

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

**SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİNİN**  
**BAZI BİYOSORBENTLER İLE UZAKLAŞTIRILMASI**

**Mehmet Salih SEYİTOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**  
**HAZİRAN 2011**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DIYARBAKIR

Mehmet Salih SEYİTOĞLU tarafından yapılan "Sulu Çözümlüden Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklaştırılması" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan: Prof.Dr.	Ömer YAVUZ
Üye : Doç.Dr.	Fırat AYDIN
Üye : Yrd.Doç.Dr.	Sadin ÖZDEMİR

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 30/06/2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2011

Prof. Dr. Hamdi TEMEL  
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanlarım Prof. Dr. Ömer YAVUZ ve Prof. Dr. Gürol OKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na ve Siirt Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında bana çalışma imkânı veren Siirt Üniversitesi Rektörü Prof.Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bilgi ve deneyimleriyle bana yardımcı olan Doç. Dr. Salih İLHAN, Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA, Yrd. Doç. Dr. Osman KARABACAK, Yrd. Doç. Dr. Sadin ÖZDEMİR, Yrd. Doç. Dr.Veysi OKUMUŐ ve Yrd. Doç. Dr.Abdurrahman DÜNDAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm hayatım boyunca inanç ve sabırla bana olan desteklerini esirgemeyen, beni bu günlere getiren canım aileme ve nişanlım'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
KISALTIMA VE SİMGELER.....	XII
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Boyar Madde Kimyası.....	2
1.2.1. Boya ve Boyar Madde.....	2
1.2.2. Boyar maddelerin Sınıflandırılması.....	4
1.2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	4
1.2.2.2. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	7
1.2.2.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	8
1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	10
1.3.1. Gaz adsorpsiyonu.....	12
1.3.2. Çözüldüden Adsorpsiyon.....	13
1.3.3. Adsorpsiyon İzoterm ve Denklemleri.....	14
1.3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	16
1.3.3.3. Nernst Adsorpsiyon İzotermi.....	17
1.3.3.4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	18
1.3.3.5. Frumkin Adsorpsiyon İzotermi.....	19
1.3.3.6. Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.7. Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.8. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.9. Harkins-Jura Adsorpsiyon İzotermi.....	21
1.3.3.10. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	22
1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	23
1.4.1. pH.....	23
1.4.2. Sıcaklık.....	23
1.4.3. Yüzey Alanı.....	23
1.4.4. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri.....	23
1.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	24
1.5.1. Pseudo-Birinci Derece Kinetik Denklemler.....	24
1.5.2. Pseudo-İkinci Derece Kinetik Denklemler.....	26
1.6. Kütle Transfer Modelleri.....	28
1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	30
1.8. Biyosorpsiyon.....	32
1.8.1. Biyosorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Mikroorganizmalar.....	32
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>35</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>39</b>
3.1. Biyosorbentlerin Hazırlanması.....	39
3.1.1. <i>Pleurotus ostreatus</i> un Hazırlanması.....	39
3.1.2. Elma ( <i>Pyrus malus</i> ) Kabuğunun Hazırlanması.....	39
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	40

3.3.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	40
3.4.	Adsorpsiyon Deneyleri.....	40
3.4.1	Başlangıç Boya Konsantrasyonu nun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	40
3.4.2.	Biyosorbent Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	40
3.4.3.	Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	41
3.4.4.	pH' ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	41
3.4.5.	Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	41
3.4.6	Uygulanan Metotlar ve Denklemler.....	41
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>43</b>
4.1.	Metilen Mavisi Biyosorpsiyonuna İlişkin Deneysel Veriler.....	43
4.1.1	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi.....	43
4.1.2.	Biyosorbent Etkisi.....	43
4.1.3.	pH Etkisi.....	43
4.1.4.	Denge Temas Süresinin Etkisi.....	44
4.1.5.	Adsorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi.....	44
4.2.	Termodinamik Veriler.....	45
4.3	Çizelge ve Şekiller.....	46
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>69</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>71</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>75</b>

## ÖZET

### SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİNİN BAZI BİYOSORBENTLER İLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Salih SEYİTOĞLU

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışmada *Pleurotus ostreatus* ve elma kabuğu ile metilen mavisi biyosorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, biyosorbent miktarı ve denge temas süresi gibi etkiler incelendi. Veriler Lagergren, Ho-Mckay, Weber-Morris kinetik modellerine ve Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulandı. Adsorpsiyon kinetiğinin Ho-Mckay'a uyduğu, adsorpsiyon izotermlerinin Langmuire uyduğu bulunmuştur. Ayrıca *Pleurotus Ostreatus* ve elma kabuğu ile metilen mavisi biosorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm veriler termodinamik denklemlere uygulandı ve ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** *Pleurotus ostreatus*, Elma Kabuğu, Biosorpsiyon, Metilen Mavisi

## ABSTRACT

### REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION BY SOME BIOSORBENTS

MSc THESIS

Mehmet Salih SEYİTOĞLU

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2011

In this study, the effect of pH, initial dye concentration, temprature, amount of biosorbent and equilibrium contact time on the adsorption of methylene blue by *Pleurotus ostreatus* and *Elma Kabuğu* were investigated. The data were applied to Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris kinetic models and Langmuire and Freundlich adsorption isotherms. It was found out that the adsorption kinetic is fitted to Ho-McKay and adsorption isotherms are fitted to Langmuire. Furthermore, isothermal data obtained at different temperatures for the biosorption of methylene blue on *Pleurotus ostreatus* and apple peel were applied to thermodynamic equations, and thermodynamic parameters such as ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$ ) were determined.

**Key Words:** *Pleorotus ostreatus*, *Pyrus malus* sheel, Biosorption, Methylene Blue

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.....	45
Çizelge 4.2.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.....	45
Çizelge 4.3.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	46
Çizelge 4.4.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	46
Çizelge 4.5.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.....	47
Çizelge 4.6.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.....	47
Çizelge 4.7.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.....	48
Çizelge 4.8.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.....	48
Çizelge 4.9.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.....	49
Çizelge 4.10.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.....	49
Çizelge 4.11.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	50
Çizelge 4.12.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi...	50
Çizelge 4.13.	Sulu çözeltiden ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki <i>Pleurotus ostreatus</i> adsorpsiyon hız sabitleri.....	50
Çizelge 4.14.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	50
Çizelge 4.15.	Sulu çözeltiden metilen mavisini adsorpsiyonunda <i>Pleurotus ostreatus</i> ve elma kabuğuna ait kp değerleri.....	51
Çizelge 4.16.	Elma kabuğu ile Metilen mavisini adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.....	51
Çizelge 4.17.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.....	52
Çizelge 4.18.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	52
Çizelge 4.19.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	53
Çizelge 4.20.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	53
Çizelge 4.21.	Sulu çözeltiden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	53
Çizelge 4.22.	Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisini adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	54



<b>Çizelge 4.23.</b>	Sulu çözülden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	55
<b>Çizelge 4.24.</b>	Sulu çözülden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	55
<b>Çizelge 4.25.</b>	Sulu çözülden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	55
<b>Çizelge 4.26</b>	Sulu çözülden elma kabuğu ve <i>Pleurotus ostreatus</i> miktarının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi.....	56
<b>Çizelge 4.27</b>	Sulu çözülden elma kabuğu ve <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi.....	56
<b>Çizelge 4.28</b>	Sulu çözülden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	56
<b>Çizelge 4.29</b>	Sulu çözülden <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	57

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Giles izoterm sınıflandırılması.....	13
Şekil 1.2.	Langmuir çizgisel izotermi.....	16
Şekil 1.3.	Freundlich çizgisel izotermi.....	17
Şekil 1.4.	Nernst izotermi.....	18
Şekil 1.5.	Frumkin izoterminin çizgisel şekli.....	19
Şekil 1.6.	DR Çizgisel izotermi.....	21
Şekil 1.7.	Harkins - Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli.....	22
Şekil 1.8.	Lagergen denkleminin çizgisel şekli.....	25
Şekil 1.9.	Arrhenius denkleminin çizgisel şekli.....	26
Şekil 1.10.	Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli.....	27
Şekil 1.11.	Weber - Morris denkleminin çizgisel şekli.....	29
Şekil 1.12.	Furusawa - Smith modelinin grafiksel gösterimi.....	29
Şekil 1.13.	Clausius - Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi.....	31
Şekil 1.14.	Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi.....	32
Şekil 3.1.	Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı.....	39
Şekil 4.1.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	57
Şekil 4.2.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	58
Şekil 4.3.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresinin etkisi.....	58
Şekil 4.4.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresinin etkisi.....	59
Şekil 4.5.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri.....	59
Şekil 4.6.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri.....	60
Şekil 4.7.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri.....	60
Şekil 4.8.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri.....	61
Şekil 4.9.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri.....	61
Şekil 4.10.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri.....	62
Şekil 4.11.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi....	62
Şekil 4.12.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.....	63
Şekil 4.13.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.....	63
Şekil 4.14.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.....	64
Şekil 4.15.	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri.....	64
Şekil 4.16.	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri.....	65

<b>Şekil 4.17.</b>	Elma Kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri.....	65
<b>Şekil 4.18.</b>	<i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri.....	66
<b>Şekil 4.19.</b>	Elma Kabuğu ve <i>Pleurotus ostreatus</i> miktarının metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	66
<b>Şekil 4.20.</b>	<i>Pyeus malus</i> ve <i>Pleurotus ostreatus</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi.....	67

## KISALTMALAR VE SİMGELER

$C_o$	: Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
$C_a$	: Biyosorbent tarafından tutulan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
$C_e$	: Denge anında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
$K_f$	: Adsorpsiyon Kapasitesi
$n$	: Adsorpsiyon siddeti ile ilgili sabit
$q_{max}$	: Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
$b$	:Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
$q_e$	: Herhangi bir t anında dengede birim biyosorban kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
$T$	: Sıcaklık (K)
$t$	: Zaman (dakika)
$W$	: Kullanılan adsorbentin miktarı (g)
$V$	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
$\Delta S$	: Standart entropi degisimi (kJ/mol)
$\Delta G$	: Standart serbest enerji degisimi (kJ /mol)
$\Delta H$	: Standart entalpi degisimi (kJ/mol)
$Z_e$	:Adsorpsiyon olayının frekans faktörü
$k_p$	: Gözenek difüzyon hız sabiti
$K_L$	: Langmuir Sabiti
$k_f$	: Dış kütle transfer katsayısı
$R^2$	: Korelasyon katsayısı
$R$	: Evrensel gaz sabiti, $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$Ads$	: Adsorpsiyon
$\beta$	: Desorpsiyon hız sabiti
$\alpha$	: Adsorpsiyon hız sabiti
$P_e$	: Adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı
$V_e$	: Adsorplayıcınınbirim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi
$V_m$	: Birim kütledeki adsorplayıcıyüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi
$K_T$	: Denge bağlanma sabiti
$B_1$	: Adsorpsiyon ısısına ilişkin sabit
$q_m$	: Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

- $q_e$  : Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplayıcı miktarı (mg/g)
- $K'$  : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit
- A : Harkins-Jura Sabiti
- B : Harkins-Jura Sabiti
- $k_{ads1}$  : Adsopsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
- $k_{ads2}$  : Adsopsiyon hız sabiti (dk)
- F : Herhangi bir anda adsorplanan miktarın denge anındaki adsorplanan miktara oranıdır.

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Genel Bilgiler

Günümüzde insan sağlığını etkileyen problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel prosesler neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte günümüz sanayilerinde üretim prosesi sonucu atık sular oluşmakta ve bunlar bir seri arıtma işleminden geçerek alıcı ortamlara verilmektedir. Çevre bilimcileri, mühendisler ve kimyacılar devamlı olarak atık suların arıtılmasında en uygun metotların geliştirilmesi amaçlı çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmaların amacı, alıcı ortamları dolayısıyla canlıları korumaktır. Araştırmacılar, arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz ama etkili yöntemler arayışına girmiştir. Atık sulardan kirleticileri gidermek için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işleminde kullanılan ve maliyeti yüksek olan aktif karbona alternatif olarak birçok materyal araştırılmaktadır.

Tekstil ve boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde çevre sorunlarının başında gelmektedir. Boya ve tekstil fabrikalarının pek çoğunda arıtma sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Bu tip atık suların nehir, göl ve alıcı su ortamlarına verilmesi ve bu renkli suların güneş ışığının geçmesini engellemesi, çözülmüş oksijen konsantrasyonunu ve fotosentez aktivitesini azaltmaktadır. Bunun sonucunda anaerobik koşullar oluşmakta ve aerobik canlılar yaşamlarını yitirmektedir (Kumar ve ark. 1998).

Boyar maddelerin renginin gideriminde genellikle fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu tekniklerin tesis, ekipman ve malzeme açısından ekonomik olmamaları ve çevre kirliliği problemini tam olarak ortadan kaldıramamaları gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Bakteri, alg ve fungus gibi pek çok mikroorganizma boyar maddede renk giderimi amacıyla kullanılmaktadır (Kahraman ve Yeşilada 1999). Son yıllarda tekstil boyalarının renginin gideriminde aktif karbon, etkili bir yöntem olarak kullanılmakta ancak pahalı olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle düşük maliyetli ve etkili materyaller geliştirilmektedir.

### 1.2. Boyar Madde Kimyası

#### 1.2.1. Boya ve Boyar Madde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. 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. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda olanları da mevcuttur. (Örn. Ftalosiyanimler vb.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

Bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, renk verici maddelere 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyarmaddeler renk verecekleri yüzeye hidrojen bağları, Van der Waals, elektrostatik veya koordinasyon bağları gibi fiziksel bağlarla bağlanırlar (Gönen 2006). Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnanıcı 1990).

Organik boyarmadde endüstrisi, ürünler için gerekli hammaddelerin çokluğu nedeniyle, kimya endüstrisinin her bölümü ile yakından ilişkilidir. Hammadde sırasının omurgası aşağıdaki gibidir:

Petrol ve kömür → hidrokarbonlar → ara maddeler → organik boyarmaddeler

Bunun yanı sıra boyarmadde endüstrisi genel olarak aşağıdaki kimyasal maddeleri fazla miktarda kullanır:

**Asitler:** Nitrik, sülfürik, hidroklorik, hidrosiyamik, asetik, formik vb.

**Alkaliler:** Sudkostik, soda, amonyak, kireç, potasyum hidroksit, alkil aminler.

**Tuzlar:** Sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum siyanür, bakır sülfat, potasyum klorür, alüminyum klorür, sodyum hidrosülfid vb.

