

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ BİYOADSORBANLAR İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

Yasin AKKÖZ

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

Yozgat 2018

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ BİYOADSORBANLAR İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

Yasin AKKÖZ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

**Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 6602-c-FEF/17-118 kodu ile desteklenmiştir**

Yozgat 2018

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110116009 numaralı öğrencisi Yasin AKKÖZ'ün hazırladığı “**Aktive Edilmiş Bioadsorbanlar İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 22/06/2018 Cuma günü saat 10'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Metin ARSLAN

Jüri Üyesi (Danışman) : Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 27.06.18 tarih ve 25 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

06.07.2018


Prof. Dr. Enat KÖKSAL
Müdür


İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER	xi
1. GİRİŞ	1
2. SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDELER	3
2.1. Atık Suların Arıtımı	5
2.2. Arıtımda Kullanılabilecek Yöntemler	5
2.2.1. Sedimentasyon	6
2.2.2. Koagülasyon	6
2.2.3. Flokülasyon (Yumaklaştırma)	6
2.2.4. Flotasyon (Yüzdürme).....	6
2.2.5. Filtrasyon(Süzme)	7
2.2.6. Biyolojik Oksidasyon	7
2.2.7. Ozonlama	7
2.2.8. İyon Değişimi	7
2.3. Boyalar.....	9
2.4. Metilen Mavisi (MM)	12
3. ADSORPSİYON	13
3.1. Adsorpsiyon Türleri	14
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	14
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	14
3.1.3. Elektrostatik Adsorpsiyon	15
3.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler	15
3.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı.....	15
3.2.2. Adsorbanın Yapısı	15
3.2.3. Adsorbatın Yapısı	16
3.2.4. Çözeltinin pH Değeri.....	16
3.2.5. Sıcaklık.....	16
3.2.6. Adsorbatın Başlangıç Derişimi	17

3.2.7. Adsorbanın Dozu	17
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	17
3.3.1. Freundlich İzotermi	18
3.3.2. Langmuir İzotermi	18
3.3.3. Temkin İzotermi	19
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	20
3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	20
3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	21
3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	21
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	22
3.6. Adsorbanlar	23
3.7. Gözenekli Bir Katının (Adsorbanın) Karakterizasyonu	24
3.7.1. Yüzeydeki Aktif Grupların Kantitatif Tayini (Bohem Titrasyonu)	25
3.7.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi	27
3.7.3. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi	27
3.7.4. Yüzeydeki Aktif Grupların Kalitatif Tayini (FTIR Analizi)	27
3.7.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yüzey Analizi	29
3.8. Adsorban Olarak kullanılan Malzemeler	29
3.8.1. Aktif Karbon	29
3.8.2. Alternatif Adsorbanlar	31
3.8.3. Alıç Meyvesi	31
3.8. Önceki Yapılan Çalışmalar	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddelerin Tedarik Edilmesi	41
4.2. Biyoadsorbanın hazırlanması	41
4.3. Aktivasyon Koşullarının Optimizasyonu	42
4.3.1. Aktivasyona Sürenin Etkisinin İncelenmesi	43
4.3.2. Aktivasyona Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	43
4.3.3. Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisinin İncelenmesi	44
4.3.4. Aktivasyona Asit/Örnek Oranının Etkisinin İncelenmesi	44
4.4. Optimum Koşullarda Aktive Edilen Adsorbanın Karakterizasyonu	45
4.4.1. Bohem Titrasyonu	45
4.4.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi	46
4.4.3. BET ve BJH Yüzey Analizi	46

4.4.4. FTIR Analiz Çalışmaları	47
4.4.5. SEM Analizleri	47
4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	48
4.5.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi	49
4.5.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	49
4.5.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi	49
4.5.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	50
4.5.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	50
4.6. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	50
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
5.1. Optimum Aktivasyon Koşullarının Belirlenmesi	51
5.1.1. Aktivasyona Sürenin Etkisi.....	51
5.1.2. Aktivasyona Sıcaklığın Etkisi.....	53
5.1.3. Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisi.....	56
5.1.4. Aktivasyona Asit/Örnek Oranı Etkisi	59
5.2. Alıç Çekirdeği ve Biocharın Karakterizasyon Çalışma Sonuçları	62
5.2.1. Nötral Yük Noktası (pH _{pzc}) Çalışma Sonuçları	62
5.2.2. Boya Yüklenmiş Biocharın SEM Yüzey Analizi Sonuçları	63
5.2.3. Bohem Titrasyonu Sonuçları	63
5.2.4. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi Çalışma Sonuçları	64
5.2.5. FTIR Analizi Çalışma Sonuçları	65
5.3. Alıç Çekirdeğine MM'nin Adsorpsiyon Çalışmaları.....	68
5.3.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi	68
5.3.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	69
5.3.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi	71
5.3.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	73
5.3.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	75
5.4. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon İzoterm Çalışma Sonuçları	76
5.5. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon Kinetik Çalışma Sonuçları	82
5.6. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon Termodinamik Çalışma Sonuçları	88
5.7. Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirlik Çalışma Sonuçları.....	92
5.8. Adsorpsiyon Mekanizması	94
6. SONUÇ	95

KAYNAKLAR	99
EKLER	108
ÖZGEÇMİŞ	109



**AKTİVE EDİLMİŞ BİYOADSORBANLAR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

Yasin AKKÖZ

Yozgat Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

2018;

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Dünyanın en ciddi sorunlarından biri olan su kirliliğine neden olan boyar maddeler çeşitli yöntemlerle, özellikle adsorpsiyon yöntemiyle sulardan uzaklaştırılabilir. Bu durum bilim dünyasını adsorpsiyonu daha etkin olarak kullanmanın yollarını aramaya zorlamaktadır. Özellikle yüzeyde tutma işlemini gerçekleştiren adsorban, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktör konumunda bulunmaktadır. Çevre dostu, ekonomik, etkili ve verimli olarak kullanılabilen bir adsorbana ulaşmak amacıyla yapılan bu çalışmada, Üniversitemizin Erdoğan Akdağ Kampüsünden topladığımız, bölgemizde de bolca bulunabilen ve ayrıca adsorpsiyon çalışmalarında bu amaçla kullanılmamış olan alıç meyvesinin çekirdeği adsorban olarak seçildi. Hedef kirlenici olarak boyar maddelerden biri olan metilen mavisi kullanıldı. İşlenmemiş alıç çekirdeğinin adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması nedeniyle alıç çekirdeği sülfürik asit (H_2SO_4) ile aktive edilerek yeni bir biyoadsorban hazırlandı. Aktivasyon işlemi farklı süre, sıcaklık, asit derişimi ve asit/örnek oranı değerlerinde yapılarak optimum aktivasyon koşulları belirlendi. Alıç çekirdeğinin aktivasyonu için optimum koşullar: 6 saatlik süre, 85 °C sıcaklık, 18,20 M asit derişimi ve asit/örnek oranı ise 5:1 olarak belirlendi. Optimum koşullarda hazırlanan biyoadsorbanın karakterizasyonu FTIR, SEM, BET, Bohem Titrasyonu ve yüzey pH'ı (pH_{pzc}) teknikleri kullanılarak yapıldı. Geliştirilen biyoadsorban kullanılarak sulu çözeltilerden Metilen Mavisi (MM) giderimi araştırıldı. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli metotla yapıldı ve adsorpsiyon üzerine pH'ın, başlangıç boya derişiminin,

sürenin, ortam sıcaklığının ve adsorban miktarının etkileri araştırıldı. Ayrıca adsorpsiyon izotermi ve kinetiği üzerinde çalışılarak uygun izoterm ve kinetik modeller belirlendi. Desorpsiyon çalışmaları (rejenerasyon) yapılarak, geliştirilen biyoadsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Çalışmalar sonucunda Metilen mavisinin hem Alıç çekirdeği (AÇ) hem de sülfürik asitle aktive edilmiş alıç çekirdeği (SAÇ) üzerine adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlendi. Biyoadsorbanların adsorpsiyon kapasitesi AÇ ve SAÇ için sırayla 49,50 mg/g; 151,52 mg/g olarak hesaplandı. Adsorpsiyon kinetiğinin ise her iki adsorban için de yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. SAÇ'ın tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında beş kez tekrarlanan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon yüzdesinin 99,87'den 98,81'e düştüğü görüldü. Geliştirilen biyoadsorbanın (SAÇ) MM' nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak kullanılabilirliği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Biyoadsorban, Alıç Çekirdeği, Metilen Mavisi

**DYESTUFF ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH
ACTIVATED BIOADSORBENTS**

Yasin AKKÖZ

**Yozgat Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
MSC. Thesis**

2018;

Thesis Supervisor: Assoc. Dr. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

One of the most serious problems in the world, water pollution caused by dyestuffs can be removed from water by various methods, especially adsorption method. This forces the scientific world to search for ways to use adsorption more effectively. Particularly, adsorbent, which performs the adsorption process on the surface, is the most important factor affecting the adsorption process. This work was carried out in order to reach an adsorbent that can be used in an environmentally friendly, economical, effective and efficient way. The seeds of the hawthorn, which was collected from the Erdoğan Akdağ Campus of our University and which can be found abundantly in our region and which have not previously been used for this purpose in the adsorption studies, was chosen as the adsorbent. Methylene blue (MB), one of the staining materials, was used as the target contaminant. Due to the low adsorption capacity of the unprocessed hawthorn kernel, a new bioadsorbent was prepared by activating the hawthorn kernel with sulfuric acid (H_2SO_4). Optimum conditions were determined by performing the activation process at different time, temperature, acid concentration and acid/sample ratio values. Optimum conditions for the activation of the hawthorn kernel were: 6 hours duration, 85 °C temperature, acid concentration of 18,20 M and acid/sample ratio of 5: 1. Characterization of bioadsorbent prepared under optimum conditions was performed using FTIR, SEM,

BET, Boehm titration and surface pH (pH_{pzc}) techniques. MB removal from aqueous solutions was investigated using the developed bioadsorbent. Adsorption experiments were carried out by a cut-off method and the effect of pH, initial dye concentration, contact time, temperature and adsorbent dosage on adsorption was investigated. In addition, adsorption isotherms and kinetics were studied and appropriate isotherm and kinetic models were determined. Desorption experiments (regeneration) were carried out to investigate the reusability of the developed bioadsorbent. As a result of the studies, behavior of MB adsorption onto hawthorn kernel was fit to Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacities of AÇ and SAÇ are 49.50, 151.52 respectively. The kinetics of adsorption is found to be appropriate for both pseudo second-order kinetic models for both AÇ and SAÇ. It has been observed that the adsorption percentage decreased from 99.87 to 98.81 as a result of five repetitive studies in SHK's reusability studies. It has been observed that the developed bioadsorbent (SAÇ) can be used as an effective adsorbent for removal of MM from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Bioadsorbent, Hawthorn Kernel, Methylene Blue

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın gerek teorik gerekse de uygulama sűrecinde, bilgi ve birikiminden azami derecede istifade ettiđim, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, rehberliđi ile bu sűreci kolaylaőtıran danıőman hocam Sayın Doç. Dr. Ramazan COŐKUN'a saygılarımı sunar ve teőekkűr ederim.

Ayrıca laboratuvar çalıőmalarında ihtiyaç duyduđum pratik bilgileri ve uygulama sűrelerini gűsteren, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ali DELİBAŐ'a űkranlarımı sunarım. Bu sűrete en az benim kadar fedakârlık eden, bu sűreci destekleyen ve manevi gűcűnden bolca istifade ettiđim sevgili eőim Sayın Bahar AKKŲZ'e teőekkűrű bir borç bilirim. Bu çalıőmayı destekleyen Bozok Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Birimine ve Bozok Ŭniversitesi Kimya Bűlűműnde alıőan tűm űđretim gűrevlilerine de çok teőekkűr ederim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Su Kirliliğinin Çeşitli Sebepleri	4
Şekil 2.1 Boyaların İyonik Olup Olmamlarına Göre Sınıflandırılması	9
Şekil 3.1 Adsorpsiyon İşleminin Mekanizması	13
Şekil 3.2 Bir Katı Malzemedeki Gözeneklerin Bir Kesit Üzerinde Görünümü.....	24
Şekil 3.3 Bazı Önemli Grupların (karboksil, fenol, lakton, kinon) Yapıları	25
Şekil 3.4 Karboksilik asit Grubunun Sodyum bikarbonat ile Tepkimesi	26
Şekil 3.5 Karboksil ve Lakton Gruplarının Sodyum karbonat ile Tepkimesi	26
Şekil 3.6 Karboksil, lakton ve fenol gruplarının Sodyum hidroksit ile Tepkimesi ...	26
Şekil 3.7 Bazı Yaygın Bağlara ait Soğurma Bantlarının Yaklaşık Bölgeleri.....	28
Şekil 3.8 Parçacık Büyüklüğüne Göre Aktif Karbon Çeşitleri	30
Şekil 3.9 Alıç Ağacı ve Meyvesi.....	32
Şekil 3.10 Alıç Türlerinin Etken Maddelerinden	33
Şekil 4.1 Biyoadsorban Hazırlama Şeması	42
Şekil 4.2 BET Yüzey Ölçüm Cihazı	46
Şekil 4.3 FTIR Ölçüm Cihazı.....	47
Şekil 4.4 SEM Mikroskopu	48
Şekil 5.1 Aktivasyona Sürenin Etkisi	51
Şekil 5.2 Farklı Sürelerde Aktive Edilen Alıç Çekirdeğinin SEM Görüntüleri.....	52
Şekil 5.3 Aktivasyona Sıcaklığın Etkisi.	53
Şekil 5.4 Farklı Sıcaklıklarda Aktive Edilen Alıç Çekirdeğinin SEM Görüntüleri....	55
Şekil 5.5 Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisi	56
Şekil 5.6 Farklı Asit Derişimlerinde Aktive Edilen Alıç Çekirdeğinin SEM Görüntüleri.....	57
Şekil 5.7 Aktivasyona Asit/Örnek Oranının Etkisi.....	59
Şekil 5.8 Farklı Asit/Örnek Oranlarında Aktive Edilen Alıç Çekirdeğinin SEM Görüntüleri.....	60
Şekil 5.9 AÇ ve SAÇ' nin pH _{pzc} Grafiği	62
Şekil 5.10 Boya Yüklenmiş ve Yüklenmemiş SAÇ için SEM Görüntüleri	63
Şekil 5.11 AÇ ve SAÇ'nin FTIR Spektrum Görüntüleri	65
Şekil 5.12 SAÇ ve B-SAÇ'nin FTIR Spektrum Görüntüleri	67
Şekil 5.13 MM adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	68

Şekil 5.14 Adsorpsiyon Öncesi ve Adsorpsiyondan Sonra MM Rengi Görünümü ..	69
Şekil 5.15 MM adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	70
Şekil 5.16 AÇ'nin Adsorpsiyonuna MM Başlangıç Derişimi Etkisi	71
Şekil 5.17 SAÇ'nin Adsorpsiyonuna MM Başlangıç Derişimi Etkisi	72
Şekil 5.18 AÇ'nin Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	73
Şekil 5.19 SAÇ'nin Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	74
Şekil 5.20 AÇ'nin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	75
Şekil 5.21 SAÇ'nin Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	76
Şekil 5.22 AÇ ve SAÇ'nin Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri	77
Şekil 5.23 AÇ ve SAÇ'nin Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri	78
Şekil 5.24 AÇ ve SAÇ'nin Temkin Adsorpsiyon İzotermleri	79
Şekil 5.25 AÇ ve SAÇ için Yalancı 1.Dereceden Kinetik Modeller	83
Şekil 5.26 AÇ ve SAÇ için Yalancı 2.Dereceden Kinetik Modeller	84
Şekil 5.27 AÇ ve SAÇ için Parçacık İçi Difüzyon Modeli	85
Şekil 5.28 AÇ üzerine 100 ppm 200 ppm ve 300 ppm ve 400 ppm' deki MM Adsorpsiyon Termodinamiği	89
Şekil 5.29 AÇ üzerine 300 ppm ve 400 ppm' deki MM Adsorpsiyon Termodinamiği	90
Şekil 5.30 SAÇ'nin Tekrar Kullanılabilirlik Yüzdeleri.....	93
Şekil 5.31 MM'nin SAÇ üzerine adsorpsiyonunun olası mekanizması	94

