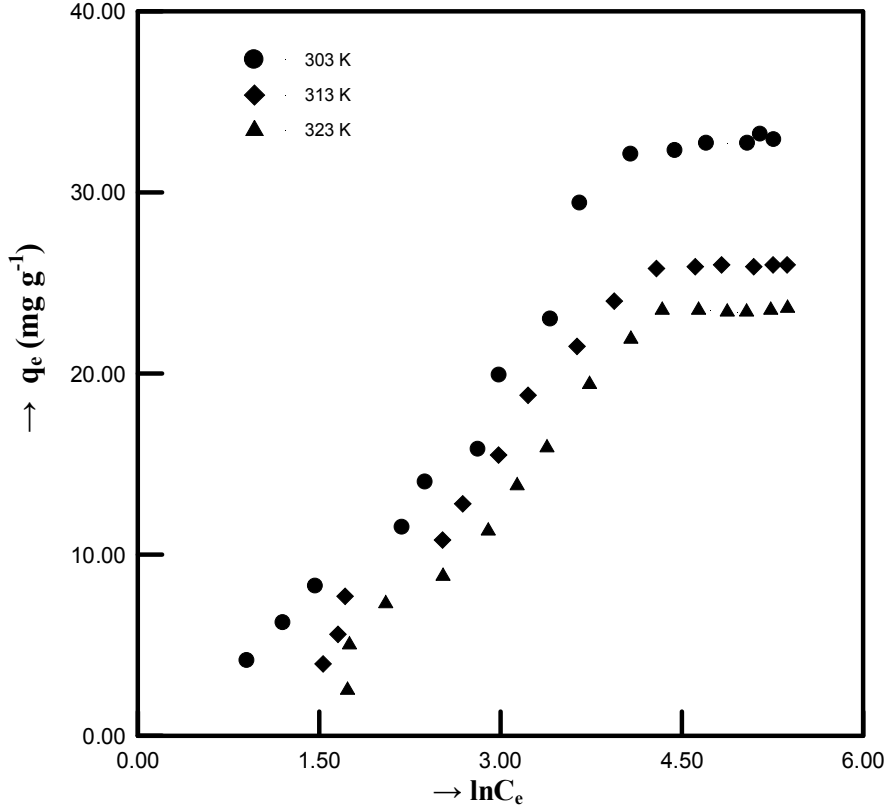
Şekil 4.35. NP üzerinde MM'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri



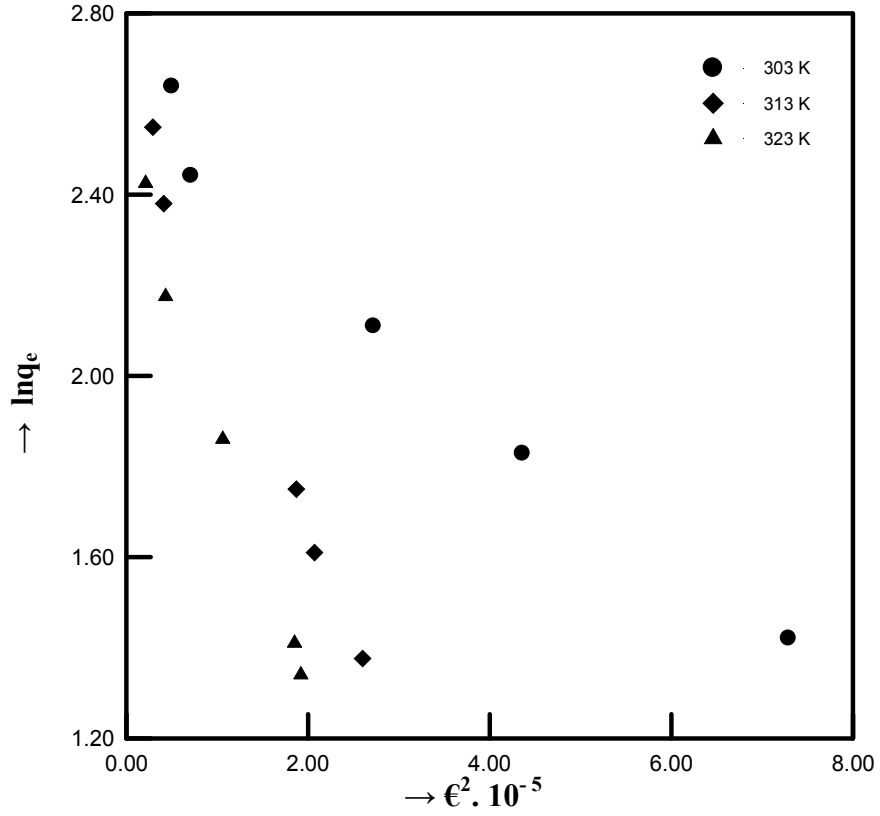
Şekil 4.36. NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi



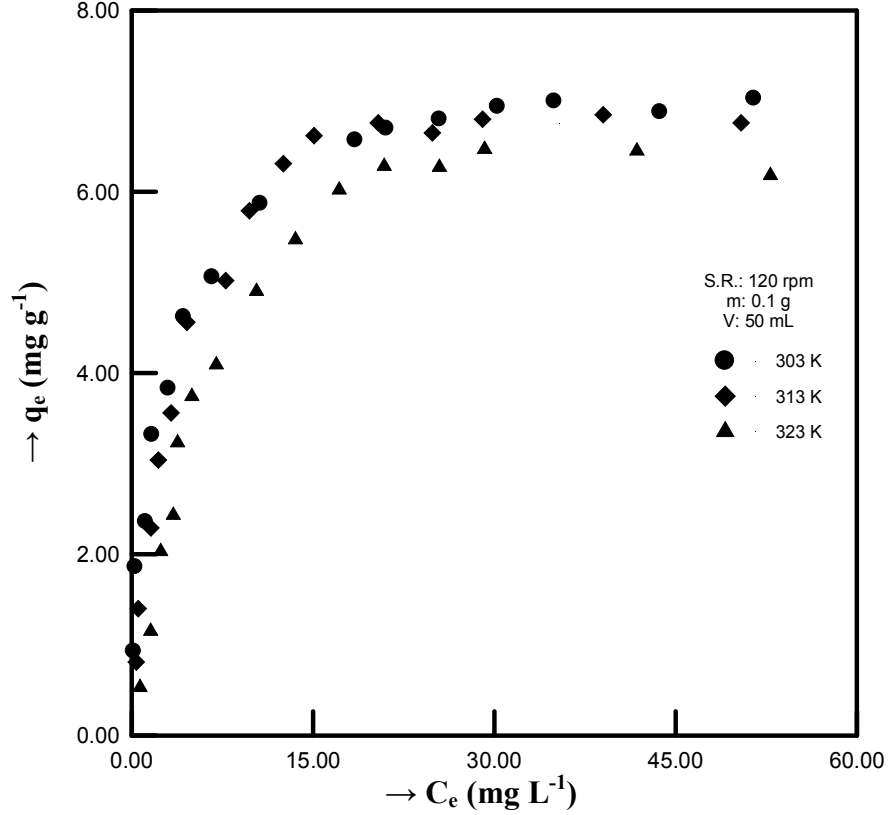
Şekil 4.37. NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi



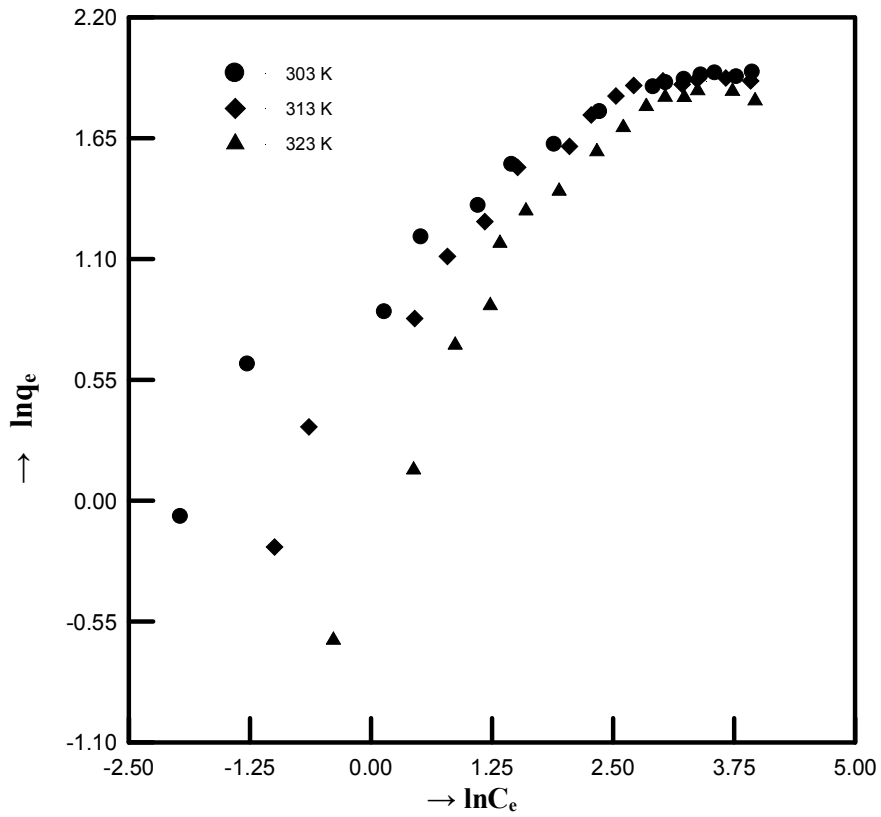
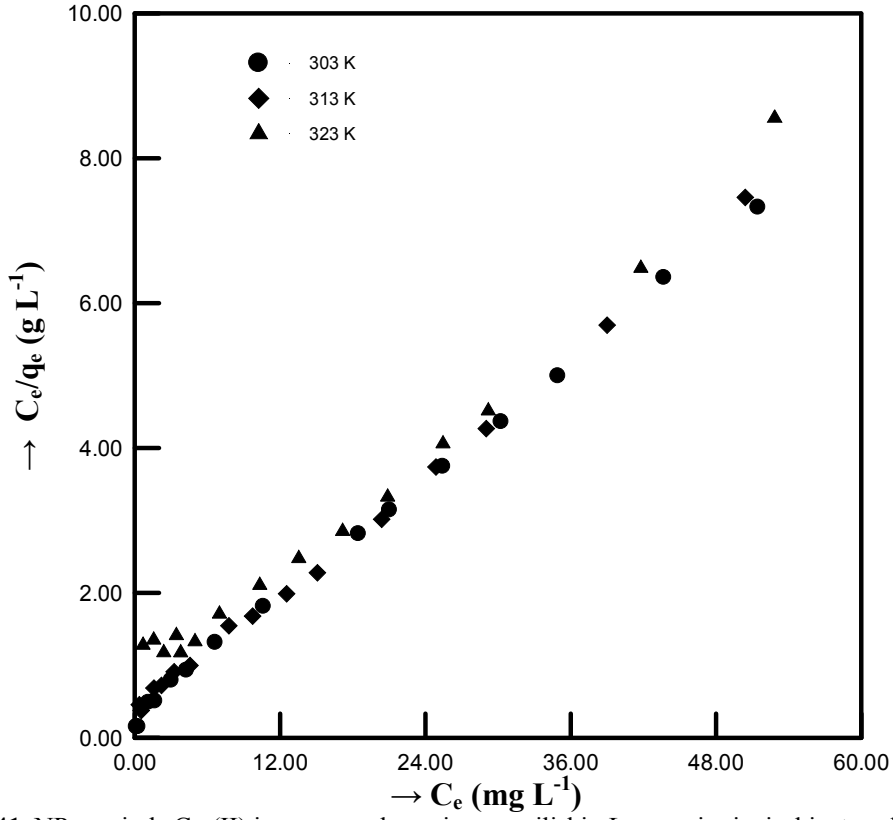
Şekil 4.38. NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi

