



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pinus brutia Ten. KOZALAK VE YAPRAKLARININ
BAZI TEKSTİL BOYARMADDELERİNİ SULU
ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMI

FATİH DENİZ

DOKTORA TEZİ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2012

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pinus brutia Ten. KOZALAK VE YAPRAKLARININ
BAZI TEKSTİL BOYARMADELERİNİ SULU
ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMI

FATİH DENİZ

Bu tez,
Biyoloji Anabilim Dalında
DOKTORA
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2012

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Fatih DENİZ tarafından hazırlanan “*Pinus brutia* Ten. kozalak ve yapraklarının bazı tekstil boyarmaddelerini sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı” adlı bu tez, jürimiz tarafından 17/02/2012 tarihinde oy birliği ile Biyoloji Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şengül KARAMAN (DANIŞMAN)

Biyoloji, KSÜ

Prof. Dr. Metin DIĞRAK (ÜYE)

Biyoloji, KSÜ

Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ (ÜYE)

Orman Endüstri Mühendisliği, KSÜ

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (ÜYE)

Kimya, Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet İLÇİM (ÜYE)

Biyoloji, KSÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatih DENİZ

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

***Pinus brutia* Ten. KOZALAK VE YAPRAKLARININ
BAZI TEKSTİL BOYARMADDELERİNİ SULU
ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI
(DOKTORA TEZİ)**

Fatih DENİZ

ÖZ

Bu çalışmada, doğal bir adsorbent olarak kızılçam kozalak ve yaprakları, Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boyalarının sıvı çözeltilerden giderimi için araştırılmıştır. Fizikokimyasal faktörlerden olan pH, adsorbent konsantrasyonu, adsorbent partikül büyüklüğü, boya konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi ve iyonik gücün adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Denge verileri, Langmuir izoterm modeliyle en iyi şekilde ifade edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Kinetik çalışmalar, deneysel verilerin yalancı ikinci merteye kinetiğine daha iyi uyduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sisteminin spontan ve endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Desorpsiyon çalışmaları, bu adsorbentlerin boya giderim çalışmalarında tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir. FTIR ve SEM analizleri, kızılçam kozalak ve yaprakların boya adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olabileceğini belirtmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Tekstil Boyaları, Kızılçam, Kozalak, Yaprak

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı, 02/2012

Danışman: Prof. Dr. Şengül KARAMAN

Sayfa sayısı: 115

**UTILIZATION OF *Pinus brutia* Ten. CONES AND LEAVES
AT REMOVAL OF SOME TEXTILE DYESTUFFS FROM
AQUEOUS SOLUTION
(PhD THESIS)**

Fatih DENİZ

ABSTRACT

In this study, red pine cones and leaves as a natural adsorbent were investigated for removal of Basic Red 46 and Acid Yellow 220 dyes from aqueous solutions. The effects of physicochemical parameters including pH, adsorbent dosage, adsorbent particle size, dye concentration, temperature, contact time and ionic strength on the adsorption process were studied. The adsorption equilibrium data were analyzed using Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherm models. The equilibrium data were best described by the Langmuir isotherm model. The pseudo first order, pseudo second order, Ritchie, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models were used for determining of the adsorption kinetics. The kinetic studies indicated that the experimental data fitted to the pseudo second order kinetic well. The thermodynamic parameters demonstrated that the adsorption system was spontaneous and endothermic. The desorption studies showed that these adsorbents could be repeatedly used in the dye removal studies. FTIR and SEM analyses proved that red pine cones and leaves might be a suitable adsorbent for the dye adsorption.

Key Words: Adsorption, Textile Dyes, Red pine, Cone, Leaf

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Biology, 02/2012

Supervisor: Prof. Dr. Şengül KARAMAN

Page number: 115

***Pinus brutia* Ten. KOZALAK VE YAPRAKLARININ
BAZI TEKSTİL BOYARMADDELERİNİ SULU
ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANI**

ÖZET

Bu çalışmada, doğal bir adsorbent olarak kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) kozalak ve yaprak biyomasının Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boya larını adsorpsiyon yöntemiyle sıvı çözeltilerden uzaklaştırma potansiyeli araştırılmıştır. Fizikokimyasal faktörlerden olan pH (2-10), adsorbent konsantrasyonu (1-6 g L⁻¹), adsorbent partikül büyüklüğü (63-500 µm), boya konsantrasyonu (20-100 mg L⁻¹), sıcaklık (25-45 °C), temas süresi (0-120 dakika) ve iyonik gücün (0,1-0,5 mol L⁻¹) adsorpsiyon işlemine etkileri analiz edilmiştir. Kozalak ve yaprak adsorbentlerin adsorbsiyon kapasitesi, Basic Red 46 için artan pH ile artarken, Acid Yellow 220 için düşmüştür. Adsorbentler üzerine adsorbe olan Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boya larının miktarı, boya konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile artmasının aksine, adsorbent konsantrasyonu, adsorbent partikül büyüklüğü ve iyonik gücün artışı ile azalmıştır. Boya giderimi, temas süresi ile artmış ve her iki boya için de yaklaşık olarak 120 dakika içerisinde doygunluğa ulaşmıştır.

Denge verileri, Langmuir izoterm modeliyle en iyi şekilde ifade edilmiştir. Bu sonuç Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boya larının adsorbentler üzerine adsorpsiyonunun spesifik homojen bölgelerde ve tek bir tabakada olduğunu göstermiştir. Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boya ları için kozalak adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 73,53 ve 41,15 mg g⁻¹ olarak bulunurken, yaprak adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 71,94 ve 40,00 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin, yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon sisteminin spontan ve endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Desorpsiyon çalışmaları, bu adsorbentlerin boya giderim çalışmalarında defalarca kullanılabileceğini ifade etmiştir. Ayrıca FTIR ve SEM analizleri, kızılçam kozalak ve yaprakların boya giderimi için elverişli bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, kızılçam kozalak ve yaprak biyomasının Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boya larını sıvı çözeltilerden gideriminde umut verici bir adsorbent olarak kullanılabileceği ve çoğu pahalı adsorbentlere alternatif olabileceği ortaya konmuştur.

UTILIZATION OF *Pinus brutia* Ten. CONES AND LEAVES AT REMOVAL OF SOME TEXTILE DYESTUFFS FROM AQUEOUS SOLUTION

SUMMARY

In this study, the potential of red pine (*Pinus brutia* Ten.) cone and leaf biomass as a natural adsorbent was investigated for adsorptive removal of Basic Red 46 and Acid Yellow 220 dyes from aqueous solutions. The effects of physicochemical parameters including pH (2-10), adsorbent dosage (1-6 g L⁻¹), adsorbent particle size (63-500 μm), dye concentration (20-100 mg L⁻¹), temperature (25-45 °C), contact time (0-120 minutes) and ionic strength (0.1-0.5 mol L⁻¹) on the adsorption process were analyzed. While adsorption capacity of the cone and leaf adsorbents for Basic Red 46 increased with increasing pH, it decreased for Acid Yellow 220. The amount of Basic Red 46 and Acid Yellow 220 dyes adsorbed onto the adsorbents increased with the increases of dye concentration and temperature, in contrary, it decreased with increases of adsorbent dosage, adsorbent particle size and ionic strength. The removal of the dyes increased with contact time and attained saturation in about 120 minutes for both dyes.

The equilibrium data were best described by the Langmuir isotherm model. This result showed that the adsorption of Basic Red 46 and Acid Yellow 220 onto the adsorbents took place at specific homogeneous sites and at a one layer. For Basic Red 46 and Acid Yellow 220 dyes, while the adsorption capacity of the cone adsorbent was found as 73.53 and 41.15 mg g⁻¹, respectively, the adsorption capacity of the leaf adsorbent was found as 71.94 and 40.00 mg g⁻¹, respectively.

The pseudo second order kinetic model fitted to the experimental data well. The thermodynamic studies indicated that the adsorption system was spontaneous and endothermic. The desorption studies showed that these adsorbents could be repeatedly used in the dye removal studies. Besides FTIR and SEM analyses displayed that red pine cones and leaves might be used as a favorable adsorbent for the dye removal.

The results indicated that the red pine cone and leaf biomass could be a promising adsorbent for removal of Basic Red 46 and Acid Yellow 220 from aqueous solutions and it may be an alternative to more costly adsorbents.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca sağladığı bilimsel katkı, titizlik, sabır ve anlayışı için değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Şengül KARAMAN'a,
Tez komitemde çalışmalarımı titizlikle inceleyen ve katkılarda bulunan kıymetli hocalarım, KSÜ Fen-edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Metin DIĞRAK'a ve Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ'a,
Doktora tezime yaptığı bilimsel katkılardan dolayı değerli hocam, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na
İyi bir akademisyen olma yolunda her türlü desteğiyle yanımda olan kıymetli hocam, Sayın Prof. Dr. Saadet D. SAYGIDEĞER'e,
Çalışmalarında önerileriyle önemli fikirler veren değerli hocam, Sayın Öğretim Görevlisi Dr. Muhittin DOĞAN'a,
Tez çalışmalarına sağladıkları büyük desteklerden dolayı Alkor Boya'ya,
Üzerimde emeği olan tüm hocalarıma, manevi desteklerinden güç kazandığım sevgili aileme ve değerli dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Boyarmaddeler	2
1.2. Boyarmadde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri	5
1.3. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Arıtım Yöntemleri	5
1.3.1. Kimyasal yöntemler	6
1.3.1.1. Oksidasyon yöntemi	6
1.3.1.2. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi	8
1.3.1.3. Cucurbituril ile arıtım yöntemi	8
1.3.2. Biyolojik yöntemler	8
1.3.2.1. Aerobik yöntem	9
1.3.2.2. Anaerobik yöntem	9
1.3.3. Fiziksel yöntemler	9
1.3.3.1. Membran filtrasyon yöntemi	10
1.3.3.2. İyon değişimi yöntemi	10
1.3.3.3. Adsorpsiyon yöntemi	10
1.4. Adsorpsiyon İzotermi	12
1.5. Adsorpsiyon Kinetiği	14
1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	16
1.7. <i>Pinus brutia</i> Ten. (Kızılçam)	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Adsorbent materyalleri	24
3.1.2. Boya çözeltileri	24

3.2. Metot	26
3.2.1. Adsorpsiyon çalışmaları	26
3.2.2. Fizikokimyasal faktörlerin adsorpsiyon prosesine etkilerinin değerlendirilmesi	28
3.2.3. Denge (İzoterm) çalışmaları	28
3.2.4. Kinetik çalışmalar	28
3.2.5. Termodinamik çalışmalar	28
3.2.6. Desorpsiyon çalışmaları	28
3.2.7. İyonik gücün adsorpsiyon prosesine etkisi	29
3.2.8. FTIR analizi	29
3.2.9. SEM analizi	29
3.2.10. İstatistiksel analizler	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Fizikokimyasal Faktörlerin Değerlendirilmesi	31
4.1.1. pH	31
4.1.2. Adsorbent konsantrasyonu	34
4.1.3. Adsorbent partikül büyüklüğü	38
4.1.4. Boya konsantrasyonu	42
4.1.5. Sıcaklık	46
4.1.6. Temas süresi	50
4.2. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları	54
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	67
4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği Çalışmaları	83
4.5. Desorpsiyon Çalışmaları	90
4.6. İyonik Gücün Adsorpsiyon Prosesine Etkisi	93
4.7. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	96
4.8. FTIR Analizi	98
4.9. SEM Analizi	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Genel olarak çam yaprak ve kozalağının anatomik yapısı	19
Şekil 3.1. Adsorpsiyon çalışmalarından bazı kesitler	27
Şekil 4.1. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi	31
Şekil 4.2. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi	32
Şekil 4.3. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi	33
Şekil 4.4. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi	34
Şekil 4.5. Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	35
Şekil 4.6. Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	36
Şekil 4.7. Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	37
Şekil 4.8. Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	38
Şekil 4.9. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi	39
Şekil 4.10. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi	40
Şekil 4.11. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi	41
Şekil 4.12. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi	42
Şekil 4.13. Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	43
Şekil 4.14. Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	44

Şekil 4.15. Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	45
Şekil 4.16. Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi	46
Şekil 4.17. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	47
Şekil 4.18. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	48
Şekil 4.19. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	49
Şekil 4.20. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	50
Şekil 4.21. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	51
Şekil 4.22. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	52
Şekil 4.23. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	53
Şekil 4.24. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	54
Şekil 4.25. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli	55
Şekil 4.26. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli	55
Şekil 4.27. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli	56
Şekil 4.28. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli	56
Şekil 4.29. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli	58
Şekil 4.30. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli	58
Şekil 4.31. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli	59

Şekil 4.32. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli	59
Şekil 4.33. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli	61
Şekil 4.34. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli	61
Şekil 4.35. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli	62
Şekil 4.36. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli	62
Şekil 4.37. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli	64
Şekil 4.38. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli	64
Şekil 4.39. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli	65
Şekil 4.40. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli	65
Şekil 4.41. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeye kinetik modeli	67
Şekil 4.42. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli	68
Şekil 4.43. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli	68
Şekil 4.44. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	69
Şekil 4.45. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli	69
Şekil 4.46. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeye kinetik modeli	71
Şekil 4.47. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli	72
Şekil 4.48. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli	72

Şekil 4.49. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	73
Şekil 4.50. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli	73
Şekil 4.51. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci merteye kinetik modeli	75
Şekil 4.52. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci merteye kinetik modeli	76
Şekil 4.53. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli	76
Şekil 4.54. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	77
Şekil 4.55. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli	77
Şekil 4.56. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci merteye kinetik modeli	79
Şekil 4.57. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci merteye kinetik modeli	80
Şekil 4.58. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli	80
Şekil 4.59. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	81
Şekil 4.60. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli	81
Şekil 4.61. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği	83
Şekil 4.62. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği	84
Şekil 4.63. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği	85
Şekil 4.64. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği	85
Şekil 4.65. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği	87

Şekil 4.66. BR 46 boyasının kıvıılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği	87
Şekil 4.67. AY 220 boyasının kıvıılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği	89
Şekil 4.68. AY 220 boyasının kıvıılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği	89
Şekil 4.69. Kıvıılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi	93
Şekil 4.70. Kıvıılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi	94
Şekil 4.71. Kıvıılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi	95
Şekil 4.72. Kıvıılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi	96
Şekil 4.73. Kıvıılçam kozalak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	98
Şekil 4.74. Kıvıılçam yaprak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları	99
Şekil 4.75. Kıvıılçam kozalak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri	100
Şekil 4.76. Kıvıılçam yaprak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1. BR 46'nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri	25
Çizelge 3.2. AY 220'nin kimyasal yapısı ve bazı özellikleri	26
Çizelge 3.3. Adsorpsiyona etki eden fizikokimyasal faktörlerin çalışıldığı değer aralıkları	28
Çizelge 4.1. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri	57
Çizelge 4.2. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için tüm izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri	60
Çizelge 4.3. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri	63
Çizelge 4.4. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için her bir izoterm modelinden elde edilen parametrelerin değerleri	66
Çizelge 4.5. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için kinetik modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri	70
Çizelge 4.6. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri	74
Çizelge 4.7. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için tüm kinetik modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri	78
Çizelge 4.8. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri	82
Çizelge 4.9. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri	84
Çizelge 4.10. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri	86
Çizelge 4.11. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri	88
Çizelge 4.12. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri	90
Çizelge 4.13. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği	91

Çizelge 4.14. AY 220 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği	91
Çizelge 4.15. BR 46 boyasının kıvılcım yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği	92
Çizelge 4.16. AY 220 boyasının kıvılcım yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği	92
Çizelge 4.17. BR 46 boyası için değişik adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	97

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})
- ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
- ΔS° : Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- μm : Mikrometre
- A : Arrhenius faktörü
- AKM** : Askıda katı madde
- A_T : Temkin modeli ile ilgili bir sabite
- b : Langmuir izoterm sabiti (L mg^{-1})
- B : Biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabite ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
- BOİ** : Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
- b_T : Temkin modeli ile ilgili bir sabite
- C : Sınır tabakanın kalınlığı ile ilgili bir sabite (mg g^{-1})
- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg L^{-1})
- C_o : Boyarmaddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})
- C_s : Adsorpsiyon sonrası adsorbe edilen boyarmadde derişimi (mg L^{-1})
- C_t : t zaman (dakika) sonunda çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg L^{-1})
- E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1})
- EPA** : Amerika Çevre Koruma Ajansı
- K** : Kelvin
- k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (dakika^{-1})
- k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dakika}^{-1}$)
- K_c : Denge sabiti (C_s/C_e)
- K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)
- KOİ** : Kimyasal oksijen ihtiyacı
- k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dakika}^{-1/2}$)

k_r	: Ritchie hız sabiti (dakika ⁻¹)
M	: Adsorbent miktarı (g)
n_f	: Adsorpsiyon yoğunluğu
q	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)
q_e	: Denge de adsorpsiyon miktarı (mg g ⁻¹)
q_m	: Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)
R	: Gaz sabitesi (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R^2	: Korelasyon katsayısı
R_L	: Boyutsuz sabit dağılma faktörü
RMSE	: Hata kareler ortalaması karekök değeri
rpm	: Dakikadaki dönüş sayısı
T	: Mutlak sıcaklık (K)
T	: Sıcaklık (°C)
t	: Zaman (dakika)
V	: Çözelti hacmi (L)
α	: Başlangıç sorpsiyon hız sabiti (mg g ⁻¹ dakika ⁻¹)
β	: Desorpsiyon sabiti (g mg ⁻¹)
ε	: Polanyi potansiyeli

1. GİRİŞ

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Bugün çevre kirliliği doğanın dengesini bozar duruma gelmiştir ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulmaktadır. Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular, atık su olarak tanımlanmıştır. Atık sular, yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarıdır. Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan kimyasal etmenler arasında fenoller, pestisitler, ağır metaller poliklorobifeniller, hidrokarbonlar ve deterjanları sayabiliriz (Aksu, 2005; Aravindhan ve ark., 2007; Gupta ve Suhas, 2009).

Günümüzde çevre kirliliğine sebep olan spesifik kirleticilerinden biri de sentetik boyarmaddelerdir. Boyarmaddeler, başta tekstil sektörü olmak üzere çeşitli endüstri kuruluşlarında yaygın olarak kullanılmakta ve düşük miktarlarda bile kullanımı renkli atık su oluşturmaktadır (Ertaş ve ark., 2010).

Tekstil ve boyarmadde üretim endüstrilerinden çıkan ve boyarmadde içeren atık sular arıtılması zor olan atık sulardan biridir. Bunun sebebi boyarmaddelerin genellikle sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve bu yapıların boyarmaddeleri daha kararlı ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli hale getirmesidir (Han ve ark., 2008). Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımı, bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz olması, oldukça dayanıklı ve doğal boyalarla karşılaştırıldığında renklerinin oldukça çeşitli olmaları nedeniyle giderek artmaktadır (Couto, 2009). Ticari boyarmaddelerin renkleri, içerdikleri kompleks kromofor sisteminden kaynaklanmaktadır. Sentetik boyarmaddelerin, güneş ışığına ve yıkama proseslerine oldukça dayanıklı oldukları ve ayrıca mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterdikleri bilinmektedir.

Dünya çapında yüz binin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yıllık olarak yaklaşık yedi yüz bin ton üretim yapıldığı tahmin edilmektedir. Bu boyarmaddelerin yaklaşık %10-15'inin endüstriyel atık sularla atıldığı rapor edilmiştir (Husain, 2006; Hai ve ark., 2007). Gerek üretim gerekse de kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığında renkli atık suların arıtılmasının çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Atık suların renk giderimi yapılmadan alıcı ortamlara verilmesi önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Boyarmaddelerin çevre üzerindeki olumsuz etkilerini engellemek için alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce atık sulardan arıtılması gerekmektedir (Rauf ve ark., 2009). Literatürde tekstil atık sularının arıtılması konusunda adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme ve filtrasyon gibi birçok teknikler mevcuttur. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi büyük önem kazanmaya başlamıştır (Ferrero, 2007). Adsorpsiyon yönteminde aktif karbonun kullanılması Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından mevcut en iyi arıtım teknolojilerinden biri olarak rapor edilmiştir. Aktif karbon ile etkin renk giderimi sağlanabilmesine rağmen oldukça pahalı oluşu boyarmadde arıtımında düşük maliyetli alternatif adsorbent arayışını ön plana çıkarmaktadır. Bu nedenle özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık su arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulacaktır.

Bu tez çalışması kapsamında; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boyalarının *Pinus brutia* Ten. ağacının kozalak ve yaprak biyoması kullanılarak, adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden giderim koşullarının araştırılması, denge, kinetik ve termodinamik verilerin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

1.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, 400-700 nanometre arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilirler ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Kromoforlar kimyasal yapılarına göre; nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt grupları olmak üzere yedi gruba ayrılırlar.

Basit aromatik yapıya renk veren kromofor gruplar, yer değiştirebilir ve görünür spektrumda absorpsiyon bantlarının gözlenmesini sağlarlar. Kromoforlar gruplar boyaların sınıflandırılmasında oldukça önemlidirler. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen ikinci bir grup molekülün bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk derinliğini arttırmaktadırlar. Bunlar genellikle amino, hidroksil, metoksi, sülfonik ve karboksil gibi kimyasal gruplardır (Demirbaş, 2009; Gupta ve Suhas, 2009).

Boyarmaddeler çözünlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadır. Temel anlamda boyarmaddeler anyonik (reaktif, direkt ve asit boyarmaddeler), katyonik (bazik boyarmaddeler) ve non-iyonik (dispers boyarmaddeler) olmak üzere üç grupta sınıflandırabilirler. Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre asit, bazik, direkt, dispers, küp, mordan, metal-kompleks, pigment, reaktif ve sülfür boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Hunger, 2003).

Asit boyarmaddeler sülfonik veya karboksilik asit grubu içerirler. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar.

Bazik boyarmaddeler organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak azot veya kükürt atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Boyarmadde katyonları, elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyarmadde tuzunu oluştururlar. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar.

Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler. Direkt boyarmaddeler ucuzlukları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Genellikle, selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyarmaddeler deri, yün, ipek, naylon boyanmasında da kullanılmaktadır.

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir.

Boyarmadde boyama işleminin sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyarmaddeler, poliestere, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır.

Küp boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Fakat alkali ortamda çözünerek sonra yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenirler. İndirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış bu bileşikler, hayvansal ve bitkisel lifleri kolayca boyarlar. Küp boyaları özellikle pamuk boyamacılığında kullanılmaktadır.

Mordan boyarmaddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleşir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordan olarak genellikle krom, alüminyum ve demir tuzları kullanılır.

Metal-kompleks boyarmaddeler belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddelerin metal iyonlarıyla kompleks oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak krom, kobalt, nikel ve bakır gibi iyonlar kullanılır. Krom kompleksi daha çok yün, poliamit, bakır kompleksi ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılmaktadır.

Pigment boyarmaddeler bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanan boyarmaddelerdir. Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilmektedir.

Reaktif boyarmaddeler elyaf üzerine kovalent bağla bağlanırlar. Reaktif boyarmaddeler geniş bir renk serisine sahiptir ve renkleri oldukça parlaktır. Bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturduklarından elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlamaktadır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür. Dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanmaktadır.

Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilirler. Genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ayrıca poliamit ve rayon boyamada kullanılabilirler. Sülfür boyalar suda çözünmezler. Kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra kullanılmaktadırlar.

1.2. Boyarmadde İçeren Atık Suların Çevre Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmadde kaynaklı renk, atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir (Banat ve ark., 1996). Tekstil atık suları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) içermektedir. Aynı zamanda bu atık sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptirler (dos Santos ve ark., 2007; Hameed ve Ahmad, 2009).

Düşük konsantrasyonlarda bile boyarmadde içeren atık sular alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen estetik problemlere yol açmaktadırlar. Boyarmadde içeren atık sular, doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın suya girişini engelleyerek fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Işık geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı çözünmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmalar olumsuz yönde etkilenmektedir. Bunun sonucunda ise anaerobik süreçler başlamaktadır. Bazı boyarmaddeler anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında toksik ve karsinojenik aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerine oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı sularda doğal ekosistem ciddi şekilde bozulmaktadır (Lima ve ark., 2008; Barka ve ark., 2011).

1.3. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin, işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular, kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptirler.

Boya kazanlarından kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyarmaddenin çeşidine, fabrikada uygulanan proseslere, boyamada kullanılan teknoloji çeşidine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterebilmektedir (Correira ve ark., 1994).

Boyarmaddelerin, atık suların arıtımı için kullanılan kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler olarak üç grupta incelenmektedirler (Robinson ve ark., 2001).

1.3.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon, kimyasal flokleştirme ve çöktürme ve Cucurbituril yöntemleridir.

1.3.1.1. Oksidasyon yöntemi

Oksidasyon, kimyasal yöntemler içinde yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemlerinden biridir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyarmadde giderilmektedir (Raghavacharya, 1997). Bu yöntemde oksidant olarak farklı oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Fenton ayırıcı (demir (II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtıma dirençli veya canlıya zararlı olan atık suların oksidasyonu için kullanılan bir metottur (Slokar ve Marechal, 1997). Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. Hidrojen peroksit asidik bir ortamda demir (II) ile Fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşmasını sağlamaktadır. Bu radikaller boyarmaddelerin doymamış halkalarını kırarak rengini gidermektedir.

Fenton reaktifi hem çözüner hem de çözünmeyen boyarmaddelerin rengini gidermede oldukça etkindir (Pak ve Chang, 1999). Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise sistemde oluşan çamurdur. Konsantre kimyasal ve boyarmadde içeren bu çamurun gideriminde de yeni işlemler gerekmektedir (Raghavacharya, 1997).

Ozon organik maddeleri kuvvetli oksitleyici bir özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ozon atık sularda boyarmadde gideriminde kullanılmaktadır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi, tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir (Xu ve Lebrun, 1999). Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (yaklaşık olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı, kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson ve ark., 2001).

Boyarmadde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemde klor, boya molekülünün amino grubuna etki etmesi neticesinde azo bağının kırılmasını sağlar. Renk giderimindeki artış ortamdaki klor konsantrasyonuna bağlıdır. Bu metot dispers boyarmaddeler için uygun değildir. Yöntemde klorun kullanılmasından ve fazla klorun atık suda kalmasından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir. Ayrıca reaksiyon sonucu karsinojenik ve toksik aromatik aminlerin oluşumu, yöntemin kullanımını sınırlamaktadır (Slokar ve Marechal, 1997; Robinson ve ark., 2001).

1.3.1.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Boyarmaddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden bir diğeri kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen kimyasal maddeler yardımıyla çözünmüş ve koloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çöktürme ile sudan ayrılırlar. Bu amaçla kullanılan kimyasallar arasında alüminyum sülfat, demir klorür ve demir sülfat sayılabilir. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek artıramamaktadır. Ayrıca kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşması gibi bir dezavantaja sahiptir (Gupta ve Suhas, 2009).

1.3.1.3. Cucurbituril ile arıtım yöntemi

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir (Karcher ve ark., 1999). Őeklinin Cucurbitaceae familyasının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu Şekilde isimlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar, bu bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbituril'in aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu düşünölmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez Cucurbituril-boya agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir (Robinson ve ark., 2001).

1.3.2. Biyolojik yöntemler

Tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde farklı özelliğe ve kimyasal yapıya sahip boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da çok kompleks ve biyolojik arıtılabilirliği zor atık sular ortaya çıkmaktadır. Boyarmaddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz kalmaktadır. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve mantar türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle boya arıtımı tekrar önem kazanmıştır. Biyolojik yöntemler genel olarak aerobik ve anaerobik yöntemler olarak üzere ikiye ayrılmaktadır (Gupta ve Suhas, 2009; Saratale ve ark., 2011).

1.3.2.1. Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun arıtımı sağlanabilmektedir. Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmasını engelleyecek şekilde sentezlenmeleridir (Sun ve Yang, 2003).

1.3.2.2. Anaerobik yöntem

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar, elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani reaktif azo boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Azo bağı kırılmasıyla anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Anaerobik parçalanma sonucu oluşan bu aromatik aminler sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler (Banat ve ark., 1996; Robinson ve ark., 2001).

1.3.3. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler içerisinde, çeşitli membran filtrasyon yöntemleri, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemi gibi çeşitli metotlar yer almaktadır.

1.3.3.1. Membran filtrasyon yöntemi

Membran filtrasyonu, atık sulardan boyarmadde arıtılmasını sağlayan fiziksel yöntemlerden biridir. Ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemlere örnek olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ yöntemleri gösterilebilir. Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, uygun olmayan bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ancak membran teknolojileri arıtmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve ark., 2001).

1.3.3.2. İyon değişimi yöntemi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir (Slokar ve Marechal, 1997). Bu yöntemde atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişinceye kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilmektedir. Bu şekilde boyarmadde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemin avantajı, rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmamasıdır. En büyük dezavantaj ise yöntemin maliyetidir. Rejenerasyonda kullanılan organik solventlerin pahalı oluşu ve dispers boyarmaddelerin gideriminde pek etkili olmaması, bu metodun kullanımını sınırlamaktadır (Mishra ve Tripathy, 1993).

1.3.3.3. Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen arıtım yöntemidir. Moleküllerin, yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent veya adsorban, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat denmektedir (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2010). Adsorpsiyon yönteminin performansı adsorban-adsorbat etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır (Kumar ve ark., 1998).

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya iyonik olarak meydana gelebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan boyarmadde ve adsorbent molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Etkin kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorbent arasında kimyasal etkileşim söz konusudur. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. İyonik adsorpsiyon ise seçmeli olarak bir iyonun adsorbent yüzeyinde tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanmaktadır (Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon yöntemi, atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon yönteminin maliyetin düşük olması, tasarımı ve uygulaması kolay, toksik kirleticilere duyarlı olmaması ve zararlı maddelerin meydana gelmesine yol açmaması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle diğer arıtım yöntemlerinden daha üstün olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). Özellikle geleneksel biyolojik arıtım yöntemlerine karşı dirençli kimyasal kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında katı adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon teknikleri yaygın olarak uygulanmaktadır. Aktif karbonun atık sulardan kimyasal kirleticilerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan adsorbent olduğu bilinmektedir. Ticari aktif karbon farklı yapılarıdaki boyarmaddelerin giderimini sağladığından diğer pahalı arıtım tekniklerine ideal bir alternatif olarak görülmektedir. Aktif karbonun porlu yapısından dolayı geniş yüzey alanına sahip olması ve kimyasal ön işlemlerle kolaylıkla modifiye edilerek özellikleri artırılabilir olması, boyarmadde adsorpsiyonunda en etkili adsorbentlerden biri olduğu belirtilmektedir.

Boyarmaddenin yapısına bağlı olarak verimin değişmesi, dispers ve vat boyaların gideriminde pek etkili olmaması, pahalı bir adsorbent olması, rejenerasyonunun çok pahalı olması ve rejenerasyon sırasında adsorbent kaybı olması aktif karbonun önemli dezavantajları olarak vurgulanmaktadır. Aktif karbonun çok pahalı olması nedeniyle araştırmacılar daha ekonomik adsorbent arayışına girmişlerdir (Ali ve Gupta, 2007; Bhatnagar ve Sillanpaa, 2010; Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

1.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyetin azaltılması ve etkinlik için öngörülen yollardan biri, adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Denge izotermi, boya giderimi için adsorpsiyon sistemlerinin tasarım ve optimizasyonunda temel alınmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Literatürde çeşitli izoterm modelleri yer almaktadır. Bunlardan en sık kullanılanlar, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyinde homojen olarak dağılmış çok sayıda bağlanma bölgesinin bulunduğu, bu bağlanma bölgelerinin tek bir moleküler tabakanın adsorpsiyonu için aynı afiniteye sahip olduğu ve adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayımına dayanmaktadır. Langmuir izoterm modeli (Langmuir, 1918), Denklem 1.1'de gösterilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.1)$$

Burada C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyarmaddenin konsantrasyonunu (mg L^{-1}), q_e , dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg g^{-1}), b , Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) ve q_m , maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ifade etmektedir. Sabit sıcaklıkta C_e/q_e değerinin C_e değerine göre değişimi, grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğim ve kesim değerleri kullanılarak b ve q_m değerleri elde edilmektedir.

Langmuir modelinin adsorpsiyon sistemine uygunluğunu bulmak için boyutsuz sabit dağılma faktörü (R_L) hesaplanmaktadır. R_L değeri, Denklem 1.2'deki formülle bulunmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.2)$$

Burada C_o , boyarmaddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}) göstermektedir. R_L 'nin 0 ile 1 arasında değerler alması uygunluk durumunun sağlandığına işaret etmektedir (Foo ve Hameed, 2010).

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir modeldir. Bu modele göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Yani yüzey, farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterm modeli (Freundlich, 1906), Denklem 1.3'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (1.3)$$

Burada K_f , adsorbanın adsorplama kapasitesini (mg g^{-1})(mg L^{-1})^{-1/n}, n_f ise adsorpsiyon yoğunluğunu (birimsiz) göstermektedir. Sabit sıcaklıkta $\ln C_e$ verilerine karşı $\ln q_e$ verilerinin yerleştirilmesi ile oluşturulan grafiğin eğim ve kesim değerleri kullanılarak K_f ve n_f değerleri bulunabilmektedir. n_f değerinin birden büyük olması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Aksu ve Karabayır, 2008).

Dubinini-Radushkevich (D-R) izotermi, Polanyi adsorpsiyon potansiyeli teorisinden yola çıkılarak geliştirilmiş olan bir izoterm modelidir. D-R izoterm modeli (Dubinin ve Radushkevich, 1947), Denklem 1.4a'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (1.4a)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.4b)$$

Burada B , biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabiteyi ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) ve ε , Polanyi potansiyelini ifade etmektedir. Sabit sıcaklıkta $\ln q_e$ değerlerinin ε^2 değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan grafiğin denkleminde q_m ve B değerleri bulunabilmektedir.

Adsorpsiyon izoterm modellerinden bir diğeri, adsorban üzerine adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin izoterm modelidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izoterm modeli (Temkin ve Pyzhev, 1940), Denklem 1.5'te verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.5)$$

Burada R , gaz sabitesini ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T , mutlak sıcaklığı (K), A_T (L g^{-1}) ve b_T , (J mol^{-1}) ise Temkin sabitelerini göstermektedir. Sabit sıcaklıkta q_e değerlerinin $\ln C_e$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan grafiğin denkleminde A_T ve b_T sabiteleri elde edilmektedir.

Yukarıda bahsedilen izoterm modellerinin yanında kullanım bulan başka izoterm modelleri de mevcuttur. Bunlara Redlich-Peterson, Sips ve BET izoterm modelleri örnek verilebilir.

1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon aşamalarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önem taşımaktadır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört temel aşama vardır. İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (yığın çözelti transportu). Bu aşama, adsorpsiyon işleminde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir. İkinci aşamada film tabakasına gelen adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu). Üçüncü aşamada adsorbat, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon). Son aşamada ise adsorbatın, adsorban gözenek yüzeyine tutunması meydana gelmektedir (sorpsiyon). Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise ilk aşama en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen aşama olabilmektedir. Son aşama, ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk aşamada iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü aşamalar, muhtemel hız belirleyici basamaklardır.

İkinci aşama adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü aşama ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen aşamanın bu aşama olduğu söylenebilir (Marungrueng ve Pavasant, 2007; Plazinski ve ark., 2009).

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik modeller, yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon modelleridir.