**Diğer kimyasallar:** Klor, brom, iyot, hidrojen, alkol, etanol, formaldehit, asetilen, demir, kükürt vb.

Organik boyarmadde molekülünde, belirli bir miktar doymamışlık bulunur ve bunun bir kısmı aromatik halka seklindedir. Kimyasal yapı ile renk arasında çok sayıda bağıntı kurulmuştur. Genel olarak:

Boyarmadde = kromojen + oksokrom

yazılabilir. Kromojen, kromofor olarak adlandırılan bir grup bulunduran aromatik bir yapıdır. Kromofor ise renk veren anlamındadır ve aşağıdaki kimyasal gruplar tarafından gösterilir:

1. Nitrozo grubu : -NO (veya =N-OH)
2. Nitro grubu : -NO<sub>2</sub> (veya =NO-OH)
3. Azo grubu : -N=N-
4. Etilen grubu : C=C
5. Karbonil grubu : C=O
6. Karbon-azot grubu : C=NH ve -CH=N-
7. Kükürt grubu : C=S ve C-S-S-C

Bu gibi gruplar görünür spektrumunda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır. Bu kromofor gruplar indirgenme özelliğine sahiptir ve eğer bu gerçekleşirse, elektron rezonansının ortadan kaldırılması nedeniyle renk çok kez kaybolur (Yaşlak 2008).

Barış zamanında organik boyarmaddelere dönüştürülecek ara maddeler yapımında kullanılan hammaddeler, savaş zamanında kimyasal patlayıcı maddelerin esasını oluştururlar. Pikrik asit, tetril ve TNT gibi organik boyarmaddeler veya patlayıcı maddeler sağlayan benzen ve toluen için bu husus doğrudur (Başer ve İnanıcı 1990).



### 1.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir (Yaman 2009).

#### 1.2.2.1. 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.

- **Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler**

Organik bazların hidro klorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. 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; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

- **Asit (Anyonik) Boyarmaddeler**

Genel formülleri,  $B_m - SO_3^- Na^+$  (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla  $-SO_3^-$  sülfonik asit grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

- **Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)**

Bunlar genellikle sülfonik, 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 (yas haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yas haslıkları düzeltilebilir.

- **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, 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; 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 kanyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

- **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.

- **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 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), 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 boyar maddesindeki 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.

- **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.

- **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  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  ve  $\text{Ni(II)}$  iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

- **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 kullanılır. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyar.

- **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 yüzeyin de 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, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

#### **1.2.2.2. 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:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza [18] annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır.

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan, çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü temas ettikleri zaman vücudu tahriş etmekte ve kasınlara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, aromatik grupların kansorejen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır [(Sver ve ark. 1991) (Austin 1984)].

### 1.2.2.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

#### • 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 çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır ( Yaşlak 2008 )

#### a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-SO_3^-$ ) kısmende karboksilik asitlerin ( $-COO^-$ ) sodyum tuzlarını içerir. Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

#### b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-NH_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(COOH)_2$  gibi organik asitler kullanılır.

### c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

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

### • 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 birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri, elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

#### 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. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

### 1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir (Güzel 1991). Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir (Güzel 1991).

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır (Noll ve ark. 1992). Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de, özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir (Güzel 1991). 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.

Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir (Brunader 1942). Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde gaz, sıvı veya sıvı fazda çözünmüş bir bileşen olabilir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle  $x/m$  oranı kullanılmaktadır.  $m$ : adsorplayıcının kütlesini,  $x$  ise bu kütle tarafından adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da gaz hacmini gösterir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır (Giles ve ark. 1974).

Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama gücü yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) olarak mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin daha çok kullanılmaktadır (Nigam ve ark. 2000).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır:

**Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon):** Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.

**Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon):** Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde cereyan etmez.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayında ki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır [(Yörükoğlu 1997)(Bulut 2003)].

2. Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük derecesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi 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.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.

6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalıdır.

7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak



adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyonu ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir (Yörükoğlu 1997).

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

### 1.3.1 Gaz Adsorpsiyonu

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir (Güzel 1991). Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, sabit sıcaklık ve basınçtaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. ( $\Delta G < 0$ ) (Yörükoğlu 1997). Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle, adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir; adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi de negatiftir ( $\Delta S < 0$ ). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi (-) işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) daima eksi işaretli olmasını sağlar. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir.

Gaz fazı adsorpsiyonundan; gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli

fiziksel özelliği olan iç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde yararlanır.

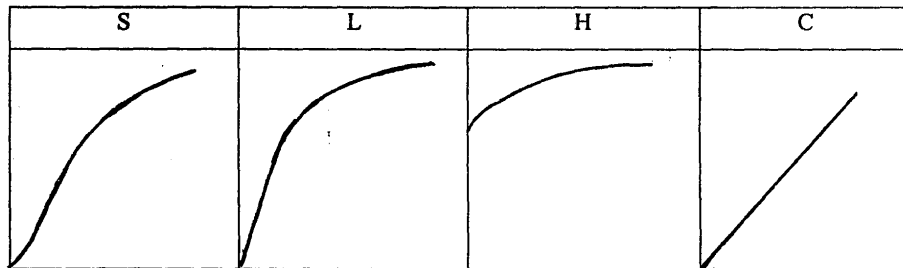
### 1.3.2 Çözültiden Adsorpsiyon

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözültiden çözülmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözücü de adsorbe ederler (Smith 1970). Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözültiden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözücü veya çözülmüş madde tarafından daima örtülüdür (Pekkuz 2008).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlanabilme, yapı ve molekül kütesidir. Polarlığı yüksek moleküller genellikle suda çok çözünür. Çözünürlüğü yüksek olan moleküller, güçlükle adsorplana bildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti büyük ise adsorplanan molekülün adsorpsiyonu daha kolay gerçekleşir. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir [(Bernardin 1976) (Bajpai ve ark.2004)].

Çözültiden adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan derişimi, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı, çözültiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.1'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır [(Karacan 2002) (Bulut 2003)].



Şekil 1.1. Giles izoterm sınıflandırılması

**S-TİPİ:** Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dış bükeydir. Çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının mono fonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

**L-TİPİ:** Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

**H-TİPİ:** Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

**C-TİPİ:** 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.

Çözüldüden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanamaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir (Sarıkkaya 1993).

Çözüldüden adsorpsiyonda; boyamada, temizlik işlerinde, minerallerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözüldüleri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanır (Giles ve ark.1974).

### 1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını  $q_e$  (mg/g), çözüldüde adsorplanmadan geriye kalan madde derişimine  $C_e$  (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir (Dursun 2006). İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (Güzel 1991). Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir. Adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısı hakkında bilgi edinilebilir.

### 1.3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplayıcı yüzeyi, adsorplama kapasitesi bakımından homojendir. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar (Dursun 2006). Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir.

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

olup  $q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve  $q_m$  ile  $b$  ise Langmuir sabitleridir.  $q_m$ , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve  $b$  ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir (Langmuir 1918). Böylece  $q_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir.  $b$  sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

$$b = b_0 e^{Q_{ads}/RT} \quad (1.3)$$

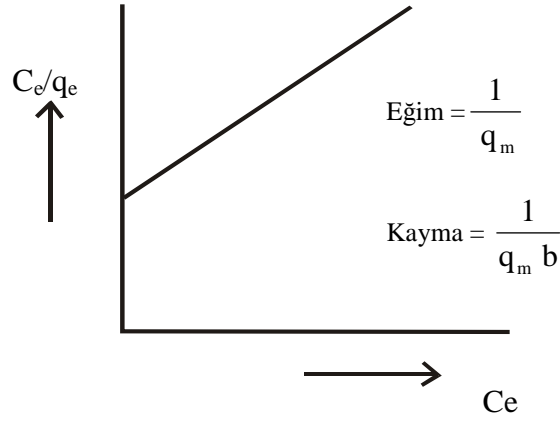
$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303.R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.4)$$

bağıntısı ile verilir.  $b$ ; adsorpsiyon ısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısı arttıkça  $b$  sabiti artar (Güzel 1991).

$b$  sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin ( $\Delta G$ ) hesaplanmasında kullanılır (Freundlich 1926).

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.5)$$

$C_e$  değerlerine karşılık  $C_e/q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2), eğimi  $1/q_m$  ve kayma değeri ise  $1/q_m b$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden  $q_m$  ve  $b$  sabitleri hesaplanır.



Şekil 1.2. Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{P_e}{V_e} \quad (1.6)$$

olup  $V_e$  ; adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $P_e$ ; adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı,  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir.

### 1.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

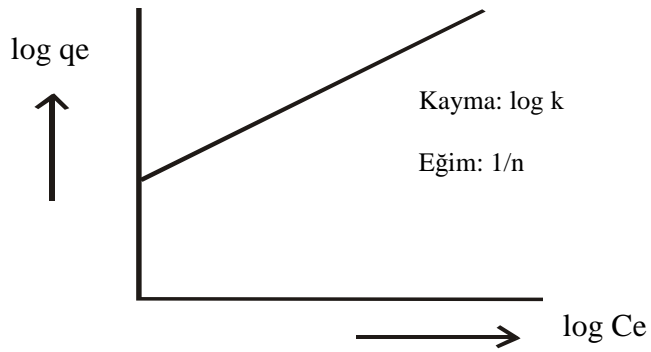
$q_e$  ; denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  denge derişimi (mg/L) ve  $k$  ile  $n$  ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir (Freundlich 1926).  $k$  terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile  $n$  terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir.

Langmuir denklemindeki  $q_m$  terimi  $k$ 'ya,  $b$  ise  $n$ 'ye karşılık gelmektedir (Thomas ve Thomas 1967).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (1.8)$$

olup  $\log C_e$  değerlerine karşılık  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçilirse ( Şekil 1.3) eğimi  $1/n$  ve kayma değeri  $\log k$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $k$  değerleri bulunur.



Şekil 1.3. Freundlich Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log P_e \quad (1.9)$$

olup  $V_e$  ; adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $P_e$  adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır (Güzel 1991).

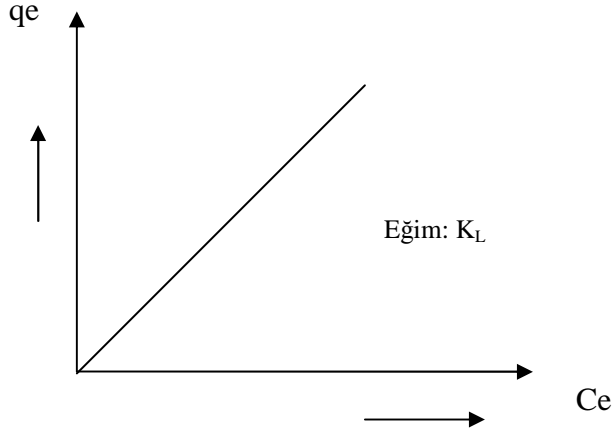
### 1.3.3.3. Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre, adsorplanan miktar ( $q_e$ ) ile denge derişimi ( $C_e$ ) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad (1.10)$$

Nernst izotermindeki  $K_L$ , adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda  $K_L$ , Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir.  $C_e$  (mg/L) değerleri  $q_e$  (mg/g) değerlerine karşılık

grafiğe geçirildiğinde, eğimi  $K_L$  olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir (Şekil 1.4) (Longhinotti ve ark. 1998).



Şekil 1.4. Nernst izotermi

### 1.3.3.4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısısı ve adsorplayıcı - adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir (Temkin ve Pyzhev 1940 ).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.11)$$

Temkin izotermiminin çizgisel şekli;

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (1.12)$$

olup  $B_1 = RT/b$ , T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (j/mol K),  $K_T$  denge bağlanma sabiti ( $L/mg^{-1}$ ) ve  $B_1$  adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış, adsorpsiyon ısısının ( $B_1$ ) sıcaklıkla arttığını, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir (Sekar ve ark. 2004).

### 1.3.3.5. Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

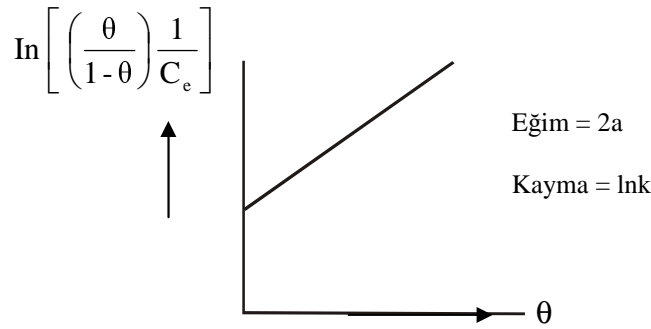
Frumkin adsorpsiyon izoterminde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denklemleri şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad (1.13)$$

$\theta$  adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ( $\theta = q_e/q_m$ :  $q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $q_m$  tek tabaka kapasitesi (mg/g)  $C_e$  ise denge derişimi (mol/L) dir. Frumkin izotermine doğrusal şekli

$$\ln \left[ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad (1.14)$$

olup,  $\theta$  değerleri  $\ln \left[ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right]$  değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.5) eğimi  $2a$  ve kayma değeri  $\ln k$  olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.5. Frumkin izotermine çizgisel şekli

$k$  sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (1.15)$$

$a$  parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemleri Langmuir izotermine uyar (Kilislioğlu 2003). Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık,  $a$  parametresinin farklı değerler almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır.



### 1.3.3.6. Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (Halsey 1948) ve Henderson (Henderson 1952) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \left[ \left( \frac{1}{n} \right) \ln k \right] - \left( \frac{1}{n} \right) \ln C_e \quad (1.16)$$

$$\ln[-\ln(1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad (1.17)$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı hetero gözenekli olduğu zaman geçerlidir. Halsey - Henderson denklemlerindeki  $n$  sabitinin değeri sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça,  $n$  değerindeki azalmanın adsorpsiyonu artırması, olayın endotermik olduğunu gösterir (Artugan ve ark. 2000).

### 1.3.3.7. Redlich - Peterson Adsorpsiyon İzotermi

Üç parametrelili Redlich - Peterson izotermi, Langmuir veya Freundlich denklemi ile uygunluğu geliştirmek üzere önerilmiştir. Redlich - Peterson denklemi;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (1.18)$$

şeklinde olup,  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  ve  $\beta$  Redlich - Peterson parametreleridir.  $\beta$ , 0 ile 1 arasında değer alır.  $\beta = 1$  için, Redlich - Peterson denklemi, Langmuir denklemine dönüşür (Akaya ve Özer 2005).

### 1.3.3.8. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin- Radushkevich (DR) denklemi;

$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad (1.19)$$

şeklinde olup  $\epsilon$ ;  $RT \ln(1+1/C_e)$  değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli,  $q_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g),  $q'_m$  tek tabaka kapasitesi (mg/g),  $C_e$  adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L),  $K'$  adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ ),  $R$  evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve  $T$  ise mutlak sıcaklıktır (K) (Acemioğlu 2004).  $K'$  ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir.