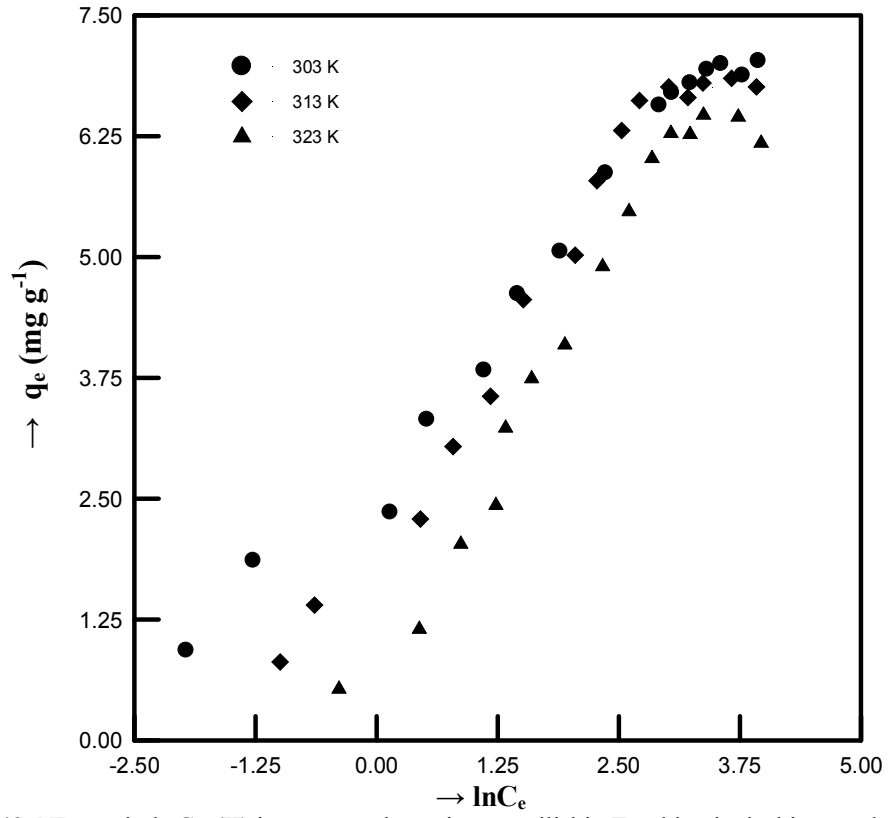


Şekil 4.39. NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi

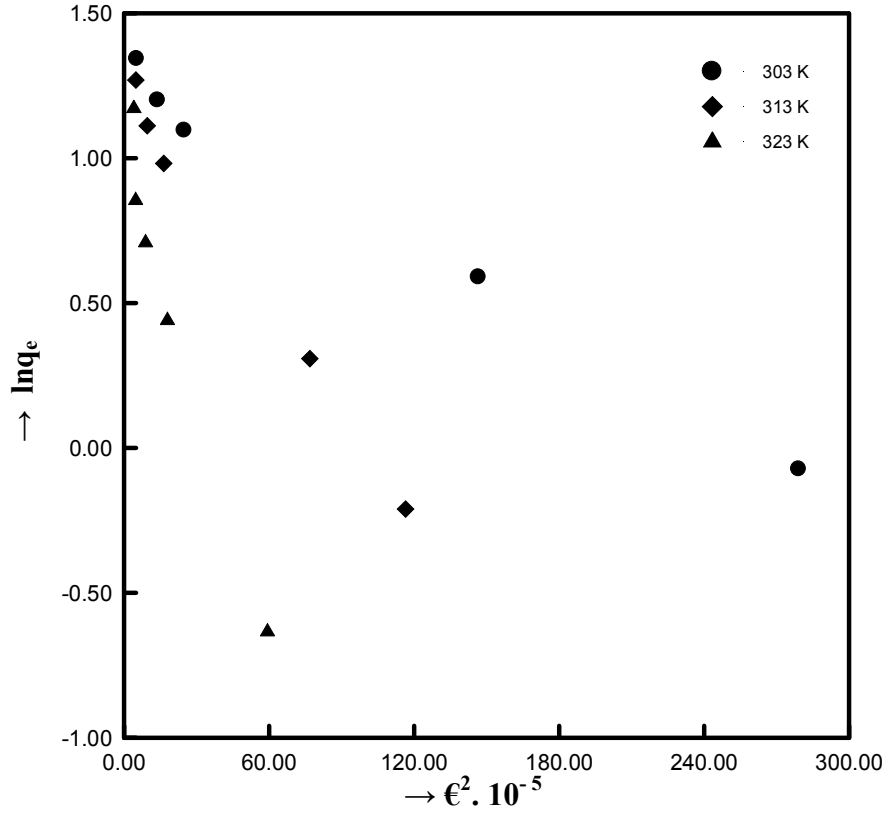


Şekil 4.40. NP üzerinde Cu (II) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri

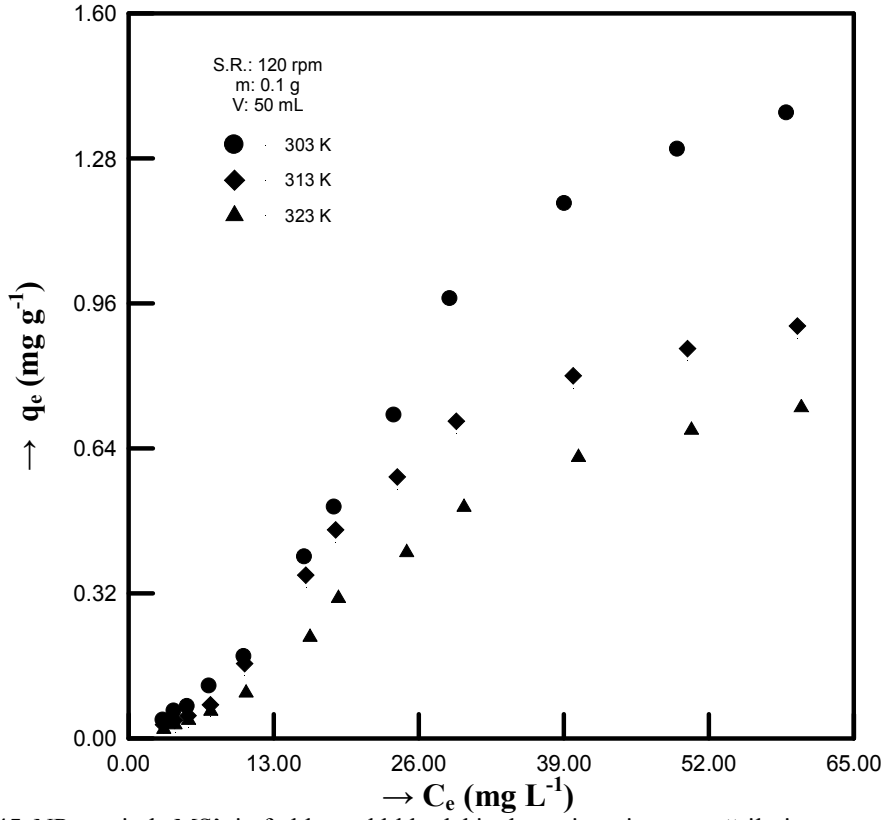




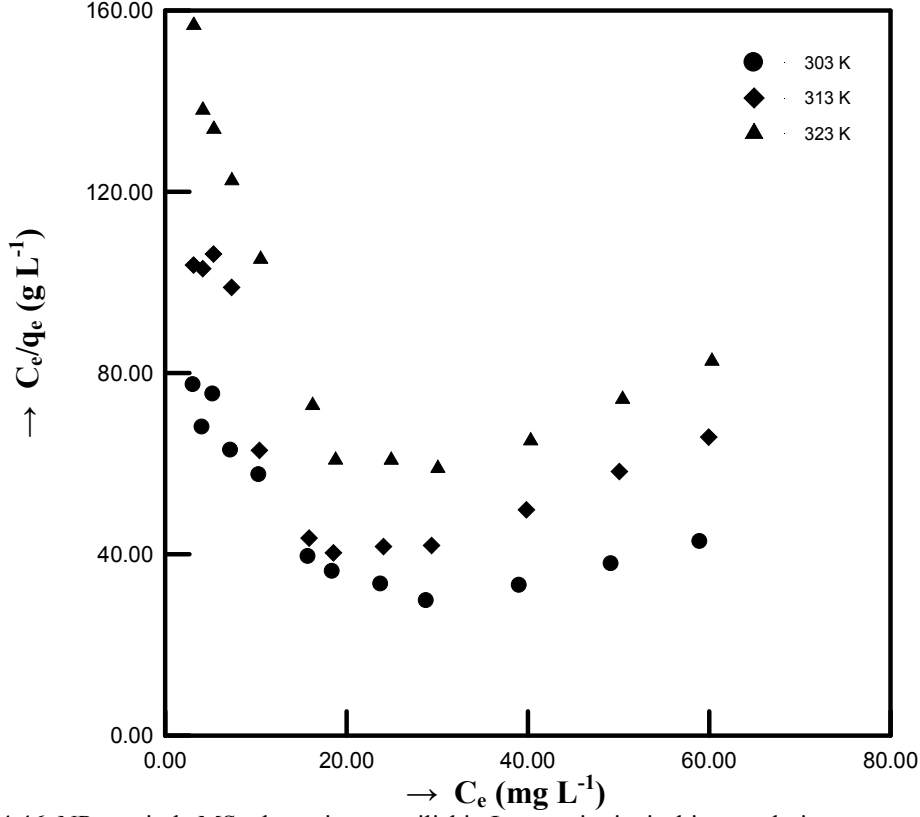
Şekil 4.43. NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi



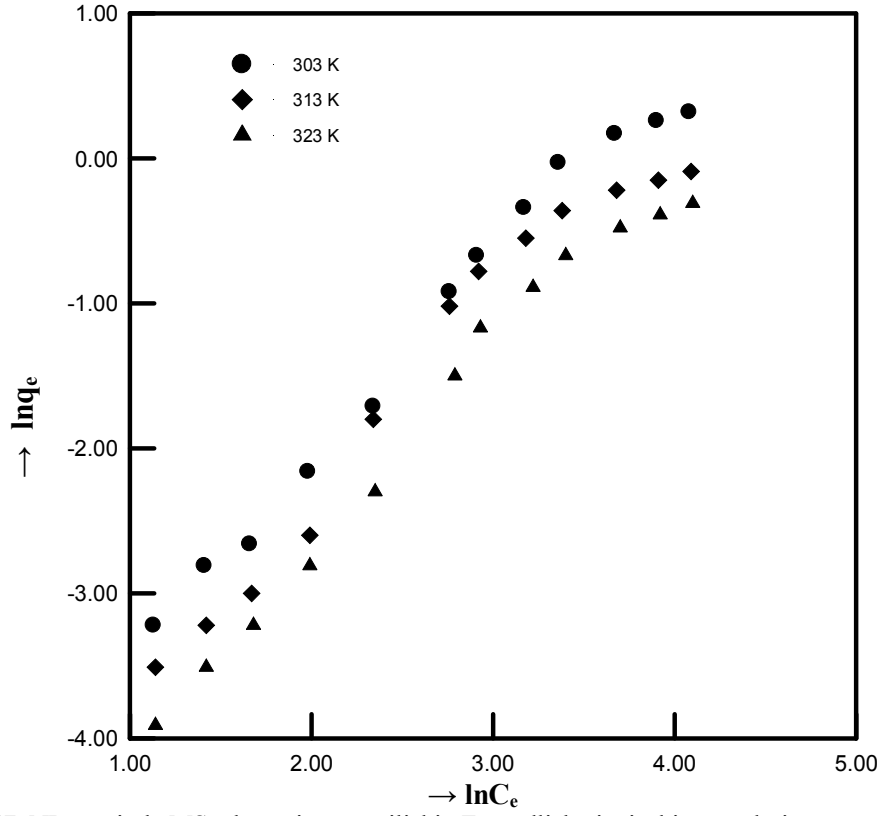
Şekil 4.44. NP üzerinde Cu (II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi



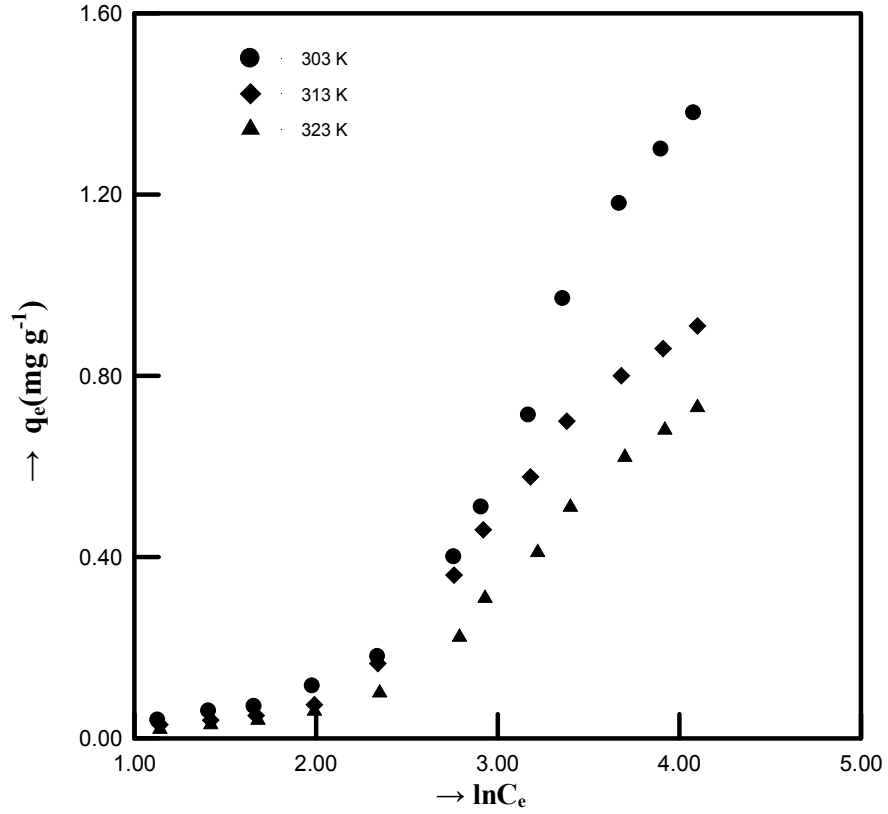
Şekil 4.45. NP üzerinde MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri



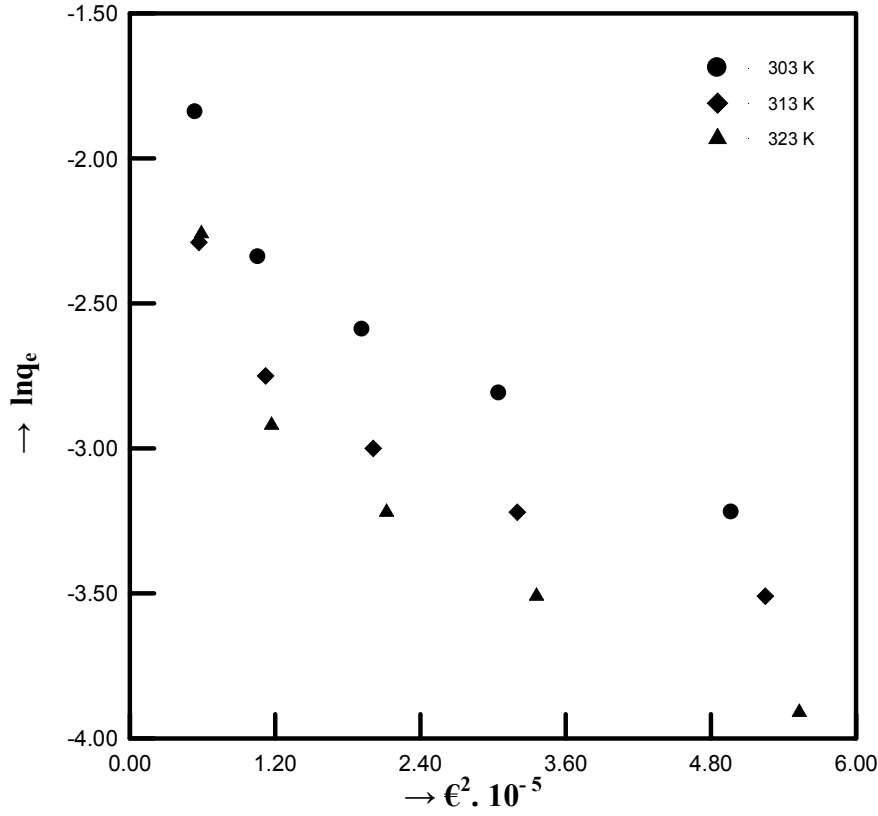
Şekil 4.46. NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi



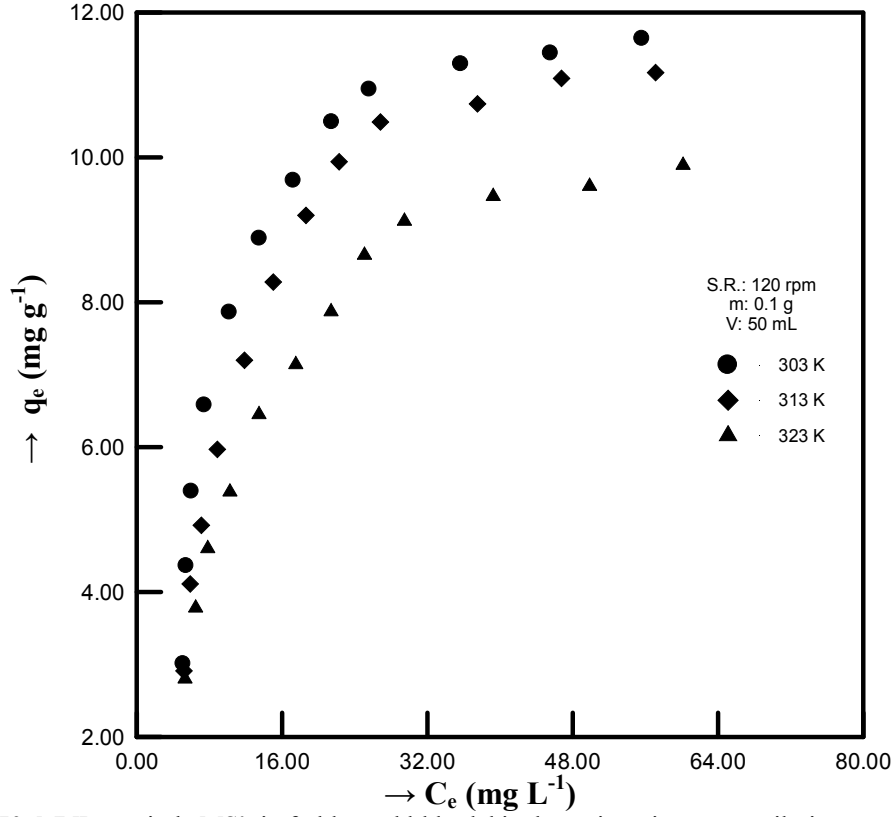
Şekil 4.47. NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi



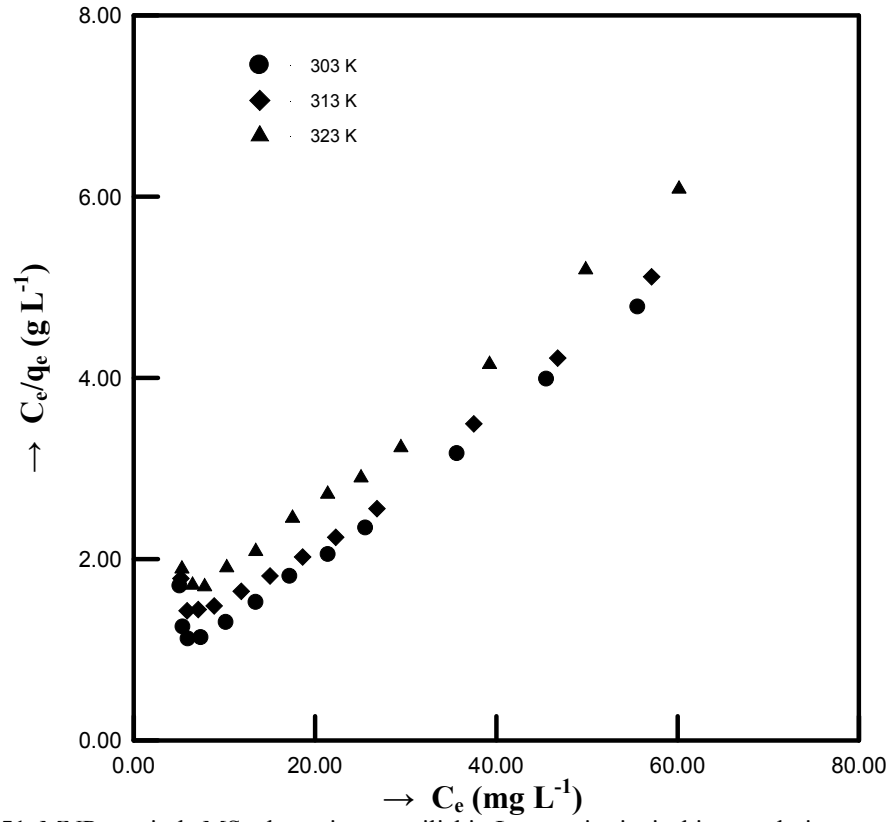
Şekil 4.48. NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi



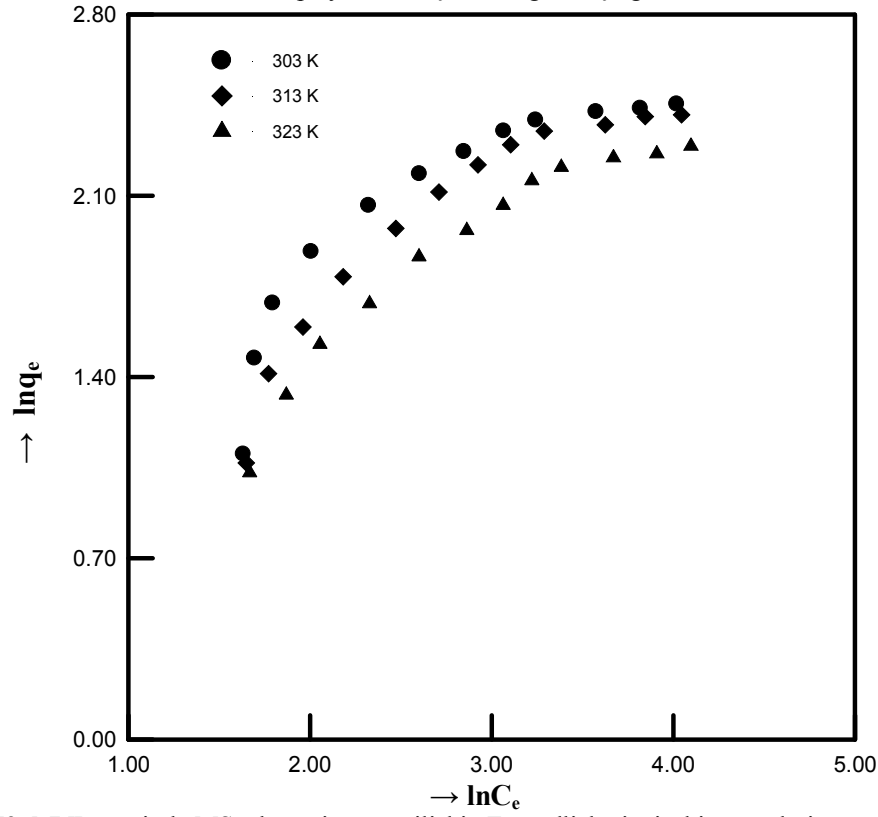
Şekil 4.49. NP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi



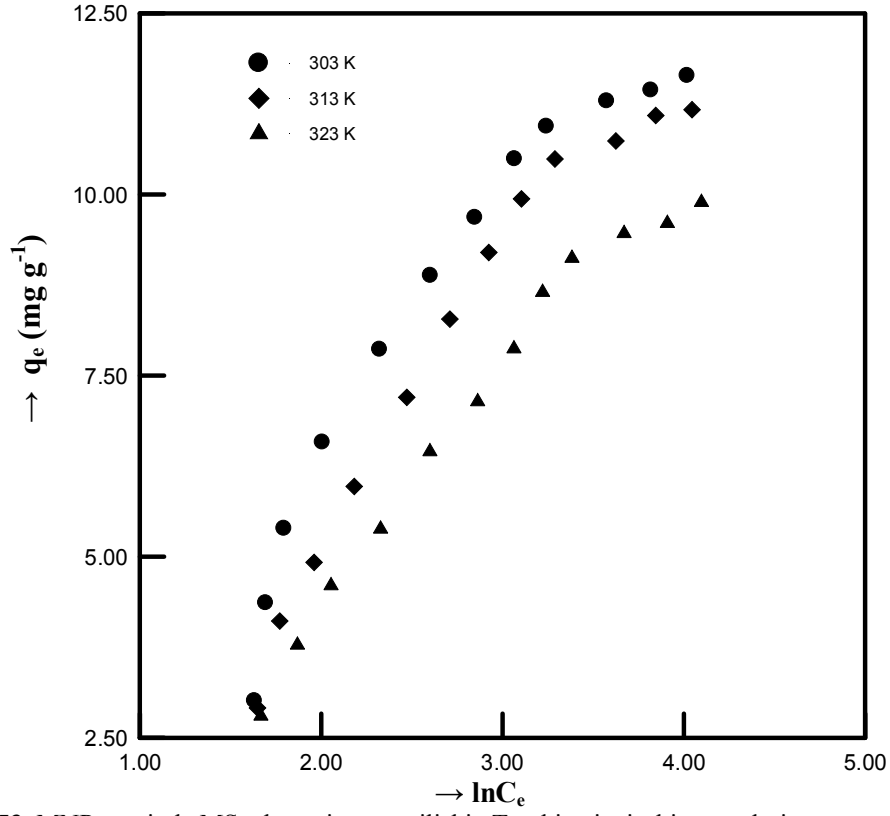
Şekil 4.50. MNP üzerinde MS'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm eğrileri



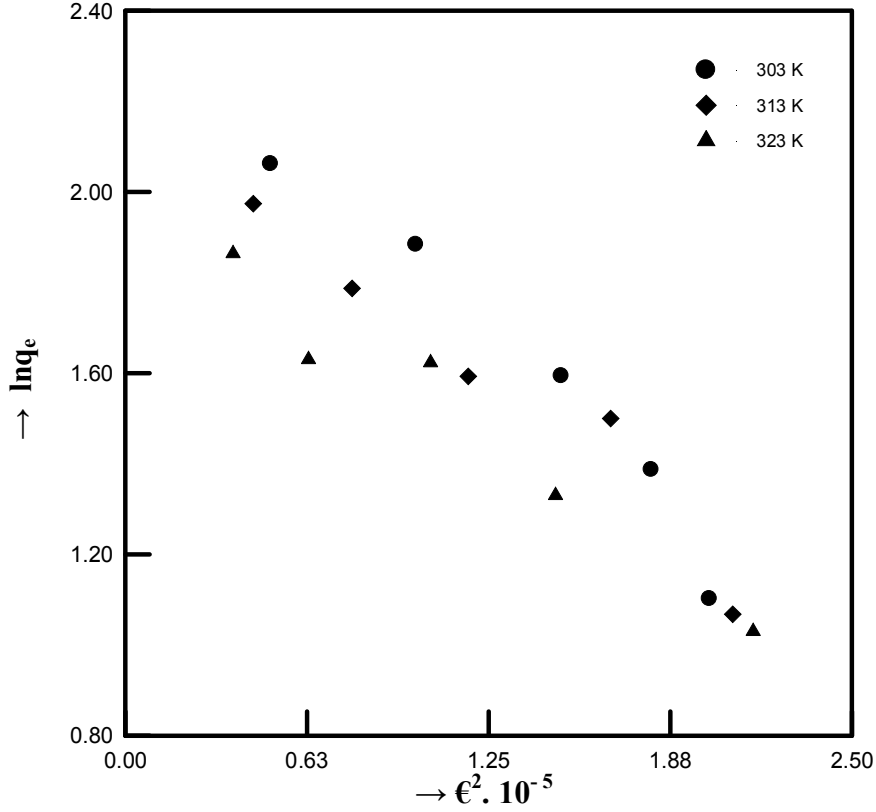
Şekil 4.51. MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi