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Sudan Boya Uzaklaştırılmasında Kullanılan Önemli Yöntemler	8
Tablo 2.1 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Başlıca Boyalar	10
Tablo 2.2 Endüstride Sıkça Kullanılan Çeşitli Boyar Maddeler	11
Tablo 5.1 Farklı Sürelerde Aktive Edilen Biocharın BET Analiz Sonuçları	52
Tablo 5.2 Farklı Sıcaklıklarda Aktive Edilen Biocharın BET Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 5.3 Farklı Asit Derişimlerinde Aktive Edilen Biocharın BET Sonuçları.....	58
Tablo 5.4 Farklı Asit/Örnek Oranlarında Aktive Edilen Biocharın BET Sonuçları ..	60
Tablo 5.5 AÇ ve SAÇ için Boehm Titrasyonu Sonuçları	64
Tablo 5.6 Bazı Biyosorbanların pH Aralıklarındaki MM Adsorpsiyon Yüzdeleri ...	64
Tablo 5.7 Langmuir İzoterm Verileri	80
Tablo 5.8 Freundlich İzoterm Verileri.	80
Tablo 5.9 Temkin İzoterm Verileri	80
Tablo 5.10 Farklı Adsorbanların Adsorpsiyon Kapasiteleri	82
Tablo 5.11 AÇ için Yalancı 1.Dereceden Kinetik Model Verileri	86
Tablo 5.12 AÇ için Yalancı 2.Dereceden Kinetik Model Verileri	86
Tablo 5.13 AÇ Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Model Verileri.....	86
Tablo 5.14 SAÇ için Yalancı 1.Dereceden Kinetik Model Verileri.....	87
Tablo 5.15 SAÇ için Yalancı 2.Dereceden Kinetik Model Verileri	87
Tablo 5.16 SAÇ Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Model Verileri	87
Tablo 5.17 AÇ Üzerine 100 ppm,200 ppm, 300 ppm ve 400 ppm' deki MM Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri.....	91
Tablo 5.18 SAÇ Üzerine 300 ppm ve 400 ppm' deki MM Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri	91
Tablo 5.19 Adsorpsiyon sırasında pH değişimi.....	94

KISALTMALAR ve SİMGELER

- A : Sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir veren bir sabit
- AÇ : Alıç Çekirdeği sabit
- AÇ-1 : 1 saat aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-3 : 3 saat aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-6 : 6 saat aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-45 : 45⁰C’de aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-65 : 65⁰C’de aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-85 : 85⁰C’de aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-105 : 105⁰C’de aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-25 : 4.55 M sülfürik asitle aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-50 : 9.10 M sülfürik asitle aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-75 : 13.65 M sülfürik asitle aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-100 : 18.20 M sülfürik asitle aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-11 : 1:1 asit/örnek oranında aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-51 : 5:1 asit/örnek oranında aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-71 : 7:1 asit/örnek oranında aktive edilen alıç çekirdeği
- AÇ-101 : 10:1 asit/örnek oranında aktive edilen alıç çekirdeği
- A_T : Denge bağlanma sabiti
- B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Temkin sabiti (kj.mol⁻¹)
- B-SAÇ : Boya yüklenmiş aktive alıç çekirdeği
- BET : Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (Brunauer-Emmet-Teller)
- BG : Boya Giderimi
- BOV : Biochar Oluşum Verimi
- b_T : Temkin izoterm sabiti
- C_e : Denge çözelti derişimi (mg.L⁻¹)
- C_i : Başlangıç çözelti derişimi (mg.L⁻¹)
- FTIR : Forier Transform Infrared Spektroskopisi
- G.B : Gözenek boyutu (nm)
- G.H : Gözenek hacmi (cm³/g)
- K_F : Adsorbanın kapasitesi ile ilgili Freundlich sabit (mg.g⁻¹)(mg.L⁻¹)⁻¹
- k₁ : Yalancı–birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)
- k₂ : Yalancı–ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g.mg⁻¹.dk⁻¹)

k_{int}	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti
m	: Adsorban dozu (g)
MM	: Metilen Mavisi
n	: Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
pH_{pzc}	: Nötral pH Noktası
R^2	: Regresyon katsayısı
SAC	: Sülfürik Asitle İşlem Görmüş Alıç Çekirdeği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
t	: Süre
$t^{1/2}$: Yalancı-ikinci derece yarılanma süresi (dk)
Q_t	: t anında 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar ($mg.g^{-1}$)
Q_e	: Denge de 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar ($mg.g^{-1}$)
Q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
V	: Çözelti hacmi (mL)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi

1. GİRİŞ

Başta insan olmak üzere yeryüzünde yaşayan tüm canlıların yaşamsal ihtiyaçlarını karşılayabilmesi için gerekli olan temel bileşiklerin başında su gelmektedir. Ayrıca dünyadaki tüm yaşamsal faaliyetlerin devamı da suyun varlığı ve kalitesiyle yakından ilişkilidir. Bu yönüyle düşünüldüğünde suyun insanlık için dünya üzerindeki en kıymetli ihtiyaç olduğu görülmektedir. Dünyanın yaklaşık %70'inin su ile kaplı olduğu ve bunun sadece yaklaşık %3'lük kısmının kullanıma uygun olduğu düşünüldüğünde mevcut kaynakların temiz ve kaliteli olması ve suyun değişik amaçlarla kullanılması sonucunda oluşan atık suların tekrar tekrar değerlendirilmesi hayati öneme sahiptir [1]. Dünya üzerindeki nüfus arttıkça su ihtiyacının da artacağı açıktır. Nüfus artışı devam eder ve su kaynaklarının temiz tutulması konusunda insanlar duyarlı davranmazsa 2025 yılına gelindiğinde dünya nüfusunun yaklaşık yarısının su kirliliği kaynaklı rahatsızlıklarla ve su kıtlığıyla karşı karşıya kalacağı tahmin edilmektedir [2]. Küresel problemlerden biri olan su kirliliğinin, boyar maddeler başta olmak üzere birçok farklı nedeni bulunmaktadır. Sentetik boyalar içeren atık suların çevreye boşaltılması toksiteleri nedeniyle çevre ve su yaşamı için büyük bir endişe kaynağıdır. Çoğu tekstil sanayisinde olmak üzere her yıl üretilen yaklaşık 800 000 ton sentetik boyanın %2-20'si çevrenin farklı bileşenlerine sulu atık olarak atılmaktadır ve bunların %50'si azo olarak sınıflandırılan toksin etkili boyalardır. Ayrıca bu boyaların çoğu iri boyutları ve karmaşık molekül yapıları nedeniyle biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Bu yüzden geleneksel fiziksel ve biyolojik işlemlerle kolayca giderilemez olduğu düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı, son zamanlarda yapılan çok sayıda çalışma boya taşıyan atıkların giderilmesi ve işlenmesine odaklanmıştır [3]. Su kirliliği dünya çapında ölümlerin ve birçok farklı hastalığın nedenini oluşturmaktadır. Böyle ciddi sonuçları olan bu problemin her geçen gün daha da artması başta bilim insanları olmak üzere herkesi endişelendirmektedir. Bu endişe ve farkındalıkla birlikte öncelikle suyun kirlenmesinin önüne geçilmesine ve önlenemeyen kirliliklerin etkili yöntemlerle sudan uzaklaştırılmasına çalışılmaktadır. Atık sulardan boyar maddeler gibi çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında uygulanan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Ancak bunlar arasında adsorpsiyon yöntemi, boyaların giderilmesi için en ekonomik ve en etkili arıtım metodu olarak kullanılmaktadır [4].

Adsorpsiyon yönteminde sudaki kirleticiyi tutma işlemini yapacak olan maddenin (adsorban) temini ve özellikleri çok büyük öneme sahiptir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bitkisel kaynaklı adsorbanlar (biyoadsorban) geniş yer almaktadır [49]. Çeşitli bitkilerin yaprak, sap, kabuk ve çekirdek gibi atıklarının kullanılmasıyla geliştirilen adsorbanlar son yıllarda en ilgi çeken çalışmalar arasındadır.

Bu çalışmanın amacı, yapılan literatür çalışması sonucunda üzerinde çalışılmamış tarımsal atıklardan adsorpsiyon özellikleri (yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı giderim, desorbe olabilme ve tekrar kullanılabilirlik vb.) iyileştirilmiş adsorban geliştirmektir. Bu amaçla bitkisel kaynaklı bir atık olan alıç çekirdeğinin asit ile aktive ederek bir biyoadsorban hazırlanması, elde edilen adsorbanın karakterizasyonunun yapılması, sulu ortamdan metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliği ve adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır.

2. SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDELER

Günümüzde yaşamı tehlikeye atacak boyutlara gelmiş olan çevre kirliliğinin en önemlilerinden biri su kirliliğidir. Hayatın hemen hemen her alanında var olan suyun kirlenmesi yaşamın devamını çok yakından ilgilendirmektedir. Canlılar için ciddi sakıncaları olan su kirliliğinin birçok farklı sebebi olabilmektedir. Su kirliliği üzerinde suya atılan atığın niteliği ve suyun karakteristiği belirgin bir role sahiptir. Kirlilik konusunda yapılan çalışmalarda dikkat çeken atık özellikleri şöyle özetlenebilir.

a) Sudaki biyolojik aktiviteleri engelleyen veya yıkıma uğratan zehirli bileşikler: Bu zehirli bileşiklerin çoğu endüstriyel atıklardan kaynaklanır ve tekstilde boyama sonucu suya boşaltılan boyar maddeler, metal kaplamalarından kaynaklı ağır metaller, gaz ve koklaştırmadan kaynaklı fenoller, böcek ilaçları ve radyoizotop vb. maddeler içerebilir. Ayrıca sularda oluşan yosunların da bazen toksik madde salınmasına neden olabildiği ve bu suların kullanım için uygun olmadığı bilinmektedir.

b) Sudaki oksijen dengesini etkileyen maddeler

b.1) Oksijen tüketen maddeler: Bunlar biyolojik olarak parçalanan ve bir biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) gerektiren veya inorganik indirgeme ajanı olarak kullanılan organik maddeler olabilir.

b.2) Tekrar oksijenlenmeyi engelleyen maddeler: Bir sudaki oksijen ihtiyacı atmosferden oksijen transferi yoluyla karşılanır. Yağlar, deterjanlar gibi malzemeler, su yüzeyinde oksijen transfer oranını düşüren koruyucu filmler oluşturabilir ve böylece oksijen tüketen canlıların yaşamsal faaliyetlerini düşürebilir.

b.3) Sulara boşaltılan sıcak atıklar: Oksijen dengesini değiştirebilir, çünkü oksijen ihtiyacının doygunluk konsantrasyonu artan sıcaklığa bağlı olarak azalır.

c) Yüksek konsantrasyonda inert koloitler veya çözünmüş katılar: Akıntı yatağını örtterek balık yemlerinin büyümesini engeller ve doğrudan zehir olarak su yaşamına zarar verip balıkların hayatını tehlikeye atabilir. Maden işleme sonucu kanalizasyonlarla nehirlere boşaltılan asit atığı içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan ırmak suyunu kullanılamaz hale getirebilir [5].

Su kirliliğine sebep olabilen maddelerin önemli olanlarından bazıları Şekil 1.1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi su kirliliğine neden olan çok sayıda kirleticisi

madde bulunmakta olup bu maddelerin en önemlilerinden birisi de boyar maddelerdir.



Şekil 1.1 Su kirliliğinin çeşitli sebepleri [2].

Boyar madde kirliliğinin büyük kısmı tekstil sanayisinden kaynaklanmaktadır [6]. Tekstilin yanı sıra kauçuk, deri, kozmetik, gıda, ilaç ve plastik sanayisinin faaliyetleri de su kirliliğinin kaynağı olabilmektedir [7]. Günümüzde en az 100.000 farklı tür ticari boya kullanıldığı bilinmektedir. Endüstriyel talebi karşılayabilmek için her yıl 1.6 milyon ton boyanın üretildiği ve bunun %10-15'inin suya kirlilik olarak boşaltıldığı bilinmektedir [8]. Boyadan gelen renk, ışık girişini engeller, foto sentetik aktiviteyi geciktirir, biyoatamın büyümesini engeller ve ayrıca oluşan metal-boya şelatları balıklara ve diğer organizmalara mikro-toksisite üretir.

Boyalar karmaşık moleküler yapıları nedeniyle ışık, ısı ve bozunmaya karşı oldukça dirençli oldukları için sularda ciddi bir kirlilik oluşturur ve geleneksel atık su arıtma prosesleri ile kolay kolay giderilemezler. Son yıllarda çeşitli fiziksel ve kimyasal renk giderim prosesleri geliştirilmiştir [9].

2.1. Atık Suların Arıtımı

Su kirliliğinden kurtulmayı amaçlayan su arıtım işlemi birbirini takip eden dört temel aşama uygulanarak yapılabilir:

-Birinci aşama veya ön muamele: Atık suyun toksik olduğu veya daha sonraki biyolojik arıtma adımlarını etkileyecek biyolojik olarak parçalanmayan bileşikler içerdiği durumlarda kullanılır. Atık suda bulunan metalleri ayırmak için redoks reaksiyonları, ardından çöktürme ve filtrasyon yapılır. Yüksek molekül ağırlıklı organik bileşenlerden kurtulmak için adsorpsiyon ve müteakiben ozonlama uygulanır; buna karşın hafif organik maddeler ve amonyak hava ile etkileştirilerek giderilir.

-İkinci aşama: Askıdaki katıların, suda çözünmeyen yağların ve yüzen maddelerin kireç veya diğer kimyasallarla işleme tabi tutularak nitratlaştırılması ve bunun yanı sıra asit veya baz ilavesiyle nötrleştirilmesi sağlanır.

-Üçüncü aşama: Proteinler, şekerler, nişastalar ve fenoller gibi çözünmüş ya da kolloidal organik bileşikler bu aşamada biyolojik oksidasyon ile giderilir. İkinci ve üçüncü aşamada askıdaki katıların ve atıktaki biyolojik oksijen ihtiyacının yaklaşık %85'i uzaklaştırılır. Bununla birlikte, birçok amaç için ve sıkı atık mevzuatındaki kuralları yerine getirebilmek için daha fazla saflaştırmaya ihtiyaç duyulabilir.

-Dördüncü aşama: İnorganik ve organik bileşiklerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasını içerir. Biyolojik oksijen ihtiyacını %99'un üzerinde azaltan, oldukça etkili bir saflıkla sonuçlanan arıtım işlemidir [10].

2.2. Arıtımda Kullanılabilecek Yöntemler

Atık suların temizlenmesinde, özellikle de boya uzaklaştırma proseslerinde, sedimantasyon, filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, ozonlama, adsorpsiyon/biyosorpsiyon, biyolojik oksidasyon ve iyon değişimi gibi çeşitli metotlar kullanılmaktadır [11]. Bu metotlar içerisinde adsorpsiyon/biyosorpsiyon,

hazırlanma ve uygulama kolaylığı ve verimli kullanımı nedeniyle oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir [12-14].

2.2.1. Sedimentasyon

Sudaki ve atık sudaki kirliliklerin çoğu, sıvı akarken sıvıyla birlikte hareket eden ancak durgun ya da yarı durgun koşullarda çöken süspansiyon halinde parçacıklar olarak bulunurlar. Bu parçacıkları çöktürme için uygulanan bir yöntem olan sedimentasyonun elbette tek başına çok da etkili olması beklenemez. Sedimentasyonda çökme sırasında şekil veya kütle bakımından değişmeyen ayrık parçacıkların, yığın haline gelerek topaklaşan parçacıklardan ayırt edilmesi gerekmektedir. Sedimentasyon 50µm'den büyük parçacıkları uzaklaştırmak için kullanılabilir.