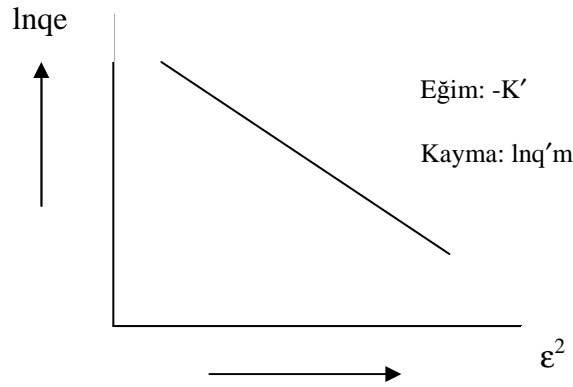
$$E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad (1.20)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir (Hobson 1969).

DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K'\epsilon^2 \quad (1.21)$$

olup  $\epsilon^2$  değerlerine karşılık  $\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6), eğimi  $-K'$  ve kayma değeri  $\ln q'_m$  olan bir doğru elde edilir.



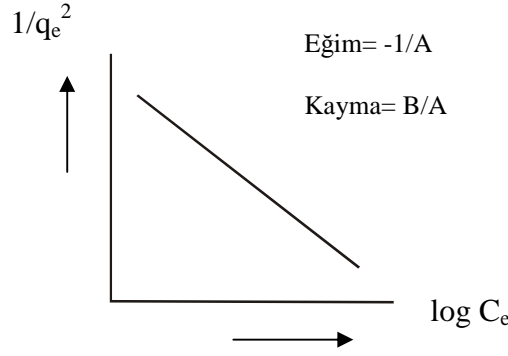
Şekil 1.6. DR Çizgisel izotermi

### 1.3.3.9. Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins - Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (1.22)$$

$\log C_e$  değerleri,  $1/q_e^2$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.7), eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins - Jura sabitleri elde edilir (Harkins ve Jura 1944).



Şekil 1.7. Harkins - Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

### 1.3.3.10. BET Adsorpsiyon İzotermi

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın ( $N_2$ , Ar,  $O_2$ , CO,  $CO_2$  ve  $C_4H_{10}$ ) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu göz önüne alınmıştır [(Prasad ve Freitas 1999) (Uğurlu 2004)].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından  $P/P_0$  bağılı denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (1.23)$$

## **1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

### **1.4.1. pH**

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Farklı pH'larda adsorban maddenin yüzey yükü değiştiğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesi pH'a bağlı olarak değişir.

### **1.4.2. Sıcaklık**

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısı veren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları büyüklüğünde olduğu bilinmektedir.

### **1.4.3. Yüzey Alanı**

Adsorbent'in fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir.

### **1.4.4. Adsorplanan Madde ve Çözünenin Özellikleri**

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilim o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan çevreyi seçer. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır.

### 1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilerden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilerden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltilerden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (Lagergren 1898) ve pseudo ikinci dereceden (McKay ve Ho 1999) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

#### 1.5.1. Pseudo- Birinci Derece Kinetik Denklemi

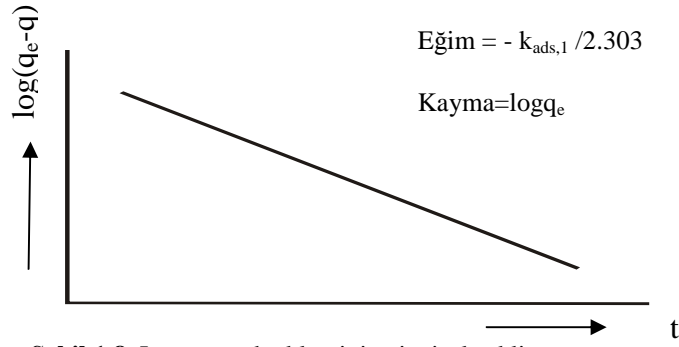
Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads1} (q_e - q) \quad (1.24)$$

Burada  $q_e$  dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g),  $q$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g),  $k_{ads,1}$  ( $\text{dak}^{-1}$ ) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem  $t = 0-t$  ve  $q = 0-q$  aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads1}}{2.303} \cdot t \quad (1.25)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $\log (q_e - q)$  değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.8), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,1}$ ) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar ( $q_e$ ) bulunur.



Şekil 1.8. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

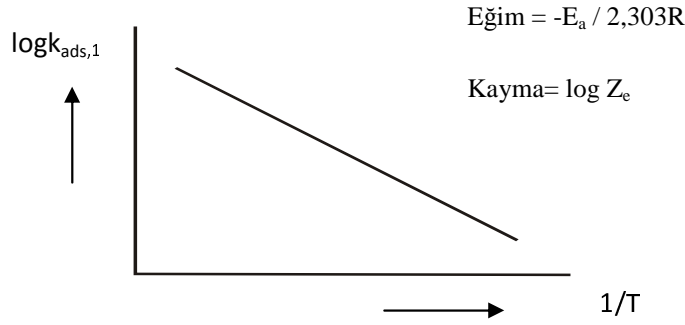
Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$  mutlaka bilinmelidir.  $q_e$ 'nin bilinmediği bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca  $q_e$ ; herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış madde miktarı olan  $q$ 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$ ,  $t = \infty$  için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme - yanılma yöntemi ile belirlenir. Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,1}$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.26)$$

$Z_e$ ; adsorpsiyon olayının frekans faktörü,  $R$  evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K),  $T$  mutlak sıcaklık (K) ve  $E_a$  ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.27)$$

olup,  $1/T$  değerleri  $\log k_{ads,1}$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.9), elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) belirlenir.



Şekil 1.9. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorp-layıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol- 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 mertebesindedir (8,4 kJ/mol<sup>-</sup> - 83,7 kJ/mol<sup>-</sup>). Ayrıca aktivasyon enerji-sinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (Smith ve ark. 1987).

### 1.5.2. Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

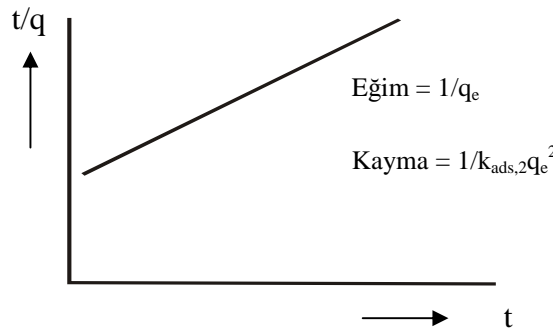
$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad (1.28)$$

Burada  $k_{ads,2}$  adsorpsiyon hız sabiti (dak),  $q_e$  denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve  $q$  ise herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Denklem,  $t = 0-t$  ve  $q = 0-q$  aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.29)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $t/q$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,2}$ ) bulunur.



Şekil 1.10. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli

Pseudo - birinci derece ve pseudo - ikinci derece hız denklemlerinden elde edilen kinetik veriler, aşağıdaki dinamik eşitliklerde değerlendirilebilir.

**a) Elovich Denklemi:**

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.30)$$

Burada  $\alpha$  başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve  $\beta$  desorpsiyon hız sabiti (g/mg)'dir (Ho ve ark. 2005).

**b) Gözenek Difüzyon Denklemi:**

$$q = k_p t^{1/2} \quad (1.31)$$

Burada  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabitidir (Weber ve Morris 1963).



### c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (1.32)$$

Burada F herhangi bir anda adsorplanan miktarın (q) denge anında adsorplanan miktara ( $q_e$ ) oranıdır. Yani  $F=q/q_e$  ve k ise adsorpsiyon hız sabitidir (Boyd ve ark. 1949). Bu denklemlerde  $\alpha$  adsorpsiyon hız sabiti  $\beta$  desorpsiyon hız sabiti,  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise  $q/q_e$  oranıdır.

### 1.6.Kütle Transfer Modelleri

Çözüldüden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur (Allen ve ark. 1997).

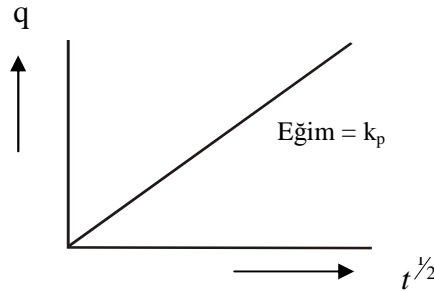
1. Adsorplananın sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu
3. Adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması

**a. Weber - Morris Modeli:** Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karakökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p t^{1/2} \quad (1.33)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabiti ( $\text{mg/g dk}^{1/2}$ )' dir.

Weber-Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa,  $t^{1/2}$  değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.11), orijinden geçen bir doğru elde edilir (Waranusantıgul ve ark. 2003). Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.

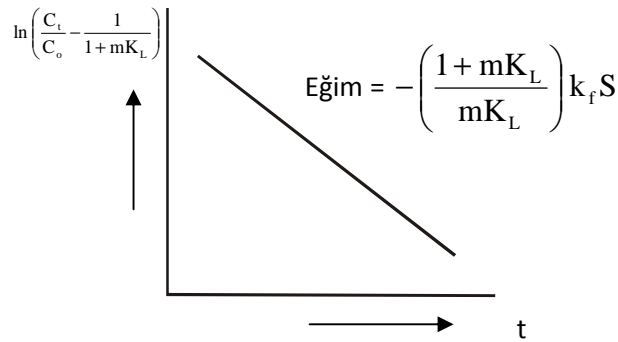


Şekil 1.11. Weber - Morris denkleminin çizgisel şekli

**b- Furusawa - Smith Modeli:** Adsorplananın, adsorplayıcı - çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir (Shukla ve ark. 2002).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1+mK_L}\right) - \left(\frac{1+mK_L}{mK_L}\right)k_fSt \quad (1.34)$$

Burada  $K_L$ , Langmuir sabiti ( $q_m$  ile  $b$ 'nin çarpımına eşittir). ( $Lg^{-1}$ );  $m$ , adsorplayıcının kütlesi (g),  $S$  adsorplayıcının yüzey alanı ( $m^2g^{-1}$ ),  $C_o$  adsorplananın başlangıç derişimi ( $mgL^{-1}$ ),  $k_f$  dış kütle transfer katsayısı (cm/dak),  $C_t$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde derişimi ( $mg/L$ ) dir.  $t$  değerleri  $\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK_L}\right)$  değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 2.12), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin dış kütle transfer katsayısı bulunur (Shukla ve ark. 2002).



Şekil 1.12. Furusawa - Smith modelinin grafiksel gösterimi.

**c. Mathews - Weber Modeli:** Dış kütle transfer katsayısı, Mathews - Weber denklemi kullanılarak da hesaplanabilir.

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_fSt} \quad (1.35)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt}\right]_{t=0} = -k_f S \quad (1.36)$$

### 1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır (Aksu ve Kabasakal 2004).

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

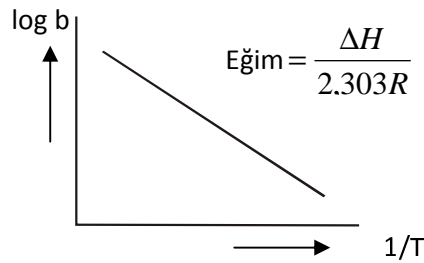
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.37)$$

Burada;  $b$  Langmuir sabiti,  $\Delta H$  adsorpsiyon entalpisi (J/mol),  $R$  evrensel gaz sabiti (J/mol. K) dir. Bu eşitliğe göre; denge sabiti ( $b$ ) üzerine sıcaklığın etkisi,  $\Delta H$ 'nın işareti ile değerlendirilir. Böylece,  $\Delta H$  pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine  $\Delta H$  negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözültüden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius - Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad (1.38)$$

$1/T$  değerleri  $\log b$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.13), elde edilen doğrunun eğiminden, belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) bulunur.



Şekil 1.13. Clausius - Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi

Farklı iki sıcaklık için Clausius - Clapeyron denklemi:

$$\log\left(\frac{b_2}{b_1}\right) = \frac{\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1.39)$$

Burada  $b_2$  ve  $b_1$ , sırasıyla  $T_2$  ve  $T_1$  sıcaklıklarındaki denge sabitleridir.

Serbest enerji değişimi  $\Delta G$  ve denge sabiti  $b$  sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (1.40)$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.41)$$

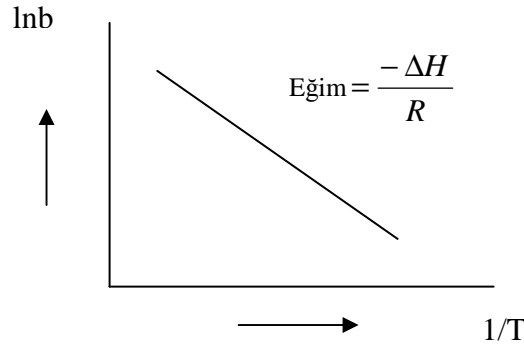
$$-RT \ln b = \Delta H + T\Delta S \quad (1.42)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitliğin her iki tarafı  $-RT$ 'ye bölüldüğünde;

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.43)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$  değerlerine karşılık  $\ln b$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.14), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Yavuz ve ark. 2003).



Şekil 1.14 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi

### 1.8. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksik maddelerin alınımı olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütle ile özdeşleştirilmektedir [(Vijayaraghavan ve Yun 2008) (Özdemir 2008)]. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Çoğalmayan mikroorganizmalar, ölü mikroorganizma olarak tanımlanır. Ölü ve yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu durumda, ölü olanların, metal alabilme kapasitelerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur (Sağ 1993, Açıklık 1996)

#### 1.8.1. Boyar Madde Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütle Çeşitleri

Biyosorpsiyon için biyokütle seçiminde, biyokütlenin kökeni hesaba alınması gereken en önemli faktördür. Biyokütle; yiyecek, süt ve nişasta gibi endüstri dallarının fermantasyon atıklarından veya aktif çamurdan elde edilebilir. Ayrıca doğal ortamlardan gelen organizmalar (bakteri, maya, mantar ve alg) iyi bir biyokütle kaynaklarıdır. Biyosorpsiyon amaçlı özellikle kültürü yapılan hızlı büyüyen organizmalar (deniz yosunları) biyosorbent olarak kullanılabilir [(Figueira ve Volesky 2000) (Alluri ve ark., 2007)].

Mikrobiyal kaynakların dışında yün, pirinç, çilek, hindistan cevizi kabuğu, atık kahve, yosun, atık çay, ceviz ağacı kabuğu, keten tohumu kabukları, buğday kepeği, sert kereste testere tozu, soya fasulyesi kabukları gibi tarımsal ürünlerin iyi birer biyokütle kaynağı oldukları kanıtlanmıştır (Alluri ve ark. 2007).