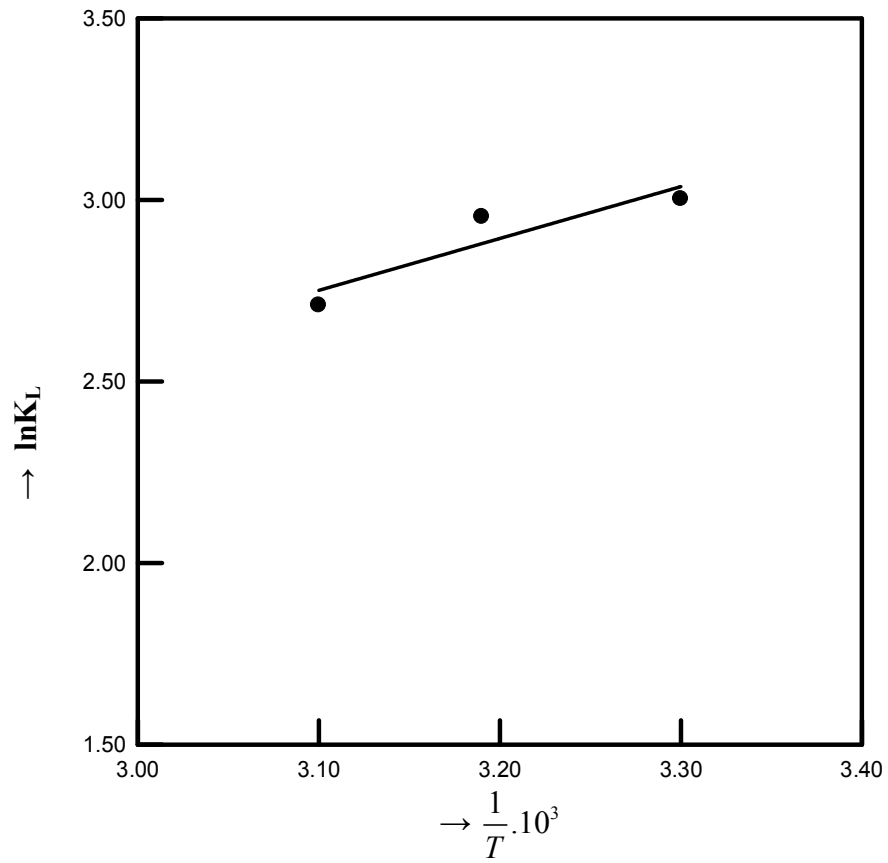
Şekil 4.52. MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi



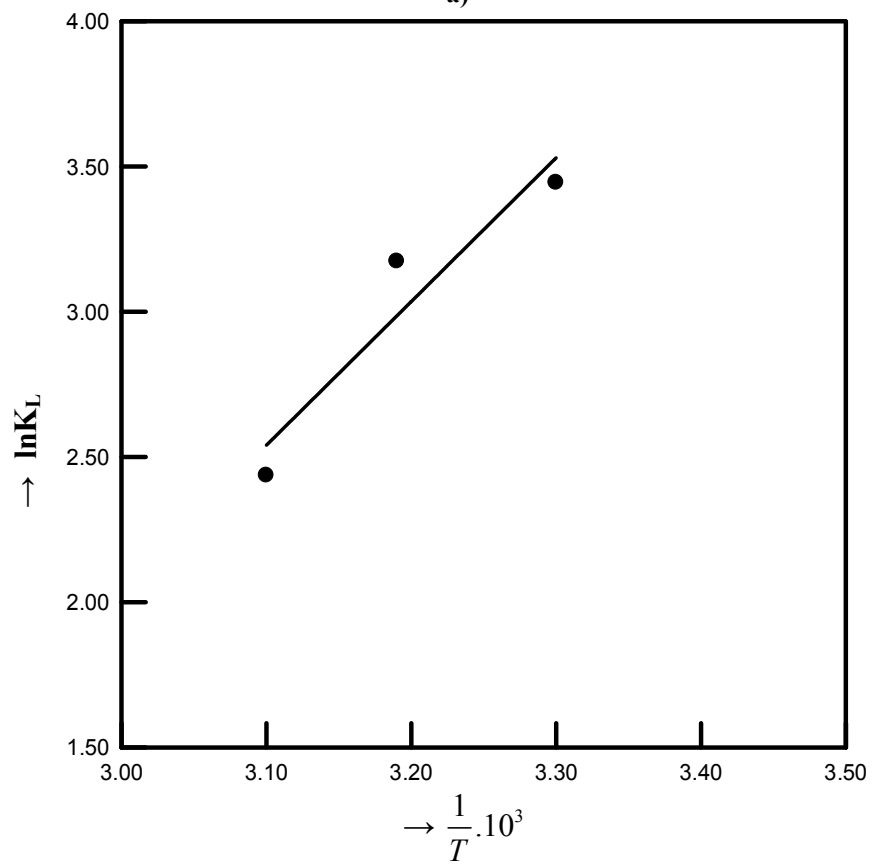
Şekil 4.53. MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin Temkin çizgisel izotermi



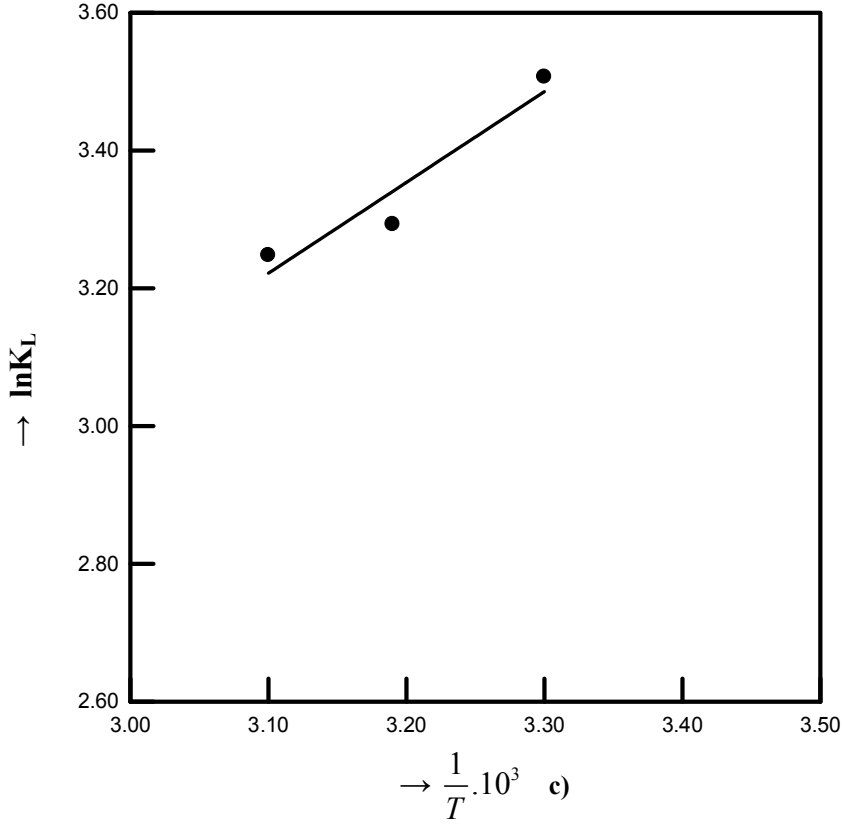
Şekil 4.54. MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin D-R çizgisel izotermi



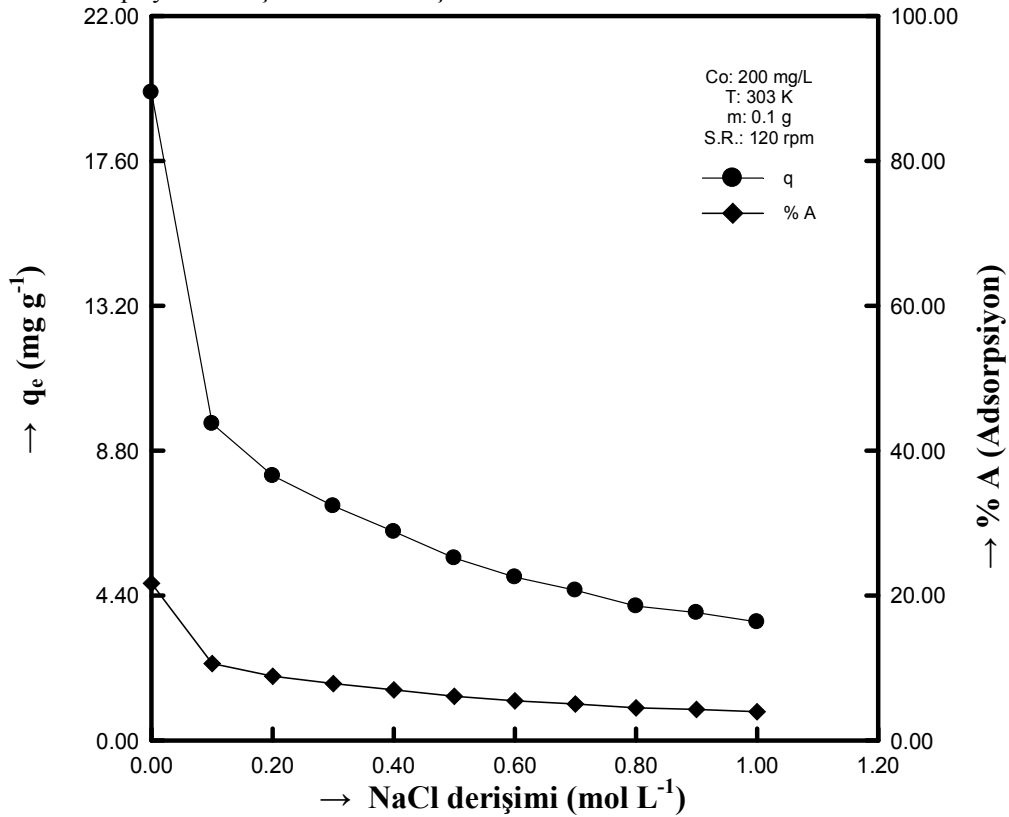
a)



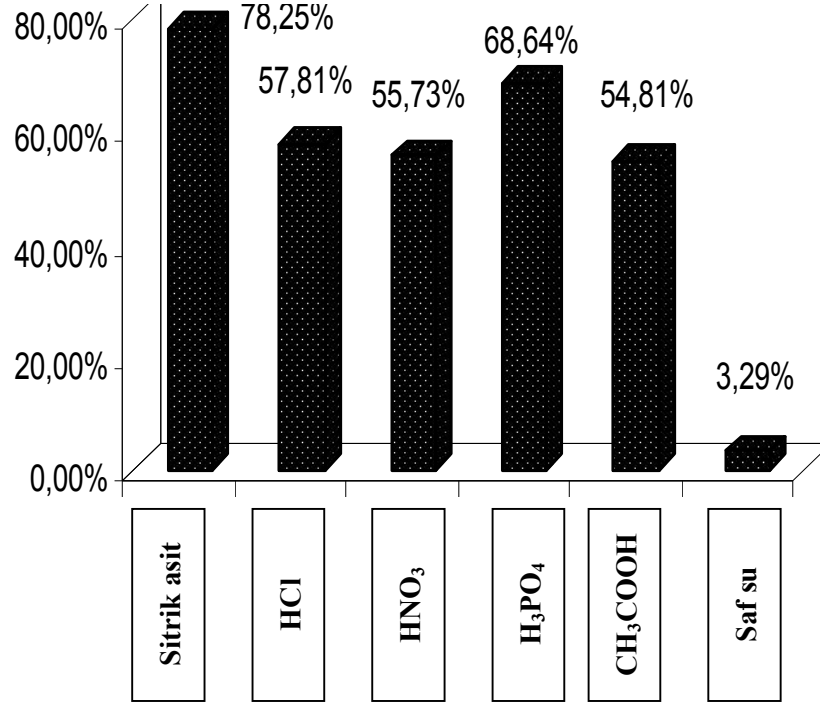
b)



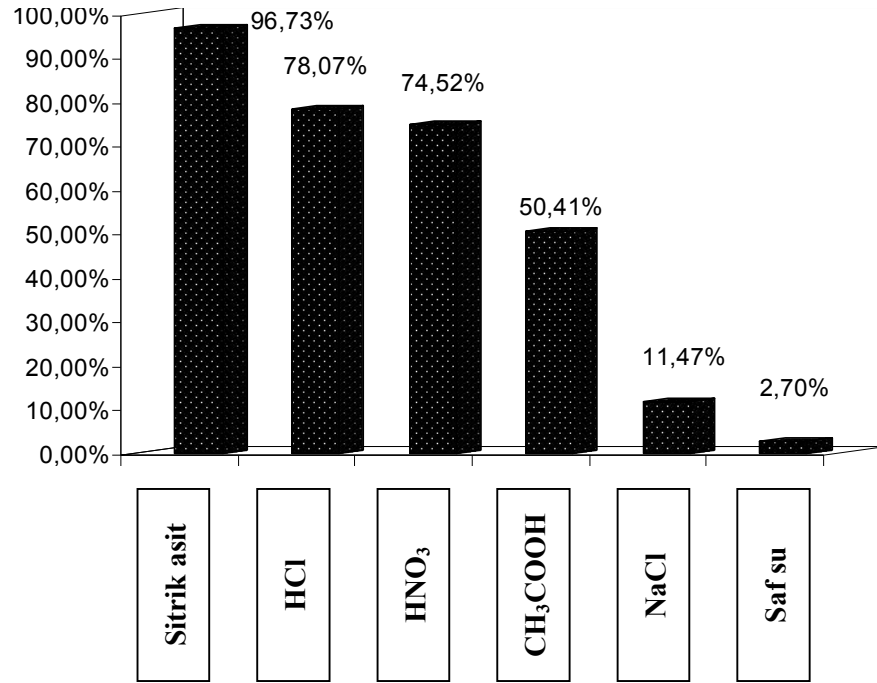
Şekil 4.55. NP ile sulu çözeltiden (a) MM, (b) Cu (II) iyonunun adsorpsiyonlarına ve (c) MNP ile MS adsorpsiyonuna ilişkin Van't Hoff çizimleri



Şekil 4.56. NP ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine tuz etkisi



a)



b)

Şekil 4.57. (a) MM ve (b) Cu (II) iyonunun NP üzerindeki desorpsiyonuna ilişkin grafikler

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

Çalışmada biyosorplayıcı olarak kullanılan NP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey yapısını ve yapısındaki değişimleri görebilmek amacıyla NP, MM yüklü NP ve Cu (II) iyonları yüklü NP'nin SEM analizi yapılmıştır.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi Şekil 4.1-3'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon öncesine ilişkin morfoloji (Şekil 4.1) incelendiğinde, yüzeyin belirli bölgelerinde gözenekli yapının mevcut olduğu ve bu gözeneklerin MM veya Cu (II) iyonları adsorpsiyonu için katkı sağlayabileceği söylenebilir. MM adsorpsiyonu sonrası gözeneklerin tamamen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Gözeneklerin kaybolmasına NP üzerinde birikmiş olan MM'nin neden olduğu düşünülmektedir. Cu (II) adsorpsiyonu sonrası ise NP yüzeyindeki gözeneklerin kısmen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.3). Gözeneklerin kısmen kaybolmasına, adsorpsiyon sonrası NP üzerinde birikmiş olan Cu (II) iyonlarının neden olduğu düşünülmektedir.