Yalancı birinci mertebe kinetik modeli (Lagergren, 1898), Denklem 1.6'da gösterilmektedir.

$$\frac{1}{q} = \frac{k_1}{q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (1.6)$$

Burada q , herhangi bir zamanda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg g^{-1}), k_1 , yalancı birinci mertebe hız sabitini (dakika^{-1}) ve t , zamanı (dakika) ifade etmektedir. $1/q$ değerlerine karşı $1/t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde q_e ve k_1 değerleri elde edilmektedir.

Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli (Ho ve McKay, 1999), Denklem 1.7'de verilmektedir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.7)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebe hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$) göstermektedir. t/q değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde q_e ve k_2 değerleri hesaplanmaktadır.

Ritchie kinetik modeli (Ritchie, 1977), Denklem 1.8'de gösterilmektedir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_r q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (1.8)$$

Burada k_r , hız sabitini (dakika^{-1}) göstermektedir. $1/q$ değerlerinin $1/t$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde q_e ve k_r değerleri bulunmaktadır.

Elovich kinetik modeli (Chien ve Clayton, 1980), Denklem 1.9'da verilmektedir.

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.9)$$

Burada α , başlangıç sorpsiyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$) ve β , desorpsiyon sabitini (g mg^{-1}) ifade etmektedir. q değerlerinin $\ln t$ değerlerine karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde α ve β değerleri bulunmaktadır.

Parçacık içi difüzyon modeli (Weber ve Morris, 1963), Denklem 1.10'da gösterilmektedir.

$$q = k_p t^{1/2} + C \quad (1.10)$$

Burada k_p , parçacık içi difüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{ dakika}^{-1/2}$) ve C , sınır tabakanın kalınlığı ile ilgili bir sabiti (mg g^{-1}) göstermektedir. q değerlerinin $t^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde k_p ve C değerleri tespit edilmektedir. Bu modele göre, q değerlerinin $t^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun, orijinden geçmesi halinde adsorpsiyon derecesini kontrol eden potansiyel kontrol basamağının, yalnızca parçacık içi difüzyon olduğu belirtilmektedir. Aksi halde ise daha başka mekanizmaların da adsorpsiyon sisteminin kontrolünde görev aldığı ortaya konmuştur (Cheung ve ark., 2007; Hameed, 2009).

Yukarıda bahsedilen kinetik modellerin yanında literatürde başka kinetik modeller de vardır. Burada en çok kullanılan modellerden bahsedilmiştir. Deneylemlerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyon sisteminin bu modellerden hangisiyle en iyi şekilde ifade edildiği belirlenmektedir.

1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik veriler, adsorpsiyon işleminin fizibilitesini ve spontanlığını ortaya koymaktadır. standart Gibbs serbest enerji değişimi, standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi gibi termodinamik parametreler, sıcaklıkla değişen denge sabitleri aracılığıyla tahmin edilmektedir (Aksu ve Karabayır, 2008; Park ve ark., 2010).

Adsorpsiyon işleminin standart Gibbs serbest enerji değişimi (Ertaş ve ark., 2010), Denklem 1.11’de verilen formülle bulunmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.11)$$

Burada ΔG° , standart Gibbs serbest enerji değişimini (kJ mol^{-1}), K_c , denge sabitini (C_s/C_e) ve C_s , adsorpsiyon sonrası adsorbe edilen boyarmadde derişimini (mg L^{-1}) göstermektedir.

Standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi ise Denklem 1.12’de verilen Van’t Hoff eşitliği (Crini ve Badot, 2008) ile hesaplanmaktadır.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.12)$$

Burada ΔH° , standart entalpi değişimini (kJ mol^{-1}) ve ΔS° , standart entropi değişimini ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ifade etmektedir. $\ln K_c$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde, ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmaktadır. ΔG° negatif değerleri, adsorpsiyon olayının spontan olduğunu ifade etmektedir. Genel olarak ΔG° değerinin 0 ile -20 kJ mol^{-1} aralığında olması adsorpsiyon sisteminin fiziksel olabileceğini, -80 ile -400 kJ mol^{-1} aralığında olması ise adsorpsiyon prosesinin kimyasal olabileceğini belirtmektedir (Weng ve Pan, 2007). ΔH° pozitif değerleri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° pozitif değerleri ise sistem entropisi artışını ortaya koymaktadır (Hamdaoui ve ark., 2008; Vijayaraghavan ve Yun, 2008b).

Adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisi, Denklem 1.13’te gösterilen Arrhenius eşitliği (Al-Ghouti ve ark., 2005) yardımıyla bulunmaktadır.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.13)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebe hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dakika}^{-1}$), A , Arrhenius faktörünü ve E_a , aktivasyon enerjisini (kJ mol^{-1}) göstermektedir. $\ln k_2$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde, E_a değeri bulunmaktadır. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olması hakkında fikir vermektedir.

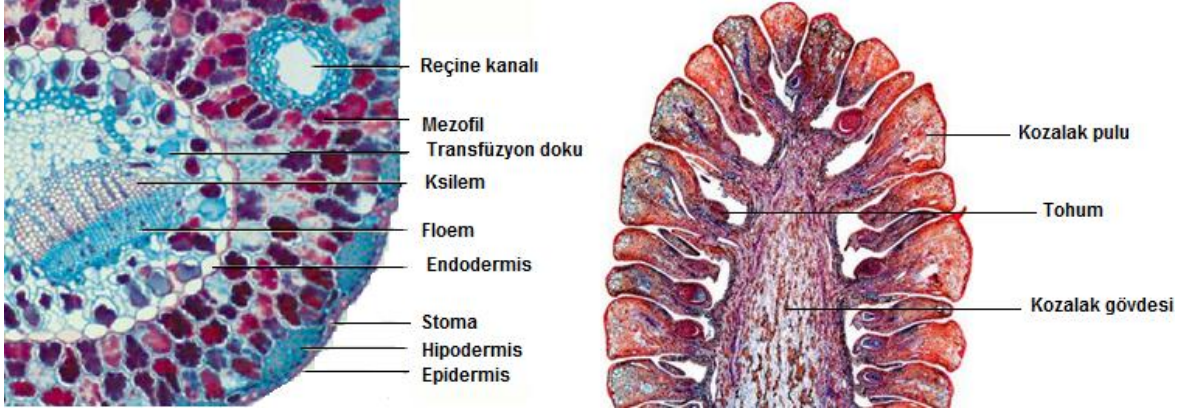
Genel olarak düşük aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyonun özelliğiyle, yüksek aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyonun özelliğidir (Aksu ve Karabayır, 2008; Doğan ve ark., 2009).

1.7. *Pinus brutia* Ten. (Kızılçam)

Pinaceae (Çamgiller) familyası, dokuz cins (Abies, Keteleelaria, Tsuga, Pseudotsuga, Larix, Pseudolarix, Picea, Cedrus ve Pinus) ve yaklaşık olarak iki yüz türe sahiptir. Gymnospermler içerisinde en fazla türe sahip olan Pinus cinsi kapsamında seksen tür bulunmakta olup, bunlardan beş tanesi ülkemizde doğal olarak yayılış göstermektedir. Bu ağaç türlerimiz; *Pinus silvestris* L. (Sarıçam), *Pinus nigra* Arn. (Karaçam), *Pinus brutia* Ten. (Kızılçam), *Pinus pinea* L. (Fıstık çamı) ve *Pinus halepensis* Mill. (Halep çamı)'dir. Bu çam türleri arasında, ülkemizde en geniş yayılış gösteren çam türü olan kızılçamın dünyada doğal yayılış alanı, Doğu Akdeniz'dir. Batıda İtalya'nın güneyinden Yunanistan, Ege adaları, Türkiye, Suriye, Lübnan, İsrail ve Ürdün'e kadar geniş bir coğrafyada görülmektedir. Ayrıca Kırım yarımadası, Karadeniz'in kuzeydoğu kıyıları ve Irak'ın kuzeyinde lokal topluluklar halinde bulunmaktadır. Dünyada en fazla yayılışı Türkiye'de görülmekte olup, başlıca Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nde doğal olarak yayılış göstermektedir (İçgen ve ark., 2006).

Her dem yeşil ağaçlardır. Sıcaklık isteği fazla olan bir türdür. Kışları ılıman, yazları sıcak ve kurak olan yerlerde, toprak bakımından zayıf, kayalık, kireçli ya da kumsal yerlerde yetişebildiği gibi elverişli iklim ve balçıklı topraklarda kaliteli gövde yapmaktadır. Çok derine giden kazık köke sahiptir. Ülkemizde doğal olarak yetişen çam türleri içerisinde en hızlı büyüyen türümüzdür. Rüzgara dayanıklılığı azdır. Bu nedenle rüzgar, bu türün gövde ve tepe şekillenmesinde önemli rol oynamaktadır. Yetiştigi bölgeler bakımından, kar kırması ve devirmesi seyrek görülmektedir. Çam kese böceği en büyük düşmanıdır. Donlara karşı hassastır. Kalın kabuklu olmasından dolayı örtü yangınlarından az zarar görmektedir (Orman Genel Müdürlüğü, 2010).

Genel görünümü ile halep çamına benzeyen kızılçam, birtakım morfolojik ve anatomik özellikleri ile kesin olarak ayrılmaktadır. Sahil kesimlerinde 15-20 metre boyunda kalın dallı bir ağaçtır. Genç sürgünleri koyu kırmızı renktedir. Bu sebepten dolayı kızılçam adını almıştır.



Şekil 1.1. Genel olarak çam yaprak ve kozalağının anatomik yapısı (Hakkı, 2008)

Gövdeleri çoğu zaman düzgün değildir. Ancak rakım yükseldikçe ağaçlarda gövdelerin düzgünleşmeye, boyların artmaya başladığı, tepelerin sivrileştiği ve dalların incelendiği görülmektedir. Gövde enine kesitinde, yaz odunu tabakası yıllık halka içerisinde çok az bir yer kaplamakta olup, reçine kanalları yıllık halkalar içerisinde dağınık vaziyette noktalar halinde görülmektedir. Radyal kesitte, trakeidler arasında kenarlı geçitler bulunmaktadır. Bunlar, ilkbahar odunu içerisinde büyük, yaz odununda ise küçüktür. Genel olarak çam yaprak ve kozalağının anatomik yapısı, Şekil 1.1’de belirtilmiştir. 12-18 cm uzunluğunda olan yapraklarının anatomik yapısı özellikle reçine kanallarının genişliği ve çevre yapısı, halep çamı yapraklarına göre farklılık göstermektedir. 6-11 cm uzunluğundaki kozalakları, topaç biçiminde sapsız veya çok kısa sapsızdır. Sürgünlerde dikine veya yan durmaktadır. Olgun kozalaklar parlak kırmızımsı kahverengindedir. Kalkanlar radyal pervazlıdır. Göbek büyük ve halep çamının aksine basıktır. Birkaçı bir arada toplu olarak bulunmaktadır (Frankis, 1999).

Ülkemizde kereste kaynağı ve hoş bir görünüm sağlamak amacıyla kullanılan kızılçam, ekonomik olarak önemli bir orman ağacı türüdür. Kolay işlenmesi nedeniyle yapı malzemesi, mobilya ve ambalaj sanayisinde kullanılmaktadır. Reçinesinden yararlanılan tek çam türüdür. Ayrıca geniş ölçüde ağaçlandırma ve yeniden ağaçlandırma programlarında kullanılmaktadır. Türkiye’de kızılçam ormanlık alanın %25’ini oluşturmakta ve yaklaşık beş milyon hektarın üzerinde bir alanı işgal etmektedir (Orman Genel Müdürlüğü, 2010).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tunalı ve ark. (2007), *Phaseolus vulgaris* L. biyoması üzerine Acid Red 57 (AR 57) boyasının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Denge, termodinamik ve kinetik parametrelerin belirlenmesi için pH, temas süresi, biosorbent konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerine bakılmıştır. Çalışma sonucunda AR 57 biyosorpsiyonunun hızlı olduğu ve 20 dakika içinde dengeye ulaştığı bulunmuştur. Biyosorpsiyon denge verileri, yüksek bir korelasyon katsayısı ile Langmuir izoterm modeline uymuştur. AR 57 için *P. vulgaris* biyomasının maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, 20 °C'de 215,13 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, bu biyosorpsiyon olayının spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Yalancı ikinci mertbe kinetik modeli *P. vulgaris* biyoması üzerine AR 57 biyosorpsiyonunun dinamik hareketini oldukça iyi bir şekilde açıklamıştır.

Han ve ark. (2007), Anka kuşu ağacının düşen yapraklarıyla sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Temas süresi, adsorbent dozu, çözelti pH'sı, tuz konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunu içeren sistem değişkenlerinin, metilen mavisi biyosorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, yaprak dozunun artmasıyla metilen mavisi sorpsiyon yüzdesinin orantılı olarak arttığını göstermiştir. pH'nın 4,5-10,0 aralığında değişiminin yaprak üzerine adsorbe olan metilen mavisi miktarına önemli bir etkisi yoktur. Tuz konsantrasyonu, metilen mavisi gideriminde negatif etkiye sahiptir. Langmuir izoterm modeli, denge verilerini Freundlich izoterm modelinden daha iyi ifade etmiştir. Yaprak üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir tek katlı saturasyon kapasitesi, 50 °C'de 89,7 mg g⁻¹ olarak saptanmıştır. Termodinamik veriler, bu sistemin spontan ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Akar ve ark. (2008), Acid Blue 40 (AB 40) tekstil boyasının *Thuja orientalis* kozalak biyoması üzerine biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu kapsamda optimum pH, temas zamanı, biosorbent konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri belirlenmiş ve denge, termodinamik ve kinetik modellemeler yapılmıştır. AB 40'ın kozalak biyoması üzerine biyosorpsiyonu 50 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Denge verileri, Langmuir izoterm modeline iyi bir şekilde uymuştur. AB 40 için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, 20 °C'de 97,06 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Termodinamik alışmalar, bu olayın spontan ve ekzotermik bir sure olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler, kinetik olarak yalancı ikinci merteye kinetik modeliyle iyi bir biçimde ifade edilmiştir.

Hamdaoui ve ark. (2008), model bir sistem olarak *Platanus vulgaris* yapraklarıyla malaşit yeşili boyasının sudan sorpsiyonla uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada, malaşit yeşili giderimine temas zamanı, sorbent dozu, başlangıç boya derişimi, çalkalama hızı, iyonik g ve sıcaklık gibi değişik deneysel kondisyonların etkisine bakılmıştır. Ayrıca kinetik ve denge çalışmaları da yerine getirilmiştir. Kinetik modelleme sonuçları, sorpsiyon prosesinin yalancı ikinci merteye kinetik modeliyle iyi bir biçimde tanımlandığını göstermiştir. Malaşit yeşili alım prosesinin por difüzyonu ile kontrol edildiği bulunmuştur. Denge izoterm verileri, hem Langmuir hem de Freundlich modelleriyle iyi bir biçimde tanımlanmasına rağmen Langmuir modeli denge verilerine daha iyi uymuştur.

Ponnusami ve ark. (2008), *Psidium guajava* yaprağıyla metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması ile ilgili yığın sorpsiyon deneyleri yapmışlardır. pH, adsorbent dozu, boya konsantrasyonu, partikül büyüklüğü ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin etkilerine bakılmıştır. Metilen mavisinin sıvı çözeltiden adsorpsiyonu için *P. guajava* yaprağı mükemmel bulunmuştur. Langmuir modeli, deneysel verileri iyi bir biçimde ifade etmiştir. Maksimum boya giderimi, 295 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. *P. guajava* yaprağı üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu, yalancı ikinci merteye kinetik modelini takip etmiştir.

Weng ve ark. (2009), sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için ananas yaprağını kullanmışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen kinetik veriler, yalancı ikinci merteye kinetik modeli ile uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyon oranı, boya konsantrasyonunun ve iyonik gücün azalması ile artmıştır. Karıştırma hızının adsorpsiyon prosesine önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. pH'nın yükseltilmesi ve sıcaklığın düşürülmesi, adsorpsiyonu artırmıştır. Denge verileri, Langmuir izotermiyle iyi bir şekilde uygunluk göstermiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon olayının tipik bir fiziksel proses olduğunu ortaya koymuştur.

Ahmad (2009), *Pinus roxburghii* ağacının kabuğu ile sulu çözeltiden bazik bir boya olan kristal viyolenin uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Çalışmada temas zamanı, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve dozun etkilerine bakılmıştır. Boya alım miktarının, artan başlangıç çözelti pH'sı ile değiştiği bulunmuştur. Ve maksimum adsorpsiyon, pH 8'de elde edilmiştir. Dengeye 2 saatte ulaşılmıştır. Boya alım miktarının, artan boya konsantrasyonu ve temas zamanı ile arttığı bulunmuştur. Yüzde olarak adsorpsiyon, adsorbent miktarının artmasıyla azalmıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler, Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeliyle en iyi şekilde ifade edilmiştir.

Aksakal ve Uzun (2010), *Pinus sylvestris* L. kozalak biyomasıyla sulu çözeltiden azo grubu bir boyarmadde olan Reactive Red 195 (RR 195)'in biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Bir yığın biyosorpsiyon sisteminde pH, başlangıç boya konsantrasyonu, biyomas dozu ve temas süresi çalışılmıştır. Etkin bir şekilde RR 195 biyosorpsiyonu için maksimum pH, 1,0 olarak bulunmuştur. Başlangıç RR 195 konsantrasyonunun artmasıyla yüzde olarak boya giderimi düşmüştür. 200 mg L⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu için sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye artırılması, biyosorpsiyon kapasitesini 6,69 mg g⁻¹'den 7,38 mg g⁻¹'e yükseltmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli, deneysel veriler için diğer kinetik modellerden daha iyi bir korelasyon sağlamıştır. Biyosorpsiyon denge verilerinin matematiksel tanımlanması için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.

Kumar ve ark. (2010), ceviz kabuğunu sulu çözeltiden Congo red boyasını gidermek için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. pH, adsorbent dozu, başlangıç boya konsantrasyonu, zaman ve sıcaklığın etkilerine bakılmıştır. Deneysel veriler, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Sips, Toth, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermiyle analiz edilmiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon prosesinin spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Kinetik çalışmalar, ceviz kabuğu üzerine Congo red boyasının adsorpsiyonunun, yalancı ikinci mertebe kinetik modeliyle tanımlanabileceğini ve muhtemelen bu adsorpsiyon prosesinin kimyasal bir adsorpsiyon prosesi olduğunu ifade etmiştir.

Gerçel (2010), *Euphorbia rigida* biyomasını kullanarak sulu çözümlerden Basic Blue 9 (BB 9) boyasının biyosorpsiyonunu araştırmıştır. Çalışma kapsamında biosorbent miktarı, partikül büyüklüğü, pH ve başlangıç boya konsantrasyonlarının etkilerine bakılmıştır. *E. rigida* üzerine BB 9 boyasının biyosorpsiyonu, partikül büyüklüğünün artmasıyla azalırken başlangıç boya konsantrasyonu ve biosorbent miktarının artmasıyla artmıştır. Deneysel veriler, biyosorpsiyon izotermelerinin Langmuir denge izoterm eşitliği ile iyi bir şekilde ifade edildiğini göstermiştir. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, 40 °C’de elde edilmiştir. BB 9 boyasının biyosorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci mertebe kinetik modeliyle uygunluk göstermiştir.

Cardoso ve ark. (2011), bir adsorbent olarak, *Araucaria angustifolia* bitkisinin meyve kabuğunu kullanarak sulu çözümlerden Remazol Black B (RB) tekstil boya maddesinin uzaklaştırılmasını test etmişlerdir. Çalkalama zamanı, adsorbent dozu ve pH’nın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerine bakılmıştır. RB boyasının ortamdaki uzaklaştırılmasında uygun pH’nın, 2 ile 2,5 arasında olduğu bulunmuştur. Dengeye ulaşmak için gerekli temas zamanının, 298 K’de 12 saat olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler, en iyi olarak Avrami kinetik modeliyle, denge verileri ise Sips izoterm modeliyle uygunluk göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 74,6 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon olayının ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir.

Barka ve ark. (2011), doğal ve ucuz bir biosorbent olarak *Scolymus hispanicus* L. biyomasını kullanarak sulu çözümlerden Methylene Blue (MB) ve Eriochrome Black T (EBT) boyalarının giderimini araştırmışlardır. Biyosorpsiyon çalışmaları biosorbent partikül büyüklüğü, pH, biosorbent dozu, temas zamanı, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi değişik parametrelerin etkisi altında yerine getirilmiştir. Deney sonuçları biyosorpsiyon yüzdesinin, biosorbent dozunun artmasıyla ve partikül büyüklüğünün azalmasıyla arttığını göstermiştir. Maksimum biyosorpsiyon, MB için pH 6 ve EBT için pH 3 değerlerinde olmuştur. Biyosorpsiyon kinetik verileri, yalancı ikinci mertebe kinetik modeliyle uygunluk göstermiştir. Toth izoterm modeli deneysel verileri en iyi şekilde ifade etmiştir. Maksimum tek katlı adsorpsiyon kapasitesi, MB için 263,92 mg g⁻¹ ve EBT için 165,77 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Termodinamik veriler, biyosorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbent materyalleri

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan *Pinus brutia* Ten. (Kızılçam) ağacının kozalak ve yaprakları, Burç Ormanı (Gaziantep, Türkiye)'nden toplanmıştır. Toplanan kızılçam kozalak ve yaprakları önce musluk suyu ile daha sonra da distile su ile iyice yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra kızılçam kozalak ve yaprakları, 24 saat 70 °C'de Pastör fırınında kurutulmuştur. Kuruyan adsorbentler, bir öğütücü yardımıyla çeşitli büyüklükte parçacıklara ayrılmıştır. Tanecik büyüklüğünü homojen hale getirmek için öğütülen kızılçam kozalak ve yaprakları, gözenek büyüklüğü 63 (Mesh No. 230) ile 500 µm (Mesh No. 35) arasında değişen eleklerden geçirilmiştir. Toz haline getirilen adsorbentler, kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri öncesinde adsorbentlere başka herhangi bir fiziksel ya da kimyasal uygulama yapılmamıştır.

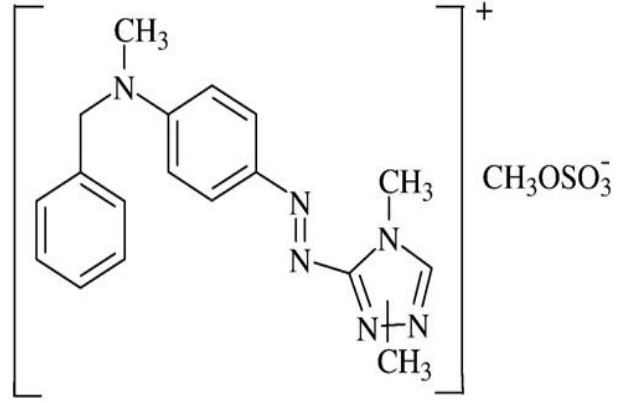
3.1.2. Boya çözeltileri

Tez çalışması kapsamında model boyarmadde olarak tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan Basic Red 46 (BR 46) ve Acid Yellow 220 (AY 220) boyları kullanılmıştır. BR 46 ve AY 220 boyları lokal bir tekstil fabrikasından temin edilmiş ve ticari saflıkta olduklarından dolayı ek bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. BR 46'nın kimyasal yapısı ve bazı özellikleri (Olgun ve Atar, 2009; Khataee, 2009)

İsim	Basic Red 46 (Maxilon Red GRL)
Tip	Katyonik (Monoazo)
Molekül formülü	$C_{18}H_{24}N_6O_4S$
Moleküler ağırlık ($g\ mol^{-1}$)	322
Maksimum absorbands (nm)	530

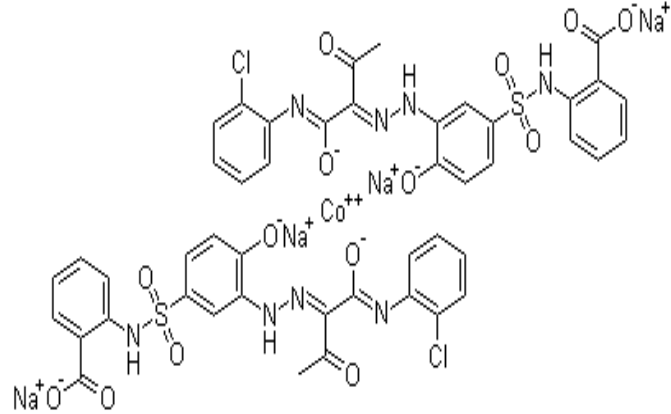
Kimyasal yapı



Çizelge 3.2. AY 220'nin kimyasal yapısı ve bazı özellikleri (Chemblink, 2011)

İsim	Acid Yellow 220 (Lanasol Yellow 2R)
Tip	Anyonik (Azo metal-kompleks)
Molekül formülü	$C_{46}H_{32}Cl_2CoN_8Na_4O_{14}S_2$
Moleküler ağırlık ($g\ mol^{-1}$)	1206,72
Maksimum absorbands (nm)	420

Kimyasal yapı



BR 46 ve AY 220 boyaalarının kimyasal yapıları ve bazı özellikleri, sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. BR 46 ve AY 220 boyaalarının her biri için distile suda 500 mg L⁻¹'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Test çözeltileri, dilüsyon yöntemi ile stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Her bir deney için yeni dilüsyonlar kullanılmıştır. Çalışılan çözeltilerinin pH'ları, bir pH metre kullanarak 0,1 M HCl ya da 0,1 M NaOH çözeltileri yardımıyla istenilen değerlere ayarlanmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorpsiyon çalışmaları

Tüm adsorpsiyon çalışmaları, bir su banyosu içerisinde kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentlerini kullanarak 50 mL BR 46 ve 50 mL AY 220 boyaalarını içeren 100 mL'lik şilifli cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. Her adsorpsiyon işlemi sonunda test çözeltileri, sıvı-katı ayırımının sağlanması için 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş ve çözelti içerisinde arta kalan boya, BR 46 için 530 nanometrede ve AY 220 için 420 nanometrede, bir UV-Vis spektrofotometre yardımıyla analiz edilmiştir. Çalışmadan bazı kesitler, Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon çalışmalarından bazı kesitler

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine adsorbe olmuş boyanın miktarı daha açık bir ifadeyle adsorpsiyon miktarı, Denklem 3.1 (Mittal ve ark., 2010)'de gösterilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (3.1)$$

Burada q , birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarını (mg g^{-1}), C_o , boyarmaddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}), C_e , adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan boyarmaddenin konsantrasyonu (mg L^{-1}), V , çözelti hacmini (L) ve M , kullanılan adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir.

Kızılçam kozalak ve yapraklardan hazırlanan adsorbentlerin BR 46 ve AY 220 boyalarını sulu ortamdan yüzde olarak uzaklaştırma etkinliği, Denklem 3.2 (Wang ve ark., 2010)'de verilen eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada C_t , t zaman (dakika) sonunda adsorpsiyon prosesi neticesinde çözeltide kalan boyarmaddenin derişimini (mg L^{-1}) göstermektedir.

3.2.2. Fizikokimyasal faktörlerin adsorpsiyon prosesine etkilerinin değerlendirilmesi

Fizikokimyasal faktörlerden pH, adsorbent konsantrasyonu, adsorbent partikül büyüklüğü, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin adsorpsiyon işlemine etkilerinin belirlenmesi bu bölümde ele alınmıştır. Bu faktörlerin hangi değer aralıklarında çalışıldığı Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Adsorpsiyona etki eden fizikokimyasal faktörlerin çalışıldığı değer aralıkları

pH	Adsorbent dozu	Partikül büyüklüğü	Boya derişimi	Sıcaklık	Temas süresi
2-10	1-6 g L ⁻¹	63-500 µm	20-100 mg L ⁻¹	25-45 °C	0-120 dakika

3.2.3. Denge (İzoterm) çalışmaları

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentlerin BR 46 ve AY 220 boylarını sulu ortamdan adsorpsiyonunun denge çalışmaları, literatürde sık bir şekilde kullanılan Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri aracılığıyla yapılmıştır.

3.2.4. Kinetik çalışmalar

Bu çalışmada, kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine BR 46 ve AY 220 boylarının adsorpsiyonu prosesinin kinetik mekanizmasını değerlendirmek için sıklıkla kullanılan kinetik modellerden yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır.

3.2.5. Termodinamik çalışmalar

BR 46 ve AY 220 boylarının bu çalışmada kullanılan adsorbentler üzerine adsorpsiyonunun termodinamik doğasını ortaya koymak için standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisi (E_a) gibi termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

3.2.6. Desorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada, kızılçam kozalak ve yapraklarından elde edilen adsorbentler üzerine adsorbe olmuş boyanın tekrar adsorbent yüzeyinden desorpsiyonunu sağlamak amacıyla BR 46 boyası için HCl ve AY 220 boyası için NaOH kullanılmıştır.

Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için aynı adsorbent üç ayrı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılmıştır. Bu amaçla önce adsorbentlere boya adsorpsiyonu işlemi yapılmıştır. Üzerine boya adsorbe olan adsorbentler, filtrasyon yöntemiyle ayrılmış ve üzerlerinden fazla boya moleküllerini uzaklaştırmak için yıkama yapılmıştır. Daha sonra bu adsorbentler, 70 °C’de Pastör fırınında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan adsorbentlerin üzerlerindeki adsorbe olmuş boyaların desorpsiyonu için adsorbentlere, 50 mL 0,1 M’lık HCl ve NaOH çözeltileri ile muamele edilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra yine adsorbentler, filtrasyonla ayrılmış ve kurutma işlemi yapılarak tekrar adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Bu süreç üç defa tekrarlanmıştır. BR 46 ve AY 220 boyaalarının adsorbent yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, Denklem 3.3 (Fernandez ve ark., 2010)’te verilen formül aracılığıyla bulunmuştur.

$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{q_{\text{des}}}{q_{\text{ads}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada q_{ads} , adsorbent tarafından adsorplanan boyarmadde miktarını (mg g^{-1}) ve q_{des} , adsorbentten desorplanan boyarmadde miktarını (mg g^{-1}) göstermektedir.

3.2.7. İyonik gücün adsorpsiyon prosesine etkisi

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine BR 46 ve AY 220 boyaalarının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi, konsantrasyonu, 0,1 ile 0,5 mol L⁻¹ aralığında değişen sodyum klorür çözeltisi yardımıyla analiz edilmiştir.

3.2.8. FTIR analizi

Çalışma kapsamında kullanılan adsorbentlerin, boya adsorpsiyon işleminden önce ve sonra FTIR spektrometresi (PerkinElmer, Spectrum 100) yardımıyla analizleri yapılarak hangi fonksiyonel grupların boya adsorpsiyonunda rol aldığı belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.9. SEM analizi

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentlerin yüzey yapısı ve morfolojisi hakkında bilgiler, bir SEM cihazı (JEOL, JSM-6390LV) yardımıyla ortaya konmuştur.

3.2.10. İstatistiksel analizler

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm çalışmalar iki tekrarlı olarak yapılmış ve sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir. Bu verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde, korelasyon katsayısı (R^2) ve hata kareler ortalaması karekök değeri (RMSE) istatistik analiz metodu kullanılmıştır. RMSE verileri, Denklem 3.4 (Cheng ve ark., 2008)'te verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{n} \sum (q_p - q_o)^2 \right]^{0.5} \quad (3.4)$$

Burada q_p , tahmin edilen adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), q_o , belirlenen adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ve n, örnek sayısını belirtmektedir. R^2 değerinin 1'e yakınlığı ve düşük RMSE değeri, deney sonuçlarını daha doğru bir şekilde tahmin edebilen eşitliği ifade etmektedir (Sun ve ark., 2010).

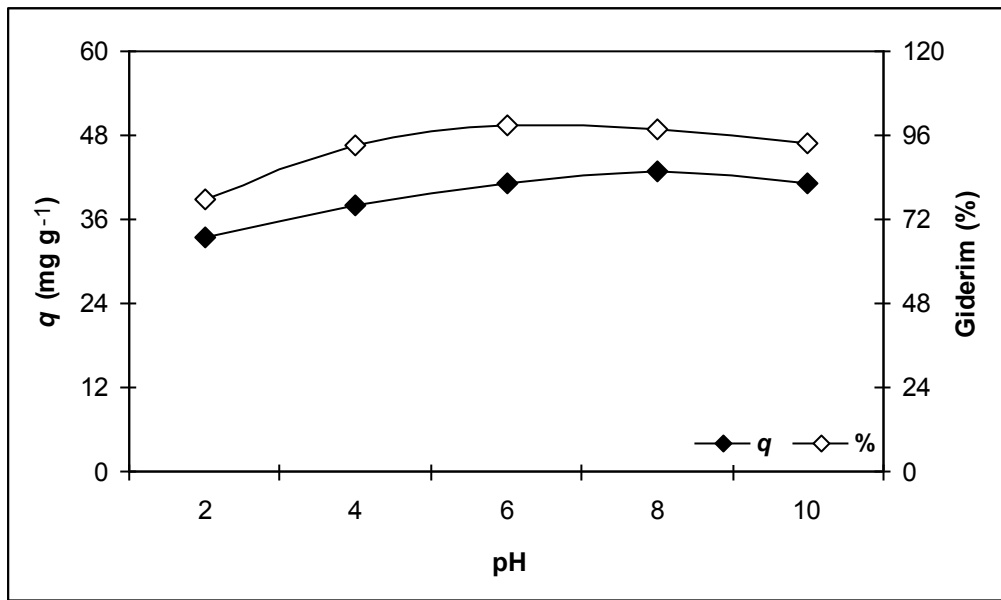
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Fizikokimyasal Faktörlerin Değerlendirilmesi

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine BR 46 ve AY 220 boyaalarının adsorpsiyonuna etki eden pH, adsorbent konsantrasyonu, adsorbent partikül büyüklüğü, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresini içeren fizikokimyasal faktörlerin değerlendirilmesi bu bölümde ortaya konmuştur.

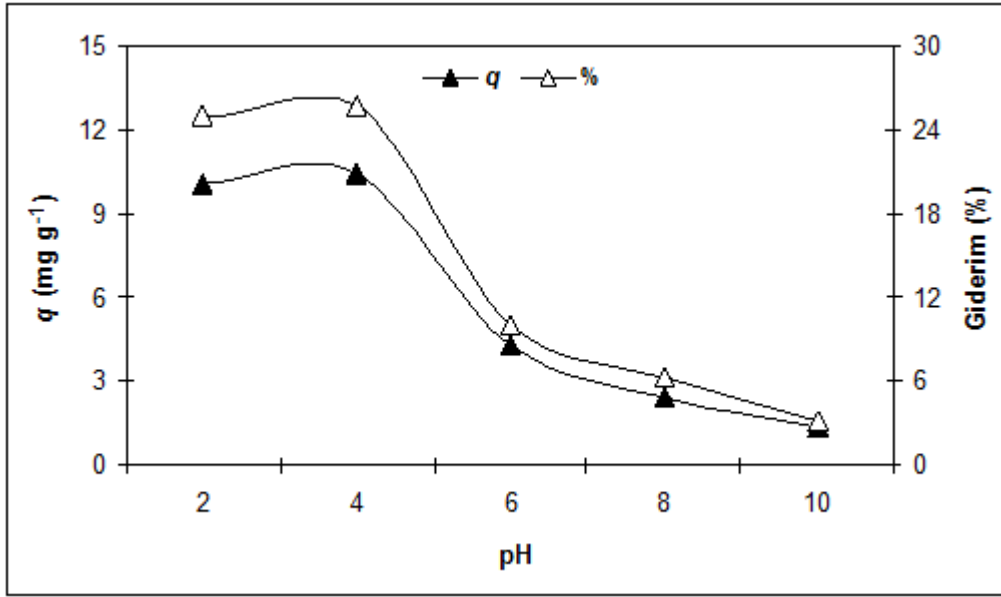
4.1.1. pH

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, sıvı çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile boyaaların uzaklaştırılmasında önemli bir role sahiptir. Çözelti pH'sı, adsorbent materyalinin yüzey özelliklerini, adsorpsiyon mekanizmalarını ve boya moleküllerinin iyonizasyon derecelerini etkilemektedir (Chowdhury ve Saha, 2010). BR 46 ve AY 220 boyaalarının bu çalışmada kullanılan adsorbentler tarafından sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına pH'nın etkisi, pH 2 ile 10 değer aralığında çalışılmıştır (Adsorpsiyon çalışma koşulları; adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika).