Bununla birlikte, deniz yosunu, alg, mantar, maya ve bakteriler ile yapılan biyosorpsiyon çalışmaları ümit vericidir [(Regine ve Volesky, 2000) (Alluri ve ark. 2007)].

**Mantarlar ve Mayalar:** Mantarların büyük bir kısmı filamentli veya hifsel gelişim gösterirler. Mantarların hücre duvar yapıları çok tabakalıdır ve bu yapının kuru ağırlığının % 90'ından fazlası amino veya amino olmayan polisakkaritlerden meydana gelmiştir (Yan ve Viraraghavan, 2000). Mantarların hücre duvarlarının, bir polisakkarit

matriksi içerisine gömülü kitin iskeleti ihtiva eden iki fazlı sistemden oluştuğu düşünülmektedir.

Hücre duvarları; polisakkarit ve glikanlar ( $\beta$  -1-4 ve  $\beta$ -1-3 D-glukoz atıklarına bağlanmış), kitin ( $\beta$  -1-4 N-asetil-D- glukozamine bağlanmış), kitozan ( $\beta$  -1-4 D glukozamine bağlanmış), mannanlar ( $\beta$ -1-4 mannoza bağlanmış) ve fosformannanlar (fosforlanmış mannanlar) gibi glikoproteinlerce zenginler. Amin, imidazol, fosfat, sülfat, sülfidril ve hidroksil gibi çeşitli metal bağlanma grupları bu polimerlerin içerisinde bulunur. Ayrıca maya hücrelerinin bazı kimyasal bileşikleri katyonların hızlı tersinir bağlanmasıyla iyon değiştirici gibi rol oynarlar (Alluri ve ark., 2007). Bu mikroorganizmalar farklı gıda/ilaç endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanıldığı için, kullanılan mikroorganizmanın kendisi atık olarak oluşur, böylelikle bu endüstrilerden mikroorganizmalar daha ucuz olarak elde edilirler. Ayrıca genetik ve morfolojik manipülasyon çalışmalarında kolaylıklar içermesi, özellikle toksik metallerin yüksek derişimlerine karşı farklı dirençlilik yetenekleri ve mikoriza üretmeleri tercih nedenleridir. Bunun yanında yine saprofit özellikteki mantarların metal biyosorpsiyon yeteneklerinin yüksek olduğu da gözlenmiştir [(Costa ve Leite, 1991) (Zhou ve Kiff 1991)].

**Bakteriler:** Değişik bakteri türleri arasındaki farklılıklar, onların yüzey bağlanma bölge sayısı, farklı iyonlar için farklı bağlanma mekanizmalarının bağlanma kuvveti ile ilgilidir (Alluri ve ark. 2007). Biyosorpsiyon boyutu sadece iyonunun tipine bağlı değildir aynı zamanda bakterinin cinsine de bağlıdır. Bu durumun sebebi de hücre duvarı yapılarındaki farklılıklardır. Çok kısa etkileşim zamanları genellikle metal bakteriyel biyokütle durumu elde etmede yeterlidir. Bakteriyel biyokütle’de gözlenen hızlı kinetikler atık su uygulama sistemlerinin düzeyi açısından bir avantajdır.

Bakteriyel hücre duvarı hücreye yapısal bütünlük sağlar fakat stoplazmik membranın hemen dışında bulunan peptidoglikan (poli-N-asetilglukozamin ve N-asetil muramikasit) varlığından dolayı diğer tüm organizmalardan ayrılır. Peptidoglikan bakteriyel hücre duvarının dayanıklılığından sorumludur ve hücreye şekil verir. Aynı zamanda nispeten porludur ve küçük substratlara geçirgen olmayan bir bariyer olarak değerlendirilir (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Tüm bakterilerin hücre duvarı özdeş

değildir. Aslında hücre duvarı kompozisyonu bakteri türlerinin farklılığı ve analizinde önemli faktörlerden biridir.

Ölü biyokütle ile biyosorpsiyon büyümeden bağımsızdır ve ölü biyokütle hücreleri toksik sınırlanmaya maruz kalmaz. Hücreler ölü olduğu için pH, sıcaklık ve boya konsantrasyonunun geniş aralığında çalışmak mümkündür (Stanley ve ark. 2003).

Ölübiyokütle ile biyosorpsiyonda boyanın bağlandığı bölgeler işgal edildiğinde erken doygunluk problemi gerçekleşebilir ve bu durumda daha ileriki uygulamalar öncesi desorpsiyon gerçekleştirilmesi gerekir (Tewari ve ark. 2005).

Adsorplayıcılar genel olarak mikro-, mezo-, makro- olmak üzere üç tür gözenek içermektedirler. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara makrogözenek adı verilir. Aktif karbonlar her ne kadar da mikrogözenekli adsorplayıcı olarak biliniyorsa da, üç tür gözenekliliği içerdiğinden genel adsorplayıcılar olarakta bilinirler. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanında artacaktır. Özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir (Atkins 2002).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Güzel tarafından yapılan çalışmada, farklı aktif karbonların metanil sarısı ve metilen mavisi adsorpsiyonuna bağlı olarak yüzey asitliğinin etkileri araştırılmıştır. Katyonik karakterdeki metilen mavisin anyonik karakterdeki metanil sarısına oranla daha fazla adsorplandığı belirtilmiştir (Güzel 1996).

Stephen ve ark. tarafından yapılan çalışmada kudzu kullanarak yapılan boyarmadde adsorpsiyonunda izoterm denklemleri karşılaştırılmıştır. Sulu çözeltilerinden Basic Red 22 ve Basic Yellow 21 boyar maddelerinin kudzu ile adsorpsiyonunda Redlich-Peterson, Langmuir, Freundlich, Temkin-Toth izoterm denklemleri kullanılmıştır (Stephen ve ark. 2003).

Jain ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada, endüstri artıklarının boya gideriminde adsorplayıcı olarak kullanımları araştırılmıştır. Çalışmada, çelik ve gübre sanayisi artıkları anyonik boyaların ayrılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, Gübre endüstrisi atıklarından elde edilen karbonlu atıkların boyarmadde adsorpsiyonunda % 80 etkili olduğu gözlenmiştir. Bu adsorplayıcının aktive edilmiş mangal kömürüne alternatif olarak kullanılabilceği belirtilmiştir (Jain ve ark. 2003).

Gupta ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada, gübre fabrikalarından elde edilen atık karbon suları ve çelik fabrikalarından elde edilen patlamış ocak atıkları adsorplayıcılara dönüştürülmüştür. Bu adsorplayıcılar kullanılarak yapılan boyarmadde (basic kırmızısı) adsorpsiyonun çalışmasında elde edilen izotermiler Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerinde değerlendirilmiştir. Çalışmada sıcaklık, derişim, pH, parça büyüklüğü ve katılık-sıvılık oranının etkileri incelenmiştir (Gupta ve ark. 2003).

Uzun ve Güzel chitosan ve MCM - chitosan ile sulu çözeltilerden bazı toksik boyarmaddelerin (kristal viyole, oranj-II, reaktif mavisi5) ve p-nitrofenolün uzaklaştırılmasını; boyarmadde derişimi, çalkalama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişler ve asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, MCM-chitosanın, chitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğunu belirlemişlerdir (Uzun ve Güzel 2005).



Özer ve ark. kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya derişim, sıcaklık, parçacık boyutu etkisi incelenmiş olup optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışma sonucunca kurutulmuş fıstık kabuklarının metilen mavisinin çıkarılmasında iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varılmıştır (Özer ve ark. 2007).

Pekkuz ve ark. kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözeltiden metilen mavisi ve metanil sarısı adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak incelemişlerdir. Elde edilen kinetik verileri pseudo- birinci, pseudo ikinci-derece ve gözenek difüzyon hız sabiti denklemlerine uygulamışlardır. Bu denklemlere ilişkin birinci- dereceden hız sabiti ( $k_1$ ), ikinci- dereceden hız sabiti ( $k_2$ ) ve gözenek difüzyon hız sabitini ( $k_p$ ) hesaplamışlardır (Pekkuz ve ark. 2008).

El Qada ve ark. buharla aktifleştirilmiş taşkömüründen elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH ve adsorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir (El Qada ve ark. 2008).

Ali ve Muhammad yaptıkları bu çalışmada Acid Violet 19 boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için *Alternia solani* mantarı kullanılmışlardır. *Alternia solani* mantarının kısa süre içinde 30 mg/L boya konsantrasyonunun % 88.6 oranında renginin giderildiğini gözlemlenmişlerdir. Fakat temas süresinin artmasıyla yüksek boya konsantrasyonlarında genellikle desorpsiyon olduğu ve % renk gideriminin azaldığını ve desorpsiyonun da boya da mevcut olan  $\text{NaSO}_3$ , İnhibitör gruplar ve yüksek molekül kütesinden dolayı kaynaklandığını tespit etmişlerdir (Ali ve Muhammad 2008).

Faraco ve ark. Yaptıkları çalışmada *pluerotus ostreatus* ve *Phanerochaete chrysosporium* mantarlarının renk giderim kapasitelerini 11 farklı boya üzerinde çalışmış ve *pluerotus ostreatus*'un direct blue 1 üzerinde, *Phanerochaete chrysosporium* ise Reactive red 4, direct black 38 ve disperse yellow 3 boya üzerinde %100 renk giderimi sağladığını gözlemlenmişlerdir (Faraco ve ark. 2009).

S.Chakrabarti ve B. K. Dutta, cam yünü ile metilen mavisinin adsorpsiyonu ve difüzyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu işlemler üzerinde boya derişimi, pH ve adsorplayıcı miktarı etkisini incelemişlerdir (Chakrabarti ve ark. 2009).

Ertaş ve ark. yaptıkları çalışmada pamuk sapı, pamuk atığı ve pamuk tozu ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç derişimi arttıkça sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu da artmıştır. Maksimum boya giderimi 90 dk olduğunu gözlemlemişlerdir. İzoterm çalışmaların verilerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinde değerlendirmişlerdir. Termodinamik çalışmalar sonucu  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini hesaplamışlardır.  $\Delta G$  değeri pamuk sapı için pozitif, pamuk atığı ve pamuk tozu için ise negatif sonuçlar vermiştir (Ertaş ve ark. 2010).

Acemioğlu ve ark. yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için biyosorbent olarak *Aspergillus wentii* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon üzerine sıcaklık, çözeltilerin pH sı, başlangıç boya derişimi ve denge temas süresi etkileri çalışıldı. Denge temas süresi maksimum boya biyosorpsiyonu için 120 dk olarak bulundu. Sıcaklık arttıkça biyosorplanan boya miktarı azalırken çözeltilerin pH sı ve başlangıç boya derişiminin artmasıyla boya miktarı arttığı gözlemlendi. Yüzde biyosorpsiyon tüm çalışılan koşullarda 14.86 ve 85.04 arasında değişti. Desorpsiyon çalışmaları pH 3-10 değerleri arasında değiştirilerek yapıldı. Desorpsiyonun düşük pH değerlerinde oldukça etkilendiği gözlemlendi. Maksimum desorpsiyon yüzdesi pH 3 de 29.51 olarak bulundu. Denge değerlerinden Freundlich izoterm modeline uyduğu gözlemlendi (Acemioğlu ve ark. 2010)

Giahi ve ark. çalışmalarında atık sudan katyonik bir boya olan metilen mavisinin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak atık çay kullanmışlardır. Termodinamik çalışmalar sıcaklık arttıkça adsorpsiyon denge sabiti ( $K_L$ ) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ( $q_{max}$ ) arttığı gözlemlendi. Termodinamik çalışmalar sonucu  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini sırasıyla 11.356 ve kJ/mol ve 20.563 J/(mol K) olarak hesaplamışlardır (Giahi ve ark. 2011).

Barka ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında sulu çözeltiden metilen mavisi ve Eriochrome Black T'nin biyosorpsiyonu için atık sulardan boyaların giderilmesinde kullanılan pahalı metotlara ideal bir alternatif olarak düşük maliyetli doğal ve çevreye

duyarlı biyosorbent *Scolymus hispanicus L.* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon çalışmaları sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, denge temas süresi, biyosorbent miktarı, pH ve ortalama biyosorbent partikül büyüklüğü gibi parametreler çalışılmışlardır. Deneysel sonuçlar partikül büyüklüğü azaldıkça biyosorpsiyon yüzdesinin arttığını göstermiştir. Maksimum biyosorpsiyon metilen mavisi için pH:6.8 de Eriochrome Black T için pH:3 te gözlenmiştir. Denge anındaki biyosorpsiyon başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlendi. Biyosorpsiyon kinetik verileri Pseudo ikinci dereceye tam anlamıyla uyduğu gözlenmiştir. Deneysel izoterm veriler Langmuir, Freundlich, Toth ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılarak analiz edildi. En iyi uyumun yüksek korelasyon katsayısı ile Toth izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir (Barka ve ark. 2011 )

İşlek ve ark. yaptıkları çalışmada *Pleurotus ostreatus'* un adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelenmişlerdir. Burada kullanılan biyosorbentin performansının biyosorbent miktarına, başlangıç boya konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı olduğunu gözlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları incelenmiş bunun sonucunda yüksek korelasyon katsayısı ile Langmuire adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlemlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:11 de kuru mantarda gram başına 70 mg olduğu ve *Pleurotus ostreatus'*un atık sulardan boya giderimi için uygun bir biyosorbent olduğunu tespit etmişlerdir (İşlek ve ark. 2008).

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Biyosorbentlerin Hazırlanması

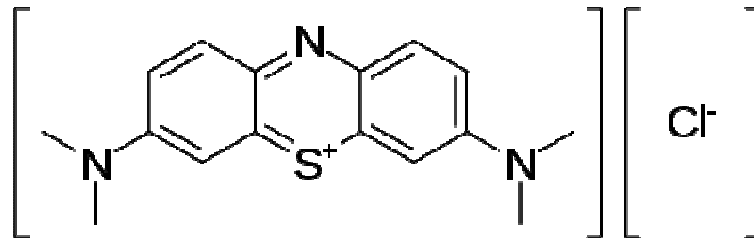
##### 3.1.1. *Pleurotus ostreatus*'un Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan biyosorbentlerden *Pleurotus ostreatus* (mantar) Siirt ilinden arazi çalışmaları sonucunda toplanmıştır. Biyokütle yüzeyindeki kum ve kirleri çıkarmak için saf su ile iki kez yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra porselen havanda ince toz haline getirilerek öğütüldü. Tüm mantar hücrelerinin ölmesi için 80 °C'de 24 saat etüv de bekletildi. Bu işlemden sonra toz haline getirilmiş mantar hücreleri (mantarların çoğalıp çoğalmadığını tayin etmek amacıyla) malt agara ekim yapıldı. Misel gelişiminin olmadığı (mantarların tamamen öldüğü) durum pozitif sonuç olarak kabul edildi.