5.2. FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi

FT-IR analizlerini değerlendirmeden önce, adsorpsiyon türleri hakkında bazı bilgileri ve infrared spektrumu ile ilişkilerini vermek faydalı olacaktır. Genel olarak iki tür adsorpsiyon ön plana çıkmaktadır. Bunlardan birincisi fiziksel adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağın Van der Waals tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Waals kuvvetlerinden başka fiziksel adsorpsiyona elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkiden doğan kuvvetler de neden olabilir ve bu adsorpsiyon türünde, düşük adsorpsiyon ısısı söz konusudur ($2-5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur ve adsorpsiyon tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonun hızı yüksektir ve adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Bunlara bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonda infrared spektrumu ya çok az değişim gösterir veya hiç değişim göstermez.

İkinci tip adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonun tersine yüksek adsorpsiyon ısısı söz konusudur ($15-20 \text{ kcal mol}^{-1}$). Kimyasal adsorpsiyon atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasında elektron alışverişi olduğundan yüzeyde yeni bir madde oluşur ve bu reaksiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğinde infrared spektrumu tamamen değişir ve bazı pikler

kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir (Balkan 2006). Yani fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon infrared spektrumları ile de incelenebilir. Spektrumun dalga boyunda kayda değer önemli bir değişiklik yoksa kimyasal bir etkileşme olmamıştır, yani adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenir. Farklı frekanslarda yeni pikler elde edilmiş ise bu sonuç, yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda sürecin kimyasal olduğu söylenir (Yıldız 1995).

Bütün bu açıklamalar dahilinde spektrumları incelersek; NP-MM spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.4) 3332.10 cm^{-1} 'de -OH grubundan kaynaklanan -O-H gerilmesine, 2923.96 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimine, 1731.98 ve 1646.25 cm^{-1} 'de (C=O) grubundan kaynaklanan gerilme titreşimine, 1373.17 cm^{-1} 'de C-H düzlem içi eğilme titreşimine, 1238.65 cm^{-1} 'de -OH grubundan kaynaklanan (-O-H) eğilmesine ve 1036.65 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait olduğu düşünülen pikler görülmektedir. Aynı spektrum içerisinde verilen MM adsorplamış NP spektrumunun belirgin bir farklılık göstermediği görülmektedir. Yukarıda verilen bilgiler de göz önüne alınarak spektrumda önemli bir değişim gözlenmediğinden, bu adsorpsiyon olayında fizisorpsiyonun etkin olduğunu söylemek mümkündür.

NP spektrumu ve Cu (II) adsorplamış NP spektrumu Şekil (4.5)'de görülmektedir. Spektrumda önemli değişiklikler meydana getirebilecek kimyasal bir etkileşme olmadığından spektrumların benzer olduğu görülmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyonda fizisorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

NP ve MNP'ye ilişkin spektrumlar incelendiğinde (Şekil 4.6), adsorplayıcıların $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alan piklerin şiddetinde farklılıklar görülmektedir. NP spektrumunda 1731.98 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait olduğu düşünülen pik şiddetinin modifiye edildikten sonra (-COOH grubunun esterleştirilmesi) azaldığı ve NP spektrumunda 3332.10 cm^{-1} 'de bulunan -O-H gerilmesine ait pikin soğurma frekansının, NP yüzeyi modifiye edildikten sonra az da olsa düştüğü (3300.68 cm^{-1}) görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı NP yüzeyi modifiye edildikten sonra (-COOH) grubu etkinliğinin azalmış olabileceği söylenebilir. Çizelge 4.7 incelendiğinde MS'nin NP tarafından neredeyse adsorplanmadığını ve NP ile MS'yi adsorplamış NP'nin spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.7), spektrumlarda önemli bir değişim olmadığını ($2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ arası havadaki karbondioksitten kaynaklanan pikler) söylemek

mümkündür. NP ve MNP'ye ilişkin spektrumlar karşılaştırıldığında, NP yüzeyi modifiye edildikten sonra (-COOH) grubunun taşıdığı negatif yük etkinliğinin azalmış olabileceği ve bu durumun MS adsorpsiyonunun artışında (Çizelge 4.7 MNP-MS) aradaki itme kuvvetinin azalmasından dolayı etkili olabileceği düşünülmektedir. MNP spektrumu ile MS adsorplamış MNP'nin spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.8) önemli bir değişim gözlenmemiş ve bu sonuç da adsorpsiyonda fizisorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

5.3. Biyosorplayıcı Dozu Etkisinin Değerlendirilmesi

Doz etkisi NP ile MM, MS ve Cu (II) iyonları adsorpsiyonunda çalışılmıştır. MM, MS ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonuna doz etkisi incelenirken, NP miktarı 0.1-1 g arasında alındı. MM çözeltisi ve MS çözeltisi C_0 'ı 100 mg L⁻¹ ve Cu (II) çözeltisi C_0 'ı 50 mg L⁻¹ olarak hazırlandı.

Sonuçlara bakıldığında, biyosorplayıcı dozunun 0.1 g'dan 1 g'a artması ile MM'nin adsorplanan miktarının 18.60 mg g⁻¹'den 4.53 mg g⁻¹'a, MS'nin adsorplanan miktarının 1.89 mg g⁻¹'den 1.28 mg g⁻¹'a ve Cu (II) iyonlarının adsorplanan miktarının 7.11 mg g⁻¹'den 2.37 mg g⁻¹'a düştüğü görülmektedir. % A değerlerinin ise, MM için % 38.6'dan % 94'e, MS için % 3.66'dan % 24.81'e ve Cu (II) iyonları için % 27.68'den % 92.27'ye yükseldiği görülmektedir (Çizelge 4.2).

Biyosorplayıcı dozunun artması, biyosorpsiyona uygun alanların hızlı bir şekilde artması ile sonuçlanmaktadır. Doz artışı daha çok adsorplayıcı merkez anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, biyosorplayıcı miktarının artması ile % A değerinin artış göstermesi beklenen bir sonuçtur. q_e değerinin azalması ise adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyona uygun alanların tam olarak doymaması anlamına gelmektedir. Bu durumda adsorplayıcı miktarının artması ile adsorplayıcı taneciklerinin birbirlerini engelleyerek adsorplanma miktarını azalttığı düşünülmektedir.

Shen ve Duvnjak (2005), mısır koçanı tanecikleri üzerine bakır ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında sabit metal derişiminde biyokütle miktarındaki artışın metal alımını azalttığını saptamışlardır. Araştırmacılar bu durumu biyokütle miktarındaki artışın metal iyonu ile adsorplayıcının her bir aktif merkezinin tepkimeye girme olasılığını azaltmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu durumda etkin bir diğer faktörün, adsorplayıcı taneciklerinin kendi aralarında

yumaklar oluşturması sonucu metal iyonlarının adsorplanabileceği aktif merkezlerin azalması olduğu dűřünülmektedir. Bu çalışmada da adsorplayıcı miktarı arttıka, 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan MM, MS ve Cu (II) miktarı azalmıştır (şekil 4.9-11).

5.4. pH Etkisinin Değerlendirilmesi

pH etkisi, NP-MM adsorpsiyonu ve NP-Cu (II) adsorpsiyonunda çalışılmıştır. MM adsorpsiyonuna pH etkisi çalışmasında, C_0 'ı 100 mg L⁻¹ olan MM özeltisi hazırlanıp, 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile 2-11 aralığında istenen pH değerlerine ayarlandı. Adsorpsiyon sűreci tamamlandıktan sonra, farklı pH değerlerinde q_e ' ler ve % A değerleri hesaplandı (izelge 4.3, şekil 4.12). pH 7–10 aralığında adsorplanan MM miktarının hemen hemen sabit olduğu gűrűldű. Bu değer aralığı çözeltinin doğal pH'ını (7.5) kapsadığından yapılan diğer çalışmalarda pH ayarlaması yapılmadı. Diđer araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen farklı adsorplayıcılar űzerinde MM adsorpsiyonunda maksimum adsorplamanın bazik pH'da olduğu belirtilmiş ve bu bilgi elde edilen sonuçlar ile uyumluluk gűstermektedir (Al-Ghouti ve ark. 2006, Dođan ve ark. 2007 Almeida ve ark. 2009, Hameed 2009).

Sonuçlara bakıldıđında, dűřűk pH'larda MM'nin adsorplanma miktarının dűřűk olduđu gűrűlmektedir. Buna sebep olarak dűřűk pH'larda ortamdaki H⁺ iyonları ile katyonik bir boyarmadde olan MM'nin, mevcut adsorpsiyon merkezleri için rekabet halinde olması gűsterilebilir. Bu durumda MM'nin tutunacađı bazı alanlara H⁺ iyonlarının tutunması, MM'nin adsorpsiyonunu azaltmaktadır.

Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi çalıřmasında C_0 'ı 50 mg L⁻¹ olan Cu (II) özeltisi hazırlandı ve 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile 2-6 aralıđında istenen pH deđerlerine ayarlandı. Adsorpsiyon sűreci tamamlandıktan sonra, farklı pH deđerlerinde q_e ' ler ve % A deđerleri hesaplandı (izelge 4.4, řekil 4.13). pH 5-6 arasında adsorplanan Cu (II) iyonları miktarının hemen hemen sabit olduđu gűrűldű. alıřmalar da Cu (II) özeltisinin dođal pH'nda gerçekleřtirildi.

Dűřűk pH'larda ortamdaki H⁺ iyonlarının varlıđından dolayı Cu²⁺ ile H⁺ rekabet halindedir ve bu durum Cu (II) iyonlarının adsorplanma miktarını azaltmaktadır. Yűksek pH, ortamdaki OH⁻ iyonlarının varlıđını arttıracadıđından Cu (II)'nin yűksűz

hidroksitleri halinde çökmesine neden olacaktır. Bu nedenden dolayı 6'dan daha yüksek pH değerlerinde çalışmak adsorpsiyon sürecini olumsuz etkileyecektir.

5.5. pH_{SYN} (Sıfır Yük Noktası)' nin Değerlendirilmesi

pH_{SYN} 'nin değerlendirilmesi MM ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu göz önüne alınarak yapılmıştır. Bu çalışmada biyosorplayıcı olarak kullanılan NP'ye ilişkin pH_{SYN} değeri 6.53 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1, Şekil 4.14). Bu değer anlamı, NP yüzeyi çözelti pH'sı 6.53 altında olduğu durumlarda pozitif yüklü iken, çözelti pH'sı 6.53 üstünde olduğu durumlarda negatif yüküdür.

Adsorplayıcı yüzeyinin pozitif yüklü olması katyonik bir boyarmadde olan MM'nin itilmesine ve adsorpsiyonun gerçekleştiği merkezler için MM ile ortamdaki protonların rekabetine neden olmakta ve böylece MM adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir (Hamdaoui 2006, Almeida ve ark. 2009). pH_{SYN} 'nin altındaki pH'larda yüzeydeki pozitif iyonların yoğunluğunun artması MM adsorpsiyonunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, düşük pH'larda MM adsorpsiyonunun neden az olduğunu açıklayabilmektedir. pH_{SYN} değerinden yüksek pH'larda adsorplayıcı yüzeyi negatif yüküdür ve bu durum elektrostatik çekimden dolayı MM adsorpsiyonunun artmasını sağlamaktadır. MM adsorpsiyonuna ilişkin pH etkisi çalışmada maksimum adsorplamanın olduğu pH'ın 7.5 olduğunu ve MM'ye ilişkin tüm deneyleri bu pH'da gerçekleştirdiğimizi belirtmiştik. Bu durumda, çözelti pH'nın pH_{SYN} 'den daha büyük olduğu ve yüzey yükünün negatif olduğu söylenebilir.

Cu (II) adsorpsiyonuna ilişkin pH etkisi çalışmada ise optimum pH 5.32 (doğal pH) olarak belirlenmiştir. pH 5-6 aralığında adsorplanan Cu (II) miktarının hemen hemen sabit olduğu görülmüştür. Diğer çalışmalarda da pH ayarlaması yapılmamıştır. Bu değer pH_{SYN} 'nin altında bir değer olup, yüzey yükünün pozitif olduğu anlamına gelebilir ancak çözelti pH'ı pH_{SYN} 'nin (6.53) üstünde bir değer olursa bu durumda Cu (II), ortamdaki OH⁻ iyonlarının sayısının artmasından dolayı yüksüz hidroksitleri halinde çökecektir. pH etkisi çalışmasından da görüleceği gibi pH 6'da bile doğal çözelti pH'ında adsorplanan miktardan çok küçük de olsa daha az Cu (II) iyonu adsorplandığı görülmektedir. Bu durumda 6'dan daha yüksek pH'larda çalışmak Cu (II) iyonu adsorpsiyonunu olumsuz etkileyecektir.