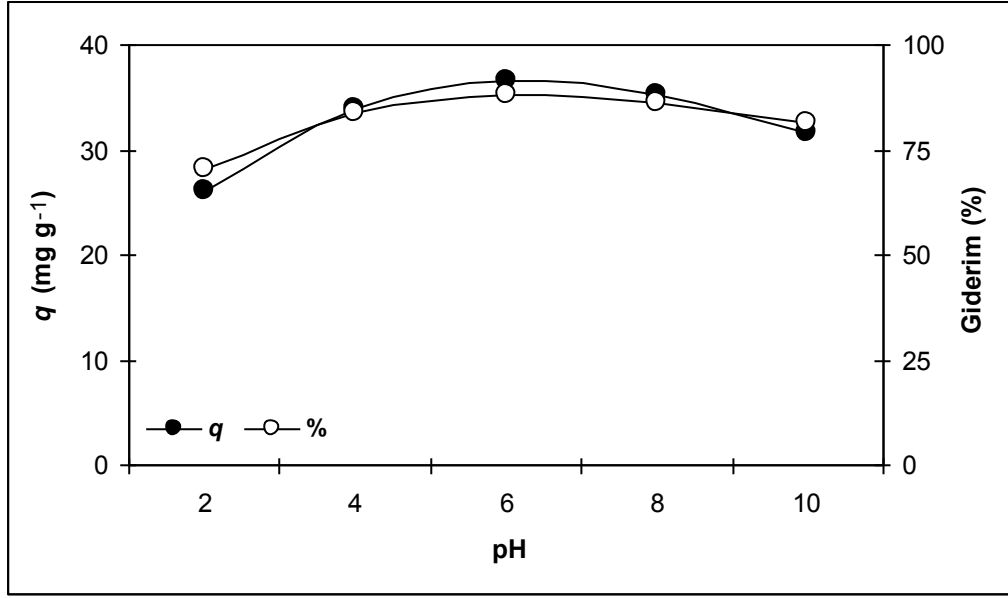
Şekil 4.1. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi, Şekil 4.1'de verilmiştir. Adsorpsiyon miktarı, pH 2 ($33,51 \text{ mg g}^{-1}$, %77,93)'de minimum düzeyde gerçekleşirken, en iyi adsorpsiyon değeri, pH 8 ($42,731 \text{ mg g}^{-1}$, %97,87)'de belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun az olması, muhtemelen adsorbent üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için boya katyonik grupları ile yarışan H^+ iyonlarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Monash ve Pugazhenthı, 2009).



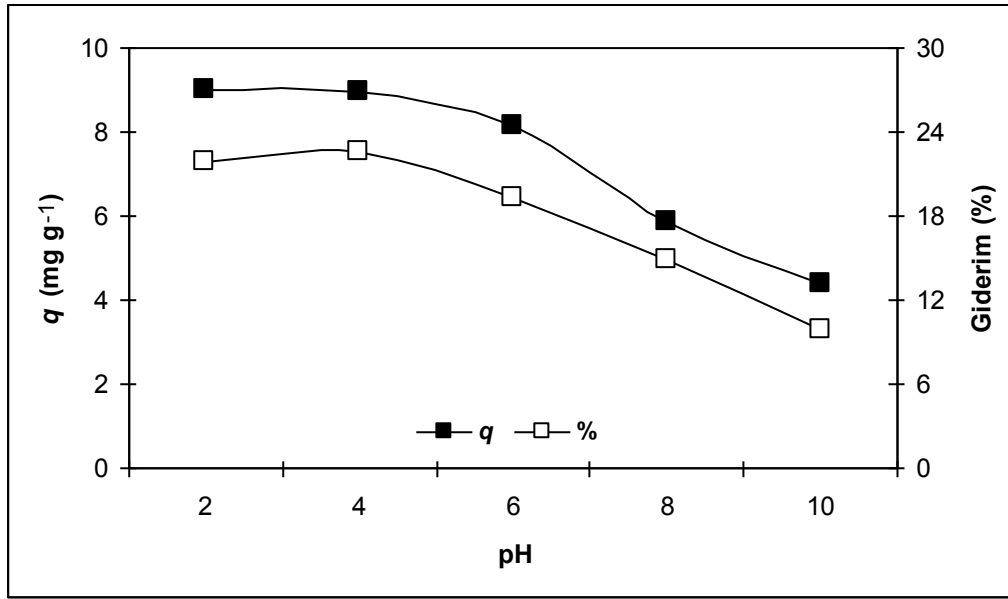
Şekil 4.2. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi, Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon miktarı, pH 10 ($1,35 \text{ mg g}^{-1}$, %3,15)'da minimum düzeyde gerçekleşirken, en iyi adsorpsiyon değeri, pH 4 ($10,45 \text{ mg g}^{-1}$, %25,69)'te belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun düşük olması, muhtemelen adsorbent üzerindeki boya adsorpsiyon bölgeleri için boya anyonik grupları ile OH^- iyonlarının yarışandan dolayıdır (Khaled ve ark., 2009).



Şekil 4.3. Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi, Şekil 4.3'te belirtilmiştir. Adsorpsiyon miktarı, pH 2 (26,15 mg g⁻¹, %70,53)'de minimum düzeyde gerçekleşirken, en iyi adsorpsiyon değeri, pH 6 (36,50 mg g⁻¹, %88,20)'da belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde BR 46 boyasının kıızılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun az olması, büyük olasılıkla adsorpsiyon bölgeleri için boya katyonik grupları ile mücadele eden H⁺ iyonlarının artışı dolayısıyladır (Bulut ve Aydın, 2006).

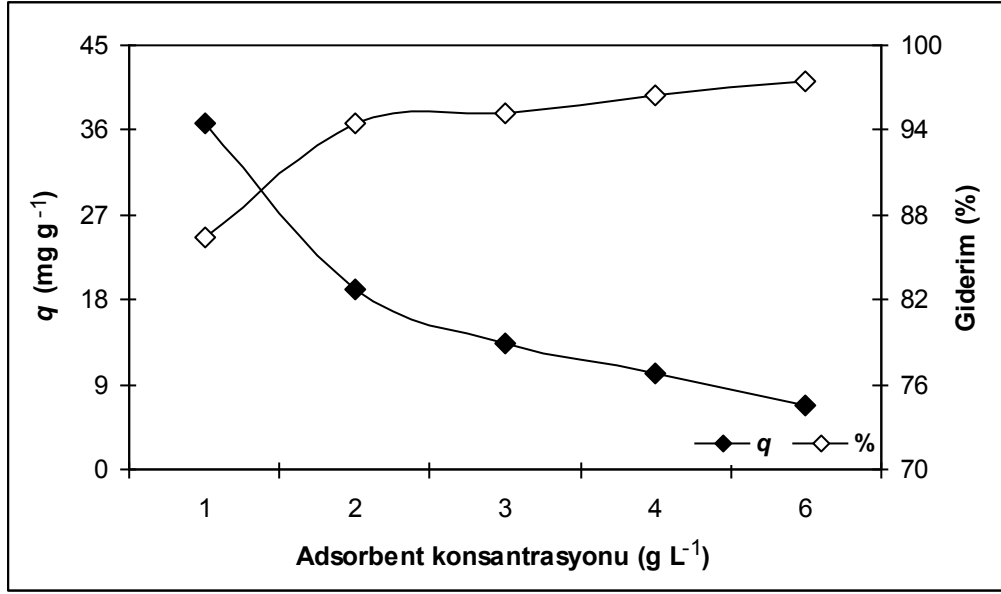


Şekil 4.4. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi, Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon miktarı, pH 10 (4,36 mg g⁻¹, %9,83)'da minimum düzeyde gerçekleşirken, en iyi adsorpsiyon değeri, pH 2 (9,02 mg g⁻¹, %21,86)'de belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun az olması, muhtemelen adsorbent üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için boya anyonik grupları ile yarışan OH⁻ iyonlarının fazla olması sebebiyledir (Amin, 2008).

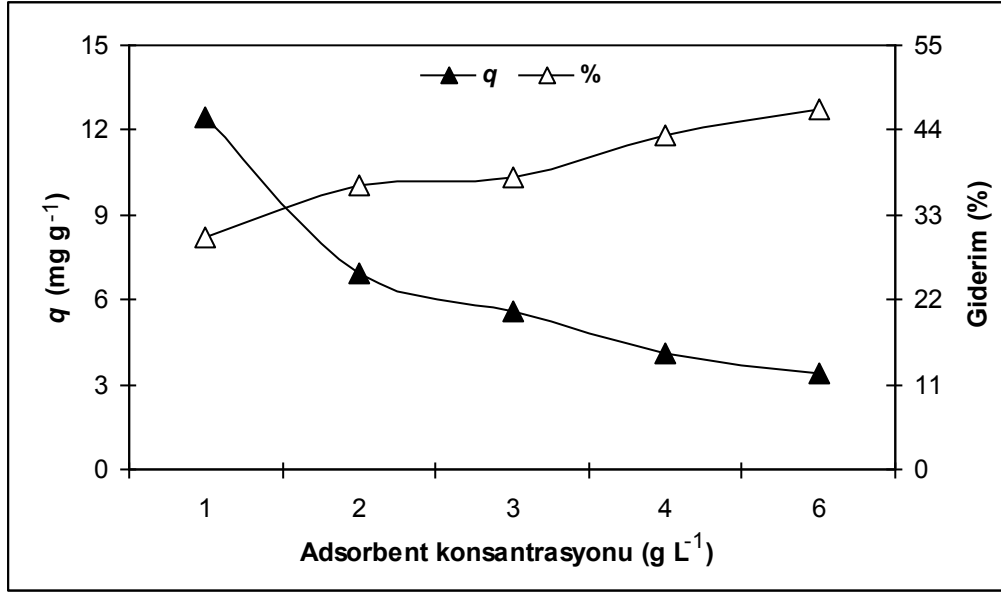
4.1.2. Adsorbent konsantrasyonu

BR 46 ve AY 220 boyalarının kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri tarafından sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına etki eden adsorbent derişim değerlerini belirlemek için konsantrasyonu 1 g L⁻¹ ile 6 g L⁻¹ aralığında değişen adsorbent miktarları kullanılmıştır.



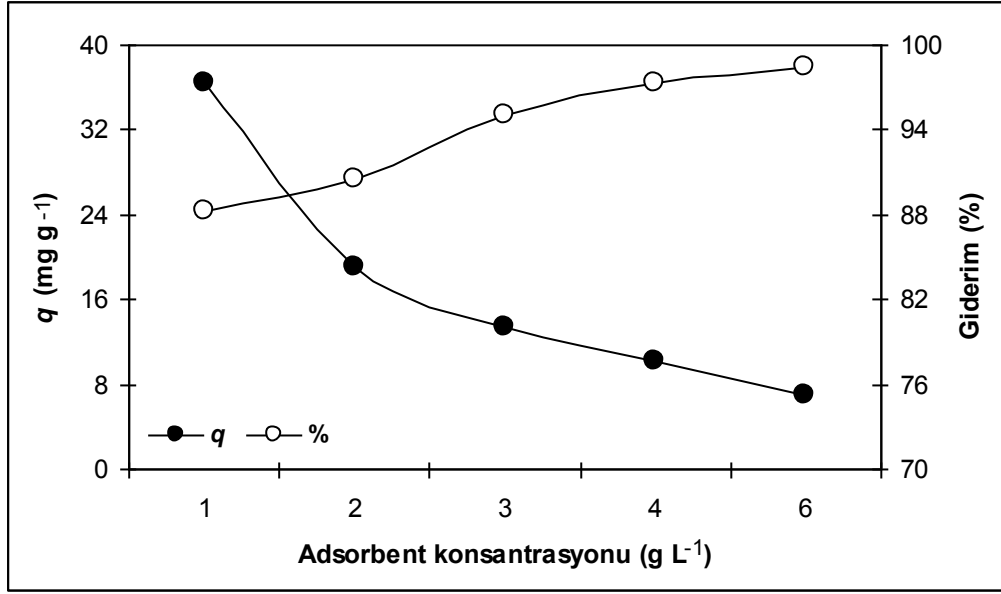
Şekil 4.5. Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.5'te belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 μm , boya konsantrasyonu: 40 mg L^{-1} , sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$ ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e yükseltildiğinde 36,80 mg g^{-1} 'den 6,77 mg g^{-1} 'e düşmüştür. Bu durum birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının azalmasından kaynaklanmıştır (Crini ve ark., 2007). Buna karşın adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e artırıldığında yüzde olarak boya giderimi %86,45'ten %97,42'ye yükselmiştir. Böyle bir durum ise büyük olasılıkla adsorbent miktarının artışıyla daha fazla yüzey alanına ve boyanın adsorpsiyonu için daha fazla bağlanma bölgesinin varlığına bağlanmaktadır (Nasuha ve ark., 2010).



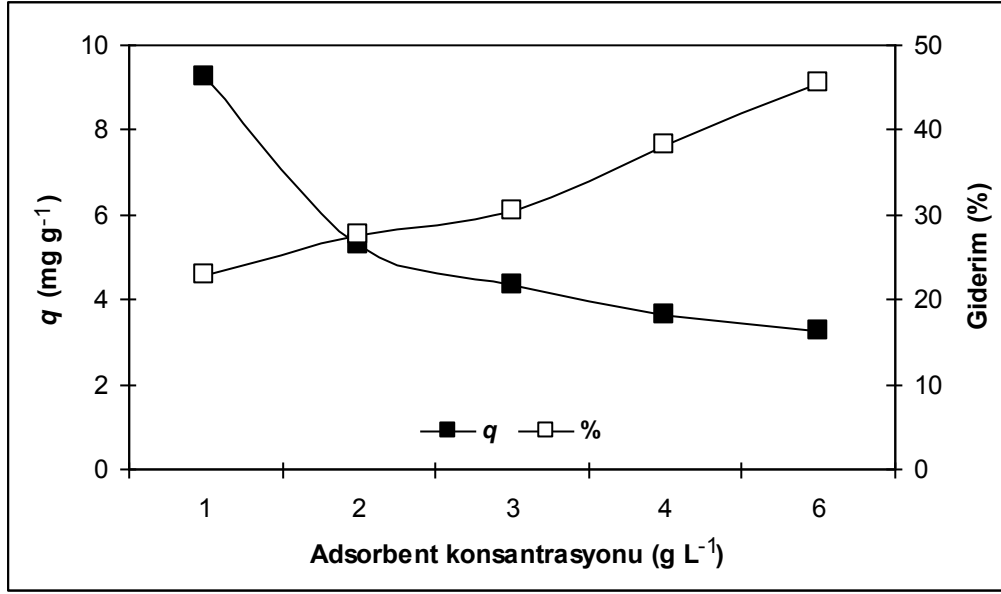
Şekil 4.6. Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.6'da verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 μm , boya konsantrasyonu: 40 mg L^{-1} , sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$ ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e yükseltildiğinde 12,48 mg g^{-1} 'den 3,37 mg g^{-1} 'e düşmüştür. Bu sonuç birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının azalması nedeniyledir (Akar ve ark., 2009). Diğer taraftan adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e artırıldığında yüzde olarak boya giderimi %30,18'den %46,62'ye yükselmiştir. Bu durum büyük ihtimalle adsorbent dozunun artışı ile artan yüzey alanı ve bağlanma bölgesinden kaynaklanmaktadır (Ho ve Chiang, 2001).



Şekil 4.7. Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbent konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.7'de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 μm , boya konsantrasyonu: 40 mg L^{-1} , sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$ ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e yükseltildiğinde 36,50 mg g^{-1} 'den 6,91 mg g^{-1} 'e düşmüştür. Bu davranış birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının düşmesinden meydana gelmiştir (Crini ve ark., 2007). Bunun aksine adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e artırıldığında yüzde olarak boya giderimi %88,20'den %98,45'e yükselmiştir. Böyle bir sonuç ise muhtemelen adsorbent miktarının artışıyla artan yüzey alanına ve boya adsorpsiyonu için artan bağlanma bölgesinin varlığına dayandırılmaktadır (Nasuha ve ark., 2010).

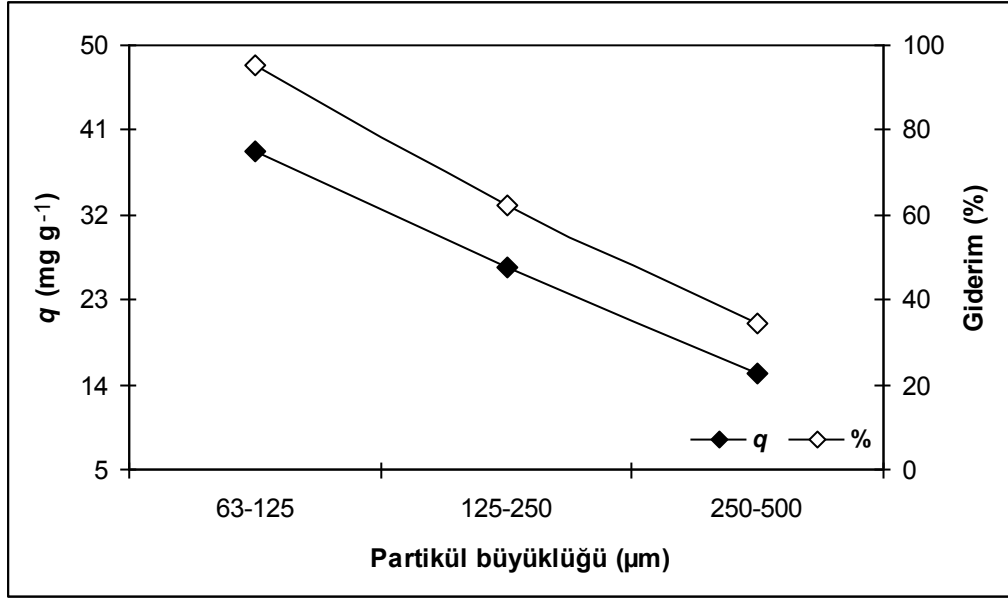


Şekil 4.8. Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbent konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.8'de belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 μm , boya konsantrasyonu: 40 mg L^{-1} , sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$ ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e yükseltildiğinde 9,23 mg g^{-1} 'den 3,25 mg g^{-1} 'e düşmüştür. Bu tutum birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının düşüşünden meydana gelmiştir (Akar ve ark., 2009). Ancak adsorbent derişimi 1 g L^{-1} 'den 6 g L^{-1} 'e artırıldığında yüzde olarak boya giderimi %22,86'dan %45,42'ye yükselmiştir. Böyle bir sonuç büyük olasılıkla adsorbent miktarının yükselmesi ile fazlalaşan yüzey alanı ve bağlanma bölgesinden kaynaklanmaktadır (Ho ve Chiang, 2001).

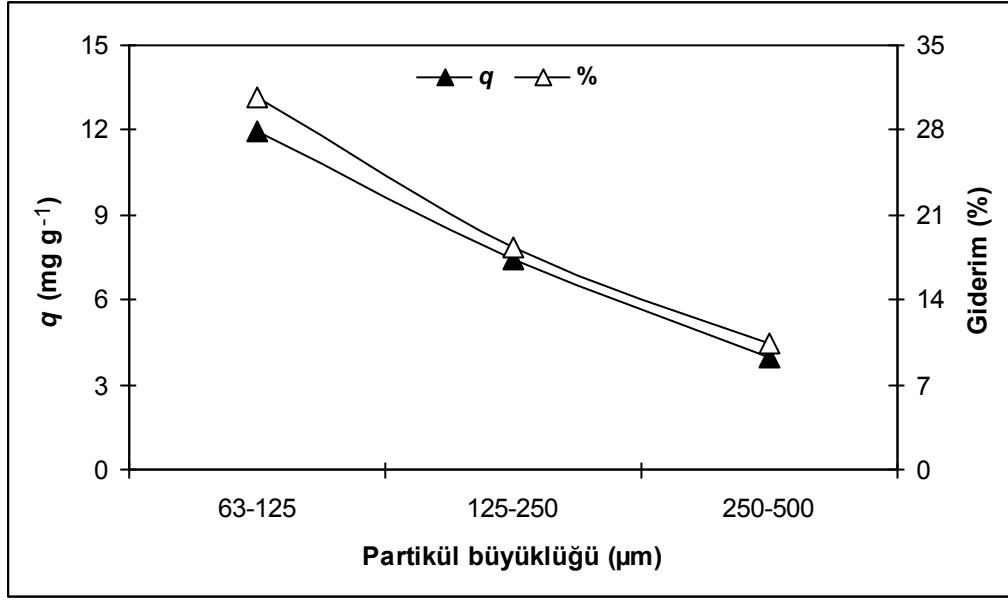
4.1.3. Adsorbent partikül büyüklüğü

Kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün etkisi, büyüklüğü 63 ile 500 μm aralığında değişen partiküller kullanılarak yapılmıştır.



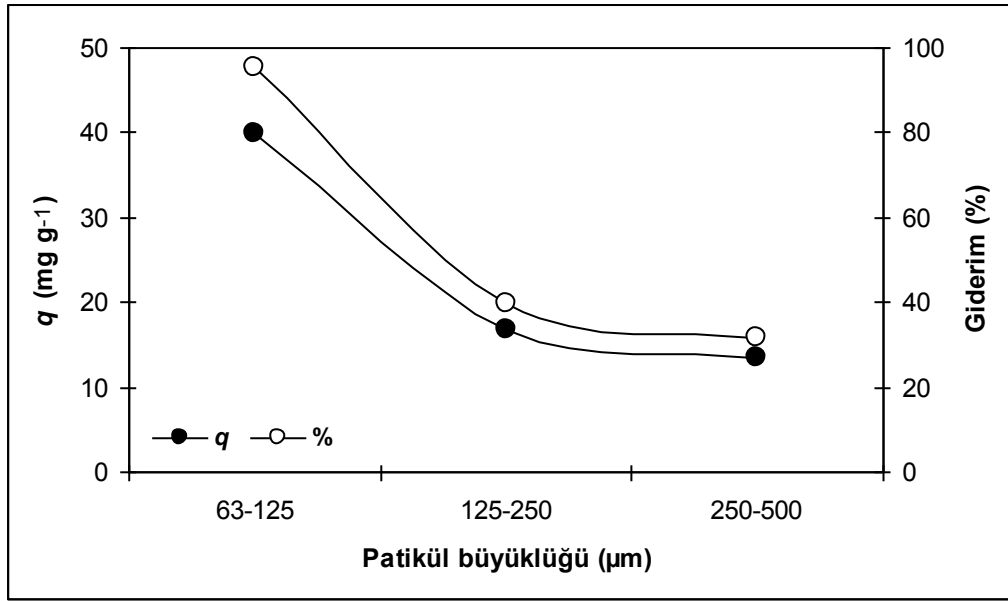
Şekil 4.9. Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi

Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün etkisi, Şekil 4.9'da verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorbent partikül büyüklüğü arttıkça boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu azalmıştır. Adsorpsiyon miktarı, partikül büyüklüğü 63-125 μm'de 38,69 mg g⁻¹ (%95,12) ve 250-500 μm'de 15,24 mg g⁻¹ (%34,63) olarak bulunmuştur. Bu durum büyük olasılıkla partikül büyüklüğü azaldıkça boya adsorpsiyonu için adsorbentin temas yüzeyinin artmasından kaynaklanmaktadır (de Oliveira ve ark., 2010; Chowdhury ve Saha, 2010).



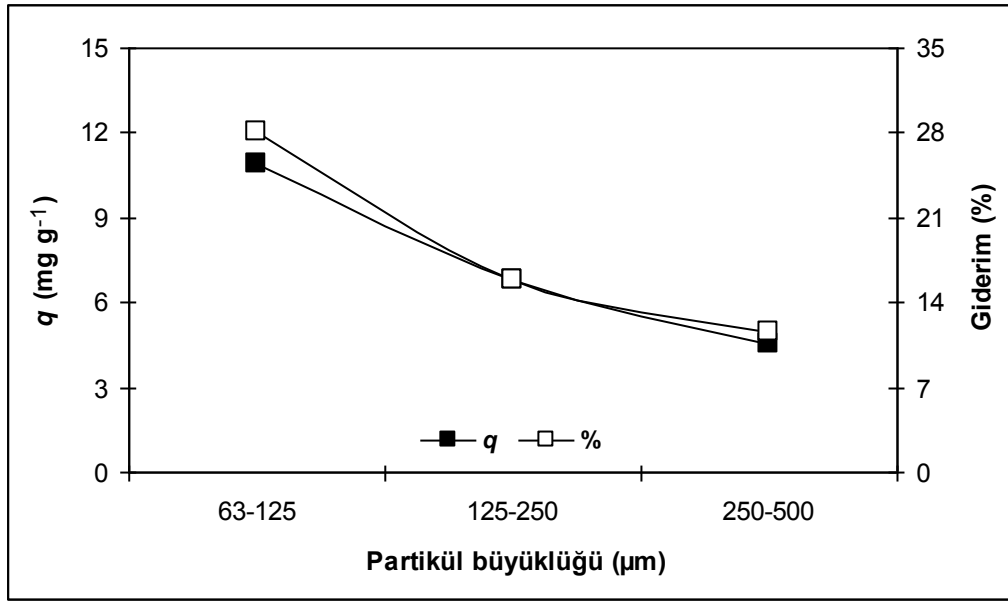
Şekil 4.10. Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi

Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün etkisi, Şekil 4.10’da gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorbent partikül büyüklüğü fazlaştıkça boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu düşmüştür. Adsorpsiyon miktarı, partikül büyüklüğü 63-125 μm’de 11,95 mg g⁻¹ (%30,69) ve 250-500 μm’de 3,98 mg g⁻¹ (%10,47) olarak belirlenmiştir. Bu sonuç muhtemelen partikül büyüklüğü düştükçe adsorbentin temas yüzeyinin artmasından dolayıdır (Doğan ve ark., 2009; de Oliveira ve ark., 2010).



Şekil 4.11. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün etkisi, Şekil 4.11’de belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorbent partikül büyüklüğü arttıkça boya adsorpsiyon miktarı azalmıştır. Adsorpsiyon miktarı, partikül büyüklüğü 63-125 µm’de 39,74 mg g⁻¹ (%95,20) ve 250-500 µm’de 13,42 mg g⁻¹ (%31,65) olarak hesaplanmıştır. Böyle bir durum büyük olasılıkla partikül büyüklüğü küçüldükçe boya bağlanması için adsorbentin temas yüzeyinin artmasından dolayıdır (Doğan ve ark., 2009; Chowdhury ve Saha, 2010).

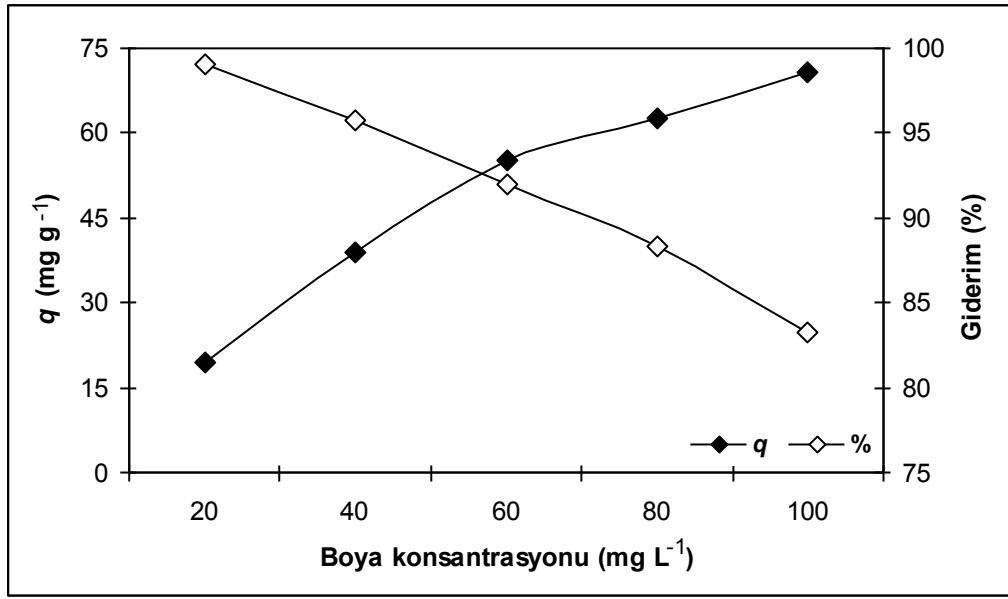


Şekil 4.12. Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna adsorbent partikül büyüklüğünün etkisi

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna partikül büyüklüğünün etkisi, Şekil 4.12’de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorbent partikül büyüklüğü yükseldikçe boya adsorpsiyonu düşmüştür. Adsorpsiyon miktarı, partikül büyüklüğü 63-125 µm’de 10,90 mg g⁻¹ (%28,10) ve 250-500 µm’de 4,51 mg g⁻¹ (%11,54) olarak bulunmuştur. Bu davranış büyük ihtimalle partikül büyüklüğü azaldıkça boya adsorpsiyonu için temas yüzeyinin artışı nedeniyle (de Oliveira ve ark., 2010; Chowdhury ve Saha, 2010).

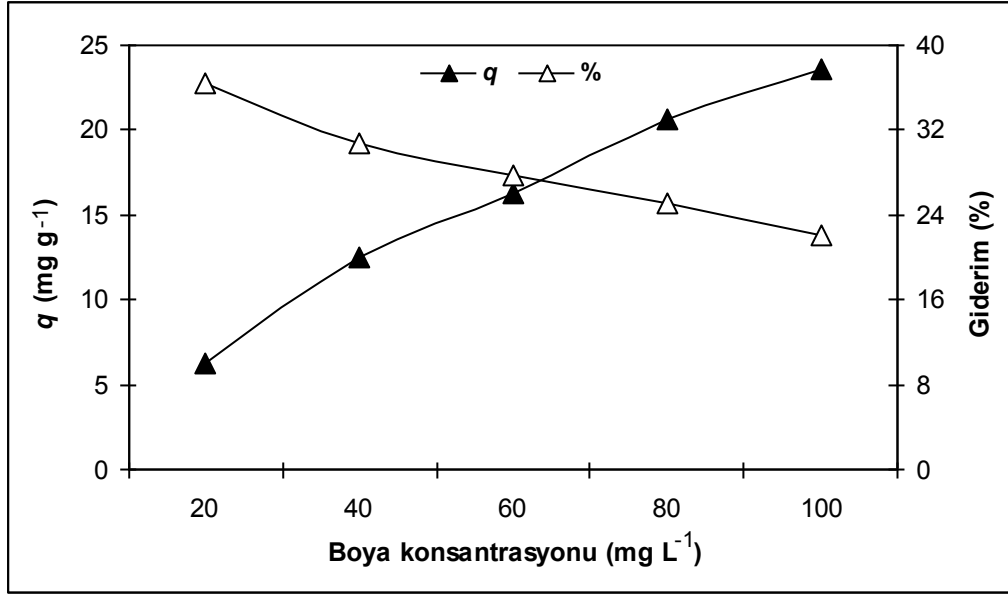
4.1.4. Boya konsantrasyonu

Kızılcım kozalak ve yaprak adsorbentleri tarafından sulu çözeltilerden BR 46 ve AY 220 boyalarının uzaklaştırılmasına etki eden boya derişim değerlerini belirlemek için konsantrasyonu 20 mg L⁻¹ ile 100 mg L⁻¹ aralığında değişen boya miktarları kullanılmıştır.



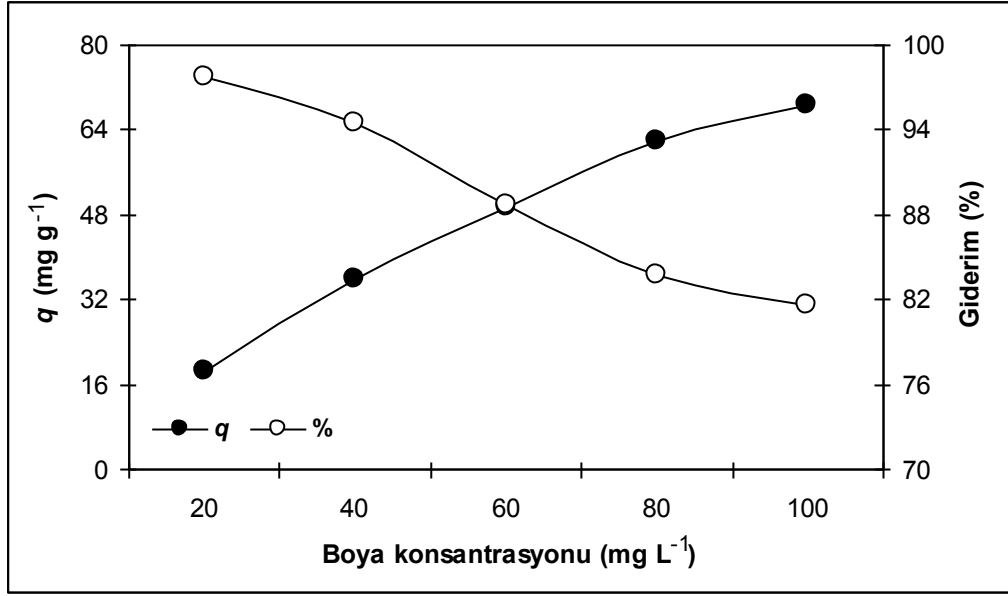
Şekil 4.13. Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.13'te belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e artırıldığında 19,30 mg g⁻¹'den 70,76 mg g⁻¹'e yükselmiştir. Bu sonuç boya miktarının artmasıyla artan konsantrasyon gradientinin neden olduğu itici gücün yükselmesinden kaynaklanmıştır (Baek ve ark., 2010). Buna karşın boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde yüzde olarak boya giderimi %99,07'den %83,21'e düşmüştür. Böyle bir durum ise büyük olasılıkla tüm adsorbentlerin boya adsorpsiyonu için belli bir boya konsantrasyonunda doymun hale gelen sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olmalarından dolayıdır (Zeroual ve ark., 2006).