##### 3.1.2. Elma (*Pyrus malus*) Kabuğunun Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan elma ticari olarak marketten alınmıştır. Temin edilen elma iyi bir şekilde çeşme suyu ile yıkandıktan sonra kabukları ince bir şekilde soyularak 80 °C'de 24 saat etüv de kurumaya bırakıldı. Kurutulduktan sonra porselen havanda ince toz haline getirildi.

Bu çalışmada biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisi, hiç bir kimyasal muameleye tabi tutulmadan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 319,85 g/mol olan bazik karakterli (katyonik) bir boyarmaddedir.



Şekil 3.1. Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı

#### 3.2. Kullanılan cihazlar

- Saf su cihazı GFL 2001/4
- pH metre (Mettler Toledo)
- Hassas Terazi (Pioneer Ohaus)
- Nüve ST 402 marka çalkalamalı sıcak su banyosu
- Santrifüj (1-GP)
- UV/Vis/NIR (Perkin Elmer Lambda 750)

#### 3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde kullanılan metilen mavisi çözeltisi 640 mg/L lik stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözelti seyreltilerek 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224, 256, 288, 320, 352, 384, 416 ve 448 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

#### 3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

##### 3.4.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonu nun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için biyosorbentlerimizden 0,1' er g alınarak 100 mL'lik erlenlere bırakıldı. Bu erlenlerin üzerine farklı boya konsantrasyonlarında ki çözeltilerden 20' şer mL bırakılarak 25 ° C de 90 dk çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Alınan örnekler santrifüjlendikten sonra ölçülebilmesi için belli oranlarda seyreltme yapılarak spektrofotometrede ölçümler alındı.

##### 3.4.2. Biyosorbent Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada farklı miktarlarda ve farklı biyosorbentler tartılarak biyosorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde 0.025, 0.05, 0.075, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750, ve 1.000 gr biyosorbent kullanılmıştır. Alınan bu miktarlar numaralandırılmış erlenlere bırakıldıktan sonra üzerlerine her iki biyosorbent için bulunan başlangıç boyar madde çözeltilerinden 20 şer mL ilave edilerek 25 °C de 90 dk çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Numunelerden alınan örnekler santrifüjlendikten sonra gerekli seyreltmeler yapıldı ve spektrofotometrede ölçümler alındı.

### 3.4.3. Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Denge temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla önceki deneylerde bulunan optimum şartlar kullanılmıştır. Deneyler 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 ve 150. dakikalarda alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra spektrofotometrede ölçümler alındı.

### 3.4.4. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Metilen Mavisi adsorpsiyonu üzerine pHın etkisini incelemek amacıyla her iki biyosorbent için bulunan başlangıç boya konsantrasyonlarından belli pH larda (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) ayarlanan çözeltilerden 20 ml alınarak optimum koşullardaki veriler kullanılarak pH deneyleri yapıldı. Alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra UV/Vis (Perkin Elmer Lambda 750) ile ölçümler alındı.

### 3.4.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar altında çalkalamalı su banyosundan 298 K 308 K ve 318 K de deneyler yapıldı. Farklı sıcaklıklarda alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra spektrofotometrede ölçümler alındı.

### 3.4.6. Uygulanan Metotlar ve Denklemler

Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyonu ile ilgili yapılan deneylerin tümünde öngörülen temas süresi boyunca belirli zaman aralıklarında örnekler santrifüjlenerek katı fazın çözelti fazından ayrılması sağlandı. Elde edilen süzüntülerdeki boyarmadde analizi, gerektiğinde uygun seyreltmeler ile konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirilerek spektrofotometrede okunan absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların bulunmasıyla gerçekleştirildi. Metilen Mavisi boyarmaddesi için maksimum absorbans değerinin ölçüldüğü dalga boyu 663 nm'dir (Ertaş 2010). Metilen mavisi boyarmaddesi analizi için kullanılan standart çözeltiler 640 ppm'lik boyarmadde stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı. Analizde kullanılan standart çözeltilerin lineer tayin aralığındaki konsantrasyonları 1 ile 5 ppm arasındadır. Standart çözeltilerin absorbans (A) değerleri okunarak absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çizildi. Analiz edilecek olan örneklerin absorbansları okunarak kalibrasyon grafiğinden ilgili örneğin absorbansına karşılık gelen konsantrasyonlar belirlendi ve

### 3. MATERYAL VE METOT

---

seyreltme faktörü de dikkate alınarak adsorplanan metilen mavisi boyarmaddesi miktarı aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e).V}{W} \quad (3.1)$$

Burada V çözelti hacmini (L) ve W ise biyosorbentin kütlesini (g) göstermektedir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Metilen Mavisi Biyosorpsiyonuna İlişkin Deneysel Veriler

#### 4.1.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda biyosorbentlerden (Elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus*) 0,1 g alınarak adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Deney sonuçları değerlendirildi Başlangıç konsantrasyonuna karşı adsorplanan miktarlar grafiğe geçirildi. Şekil 4.1 ve 4.2 de görüldüğü gibi adsorplanan maksimum boyar madde miktarı elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* için sırasıyla; 224 mg/L ve 64 mg/L olarak belirlendi.

#### 4.1.2. Biyosorbent Etkisi

Biyosorbent miktarının etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* için 0,25 g biyosorbent miktarının denge anındaki en uygun miktar olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.19). Çünkü adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorpsiyona uygun yerler artmakta ve buna bağlı olarak adsorpsiyonda artmaktadır. Birim gram başına adsorplanan metal iyonu miktarı olan  $q_e$ 'nin azalması ise adsorpsiyona uygun yerlerin dolmadığını yani boş olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.3. pH Etkisi

Metilen mavisi biyosorpsiyonuna pH etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda Şekil 4.20'de görüldüğü gibi en uygun pH'nın elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* için pH:6 da gözlenmiştir. Düşük pH'larda  $MB^+$  ve  $H_3O^+$  iyonları adsorplayıcı üzerindeki  $-OH, NH_2$  ve diğer fonksiyonel gruplar arasında yarışmalı bir süstitüsyon reaksiyonu gerçekleşmekte, bunun sonucu olarak  $H_3O^+$  iyonları baskın olduğundan  $MB^+$  adsorpsiyonu azalmaktadır. pH arttıkça ortamdaki  $H_3O^+$  iyonu azalmakta ve böylece  $OH^-$  iyonu konsantrasyonu artmaktadır.

Böylece adsorplayıcı üzerindeki negatif gruplar ile  $OH^-$  iyonları arasında bir reaksiyon oluşmakta ve adsorplayıcı üzerindeki negatif yüklü gruplardaki negatif yük arttığından  $MB^+$  ile negatif yüklü gruplar arasında bir elektrostatik çekim kuvveti meydana geldiğinden adsorpsiyon artmaktadır. pH:6'dan sonra ortamdaki  $OH^-$  iyonları  $MB^+$  ile reaksiyona girerek MB moleküler haline dönüşür ve adsorpsiyon azalır.



##### 4.1.4. Denge Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Ekzotermik veya endotermik olaylarda sıcaklık arttıkça tepkime hızı artar. Çünkü birim hacimdeki çarpışma sayısı artar ve böylece tepkime olma olasılığı artar. Adsorpsiyon proseslerinde olay kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar, eğer olay fiziksel adsorpsiyon ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır. Şekil 4.13 ve 4.14 adsorpsiyon izotermelerinde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon izoterm eğrileri düşmektedir. Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ve elma kabuğu'nun metilen mavisi biyosorpsiyonuna denge temas süresini etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışmalar yapıldı. Kinetik çalışmalar için bulunan optimum şartlar sağlanarak 298 K, 308 K, ve 318 K sıcaklıklarında 140 rpm çalkalama hızı ile belirli zaman aralıklarında çalışıldı. Şekil 4.3 ve 4.4 deki grafikten yararlanarak her iki biyosorbent için sırasıyla denge temas süreleri 45 ve 60 dk olarak bulundu. Üç farklı sıcaklık için elde edilen bu veriler Pseudo-First ( $t - \log(q_e - q)$ ) ve Pseudo-Second ( $t - t/q$ ) hız denklemlerinde değerlendirilerek grafikleri çizildi (Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8). Her bir sıcaklık için  $k_{ads1}$  ve  $k_{ads2}$  hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 4.11 ve 4.13).

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads1}}{2.303} \cdot t \quad (3.3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Smith ve ark. 1987) değerlendirilerek ( $1/T - \log k_{ads}$ ) grafiği çizildi (Şekil 4.11 - 4.12).

$$\log k_{ads1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Bu grafikteki doğrunun eğiminden boyarmaddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplandı (Çizelge 4.12 - 4.14).

##### 4.1.5. Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi

Üç farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı adsorplanan miktarlar grafiğe geçirildi. (Şekil 4.13 ve 4.14). Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Giles adsorpsiyon

izoterm sınıflandırılmasına göre L tipine uyduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon verileri  $C_e - \frac{C_e}{q_e}$  Langmuir çizgisel izoterme uygulandı (Şekil 4.7 - 4.17).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6)$$

Langmuir çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak  $q_m$  ve  $b$  Langmuir sabitleri sırasıyla elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* için 298,308 ve 318 K deki değerleri hesaplandı (Çizelge 4.19 ve 4.21). Burada  $q_m$ , adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitini (mg/g) ve  $b$  ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini göstermektedir.

Ayrıca üç farklı sıcaklık için elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve regresyon katsayıları göz önüne alındığında adsorpsiyon izotermelerinin Langmuire uyduğuna karar verilmiştir (Çizelge 4.23 - 4.25). Freundlich çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak  $K_f$  ve  $n$  değerleri hesaplandı (Şekil 4.17 ve 4.18).

#### 4.2. Termodinamik Veriler

Elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* için çözültiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius - Clapeyron denkleminde değerlendirildiğinde ;

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.7)$$

Bu grafikte elde edilecek doğrunun eğiminden adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde miktarı için entalpi değişimi olan  $\Delta H$  belirlendi ve farklı sıcaklıklardaki  $b$  sabitlerinin denklem 3.8'de değerlendirilmesi ile adsorplayıcı üzerindeki adsorplanan madde miktarı için serbest entalpi değişimi  $\Delta G$  hesaplandı (Yavuz ve ark. 2003).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (3.8)$$

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

##### 4.3. Çizelge ve Şekiller

**Çizelge 4.1.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
16	2,77	13,23	2,64
32	5,58	26,42	5,28
48	7,25	40,75	8,15
64	10,32	53,68	10,73
96	17,02	78,98	15,79
128	28,55	99,45	19,89
160	41,54	118,46	23,69
192	61,28	130,72	26,14
224	80,02	143,98	28,79
256	114,34	141,66	28,33
288	140,06	147,94	29,58

**Çizelge 4.2.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
16	4,19	11,81	2,36
32	4,58	27,42	5,48
48	7,0	41	8,2
64	6,5	57,5	11,5
96	18	78	15,6
128	21,9	106,1	21,22
160	17,4	142,6	28,52
192	19,95	172,05	34,41
224	28,2	195,8	39,16
256	33,2	222,8	46,56
320	33,8	286,2	57,24

**Çizelge 4.3.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)
15	92,05	15	94,33	15	100,96
30	91,43	30	93,59	30	102,47
45	89,85	45	91,70	45	103,16
60	87,22	60	94,01	60	102,97
75	87,10	75	96,55	75	102,52
90	87,78	90	95,17	90	107,35
120	87,91	120	100,17	120	109,77
150	87,27	150	97,84	150	112,37

**Çizelge 4.4.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)
15	7,36	15	8,99	15	9,51
30	6,56	30	8,68	30	8,36
45	6,23	45	7,28	45	8,19
60	6,18	60	6,66	60	7,87
75	6,89	75	7,19	75	7,8
90	6,27	90	7,02	90	8,03
120	5,51	120	6,92	120	8,76
150	6,12	150	6,93	150	8,77

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.5.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	log (qe-qt)	t dk	log (qe-qt)	t (dk)	log (qe-qt)
15	0,11	15	-0,53	15	-0,55
30	0,07	30	-0,69	30	-0,42
45	-0,05	45	-0,76	45	-0,85
60	-1,04	60	-1,39	60	-1,0
75	-1,18				

**Çizelge 4.6.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	log (qe-qt)	t (dk)	log (qe-qt)	t (dk)	log (qe-qt)
15	-0,44	15	-0,31	15	-0,43
30	-0,72	30	-0,36	30	-0,88
45	-0,88	45	-0,82	45	-1,04
60	-0,92	60		60	-1,523

**Çizelge 4.7.** Sulu çözülden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt
15	0,57	15	0,57	15	0,62
30	1,14	30	1,15	30	1,24
45	1,69	45	1,72	45	1,86
60	2,19	60	2,29	60	2,47
75	2,73	75	2,86	75	3,08
90	3,27	90	3,49	90	3,85
120	4,41	120	4,84	120	5,25
150	5,48	150	5,94	150	6,72

**Çizelge 4.8.** Sulu çözülden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt
15	1,32	15	1,36	15	1,37
30	2,61	30	2,71	30	2,69
45	3,89	45	3,96	45	4,02
60	5,19	60	5,22	60	5,34
75	6,42	75	6,60	75	6,66
90	7,79	90	7,90	90	8,04
120	10,37	120	10,50	120	10,85
150	13,03	150	13,14	150	13,58

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.9.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)	t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)	t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)
3,87	26,15	3,87	25,93	3,87	23,93
5,47	26,24	5,47	26,02	5,47	24,04
6,7	26,56	6,7	26,05	6,7	24,17
7,74	27,35	7,74	26,18	7,74	24,21
8,66	27,38	8,66	26,22	8,66	24,31
9,48	27,44	9,48	25,77	9,48	23,33
10,95	27,21	10,95	24,77	10,95	22,85
12,24	27,35	12,24	25,23	12,24	22,32

**Çizelge 4.10.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)	t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)	t ½ (dk)	q <sub>e</sub> (mg / g)
3,87	11,32	3,87	11,01	3,87	10,89
5,47	11,49	5,47	11,06	5,47	11,13
6,7	11,55	6,7	11,34	6,7	11,17
7,74	11,56	7,74	11,49	7,74	11,23
8,66	11,68	8,66	11,36	8,66	11,26
9,48	11,54	9,48	11,39	9,48	11,19
10,95	11,57	10,95	11,42	10,95	11,05
12,24	11,51	12,24	11,41	12,24	11,04