5.6. Kinetik Çalışmaların Değerlendirilmesi

NP üzerinde MM adsorpsiyonuna ilişkin verilerin denklemlerde değerlendirilmesi aşamasında C_0 'ı 25 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹ olan çözeltiler kullanılırken C_0 etkisinin incelenmesinde C_0 'ı 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹ olan çözeltiler kullanıldı (Çizelge 4.5). NP üzerinde Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kinetik inceleme; C_0 'ı 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹ olan çözeltilerle (Çizelge 4.6), MS adsorpsiyonunda 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ olan çözeltilerle (Çizelge 4.7) ve MNP üzerinde MS adsorpsiyonunda C_0 'ı 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ olan çözeltilerle yapıldı (Çizelge 4.7).

Farklı başlangıç derişimli çalışmaların tamamında başlangıçta adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleştiği ve adsorplayıcı yüzeyindeki adsorpsiyona uygun aktif merkezlerin zamanla dolmasından sonra bu hızın azaldığı görülmektedir (Şekil 4.15, 4.20, 4.25, 4.30).

NP-MM, NP-Cu (II), NP-MS ve MNP-MS adsorpsiyon çalışmalarında C_0 etkisi kinetik olarak incelendiğinde, C_0 arttıkça adsorplanan miktarın arttığı görülmektedir. MM adsorpsiyonunda 150 dk içerisinde 25 mg L⁻¹'de adsorplanan miktar 5.55 mg g⁻¹ iken, 250 mg L⁻¹'de aynı süre içerisinde adsorplanan miktar 23.18 mg g⁻¹ dir. Cu (II) adsorpsiyonunda 150 dk içerisinde 10 mg L⁻¹'de adsorplanan miktar 2.89 mg g⁻¹ iken; 50 mg L⁻¹'de aynı süre içerisinde adsorplanan miktar 6.34 mg g⁻¹ dir. MNP - MS adsorpsiyonunda 25 mg L⁻¹'de 180 dk içerisinde adsorplanan miktar 4.67 mg g⁻¹ iken; 100 mg L⁻¹'de aynı süre içerisinde adsorplanan miktar 10.21 mg g⁻¹ dir. Bu artışa sebep olarak, derişimin artmasıyla adsorplayıcı yüzeyine doğru kütle transfer hızının artması yani adsorplayıcı yüzeyine doğru daha büyük bir itici gücün bulunması gösterilebilir.

Farklı C_0 'lardaki kinetik veriler yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece, Weber-Morris ve Elovich kinetik denklemlerinde değerlendirilerek bu denklemlerdeki hız sabitleri ve diğer parametreler hesaplandı (Çizelge 4.8–19).

Çalışılan tüm başlangıç derişimleri için elde edilen veriler yalancı-birinci derece kinetik modelinde değerlendirildi ve belirleme katsayıları düşük bulundu. Bu da, NP üzerinde MM, Cu (II), MS'nin ve MNP üzerinde MS'nin adsorpsiyon kinetiğinin

yalancı-birinci derece kinetik modeline uymadığını göstermektedir (Şekil 4.16, 4.21, 4.26, 4.31).

Çizilen grafikler yardımıyla elde edilen R^2 değerleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin tüm çalışmalarda yalancı-ikinci derece kinetik modeline uyduğu görülmüştür (Şekil 4.17, 4.22, 4.27, 4.32). Yalancı-ikinci derece kinetik modeline göre farklı C_0 'lar için çizilen grafiklerden ikinci derece hız sabitleri $k_{ads,2}$ hesaplanmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda yalancı-ikinci derece başlangıç hız sabitinin (h) derişim artışıyla birlikte arttığı görülmektedir (Çizelge 4.17–19).

Tüm kinetik veriler Elovich kinetik denkleminde değerlendirildi ve $R^2 > 0.90$ olduğu görüldü. Elovich eşitliğinde başlangıç hızını ifade eden α ve desorpsiyon sabiti olarak ifade edilen β sabiti değerleri Çizelge 4.17–19'de gösterilmiştir (Şekil 4.18, 4.23, 4.28, 4.33). Çalışılan NP-MM, NP-Cu (II) ve NP-MS sistemlerinde derişim artışıyla birlikte α sabiti değerinin arttığı görülmektedir. Derişim arttıkça başlangıç hız sabiti (α) değerinin artması derişimle birlikte adsorplayıcı yüzeyine doğru itici gücün arttığını, dolayısıyla adsorpsiyon başlangıç hızlarının daha büyük olduğunu göstermektedir. Desorpsiyon sabiti olarak ifade edilen β değerinin ise çalışılan tüm sistemlerde derişim arttıkça genel olarak azaldığı görülmektedir. Bu değer azalması, derişim arttıkça yüzeye daha büyük bir kuvvetle itilen ve tutunan taneciklerin yüzeyden uzaklaştırılmasının güçleşeceği şeklinde ifade edilebilir.

Weber-Morris kinetik denkleminde göre, tüm adsorplayıcı-adsorplanan sistemleri ve her derişim için farklı aşamalardaki hız sabitleri ve sınır tabaka kalınlığını ifade eden C sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.17–19). Çalışılan tüm adsorplayıcı-adsorplanan sistemlerinde derişim arttıkça film difüzyon hız sabitleri (k_{p1}), tanecik içi difüzyon hız sabitleri (k_{p2}) ve C sabitlerinin genel olarak arttığı görülmektedir. Başlangıç derişimi arttıkça artan itici güç, adsorplanan maddenin tanecik içine girişini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle yüksek derişimlerde yüzeye doğru itici gücün ve buna bağlı olarak adsorplanan miktarın daha fazla olduğu söylenebilir (Şekil 4.19, 4.24, 4.29, 4.34). Her derişim için hesaplanan C_1 , C_2 , C_3 değerlerinin zamanla artması, sınır tabaka kalınlığının artmasına dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu sonuç her derişim için hesaplanan k_{p1} , k_{p2} , k_{p3} değerlerinin zamanla azalmasından da anlaşılmaktadır (Çizelge 4.17–19).

5.7. Biyosorpsiyon İzoterm Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi için farklı C_0 'larda çözeltiler hazırlanmış ve üç ayrı sıcaklıkta (30-40-50 °C) denge süresince çalkalama işlemi gerçekleştirildikten sonra C_e 'ler ve hesap ile q_e 'ler bulunmuştur (Çizelge 4.20–21). Sonuçların Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Bu amaçla adsorpsiyon izotermelerine ilişkin C_e ve q_e 'ler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilmiştir (Çizelge 4.22–31, Şekil 4.35–54).

NP üzerinde MM ve Cu (II) iyonunun adsorpsiyonları ve MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin çizgisel Langmuir izotermelerinden (Şekil 4.36, 4.41, 4.51) ve yüksek R^2 değerlerinden (Çizelge 4.29, 4.31) deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. NP üzerinde MS adsorpsiyonunda ise deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyumluluk gösterdiği saptanmıştır (Çizelge 4.29, Şekil 4.47).

Langmuir izoterm denkleminde elde edilen ve adsorplayıcının tüm yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması durumunda maksimum kapasitesini ifade eden q_m değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.29, 4.31), 303 K'de bu değer MM için 36.36 mg g^{-1} , Cu (II) iyonu için 7.30 mg g^{-1} , MNP üzerinde MS adsorpsiyonu için 14.39 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit olan K_L (L mol^{-1} veya L mg^{-1}) ve tek tabaka kapasitesini ifade eden q_m değerlerinin NP-MM, NP-Cu (II) ve MNP-MS sistemlerinde azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.29, 4.31). Yüksek K_L değerleri, adsorplananın adsorplayıcı ile etkileşiminin daha güçlü olduğunu ifade etmektedir (Chandrasekhar ve Pramada 2006). Sıcaklık arttıkça K_L değerlerinin azalması etkileşimin zayıfladığını ve adsorplanan miktarın azaldığını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça q_m değerlerinin azalması ise adsorplanan miktarın azaldığını dolayısıyla olayların ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ancak Cu (II) adsorpsiyonunun sıcaklığın artışı ile önemsenecek ölçüde değişmediği görülmüştür. R_L değerleri 303 K'de hesaplanmış MM ve Cu (II) iyonları adsorpsiyonları için bu değerler (Çizelge 4.30) sırasıyla 0.058 ve 0.03 olarak 0 ile 1 arasında bulunmuştur. 313 K'de MM ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonları için bu değerler sırasıyla 0.059 ve 0.04 olarak bulunmuş ve 323 K'de MM ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonları için bu değerler sırasıyla

0.075 ve 0.079 olarak bulunmuştur. R_L sabitinin 0 ile 1 arasında olması çalışılan koşullarda adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu ve NP'nin uygun bir adsorplayıcı olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm modeline göre yapılan değerlendirmelerde (Şekil 4.37, 4.42, 4.47, 4.52); k_F değerlerinin sıcaklığın artması ile azaldığı yani adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.29, 4.31). Bu sonuç olayların ekzotermik olduğunu göstermektedir. Literatürde $0 < 1/n < 1$ olduğunda, adsorpsiyon işleminin elverişli olduğu kabul edilmektedir (Rauf ve ark. 2008). NP-MM, NP-Cu (II) ve MNP-MS sistemleri için $1/n$ değerleri dikkate alındığında (Çizelge 4.29, 4.31), bu değerlerin 0 ile 1 arasında olduğu görülmüştür. $1/n$ değerinin 1'den küçük olması, adsorpsiyon işleminin uygun olduğu şeklinde ifade edilebilir.

NP üzerinde MS adsorpsiyonunun ise, Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmüştür. 303 K'de k_F 0.0095 (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n}, $1/n$ ise 1.299 olarak bulunmuştur. Bu işlemde $1/n$ değerinin 1'den büyük olması NP ile MS arasındaki adsorpsiyon işleminin uygun olmadığını göstermektedir. Yüksek k_F değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ve adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade etmektedir (Kosobucki ve ark. 2008). Ancak adsorplama kapasitesine (k_F) bakıldığında, MS'nin (anyonik) yok denecek kadar az adsorplandığı görülmüştür.

Yapılan tüm çalışmalar Temkin izoterm modelinde değerlendirildi (Şekil 4.38, 4.43, 4.48, 4.53) ve $R^2 > 0.90$ olduğu görüldü. Maksimum bağlanma enerjisi ile ilgili olan α_t sabiti ve adsorpsiyon ısısını ifade eden b_t sabiti değerleri Çizelge 4.29 ve 4.31'de verilmiştir. Çalışılan NP-MM, NP-Cu (II) ve MNP-MS sistemlerinde sıcaklık arttıkça α_t değerlerinin azalması maksimum bağlanma enerjisinin azalması ve adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilişkinin zayıflaması şeklinde ifade edilebilir. b_t değerleri ise adsorpsiyon sürecinde etkileşim tipinin belirlenmesinde rolü olan bağ enerjisini yansıtan değerlerdir. Zafar ve ark. (2007), b_t değerinin 8-16 kJ mol^{-1} arasında olması durumunda olayın iyon değiştirme mekanizmasıyla yürüdüğünü, -20 kJ mol^{-1} 'e kadar değer alması durumunda olayı fiziksel olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. -40 kJ mol^{-1} 'den daha negatif değerler için kimyasal adsorpsiyon ifadesini kullanmışlardır. Çizelge 4.29 ve 4.31'de sunulan b_t değerlerinden de görüldüğü gibi çalışılan tüm sistemler için adsorpsiyon süreçlerinin fizisorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.

D-R izoterm modeline göre MM, Cu (II) ve MS adsorpsiyonu için, adsorpsiyon serbest enerjisini ifade eden E sabiti ve doyma kapasitesini ifade eden q_m değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.39, 4.44, 4.49, 4.54) (Çizelge 4.29, 4.31). MM ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonları için, sıcaklığın 303 K'den 323 K'e yükselmesiyle q_m değerleri sırasıyla 13.72-12.11 mg g⁻¹ ve 3.63-2.89 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. NP ve MNP ile MS adsorpsiyonu için, 303-323 K sıcaklık aralığında q_m değerleri sırasıyla 0.147-0.090 mg g⁻¹ ve 11.85-7.38 mg g⁻¹ aralığında bulunmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça q_m değerlerinin azalması, olayların ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ada ve ark. (2009), E değerinin 8 kJ mol⁻¹ altında olması durumunda olayı fizisorpsiyon olarak nitelendirmiş ve 8-16 kJ mol⁻¹ arasında olmasını ise kemisorpsiyon olarak ifade etmişlerdir. NP üzerinde MM, MS ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonları ile MNP üzerinde MS adsorpsiyonuna ilişkin E değerleri (Çizelge 4.29, 4.31) 8 kJ mol⁻¹'ün altında olduğundan dolayı olaylarda fizisorpsiyonun etkin olduğu söylenebilir.

5.8. Biyosorpsiyon Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi

MM ve Cu (II) iyonunun NP üzerinde adsorpsiyonu ve MS'nin MNP üzerinde adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeli ile uyumluluk gösterdiğinden termodinamiksel hesaplamalar yapılırken farklı sıcaklıklardaki K_L değerleri sırasıyla (2.8) ve (2.9) denklemlerinde değerlendirilerek ΔG , ΔH ve ΔS termodinamik parametreleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.32–33, Şekil 4.55).