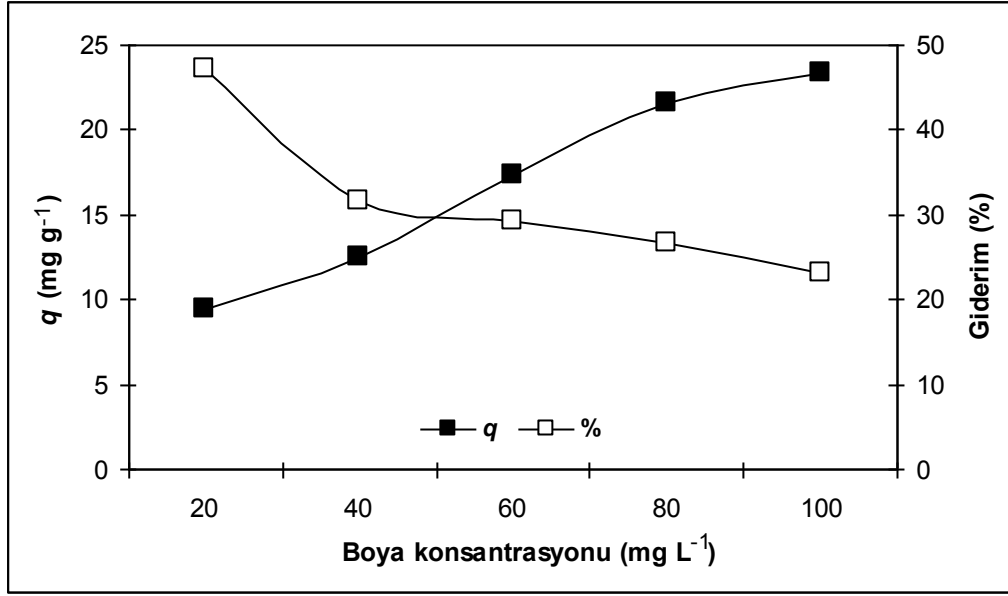
Şekil 4.14. Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.14'te gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde 6,24 mg g⁻¹'den 23,53 mg g⁻¹'e yükselmiştir. Bu durum muhtemelen boya miktarının artışıyla artan derişim farkının sebep olduğu itme kuvvetinin artmasından dolayıdır (Khattri ve Singh, 2009). Ancak boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e artırıldığında yüzde olarak boya giderimi %36,40'tan %22,17'ye gerilemiştir. Bu tutum büyük ihtimalle tüm adsorbentlerin boya adsorpsiyonu için belli bir boya konsantrasyonunda doygun hale gelen belirli sayıda aktif bölgeleri olması sebebiyledir (Tsai ve Chen, 2010).



Şekil 4.15. Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Boya konsantrasyonunun BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.15'te verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e artırıldığında 18,58 mg g⁻¹'den 68,80 mg g⁻¹'e yükselmiştir. Bu sonuç büyük ihtimalle boya miktarının artmasıyla artan konsantrasyon gradientinin neden olduğu itici gücün yükselmesinden meydana gelmiştir (Khattri ve Singh, 2009; Baek ve ark., 2010). Bu durumun aksine boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde yüzde olarak boya giderimi %97,80'den %81,54'e düşmüştür. Böyle bir durum muhtemelen tüm adsorbentlerin belli bir boya konsantrasyonunda doygun hale gelen sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olmalarından dolayıdır (Zeroual ve ark., 2006; Tsai ve Chen, 2010).

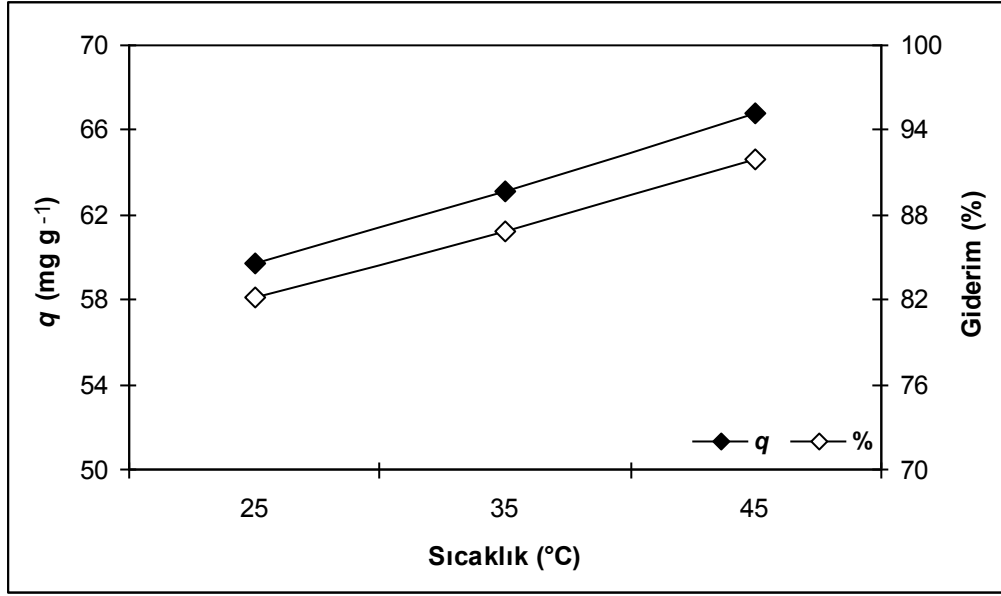


Şekil 4.16. Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi

Boya konsantrasyonunun AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna etkisi, Şekil 4.16'da gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 75 dakika). Adsorpsiyon miktarı, boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde 9,40 mg g⁻¹'den 23,31 mg g⁻¹'e artmıştır. Bu durum muhtemelen boya miktarının artmasıyla artan derişim farkının sebep olduğu itici kuvvetin artışından meydana gelmiştir (Baek ve ark., 2010). Buna karşın boya derişimi 20 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde yüzde olarak boya giderimi %47,17'den %23,15'e gerilemiştir. Bu davranış ise büyük olasılıkla tüm adsorbentlerin boya adsorpsiyonu için belli bir boya derişiminde doymun hale gelen belirli sayıda aktif bölge içermesinden kaynaklanmaktadır (Tsai ve Chen, 2010).

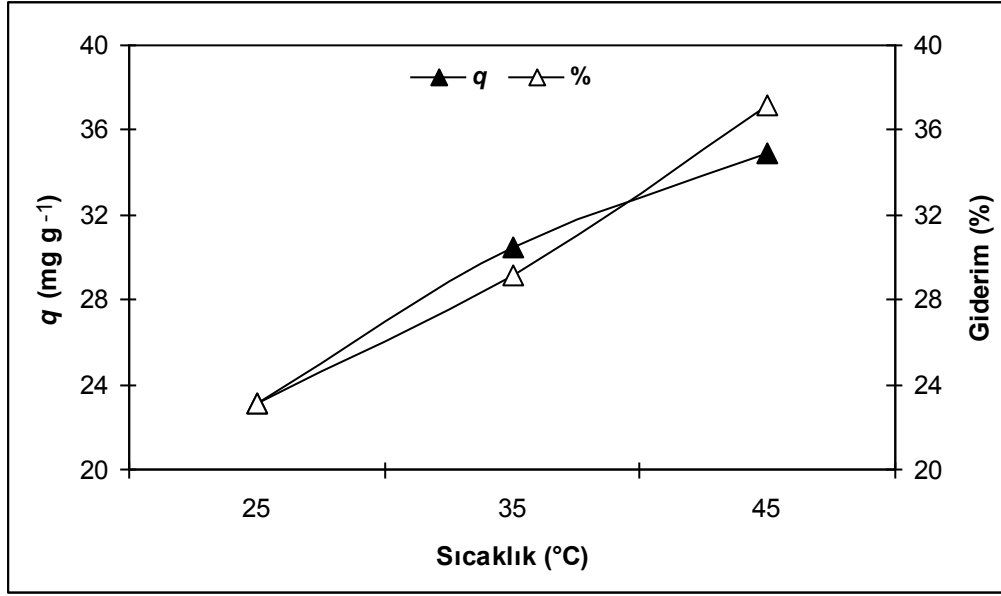
4.1.5. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon prosesine etki eden oldukça önemli bir parametredir (Chowdhury ve Saha, 2010). BR 46 ve AY 220 boyalarının kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, 25 ile 45 °C değer aralığında çalışılmıştır.



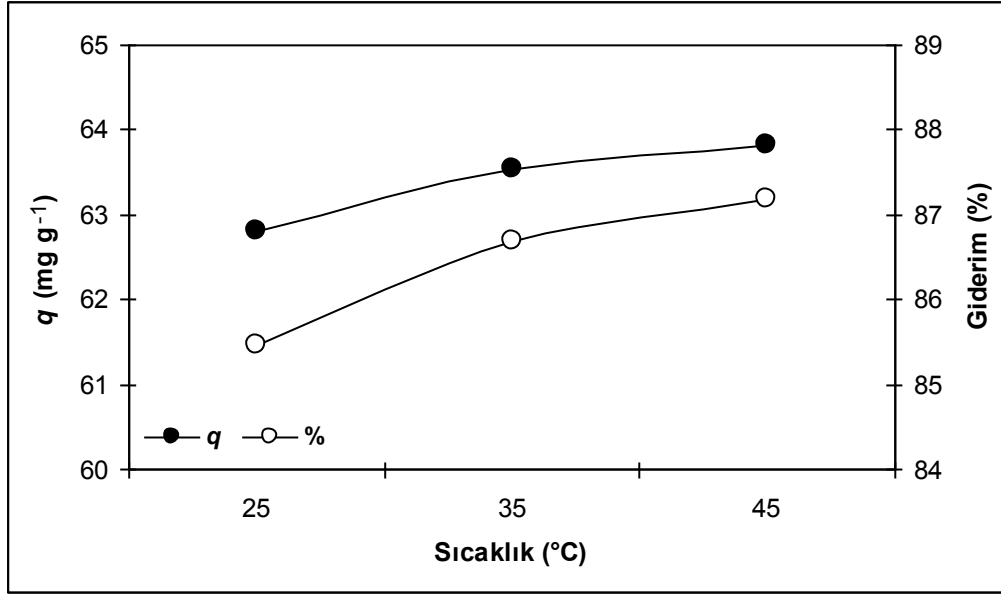
Şekil 4.17. Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, Şekil 4.17’de belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve temas süresi: 75 dakika). Sıcaklık arttıkça boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu artmıştır. Adsorpsiyon miktarı, 25 °C’de 59,71 mg g⁻¹ (%82,23) ve 45 °C’de 66,76 mg g⁻¹ (%91,96) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla birlikte artması, bu sistemin endotermik bir doğaya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum muhtemelen sıcaklık değerinin yükselmesi ile boya moleküllerinin mobilitesinin artmasından kaynaklanmaktadır (Almeida ve ark., 2009).



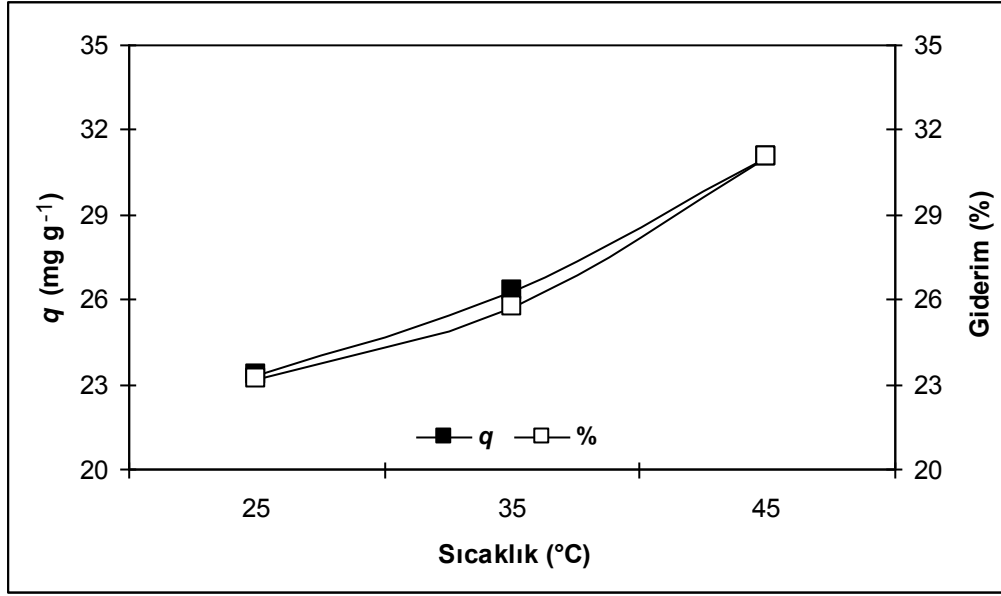
Şekil 4.18. Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, Şekil 4.18’de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve temas süresi: 75 dakika). Sıcaklık yükseldikçe boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu da yükselmiştir. Adsorpsiyon miktarı, 25 °C’de 23,16 mg g⁻¹ (%23,10) ve 45 °C’de 34,89 mg g⁻¹ (%37,15) olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon miktarının sıcaklıkla artması, bu adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir. Bu sonuç büyük ihtimalle sıcaklığın artışıyla boya taneciklerinin hareketinin artışından dolayıdır (Saeed ve ark., 2010).



Şekil 4.19. Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, Şekil 4.19'da verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve temas süresi: 75 dakika). Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı artmıştır. Adsorpsiyon miktarı, 25 °C'de 62,81 mg g⁻¹ (%85,46) ve 45 °C'de 63,82 mg g⁻¹ (%87,17) olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla yükselmesi, bu adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu davranış büyük olasılıkla sıcaklık değerinin yükselmesiyle boya moleküllerinin mobilitesinin artmasından kaynaklanmaktadır (Almeida ve ark., 2009; Saeed ve ark., 2010).

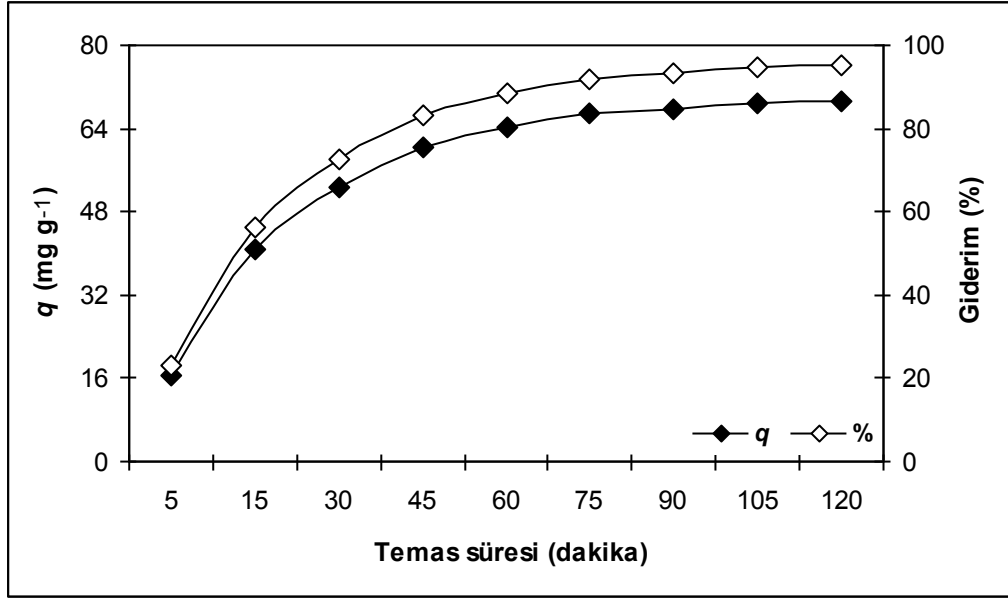


Şekil 4.20. Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, Şekil 4.20’de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve temas süresi: 75 dakika). Sıcaklık fazlaştıkça boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu da artmıştır. Adsorpsiyon miktarı, 25 °C’de 23,31 mg g⁻¹ (%23,15) ve 45 °C’de 31,05 mg g⁻¹ (%31,03) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon miktarındaki artış, bu adsorpsiyon sisteminin endotermik olduğunu belirtmiştir. Bu tutum muhtemelen sıcaklığın artmasıyla boya taneciklerinin hareketlerinin artışından meydana gelmiştir (Saeed ve ark., 2010).

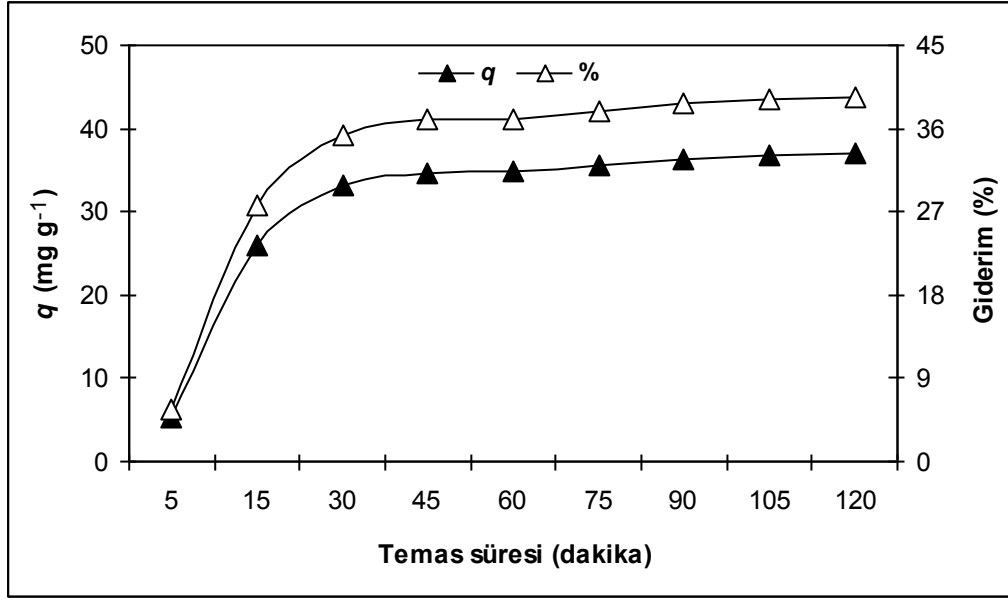
4.1.6. Temas süresi

Temas süresi, ekonomik atık su temizleme sistemlerinin dizaynında önemli parametrelerden biridir (Liu ve ark., 2011). Kızılcım kozalak ve yaprakları tarafından BR 46 ve AY 220 boyalarının sıvı çözeltilerden uzaklaştırılmasına temas süresinin etkisi, 0 ile 120 dakika aralığında incelenmiştir.



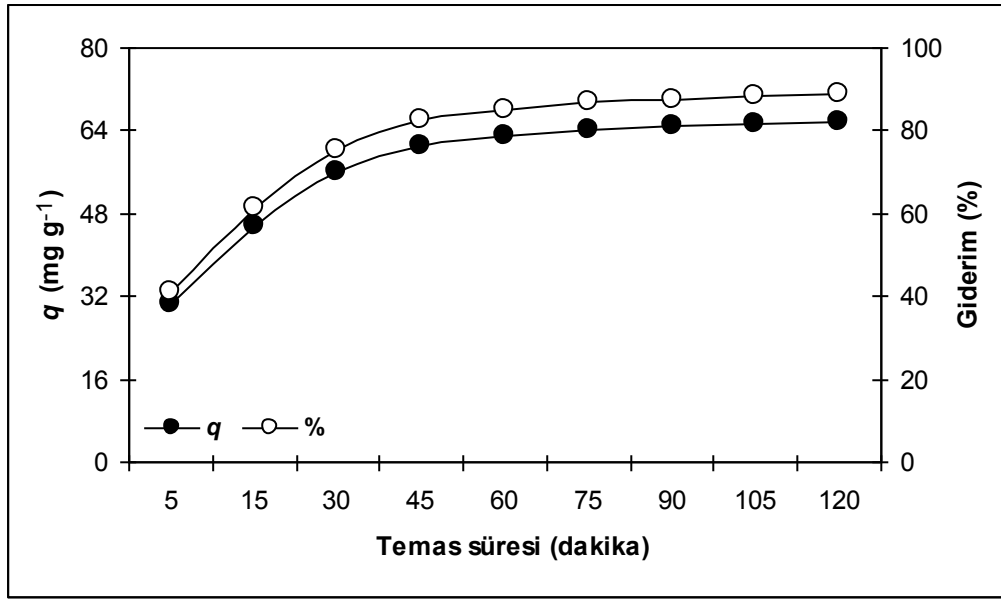
Şekil 4.21. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, Şekil 4.21’de belirtilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve sıcaklık: 45 °C). BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu, ilk 45 dakika içinde (60,38 mg g⁻¹, %83,17) hızlı bir şekilde artmış ve daha sonra yavaşlayarak yaklaşık 120 dakika içerisinde (69,12 mg g⁻¹, %95,20) dengeye ulaşmıştır. Başlangıçta adsorpsiyon oranının yüksek olması, büyük olasılıkla boyanın uzaklaştırılması için adsorbent yüzeyinde çok fazla sayıda bulunan bağlanma bölgelerinin varlığından dolayıdır. Zaman geçtikçe bu bölgeler boya molekülleri tarafından doyurulduğundan adsorpsiyon oranı da düşmüş ve belirli bir değerde sabitlenmiştir (Nandi ve ark., 2009).



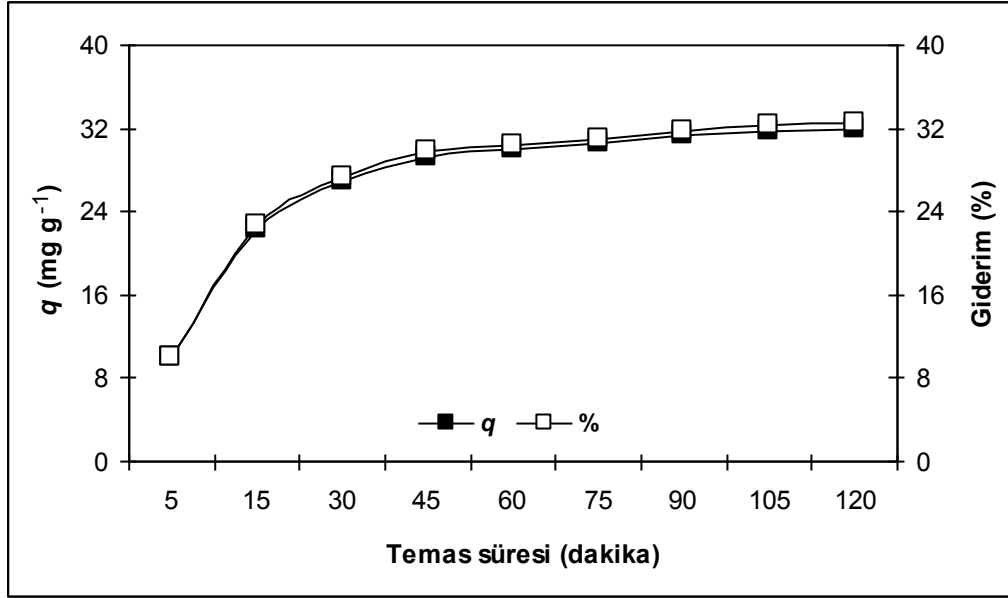
Şekil 4.22. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, Şekil 4.22’de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve sıcaklık: 45 °C). AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu, ilk 30 dakika içinde (33,08 mg g⁻¹, %35,23) hızlı bir şekilde yükselmiş ve daha sonra azalarak aşağı yukarı 120 dakikada (36,92 mg g⁻¹, %39,31) dengeye varmıştır. İlk başta adsorpsiyon miktarının yüksek olması, muhtemelen boyanın giderimi için adsorbent yüzeyinde fazla sayıda var olan boya bağlama bölgeleri sebebiyledir. Zaman ilerledikçe bu bölgeler boya molekülleri tarafından kaplandığından adsorpsiyon miktarı azalmış ve belirli bir noktada durmuştur (Mittal ve ark., 2010).



Şekil 4.23. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, Şekil 4.23'te verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve sıcaklık: 45 °C). BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu, ilk 30 dakika içinde (55,86 mg g⁻¹, %75,43) hızlı bir biçimde artmış ve daha sonra yavaşlayarak yaklaşık 120 dakika içerisinde (65,73 mg g⁻¹, %88,76) dengeye gelmiştir. Başlangıçta boya adsorpsiyonunun fazla olması, muhtemelen adsorbent yüzeyinde çok fazla sayıda bulunan boş bağlanma bölgelerinin varlığından nedeniyledir. Zaman geçtikçe bu bölgeler boya molekülleri tarafından doyurulduğundan adsorpsiyon miktarı da azalıp sabit bir değere ulaşmıştır (Nandi ve ark., 2009; Mittal ve ark., 2010).

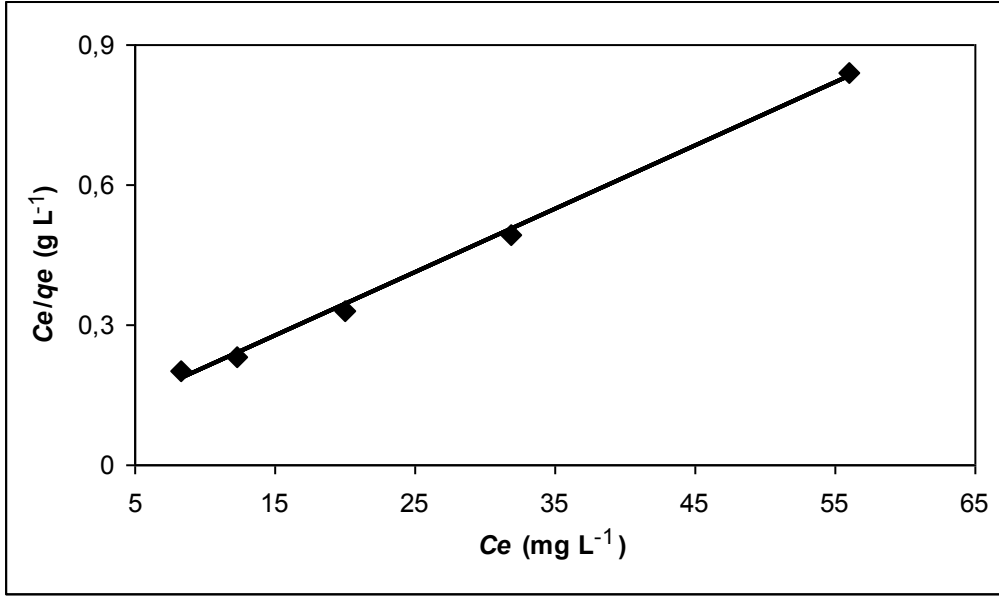


Şekil 4.24. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

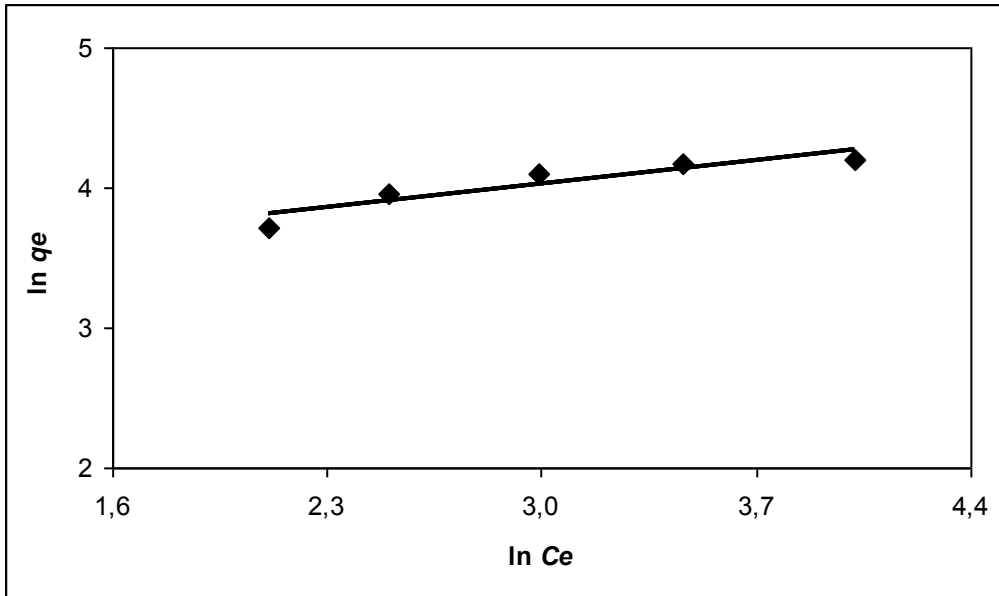
Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, Şekil 4.24'te gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹ ve sıcaklık: 45 °C). AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu, ilk 30 dakikada (26,92 mg g⁻¹, %27,37) hızlı bir biçimde artmış, daha sonra azalarak yaklaşık 120 dakikada (31,95 mg g⁻¹, %32,49) dengeye ulaşmıştır. İlk başta adsorpsiyon oranının yüksek olması, büyük olasılıkla boyanın giderimi için adsorbent yüzeyinde çok fazla sayıda bulunan bağlanma bölgeleri dolayısıyladır. Zaman ilerledikçe bu bölgeler boya molekülleri tarafından çevrilmekte ve böylece adsorpsiyon oranı azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır (Nandi ve ark., 2009).

4.2. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları

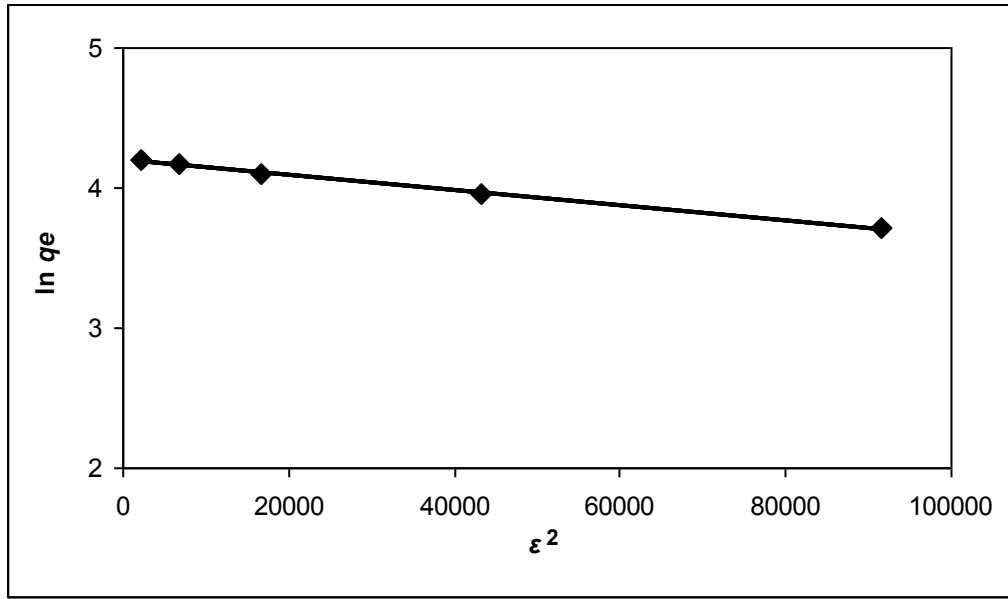
İzoterm çalışmaları, adsorpsiyon sistemlerinin anlaşılmasında oldukça önemlidir (Mahmoodi ve ark., 2011). Bu tez çalışması kapsamında yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge verileri, Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.



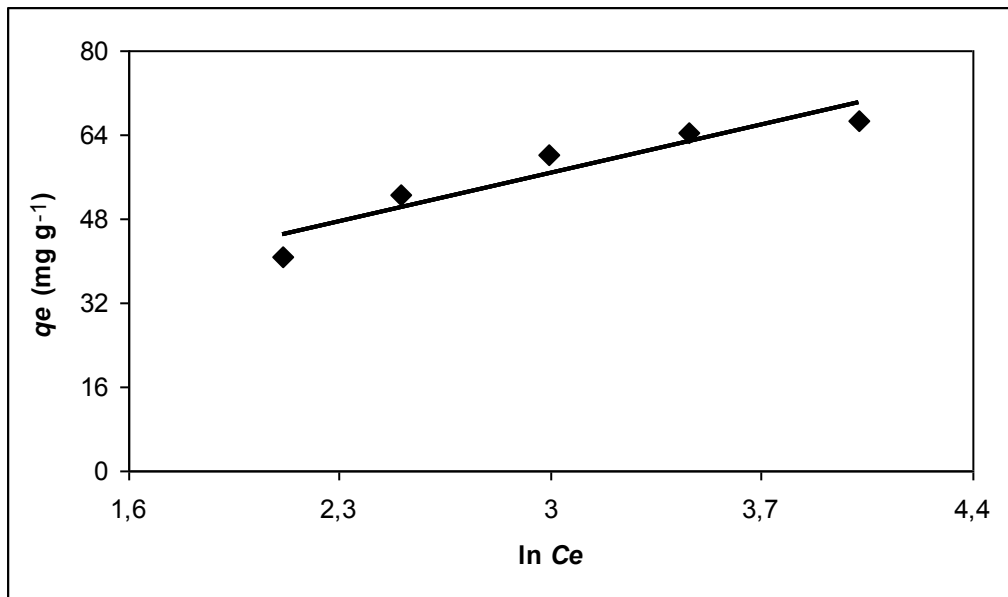
Şekil 4.25. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli



Şekil 4.26. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli



Şekil 4.27. Kızılcım kosalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli



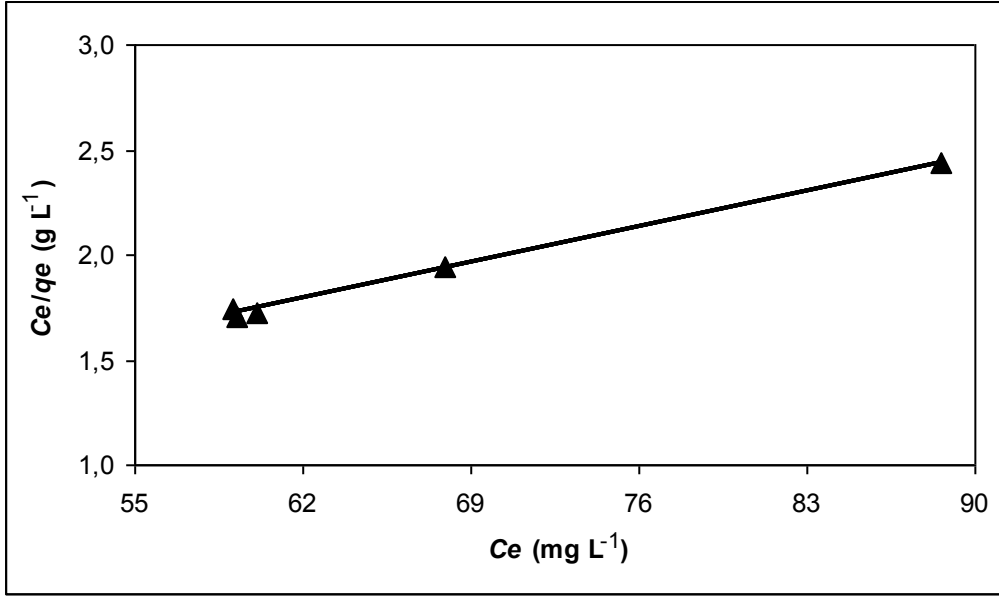
Şekil 4.28. Kızılcım kosalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli

Çizelge 4.1. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri

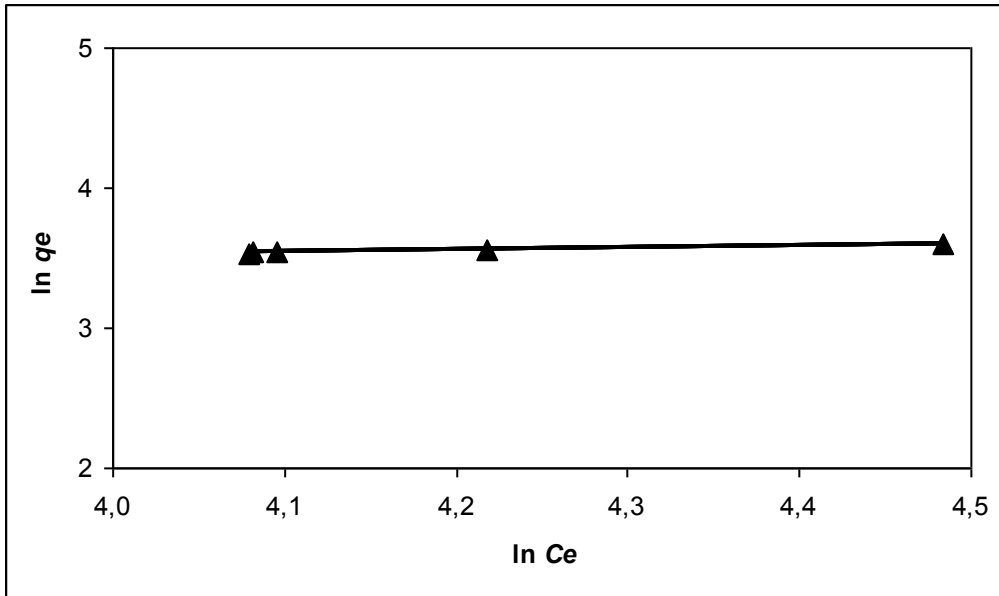
Langmuir				
	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,19	73,53	0,9984	1,02
Freundlich				
	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	n_f	R^2	RMSE
	27,03	4,13	0,8400	3,90
D-R				
	B (mol ² kJ ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,000005	66,80	0,9976	2,23
Temkin				
	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2	RMSE
	3,87	202,81	0,8820	3,23

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun denge çalışmaları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait çalışmaların şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28’de verilmiştir. Her bir izoterm modelinden elde edilen parametrelerin değerleri, Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

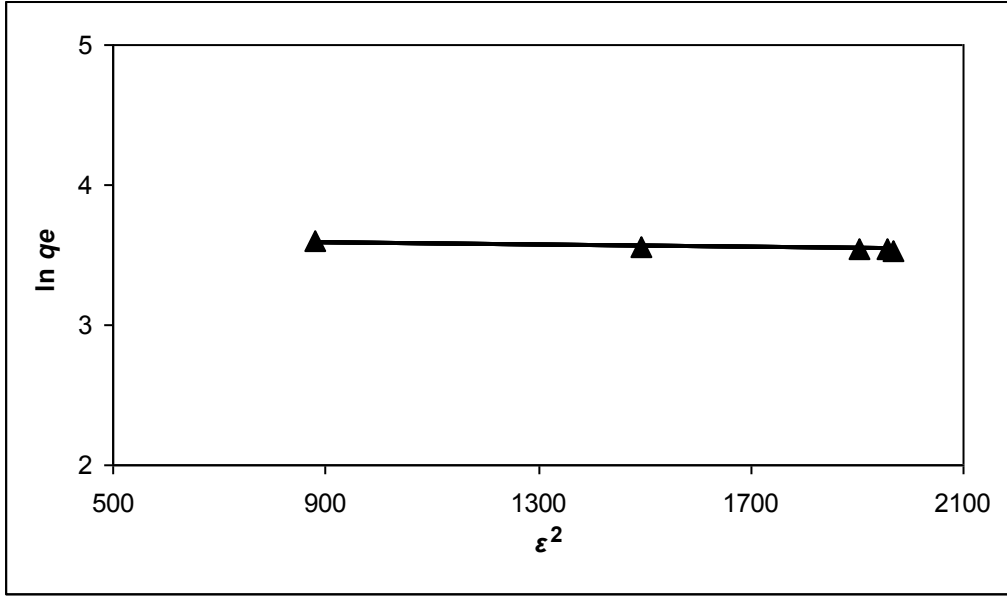
R^2 ve RMSE değerlerine bakıldığında, BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti tarafından adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modeli ile diğer izoterm modellerinden daha iyi bir şekilde ifade edildiği ortaya konmuştur (Çizelge 4.1). Ek olarak R_L (0,05)’nin 0 ile 1 arasında bir değere sahip olması Langmuir modelinin adsorpsiyon sistemine uygunluğunu belirtmiştir (Foo ve Hameed, 2010). Bu durum BR 46 boyasının adsorpsiyonunun kızılçam kozalak adsorbenti üzerinde bulunan spesifik homojen bölgelerde ve tek bir adsorpsiyon tabakasında meydana geldiğini göstermiştir (Selvam ve ark., 2008).