2.2.2. Koagülasyon

50 µm'den küçük parçacıklar çok düşük çökme hızlarına sahiptir ve bunları sedimentasyonla uzaklaştırmak mümkün değildir. Alüminyum ve demir tuzları gibi çeşitli koagülantlar ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4$) kullanılarak çökme sağlanır. Bu işleme koagülasyon denir. Bu işlemin renk gideriminde etkili olduğu ancak kullanılan koagülantlar sonucu oluşan fazla miktarda çamurun ortamdan uzaklaştırılması işlemi nedeniyle maliyetli olduğu bilinmektedir [15].

2.2.3. Flokülasyon (Yumaklaştırma)

Sedimentasyonla uzaklaştırılmayacak kadar küçük boyuta sahip koloidal parçacıkların yığılması sağlanabilirse (flokülasyon), sonuç olarak boyut da, sedimentasyonla uzaklaştırmanın mümkün olduğu bir noktaya kadar artırılabilir [5].

2.2.4. Flotasyon (Yüzdürme)

Özellikle yoğunluğu suya yakın veya sudan daha küçük parçacıklar içeren bazı süspansiyonlarda yüzdürme alternatif bir arıtım yöntemi olarak kullanılabilir. Yüzdürme, süspansiyona ince hava kabarcıkları oluşturularak yapılabilir. Kabarcıklar elektroliz yoluyla ya da daha yaygın kullanıma sahip olan yüksek basınçlı hava vermek suretiyle oluşturulabilir. Bu kabarcıklar parçacıklara yapışır ve parçacıklar ulaştıkları yüzeyden sıyrılarak ayrılır.

2.2.5. Filtrasyon(Süzme)

Gözenekli bir ortam (örneğin: kum) vasıtasıyla süspansiyonların süzülmesi içme suyunun arıtılması için önemli bir aşamadır. Uygun büyüklükte gözeneklere sahip filtreler seçilerek su içindeki parçacıklardan kurtulma yoluna gidilmektedir. Membran filtrasyonunun ticari olarak ultra, mikro, nanofiltrasyon, elektrodiyaliz ve ters ozmos şeklinde kullanımları bulunmaktadır [16].

2.2.6. Biyolojik Oksidasyon

Büyük mikrobiyal yüzey, yeni hücrelerin sentezi ile birlikte kolloidal ve çözünür organik maddelerin ilk adsorpsiyonuna izin verir, böylece nispeten kısa temas süresinden sonra sıvı faz az miktarda atık organik madde içerir. Oksidasyon yoluyla malzeme yüzeyinde sağlanan büyük bir mikroorganizma popülasyonunun organik maddenin çözültiden uzaklaştırılmasının hızını ve oranını olumlu etkilediği bilinmektedir. Aerobik uygulamanın süzüntü filtresi veya bakteri yatağı, aktif çamur ve oksidasyon havuzu olmak üzere üç aşamalı bir uygulaması mevcuttur. Asidik ortamda Fe^{2+} ile hidrojen peroksidin (H_2O_2) reaksiyonuna dayanan Fenton prosesi ile ileri oksidasyon uygulamaları da kullanımda geniş yer tutmaktadır [17].

2.2.7. Ozonlama

Ozon, kuru oksijenden veya havadan bir elektrik deşarjı geçirilerek üretilen bir allotropik oksijen formudur. Güçlü bir oksitleyici ajan ve etkili bir dezenfektandır ve renkleri ağartmada, tat ve kokuları gidermede yararlıdır. Ozonlama, biyolojik oksidasyona uygun olmayan bazı endüstriyel atık suların oksidasyonunda kullanım imkânı olan bir yöntemdir. Boya bileşimlerinin biyolojik bozunmasında kullanılabilen etkili yöntemlerden biridir [6].

2.2.8. İyon Değişimi

Metaller ve boyalar gibi endüstriyel atıkları içeren sulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılması, suyun yumuşatılması ve demineralizasyon gibi işlemlerde alternatif bir yöntemdir. İyon değiştiricinin yapısındaki bir iyonun diğer bir iyonla yer değiştirmesine dayanır [5]. Çözeltideki bir iyonu, yapısındaki iyonla değiştirme özelliğine sahip kompleks sodyum alümino silikatlar gibi zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilir. İyon değişimi işlemleri çamur üretilmediği için avantajlıdır, ancak

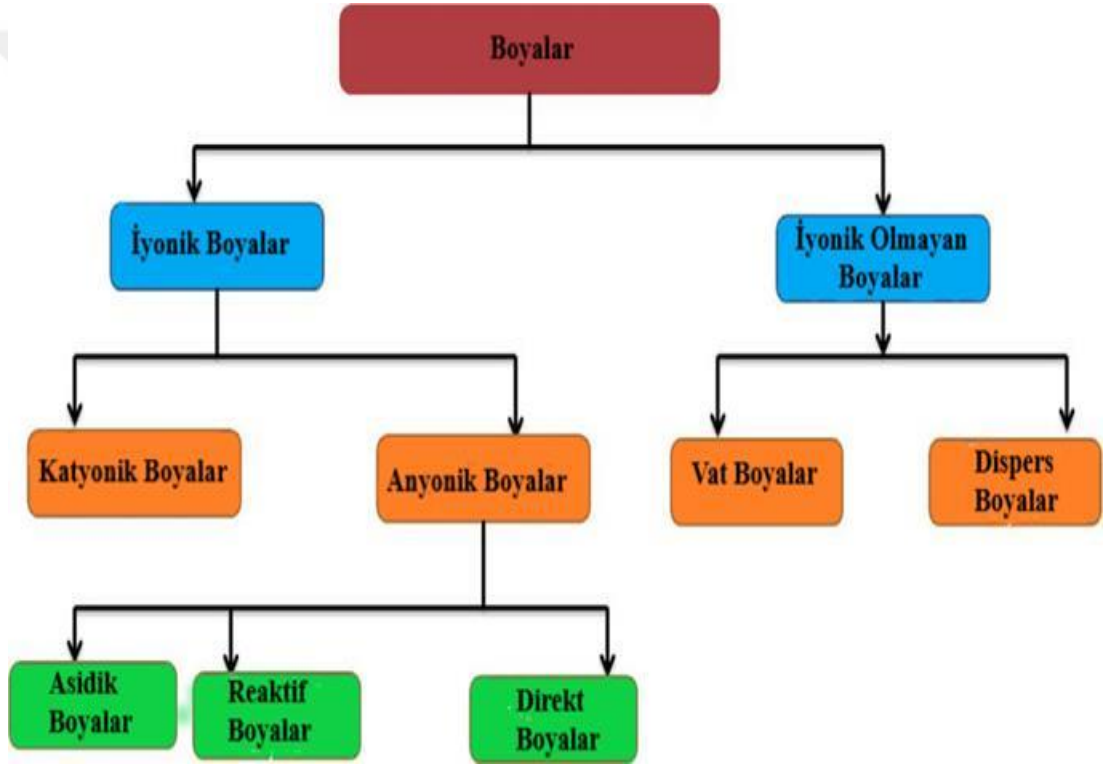
iyon değiştirme kapasitesi tükendiğinde materyalin yeniden üretilmesi gerektiği unutulmamalıdır. Yukarıda verilen yöntemlerin avantajları ve dezavantajları karşılaştırılmalı olarak Tablo 1.1’ de verilmiştir.

Tablo 1.1 Sudan boya uzaklaştırılmasında kullanılan önemli ajan ve yöntemler [6]

Fiziksel/kimyasal metotlar	Avantajları	Dezavantajları
Fenton reaktifi	Etkili renk giderimi mümkündür.	İşlem esnasında çamur birikimi olur.
Ozonlama	Atık su hacminde değişim olmaz.	Yarı ömrü kısadır.
Fotokimyasal	Çamur birikimi olmaz.	Yan ürünler oluşabilir.
NaOCI	Azo bağı parçalanmasını başlatır.	Ortama aromatik aminler salınır.
Cucurbituril	Boyalar için etkili bir adsorbandır.	Yüksek maliyetlidir.
Elektrokimyasal	Son ürünleri tehlikeli değildir.	Elektrik kullanımından dolayı yüksek maliyetlidir.
Aktif karbon	Çeşitli boyalar için etkilidir.	Oldukça pahalıdır.
Turba	İyi bir adsorbandır.	Yüzey alanı düşüktür.
Silika jel	Temel boyalar için etkilidir.	Bazı yan reaksiyonlar oluşmaktadır.
Membran filtrasyonu	Etkili bir boya uzaklaştırılması sağlar.	Yüksek konsantrasyonda çamur üretilir.
İyon değişimi	Adsorban kaybı olmaz.	Tüm boyalar için etkili değildir.

2.3. Boyalar

Boyalar bina yüzeyleri veya kumaşlara bağlanarak parlak ve kalıcı renkler sağlayan sentetik veya organik türleri olan temel organik bileşiklerdir. Çoğu kompleks organik bileşiklerdir (Tablo 2.2) [4] ve deterjanlar gibi pek çok temizlik malzemesine karşı oldukça dirençlidir. Buna karşın boyalar adsorpsiyon ile substratlara bağlanabilen maddelerdir [18]. Boya moleküllerinde iki önemli bileşen vardır: ana renk ve yardımcı renklerin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve boyanın liflere olan ilgisini arttıran oksokromlardır [19]. Ticari boyaları yapıları, renkleri veya uygulama metotları gibi farklı yönlerden sınıflandırmak mümkündür. Boyaların, yapısında iyon bulundurup bulundurmamasına göre sınıflandırılması Şekil 2.1’ de görülmektedir.



Şekil 2.1 Boyaların iyonik olup olmamalarına göre sınıflandırılması [8].

Genellikle tekstil sanayisinde yaygın olarak kullanılan ve kimyasal niteliğine göre sınıflandırıldığında karşımıza çıkan temel türler şunlardır: Asidik, bazik, reaktif, direkt, azo, mordan, vat, dispers, sülfür boyalarıdır. Günümüzde endüstride kullanılan başlıca boya türü azo boyalardır [18]. Endüstride özellikle de tekstil endüstrisinde azo boyaların dışında kullanılan bazı temel boyalar ve bunların özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Tekstil endüstrisinde kullanılan başlıca boyaların özellikleri [20,21].

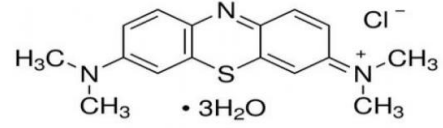
Boya Türü	Açıklama	Kullanıldığı maddeler	Kimyasal Türleri
Asidik	Suda çözünen anyonik bileşikler	Yün, naylon, ipek, Mürekkep, deri ve Kâğıt	Antrakınon, ksanton, azo, nitro, trifenil metan
Bazik (Katyonik)	Suda çözünür, çok parlak boyalardır, zayıf asidik boya banyolarında uygulanır.	Mürekkep, poliakrilonitril, Kâğıt, naylon, Poliester	Hemisiyanin, siyanin Azo, azin difenil metan, ksanten, triarilmetan, akridin, antrakınon, oksazin
Direkt	Suda çözünen anyonik yapıli boyalardır.	Naylon, suni ipek, Kâğıt, deri ve pamuk	Fitalosiyenin, azo, Oksazin ve stilben
Dispers	Suda çözünmez.	Poliamid, akrilik poliester, asetat ve plastikler	Benzodifuranon, Azo, antrakınon, Nitro ve stiril
Reaktif	Suda çözünür, anyonik bileşiklerdir. En geniş boya sınıfıdır.	Yün, pamuk, ipek ve naylon	Antrakınon, formazan, Ftalosiyenin, azo ve Oksazin
Sülfür	Sülfür veya sodyum sülfür içeren organik bileşiklerdir.	Pamuk ve reyon kumaş	Belirsiz yapı
Vat	Suda çözünmez, en eski boya türüdür, karmaşık yapılidir.	Yün ve pamuk	İndigoid, antrakınon

Tablo 2.2 Endüstride sıkça kullanılan çeşitli boyar maddelerin kimyasal yapısı

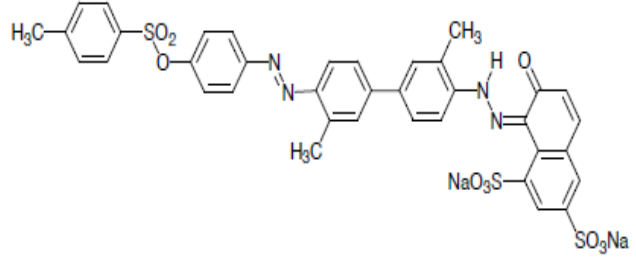
IUPAC adı

Yapısı

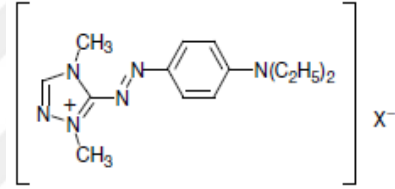
Metilen Mavisi



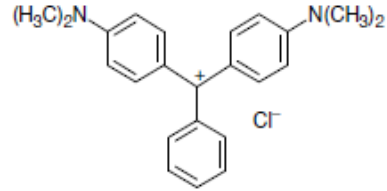
Asit kırmızısı 114



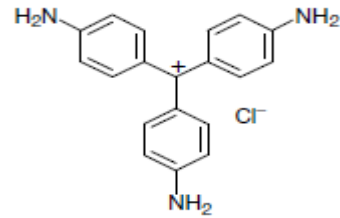
Bazik kırmızı 22



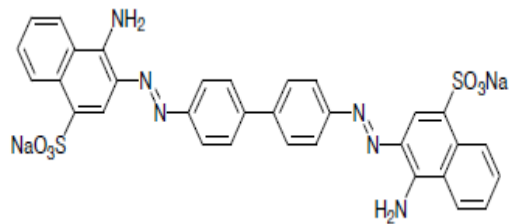
Bazik yeşil 4



Bazik kırmızı 9



Direkt kırmızı

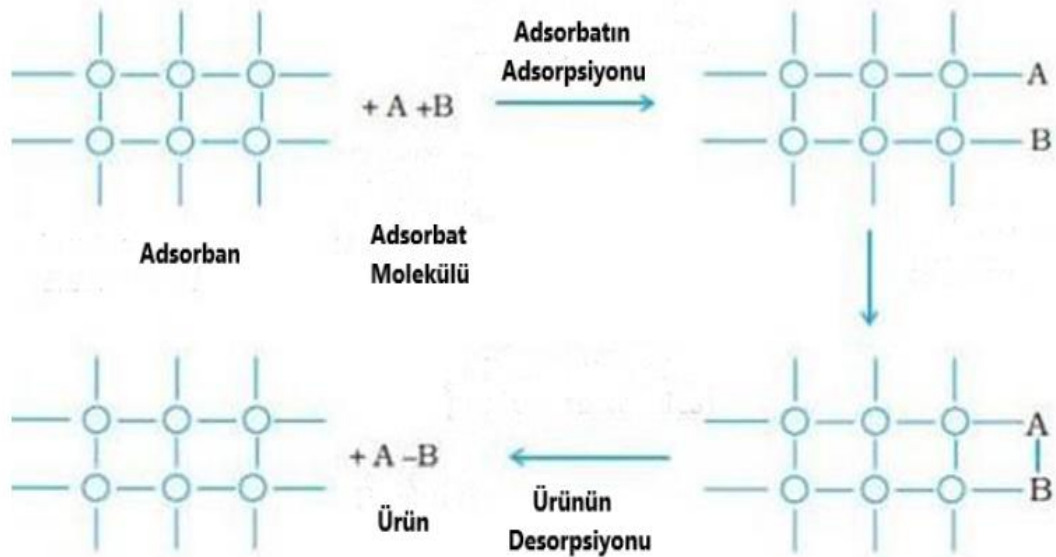


2.4. Metilen Mavisi (MM)

Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (molekül ağırlığı=319,9g/mol), sistematik adı 3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür olan ve Katyonik (bazik) boyar maddeler içinde yer alan, heterosiklik bir aromatik bileşiktir [20]. Oda koşullarında kokusuz, katı, yeşil renkli bir toz görünümünde olan MM, suda çözündüğünde koyu mavi bir çözelti oluşturmaktadır. Boyama ve ilaç sanayinde kullanılır. İpek, yün, ahşap, kağıt, deri boyamasında, mürekkep ve resim boyaalarının imalatında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [21]. İç organlar, deri ve kaslardaki sinirlerin dağılımını incelemek için daha önce yoğun şekilde kullanılmıştır. Ayrıca tropik bölgelerde kültür balıkçıları mantar oluşumunu engellemek için kullanmışlardır. Metilen Mavisi, yaralanmaların, nitrit, amonyak ve siyanür zehirlenmesinin tedavisinde çok etkilidir ve ayrıca "ilaçlı balık banyosu" nun bir parçası olarak kullanılır. Metilen mavisi ayrıca monoamin oksidazın1 (MAOI) bir inhibitörüdür. MAOI'nın damar içi dozu 5 mg/kg'ı aştığında, serotonin sendromu olarak da bilinen serotonin zehirlenmesine yol açabilir [22]. Bu kadar yoğun kullanıma karşın metilen mavisi bilinen temel toksik boyalardan biridir. Bu nedenle MM' nin su ortamında belli bir oranın üzerinde (>7mg/kg) olması, kan basıncı yükselmesi, akıl sağlığın bozulması, mide bulantısı ve karın ağrısı, gözlerde hasar, nefes almada zorluk, solgunluk, aşırı terleme, methemoglobinemi gibi sağlık problemlerine neden olmaktadır. MM' nin beyaz ışık ile bozunması sonucu ürün olarak çıkan aktif singlet oksijen DNA'nın yapısını bozabilir. Bu da zamanla toplum sağlığının bozulmasında etkili olmaktadır [23]. MM 668 nm dalga boyunda ışığı absorblaması sayesinde rengini göstermektedir [7].