ΔG değerlerinin çalışılan tüm sıcaklıklar için negatif çıkması, NP üzerinde MM ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonlarının ve MNP üzerinde MS adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Genelde, ΔG değerinin 0 ile (-20) kJ mol⁻¹ arasında olması olayın fizisorpsiyon olduğunu ifade ederken, (-80) ile (-400) kJ mol⁻¹ arasında olması ise olayın kemisorpsiyon olduğunu ifade etmektedir (Weng ve ark. 2009, Fernandes ve ark. 2010). Buna göre Çizelge 4.33'deki ΔG değerleri, gerçekleşen adsorpsiyon olaylarında fizisorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

ΔH ve ΔS parametreleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle çizilen doğrunun sırasıyla eğim ve kayma değerinden hesaplandı. MM adsorpsiyonu için ΔH değeri -11.87 kJ mol⁻¹ ve ΔS değeri -13.93 J mol⁻¹ K⁻¹, Cu (II) adsorpsiyonu için ΔH

değeri $-41.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve ΔS değeri $-106.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, MNP üzerinde MS adsorpsiyonu için ise ΔH değeri $-10.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve ΔS değeri $-7.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplandı. ΔH değerlerinin negatif değerler olması, NP üzerinde MM ve Cu (II) iyonları adsorpsiyonlarının ve MNP üzerinde MS adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

ΔS değerlerinin negatif olması ise adsorplanan boyarmaddelerin ve metal iyonunun serbestlik derecelerinin azaldığını ifade etmektedir. Özet olarak hesaplanan termodinamik parametreler olayların kendiliğinden gerçekleştiğini, ekzotermik olduğunu ve fizisorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

5.9. NP Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Tuz Etkisinin Değerlendirilmesi

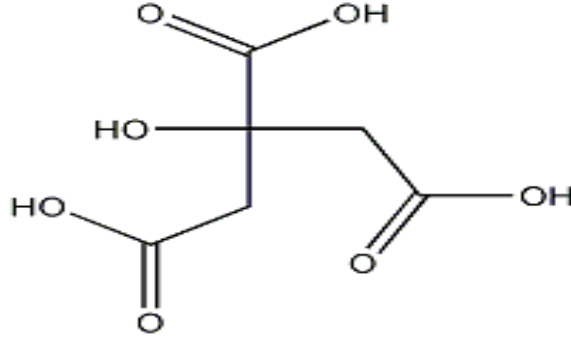
Farklı derişimlerde hazırlanan tuz çözeltilerinin, MM adsorpsiyonu üzerinde nasıl bir etki yarattığını incelemek amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Bu amaçla başlangıç derişimi 200 mg L^{-1} olan MM çözeltilerine, farklı derişimlerde hazırlanan tuz çözeltileri (NaCl) eklendi. Süreç tamamlandıktan sonra q_e 'ler ve % A değerleri hesaplandı (Çizelge 4.34, Şekil 4.56). Tuz derişiminin 0 M 'dan 1 M 'a artmasıyla adsorplanan MM miktarının (q_e) 19.68 mg g^{-1} 'dan 3.60 mg g^{-1} 'a düştüğü görüldü. Sonuçlar, tuz derişiminin artmasıyla adsorplanan MM miktarının azaldığını göstermiştir. Bu durum adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler için katyonik bir boyarmadde olan MM ile Na^+ katyonunun rekabet halinde olmasından ve MM'nin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. MM'nin molekül yapısı daha büyük olduğundan tutunacağı yerlere çapı daha küçük olan Na^+ katyonu tutunur. Bu durum adsorplanacak olan MM miktarının azalmasına neden olmaktadır.

5.10. Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Adsorplanan MM ve Cu (II) iyonu için desorpsiyon çalışmaları yapılarak desorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. MM ve Cu (II) iyonunun katı yüzeyinden uzaklaştırılması, sitrik asit desorbenti ile sırasıyla % 78.25 ve % 96.73 desorpsiyon yüzdesiyle gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.35, Şekil 4.57).

Sitrat iyonlarının metal iyonları ile oluşturduğu metal-sitrat komplekslerinin yüksek kararlılığı, Cu (II) iyonu desorpsiyonunda sitrik asitin etkinliğini arttırmaktadır. Sitrik asit yapısı $C(OH)(COOH)(CH_2COOH)_2$ aşağıdaki gibidir:



Sitrik Asit

Şekil 5.1. Sitrik Asitin Molekül Yapısı

Yapısında birden fazla karboksil grubu (-COOH) bulunmakta ve karboksil grubu sayısının fazla olması bağlanan metal iyonunun sayısını arttırmaktadır. Cu (II) iyonunun katı yüzeyinden sitrik asit ile yüksek oranda uzaklaştırılmasının karboksil gruplarının oluşturduğu şelatlar ve bu şelatların yüksek derecede kararlı olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Literatürde organik ligandların, adsorbe edilen metaller için etkili şelatörler (metallerle birleşerek metallerin uzaklaştırılmasını sağlayan organik maddeler) olduğu belirtilmiştir (Elkhatib ve ark. 2007).

MM'nin de en fazla sitrik asit desorbenti ile katı yüzeyinden uzaklaştırıldığı görüldü. Sitrik asitin yapısında birden fazla karboksil grubunun (-COOH) bulunması daha fazla bağlayıcı alan şeklinde yorumlanabilir. Bu durumda MM'nin sitrik asit tarafından daha fazla tutulmasına ortam sağlayan etkenin, sitrik asit yapısında bulunan karboksil grubu sayısının fazla olması şeklinde ifade edilebilir.

5.11. Kullanılan Biyosorplayıcının Adsorplama Kapasitesinin Diğer Biyosorplayıcılarla Karşılaştırılması

Aşağıda bazı çalışmalarda kullanılan biyosorplayıcılar ile metilen mavisi (MM) ve Cu (II) iyonu adsorpsiyonlarında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m mg g⁻¹) değerleri verilmiştir.

Adsorplayıcı-Adsorplanan	(q_m mg g ⁻¹)	Kaynaklar
Papaya tohumları - MM	555.55	Hameed (2009)
Çay atıkları - MM	156.00	Nasuha ve ark. (2010)
Hurma çekirdeği lif - MM	95.40	El- Sayed (2011)
Domates bitkisi kökü - MM	83.30	Malarvizhi ve Ho (2010)
Elma çekirdeği - MM	40.10	Kannan ve ark. (2009)
Atık palmye ağaçları - MM	39.50	Belala ve ark. (2011)
Nar posası - MM	36.36	Bu çalışma
Limon kabuğu - MM	29.00	Kumar ve Porkodi (2006)
Muz kabuğu - MM	20.80	Annadurai ve ark. (2002)
Tahıl samanı - MM	20.30	Han ve ark. (2006)
Kahve Telvesi - MM	18.73	Franca ve ark. (2009)
Portakal kabuğu - MM	18.60	Annadurai ve ark. (2002)
Brezilya fındık kabukları - MM	7.81	Oliveira Brito ve ark. (2010)
Deniz yosunu - MM	3.42	Cengiz ve Cavas (2008)
Buğday samanı - MM	2.23	Batzias ve ark. (2009)
Talaş - Cu (II)	179.00	Acheampong ve ark. (2011)
Kırmızı çamur - Cu (II)	106.44	Apak ve ark. (1998)
Şeker pancarı posası - Cu (II)	30.9	Pehlivan ve ark. (2006)
Fıstık Kabuğu - Cu (II)	25.39	Witek- Krowiak ve ark. (2011)
Mısır samanı - Cu (II)	12.52	Chen ve ark. (2011)
Kahve kabuğu - Cu (II)	7.50	Oliveira ve ark. (2008)
Nar posası - Cu (II)	7.30	Bu çalışma
Selüloz hamuru atığı - Cu (II)	4.98	Ulmanu ve ark. (2003)
Hindistan cevizi kabuğu - Cu (II)	4.62	Acheampong ve ark. (2011)
Zeytin çekirdeği atıkları - Cu (II)	2.03	Fiol ve ark. (2006)
Üzüm sapı atıkları - Cu (II)	1.01	Villaescesa ve ark. (2004)
Kömürleştirilmiş yer fıstığı kabuğu - Cu (II)	0.3451	Abdel Salam ve ark. (2011)

KAYNAKLAR

- Abdel Salam, O. E., Reiad N.A., ElShafei, M. M. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research*, Vol. 2: 297 – 303.
- Acheampong, M. A., Pereira, J. P.C., Meulepas, R. J.W., Lens, P. N.L. 2011. Biosorption of Cu (II) onto agricultural materials from tropical regions. *J Chem Technol Biotechnol*. Vol. 86:1184-1194
- Ada, K., Ergene, A., Tan, S., Yalçın, E. 2009. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *J. Hazard. Mater.* 165: 637–644.
- Ahluwalia S.S., Goyal, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. Vol. 98: 2243- 2257.
- Amin, N.K. 2009. Removal of direct blue –106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 165: 52–62.
- Akar, T., Tunali, S., Kıran, İ. 2005. *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 25: 227–235.
- Akın, M., Akın, G. 2007. Suyun önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 47, 2: 105–118.
- Akpınar, D. 1998. Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal iyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S. 2006. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 165: 589– 598.
- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L.C., Mello, A.D. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* 332: 46–53.
- Alper, N. 2001. *Nar Suyu Üretimi Üzerine Araştırmalar*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S. 2010. Heavy Metals Uptake from Aqueous Solutions and Industrial Wastewaters by Humic Acid-Immobilized Polymer/Bentonite Composite: Kinetics and Equilibrium Modeling. *Chemical Engineering Journal*, 156(1): 146–156.

- Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F. 2008. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, 337–346, 0304–3894.
- Anonim, 2005c. Eurep May2005 Newsletter: www.eurep.org
- Apak, R., Güçlü, K., Turgut, M.H. 1998. *J Colloid Interface Sci*; 203:122
- Aroguz, A.Z., Gulan, J., Evers, R.H. 2008. Adsorption of methylen blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource Tecnology. Vol. 99*: 1503–1508.
- Artes, F., Tomas-Barberan, F.A., 2000. Post-harvest technological treatments of pomegranate and preparation of derived products (In: P. Melgarejo-Moreno, J.J. Martinez-Nicolas, J. Martinez-Tome (Editor) *Production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediterranean Region: Advances in Research and Technology*), pp: 199-204. Cıheam-Iamz, Zaragoza.
- Arthur, W.R., Gino, C. B. M. 1993. Adsorption of Cu, Pb, Zn, Co, Ni and Ag by goethite and hematite: a control on metal mobilization from redbeds into stratiform copper deposits. *Econ Geol*; 88:1226–36.
- Aviram, M., Domfeld, L. 2001. Pomegranate juice consumption inhibits serum angiotensin converting enzyme activity and reduces systolic blood pressure. *Atherosclerosis*, 158: 195–198.
- Backes, E.A., McLaren, R.G., Rate, A.W., Swift, R.S. 1995. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci Soc Am J* ; 59(3):778–85.
- Bajpai, I., Shrivastava, R., Bajpai, A. K. 2004. *Colloids and Surfaces*, 236, 81-90.
- Balcı, B. 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Balkan, R. 2006. Bentonit, Kaolin ve Sepiyolitın Bazı Organik Molekülleri Absorplamasının İnfrared İncelemeleri. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.*, 58: 217–227.
- Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., Weber, C. 2009. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems. *Chem. Eng. J.* 148: 459–472.

- Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Trouve, G. 2011. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies *Desalination* 271 : 80–87.
- Benfield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L. 1982. “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Benli, H. 2001. Narın Konserveye İşlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Bernardin, F.E. 1976. *Chemical Engineering Deskbook Issue*, Oct. 18, 77.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A. 2005. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder, *Dye and Pigments*, 65:51-59.
- Bodur, D. 1985. Nar Konsantresinin Dondurularak ve Kimyasal Yöntemlerle Saklanması Sırasında Meydana Gelen Değişmeler Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Bodur, D., Yurdagel, U. 1986. Nar Konsantresinin Donmuş ve Kimyasal Katkılanmış Olarak Soğukta Depolanması Sırasında Meydana Gelen Değişmeler Üzerinde Bir Araştırma. *Ege Üniversitesi, Mühendislik fakültesi Fakültesi Dergisi*, 4(2): 11–27.
- Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A. 2008. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 838–845.
- Bozyiğit R., Karaaslan, T. 1998. Çevre Bilgisi. Nobel Yayın Dağıtım, 20-45, Ankara.
- Brunader, S., 1942. *The Adsorption of Gases and Vapors*. Vol. 1, Oxford University Press, London
- Bulut, Y. 2003. Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği Dengesinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi, 1 38.
- Cemeroğlu, B. 1977. Nar Suyu Üretim Teknolojisi Üzerine Araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi, Yayın No: 664, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Artık, N. 1990. Isıl işlem ve depolama koşullarının nar antosiyaninleri üzerine etkisi. *Gıda*, 15(1): 13–19.
- Cengiz, S., Cavas, L. 2008. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*, *Bioresour. Technol.* 99: 2357–2363.