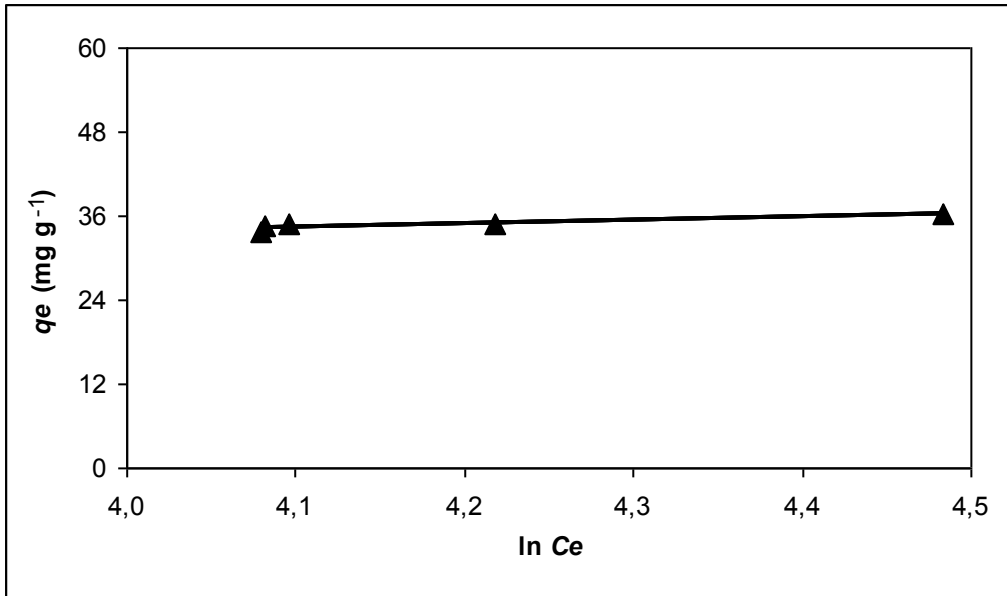
Şekil 4.29. Kızılcım kosalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli



Şekil 4.30. Kızılcım kosalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli



Şekil 4.31. Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli



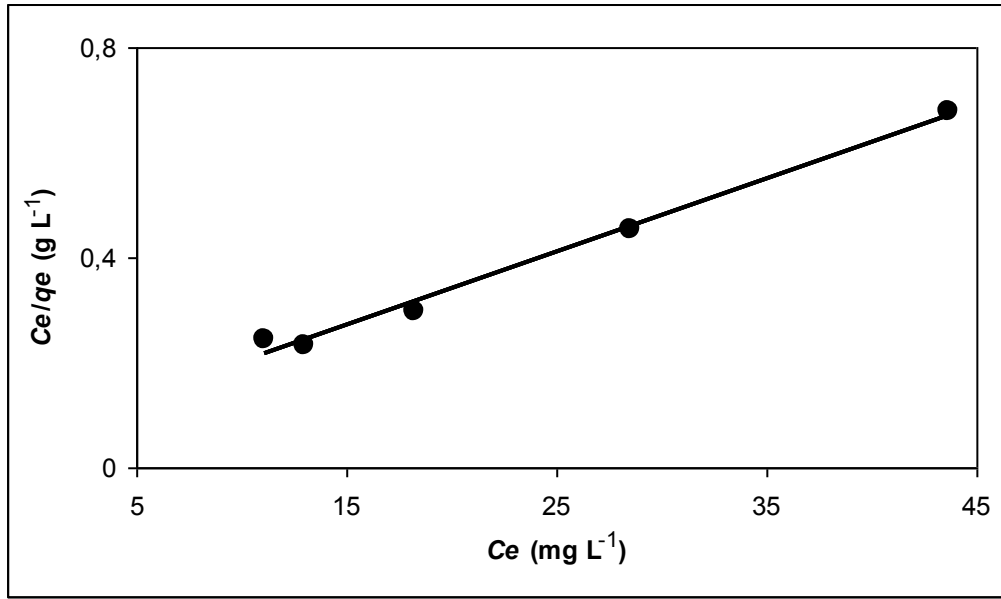
Şekil 4.32. Kızılcam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli

Çizelge 4.2. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için tüm izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri

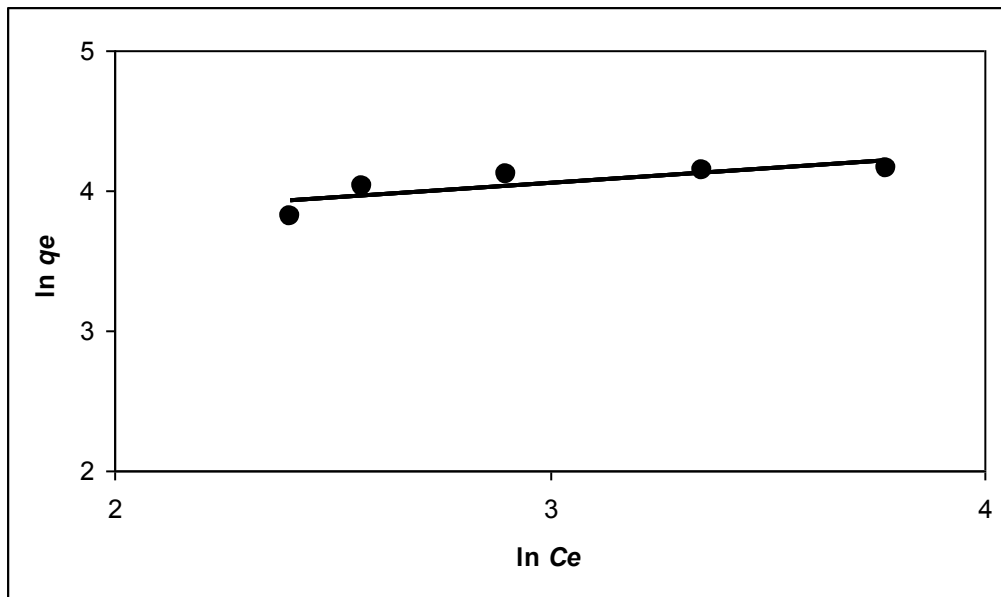
Langmuir				
	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,08	41,15	0,9963	0,31
Freundlich				
	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	n_f	R^2	RMSE
	19,48	7,19	0,8401	0,32
D-R				
	B (mol ² kJ ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,00005	37,96	0,8254	0,34
Temkin				
	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2	RMSE
	18,42	538,01	0,8471	0,32

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun denge çalışmaları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait çalışmaların şekilsel sunumu, sırasıyla Şekil 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32’de belirtilmiştir. Her bir izoterm modelinden elde edilen parametrelerin değerleri, Çizelge 4.2’de verilmiştir.

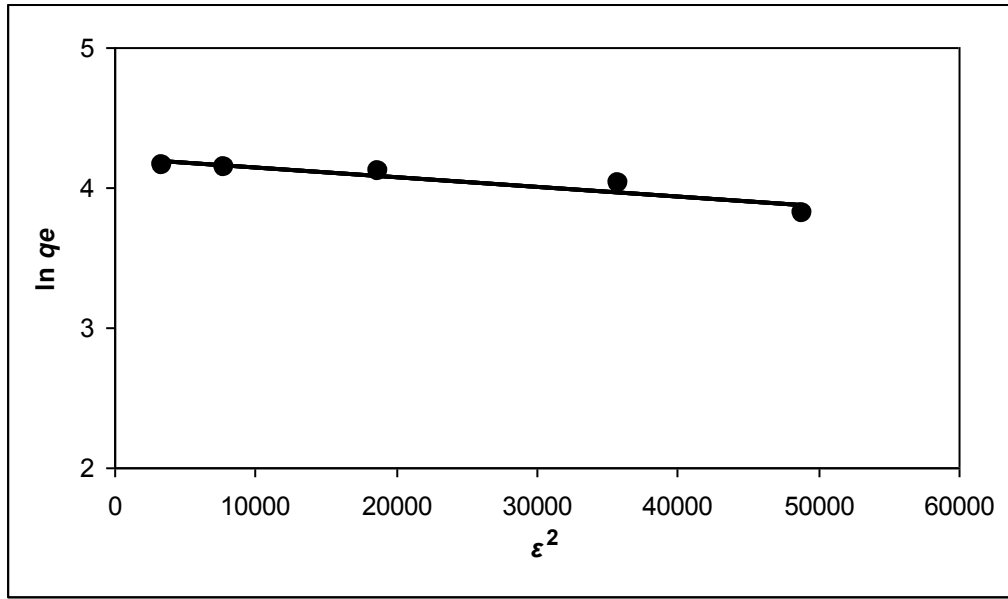
R^2 ve RMSE değerlerine göz önüne alındığında, AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu, Langmuir izoterm eşitliğiyle daha iyi bir şekilde ifade edilmiştir (Çizelge 4.2). İlaveten R_L (0,11)’nin 0 ile 1 arasında bir değere sahip olması Langmuir modelinin adsorpsiyon sistemine uygunluğunu teyit edilmiştir (Selvam ve ark., 2008). Bu sonuç AY 220 boyasının adsorpsiyonunun kızılçam kozalak adsorbenti üzerinde bulunan spesifik homojen bölgelerde ve yalnız tek adsorpsiyon tabakasında olduğunu belirtmiştir (Küncekk ve Şener, 2010).



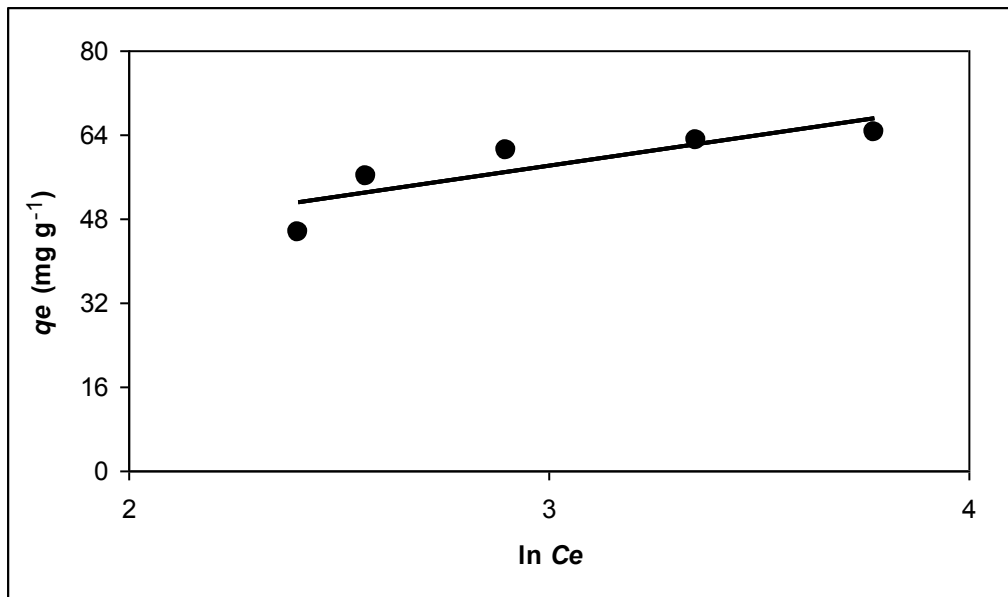
Şekil 4.33. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli



Şekil 4.34. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli



Şekil 4.35. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli



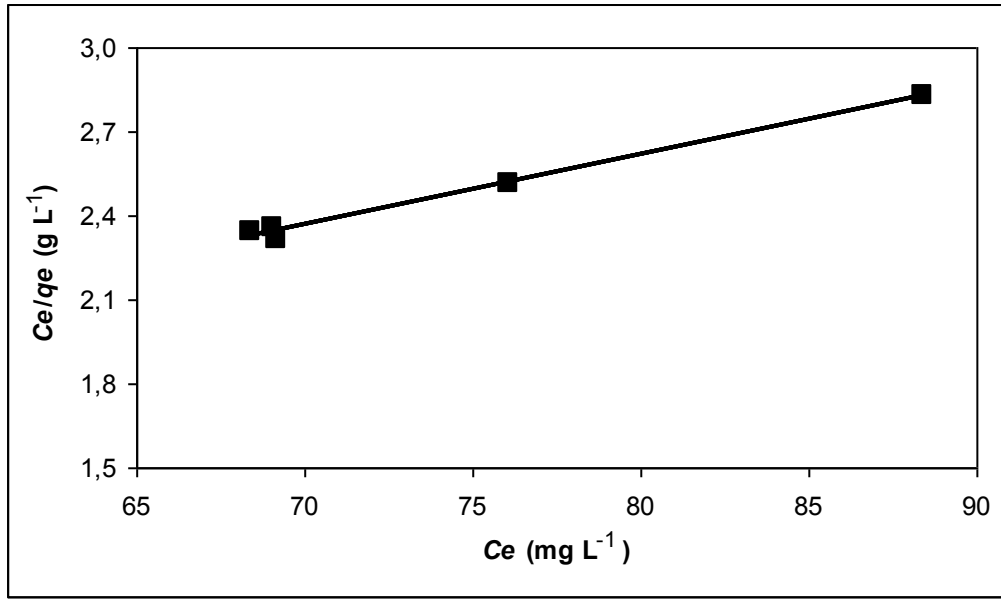
Şekil 4.36. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli

Çizelge 4.3. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonu için izoterm modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri

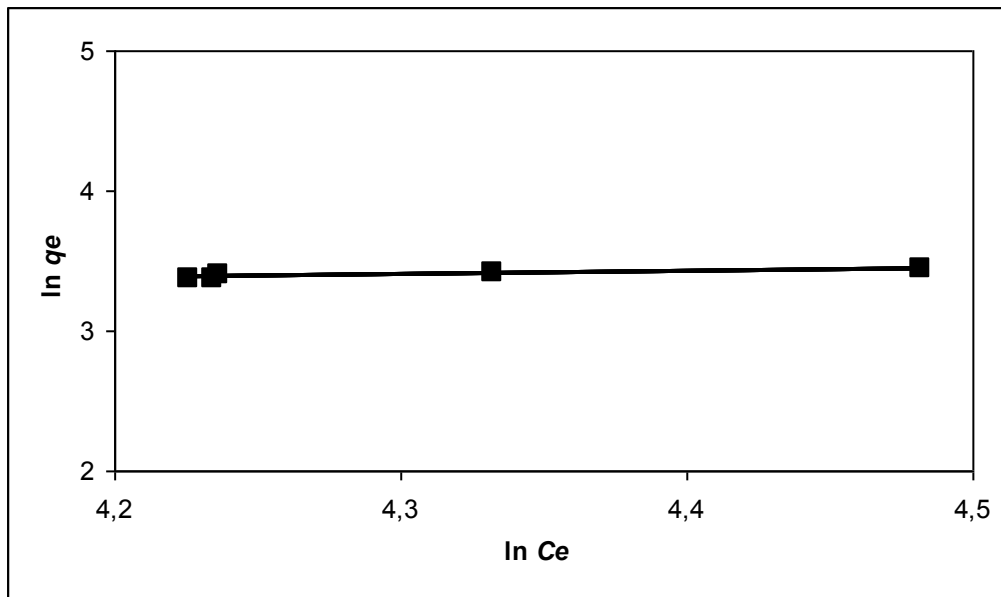
Langmuir				
	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,22	71,94	0,9911	3,17
Freundlich				
	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	n_f	R^2	RMSE
	30,87	4,82	0,6863	3,82
D-R				
	B (mol ² kJ ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,000007	67,46	0,8975	3,18
Temkin				
	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2	RMSE
	7,63	222,48	0,7224	3,61

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun denge çalışmaları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait çalışmaların şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36'da sunulmuştur. İzoterm modellerinden elde edilen tüm veriler, Çizelge 4.3'te belirtilmiştir.

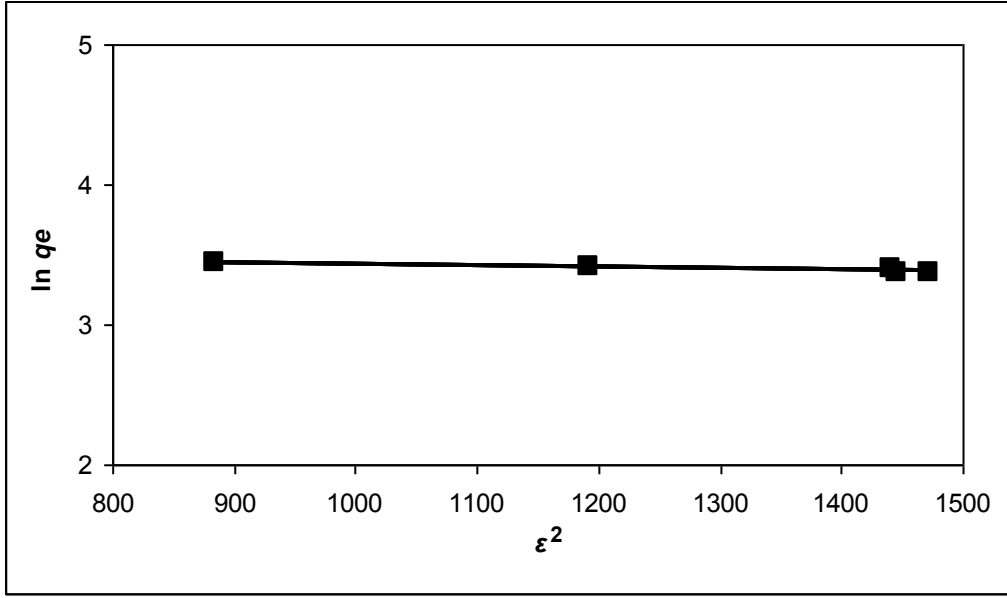
R^2 ve RMSE değerlerine dikkate alındığında, kızılçam yaprak adsorbenti tarafından BR 46 boyasının adsorpsiyonu, Langmuir modeliyle uygunluk göstermiştir (Çizelge 4.3). Buna ek olarak R_L (0,04)'nin 0 ile 1 arasında bir değerde hesaplanması adsorpsiyon prosesinin Langmuir eşitliğine uygunluğunu ortaya koymuştur (Künce ve Şener, 2010). Bu bulgu BR 46 boyasının adsorpsiyonunun kızılçam yaprak adsorbenti üzerinde bulunan spesifik homojen bölgelerde ve tek bir adsorpsiyon tabakasında olduğunu ortaya koymuştur (Foo ve Hameed, 2010).



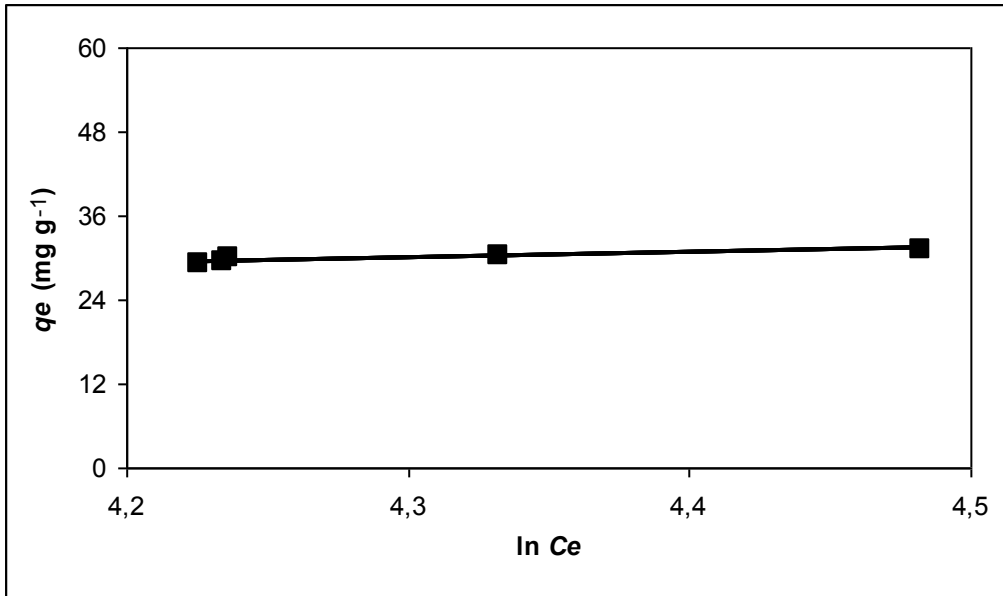
Şekil 4.37. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Langmuir denge modeli



Şekil 4.38. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Freundlich denge modeli



Şekil 4.39. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için D-R denge modeli



Şekil 4.40. Kızılcām yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için Temkin denge modeli

Çizelge 4.4. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonu için her bir izoterm modelinden elde edilen parametrelerin değerleri

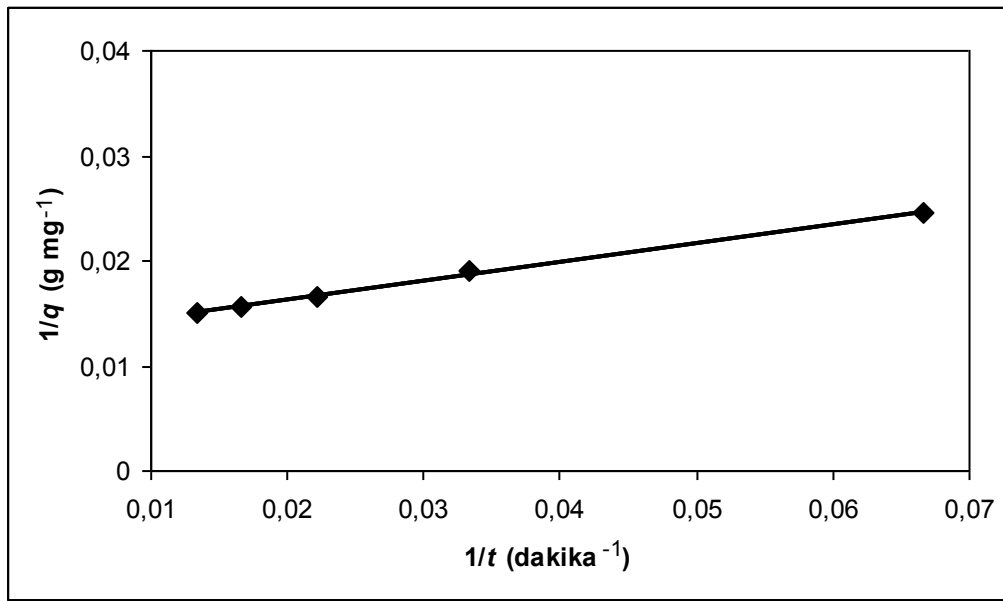
Langmuir				
	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,04	40,00	0,9911	0,2301
Freundlich				
	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	n_f	R^2	RMSE
	10,62	4,15	0,9004	0,2999
D-R				
	B (mol ² kJ ⁻²)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,0001	34,31	0,9041	0,2326
Temkin				
	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,82	357,28	0,9052	0,2316

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun denge çalışmaları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait çalışmaların şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'ta verilmiştir. Tüm izoterm modellerinden elde edilen veriler, Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

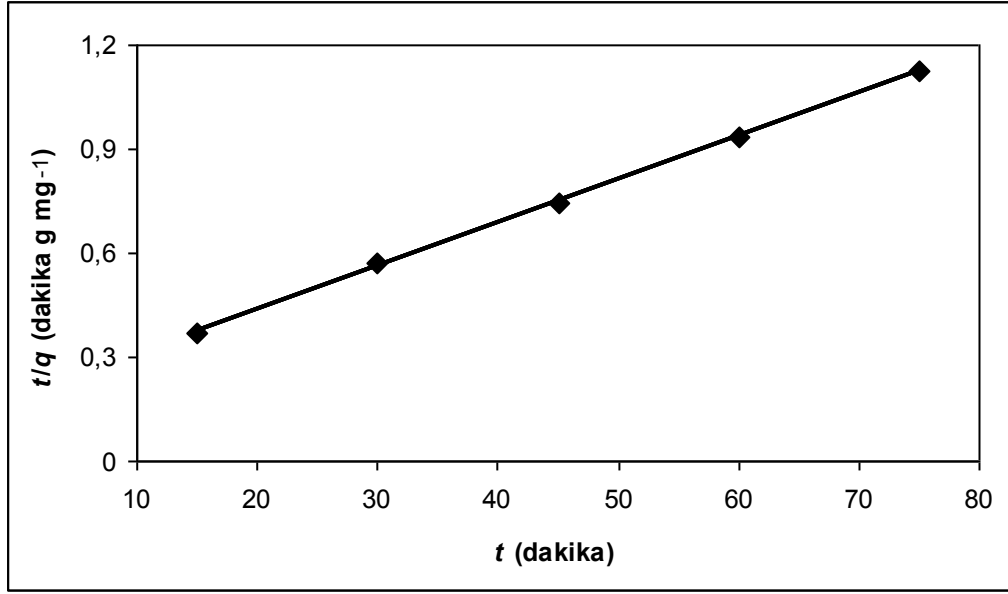
R^2 ve RMSE değerlerine göz önüne alındığında, AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti tarafından adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeliyle diğer modellerinden daha iyi bir şekilde ifade edilmiştir (Çizelge 4.4). Yine R_L (0,2) değerinin 0 ile 1 arasında bulunması Langmuir eşitliğinin adsorpsiyon olayına uygunluğunu belirtmiştir (Selvam ve ark., 2008). Bu sonuç AY 220 boyasının adsorpsiyonunun kızılçam yaprak adsorbenti üzerinde var olan spesifik homojen bölgelerde ve sadece tek bir adsorpsiyon tabakasında olduğunu göstermiştir (Künce ve Şener, 2010).

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

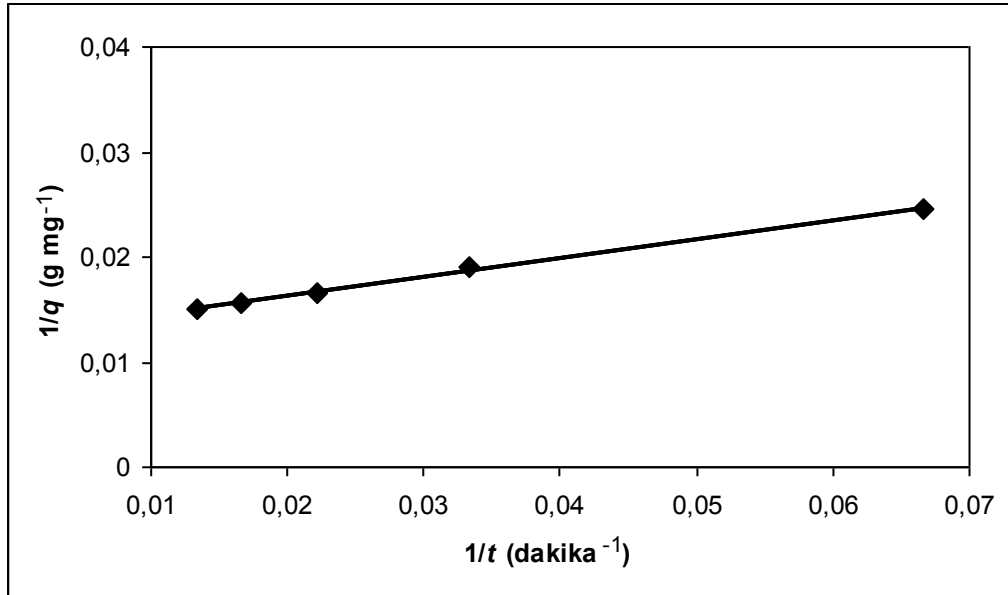
Adsorpsiyon sisteminin mekanizmasının değerlendirilmesinde ve adsorpsiyon derecesini kontrol eden potansiyel kontrol basamağının belirlenmesinde kinetik çalışmalar oldukça önemlidirler (Aksu ve ark., 2008). BR 46 ve AY 220 boyalarının kıvılcık kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun mekanizmasını ve adsorpsiyon prosesinin potansiyel kontrol basamağını ortaya koymak için bu tez çalışması kapsamında yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır.