3. ADSORPSİYON

Fiziksel-kimyasal işlemler arasında adsorpsiyon teknolojisi, hem su hem de atık su arıtımında geniş bir potansiyel kullanıma sahip olan en etkin ve kanıtlanmış teknoloji olarak kabul edilmektedir [4]. Adsorpsiyon bir sıvının veya gazın, atom veya moleküllerinin diğer bir katının yüzeyine tutunması sonucu katı yüzeyinde madde birikmesinden kaynaklanan konsantrasyon artışı şeklinde gerçekleşen bir süreçtir. Bir katı yüzeyinin sıvı veya gaz fazındaki maddeye maruz kalması sonucunda sıvı veya gaz, katının yüzeyinde birikerek katı yüzeyindeki sıvı veya gaz konsantrasyonu artar. Evsel atıkların ve endüstriyel atıkların arıtımında kullanılan etkili ve istikrarlı bir metot olan adsorpsiyon su arıtımında da önemli bir kullanım alanına sahiptir. İşlem çoğunlukla, kirletici içeren bir sulu çözelti ortamına katı fazdaki maddeyi ekleyerek, karışımı yeterli bir süre karıştırarak, ardından katı maddenin çökmesine izin verip, temizlenmiş suyun çekilmesi şeklinde uygulanan genellikle kesikli (batch) metotla gerçekleştirilir [4]. Adsorpsiyon işleminde yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye adsorbat, konsantrasyon artışının gerçekleştiği yüzeye sahip katı faza ise adsorban denir. Günümüzde adsorban olarak en çok kullanılan madde aktif karbondur. Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan sulu çözelti ortamındaki organik kirletici ile adsorban arasındaki etkileşim adsorpsiyon süreci açısından çok önemlidir. Adsorpsiyonun mekanizması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Adsorpsiyon işleminin mekanizması [24].

Adsorban üzerine adsorplanan maddenin adsorpsiyon mekanizmasının temel üç adımı mevcuttur: (i) Çözeltideki adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyine difüzyonu, (ii) Adsorban yüzeyindeki adsorplanan moleküllerin etkileşimler yoluyla yüzeye tutunması, (iii) Adsorban yüzeyindeki adsorplanan moleküllerin adsorban içine difüzyonudur. İlk adım adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve karıştırma işleminden oldukça bağlıdır. İkinci adım ise adsorplanan moleküllerin yapısıyla (anyonik veya katyonik) yakından ilişkilidir. Üçüncü adım ise genellikle adsorplanan maddenin adsorpsiyonu işleminde hızı belirleyen adım olduğu düşünülür ve işlemde oldukça etkilidir [4].

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ile adsorbatın atom veya molekülleri arasında kurulan farklı etkileşimler adsorpsiyonun türünü açıklamakta kullanılmaktadır. Bu etkileşimlerin güçlü etkileşimler (iyonik, kovalent bağ) veya zayıf etkileşimler (Van der Waals, hidrojen bağ) olmasına göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türleri oluşmaktadır.

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat molekülleri arasında zayıf etkileşim olan Van der Waals bağının kurulması sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Adsorbatın adsorban üzerinde çok tabakalı bir oluşum meydana getirmesi şeklinde gerçekleşir. Ekzotermik (ısı veren) bir işlemdir ve düşük adsorpsiyon entalpisi ($20-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ile karakterize edilir. Adsorbatın kaynama noktası altında düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon düşer. Fiziksel adsorpsiyon işleminde aktivasyon enerjisi düşüktür, hızlı gerçekleşir ve pratik olarak tersinir bir süreçtir.

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat tanecikleri arasında kurulan güçlü etkileşimler (kovalent bağ) sonucu adsorbatın adsorban yüzeyinde tutulması olayıdır. Adsorban yüzeyinde tek tabakalı bir oluşum şeklinde gerçekleşmektedir. Yüksek adsorpsiyon entalpisine sahiptir ve her sıcaklık değerinde gerçekleşebilir. Sıcaklık artışıyla öncelikle belli bir değere kadar artar ancak sonra düşmeye başlar. Aktivasyon enerjisi yüksektir, fiziksel adsorpsiyona kıyasla yavaş gerçekleşir ve yüksek entalpi değerlerine ($80-240 \text{ kJ mol}^{-1}$) sahiptir. Pratik olarak tersinir olmayan bir işlemdir. Kemisorpsiyon

endotermik bir proses olması ve yüksek kinetik enerji sınırından dolayı düşük sıcaklıklarda fazla etkili değildir [24]. Kimyasal adsorpsiyon belli bir aktifleşme enerjisi ile karakterize edilir ve ancak belli sıcaklığın üstündeki sıcaklık değerlerinde reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir [25].

3.1.3. Elektrostatik Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki yükler ile adsorbatın yükleri arasında elektrostatik çekim nedeniyle kurulan bağ sonucu meydana gelen işlemdir. Tutunan (adsorbat) madde ile tutma işlemini gerçekleştiren (adsorban) maddenin zıt yükleri arasındaki çekim adsorbatın adsorban yüzeyinden girişindeki engellere karşı koyarak adsorpsiyonun verimini artırır. Bu adsorpsiyon türünün etkinliğinde iki etken özellikle önemlidir: (i) İyonların iyonik güçleri (elektriksel yükleri), (ii) İyonların büyüklükleridir. Bu açıdan bakıldığında elektriksel yükleri nispeten büyük olan ve yarıçapları küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanır denilebilir [25].

3.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Bir katı üzerine, adsorplanan türün adsorpsiyon işleminde (tutunma) adsorpsiyonun etkinliğini ve verimini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar, adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın ve adsorbatın yapısı, çözelti pH'ı, ortam sıcaklığı, adsorpsiyon süresi, adsorbatın başlangıç derişimi ve adsorban miktarıdır.

3.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olması nedeniyle yüzeyin adsorpsiyon için etkin olarak kullanılabilen kısmı da diyebileceğimiz spesifik yüzey alanı adsorpsiyon işleminde en önemli parametrelerden birisidir. Adsorbanın parçacık boyutu küçüldükçe ve gözenekli yapı arttıkça birim adsorban başına adsorpsiyon miktarı artmaktadır.

3.2.2. Adsorbanın Yapısı

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon hızı üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde; yüzeydeki fonksiyonel grupların türü, miktarı ve dağılımı; adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması adsorbanın adsorpsiyon

özelliklerini belirleyen etkenlerin başında gelmektedir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbata yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir.

3.2.3. Adsorbatın Yapısı

Adsorbatın çözelti ortamında çözünürlüğü azaldıkça bir katı üzerindeki adsorpsiyon miktarı artar. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen etkileşimi daha etkin hale geldiğinden adsorbe olan bileşenin ortamdaki ayrılarak adsorbatın yapısına tutunması daha da zorlaşmaktadır. Landelius Kuralı [24] da bir çözünen maddenin adsorpsiyon derecesinin çözünen maddenin çözücü içindeki çözünürlüğü ile ters orantılı olduğunu ifade etmektedir.

3.2.4. Çözeltinin pH Değeri

Adsorpsiyon çalışmalarında, işlemin gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorbatın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini etkilemesi ve adsorplanan maddede yeni türlerin oluşmasına imkân vermesi nedeniyle adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin en önemlilerinden biridir [26]. Ayrıca çözelti ortamındaki hidrojen ve hidroksit iyonları hızla adsorplanması nedeniyle çözelti ortamındaki diğer iyonların adsorpsiyonu bundan etkilenir (yarışmalı adsorpsiyon). Endüstride yaygın kullanılan çeşitli renklerde olan boyaların çoğu anyonik boyalardır ve çözelti ortamında pH azaldıkça(hidrojen iyonları derişimi attıkça) boyanın tutulması da artmaktadır. Burada adsorbatın kendi pH değeri de önemlidir. Çünkü adsorbatın pH değeri çözeltinin pH değerini değiştirebilir [24].

3.2.5. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik olduğunu anlamamızı sağlayan bir gösterge görevi de gören önemli bir faktördür. Eğer adsorpsiyon işlemi endotermik ise sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi artar. Bu durum sıcaklık artışıyla beraber artan aktif merkez sayısı ve artan sıcaklığın boya moleküllerinin hareketliliğini artırmasıyla açıklanabilir. Aksine eğer adsorpsiyon süreci ekzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır.

3.2.6. Adsorbatın Başlangıç Derişimi

Adsorplanan maddenin başlangıç derişiminin etkisi, adsorbat konsantrasyonu ile adsorban üzerindeki mevcut bağlanma alanları arasındaki ilişkiye bağlıdır. Adsorban yüzeyindeki kullanılan alanların doygunluğuna bağlı olarak başlangıç derişimindeki artışla birlikte giderim etkinliği azalacaktır. Düşük adsorbat derişiminde yüzeyde tutunmaya uygun boş yerler olacaktır ve adsorbat derişimi arttıkça bu boşluklar dolacak ve doygunluğa bağlı olarak adsorpsiyon etkinliği azalacaktır. Diğer taraftan başlangıç adsorbat derişimindeki artış adsorpsiyon hızında bir artışa neden olabilir. Bu durum yüksek derişimin, kütle transferi için itici bir güç oluşturması ile açıklanabilir.

3.2.7. Adsorbanın Dozu

Adsorbanın dozu belli çalışma koşullarında belli bir miktar adsorbat için adsorpsiyon kapasitesini veren önemli bir parametredir. Çözelti ortamından adsorbatın uzaklaştırılmasında genellikle artan adsorban dozu ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Bir çalışmada adsorban dozunun etkisini analiz ederek bir adsorbatın minimum miktarda adsorban ile adsorpsiyonu araştırılıp, kirlilik gideriminde ekonomik bir bakış açısı geliştirilebilir. Adsorban dozunun artırılmasının daha fazla bir yüzey alanı meydana getireceği ve tutunmaya müsait daha fazla alanın olacağı değerlendirilmektedir.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ve adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin tanımlanması açısından izoterm verilerinin analizi son derece önemlidir. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan maddenin adsorban ve sıvı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. Bu dağılım adsorpsiyonun dengeye geldiği anda adsorban tarafından tutulan adsorbat derişimi ile tutulmadan kalan (sıvı fazda bulunan) adsorbat derişiminin ilişkisinden oluşur. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Bunlardan en yaygın kullanılanları; Freundlich ve Langmuir izotermidir [27,28]. Bu çalışmada ayrıca Temkin izoterm modeli de incelenmiştir.

3.3.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecinin heterojen yüzeyde meydana geldiğini varsayan ve fiziksel ve tersinir yürüyen proseslere uygulanabilen bir modeldir. Aynı zamanda bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilir. Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

C_e : Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (Adsorbanın adsorblama yeteneği),

n : Adsorpsiyon şiddeti (Adsorbatın adsorblanma eğilimi)'dir.

3.1'de verilen denklemin lineer hali 3.2'de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.2)$$

Bu denklemde, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğimi $1/n$ değerini, grafiğin y eksenini kestiği yerin sayısal değeri de K_F değerini verir. Çizilen doğrudan faydalanılarak bulunan uygunluk katsayısı (R^2) değeri 1'e ne kadar yakınsa deneysel değerler Freundlich izoterm modeliyle o kadar uyumludur [29].

3.3.2. Langmuir İzotermi

Bu modelin temel varsayımı, adsorpsiyon işleminin, adsorban içindeki belirli homojen alanlarda meydana gelmesidir. Adsorpsiyonun aynı tür fonksiyonel grupların ya da eş enerjili fonksiyonel grupların varlığı sayesinde oluşan aktif bölgelerin oluşturduğu homojen yüzeyde tek tabaka halinde gerçekleştiği varsayımına dayanan modeldir. Bir adsorbat molekülü boş alana geçtikten sonra, bu alanda daha fazla adsorpsiyon meydana gelemez [30]. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşimin olmadığını ve bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış

madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisinin olmayacağını kabul eder. Uygulamada, mümkün olan en yüksek Q_m ve yüksek bir K_L değeri olan adsorbanlar en çok tercih edilenlerdir [27].

Temel Langmuir modeli denklemi:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

Langmuir izoterminin genelleştirilmiş lineer şekli, aşağıdaki denklemle verilir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3.4)$$

C_e : Adsorbatın denge konsantrasyonudur. (mg / L)

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe ettiği adsorbat miktarıdır. (mg / g)

Q_m : Teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. (mg / g)

K_L : Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabitidir.

Burada C_e/q_e 'ye karşı C_e değerleri alınarak grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/Q_m$ değerini, y eksenini kestiği nokta ise $1/Q_m K_L$ değerini verir. R^2 değeriyle çalışmanın modele uygunluğuna bakılabildiği gibi, birimsiz bir değer olan R_L [$R_L = 1/(1 + K_L C_i)$] sayısının hesaplanmasıyla da uygunluğa bakılabilir. Bu eşitlikte C_i , başlangıç boya konsantrasyonu olmak üzere, R_L değeri 1'den büyük olduğu zaman ($R_L > 1$) Langmuir izoterminin çalışma için uygun olmadığı, $0 < R_L < 1$ şeklinde olduğunda ise uyumlu olduğu sonucu çıkarılır [29-32].

3.3.3. Temkin İzotermi

Bu izoterm, adsorplanan maddeler arasındaki etkileşimlerin göz önüne alındığı izoterm modelidir. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izoterm modelini ifade eden matematiksel bağıntı aşağıda gösterilmiştir:

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (3.5)$$

B: Adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J \text{ mol}^{-1}$)

A_T : Denge bağlanma sabitidir ($L \text{ g}^{-1}$).

T: Mutlak sıcaklıktır (K).

R: İdeal gaz sabitidir ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

b_T : Temkin izoterm sabitidir,

$B = RT/b_T$ şeklinde ifade edilir.

Bu denklem kullanılarak Q_e ye karşı $\ln C_e$ alınarak çizilen doğrusal grafiğin eğiminden B ve eksen kesim noktasından A_T değeri hesaplanır [29].

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun zamana bağlı bir süreç olması nedeniyle etkili bir adsorpsiyon sisteminin geliştirilmesi sağlıklı bir süre tespiti ile mümkündür. Adsorpsiyon süresinin ve mekanizmasının belirlenmesinde kinetik modeller kullanılmaktadır. Kinetik modeller ile adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın belirlenmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca adsorbatın maksimum giderimi için gereken sürenin ve/veya adsorban veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik çok sayıda model kullanılmakla birlikte bu çalışmada Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modelleri incelenmiştir [33].