- Chandrasekhar, S., Pramada, P.N. 2006. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue effect of ashing temperature Adsorption. 12:27–43.
- Chen C., Wang J. 2008. Removal of Pb^{2+} , Ag^+ , Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass. Journal of Hazardous Materials. Vol. 151: 65–70.
- Chen , X., Chen , G., Chen , L., Chen , Y., Lehmann, J., McBride , M. B., Hay , A. G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution Bioresource Technology, 102 (19): 8877- 8884.
- ChinWua, F., Tsengb, F., Juangc, R. 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, Chemical Engineering Journal, 150: 366–373.
- Dabrowski, A. 2001. Adsorbition from theory to practice. Adv. Colloid Interface, 93: 135–224.
- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55: 331–333.
- Dursun, Y. A. 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. Biochem. Eng. J., 28: 187-195.
- Dünder, M., Nuhuğlu C., Nuhuğlu, Y. 2007. Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. Journal of Hazardous. Vol. 145: 878–888.
- Dragan, E.S., Dinu, M.V., Timpu, D. 2010. Preparation and Characterization Of Novel Composites Based On Chitosan and Clinoptilolite With Enhanced Adsorption Properties For Cu^{2+} , Bioresource Technology, 101: 812-817.
- Erişim: <http://ozkan.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon.htm> Erişim Tarihi: 30.11.2011
- Erişim: http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre_kirlili%C4%9Fi Erişim tarihi 02.12.2011.
- Erişim: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nar> Tarihi Erişim Tarihi 15.12.2011.
- Erişim: <http://www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/nar/nar.html> Erişim Tarihi 15.12.2011.
- Erişim: http://www.batem.gov.tr/haber/haftalar/nar_dunya_tur.pdf Erişim Tarihi 15.12.2011.
- Erişim :<http://www.cu.edu.tr/merkezler/tyhm/2006-05.html> Erişim Tarihi 15.12.2011.
- Elkhatib, E. A., Mahdy, A. M., Saleh, M. E., Barakat, N. H. 2007. Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands Int. J. Environ. Sci. Tech., 4 (3): 331-338.

- El-Sayed, G. O. 2011. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber Desalination, 272: 225–232.
- El-Sikaily A., El-Nemra., Khaled A., Abdel Wehab O. 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. Journal of Hazardous. Vol. 145: 1-13.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y. 1999. Temel Üniversite Kimyası, Gazi Üniversitesi, 441, Ankara
- Ethem, M. Y. 2001. “Bakırın Özellikleri, Alaşımaları ve Mineralleri”
- Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P., Debacher, N. , Sierra, M.M.S. 2010. Isotherm and thermodynamic data of adsorption methylene blue from aqueous solution onto peat. J. Mol. Struct. 982: 62–65.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serasols, J. 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Separation and Purification Technology, 50: 132-140.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S. , Ferreira, M.E. 2009. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, Desalination 249 : 267–272.
- Freundlich, H. 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London.
- Garg Umes K., Kaur M.P., Garg V.K., Dhiraj, SUD. 2008. Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. Bioresource Tecnology. Vol. 99, 1325–1331.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Otho, K., Hayashida, T. 2008. Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed *Laminaria japonica*. Bioresource Tecnology. Vol. 99, 32–37.
- Gil, M.I., Tomas-Barberan, F., Hess-Pierce, B., Holcroft, D., Kader, A. 2000. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. J. Agric. Food Chem. 48: 4581–4589.
- Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhava, S. N. 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. Chem. Soc., 111:3973-3993.
- Gönder, Z. B., Barlas, H. 2005. Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi. II.. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-18 Kasım 2005 İstanbul, 562-567. <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Cevre/C1-7.pdf>, Erişim tarihi: 20.12.2011.

- Güven, D. 2009. “Boyarmadde Giderimi”, Lisans Tezi, Metalurji Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Güzel, F. 1991. Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi, 1–50.
- Hamdaoui, O. 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.* 135: 264–273.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A. 2009. Batch Adsorption of Methylene Blue From Aqueous solution by Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164:870-875.
- Hameed, B. H. 2009. Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Non-conventional Low cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 939-944.
- Han, R., Han, Y.W., et al. 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *J. Hazard. Mater. B* 137: 550–557.
- Hashim, M.A., Chu, K.H. 2004, Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 97, 249 - 255.
- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo – second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34: 450 - 465.
- Jain, S., Jayaram, R. V. 2009. “Removal of Basic Dyes From Aqueous Solution by Low- Cost Adsorbent: Wood Apple Shell (*Feronia Acidissima*), *Desalination*, 250(3):921-927
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven A., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri I, www.metalurji.org, *Metalurji Dergisi*, 136
- Kannan, C., Buvanewari, N., Palvannan, T. 2009. Removal of plant poisoning dyes by adsorption on tomato plant root and green carbon from aqueous solution and its recovery, *Desalin.* 249: 1132–1138.
- Kapdan, İ., Kargı, F. 1998. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences*, 24: 161–169.
- Kılıç, M. 2004. Kursun (II) ve Cıva (II) iyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, 156.
- Kipling, J.J. 1965. Adsorption from solutions of non-electrolytes. New York London: Academic Press.

- Kosobucki, P., Kruk, M., Buszewski, B. 2008. "Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites", *Bioresource Technology* 99 :5972–5976.
- Kula, İ., Uğurlu M., Karaoğlu, H., Çelik, A. 2008. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Tecnology*. Vol. 99, 492–501.
- Kumar, V. , Wati, L., Nigam, P. , Banat, I. M. , Yadav, B. S. , Singh, D., Marchant, R. 1998. Decolorization and biodegradation of anaerobically digested sugarcane molasses spent wash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi, *Process Biochemistry*, 33: 83-88.
- Kumar, K.V., Porkodi, K. 2006. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *J. Hazard. Mater.* 138: 633–635.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E. 1998. *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, 1. Baskı, Konya.
- Kurtoğlu, A. E., Atun, G. 2006. Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Seperation and Purification Technology*, 50: 62–70.
- Kurtoğlu, N., Şenol, D. 2004. *Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Alerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları*. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 7(1), 26–31.
- Lagergren, 1898. S. Zur theorie der sogennanten adsorption gdöster stoffe. *Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Hardlingar*, 24, 1 – 39.
- Langmuir, I. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-8
- Malarvizhi, R., Ho, Y.S. 2010. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon, *Desalin.* 264: 97 - 101
- Moussavi , G., Khosravi, R. 2011. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical engineering research and design* 8 9: 2182–2189.
- Mungasavalli, D.P., Virarghavan T., JIN, Y.C. 2007. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. *Colloids an surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol. 301, 214–223.
- Nasuha, N., Hameed, B. H., Mohd Din, A. T. 2010. "Rejected Tea as a Potential Lowcost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1- 3):126-132.

- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. 2000. Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dye adsorbed Agricultural Residues. *Bioresour. Technol.* 72: 219-226.
- Onur, C., 1988. *Nar. Derim*, Özel sayı, 5(4): 176-178.
- Oliveira Brito, S.M., Carvalho Andrade, H.M., Frota Soares, L., Azevedo, R.P. 2010. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials* 174: 84–92.
- Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D. 2008. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1073-108.
- Ölmez, T. , Kabdağlı, I. , Tünay, O. 2003. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. *SKKD*, 13(1); 19-24.
- Özcan, A.S., Özcan, A. 2004. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 39–46.
- Pavan, F. A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C. 2007. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous*. Vol. 145: 1-10.
- Pavan, F. A., Mazzocato, A. C., Gushikem, Y. 2008. “Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Yellow Passion Fruit Peel as Adsorbent”, *Bioresource Technology*, 99:3162–3165.
- Patterson, S., Murray, H. 1970. *Clays, Industrial Minerals and Rocks*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.
- Pehlivan, E., Çetin, S., Yanik, B.H. 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beat pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 135: 193–199.
- Pekkuz, H., Uzun, İ., Güzel, F. 2008. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust. *Bioresource Technology*, 99:2009–2017
- Perez-Vicente, A., Martinez-Romero, D., Carbonell, A., Serrano, M., Riquelme, F., Guillen, F., Valero, D. 2002. Role of polyamines in extending shelf life and the reduction of mechanical damage during plum (*Prunus salicina* Lindl.) storage. *Postharvest Biol. Technol.* 25:25–32.

- Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N. 2008. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 276–286.
- Preethi, S., Sivasamy, A. 2006. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7627-7632.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbent: a review, *J. Hazard. Mater.* 177: 70-80.
- Raji, C., Anirudhan, T.S. 1998. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics, *Water Research*, 32, 3772-3780.
- Rauf, M. A., Bukallah, S. B., Hamour, F. A., Nasir, A. S. 2008. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior, *Chem. Eng. J.* 137: 238 – 243.
- Rege, A.R., Pai, J.S. 1999. Development of Thermal Process for clarified pomegranate (*Punica granatum*) juice. *J. Food Sci. Technol.*, 36(3): 261-263.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K., Choi, K., Yi, J. 2004. Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H, *Korean J. Chem. Eng.* 21 : 187–194.
- Sağlam, N., Cihangir, N. 1995. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi* 11, 157-161.
- Sarıkaya, Y. 1997. *Fizikokimya*. Gazi kitapevi, 633-638, Ankara
- Sarma, J., Sarma, A., Bhattacharyya, K.G. 2008. Biosorption of commercial dyes on *Azadirachta indica* leaf powder: a case study with a basic dye Rhodamine B, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 5433–5440.
- Savcı, S. 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L. 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Saxena, A.K., Manan, J.K., Berry, S.K. 1987. Pomegranates: Post-harvest technology, chemistry & processing. *Indian Food Packer*, 4: 43-60.
- Selvam, K., Swaminathan, K., Chae, K.S. 2003. Decolorization of azo dyes and a dye industry effluent by a White-rot fungus *Thelephora* spp. *Bioresource Technol.* 88: 115-119.

- SenthilKumar , P., Ramalingam , S., Sathyaselvabala , V., Dinesh Kirupha , S., Sivanesan, S. 2011. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination* 266: 63–71.
- Shen, J., Duvnjak, Z. 2005. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochemistry*, 40:3446-3454.
- Shuguang, L., Stuart, W.G. 2008. Coper removal from wastewater using spentgrain as biosorbent. *Bioresource Tecnology*. Vol. 99: 1509-1517.
- Smith, J.M. 1981. “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw-Hill International Book London.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C. 1987. *Chemical Engineering Kinetics*, third ed., Singapore; McGravw Hill.
- Şahin, A. 2006. Farklı Adsorbanların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Celal Bayar Üniversitesi,1., 5.
- Tabur, D., Bakkal, G., Yurdagel, U. 1987. Nar suyunun durultma işlemi ve depolama süresince meydana gelen değişmeler üzerine araştırmalar. *Gıda*, 12(5): 305-311.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of Basic Dye on High Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim. URSS* 12: 217-222.
- Thomas, J. M., Thomas, W. J. 1967. *Introduction to the Principles of Heterrogeneous Catalysis*, Academic Pres, N. Y.
- Tiemann, K.J., Gamez, G., Dokken, K., Parsons, J.G., Gardea- Torresdey, J.L. 2002. Chemical modification and X-ray absorption studies for lead(II) binding by *Medicago sativa* (alfalfa) biomass. *Microchem J* ;71:287-93.
- Tok, S. 2009. Doğal Zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1., 36.
- Tsai, W.T., Hsu, H.C., Su, T.Y., Lin, K.Y., Lin, C.M. 2008. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154:73-78.
- Tunalı, S., Kıran, İ., Akar, T. 2005, Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering*. Vol.18, 681-689.

- Uddin, T., Islam, A., Mahmud, S., Rukanuzzaman. 2009. Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164:53-60.
- Ulmanu, M., Maranon, E., Fernandez, Y., Castrillon, L., Anger, I., Dumitriu, D. 2003. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water Air Soil Pollut.*, 142:357–373.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B. I., Fasuyi, E. I., Adebowale, K. O. 2010. Modeling of fixed bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer- clay composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 415-423.
- Ünal, C., Velioglu, S., Cemeroglu, B. 1995. Türk nar sularının bileşim öğeleri. *Gıda*, 20(6): 339-345.
- Vardin, H. 2000. Harran Ovasında Yetişen Değişik Nar çeşitlerinin Gıda Sanaiinde Kullanım Olanakları Üzerine Bir Çalışma. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Vardin, H., Abbasoglu, M. 2004. Nar Ekşisi ve Narın Diğer Değerlendirilme Olanakları. *Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, s: 165-169. Van.
- Venkata Mohan, S., Ramanalah, S.V, Rajkumar, B., Sarma, P.N. 2007. Biosorption of floride from aqueous phase onto algal *Spirogyra IO1* and evaluation of adsorption kinetics. *Bioresource Tecnology*. Vol. 98, 1006-1011.
- Vieira, H.S.F., Volesky, B. 2000. Biosorption: A Solution To Pollution ? *Int. Microbiol.*, 3: 17-24.
- Villaescesa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J. 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalk wastes. *Water Res.*, 38 : 992–1002.
- Volesky, B., May, H., Holan, Z.R. 1993. Cadmium bisorption by *Sacchomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioeng.* 41, 826 - 829
- Wan Ngah, W.S., Ariff, N.F.M., Hanafiah, M.AK. M. 2010. Preparation, Characterization and enviromental application of crosslinked chitosan- coated bentonite for tartrazine adsorption from aqeous solutions. *Water ,air and soil pollution*, 206: 225 – 236.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Krudatrachde, M., Upatham, E. S. 2003. Kinetics of basic dye (Methylene Blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution* 125(3): 385– 392.

- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. J. San. Eng. Div. ASCE, 89, 31-59.
- Weber, W.J., Morris, J.C. 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J. San. Eng. Div., 89: 31-39.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W. 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. Journal of Hazardous Materials, 170: 417-424.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., Modelski, S. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent Desalination 265: 126–134.
- Yan, G., Virarghavan, T. 2003,. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. Water Research. Vol. 37, 4486-4496.
- Yao, Y.J., Xu, F.F., Chen, M., Xu, Z.X., Zhu, Z.W. 2010. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. Bioresour Technol. 101:3040– 3046.
- Yıldız, S. 1995. Fizikokimya, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K. L. 2000. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption removal of lead and comparison of its adsorption with copper, Journal of Hazardous Materials B84: 83–94.
- Zafar, M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A. 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran. Journal of Hazardous Materials, 143: 478-485.
- Zollinger, H. 1991. Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, 2nd Ed. VCH Publisher, New York

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Önder AKSOY

Doğum Yeri: DİYARBAKIR

Doğum Tarihi: 30.09.1985

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Diyarbakır Fatih Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise) / 1999 – 2003

Lisans: Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi / 2004 – 2009

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / 2010 -