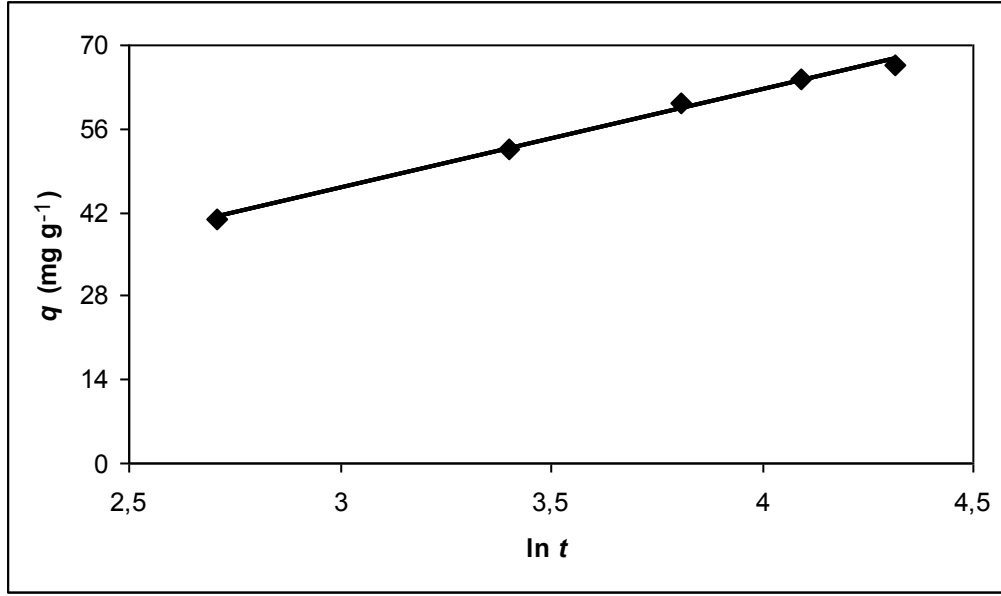
Şekil 4.41. BR 46 boyasının kıvılcık kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebe kinetik modeli



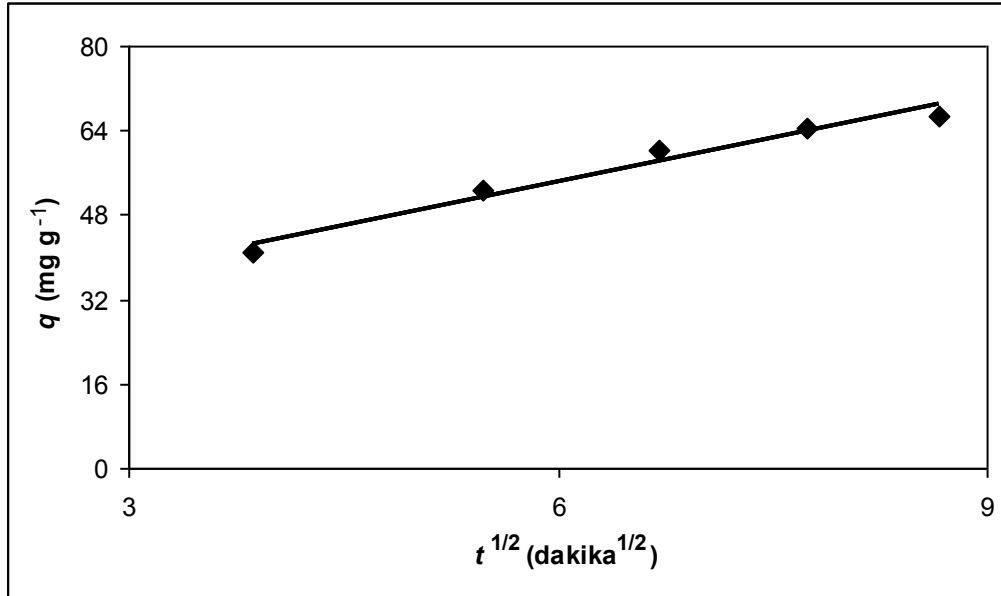
Şekil 4.42. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.43. BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli



Şekil 4.44. BR 46 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli



Şekil 4.45. BR 46 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli

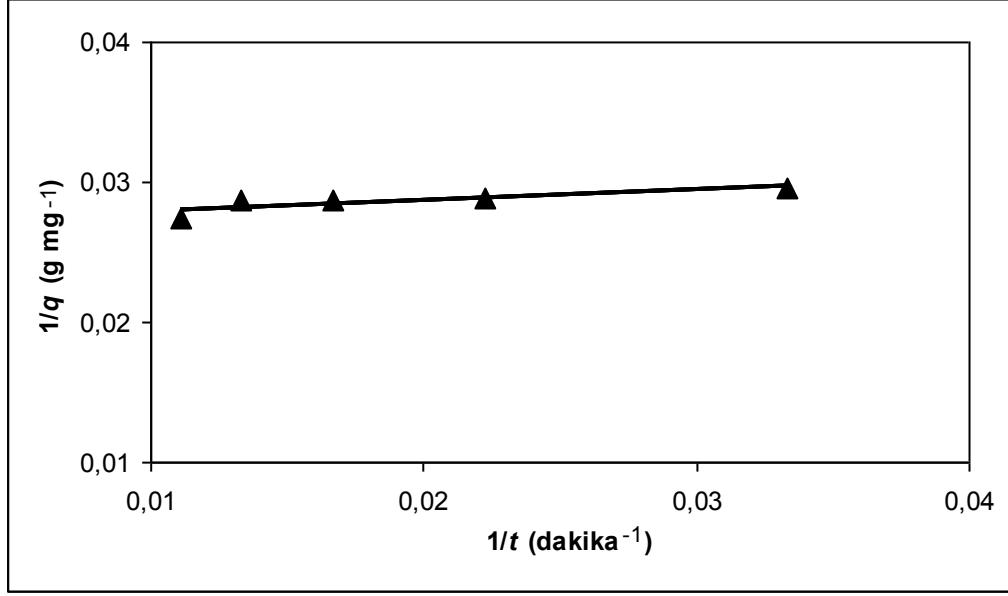
Çizelge 4.5. BR 46 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için kinetik modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri

Yalancı birinci mertebe				
	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	14,28	79,36	0,9974	0,51
Yalancı ikinci mertebe				
	k_2 (g mg ⁻¹ dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,00084	80	0,9996	0,48
Ritchie				
	k_r (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,07	79,36	0,9974	0,51
Elovich				
	α (mg g ⁻¹ dakika ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	RMSE
	13,43	0,060	0,9947	0,68
Parçacık içi difüzyon				
	k_p (mg g ⁻¹ dakika ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	5,49	21,32	0,9672	1,70

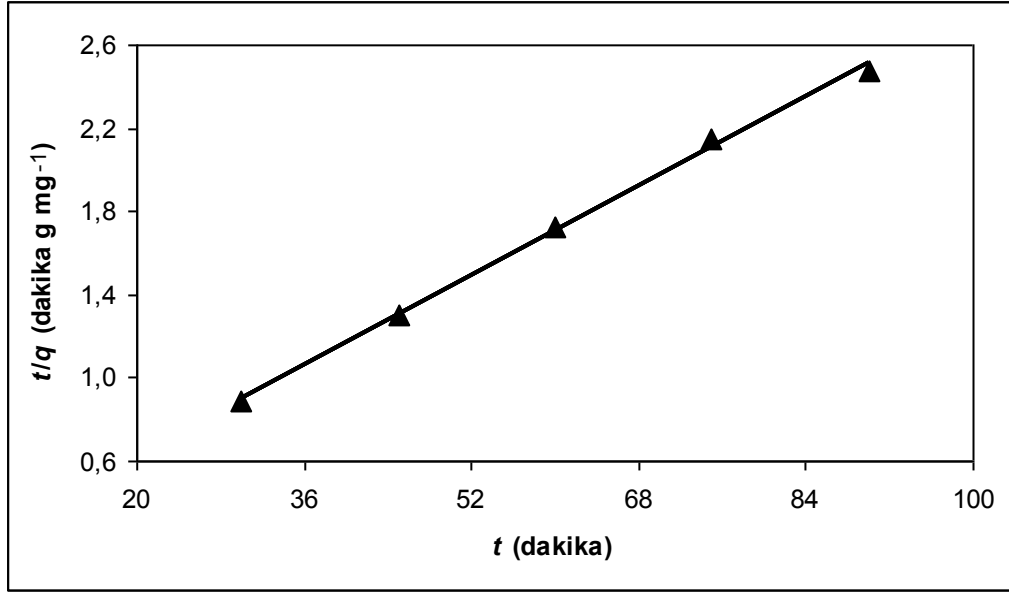
BR 46 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait çalışmaların şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45'te verilmiştir. Her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri, Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

BR 46 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait şekle bakıldığında, bu çalışmada elde edilen doğrunun orijinden geçmediği belirlenmiştir (Şekil 4.45). Bu nedenle kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunu kontrol eden potansiyel kontrol basamağının yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığı ve daha başka mekanizmaların da bu adsorpsiyon sisteminin kontrolünde görev aldığı ortaya konmuştur (Cheung ve ark., 2007).

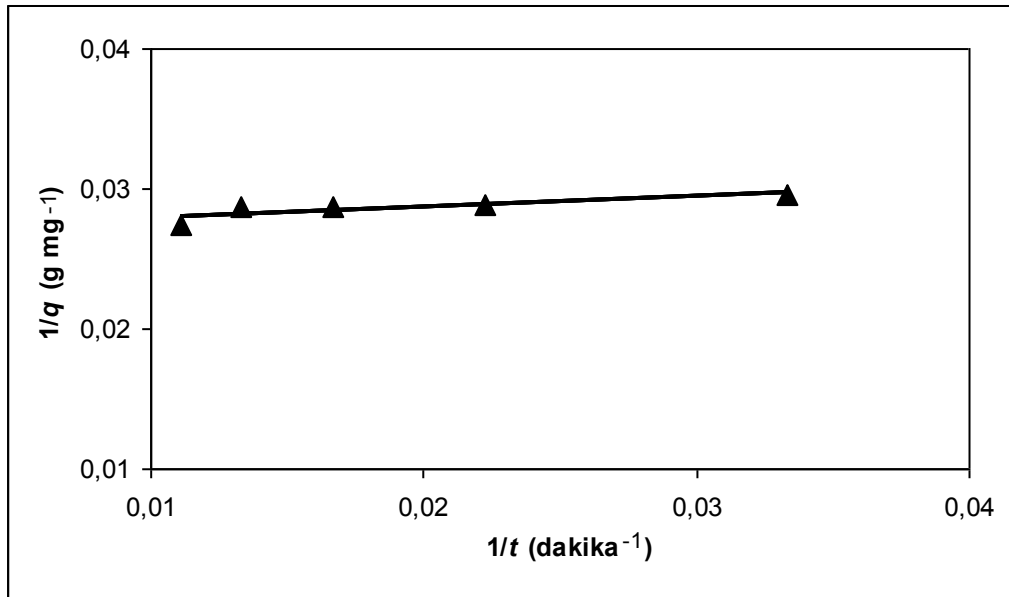
R^2 ve RMSE değerlerine göz önünde bulundurulduğunda, BR 46 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci merteye kinetik modeli ile diğer kinetik modellerinden daha iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Böylece yalancı ikinci merteye kinetik modeliyle kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının en iyi şekilde ifade edildiği ortaya konmuştur (Saha ve ark., 2010).



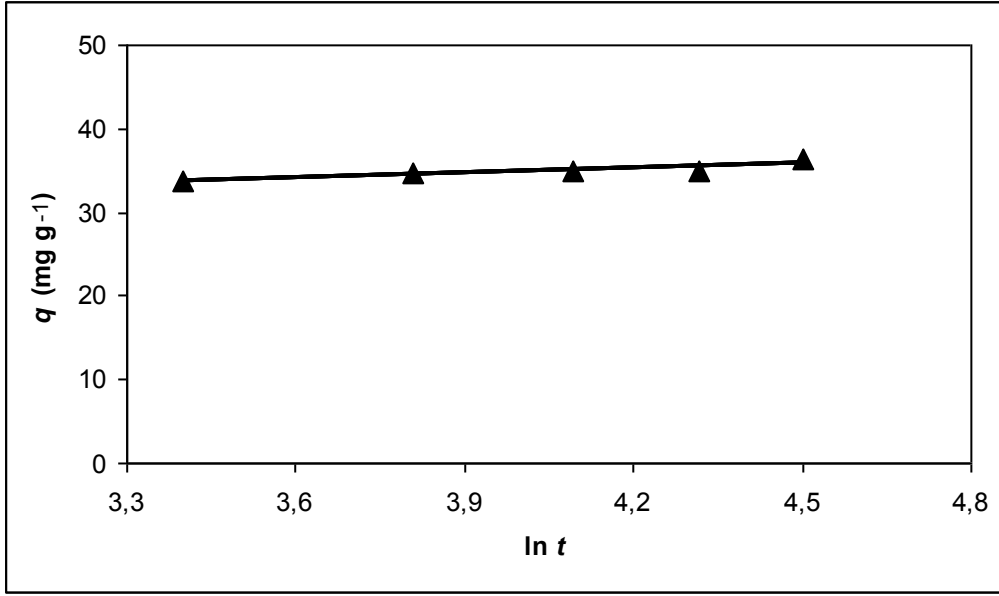
Şekil 4.46. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci merteye kinetik modeli



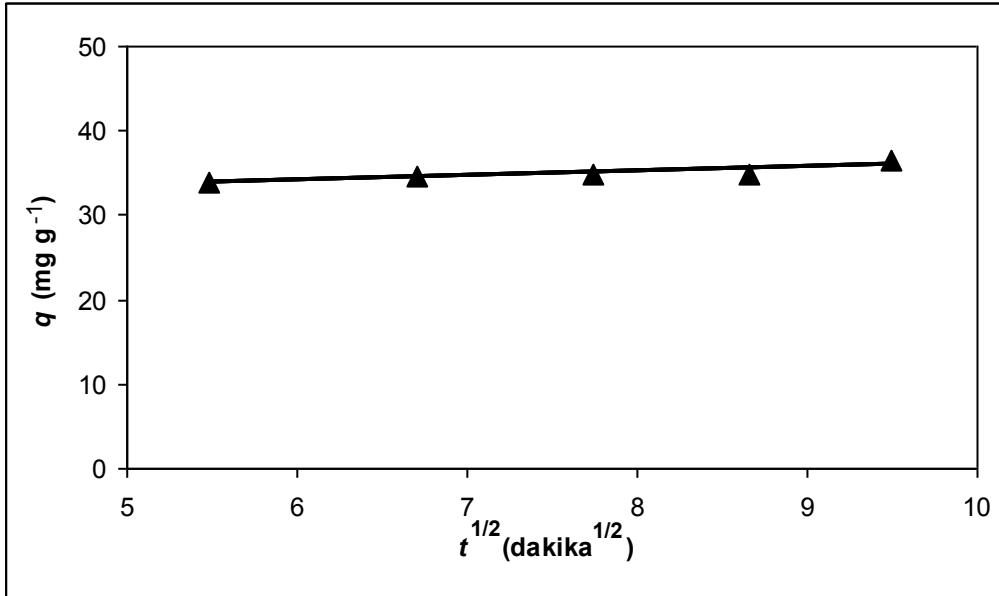
Şekil 4.47. AY 220 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.48. AY 220 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli



Şekil 4.49. AY 220 boyasının kızılcam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli



Şekil 4.50. AY 220 boyasının kızılcam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli

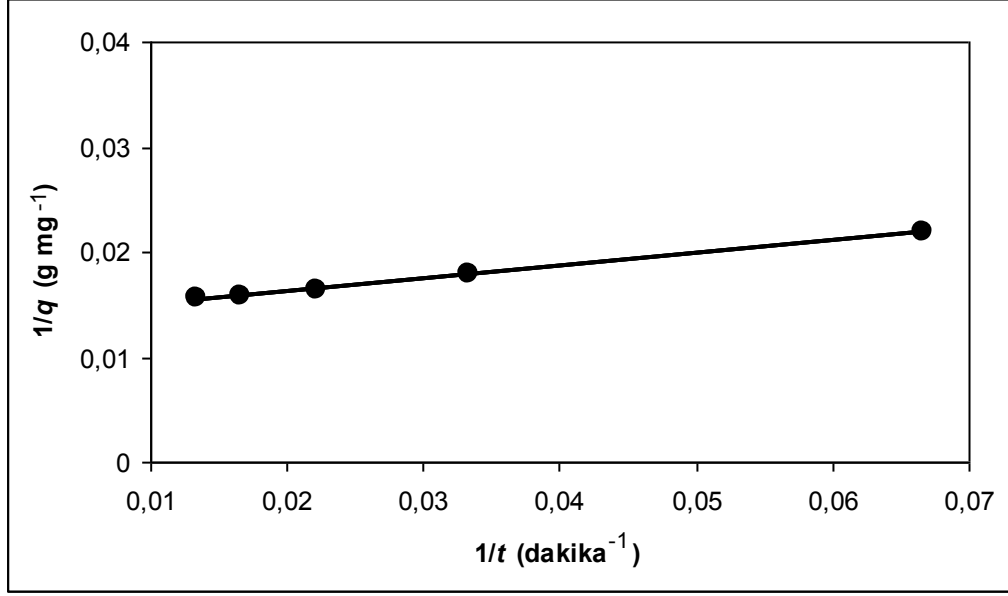
Çizelge 4.6. AY 220 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri

Yalancı birinci mertebe				
	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	2,62	36,63	0,7247	0,49
Yalancı ikinci mertebe				
	k_2 (g mg ⁻¹ dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,00744	37,31	0,9977	0,36
Ritchie				
	k_r (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,38	36,63	0,7247	0,49
Elovich				
	α (mg g ⁻¹ dakika ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	RMSE
	3,93	0,53	0,7774	0,44
Parçacık içi difüzyon				
	k_p (mg g ⁻¹ dakika ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,52	30,91	0,8086	0,39

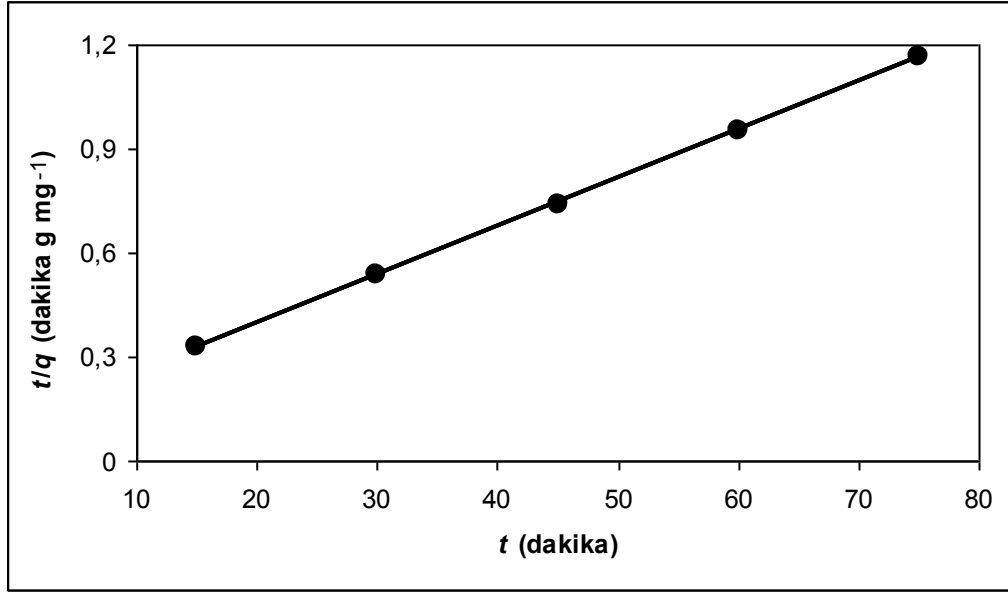
AY 220 boyasının Kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika durumlarında ortaya konmuştur. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait şekiller, sırasıyla şekil 4.46, 4.47, 4.48, 4.49 ve 4.50’de sunulmuştur. Tüm kinetik modellerden elde edilen veriler, Çizelge 4.6’da verilmiştir.

AY 220 boyasının kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait şekil göz önüne alındığında, elde edilen doğrunun başlangıç noktasından geçmediği görülmüştür (şekil 4.50). Bu sebeple kıvılcım kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunu kontrol eden potansiyel basamağının sadece parçacık içi difüzyon olmadığı, daha farklı mekanizmaların da adsorpsiyon prosesini kontrol ettiği belirlenmiştir (Hameed, 2009).

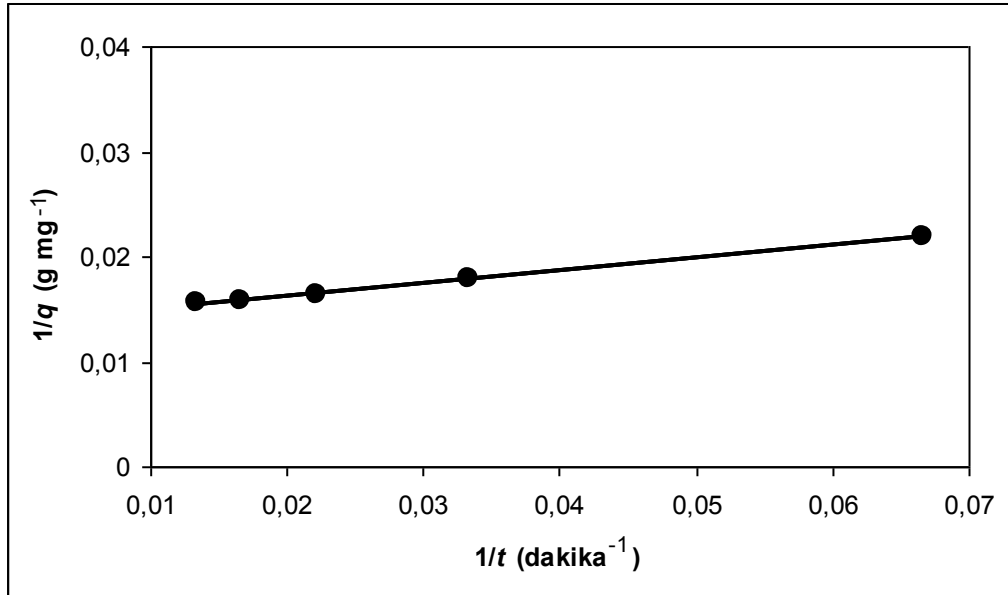
R^2 ve RMSE değerlerine bakıldığında, AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci merteye kinetik modeli ile iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 4.6). Bu şekilde yalancı ikinci merteye kinetik modelinin kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını iyi bir biçimde belirttiği ortaya çıkarılmıştır (Almeida ve ark., 2010).



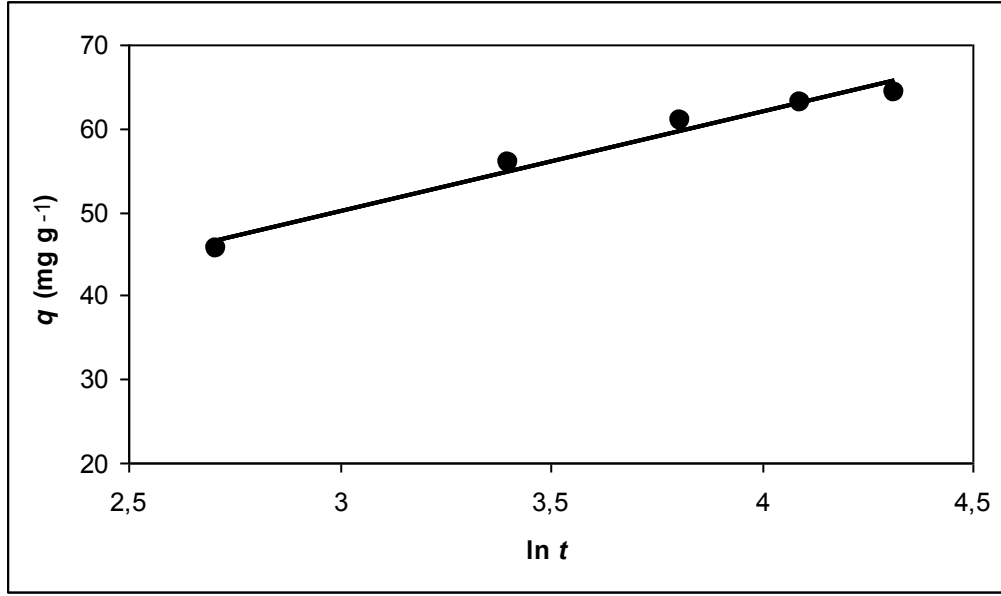
Şekil 4.51. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci merteye kinetik modeli



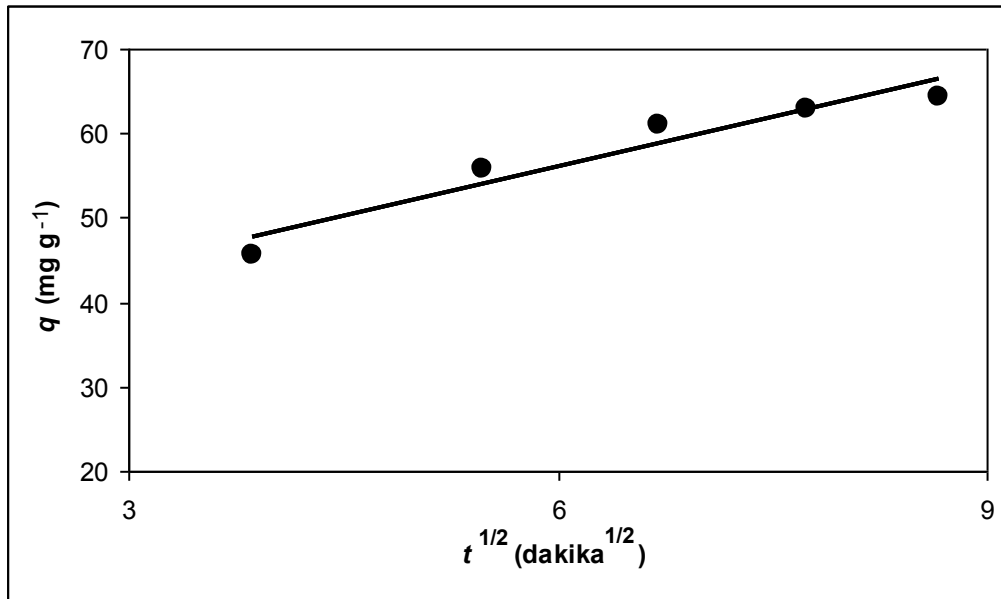
Şekil 4.52. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.53. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli



Şekil 4.54. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli



Şekil 4.55. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli

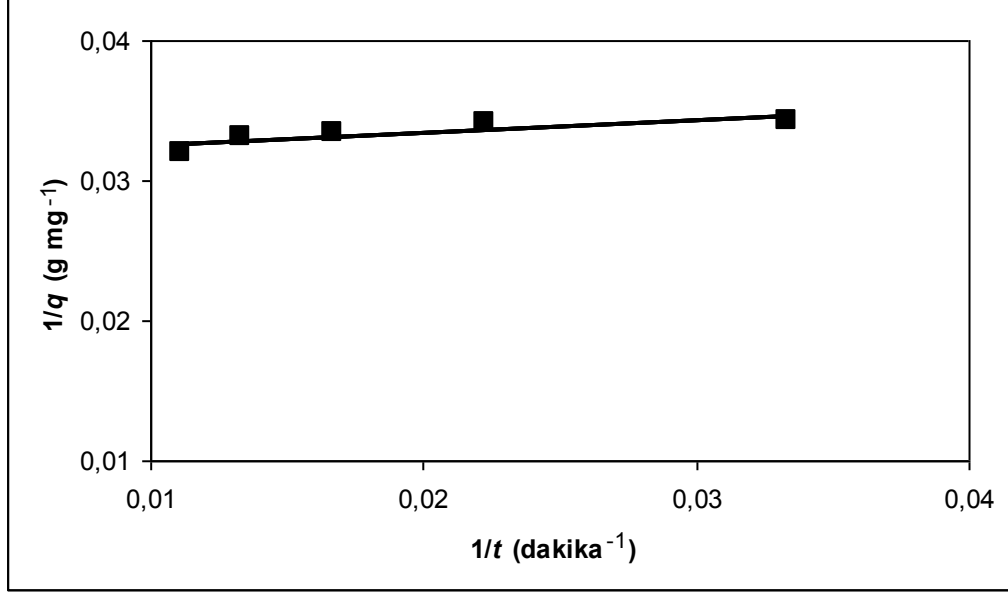
Çizelge 4.7. BR 46 boyasının kıvılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için tüm kinetik modellerinden elde edilen parametrelerin değerleri

Yalancı birinci mertebe				
	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	8,84	72,46	0,9988	0,34
Yalancı ikinci mertebe				
	k_2 (g mg ⁻¹ dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,0016	71,94	0,9998	0,32
Ritchie				
	k_r (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,11	72,46	0,9988	0,34
Elovich				
	α (mg g ⁻¹ dakika ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	RMSE
	39,91	0,084	0,9737	1,10
Parçacık içi difüzyon				
	k_p (mg g ⁻¹ dakika ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	3,90	32,59	0,9236	1,89

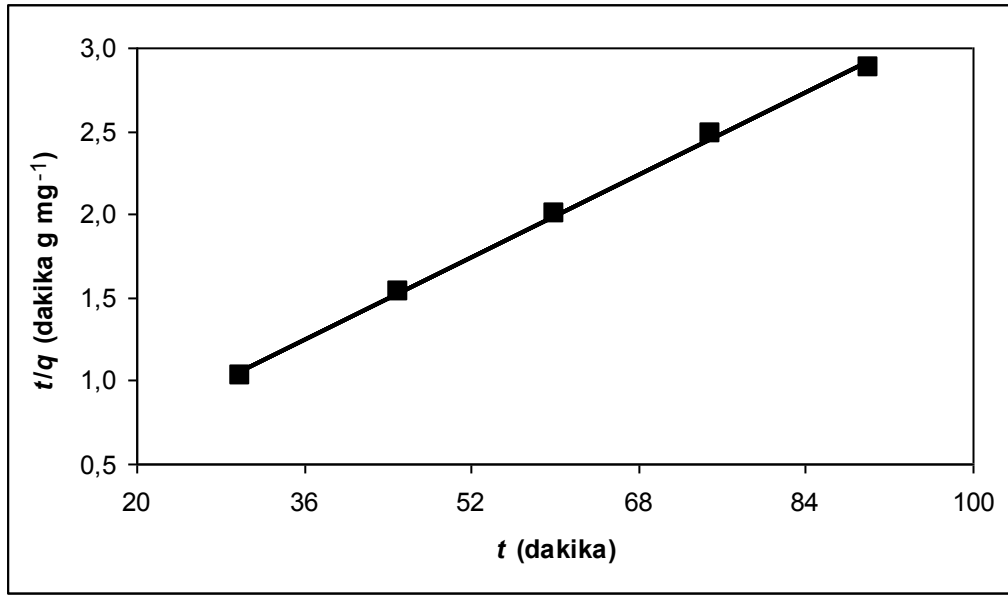
BR 46 boyasının kıvılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin şekilleri, sırasıyla şekil 4.51, 4.52, 4.53, 4.54 ve 4.55'te gösterilmiştir. Her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri, Çizelge 4.7'de verilmiştir.

BR 46 boyasının kıvılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modelinden elde edilen doğrunun orijinden geçmediği belirlenmiştir (şekil 4.55). Bu nedenle kıvılcım yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunu sınırlayan potansiyel basamağının yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığı ve daha başka mekanizmaların da bu adsorpsiyon olayının kontrolünde görev aldığı ortaya konmuştur (Cheung ve ark., 2007).

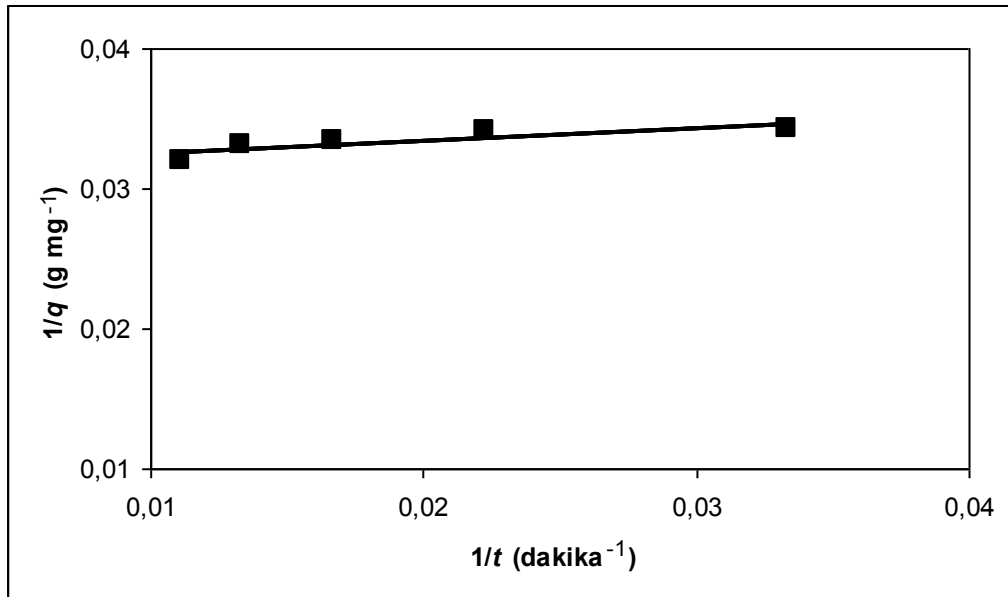
R^2 ve RMSE değerleri, BR 46 boyasının kıızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertbe kinetik modeli ile diğer modellerinden daha iyi bir şekilde uygunluk gösterdiğini belirtmiştir (Çizelge 4.7). Bu tutum yalancı ikinci mertbe kinetik modelinin kıızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını en iyi biçimde ifade ettiğini göstermiştir (Saha ve ark., 2010).



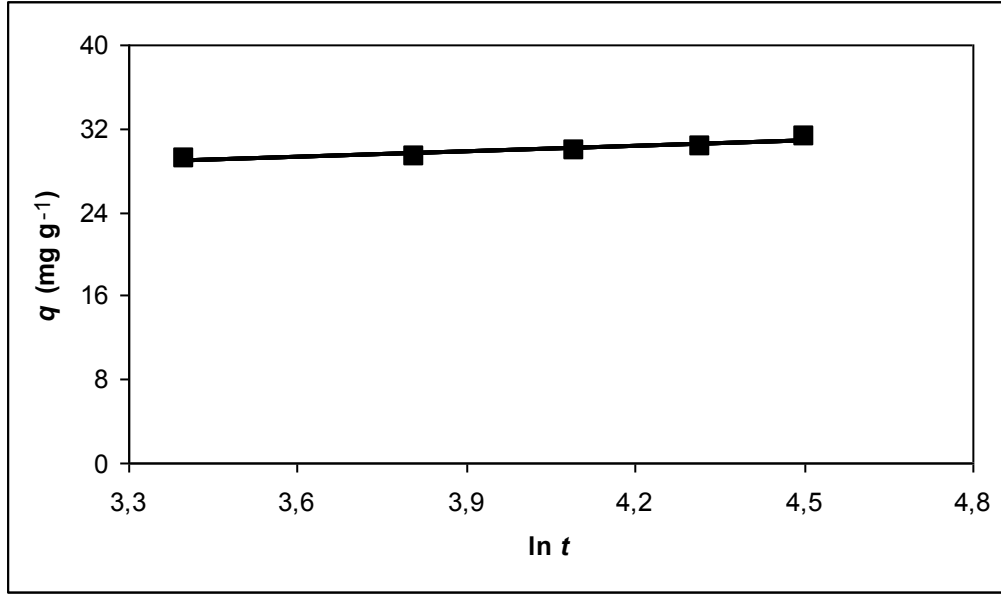
şekil 4.56. AY 220 boyasının kıızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci mertbe kinetik modeli



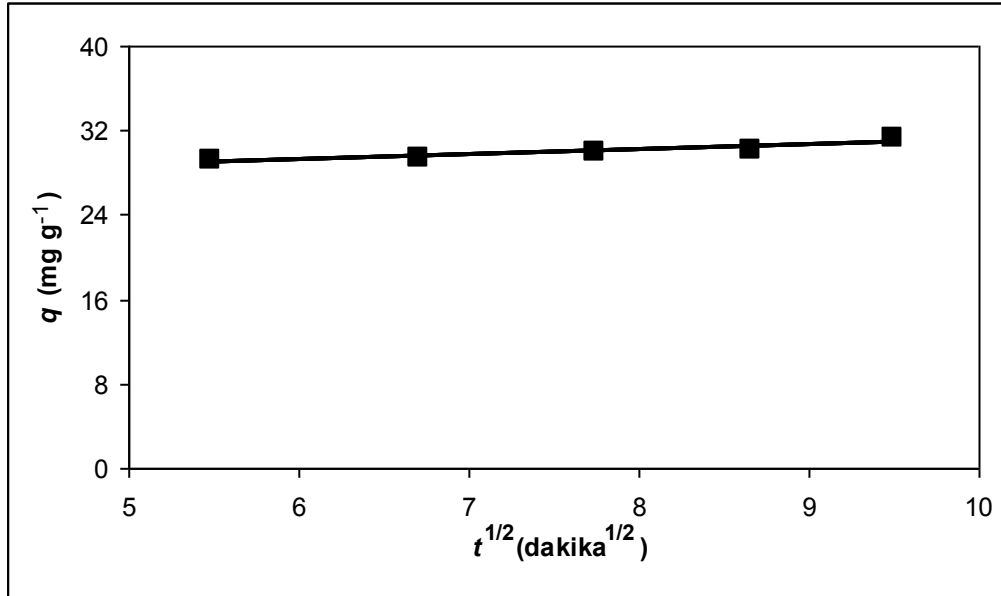
Şekil 4.57. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.58. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Ritchie kinetik modeli



Şekil 4.59. AY 220 boyasının kızılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli



Şekil 4.60. AY 220 boyasının kızılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Çizelge 4.8. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için her bir kinetik modelden elde edilen parametrelerin değerleri

Yalancı birinci mertebe				
	k_1 (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	2,79	31,54	0,7273	0,46
Yalancı ikinci mertebe				
	k_2 (g mg ⁻¹ dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,00754	32,26	0,9983	0,25
Ritchie				
	k_r (dakika ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,36	31,54	0,7273	0,46
Elovich				
	α (mg g ⁻¹ dakika ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	RMSE
	7,29	0,56	0,8318	0,39
Parçacık içi difüzyon				
	k_p (mg g ⁻¹ dakika ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0,49	26,18	0,8830	0,30

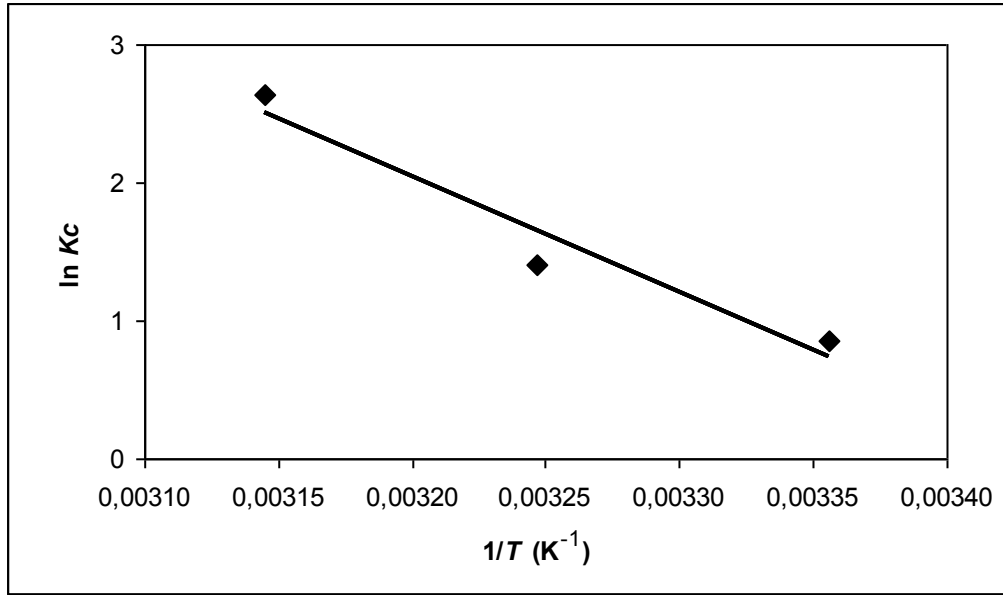
AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 45 °C ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yerine getirilmiştir. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait çalışmaların şekilsel ifadesi, sırasıyla Şekil 4.56, 4.57, 4.58, 4.59 ve 4.60'ta sunulmuştur. Tüm kinetik model parametreleri, Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait şekle bakıldığında, bu çalışmada elde edilen doğrunun orijinden geçmediği belirlenmiştir (Şekil 4.60). Bu nedenle kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunu kontrol eden potansiyel kontrol basamağının yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığı ve diğer mekanizmaların da bu adsorpsiyon olayının kontrolünde görev aldığı ortaya konmuştur (Hameed, 2009).