3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorptif etkileşimin oranı Lagergren denklemi kullanılarak araştırılabilir. Bu model, adsorpsiyon oranının, çözünen tanecikleriyle doldurulmamış boş alanların sayısı ile orantılı olacağını açıklar. Lagergren denkleminin lineer hali aşağıda verilmiştir.

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

q_e : Adsorplanan maddenin denge anındaki miktarı (mg/g)

q_t : Adsorplanan maddenin t(dk.) anındaki miktarı (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci derece model kinetik sabiti (L/dk.)

t: Uygulama süresi (dk.)

Deneysel veriler kinetik modele uygulanarak $\ln (q_e - q_t) - t$ grafiği çizildiğinde uyumun derecesini gösteren uygunluk korelasyon çarpanının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmamasına göre değerlendirme yapılır. Değerler (R^2) 1' yaklaştığı ölçüde, o modelin adsorpsiyon kinetiğini o derece başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir [36].

3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho ve McKay eşitliği ve sözde-ikinci dereceden kemisorpsiyon kinetik hız denklemi olarak bilinen Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.7)$$

k_2 : Yalancı ikinci dereceden kinetik model denge sabiti (g/mg dk.)

q_e : Adsorplanan maddenin denge anındaki miktarı (mg/g)

q: Adsorplanan maddenin t (dk.) anındaki miktarı (mg/g)

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı yalancı ikinci dereceden denklem, adsorpsiyon alanlarının işgal oranının, boş alanların sayısının karesiyle orantılı olduğunu varsayar. Adsorpsiyon oranı, adsorban yüzeyindeki aktifleşmiş alanların konsantrasyonu ile ilgilidir [27].

3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Katı / sıvı ara yüzeyinden katı parçacıkların iç kısmına kadar olan difüzyonun mekanizması, boya adsorpsiyonun genel oranını belirlemede önemli bir rol oynar. Bir katı/sıvı adsorpsiyon prosesinde, çözelti fazından adsorbanın iç aktif bölgelerine adsorbat taşınması genellikle sıvı faz dış kütle transferi ile (sınır yüzey difüzyonu), gözenekler yoluyla kütle transferi (parçacık-içi kütle difüzyonu) veya da her ikisi ile gerçekleşmektedir [34]. Yavaş adım, açık bir şekilde adsorpsiyon sürecinin genel yönetim aşaması olacaktır [35]. Weber – Morris, birçok adsorpsiyon durumunda,

çözünme miktarının denklem 3.8'e göre temas süresinden ziyade $t^{0.5}$ ile yaklaşık orantılı olarak değiştiğini gözlemlemiştir [36].

$$q_t = A + k_{int}t^{0.5} \quad (3.8)$$

Burada,

q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorbladığı madde miktarıdır (mg/g).

k_{int} : İnter partikül difüzyon hızı sabitidir (mg/g.dk.).

t : Temas süresidir (dk.).

A : Sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir veren bir kesişme noktasıdır.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri tespit edilip gerekli yorumlamalar yapıldığında adsorpsiyon sürecinin doğası aydınlatılmış olmaktadır. Gibbs serbest enerji değişimi değerinin negatif olması prosesin kendiliğinden yürüdüğünü (istemli olduğunu), pozitif olması ise sürecin istemsiz olduğunu ifade eder. Entalpi değişiminin değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin ekzotermik işlem olduğunu, pozitif olması ise endotermik bir işlem olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir [37]. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), Entalpi değişimi (ΔH) ve Entropi değişimi (ΔS) değerleri Eşitlik (3.9) ve (3.11) ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (3.9)$$

$$K_e = \frac{Q_e}{C_e} \quad (3.10)$$

$$\ln K_e = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (3.11)$$

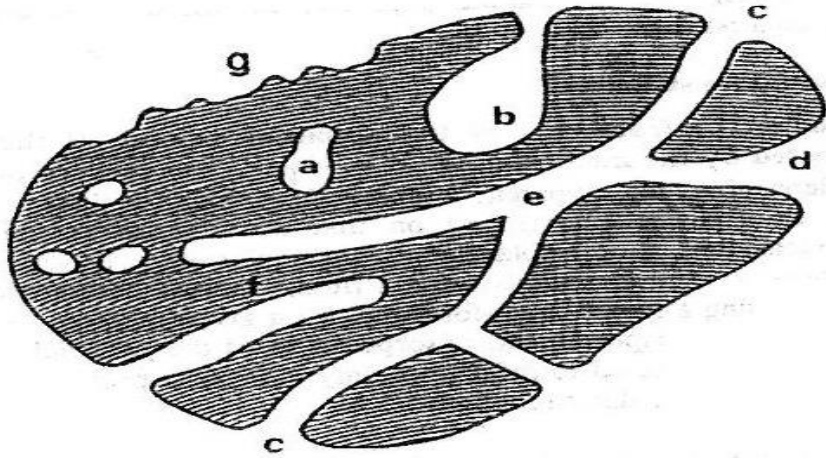
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.12)$$

Burada T, mutlak sıcaklık; R, gaz sabiti; Ke, denge sabiti; Qe, Adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L); Ce, çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L) ifade etmektedir [26,38].

3.11 no'lu eşitlikten yararlanılarak $\ln Ke$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Van't Hoff grafiği) çizildiğinde grafiğin eğimi $\Delta H/R$ değerini ve y eksenini kesim noktası ise $\Delta S^0/R$ değerini verir. R sabiti (8,314 j/mol.K) kullanılarak ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmaktadır [39].

3.6. Adsorbanlar

Günümüzde çeşitli kirleticilerin gideriminde önemli bir yeri olan adsorpsiyon prosesinin temel bileşenlerinden biri, yüzeyinde tutma işlemini gerçekleştiren madde olan adsorbanlardır. Üzerinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katı malzemeler olarak tanımlanan adsorbanların gözenekli yapıya sahip olması çok önemlidir. Gözeneklilik genellikle gözeneklerin kapladığı hacmin, katının tüm hacmine oranı olarak tanımlanır. Gözenekli katıların parçacık boyutları 1mm'den daha küçük olduğu durumlarda toz şeklinde kullanım söz konusudur. İnce toz şeklinde kullanımda ise adsorbanın parçacık boyutu 1 mikrometrenin altında olmaktadır. IUPAC'a göre yapısında kanallar, boşluklar veya oyuklar bulunduran katı malzemeler gözenekli olarak değerlendirilir. Geniş ve derin gözeneklere sahip olmaları istenen gözenekli katılar farklı türde gözenekler içermektedir. Yapıdaki gözenekler dış ortam akışkanının girişine olanak sağlayıp sağlamamasına göre sınıflandırılabilir. Dış koşullardan tamamen izole olmuş olarak konumlanan gözenekler kapalı gözeneklerdir (Şekil.5 te a). Dış ortam ile iletişime açık, sadece tek ucu açık (Şekil 5 te b ve f) veya iki ucu da açık (Şekil 5 te c) gözeneklere açık gözenekler denir ve bu gözenekler adsorpsiyon sürecinde ciddi rol oynar. Bir katı malzemede bulunabilecek gözenek yapıları bir kesit üzerinde şemasal olarak görülmektedir [40].



Şekil 3.2 Bir katı malzemedeki gözeneklerin bir kesit üzerinde görünümü

Gözenek boyutu genellikle iki karşıt duvar arasındaki mesafe olan gözenek genişliği şeklinde tanımlanmaktadır. Yaygın sınıflandırmaya göre bir katı adsorban üzerindeki gözenekler büyüklüklerine göre üçe ayrılır. Bunlar: mikro, mezo ve makro gözeneklerdir [40]. Mikro ve mezo gözenekler adsorpsiyon açısından oldukça önemlidir.

Mikro gözenek: $r < 2 \text{ nm}$

Mezo gözenek: $2 \text{ nm} < r < 50 \text{ nm}$

Makro gözenek: $r > 50 \text{ nm}$

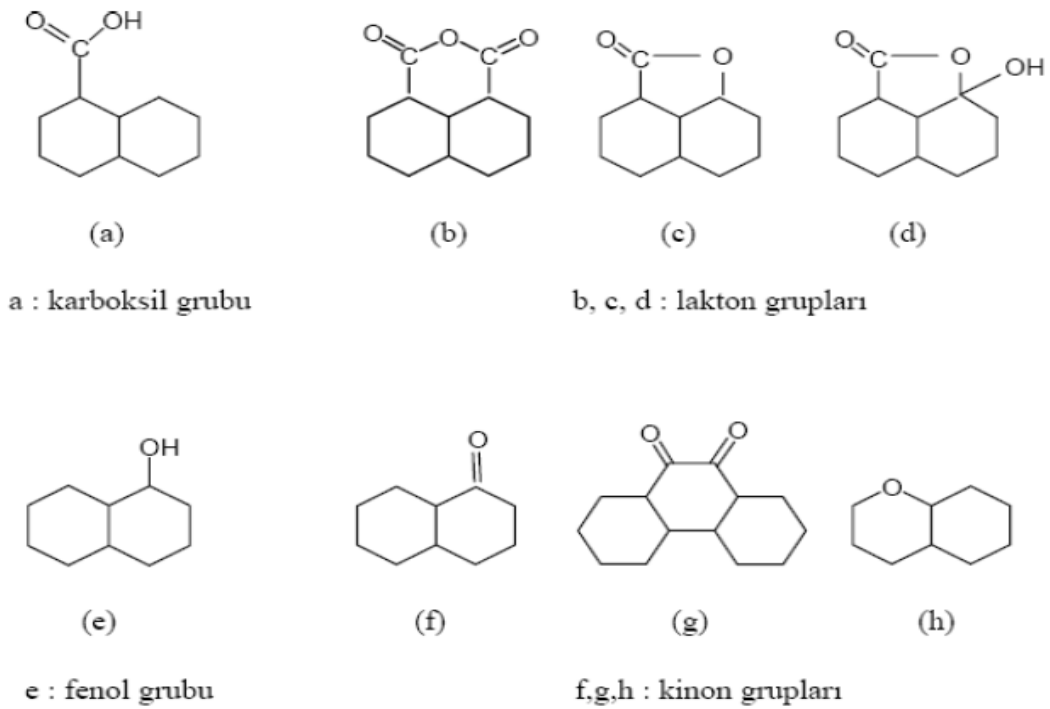
Gözenekli bir katının yapısının aydınlatılması adsorpsiyon açısından çok önemli bir çalışma alanıdır.

3.7. Gözenekli Bir Katının (Adsorbanın) Karakterizasyonu

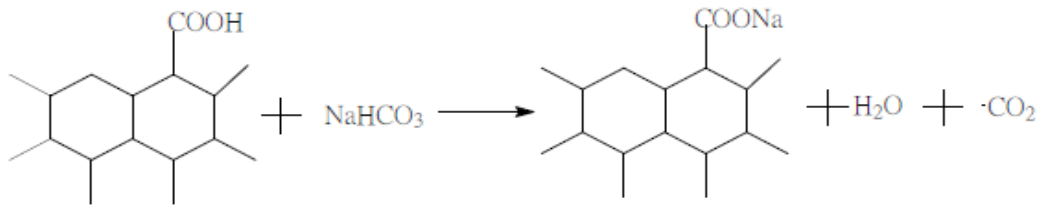
Adsorbanın yüzey karakterizasyonu, adsorbanın yüzeyinde hangi özelliklere sahip maddelerin daha iyi tutunacağını değerlendirmek açısından çok önemlidir. Verimli bir adsorpsiyon sürecinin anahtarı konumunda olan adsorbanın, yüzey yapısının özelliklerini, yüzeydeki aktif grupların nicel ve nitel durumlarını bilmek gerekmektedir. Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyen spesifik yüzey alanının genişliği, gözenek yapısı ve büyüklüğünün tespiti ve adsorbanın yapısındaki fonksiyonel grupların nicel ve nitel analizi aşağıda anlatılan yöntemlerle yapılabilmektedir.

3.7.1. Yüzeydeki Aktif Grupların Kantitatif Tayini (Bohem Titrasyonu)

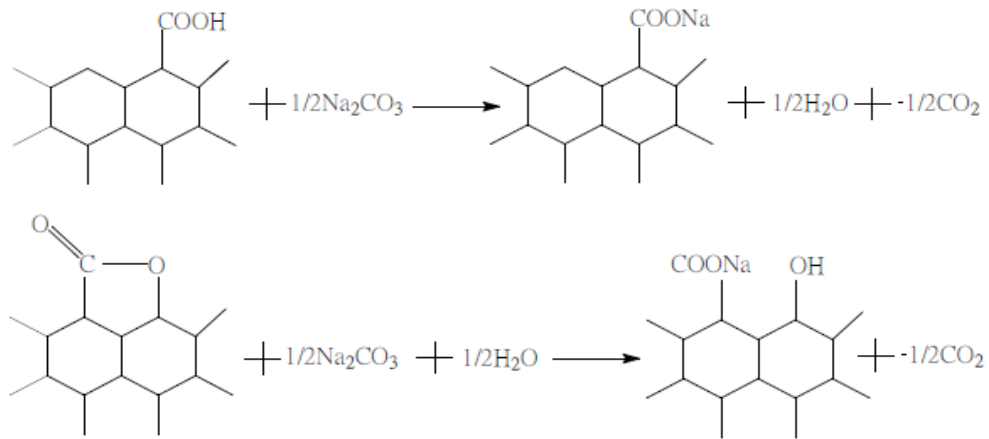
Bir adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılırken uygulanabilecek kantitatif yöntemlerden birisi Bohem Titrasyonudur. Yüzeydeki asidik ve bazik olmak üzere farklı aktif grupları kantitatif olarak ölçmemize yarayan bu yöntem oldukça sık kullanılmaktadır. Titrasyonda sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılır. Titrasyon sırasında adsorbanın yüzeyindeki asidik grupların tamamının (karboksilik, laktonik, fenolik) nötralizasyonu sodyum hidroksit (NaOH) ile sağlanırken, karboksilik ve laktonik grupların nötralizasyonu sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile, karboksilik grupların ise sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ile yapılır. Bazik grupların nötralizasyonu ise hidroklorik asit (HCl) ile gerçekleştirilir [40]. Bohem titrasyonu yapılırken gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir [41].