**Çizelge 4.11.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T (K)	$k_{ads1} \times 100(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_{ads2} \times 100(\text{min})$	$R^2$
298	5,7	0,8409	3,66	0,9999
308	4,07	0,8226	2,12	0,9990
318	2,7	0,7393	1,28	0,9982

**Çizelge 4.12.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

1/T	$\log k_{ads1}$	Ea (kJ/mol)
0,0033	-1,24	13,7181
0,0032	-1,39	
0,0031	-1,57	

**Çizelge 4.13.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T (K)	$k_{ads1} \times 100(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_{ads2} (\text{min})$	$R^2$
298	2,46	0,8989	2,42	0,9999
308	3,91	0,8228	0,14	0,9999
318	5,27	0,9688	0,17	0,9998

**Çizelge 4.14.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

1/T	$\log k_{ads1}$	Ea (kJ/mol)
0,0033	-1,609	31,69
0,0032	-1,407	
0,0031	-1,278	



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.15.** Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda *Pleurotus ostreatus* ve *Pyrus malus*'a ait  $k_p$  değerleri

Biyosorbent	298 K	308 K	318 K
Elma Kabuğu	0,1649	-0,1234	-0,2023
<i>Pleurotus Ostreatus</i>	0,0199	0,0494	0,0089

**Çizelge 4.16.** Elma kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)	Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)	Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)
2,77	2,64	6,59	1,88	8,51	1,49
5,58	5,28	11,25	4,15	14,48	3,51
7,25	8,15	12,29	7,14	18,06	5,98
10,32	10,74	18,12	9,17	21,38	8,52
17,02	15,79	21,02	14,99	27,28	13,74
28,55	19,89	36,04	18,39	39,34	17,73
41,54	23,69	66,18	18,76	70,12	17,97
61,28	26,14	77,5	22,9	86,27	21,14
80,02	28,79	99,32	24,93	112,42	22,31
114,34	28,33	132,58	24,68	137,38	23,72
140,06	29,59	151,15	27,37	161,72	25,25
170,9	29,82	188,53	26,29	192,24	25,55
196,53	31,09	212,61	27,88	217,98	26,8
229,36	30,92	251,24	26,55	251,22	26,56
256,71	31,85	276,76	27,84	282,25	26,75
283,69	32,86	300,7	29,46	319,09	25,78
315,89	32,82	327,46	30,58	348,88	26,22

**Çizelge 4.17.** *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)	Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)	Ce (mg/L)	$q_e$ (mg / g)
2,53	5,89	3,24	5,75	3,86	5,62
5,18	11,76	6,79	11,44	8,16	11,16
8,55	17,49	10,45	17,11	12,65	16,67
11,65	23,27	14,07	22,78	17,2	22,16
15,54	28,89	18,26	28,34	22,92	27,41
19,39	34,52	22,8	33,84	29,08	32,58
24,73	39,85	27,83	39,23	36,3	37,54
31,12	44,97	33,12	44,57	40,08	43,18

**Çizelge 4.18.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{Ce}{q_e}$ (g/L)
17,02	1,07	21,02	1,4	27,28	1,98
28,55	1,43	36,04	1,95	39,34	2,21
41,54	1,75	66,18	3,52	70,12	3,9
61,28	2,34	77,5	3,38	86,27	4,07
80,02	2,77	99,32	3,98	112,42	5,03
114,34	4,03	132,58	5,37	137,38	5,79
140,06	4,73	151,15	5,52	161,72	6,4
170,9	5,73	188,53	7,17	192,24	7,52
196,53	6,32	212,61	7,62	217,98	8,13
229,36	7,41	251,24	9,46	251,22	9,46
256,71	8,05	276,76	9,93	282,25	10,55
283,69	8,63	300,7	10,2	319,09	12,37

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.19.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	b	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$
298	0,046	34,60	0,9985
308	0,031	31,95	0,9903
318	0,033	29,07	0,9953

**Çizelge 4.20.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)
2,53	0,42	3,24	0,56	3,86	0,68
5,18	0,44	6,79	0,59	8,16	0,73
8,55	0,48	10,45	0,61	12,65	0,75
11,65	0,50	14,07	0,62	17,2	0,77
15,54	0,53	18,26	0,64	22,92	0,83
19,39	0,56	22,8	0,67	29,08	0,89
24,73	0,62	27,83	0,71	36,3	0,96
31,12	0,69	33,12	0,74	45,25	1,07

**Çizelge 4.21.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	b	$q_{\max}$	$R^2$
298	0,022	111,11	0,9902
308	0,010	172,41	0,9887
318	0,014	109,89	0,9866

**Çizelge 4.22.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
log Ce	log C <sub>ads</sub>	log Ce	log C <sub>ads</sub>	log Ce	log C <sub>ads</sub>
0,44	0,42	0,81	0,27	0,92	0,17
0,74	0,72	1,05	0,61	1,16	0,54
0,86	0,91	1,08	0,85	1,25	0,77
1,01	1,03	1,25	0,96	1,33	0,93
1,23	1,19	1,32	1,17	1,43	1,13
1,45	1,29	1,55	1,26	1,59	1,24
1,61	1,37	1,82	1,27	1,84	1,25
1,78	1,41	1,88	1,35	1,93	1,32
1,90	1,45	1,99	1,39	2,05	1,34
2,05	1,45	2,12	1,39	2,13	1,37
2,14	1,47	2,17	1,43	2,20	1,40
2,23	1,47	2,27	1,41	2,28	1,41
2,29	1,49	2,32	1,44	2,33	1,42
2,36	1,49	2,40	1,42	2,40	1,42
2,40	1,50	2,44	1,44	2,45	1,43
2,45	1,51	2,47	1,46	2,50	1,41
2,49	1,51	2,51	1,48	2,54	1,42

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.23.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	n	Kf	R <sup>2</sup>
298	2,21	3,12	0,8704
308	1,81	1,56	0,8158
318	1,60	1,02	0,7997

**Çizelge 4.24.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
logCe	log C <sub>ads</sub>	logCe	log C <sub>ads</sub>	log Ce	log C <sub>ads</sub>
0,40	0,77	0,51	0,75	0,58	0,75
0,71	1,07	0,83	1,05	0,91	1,04
0,93	1,24	1,02	1,23	1,10	1,22
1,06	1,36	1,14	1,35	1,23	1,34
1,19	1,46	1,26	1,45	1,36	1,43
1,28	1,53	1,35	1,52	1,46	1,51
1,39	1,60	1,44	1,59	1,56	1,57
1,49	1,65	1,52	1,64	1,65	1,62

**Çizelge 4.25.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	n	Kf	R <sup>2</sup>
298	1,22	2,97	0,9938
308	1,12	2,09	0,9987
318	1,20	1,96	0,9945

**Çizelge 4.26.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* miktarının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi.

W (g)	Elma Kabuğu % A	<i>Pleurotus ostreatus</i> % A
0,025	80,17	21,46
0,05	83,48	38,95
0,075	87,59	51,41
0,1	88,82	59,24
0,25	90,12	83,67
0,5	91,24	84,76
0,75	91,45	84,04
1	92,11	84,45

**Çizelge 4.27.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi.

pH	Elma Kabuğu $q_e$ (mg / g)	<i>Pleurotus ostreatus</i> $q_e$ (mg / g)
2	9,9	0,84
3	16,1	5,39
4	27,81	11,23
5	33,57	11,42
6	33,97	11,47
7	32,96	11,41
8	31,49	11,4
9	29,03	11,31
10	27,51	11,16

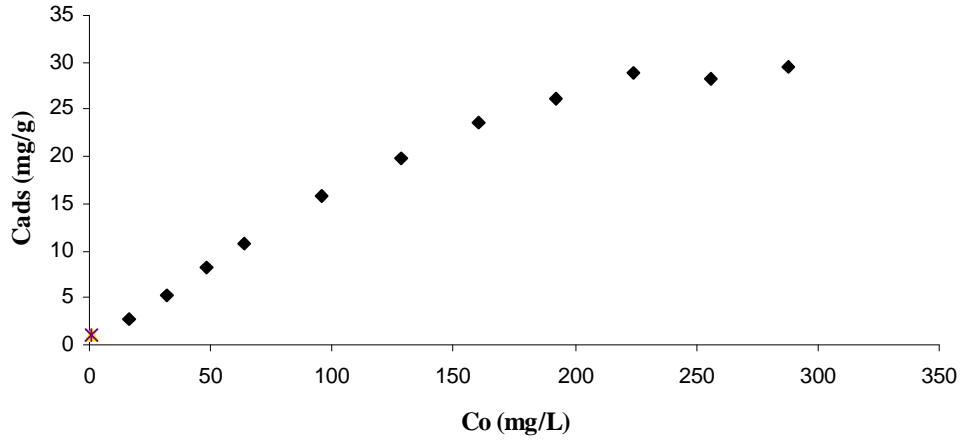
**Çizelge 4.28.** Sulu çözeltiden elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

T (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/ mol.K)
298	7,63	-24,82	-106,28
308	8,89		
318	9,02		

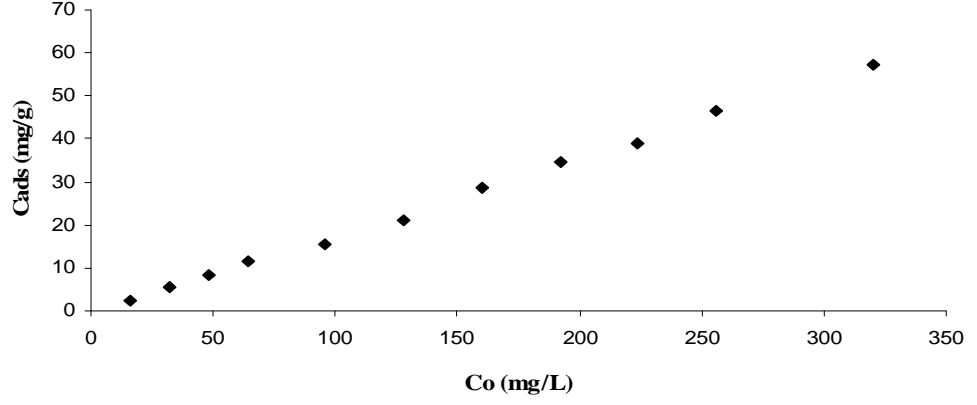
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.29.** Sulu çözeltiden *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

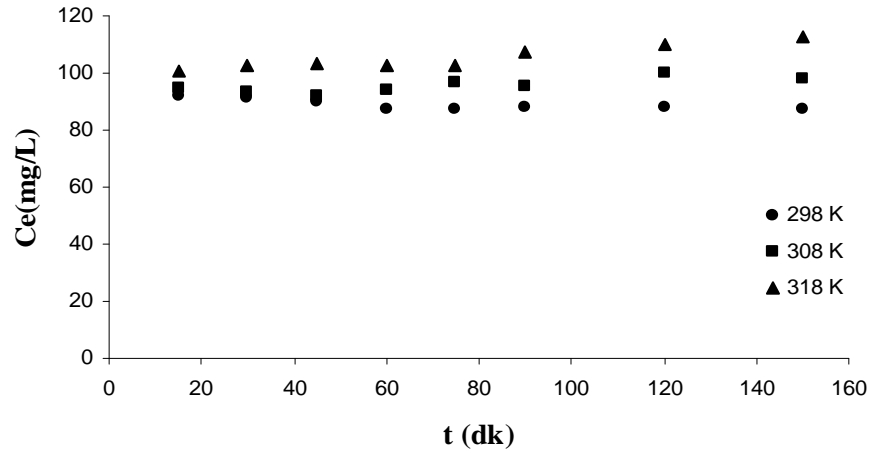
T (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/ mol.K)
298	9,46	-18,78	-95,29
308	11,79		
318	11,28		



**Şekil 4.1.** Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi



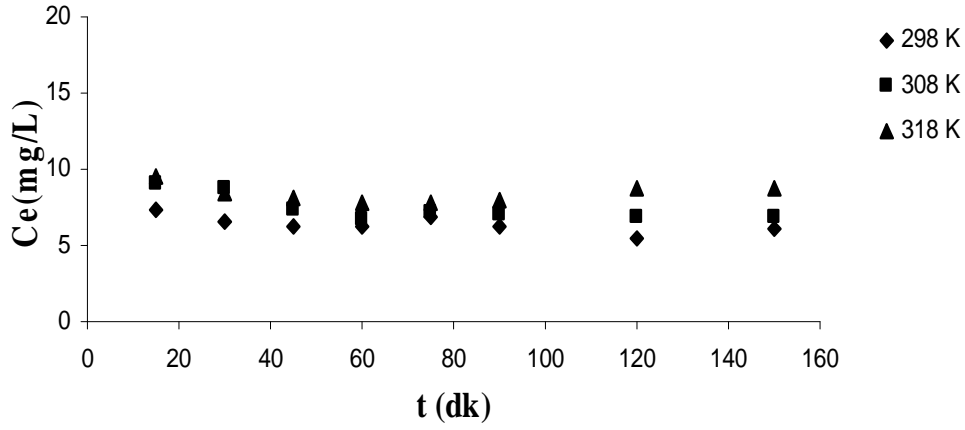
Şekil 4.2. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi



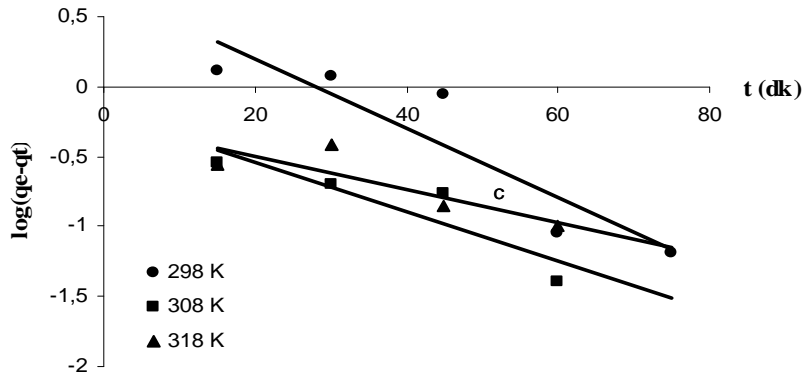
Şekil 4.3. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresinin etkisi



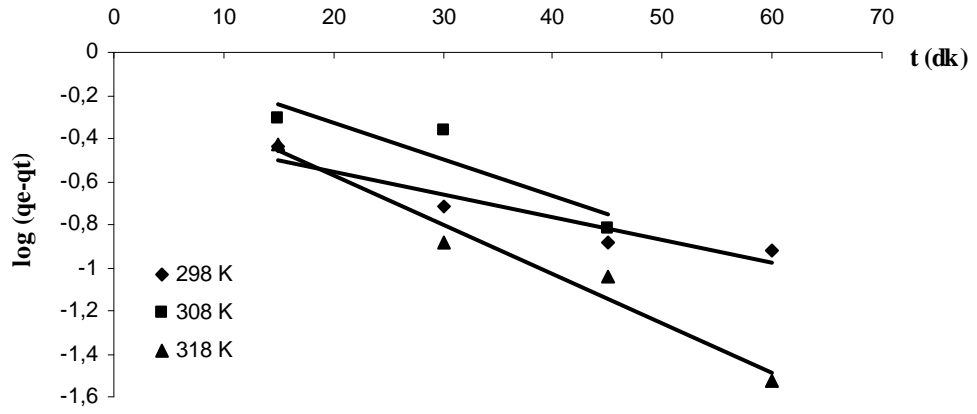
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA



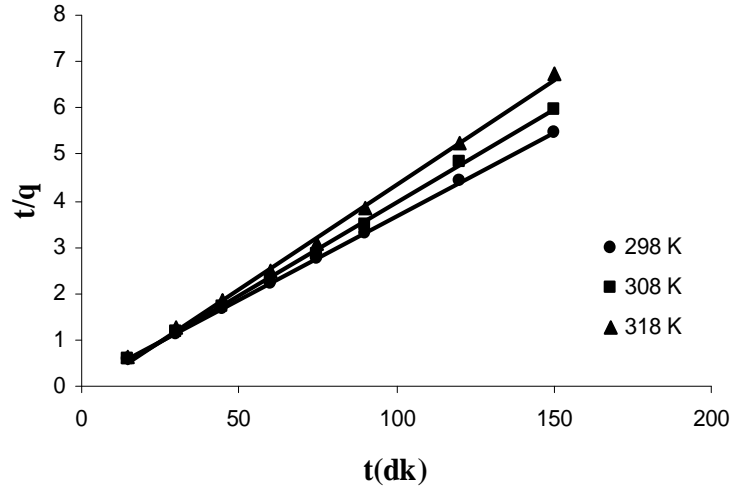
Şekil 4.4. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresinin etkisi



Şekil 4.5. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri

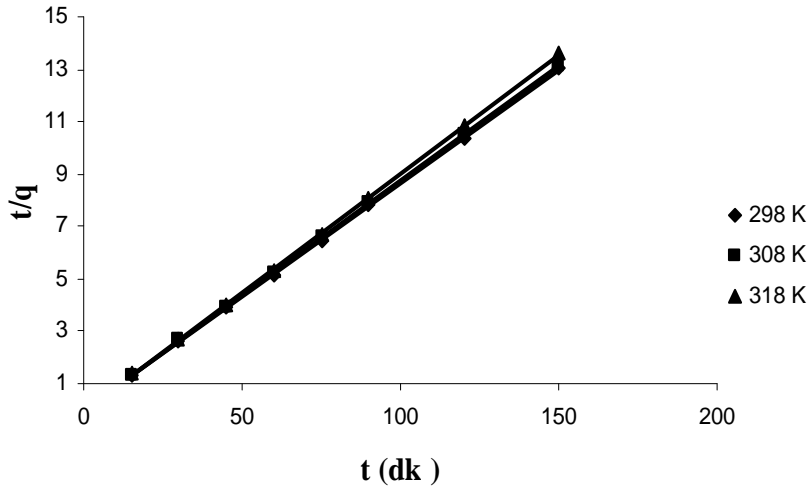


Şekil 4.6. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri

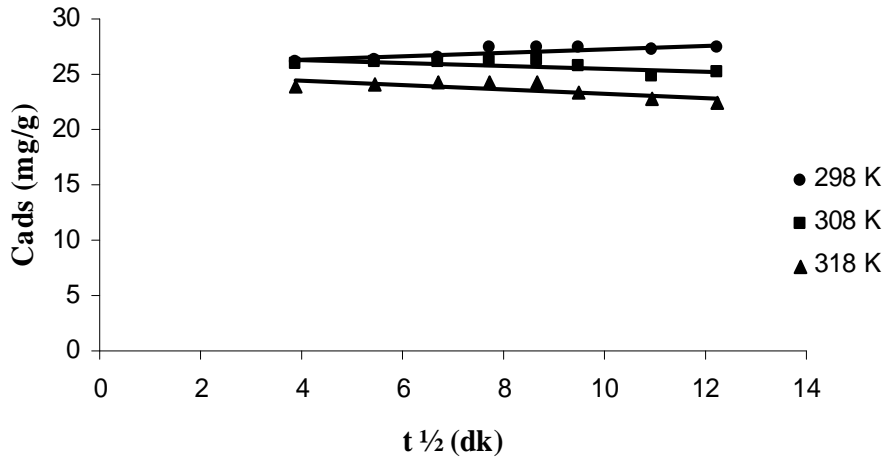


Şekil 4.7. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri

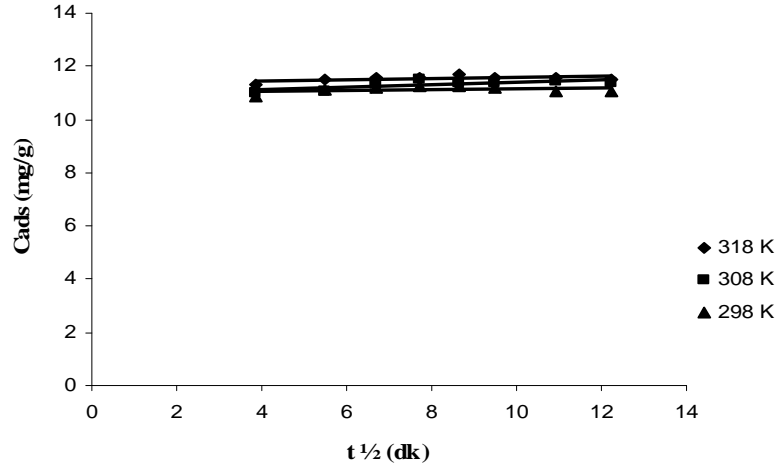
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA



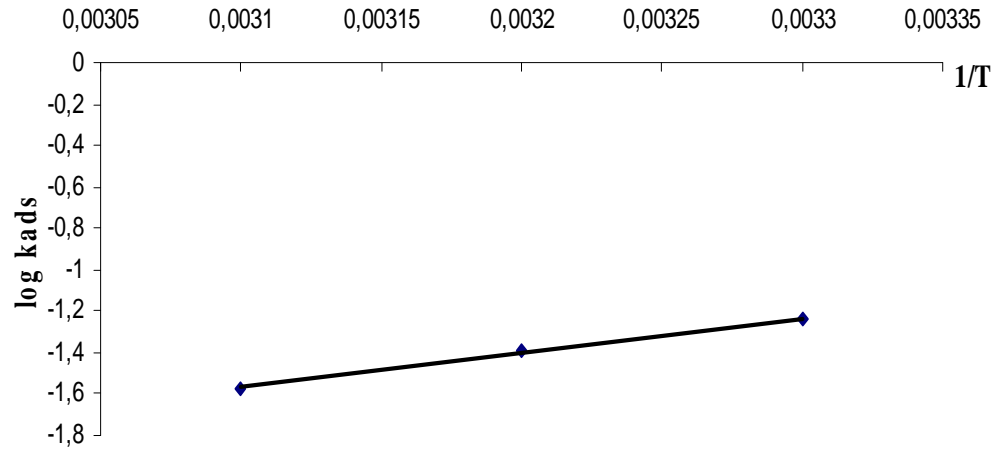
Şekil 4.8. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri



Şekil 4.9. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri

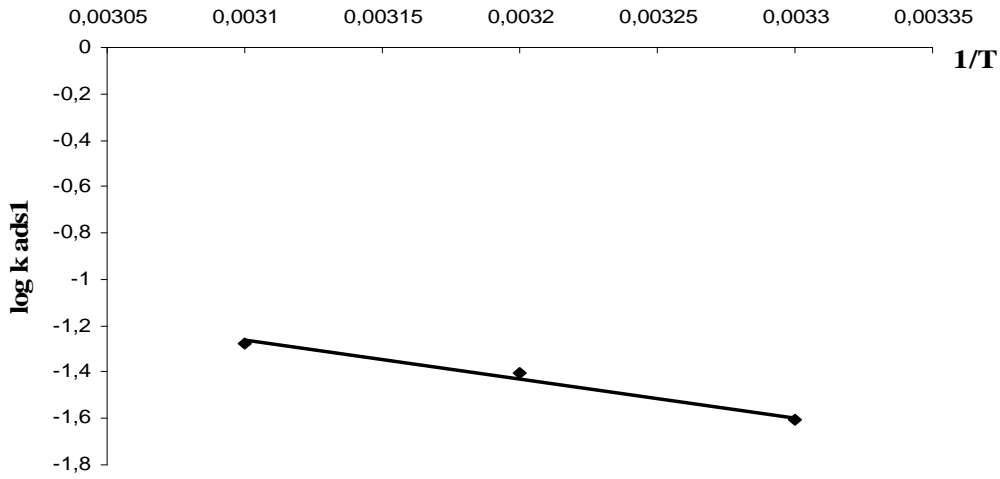


Şekil 4.10. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri

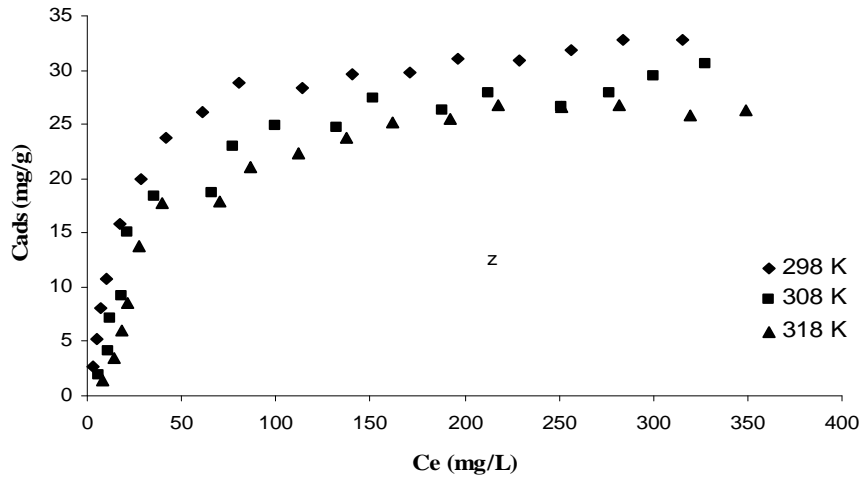


Şekil 4.11. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius

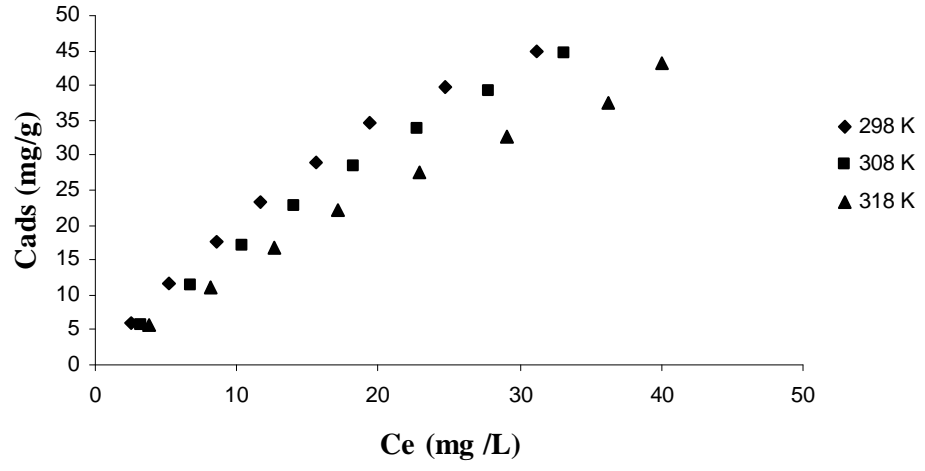
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA



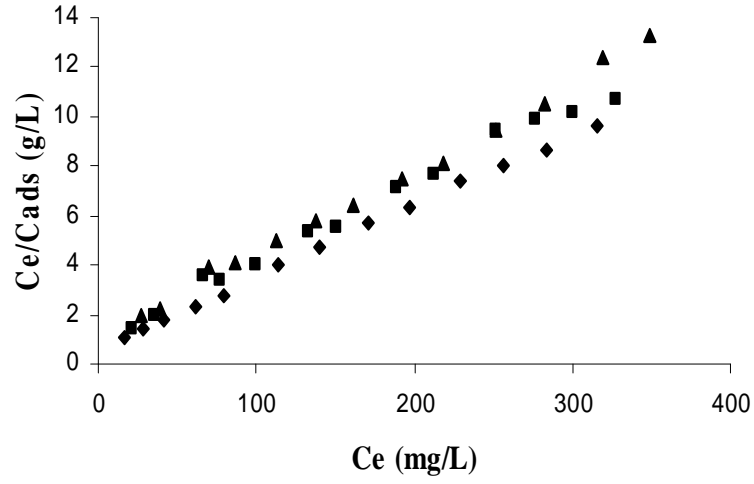
Şekil 4.12. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi



Şekil 4.13. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri

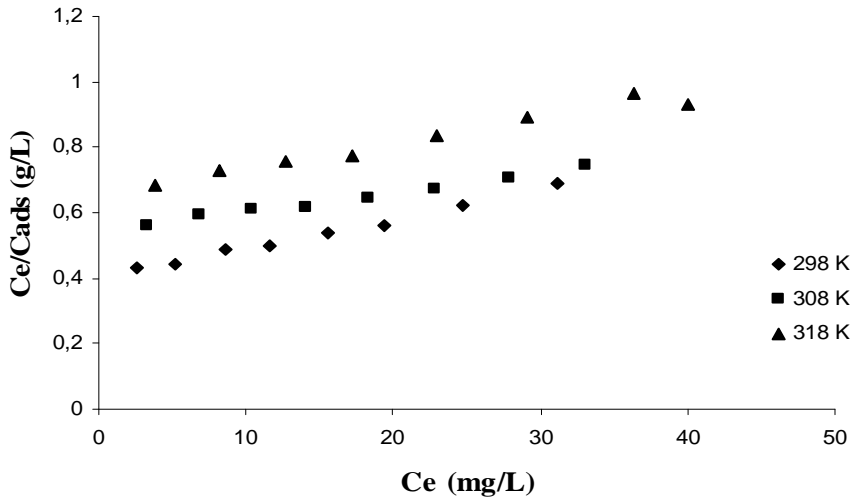


Şekil 4.14. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri

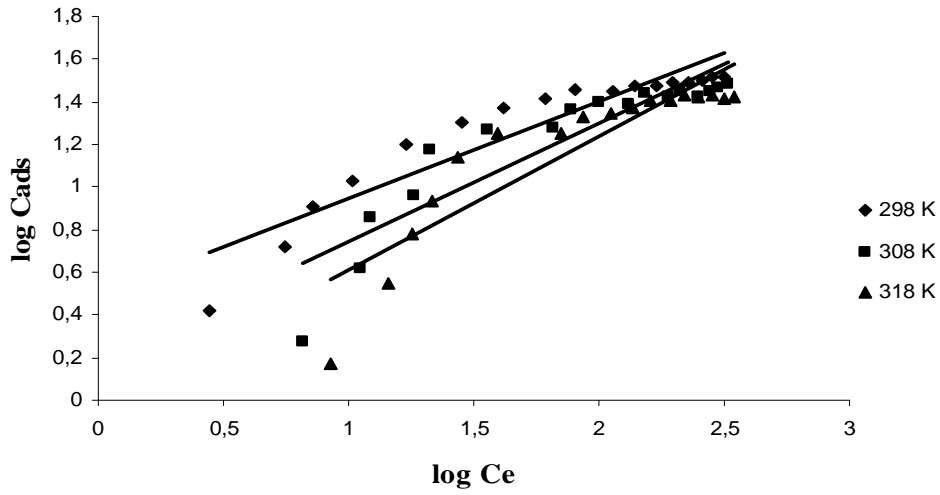


Şekil 4.15. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri

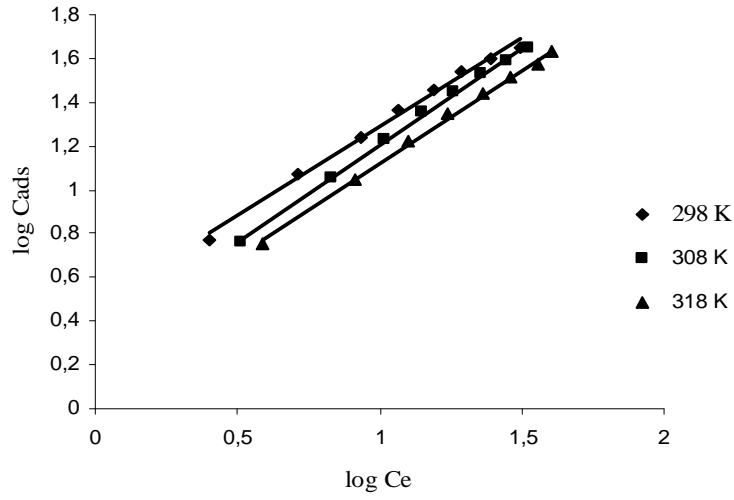
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA



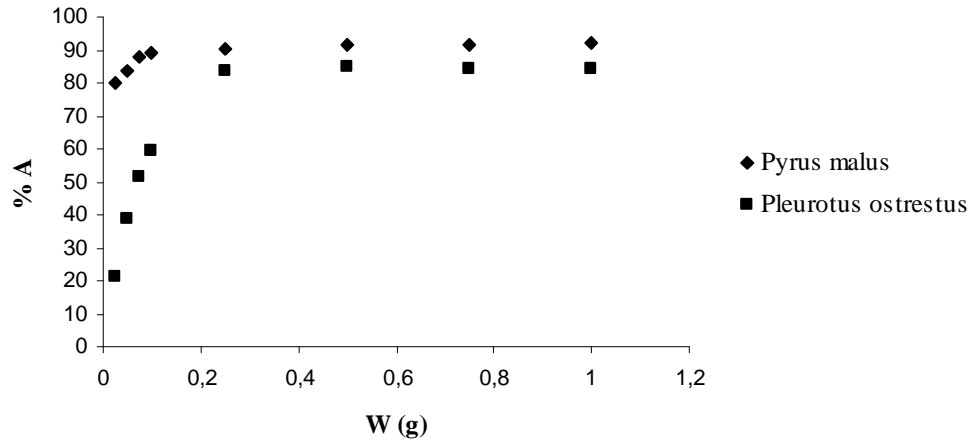
Şekil 4.16. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri



Şekil 4.17. Elma kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.18. *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri

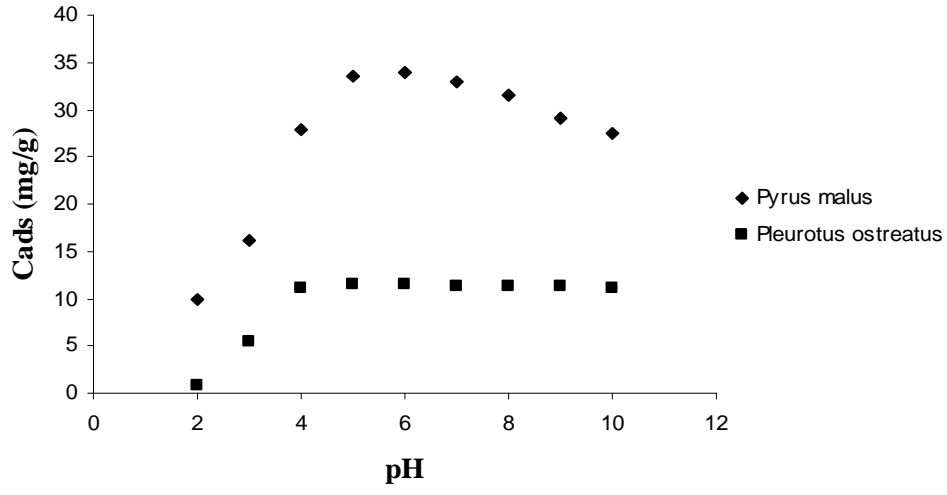


Şekil 4.19. Elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* miktarının metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

---



Şekil 4.20. Elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* olmak üzere iki farklı biyosorbent boya gideriminde kullanılmış ve daha ucuz, daha etkili bir boya giderim yöntemi geliştirmek için ortam koşulları optimize edilmiştir.

Ayrıca yapılan termodinamik çalışmalar sonucu  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  parametreleri hesaplanmıştır.

$\Delta H^\circ$  (Standart entalpi): Sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısı veren (ekzotermik) olduğunu pozitif olması durumunda ise tepkimenin ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

$\Delta S^\circ$  (Standart entropi): Tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

$\Delta G^\circ$  (Standart enerji): Standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder.  $\Delta G^\circ < 0$  ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak,  $\Delta G^\circ > 0$  ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür.

Elde edilen sonuçlara göre elma kabuğu ve *Pleurotus ostreatus* un sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda iyi bir biyosorbent oldukları görüldü.  $\Delta S$  değerlerinin çok küçük değerlerde ve negatif olması düzenliliğin arttığını göstermektedir.  $\Delta G$  değerlerinin çok küçük pozitif değerlerde olması tepkimenin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Ayrıca  $\Delta H$  değerlerinin negatif olması tepkimelerin ekzotermik tepkimeler olduğunu ve deneysel çalışmalarda bizlere kolaylık sağladığı görüldü (Toraman 1995)

Sonuç olarak boyar maddelerin gideriminde biyosorbentlerimizin kullanılması hem çevrede kirlilik potansiyelini düşürecek hem de boya gideriminde ucuz ve kolay bulunur alternatif bir biyosorbent kullanılmış olacaktır. Çalışmamızın bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.

## **5. SONUÇ VE ÖNERİLER**

Boya gideriminde biyosorbent kullanımının artık madde azalımı, ekonomiklik, hızlı bir adsorpsiyon ve boyar maddenin toksik özelliğinden etkilenmememe gibi faydalar sağlayacaktır

## 6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B. 2004. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid Interface Science*, 274(2): 371-379.
- Açikel, Ü. 1996. Endüstriyel atık sulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil alglerden *C. Vulgaris*'e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 64.
- Akpınar, D. 1998, Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,154.
- Ali, H., Muhammad S.K. 2008. Biodecolorization of acid violet 19 by *Alternaria solani* African journal of biotechnology, 7(6): 831-833
- Alluri H.K., Ronda S.R., Settalluri, V.S., Bondili, S.J., Suryanarayana, V., Venkateshwar, P. 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African journal of biotechnology*. 6(25): 2924-2931.
- Allen, S.J., Whitten, L.J., Murray, M., Duggan, O., Brown, P. 1997. The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 68(4):442-452.
- Arıca, M.Y., Bayramoğlu, G. 2007. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 499-507
- Atkins, P.W., 2002. *Physical Chemistry*, Freeman, New York, NY,
- Austin, G.T. 1984. *Shreve's Chemical Process Industries*, 5. Edition, Mc.Graw-Hill Book Company, New York.
- Bajpai, J., Shrivastava, R., Bajpai, A.K. 2004. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids and Surfaces*, 236(1-3): 81-90.
- Barka, N., Abdennouri, M., Makhfouk, M.E. 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, 42(2): 320-326
- Baser, İ., İnanıcı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, 7,49-53,74, İstanbul.
- Boyd, G.E, Adamson, A. M., Myers, I. S. 1947. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836 -2842
- Bulut, Y. 2003. Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 129.
- Costa, A.C.A., Leite, S.G.F. 1991. Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera*. *Biotechnology Letter*, 13:559-562.
- Dursun, Y. A., 2006. *Biochemical engineering*, 28, 187-195.

## 6. KAYNAKLAR

---

- El qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.A. 2008 Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135(3):174-184
- Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Usta, M. 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 421-427
- Faraco, V., Pezzella, C., Giardina, P., Piscitelli, A., Vanhulle, S., Sannia, G. 2009. Decolourization of textile dyes by the white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus ostreatus*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84: 414-419
- Figueira M.M., Volesky B. 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research*, 34(1):196-204
- Freundlich, H. 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London
- Giahi, M., Rakhshae, R., Bagherinia, M.A. 2011. Removal of methylene blue by tea wastages from the synthesis waste waters. *Chinese Chemical Letters*, 22: 225–228
- Gönen, F. 2006. Atık sulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyo gideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 189.
- Gues, C.H., Mac Egan, T.H., Nakhwa, S. M., Smith, D., 1960, *I.Chem. Soc.*, 3973
- Gupta, V.K., Ali, I., Suhas, Mohan, D. 2003. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265(2): 257 - 264.
- Güzel, F., 1996. The effect of surface acidity upon the adsorption capacities of activated carbons. *Separation Science and Technology*, 31(2): 283 - 290.
- Harkins, W.D., Jura, G. 1944. *Journal Of Chemical Physics*, 66-73.
- Halsey, G. 1948. *Journal Of Chemical Physics*, 16,931
- Henderson, S. M., 1952. *Journal Of Chemical Physics*, 33, 29.
- Hobson, J. P., 1969. *Journal Of Chemical Physics*, 73, 2720.
- Islek, C., Sinag, A., Akata, I. 2008. Investigation of biosorption behavior of methylene blue on *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm. *Clean-Soil Air Water*, 36(4): 387-392
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A. 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous materials*, 101(1): 31-42.
- Kahraman, S.Ş., Yeşilada, Ö. 1999. Endüstriyel ve Tarımsal atıkların beyaz çürükçül fungusların lakkaz üretimine etkisi. *Kükem Dergisi*, 23(2): 139-144
- Kilislioğlu, A. 2003. The effect of various cations and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 58(6): 713-717

- Kumar, V., Wati, L., Nigam, P., Banat, I.M., Yadav, B.S., Sing, 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(1): 83-88
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gđöster stoffe. *Kunglia svenska vatenskaps akademiens handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal Of American Chemical Society*, 40: 1361-8
- Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Sanchez, M.M.N., Klug, M., Laranjeira, C.M.M., Favere, T.V. 1998. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *Journal Of Brazilian Chemical Society*, 9(5): 435-440.
- Mckay, G., Ho, Y. S. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5):451- 65
- Özdemir, S. 2008. Ağır metallerin değişik termofilik bakterilerdeki akümülayonu, biyosorbsiyonu ve çevre biyoteknolojisinde kullanımı üzerine çalışmalar, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır,198.
- Özer, D., Dursun, G., Özer, A. 2007. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1-2): 171-179
- Pekkuş, H. 2006. Talaşın yüzey özelliklerinin boyarmadde adsorpsiyonu ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 3
- Prasad, M.N.V., Freitas, H. 1999. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*,110(22): 277-283
- Sağ, Y. 1993. Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerini matematiksel incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 218.
- Sarkar, D., Chakrabarti, S., Dutta, B.K. 2009. Diffusion of methylene blue in glass fibers Application of the shrinking core model. *Applied Mathematical Modelling*, 33(6): 2874-2881
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid İnterface Science*, 279(2): 307-313
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J. L., Shukla, S. S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2): 137-152
- Smith, J.M., Van Ness, H.C. 1987. İntroduction to Chemical engineering thermodynamics (Fourth edition), McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Stanley, L.C., Ogden, K.L. 2003. Biosorptionofcopper(II)from chemical mechanical planarization wastewaters. *J. Environ. Manage*, 69: 289-297.
- Stephen, J.A., Quan, G., Ronan, M., Pauline, A.J. 2003. *Bioresource Technology*, 88: 1243-152.

## 6. KAYNAKLAR

---

- Sver, D., Çetina, M., Bach - Dragutinoviae, B. 1991. Tekstil, 40(4):157-161
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. 1940. Acta. Physiol. Chem. USSR, 12: 271.
- Tewari, N., Vasudevan, B.K. 2005. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. Biochemical Eng J, 23:185-192.
- Thomas, J. M., Thomas, W. J. 1967. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, academic press, New York
- Toraman, Ö.Y., 1995. Afşin-Elbistan Termik Santral Uçucu Küllerinden Linç Yöntemiyle Metal Oksitlerin Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 825
- Uğurlu, M. 2004. Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method. G.U. Journal of Science, 17(3): 85-99
- Uzun, İ., Güzel, F. 2005. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated (mcm)-chitosan from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 118 (1-3):141-154
- Vijayaraghavan K., Yun. Y.S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnology Advances, 26(3) : 266–291.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, 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. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. San. Eng. Div. ASCE, 89 (SA2): 31-39.
- Yaman, H. 2009. Sulu çözümlerden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek lisans, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Kütahya, 54.
- Yan, G., Viraraghavan, T. 2000. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxi*. Water SA. 26: 119-123.
- Yaşlak, S. 2008. Boyar maddeler. Organik Sınai Kimya. Dahi Yayınları, 292-294, İstanbul
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Research, 37(4): 948-952
- Yörükoğulları, E. 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Zhou J.L., Kiff, R.J. 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. Journal Of Chemical Technology And Biotechnology, 52(3): 317-330.

### **ÖZGEÇMİŞ**

1984 yılında Viranşehir’de doğdu. İlköğretim eğitimini Adana’nın Çotlu Köyünde, Ortaöğretim eğitimini ise Adana’nın İncirlik kasabasında tamamladı. 2003 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2007 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2008’den beri Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. Eylül 2009’dan beri Siirt Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.