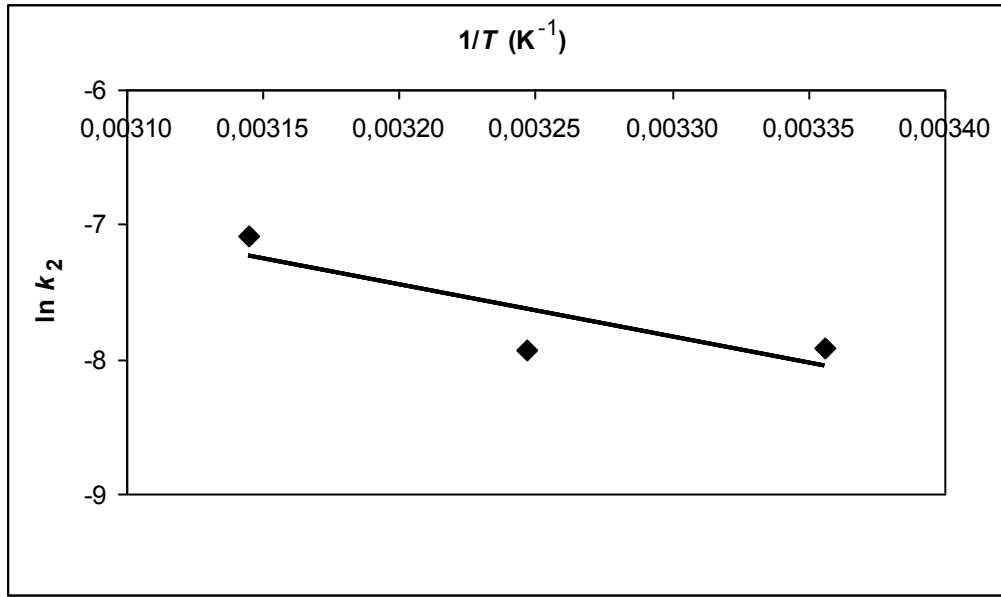
R^2 ve RMSE değerlerine bakıldığında, AY 220 boyasının kızilçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertbe kinetik modeli ile diğer kinetik modellerinden daha iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 4.8). Böylece yalancı ikinci mertbe kinetik modeliyle kızilçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının en iyi şekilde ifade edildiği belirlenmiştir (Almeida ve ark., 2010).

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği Çalışmaları

Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon sisteminin fizibilitesini ve spontan doğasını ortaya koymaktadır (Wang ve ark., 2010). Kızilçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonunun termodinamik doğasını incelemek için bu bölümde standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisi (E_a) termodinamik parametrelerinin değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.61. BR 46 boyasının kızilçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği



Şekil 4.62. BR 46 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği

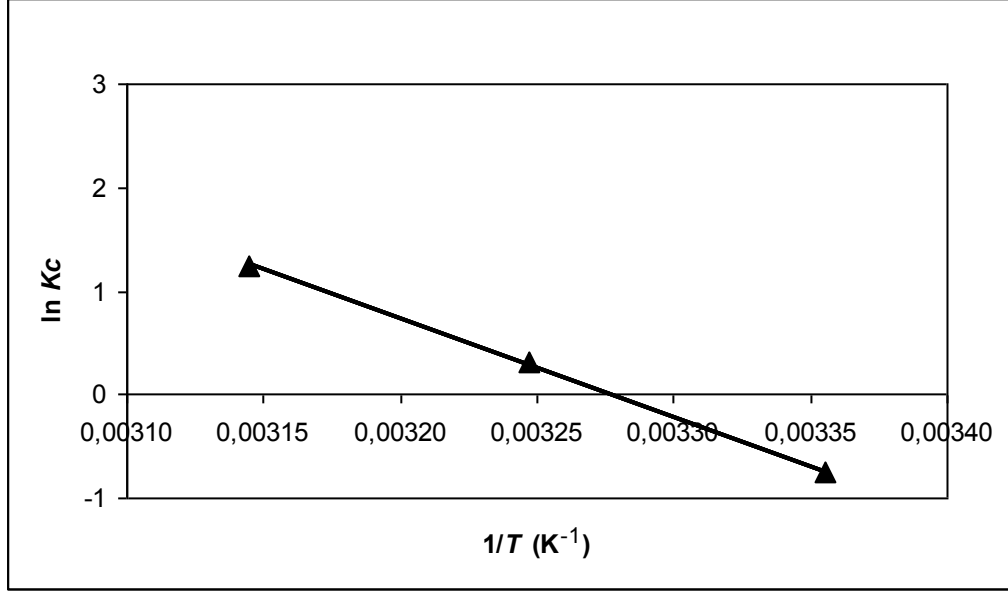
Çizelge 4.9. BR 46 boyasının kızılcım kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri

T (K)	ln K _c	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	0,854	-2,12		
308	1,407	-3,60		
318	2,631	-6,96	69,68	0,24

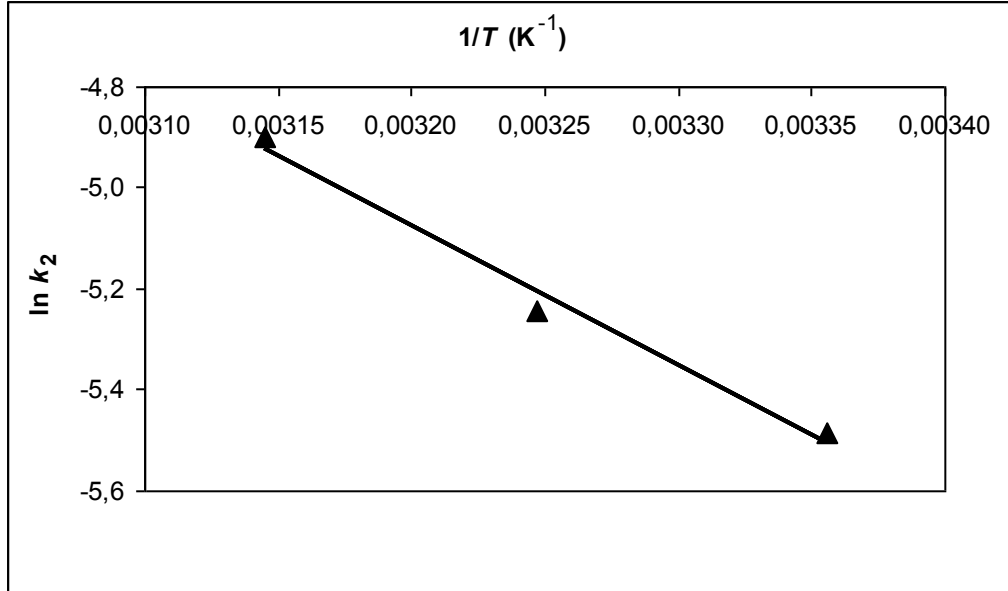
Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 μm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 298-318 K ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Van't Hoff ve Arrhenius eşitliklerine ait verilerin şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.61 ve 4.62'de belirtilmiş ve değerlendirilen tüm termodinamik parametrelerin değerleri, Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik çalışmalarda ΔG° değerlerinin negatif olarak bulunması, bu adsorpsiyon prosesinin spontan bir doğaya sahip olduğunu ortaya koymuştur. ΔG° değerinin 0 ile -20 kJ mol⁻¹ aralığında olması, adsorpsiyon prosesinin fiziksel olabileceğini ifade etmektedir (Weng ve Pan, 2007).

Buna ek olarak E_a değerinin de düşük olması ($32,33 \text{ kJ mol}^{-1}$), bu adsorpsiyon olayının fiziksel olduğunu kuvvetlendirmektedir (Doğan ve ark., 2009). ΔH° değerinin pozitif olması, bu adsorpsiyon sisteminin endotermik olduğunu gösterirken, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise entropi artışı ortaya koymaktadır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008b).



Şekil 4.63. AY 220 boyasının kızılcam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği



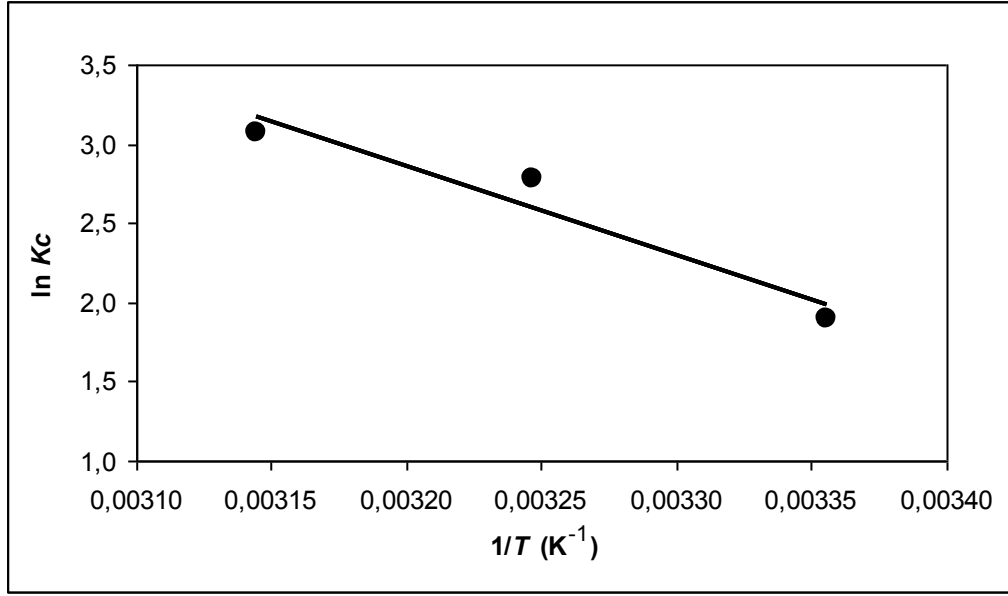
Şekil 4.64. AY 220 boyasının kızılcam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği

Çizelge 4.10. AY 220 boyasının kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri

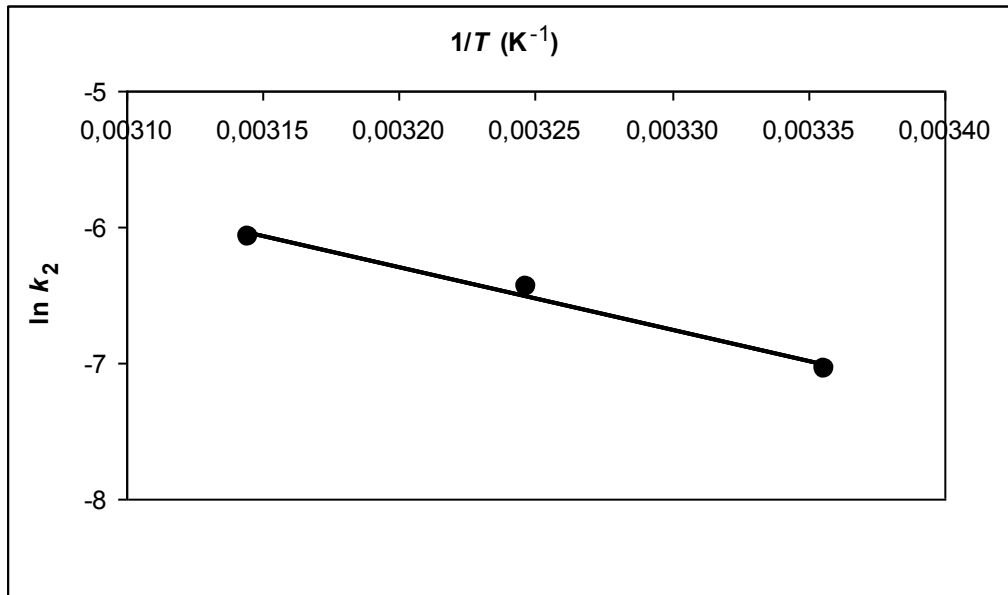
T (K)	$\ln K_c$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-0,75	1,87		
308	0,31	-0,80		
318	1,25	-3,30	59,06	0,26

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 298-318 K ve temas süresi: 120 dakika koşullarında ortaya konmuştur. Van't Hoff ve Arrhenius eşitliklerine ait şekiller, sırasıyla Şekil 4.63 ve 4.64'te verilmiştir. Elde edilen tüm termodinamik veriler, Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik çalışmalarda ΔG° değerlerinin negatif olarak belirlenmesi, adsorpsiyon sisteminin spontan olduğunu göstermiştir. ΔG° değerinin 0 ile -20 kJ mol⁻¹ aralığında olması, adsorpsiyon prosesinin fiziksel olarak gerçekleşebileceğini ortaya koymaktadır (Mahmoodi ve ark., 2010). Yine E_a değerinin de düşük bulunması (22,94 kJ mol⁻¹), bu adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu güçlendirmektedir (Aksu ve Karabayır, 2008). ΔH° değerinin pozitif olması, adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu ifade ederken, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise entropi artışını belirtmektedir (Hamdaoui ve ark., 2008).



Şekil 4.65. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği



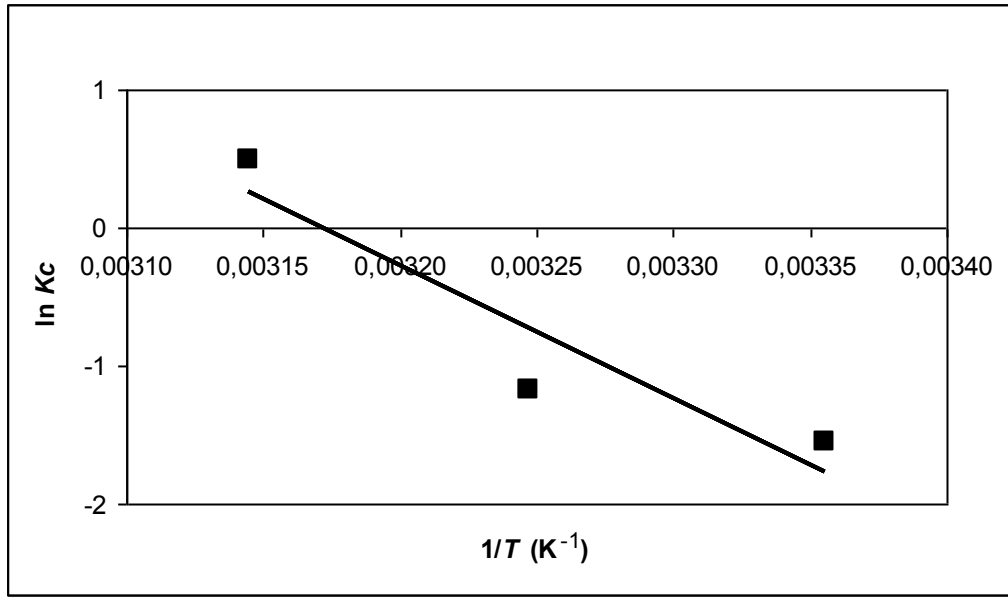
Şekil 4.66. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği

Çizelge 4.11. BR 46 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri

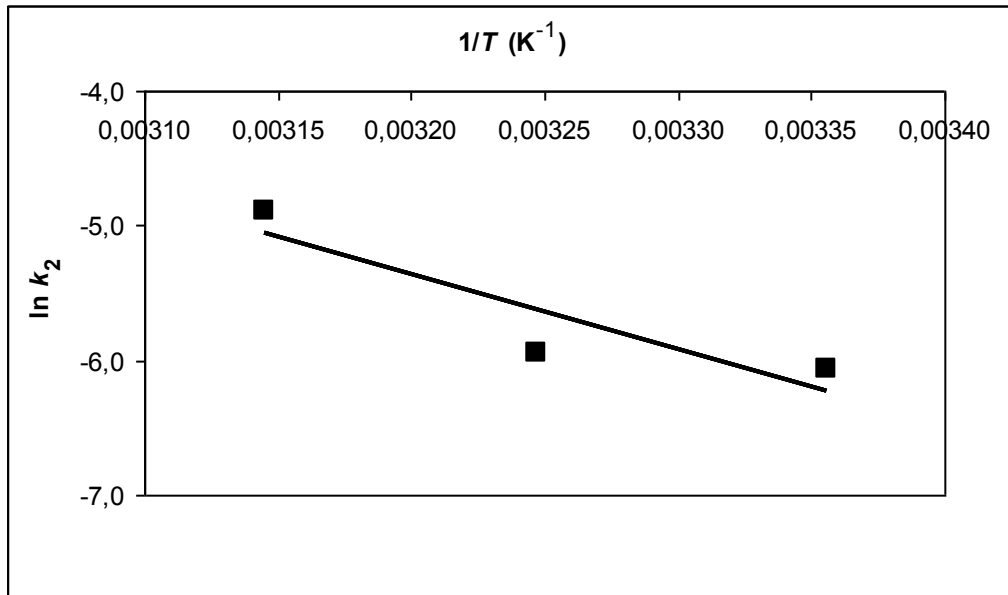
T (K)	$\ln K_c$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	1,902	-4,71		
308	2,777	-7,11		
318	3,075	-8,13	46,44	0,17

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 298-318 K ve temas süresi: 120 dakika koşullarında yapılmıştır. Van't Hoff ve Arrhenius eşitliklerine ifade eden şekiller, sırasıyla Şekil 4.65 ve 4.66'da gösterilmiş ve tüm termodinamik parametrelerin, Çizelge 4.11'de belirtilmiştir.

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik çalışmalarda ΔG° değerlerinin negatif olması, bu adsorpsiyon sisteminin spontan bir doğaya sahip olduğunu göstermiştir. ΔG° değerinin 0 ile -20 kJ mol⁻¹ aralığında olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel olabileceğini ifade etmektedir (Weng ve Pan, 2007). İlaveten E_a değerinin de düşük bulunması (38,39 kJ mol⁻¹), bu olayının fiziksel olduğunu kuvvetlendirmektedir (Doğan ve ark., 2009). ΔH° değerinin pozitif olması, bu adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterirken, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise entropi artışı göstermektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008b).



Şekil 4.67. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff eşitliği



Şekil 4.68. AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği

Çizelge 4.12. AY 220 boyasının kızılcım yaprak adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri

T (K)	$\ln K_c$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-1,55	3,85		
308	-1,16	2,98		
318	0,48	-1,28	79,89	0,25

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 298-318 K ve temas süresi: 120 dakika durumlarında ortaya konmuştur. Van't Hoff ve Arrhenius eşitliklerinin şekilsel gösterimi, sırasıyla Şekil 4.67 ve 4.68'de belirtilmiş ve değerlendirilen tüm termodinamik parametrelerin değerleri, Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Kızılcım yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik çalışmalarda ΔG° değerlerinin negatif olarak bulunması, bu adsorpsiyon prosesinin spontan bir doğaya sahip olduğunu ifade etmektedir. ΔG° değerinin 0 ile -20 kJ mol⁻¹ aralığında olması, adsorpsiyon olayının fiziksel olarak gerçekleşebileceğini gösterilmiştir (Mahmoodi ve ark., 2010). Ancak E_a (45,84 kJ mol⁻¹) ve ΔH° değerlerinin biraz yüksek olması, bu adsorpsiyon olayında baskın mekanizmanın kimyasal olabileceğini güçlendirmektedir (Doğan ve ark., 2009). ΔH° değerinin pozitif olması, bu adsorpsiyon sisteminin endotermik olduğunu belirtirken, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise entropi artışını ortaya koymaktadır (Hamdaoui ve ark., 2008).

4.5. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorbentin geri kazanım olanağının açıklanmasına yardım etmek için yapılmaktadır (Fernandez ve ark., 2010). Adsorbentin rejenerasyonu ve tekrar kullanımı, adsorpsiyon prosesini daha ekonomik hale getirmek için oldukça önemlidir (Cheng ve ark., 2008). Başarılı bir desorpsiyon işlemi, adsorbentin çeşidine ve adsorpsiyonun mekanizmasına göre değişen uygun bir desorbent seçimini gerektirmektedir. Seçilen desorbentler etkili, ucuz ve zararsız olmalıdır (Vijayaraghavan ve Yun, 2008a).

Bu çalışmada, kızilçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine adsorbe olmuş boyanın tekrar adsorbent yüzeyinden desorpsiyonunu sağlamak amacıyla BR 46 boyası için 0,1 M 50 mL HCl çözeltisi ve AY 220 boyası için 0,1 M 50 mL NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek için aynı adsorbent ardışık üç adsorpsiyon-desorpsiyon işleminden geçirilmiştir.

Çizelge 4.13. BR 46 boyasının kızilçam kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği

Desorbent	Döngü	q_{ads} (mg g ⁻¹)	q_{des} (mg g ⁻¹)	Etkinlik (%)
0,1 M HCl	1	9,81	9,58	97,71
	2	8,70	8,32	95,61
	3	7,19	6,53	90,88

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorbe olan BR 46 boyasının desorpsiyon çalışmaları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 250-500 µm, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika koşullarında yapılmıştır. BR 46 boyasının kızilçam kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, Çizelge 4.13'te göstermektedir. Birinci döngüde %97,71 oranında boya, adsorbent yüzeyinden desorbe edilirken üçüncü döngüde bu oran %90,88'e düşmüştür. Bu durum muhtemelen ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi boyunca düşük miktarda adsorbent kaybindan dolayı meydana gelmektedir (Gündoğdu ve ark., 2009).

Çizelge 4.14. AY 220 boyasının kızilçam kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği

Desorbent	Döngü	q_{ads} (mg g ⁻¹)	q_{des} (mg g ⁻¹)	Etkinlik (%)
0,1 M NaOH	1	4,28	4,06	94,74
	2	3,31	3,01	90,91
	3	3,23	2,86	88,37

Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine adsorbe olan AY 220 boyasının desorpsiyonu çalışmaları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 250-500 µm, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika durumlarında gerçekleştirilmiştir.

AY 220 boyasının kızilçam kozalak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, Çizelge 4.14'te sunulmaktadır. Birinci döngüde %94,74 oranında boya, temas yüzeyinden desorblanırken son döngüde bu %88,37'ye gerilemiştir. Bu sonuç büyük ihtimalle sürekli adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi nedeniyle cüzi miktarda adsorbent kaybından kaynaklanmaktadır (Cheng ve ark., 2008).

Çizelge 4.15. BR 46 boyasının kızilçam yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği

Desorbent	Döngü	q_{ads} (mg g ⁻¹)	q_{des} (mg g ⁻¹)	Etkinlik (%)
0,1 M HCl	1	15,17	15,10	99,49
	2	15,70	15,18	96,73
	3	14,76	14,17	95,99

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorbe olan BR 46 boyasının desorpsiyon çalışmaları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 250-500 µm, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika koşullarında ortaya konmuştur. BR 46 boyasının kızilçam yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, Çizelge 4.15'te verilmektedir. Birinci aşamada %99,49 oranında boya, adsorbent yüzeyinden desorbe edilirken üçüncü aşamada bu oran %95,99'a düşmüştür. Bu davranış muhtemelen ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon süreci boyunca az miktarda adsorbent kaybindan sonuçlanmaktadır (Liu ve ark., 2011).

Çizelge 4.16. AY 220 boyasının kızilçam yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği

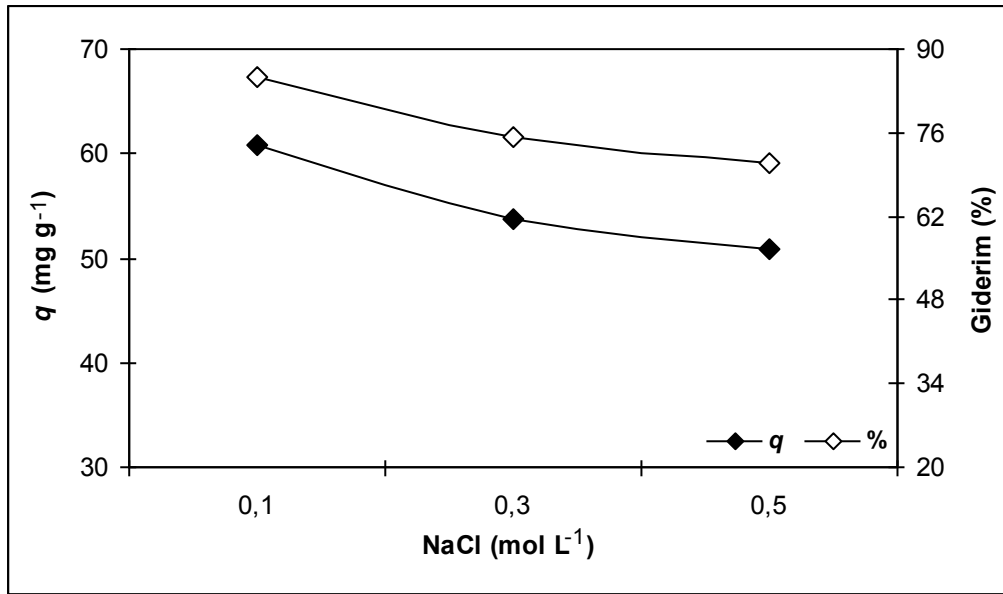
Desorbent	Döngü	q_{ads} (mg g ⁻¹)	q_{des} (mg g ⁻¹)	Etkinlik (%)
0,1 M NaOH	1	4,66	4,36	93,55
	2	4,28	3,76	87,72
	3	3,98	3,46	86,79

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine adsorbe olan AY 220 boyasının desorpsiyonu çalışmaları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 250-500 µm, boya konsantrasyonu: 40 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika durumlarında yapılmıştır.

AY 220 boyasının kızılçam yaprak adsorbenti yüzeyinden yüzde olarak desorpsiyon etkinliği, Çizelge 4.16'da göstermektedir. Birinci döngüde %93,55 oranında boya, adsorbent yüzeyinden desorblanırken son döngüde bu oran %86,79'a gerilemiştir. Bu durum büyük olasılıkla ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi nedeniyle düşük miktarda adsorbent kaybindan dolayıdır (Cheng ve ark., 2008).

4.6. İyonik Gücün Adsorpsiyon Prosesine Etkisi

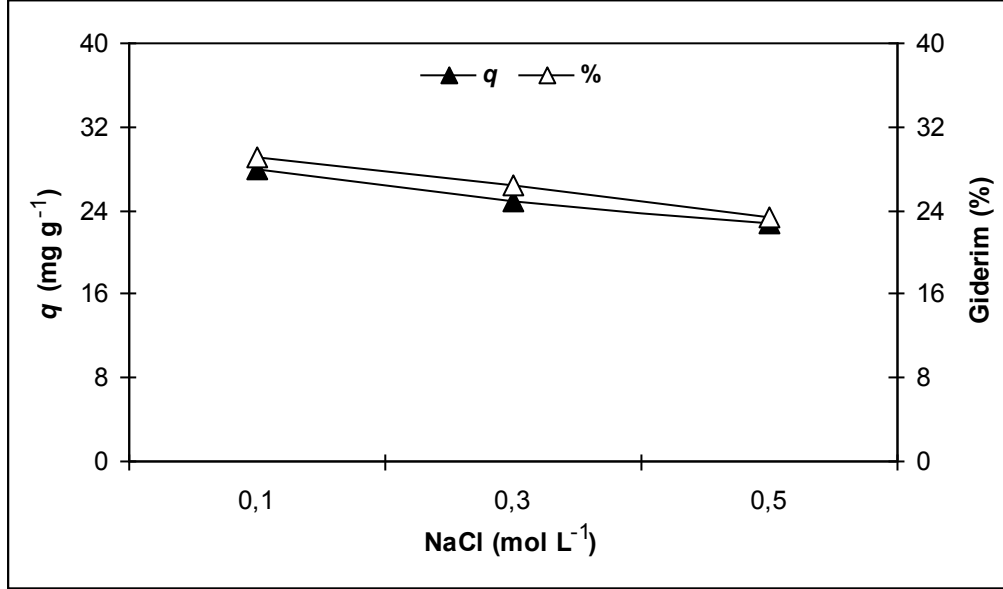
Tekstil başta olmak üzere boya kullanan çeşitli endüstrilerde, boyama işlemleri yapılırken boyanın yanında oldukça fazla miktarda yardımcı kimyasallar kullanılmaktadır. Bunların en başında tuzlar özellikle de sodyum klorür gelmektedir. Tuzlar, iyonik kuvveti artırarak adsorpsiyon prosesinin performansını etkilemektedir (Aksu ve Balibek, 2010). Kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisini araştırmak için bu çalışmada konsantrasyonları 0,1 ile 0,5 mol L⁻¹ aralığında değişen sodyum klorür çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 4.69. Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi

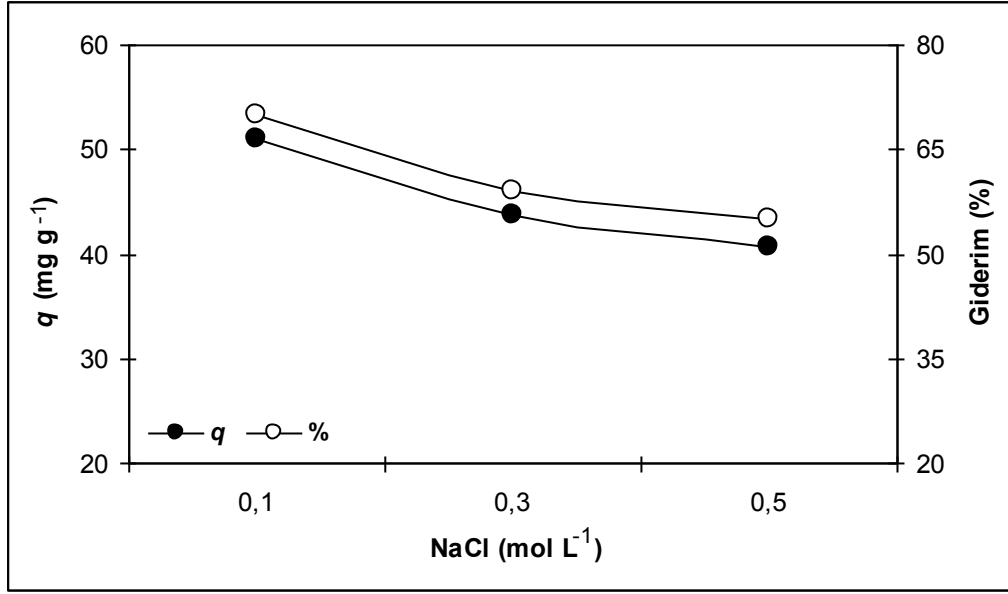
Kızılçam kozalak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi, Şekil 4.69'da verilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 8, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika).

Sodyum klorür konsantrasyonu arttıkça, boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu azalmıştır. Adsorpsiyon miktarı, sodyum klorür derişimi 0,1 mol L⁻¹'den 0,5 mol L⁻¹'e artırıldığında, 60,80 mg g⁻¹ (%85,36)'den 50,79 mg g⁻¹ (%70,83)'e düşmüştür. Bu durum muhtemelen tuzun adsorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimi perdelemesinden kaynaklanmıştır (Doğan ve ark., 2009).



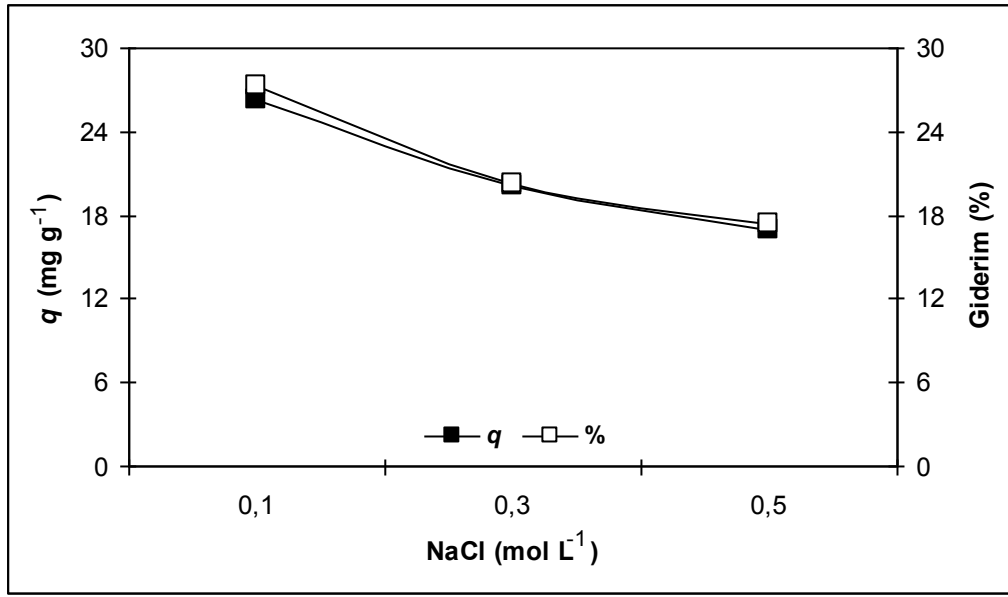
Şekil 4.70. Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi

Kızılcım kozalak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi, Şekil 4.70'te gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 4, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika). Sodyum klorür derişimi yükseldikçe, boya adsorpsiyonu düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi, sodyum klorür miktarı 0,1 mol L⁻¹'den 0,5 mol L⁻¹'e yükseltildiğinde, 27,87 mg g⁻¹ (%29,07)'den 22,75 mg g⁻¹ (%23,31)'e gerilemiştir. Bu davranış büyük ihtimalle tuzun temas yüzeyi ile boya tanecikleri arasındaki elektrostatik ilişkiyi sınırlaması nedeniyledir (Liu ve ark., 2011).