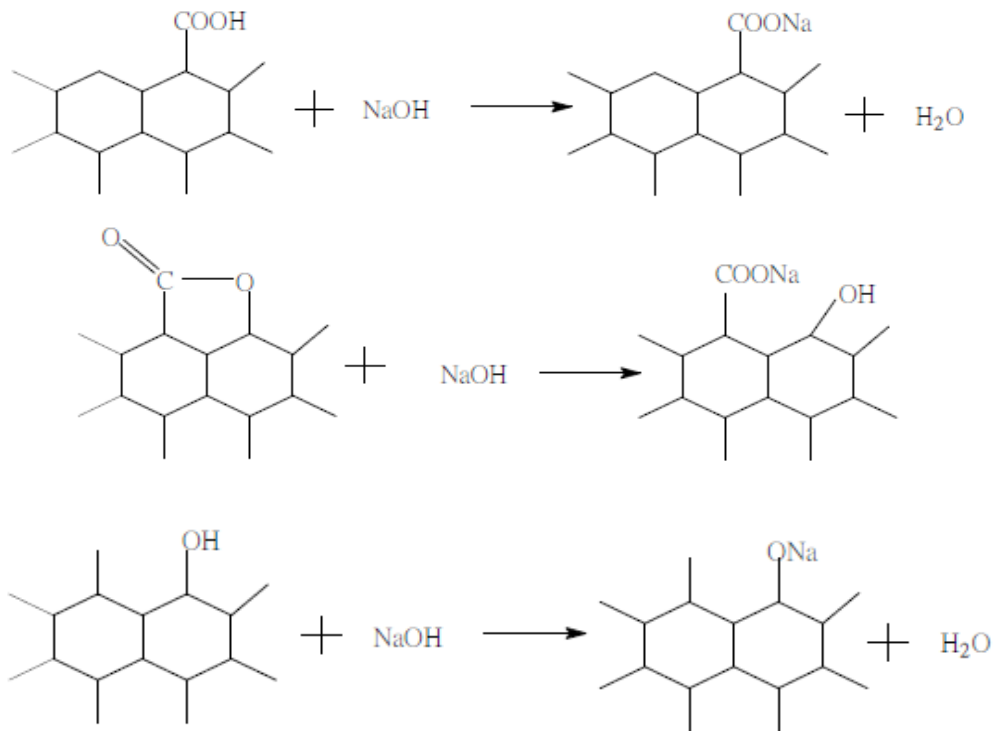
Şekil 3.3 Bazı önemli grupların (karboksil, fenol, lakton, kinon) yapıları



Şekil 3.4 Karboksilik asit grubunun sodyum bikarbonat ile tepkimesi



Şekil 3.5 Karboksil ve lakton gruplarının sodyum karbonat ile tepkimesi



Şekil 3.6 Karboksil, lakton ve fenol gruplarının sodyum hidroksit ile tepkimesi

3.7.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi

Adsorbanın yüzey pH değerinin belirlenmesi sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça önemlidir. Yüzey pH değerine göre hangi tür maddelerin çözelti pH'ına bağlı olarak daha fazla adsorplanacağı tahmin edilebilir. Bu ölçümle adsorban yüzeyinin hangi pH değerlerinde nötr, hangi değerlerde pozitif ve hangi değerlerde negatif olduğu belirlenebilir. $pH = pH_{pzc}$ olduğunda yüzeyin nötral, $pH_{pzc} > pH$ olduğunda pozitif ve $pH < pH_{pzc}$ olduğunda ise yüzeyin negatif olduğunu ifade etmektedir [42]. Bu bilgilerden hareketle $pH > pH_{pzc}$ olduğu durumlarda katyonik karakterli maddeler daha istemli adsorplanırken, $pH_{pzc} > pH$ olduğunda ise anyonik karakterli maddeler daha fazla adsorplanır. Böylece seçilen hedef kirleticinin özelliğine göre uygun pH değerlerinde çalışılarak daha fazla adsorpsiyon miktarına ulaşılır.

3.7.3. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi

BET, adsorbanın spesifik yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, ve bu gözeneklerin yüzeye nasıl dağıldığını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Azot gazının 77 K'de sıvı azot ortamında adsorpsiyonu ve desorpsiyonu temeline dayanır. Analizi yapılacak örnek gazdan arındırılmak için en az 24 saat 180 °C'de vakumlanır. Spesifik yüzey alanı basınç oranlarıyla ilişkili olan adsorpsiyon verilerini kullanan Bruneuer-Emmett-Teller (BET) teorisi kullanılarak hesaplanır. Gözenek büyüklüğü ise desorpsiyon aşamasındaki verileri kullanan Barrett-Joyner-Halenda (BJH) teorisi kullanılarak hesaplanır. Gözenek boyutu dağılımı, bir tarafı kapalı dik silindirik gözenekleri sayarak ve Halsey katmanı tayf denklemi kullanan BJH yöntemi kullanılarak adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanmaktadır [43].

3.7.4. Yüzeydeki Aktif Grupların Kalitatif Tayini (FTIR Analizi)

Bir adsorpsiyonun mekanizmasını iyi anlayabilmek için adsorbanın kimyasal yapısını tanımak hayati öneme sahiptir. Kırmızı ötesi (İnfrared) spektroskopisi organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Yapısı bilinmeyen maddenin spektrumu değerlendirilerek, fazla olan soğurma bantları kullanılmak suretiyle analiz edilen bileşiğin yapısındaki fonksiyonel grupların neler olduğuna karar vermek mümkündür [44]. Örneğe gönderilen ışın demetinin örnek

tarafından absorbe edilmesi ve moleküllerin titreşim hareketinin soğurma bandı şeklinde bir grafik haline getirilmesi esasına dayanır. Belirli moleküllerin belli frekans değerlerinde göstereceği bantlar sayesinde örneğin yapısındaki gruplar aydınlatılabilmektedir. Farklı bağların (N-H, C-H, O-H, C=O, C-O, C=C, C-C vb.) belli frekanslarda gösterdiği soğurma bantlarından bileşiğin yapısı aydınlatılabilir. Örneğin; karboksilik asitte O-H gerilmesi 3400-2400 cm^{-1} 'de C-H ile çakışık, oldukça geniş bir bant olarak görünür. C=O gerilmesi 1730-1700 cm^{-1} 'de geniş bir bant verir. C-O gerilmesi ise 1320-1210 cm^{-1} arasında orta şiddette bir bant verir. Esterlerden alifatik esterlerde C=O gerilmesi 1750-1735 cm^{-1} arasında bir bant şeklinde görünürken fenil ile konjugasyon sonucu C=O bağında gerilme 1740-1715 cm^{-1} arasında görülür. C-O gerilmesi ise biri diğerinden daha şiddetli ve geniş iki veya daha fazla bant 1300-1100 cm^{-1} arasında görülür. Siklik esterlerden valerolakton 1735, bütirolakton ise 1770 cm^{-1} 'de bant verir. Sülfür bileşiklerinde S-H gerilmesi 2550 cm^{-1} 'de zayıf bir bant verir. S=O gerilmesi 1050 cm^{-1} civarlarında güçlü bir bant verir. İki taraftan aromatik halka konjugasyonu sonucu C=O gerilmesi 1670-1600 cm^{-1} arasında bir pik verir. Sülfonik asitte S=O asimetrik gerilmesi 1350 cm^{-1} 'de, simetrik gerilmesi 1150 cm^{-1} 'de güçlü bant gösterir. S-O gerilmesi bandı ise 650 cm^{-1} 'de görülür. Aromatik =C-H, 3050-3010 cm^{-1} 'de bant gösterirken aromatik C=C gerilmesi ise 1600 ve 1475 cm^{-1} 'de bir çift bant gösterir. Alkol veya fenolde serbest O-H gerilmesi 3650-3600 cm^{-1} 'de keskin bir bant verir. C-O gerilmesi 1260-1000 cm^{-1} 'de bant gösterir. Gözlenebilen yaygın bantların yaklaşık bölgeleri frekans ve dalga boylarına göre Şekil 3.7'de görülmektedir [45].

FREKANS(cm^{-1})						
4000	2500	2000	1800	1650	1550	650
O-H	C-H	C≡C			C=N	S-O
		C≡N		C=O		S=O C-Cl
N-H		X=C=Y			C=C	C-O
	S-H	(C,O,N,S)				C-N
						C-C
2,5	4	5	5,5	6,1	6,5	15,4
DALGA BOYU(m)						

Şekil 3.7 Bazı yaygın bağlara ait soğurma bantlarının yaklaşık bölgeleri.

3.7.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yüzey Analizi

Taramalı elektronik mikroskopu (SEM), adsorban yüzey ve yapı morfolojisini, özelliklerini, gözenekliliğini incelemek için uygulanan en yaygın kullanılan karakteristik yöntemlerden biridir [46]. Temeli bir elektron kaynağından numuneye gönderilen elektronların numune ile etkileşimleri sonucu elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından anlamlı görüntülere dönüştürülmesi esasına dayanır [47].

3.8. Adsorban Olarak kullanılan Malzemeler

Günümüze kadar silika jel, aktif alümina, reçineler [48] gibi farklı adsorbanlar kullanılmakla birlikte en çok kullanılan adsorban aktif karbon olmuştur. Son yıllarda tarımsal ve evsel atıklar, endüstriyel atıklar, çamurlar, deniz malzemeleri, toprak ve cevher malzemeleri gibi yeni düşük maliyetli adsorbanların doğal veya işlenmiş hallerinin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır [49]. Ticari olarak kullanılabilir ve iyi diyebileceğimiz bir adsorbanda aşağıdaki özellikler bulunmalıdır:

1. Çevre dostu olması,
2. Mümkün olduğunca düşük maliyetli olması,
3. Seçiciliğinin yüksek olması,
4. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi (düşük miktarda adsorban kullanma imkanı),
5. Hızlı bir tutunma için uygun kinetik ve taşınım özellikleri,
6. Adsorbanın korunması için akışkan ile temasında düşük oranda çözünürlük
7. Isı gibi etkenlere karşı dayanıklılık,
8. Uzun süreli kullanım için fiziksel dayanıklılık,
9. Kolay aktarım için uygun viskozite,
10. Kirlenmeye karşı yüksek direnç,
11. Kimyasal reaksiyonlara girme isteğinde düşüklük,
12. Rejenerasyon kapasitesinin yüksek olması [50].

3.8.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, daha fazla gözenek oluşturmak için, işlenerek oluşturulan ve böylece yüzey alanı artırılmış bir karbon formudur. Birinci Dünya Savaşının yaşandığı yıllarda Hindistan cevizi kabuğu kaynaklı aktif karbonlar gaz maskeleri yapımında kullanılmış, daha sonraki yıllarda Hindistan cevizi ticaretinde yaşanan problemler nedeniyle farklı hammaddelerden aktif karbon üretimi çalışmaları yapılmıştır. Aktif

karbonun yüzey alanı, endüstriyel atık sudan metal adsorpsiyonu, su arıtma, kanalizasyon işlemi, klima filtreleri, gaz maskeleri imalatı vb. prosesler için uygun bir madde olmasını sağlamaktadır [51-55]. Ticari aktif karbonun kullanım amacına göre toz, granül, pelet olmak üzere üç tür kullanımı mevcuttur. Tanecik büyüklüğüne göre yapılmış sınıflandırma Şekil 3.8’de verilmiştir [25]. Adsorban olarak aktif karbonun seçilmesinde onun kimyasal özellikleri (yüzeydeki aktif gruplar vb.) ve fiziksel özellikleri (gözenek boyutu ve dağılımı, spesifik yüzey alanı vb.) etkili olmuştur. Aktif karbonun kullanışlı bir adsorban olması, adsorpsiyonda oldukça etkili olan mikro ve mezo boyuttaki gözenekleri yapısında bol miktarda bulundurması ve geniş bir yüzey alanına sahip olmasıyla yakından ilişkilidir. İstenilen özelliklerin başında spesifik yüzey alanının büyük olması istenir. Sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan aktif karbonun uygun yüzey alanı 500-1000 m²/g olarak belirtilmiştir.

Günümüzde ticari aktif karbon atık sulardan boya ve ağır metaller gibi kirleticileri uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılsa da, boyaların adsorpsiyonunda kullanımını yüksek maliyetinden dolayı kısıtlıdır [56]. Ayrıca düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, rejenerasyon işleminin çok pahalı, uzun ve yorucu olması, kullanımdan sonraki imha sürecinin zorluğu, çevre kirliliğine sebep olmasının yanı sıra pahalı olması gibi dezavantajları kullanım alanını sınırlandırmaktadır [57]. Aktif karbonun sayılan dezavantajları nedeniyle daha çevreci, düşük maliyetli ve kolayca erişilebilen doğal kaynakları adsorban olarak kullanmaya yönelik arayışlar içerisine girilmiştir [23].



Şekil 3.8 Parçacık büyüklüğüne göre aktif karbon çeşitleri

3.8.2. Alternatif Adsorbanlar

Amacı, aktif karbonun yerini alabilecek (aktif karbona alternatif olabilecek) etkili ve düşük maliyetli adsorbanlar geliştirmek olan çalışmalarda araştırmacılar, tarım ve sanayi gibi alanlardan atık olarak kalan çeşitli ürünlere yönelmiştir. Atıkların kirleticileri uzaklaştırmada etkin kullanımı başarılı olabilirse hem atık kullanımından dolayı çevre kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlanacak hem de düşük maliyetli adsorban kullanımıyla birlikte sulardaki kirlilikler makul bir maliyetle giderilecektir [58]. Son yıllarda boyalar, ağır metaller ve diğer kirleticilerin (amonyum, fosfat vb.) gideriminde düşük maliyetli adsorban geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışmanın yapıldığı görülmektedir.

3.8.3. Alıç Meyvesi

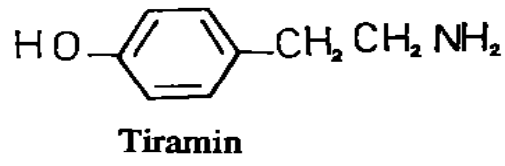
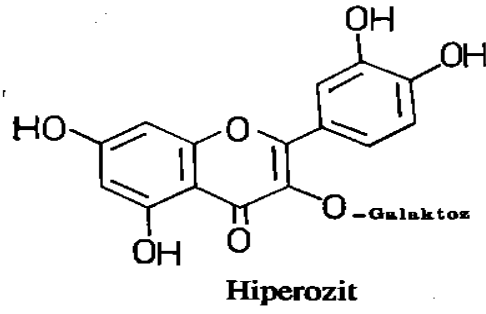
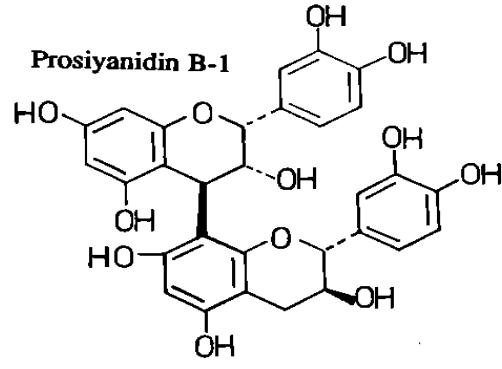
Rosaceae familyasına dâhil olan alıç meyvesi (*crataegus*), dünyanın farklı bölgelerinde olmak üzere 200 civarında türü olduğu bilinen yabani bir meyvedir. Doğal yetişen alıç türlerinin gen merkezi olduğu bilinen Türkiye’de ise alıç türlerinden 17 tanesinin yetiştiği bilinmektedir. Ülkemizde genellikle dağlık bölgelerde, çalılıklarda ve kayalık alanlarda yetişen bu bitki soğuğa (-18°C’ye kadar) ve kuraklığa dayanıklı olduğu için ülkemizin farklı bölgelerinde yetişme imkânı bulabilmektedir. Yoğun olarak Orta Anadolu, Doğu Anadolu, Ege, Akdeniz, Kuzey Anadolu bölgelerinde yoğun olarak yetişmektedir [59]. Halk arasında alıç dışında aluç, halıç, yemişen, ekşi muşmula, yaban gülü gibi isimlerle de anılmaktadır. Sarı, turuncu, kırmızı ve siyah, alıç meyvesinin ana renkleridir ancak farklı ara renklere sahip alıç türleri de bulunmaktadır. Ülkemizde doğal yetişen alıç türleri arasında en yaygın olanı *Crataegus monogyadır*. Bu tür kışın yaprağını döken, çalı şeklinde veya 5-6 metre civarında boya ulaşabilen bir ağaçtır [60]. Alıç ağacı ve meyvesi Şekil 3.9 ‘da verilmiştir. Meyvesi neredeyse kış ortalarına kadar ağaçta kalabilir ve önemli bir kuşyemidir. Bu tür dışında yaygın olarak görülen türler ise *Crataegus orientalis*, *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus aronia* türleridir. Günümüzde alıçların meyve, yaprak ve çiçekleri bitkisel ilaçların yapımında kullanılan temel tedavi edici maddeler arasında ön sıralarda yer almaktadır. Son yıllarda küresel ısınmaya paralel olarak yaygınlaşan kuraklığa uygun bir tür olan alıcın insan sağlığına faydası, hayvan besini olması ve bir gelir kaynağı olması gibi nedenlerle tercih edilen türler arasında olduğu ve ağaçlandırma çalışmalarında yerini aldığı görülmektedir. Ülkemizde alıç

genetik kaynakları yönünden zengin olan başta Malatya ve Van yörelerimiz olmak üzere, Hatay, Kahramanmaraş, Erzincan ve diğer yerlerde araştırmacılar seleksiyon çalışmaları yapmış ve yapmaya da devam etmektedirler. Yerel olarak Çorum ili sınırları içerisinde yapılan bir çalışmada 2010 ve 2011 yıllarında doğal yetişen alıç genotiplerinden 51 tanesinin fiziksel özellikleri araştırılmış ve alıç meyvesine ve çekirdeklerine ait şu bilgilere ulaşılmıştır. Ortalama meyve ağırlığı; 1,54-4,72 g arasında, ortalama meyve boyu 5,86-24,23 mm arasında, ortalama çekirdek ağırlığı 0,32-0,90 g arasında, meyve başına ortalama çekirdek sayısı 3-5 arasında ve ortalama çekirdek eni ise 3,24-6,26 mm arasında bulunmuştur [61]. Bu çalışmaya benzer diğer çalışmalarda ulaşılan sonuçlarla bu çalışmanın sonuçları benzerlik göstermektedir [62,63].



Şekil 3.9 Alıç ağacı ve meyvesi

Tıbbi alanda özellikle kalp rahatsızlıklarında kullanılan crataegus türlerinin etken maddeleri başlıca üç gruba ayrılabilir: (i) flavonoid, (ii) oligomer prosiyanidin, (iii) kardiotonik amindir [64]. Sırasıyla her bir gruba örnek yapılar olan hiperozit, prosiyanidin B-1 ve triaminin formülleri şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10 Alıç türlerinin etken maddelerinden bazıları

3.8. Önceki Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda çeşitli atıklardan adsorban eldesine yönelik yapılan çalışmaların literatür taraması yapılmış ve önemli çalışmalardan bazıları aşağıda özet olarak verilmiştir.

Karagöz ve arkadaşları, üzüm çekirdeklerini potasyum karbonat ve potasyum hidroksit ile ayrı ayrı aktive ederek aktif karbon elde etmişlerdir. Sırasıyla %25, %50, %100'lük ajanlar kullanmışlar ve ajan/örnek oranını 0,25:1, 0,5:1, 1: 1 olarak çalışmışlar. 800 °C'de %50' lik K₂CO₃ kullanıldığında en büyük yüzey alanını 1238 m²/g olarak, %25' lik KOH ile 800 °C' de aktive edilen aktif karbonun maksimum yüzey alanını ise 1222 m²/g olarak belirlemişler [65].

Rijuta ve arkadaşları, şeftali çekirdeğini H₄P₂O₇ ile aktive ederek hazırladıkları adsorbanla (PSAC) asit kırmızısı 18 (AR18) 'in sulu ortamdan adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlar. Optimal aktivasyon süresi, sıcaklığı ve adsorpsiyon süresi araştırılmış ve hazırlanan aktive edilmiş karbonun kimyasal özellikleri ve morfolojisi, çeşitli analitik teknikler (FTIR, SEM ve EDX) kullanılarak karakterize edilmiş. PSAC'nin kinetiğinin Langmuir izoterm modeline uyduğu yani adsorpsiyonun tek katmanlı bir oluşumla ilerlediği, belirlenen termodinamik verilerden adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve istemli bir süreç olduğunu belirtmişler. Yeniden kullanılabilirlik çalışmaları yapılarak PSAC'nin yedi kereye kadar AR18'nin tamamen çıkarılmasında etkin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanmış PSAC endüstriyel atık sudan boya alınmasında ticari AC ile karşılaştırıldığında ondan daha iyi bir kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin 29,30 mg/g, boya giderimini ise %99,90 olarak bulmuşlar [31].

Soleimani ve Kaghazchi, Kayısı çekirdeğini altın kaplama sırasında oluşan atık sudaki altın iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon dozu, parçacık boyutu, pH, ve karıştırma hızı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi çalışılmış. Çalışma sonuçları adsorbanın 3 saatte altın iyonlarını yaklaşık %98'ini uzaklaştırdığını göstermiştir. Freundlich ve Langmuir izotermelerini çalışmışlar ve ayrıca desorpsiyon çalışması da yapmışlar [66].

Uçar ve arkadaşları, meyve suyu endüstrisinin bir yan ürünü olan nar çekirdeklerini ZnCl₂ ile kimyasal olarak aktive ederek adsorban hazırlamışlar. Adsorbanın yapı ve yüzey özellikleri üzerinde sıcaklık ve ajan/örnek oranı gibi parametrelerin etkisini

araştırmışlar. 600 °C karbonizasyon sıcaklığında ve ajan/örnek oranı 2’de spesifik yüzey alanını 978,8 m²/g olarak bulmuşlar [67].

Savova ve arkadaşları, kiraz çekirdeği, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği, badem kabuğu ve fındikkabuğunu 800 °C’de buhar ile proliz ederek bazik yüzeye sahip adsorban elde etmede kullanmışlar. Oksijenli fonksiyonel grupların yüzeye çok fonksiyonlu bir karakter kazandırdığını ve elde edilen adsorbanın sudan metal iyonları ve MM’ni uzaklaştırmak için uygun olduğunu belirtmişler [68].

Güzel ve arkadaşları, Dicle üniversitesi kampüsünden topladıkları otları farklı derişimlerde HNO₃ ile okside ederek hazırladıkları adsorbanları MM adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlar. pH, 2-10 arasında adsorban dozu 0,1-0,5g, başlangıç boya derişimi 50-400 mg/l ve süre 5-480 dakika, sıcaklık 20-50 °C arasında çalışmışlar. %65’lik HNO₃ ile hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu (161,29 mg/g) gözlemlemişler [69].

Charara ve arkadaşları, masau çekirdeğini 110 °C’de 24 saat kurutup 350-500µm parçacık boyutunda öğüterek elde ettikleri biyoadsorbanı sulu çözeltiden tatrazin adsorpsiyonunda kullanmışlar. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 20 °C’de 51,3 mg/g, 60 °C’de ise 65,1 mg/g olarak bulmuşlar [3].

Wang ve arkadaşları, pirinç kabuğunu fosforik asit ve potasyum hidroksit ile ayrı ayrı örnek/asit ve örnek/baz oranı 1/4 olacak şekilde 500 °C’de aktive ederek hazırladıkları adsorban ile Rodamin B adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar. KOH ile hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişler [70].

Karimi ve arkadaşları, kiraz ağacı odununu çinko hidroksitle muamele ederek ultrason banyosunda 15 dakika bekleterek elde ettikleri adsorbanı MM adsorpsiyonunda kullanmaları durumunda boya giderim verimini %98,7 adsorpsiyon kapasitesini de 41,49 mg/g olarak belirlemişler [68].

Aygun ve arkadaşları; Badem kabuğu, ceviz kabuğu ve fındık kabuğundan granül aktif karbon eldesi üzerinde çalışmışlar. Elde edilen adsorbanların fiziksel, kimyasal, yüzeysel ve adsorpsiyon özellikleri değerlendirilmiş. Ayrıca özellikle ceviz ve fındikkabuğundan elde edilen adsorbanın metilen mavisi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesine çinko klorür ile aktive edilme süresinin etkisi ve adsorbanın bozunma sıcaklığı üzerinde çalışılmış. Adsorpsiyon kapasitesi açısından değerlendirildiğinde şu sonuca ulaşılmış; Fındikkabuğu > ceviz kabuğu > badem kabuğu [71].

Juang ve arkadaşları, Şeker pancarı posasından elde ettiği aktif karbonun iki ticari boyanın (Asit mavisi 25 ve bazik kırmızı 22) sulu çözeltiden 30 °C'de adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar. Adsorban 750–840°C arasındaki farklı sıcaklıklarda buhar ile muamele hazırlanmış. Elde edilen aktif karbon öğütülmüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Gözenek çapının genelde 2 nm civarında olduğu ancak 4nm gözeneklerin de mevcut olduğu görülmüş. İki boya için de adsorpsiyon kapasitesi aktive eden buharın şiddeti arttıkça arttığı görülmüştür [72].

Thinakaran ve arkadaşları, Susam, pamuk ve pongam tohumu kabuğundan elde ettikleri adsorbanların özelliklerini, sulu çözeltiden Asit kırmızısı 114 adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar. Çalışmada hammaddeler defalarca saf suyla yıkanarak kirliliklerden arındırılmış. Sonra güneşte 48 saat kurutulmuş ve sonrasında küçük parçalara ayrılarak sülfürik asit ile 80 °C'de 24 saat ısıtılmış. Sonra işlenmiş bu numune soğutulmuş ve saf suyla yıkanmış ve süzölmüş ve sonuçta elde edilen aktif karbon 105 °C'de kurutulmuş, toz haline getirilmiş ve 0,25 mm 'lik elekten geçirilmiş. Adsorpsiyon çalışması sonuçlarından sulu çözeltiden asit kırmızısı adsorpsiyonu işleminde optimum şartları, pH=3, adsorban dozajı 3g/l, işlem süresi ise 4 saat olarak belirlemişler. Çalışılan adsorbanların bu şartlarda adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında, susam > pamuk > pongam şeklinde olduğu görülmüştür [73].

Akmil-Başar ve arkadaşları, çam talaşı ve polietilenteraftalat (PET) karışımını sırasıyla çinko klorür ($ZnCl_2$) ve sodyum hidroksit ile aktifleştirerek CZn5 ve PETNa8 şeklinde iki farklı adsorban elde etmişler. Malahit yeşili (malachite green) adsorpsiyonu üzerinde yapmış oldukları deneylerde optimum koşulları boya çözeltisinin pH değerini 6-10 arasında, denge süresini ise CZn5 ve PETNa8 için sırasıyla 120 dakika ve 90 dakika olarak belirlemişler. Adsorpsiyon kapasitesi bakımından da şu sonuca ulaşmışlar: CZn5 adsorbanı > PETNa8 adsorbanı [74].

Malik ve arkadaşları, optimum koşullar altında $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla bir adsorbanın hazırlanması için yer fıstığı kabuğunu araştırmışlar. Yeni aktif karbonun özellikleri, ticari toz aktif karbon (CPAC) ile karşılaştırılmış. Yer fıstığı kökenli toz aktif karbonun (GSPAC), CPAC'ye kıyasla daha yüksek bir yüzey alanına ($1114 m^2/g$) sahip olduğu görülmüş. Malahit yeşilinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için her iki aktif karbon da kullanılmış ve adsorban dozu (0,1-1 g/l), temas süresi (5-120 dakika) ve adsorbat konsantrasyonları (100- 200 mg/l) şartlarında boyanın uzaklaştırılması üzerine çalışılmış. Deneysel sonuçlar, 0,5

g/l'lik bir adsorban dozu ve 100 mg/l'lik bir adsorbat başlangıç konsantrasyonunda, GSPAC'nin, 30 dakika dengeye ulaşarak rengin %94,5'ini çıkardığını, CPAC'nin ise 15 dakika gibi kısa sürede boyanın %96'sını çıkardığını göstermiş [75].

Tseng ve arkadaşları; 900 °C'deki buharda farklı muamele sürelerinde (0,5, 1,5, 2,7 ve 4,0 saat) çamdan elde edilen aktif karbonların fiziksel özelliklerini incelemişler. Bu karbonlar üzerinde sulu çözeltilerden üç boyanın (Asit mavisi 264, Bazik mavi 69, Metilen mavisi) adsorpsiyon denge ve kinetiği 30 °C'de incelenmiş. Aktivasyondan sonra, çam ürünleri bir değirmen içinde öğütülmüş, ardından su ile yıkanmış ve kurutulmuş. Ardından, 0,12-0,20 nm boyut aralığında elenmiş. Elde edilen adsorbanın asit mavisi 264, bazik mavi 69 ve metilen mavisi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1176, 1119 ve 556 mg/g bulunmuştur [76].

Annadurai ve arkadaşları, boyaların adsorpsiyonu için adsorban olarak muz ve portakal kabukları üzerinde çalışmışlar. Kurutulan kabuklar, ezilmiş ve yapışan kirleticilerin uzaklaştırılması için deiyonize su ile iyice yıkanmış daha sonra da 100-120 °C'de fırında 24 saat süreyle kurutulmuş. Kurutulduktan sonra, adsorban 5 mm gözenek boyutundaki elekten elenmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış. Muz ve portakal kabuklarının yoğunluğu sırasıyla 1,72 ve 1,47 g/ml iken, her iki kabuğun spesifik yüzey alanları ise 20,6–23,5 m²/g aralığında bulunmuş. Her iki kabuktan elde edilen adsorbanlar için adsorpsiyon kapasitesi bakımından şu sonuca ulaşılmış: metil orange (MO) > metilen mavisi (MB) > Rodamine B (RB) > Kongo kırmızısı > metil menekşesi (MV) > amido siyahı 10B (AB) [77].

Arami ve arkadaşlar, sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması için soya kabuğunun (SMH) adsorban olarak kullanılması üzerinde çalışmışlar. Çalışmada dört tekstil boyası, Direkt kırmızı 80 (DR80), Direkt kırmızı 81 (DR81), Asit mavisi 92 (AB92) ve Asit kırmızısı 14 (AR14) kullanılmış. pH=2 değerinin çalışılan dört boyanın adsorpsiyonu için de uygun değer olduğu görülmüş. DR80, DR81, AB92 ve AR14 için SMH'nin adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 178,57, 120,48, 114,94 ve 109,89 mg/g olarak bulunmuş. Elde edilen verilere dayanarak, araştırmacılar, SMH'nin doğal, çevre dostu ve düşük maliyetli bir adsorban olduğu sonucuna varmışlar ve bu da sulu çözeltilerden boyaların uzaklaştırılması için soya kabuğunun uygun adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir [78].

Ezechi ve arkadaşları; Ageratum conyzoides denilen bir bitkinin yaprağından toz şeklinde hazırlanan bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini incelemişler. Malezya'nın kırsal kesiminde toplanan yapraklar, 48 saat süreyle güneş ışığı altında kurutulduktan

sonra yüzeydeki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için damıtılmış su ile yıkanmış ve daha sonra fırına yerleştirilmiş ve 24 saat süreyle 60 °C' da kurutulmuş. Kurutulmuş yapraklar bir ev tipi öğütücü ile öğütülüş ve 75-100 µm parçacık boyutunda elekten geçirilerek adsorban hazırlanmış. Adsorbanın MM uzaklaştırılması çalışmasında optimal koşulların pH= 4, adsorban konsantrasyonu 0.06 g ve adsorpsiyon süresinin de 20 dakika olduğunu belirlemişler. 20 mg/l başlangıç MM derişiminde çalışılması durumunda boyanın %91'lik bir kısmını uzaklaştırdığı tespit edilmiş [79].

Gürses ve arkadaşları, Muamele edilmemiş linyitin (Aşkale linyiti) MM uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesini incelemişler. Adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve iyonik kuvvet ile nasıl değiştiğini vurgulayan çalışmada 20 dakikalık temas süresinin, 0,15 g adsorban miktarının, 20 °C'lik sıcaklığın, dakikada 150 karıştırma hızının ve nötral pH değerinin uygun olduğu belirlenmiş. Başlangıç boya konsantrasyonu 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 (mg/L cinsinden) olduğunda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla yaklaşık 7 mg/g, 13 mg/g, 22,5 mg/g, 26 mg/g, 29 mg/g ve 32 mg/g olarak bulunmuş [80].

Shi ve arkadaşları, kuarterner amonyum gruplarıyla aktive edilerek geliştirilen yeni bir adsorban olan ay çiçeği saplarının adsorpsiyon kapasitesini çalışmışlar. Modifiye edilmiş ay çiçeği saplarının yüzeyinde kuarterner amonyum iyonlarının varlığına bağlı olarak anyonik boyalar için adsorpsiyon kapasitesi artmış. Modifiye edilmiş ay çiçeği saplarındaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Kongo kırmızısı ve direkt mavi için sırasıyla 191 ve 216 mg/g olarak bulunmuş ve bu değerler işlenmemiş ay çiçeği saplarında gözlemlenenden en az dört kat daha yüksek olduğunu ve yine aynı araştırmacılar, her iki boya için de adsorpsiyon hızlarının, modifiye kalıntılarda modifiye edilmemiş atıklardan daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [81].

Tavlieva ve arkadaşları, sulu çözelti ortamındaki brilliant yeşilin beyaz pirinç kabuğu üzerine adsorpsiyon kinetiğini incelemişler. 47 °C' de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.56 mg/g bulunmuş. Ayrıca, 60 dakikalık bir temas süresi ve 5 g/L'lik bir adsorban dozunda 3, 6, 8, 20, 40 ve 100 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonlarıyla ilişkili olarak sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 0,8 mg/g, 0,9 mg/g, 1,0 mg/g, 3,0 mg/g, 7,0 mg/g ve 18 mg/g olarak bulmuşlar [82].