Şekil 4.71. Kızılcam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi

Kızılcam yaprak adsorbenti üzerine BR 46 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi, Şekil 4.71’de sunulmuştur (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 6, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika). Tuz derişimi arttıkça, adsorbent tarafından tutulan boya miktarı azalmıştır. Sodyum klorür derişimi 0,1 mol L⁻¹’den 0,5 mol L⁻¹’e artırıldığında, adsorpsiyon miktarı, 51,04 mg g⁻¹ (%69,92)’den 40,66 mg g⁻¹ (%55,09)’e düşmüştür. Bu tutum büyük olasılıkla tuzun adsorbent-boya etkileşimini azaltması dolayısıyladır (Aksu ve Balibek, 2010).



Şekil 4.72. Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi

Kızılçam yaprak adsorbenti üzerine AY 220 boyasının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi, Şekil 4.72’de gösterilmiştir (Adsorpsiyon çalışma koşulları; pH: 2, adsorbent konsantrasyonu: 1 g L⁻¹, adsorbent partikül büyüklüğü: 63-125 µm, boya konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, sıcaklık: 25 °C ve temas süresi: 60 dakika). Sodyum klorür konsantrasyonu yükseldikçe, boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu düşmüştür. Adsorpsiyon miktarı, sodyum klorür derişimi 0,1 mol L⁻¹’den 0,5 mol L⁻¹’e artırıldığında, 26,31 mg g⁻¹ (%27,26)’den 16,92 mg g⁻¹ (%17,43)’e gerilemiştir. Bu durum muhtemelen tuzun adsorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik ilişkiyi perdelemesinden meydana gelmiştir (Akar ve ark., 2010).

4.7. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

BR 46 boyası için kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin diğer adsorbentlerle karşılaştırılması, Çizelge 4.17’de gösterilmiştir. Bu çalışma kapsamında kullanılan adsorbentlerin BR 46 boyasını adsorbe etme kapasitesi, diğer adsorbentlere göre daha yüksektir. Bu durum bize kızılçam kozalak ve yapraklarının bu boya için umut verici bir adsorbent olarak kullanılabilceği fikrini vermektedir. Ancak AY 220 boyası için literatürde bu konuda bir çalışma olmaması sebebiyle herhangi bir kıyaslama yapılamamıştır.

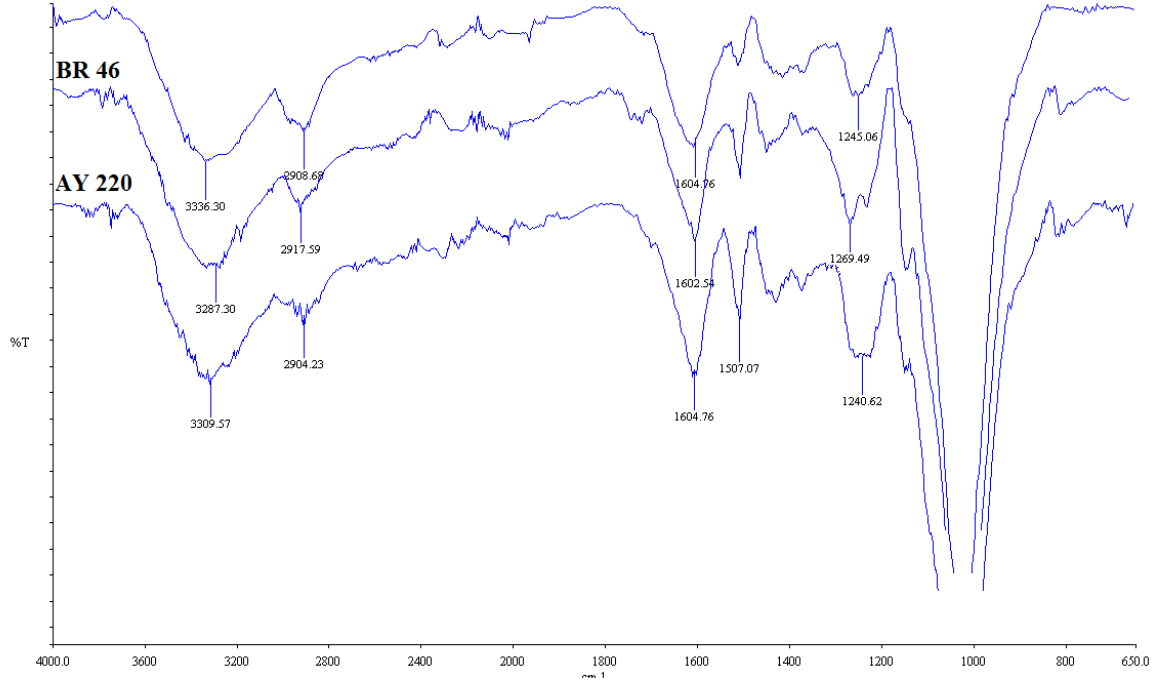
Çizelge 4.17. BR 46 boyası için değişik adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Sorbent	Çalışma koşulları	q_m (mg g ⁻¹)	Kaynak
Bor endüstri atığı	pH: 9, M : 0,1 g, V : 0,05 L, C_o : 150 mg L ⁻¹ , T : 25 °C, t : 60 dk.	74,73	Olgun ve Atar, 2009
Kızılçam kozalağı	pH: 8, M : 0,05 g, V : 0,05 L, C_o : 100 mg L ⁻¹ , T : 45 °C, t : 120 dk.	73,53	Bu çalışma
Kızılçam yaprağı	pH: 6, M : 0,05 g, V : 0,05 L, C_o : 100 mg L ⁻¹ , T : 45 °C, t : 120 dk.	71,94	Bu çalışma
Fas kili	pH: 6, M : 0,04 g, V : 0,1 L, C_o : 28 mg L ⁻¹ , T : 45 °C, t : 20 dk.	54,00	Bennani Karim ve ark., 2009
Kanola kabuğu	pH: 8, M : 0,5 g, V : 0,25 L, C_o : 100 mg L ⁻¹ , T : 20 °C, t : 60 dk.	49,02	Mahmoodi ve ark., 2010
Kök nar talaşı	M : 2 g, V : 0,1 L, C_o : 100 mg L ⁻¹ , T : 25±2 °C, t : 120 dk.	20,47	Laasri ve ark., 2007
Kayın talaşı	M : 2 g, V : 0,1 L, C_o : 100 mg L ⁻¹ , T : 25±2 °C, t : 120 dk.	19,24	Laasri ve ark., 2007

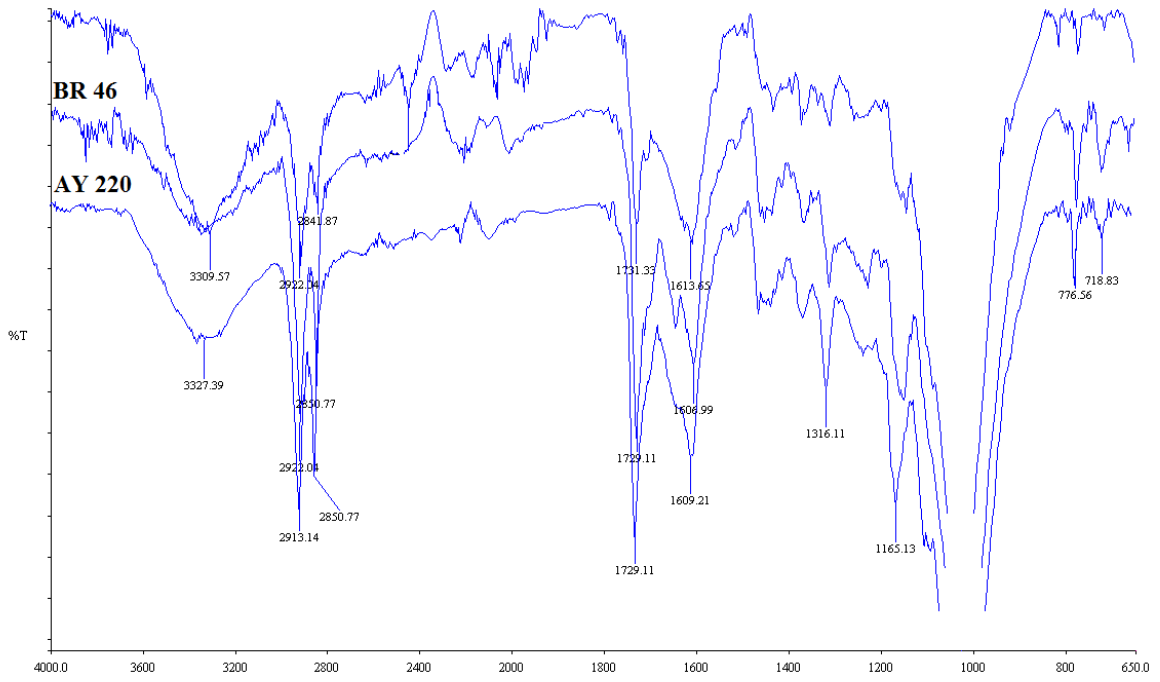
C_o : başlangıç boya derişimi (mg L⁻¹), M : adsorbent miktarı (g), T : sıcaklık (°C), t : zaman (dk.), V : çözelti hacmi (L)

4.8. FTIR Analizi

Olgun çam kozalak ve yaprakları, hücre duvarlarında selüloz, hemiselüloz, lignin, rosin ve tanen içeren epiderm ve sklerankima hücrelerini ihtiva ederler. Bu yapılar, alkol, aldehit, keton, karboksil, fenol ve eter gibi değişik polar fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu gruplar, adsorbent yüzeyinde boya adsorpsiyonu için aktif bölgeler oluşturmaktadırlar (Ofomaja ve ark., 2009).



Şekil 4.73. Kızılcım kozalak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları



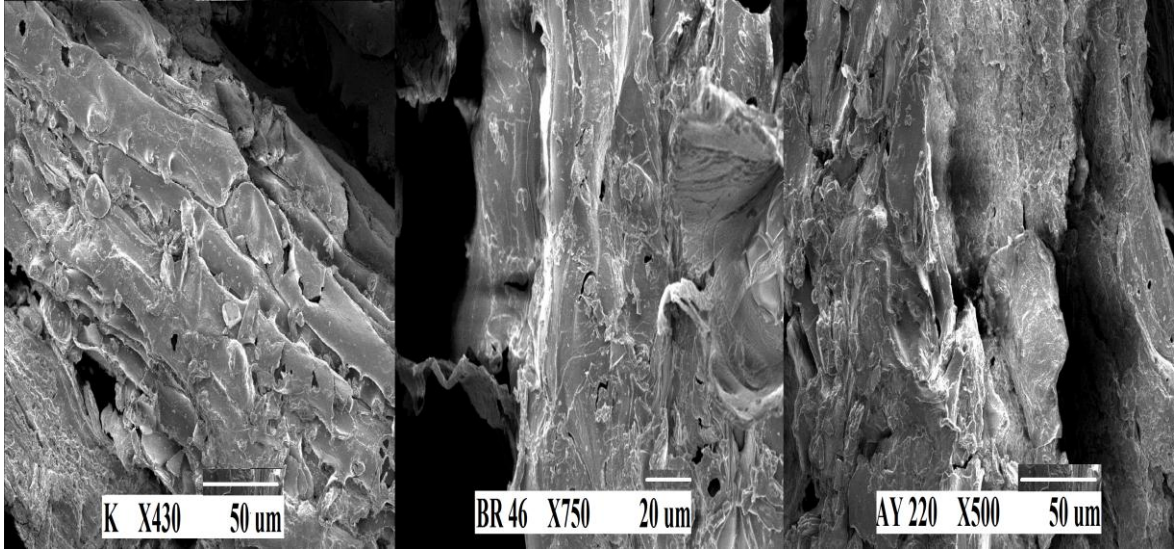
Şekil 4.74. Kızılcım yaprak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

Kızılcım kozalak ve yaprak adsorbentlerinin BR 46 ve AY 220 boyları için adsorpsiyon işleminin öncesine ve sonrasına ait FTIR spektrumları, sırasıyla Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'te verilmiştir. Spektrumlarda birçok pikin görülmesi, bu adsorbentlerin değişik fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} bant bölgeleri, O-H (Alkoller-fenoller; H-bağı yapan) gerilmesini ifade etmektedir. Adsorpsiyondan sonra bu bölgede saptanan piklerde önemli bir kaymanın ve genişlemenin olması, O-H gruplarının boya adsorpsiyonunda rol alabileceğini ortaya koymaktadır. 2850-2950 cm^{-1} bant bölgeleri, C-H (alkan) gerilmesini göstermektedir ve burada bulunan bantlarda kayma görülmesi, bu fonksiyonel grupların boya gideriminde rolünün olabileceğini ifade etmektedir. 1731 cm^{-1} civarında görülen bantlar, C=O (aromatik asitler-esterler) gerilmesinin kanıtıdır ve bant kaymasından dolayı, bu gruplar da boya adsorpsiyonunda görev almış olabilir. 1500-1650 cm^{-1} bant bölgeleri, C=C gerilmesini belirtmektedir. Buradaki bantların bir kısmında kayma ve uzamanın görülmesi, C=C gruplarının boya ile etkileşerek boyanın ortamdan uzaklaştırılmasında rol oynayabileceğini göstermektedir. 1430 cm^{-1} ve 1245 cm^{-1} civarlarında görülen bantlar, C-O gerilmesini gösterirken, 1300 cm^{-1} civarında görülen bantlar, C-N gerilmesini ifade etmektedirler. Bu bölgelerdeki piklerde de belirgin bir uzama ve kaymanın olması, C-O ve C-N fonksiyonel gruplarının boya gideriminde görev alabileceğini belirtmektedir.

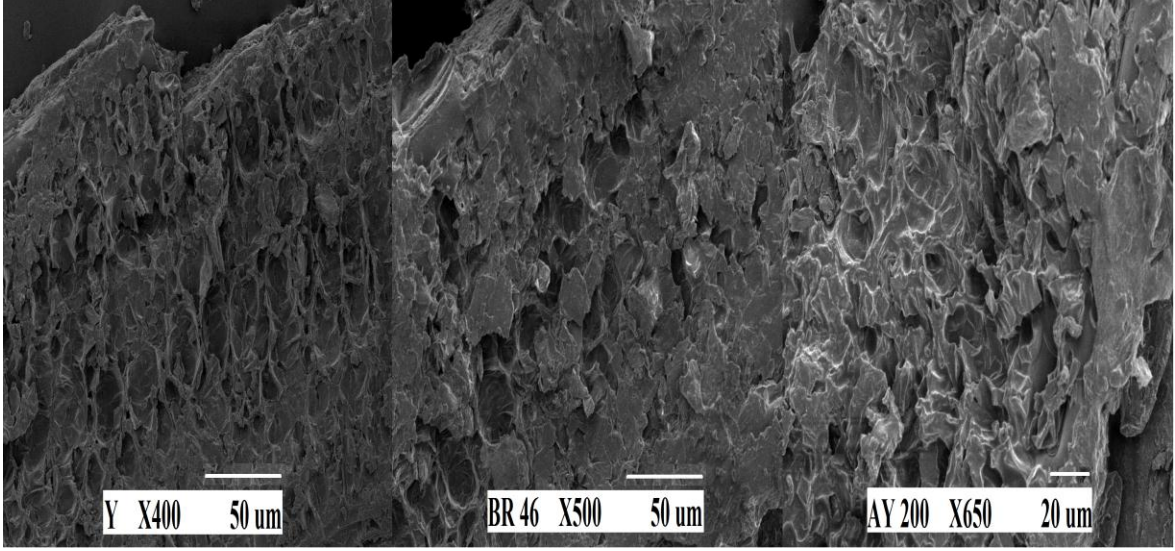
1150 cm^{-1} civarında belirlenen bantlar, P=O gerilmesini göstermektedir. 1025 cm^{-1} (C-O-C) ve 650 cm^{-1} bölgeleri arasında görülen diğer bantlar, -C-C- ve -CN gerilimine atfedilmektedir (Hameed, 2009; Ofomaja ve Naidoo, 2011). Böylece bu bant bölgelerinde belirlenen piklerde belirgin olarak kayma ve uzamanın saptanması, P=O, -C-C- ve -CN grupların boyayla etkileşime girerek boyanın adsorpsiyonunda rol oynayabileceğini ortaya koymaktadır.

4.9. SEM Analizi

BR 46 ve AY 220 boya için kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentlerinin adsorpsiyon prosesinden önceki ve sonraki SEM görüntüleri, sırasıyla Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da gösterilmiştir. SEM analizleri, bu adsorbentlerin pürüzlü ve çok sayıda değişik büyüklükte gözenekli bir yüzey yapısına sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu durum kızılçam kozalak ve yaprakların boya adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olabileceğini ortaya koymuştur. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorbent por yapılarının beyaz duman benzeri bir yapıyla kaplanması, bu bölgelerdeki boya adsorpsiyonundan ileri gelmektedir (Sen ve ark., 2011).



Şekil 4.75. Kızılçam kozalak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri



Şekil 4.76. Kızılcam yaprak adsorbentinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak, kızılçam kozalak ve yapraklarından hazırlanan adsorbentler üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonuna etki eden pH (2-10), adsorbent konsantrasyonu ($1-6 \text{ g L}^{-1}$), adsorbent partikül büyüklüğü (63-500 μm), boya konsantrasyonu ($20-100 \text{ mg L}^{-1}$), sıcaklık (25-45 $^{\circ}\text{C}$) ve temas süresini (0-120 dakika) içeren fizikokimyasal faktörlerin değerlendirilmeleri yapılmıştır. Genel olarak BR 46 boyası için alkali, AY 220 boyası için ise asidik pH değerlerinde, kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun daha iyi olduğu belirlenmiştir. Adsorbent konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, bunun aksine boya konsantrasyonu ve sıcaklık değeri yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ortaya konmuştur. Temas süresinin adsorpsiyon sistemine etkisi incelendiğinde, adsorbentlerin adsorpsiyon miktarı, ilk önce hızlı bir şekilde artmış ve daha sonra yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır.

İzoterm çalışmaları kapsamında adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler, Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan tüm çalışmalarda Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini diğer izoterm modellerinden daha iyi bir şekilde ifade edilebildiği belirlenmiştir. Bu durum adsorbentlerin homojen bir yüzeye sahip olduklarını ve adsorpsiyon prosesinin tek bir tabakada meydana geldiğini göstermiştir.

BR 46 ve AY 220 boyalarının kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun mekanizmasını ve adsorpsiyon prosesinin potansiyel kontrol basamağını ortaya koymak için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Ritchie, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin tüm adsorpsiyon sistemlerinin kinetik mekanizmasını en iyi şekilde açıkladığı ortaya konmuştur. Adsorpsiyon proseslerini kontrol eden potansiyel kontrol basamağının yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığı ve daha başka mekanizmaların da bu adsorpsiyon sistemlerinin kontrolünde görev aldığı belirlenmiştir.

Kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonunun termodinamik doğasını incelemek için standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisi (E_a) termodinamik parametrelerinin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Tüm termodinamik çalışmalarda ΔG° 'ın negatif bir değere sahip olarak bulunması, bu adsorpsiyon sisteminin spontan bir doğaya sahip proses olduğunu ortaya koymuştur. ΔH° 'ın pozitif bir değere sahip olması, bu adsorpsiyonun olayının endotermik olduğunu ve ΔS° 'ın pozitif bir değere sahip olması ise sistemin entropisinin arttığını göstermektedir.

Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek için aynı adsorbent ardışık üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda desorpsiyon etkinliği %86'nın üzerinde bulunmuştur. Yüksek desorpsiyon özelliğine sahip olmalarından dolayı bu adsorbentlerin adsorpsiyon sistemlerinde tekrar tekrar kullanılarak arıtım ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri üzerine BR 46 ve AY 220 boyalarının adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisini belirlemek için değişik konsantrasyonlarda sodyum klorür çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda sodyum klorür derişimi arttıkça, boyanın adsorbent üzerine adsorpsiyonu azalmıştır. Bu durum muhtemelen tuzun adsorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimi engellemesinden kaynaklanmıştır.

Çalışma kapsamında son olarak, kullanılan materyallerin, yüzey yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi elde etmek için SEM analizi ve bu adsorbentlerin hangi fonksiyonel grupların boya adsorpsiyonunda rol oynadığını belirtmek için FTIR analizi yapılmıştır. Analizler sonucu kızılçam kozalak ve yaprakların boya adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olabileceğini belirlenmiştir.

BR 46 ve AY 220 boyalarının kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri ile etkin bir biçimde ve hızlı bir şekilde sulu çözeltiden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentleri tarafından başka boyarmaddelerin de giderim özellikleri ortaya konularak tekstil atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Sulu çözeltiden boyarmaddelerin giderimi için ilk kez bu çalışmada kullanılan kızılçam kozalak ve yaprak adsorbentlerinin, sürekli sistemlerde de renk giderim yetenekleri araştırılarak endüstriyel ölçekte ekonomik bir adsorbent olarak kullanılabilirliği ortaya konulmalıdır.

KAYNAKLAR

- AHMAD, R., 2009. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.* 171:767-773.
- AKAR, S.T., ÖZCAN, A.S., AKAR, T., ÖZCAN, A., KAYNAK, Z., 2009. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination* 249:757-761.
- AKAR, T., ÇELİK, S., AKAR, S.T., 2010. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. *Chem. Eng. J.* 160:466-472.
- AKAR, T., ÖZCAN, A.S., TUNALI, S., ÖZCAN, A., 2008. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresour. Technol.* 99:3057-3065.
- AKSAKAL, O., UCUN, H., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L.. *J. Hazard. Mater.* 181:666-672.
- AKSU, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40:997-1026.
- AKSU, Z., BALİBEK, E., 2010. Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *J. Environ. Manage.* 91:1546-1555.
- AKSU, Z., KARABAYIR, G., 2008. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresour. Technol.* 99:7730-7741.
- AKSU, Z., TATLI, A.I., TUNÇ, O., 2008. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. J.* 142:23-39.

- AL-GHOUDI, M., KHRAISHEH, M.A.M., AHMAD, M.N.M., ALLEN, S., 2005. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *J. Colloid Interface Sci.* 287:6-13.
- ALI, I., GUPTA, V.K., 2007. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols* 1:2661-2667.
- ALMEIDA, C.A.P., DEBACHER, N.A., DOWNSC, A.J., COTTETA, L., MELLO, C.A.D., 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* 332:46-53.
- ALMEIDA, C.A.P., dos SANTOS, A., JAERGER, S., DEBACHER, N.A., HANKINS, N.P., 2010. Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions. *Desalination* 264:181-187.
- AMIN, N.K., 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 223:152-161.
- ARAVINDHAN, R., RAO, J.R., NAIR, B.U., 2007. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *J. Hazard. Mater.* 142:68-76.
- BAEK, M.H., IJAGBEMI, C.O., SE-JIN, O., KIM, D.S., 2010. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *J. Hazard. Mater.* 176:820-828.
- BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R., 1996. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 58:217-227.
- BARKA, N., ABDENNOURI, M., EL MAKHFOUK, M., 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 42:320-326.

- BENNANI KARIM, A., MOUNIR, B., HACHKAR, M., BAKASSE, M., YAACOUBI, A., 2009. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *J. Hazard. Mater.* 168:304-309.
- BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.* 157:277-296.
- BULUT, Y., AYDIN, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194:259-267.
- CARDOSO, N.F., PINTO, R.B., LIMA, E.C., CALVETE, T., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., CUNHA, M.L., FERNANDES, T.H.M., PINTO, I.S., 2011. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* 269:92-103.
- CHEMBLINK, 2011. Acid Yellow 220. URL (erişim tarihi: 20.02.2011) <http://www.chemblink.com/products/70851-34-2.htm>.
- CHENG, W., WANG, S.G., LU, L., GONG, W.X., LIU, X.W., GAO, B.Y., ZHANG, H.Y., 2008. Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. *Biochem. Eng. J.* 39:538-546.
- CHEUNG, W.H., SZETO, Y.S., MCKAY, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour. Technol.* 98:2897-2904.
- CHIEN, S.H., CLAYTON, W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphates release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:265-268.
- CHOWDHURY, S., SAHA, P., 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 164:168-177.
- CORREIRA, V.M., STEPHENSON, T., JUDD, S.J., 1994. Characterization of textile wastewater-A Review. *Environ. Technol.* 15:917-929.
- COUTO, S.R., 2009. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnol. Adv.* 27:227-235.

- CRINI, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97:1061-1085.
- CRINI, G., BADOT, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33:399-447.
- CRINI, G., PEINDY, H.N., GIMBERT, F., ROBERT, C., 2007. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solution by adsorption using cyclodextrinbased adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53:97-110.
- DABROWSKI, A., 2001. Adsorption - from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93:135-224.
- de OLIVEIRA BRITO, S.M., ANDRADEB, H.M.C., SOARES, L.F., de AZEVEDO, R.P., 2010. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 174:84-92.
- DEMİRBAŞ, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J. Hazard. Mater.* 167:1-9.
- DOĞAN, M., ABAK, H., ALKAN, M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.* 164:172-181.
- dos SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J., van LIER, J.B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 98:2369-2385.
- DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR* 55:331-333.
- ERTAŞ, M., ACEMİOĞLU, B., ALMA, M.H., USTA, M., 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *J. Hazard. Mater.* 183:421-427.

- FERNANDEZ, M.E., NUNELL, G.V., BONELLI, P.R., CUKIERMAN, A.L., 2010. Effectiveness of *Cupressus sempervirens* cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes. *Bioresour. Technol.* 101:9500-9507.
- FERRERO, F., 2007. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142:144-152.
- FOO, K.Y., HAMEED, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156:2-10.
- FRANKIS, M.P., 1999. *Pinus brutia*. *Curtis's Botanical Magazine* 16:173-184.
- FREUNDLICH, H., 1906. Over the adsorption in the solution. *J. Phys. Chem.* 57:385-470.
- GERÇEL, Ö., 2010. Biosorption of a basic dye from aqueous solutions by *Euphorbia rigida*. *Sep. Sci. Technol.* 43:192-211.
- GÜNDOĞDU, A., ÖZDEŞ, D., DURAN, C., BULUT, V.N., SOYLAK, M., ŞENTÜRK, H.B., 2009. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chem. Eng. J.* 153:62-69.
- GUPTA, V.K., SUHAS, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.* 90:2313-2342.
- HAI, F.I., YAMAMOTO, K., FUKUSHI, K., 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 37:315-377.
- HAKKI, E.E., 2008. Bitkilerin yapısı. URL (erişim tarihi: 19.02.2012) <http://www.geocities.com>.
- HAMDAOUI, O., SAOUDI, F., CHIHA, M., NAFFRECHOUX, E., 2008. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chem. Eng. J.* 143:73-84.
- HAMEED B.H., 2009. Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 166:233-238.

- HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 164:870-875.
- HAN, R., DING, D., XU, Y., ZOU, W., WANG, Y., LI, Y., ZOU, L., 2008. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99:2938-2946.
- HAN, R., ZOU, W., YU, W., CHENG, S., WANG, Y., SHI, J., 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. 141:156-162.
- HO, Y.S., CHIANG, C.C., 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption* 7:139-147.
- HO, Y.S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34:450-465.
- HUNGER, K., 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 660s.
- HUSAIN, Q., 2006. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 26:201-221.
- İÇGEN, Y., KAYA, Z., ÇENGEL, B., VELİOĞLU, E., ÖZTÜRK, H., ÖNDE, S., 2006. Potential impact of forest management and tree improvement on genetic diversity of Turkish red pine (*Pinus brutia* Ten.) plantations in Turkey. *Forest Ecol. Manage.* 225:328-336.
- KARCHER, S., KORNMULLER, A., JEKEL, M., 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexion with cucurbituril. *Water Sci. Technol.* 40:425-433.
- KHALED, A., NEMR, A.E., EL-SIKAILY, A., ABDELWAHAB, O., 2009. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 165:100-110.

- KHATAEE, A.R., 2009. Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO₂ nanoparticles: Artificial neural network modelling. *Environ. Technol.* 30:1155-1168.
- KHATTRI, S.D., SINGH, M.K., 2009. Removal of Malachite Green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *J. Hazard. Mater.* 167:1089-1094.
- KUMAR, M.N.V.R., SRIDHARI, T.R., BHAVANI, K.D., DUTTA, P.K., 1998. Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage* 40:25-34.
- KUMAR, P.S., RAMALINGAM, S., SENTHAMARAI, C., NIRANJANAA, M., VIJAYALAKSHMI, P., SIVANESAN, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 261:52-60.
- KÜNCEK, İ., ŞENER, S. 2010. Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 17:250-257.
- LAASRI, L., ELAMRANI, M.K., CHERKAOUI, O., 2007. Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 14:237-240.
- LAGERGREN, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24:1-39.
- LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40:1361-1403.
- LIMA, E.C., ROYER, B., VAGHETTI, J.C.P., SIMON, N.M., DA CUNHA, B.M., PAVAN, F.A., BENVENUTTI, E.V., VESES, R.C., AIROLDI, C., 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution, Kinetics and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 155:536-550.
- LIU, R., ZHANG, B., MEI, D., ZHANG, H., LIU, J., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination* 268:111-116.

- MAHMOODI, N.M., ARAMI, M., BAHRAMI, H., KHORRAMFAR, S., 2010. Novel biosorbent (*Canola* hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. *Desalination* 264:134-142.
- MAHMOODI, N.M., SALEHI, R., ARAMI, M., 2011. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination* 272:187-195.
- MARUNGRUENG, K., PAVASANT, P., 2007. High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresour. Technol.* 98:1567-1572.
- MISHRA, G., TRIPATHY, M., 1993. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage* 40:35-38.
- MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., GUPTA, V.K., 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 344:497-507.
- MONASH, P., PUGAZHENTHI, G., 2009. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption* 15:390-405.
- NANDI, B.K., GOSWAMI, A., PURKAIT, M.K., 2009. Adsorption characteristics of Brilliant Green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.* 161:387-395.
- NASUHA, N., HAMEED, B.H., DIN, A.T.M., 2010. Rejected tea as a potential lowcost adsorbent for the removal of methylene blue. *J. Hazard. Mater.* 175:126-132.
- OFOMAJA, A.E., NAIDOO, E.B., 2011. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chem. Eng. J.* 175:260-270.
- OFOMAJA, A.E., NAIDOO, E.B., MODISE, S.J., 2009. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent *J. Hazard. Mater.* 168:909-917.
- OLGUN, A., ATAR, N., 2009. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *J. Hazard. Mater.* 161:148-156.

- ORMAN GENEL MÜDÜRLÜĞÜ, 2010. Kızılçam *Pinus brutia* Ten. (Pinaceae). URL (erişim tarihi: 19.12.2011) <http://www.ogm.gov.tr>.
- PAK, D., CHANG, W., 1999. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation. *Water Sci. Technol.* 40:115-121.
- PARK, D., YUN, Y.S., PARK, J.M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc. E.* 15:86-102.
- PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A., 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 152:2-13.
- PONNUSAMI, V., VIKRAM, S., SRIVASTAVA, S.N., 2008. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 152:276-286.
- RAGHAVACHARYA, C., 1997. Colour removal from industrial effluents - a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World* 32:53-54.
- RAUF, M.A., QADRI, S.M., ASHRAF, S., AL-MANSOORI, K.M., 2009. Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum. *Chem. Eng. J.* 150:90-95.
- RITCHIE, A.G., 1977. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73:1650-1653.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77:247-255.
- SAEED, A., SHARIF, M., IQBAL, M., 2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium, and mechanism of crystal violet adsorption. *J. Hazard. Mater.* 179:564-572.
- SAHA, P., CHOWDHURY, S., GUPTA, S., KUMAR, I., KUMAR, R., 2010. Assessment on the removal of Malachite Green using tamarind fruit shell as biosorbent. *Clean Soil Air Water* 38:437-445.

- SARATALE, R.G., SARATALE, G.D., CHANG, J.S., GOVINDWAR, S.P., 2011. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 42:138-157.
- SELVAM, P.P., PREETHI, S., BASAKARALINGAM, P., THINAKARAN, N., SIVASAMY, A., SIVANESAN, S., 2008. Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 155:39-44.
- SEN, T.K., AFROZE, S., ANG, H.M., 2011. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water Air Soil Pollut.* 218:499-515.
- SLOKAR, Y.M., LE MARECHAL, A.M., 1997. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments* 37:335-356.
- SOCHA, K., 1991. Treatment of textile effluents. *Textile Month* 12:52-56.
- SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 91:1915-1929.
- SUN, D., ZHANG, X., WU, Y., LIU, X., 2010. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *J. Hazard. Mater.* 181:335-342.
- SUN, Q., YANG, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.* 37:1535-1544.
- TEMKIN, M.J., PYZHEV, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim. URSS* 12:217-222.
- TSAI, W.T., CHEN, H.R., 2010. Removal of Malachite Green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass. *J. Hazard. Mater.* 175:844-849.
- TUNALI, S., ÖZCAN, A., KAYNAK, Z., ÖZCAN, A.S., AKAR, T., 2007. Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 42:591-600.

- VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.S., 2008a. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.* 26:266-291.
- VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.S., 2008b. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.. *Dyes Pigments* 76:726-732.
- WANG, L., ZHANG, J., ZHAO, R., LI, C., LI, Y., ZHANG, C., 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 254:68-74.
- WEBER, W.J., MORRIS, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89:31-59.
- WENG, C.H., LIN, Y.T., TZENG, T.W., 2009. Removal of methylene. blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *J. Hazard. Mater.* 170:417-424.
- WENG, C.H., PAN, Y.F., 2007. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* 144:355-362.
- XU, Y., LEBRUN, R.E., 1999. Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. *Sep. Sci. Technol.* 34:2501-2519.
- ZEROUAL, Y., KIM, B.S., KIM, C.S., BLAGHEN, M., LEE, K.M., 2006. Biosorption of bromophenol blue from aqueous solutions by *Rhizopus stolonifer* biomass. *Water Air Soil Pollut.* 177:135-146.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad soyadı	Fatih DENİZ
Tel	İş. 0342 3291194 Cep. 0538 2087102
E-mail	f_deniz@windowslive.com
Medeni hali	Evli
Uyruğu	TC
Doğum tarihi	28.07.1984
Doğum yeri	Gaziantep

Eğitim Durumu

Yüksek lisans	Gaziantep Üniversitesi/Biyoloji Bölümü	2008
Lisans	Gaziantep Üniversitesi/Biyoloji Bölümü	2006

İş Denevimi

Öğretmen	Nigar Ertürk Lisesi/Gaziantep	2010- ----
Araştırma Görevlisi	Gaziantep Üniversitesi/Biyoloji Bölümü	2006-2010

Yabancı Dili

İngilizce

SCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Seçilmiş Bazı Makaleleri

- Deniz F, Karaman S. Removal of an azo-metal complex textile dye from colored aqueous solutions using an agro-residue. *Microchem. J.* 99:296-302 2011
- Deniz F, Karaman S. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. *Chem. Eng. J.* 170:67-74 2011
- Deniz F, Saygideger SD. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresour. Technol.* 101:5137-5143 2010