Ding ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada pirinç kabuğu 1: 4 kütle oranında (pirinç kabuğu/fosforik asit) fosforik asit (ağırlıkça %50) ile 500 °C'de 1 saat karıştırılarak ve çeşitli uygulamalarla farklı tarzda adsorbanlar elde edilmiş. P-AC adı verilen ilk adsorban elde edilirken, pirinç kabuğu damıtılmış su ile nötr pH'a kadar yıkanmış.

İkinci tarzda, pirinç kabuğu nötr pH olana kadar sıcak damıtılmış su (95 °C) ile yıkanmış ve ortaya çıkan katı ürün P95-AC olarak adlandırılmış. Sonunda, üçüncü tarzda ise, katı ürün damıtılmış su ile nötr pH'a kadar yıkandıktan sonra ağırlıkça %3 potasyum hidroksit çözeltisi ile 1 saat boyunca muamele edilmiştir. Elde edilen katı süzülerek yıkanmış ve PK-AC olarak adlandırılmış. Başka bir adsorban pirinç kabuğunun KOH'ye kütle oranları 1: 4 olacak şekilde KOH aktivasyonu ile üretilmiştir. Reaksiyon, 400 °C'de 0,5 saat ve daha sonra 800 °C'de 1 saat sürdürülmüş ve elde edilen adsorbana K-AC adı verilmiştir. Çalışma sonuçları PK-AC'nin sulu çözeltiden RhB'nin uzaklaştırılması için etkin bir adsorban olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon sürecinde RhB başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın önemli rol oynadığı, pH'ın ise etkisinin az olduğu görülmüş. Maksimum yüzey alanı, 2516 m²/g olarak muamele edilmiş pirinç kabuğunda (K-AC) görülmüştür [83].

Velazquez-Jimenez ve arkadaşları, adsorbanın yapısındaki etkin grupların konsantrasyonunun artırılıp artırılamayacağını belirlemek için şeker kamışı posası; HCl, HNO₃, NaOH, tartarik, sitrik ve oksalik asitler kullanılarak aktive etmişler. Bu malzemeler pH 5'teki sudan Cd (II), Pb (II) ve Zn (II) iyonlarının uzaklaştırılması için test edilmiş ve 25 °C'de pH 2 ve 4'te desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyonu teknikleri çoğunlukla şeker kamışı posası'ndaki karboksil, hidroksil, kükürt ve azot içeren grupları tanımlamıştır. Araştırmalar, çoğunlukla karboksilik grupların metal alımı için uygun olduğunu göstermiş. İşlenmemiş şeker kamışı posasının, sırasıyla çinko, kadmiyum ve kurşun için yaklaşık 8, 14 ve 36 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve kapasitenin HNO₃ ve NaOH ile modifikasyon sonucu yaklaşık %27-62 oranında iyileştiği görülmüştür. Sitrik, oksalik ve tartarik asitle yapılan muamelelerin adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve ayrıca, işlenmemiş şeker kamışı posasının, metal katyonların uzaklaştırılmasında kabul edilebilir bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [84].

Sreenivas ve arkadaşları, kromun (Cr) biyosorpsiyonunda su kabağı (yağdan arındırılmış) kabuğunun adsorpsiyon özelliklerini kolon prosesleri ile araştırmışlar. Çalışma, parçacık boyutu (446 µm), spesifik yüzey alanı (0,4854 m²/g) ve diğer karakteristikler için incelenmiş. pH 1'de, 125 ppm iyon derişimi için, 6 g/L adsorban dozunda %91 Cr (VI) giderimine ulaşılmıştır. Kabuğun Cr (VI) sorpsiyon kapasitesinin 18,7 mg/g olduğu tespit edilmiştir [85].

Feng ve arkadaşları, metil akrilatın portakal kabuğuna çapraz bağ ile bağlanması sonucu aşırı kopolimer sentezlenerek portakal kabuğu modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş biokütlenin Cu (II) gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızı sergilediği görülmüş. Adsorpsiyon kapasitesi, 289 mg/g olup işleme tabi tutulmamış biokütleyle kıyasla yaklaşık 6,5 kat daha fazla olduğu ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında ise 4 kez etkin şekilde kullanılabilirdiği görülmüştür [86].

Pandey ve arkadaşları, Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerden HCl ile muamele edilmiş Cucumis sativus kabuğu (CSP) ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Optimum pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç iyon konsantrasyonu belirlenmiştir. Metal giderim etkinliği, pH 5'de 20 mg/L Cd (II) iyonu için %84,85 olarak bulunmuş. Ayrıca, adsorpsiyon izotermi, 5-150 mg/l arasında değişen metal iyon konsantrasyonları kullanılarak elde edilmiştir [87].

Basu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mercimek kabuğunun kurşun uzaklaştırılması için umut vaat eden düşük maliyetli bir adsorban olduğu bulunmuş. Mercimek kabuğunun fonksiyonel gruplarının, adsorpsiyondaki rollerinin izlenmesi için farklı kimyasallarla muamele edilerek modifiye edilmiş (Formaldehit-formik asit işlemi, Trietil fosfit-nitrometan işlemi, Metanol-hidroklorik asit ve asetik anhidrit işlemi). Modifikasyondan sonra biokütle kurutulmuş ve adsorpsiyon testleri için kullanılmış. Farklı fizikokimyasal parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi olduğu bulunmuş. Mercimek kabuğunun kurşun alım kapasitesi, optimize edilmiş pH (5,0) ve sıcaklıkta (30 °C), başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 250 mg/L olan 81,43 mg/g olarak belirlenmiş ve fonksiyonel grupların kimyasal modifikasyonu işlemi hem hidroksil hem de karboksil gruplarının bağlanma sürecinde önemli rol oynadığını ortaya koymuştur [88].

Yadav ve arkadaşları, fosfat giderme için adsorban olarak meyve (Citrus limetta) kalıntısının olası kullanımını araştırmışlar. Asit ile aktive edilmiş meyve kalıntısı ile fosfatın maksimum giderim verimi, 24,85 °C'de, pH = 6,0' da %95,85 olarak gerçekleşmiştir. Adsorban dozu 3 g/L olarak bulunmuştur [91].

Benzer şekilde literatürde başka araştırmacıların yapmış olduğu çalışmalar da bulunmaktadır [90-101].

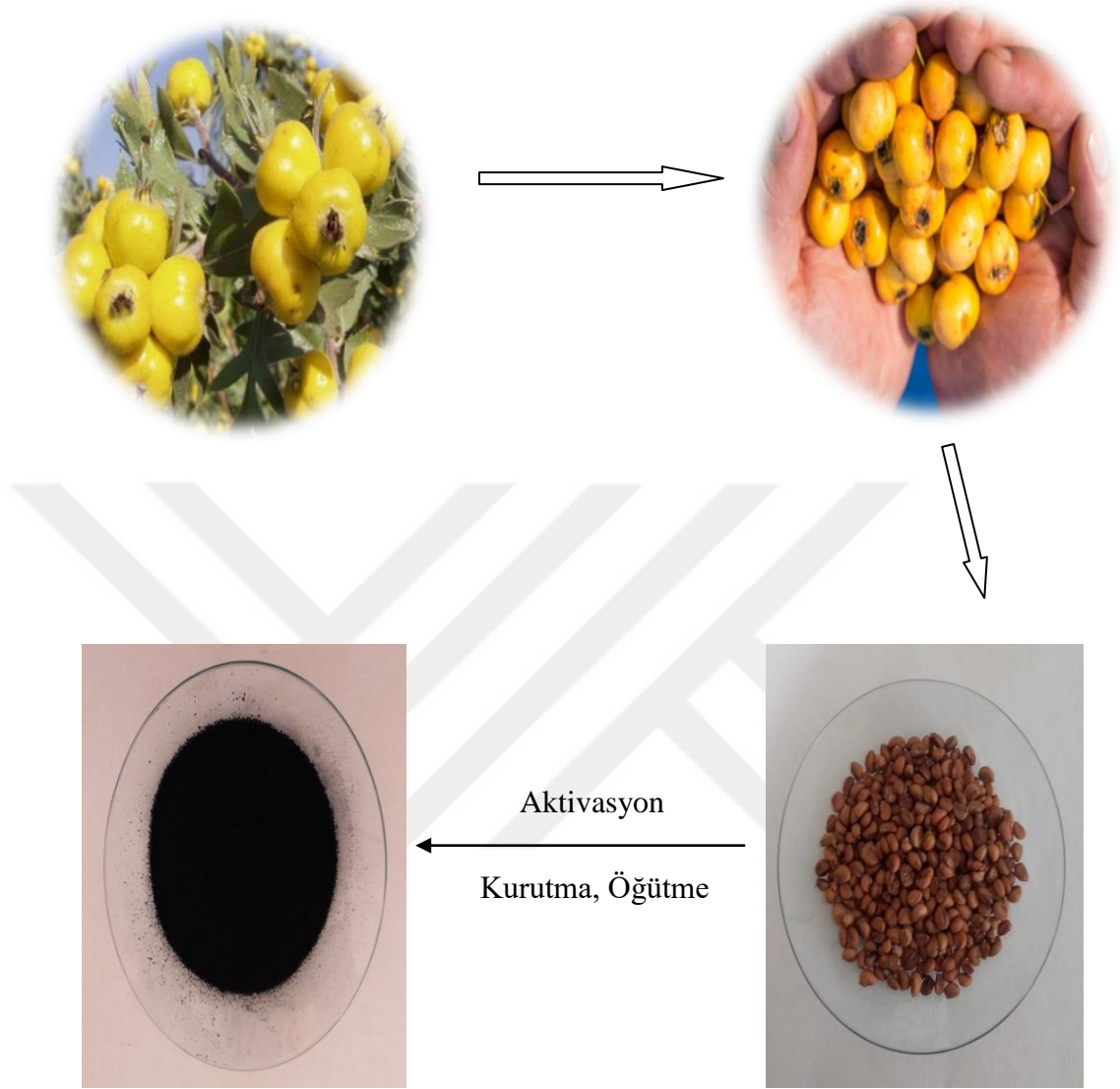
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneyleerde Kullanılan Malzeme ve Maddelerin Tedarik Edilmesi

Çalışmalar yapılırken hedef kirletici olarak seçilen MM çözeltisi hazırlamada kullanılan toz MM ve aktivasyon için kullanılan sülfürik asit (merck, %98'lik), deneysel çalışmalarda çeşitli amaçlarla kullanılan hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum klorür (KCl), nitrik asit (HNO_3) (merck), kurutma amaçlı kullanılan etüv (Elektro. Mag. M 6040 P), aktivasyon yapılırken ısıtma işlemi için kullanılan ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei Standart), adsorpsiyon işleminde kullanılan çalkalayıcılar (VWR, Mini Shaker ve Milcrotest), tartımlarda kullanılan terazi (Precisia XB 220A 0,0001 g duyarlılıkta), SEM analizlerinde kullanılan mikroskop (Jeol-30 kV), ATR-FTIR ölçüm cihazı (Perkin Elmer Spektrum Two), adsorban değerlerini ölçmekte kullanılan UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu 1208), pH ölçümlerinde yararlanılan pH metre (Hanna HI 221) ve santrifüjlemede kullanılan cihaz (S-8, BOECO, Germany) Bozok Üniversitesi tarafından sağlanmıştır. BET ölçümlerinde ise Erciyes Üniversitesi'ne ait cihazdan (Mikromeritics Gemini VII 2390) yararlanılmıştır. MM'ni sulu ortamdan uzaklaştırmak için kullanılan adsorban ise alıç çekirdeğinden elde edilmiştir.

4.2. Biyoadsorbanın hazırlanması

Çalışmamızda biyoadsorban olarak Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Kampüsünden toplanan alıç meyvesinin çekirdekleri kullanıldı. İlk olarak alıç meyvesinin çekirdekleri çıkarıldı. Üzerindeki kalıntılardan arındırmak için deiyonize su ile yıkandı ve gün ışığında kurutuldu. Belli koşullarda sülfürik asit ile aktive edilerek biyoadsorban hazırlandı. Biyoadsorbanın hazırlanması ve optimum koşullarda üretim aşamaları Şekil 4.1'de özet olarak görülmektedir.



Şekil 4.1 Biyoadsorbant hazırlama şeması

4.3. Aktivasyon Koşullarının Optimizasyonu

Aktivasyon ve boya giderim işlemi gerçekleştirilirken en uygun koşulları belirlemek için sürenin, sıcaklığın, asit derişiminin ve asit/örnek oranının aktivasyona etkisi incelendi ve aşağıdaki işlemler yapıldı. Uygun koşulların belirlenmesinde her bir işlem sonucu elde edilen biochar oluşum verimi, boya giderimi ve biocharın yüzey özellikleri sonuçları birlikte kullanıldı.

4.3.1. Aktivasyona Sürenin Etkisinin İncelenmesi

Daha önce yıkanıp kurutulmuş alıç çekirdeğinden 100 ml'lik dokuz farklı armudi balona 2'şer gram alınarak her birinin üzerine 10 ml derişik (18,20M) sülfürik asit eklendi. 85°C'de farklı sürelerde (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 saat) ısıtıldı. Isıtma işlemleri sona erdikten sonra her bir örnek, balondan alındı ve 0,1 M'lık Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ve ardından yıkama suyu nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkandı, süzöldü ve 50 °C etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan granöl biyoadsorban havanda öğütöldü, 65 mesh 'lik elekten geçirildi, tartıldı ve aşğıdaki eşitlik yardımıyla verim hesaplandı.

$$\%BOV = \frac{W_t}{W_0} \times 100 \quad (4.1)$$

%BOV: Yüzde biochar oluşum verimi

W_t: Alıç çekirdeğinin aktive edildikten sonraki kütlesi

W₀: Alıç çekirdeğinin başlangıç kütlesi

0.5- 8,0 saat arasında farklı sürelerde aktive edilen ve öğütölen örneklerin her birinden 0,1'er gram alınarak 50 ml, 100 ppm 'lik MM çözeltisinin bulunduğu farklı erlenlere alındı ve manyetik karıştırıcıda 6 saat süreyle çalkalandı. Daha sonra örnek santrifüjlendi. Santrifüjlenen her bir örneğin adsorpsiyon değerleri ölçöldü ve aşğıdaki eşitlikler yardımıyla adsorbanın boya giderimi % olarak hesaplandı.

$$\%BG = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

%BG: Yüzde boya giderimi

C₀: Boyanın başlangıç derişimi

C_t: t anında çözelti ortamında kalan boya derişimi

4.3.2. Aktivasyona Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Daha önce yıkanıp kurutulmuş alıç çekirdeğinden 100 ml'lik altı farklı armudi balona 2'şer gram alınarak her birinin üzerine 10 ml derişik (18,20M) sülfürik asit eklendi. Her biri 6 saat süreyle farklı sıcaklıklarda (25°C, 45°C, 65°C, 85°C, 105°C,

125°C) ısıtıldı. Isıtma işlemleri sona erdikten sonra her bir örnek, balondan alındı ve 0,1 M'lık Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ve ardından yıkama suyu nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkandı, süzüldü ve 50°C etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan granül biyoadsorban havanda öğütüldü, tartıldı ve 4.1'deki eşitlik yardımıyla verim hesaplandı.

25°C-125°C arasında farklı sıcaklıklarda aktive edilen ve öğütülen örneklerin her birinden 0,1'er gram alınarak 50 ml, 100 ppm 'lik MM çözeltisinin bulunduğu farklı 6 erlene alındı ve karıştırıcıda 6 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama sonucunda örnekler santrifüjlendi. Santrifüjlenen her bir örneğin adsorpsiyon değerleri ölçüldü ve 4.2'deki eşitlik kullanılarak boya giderim verimi hesaplandı.

4.3.3. Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Daha önce yıkanıp kurutularak hazırlanan alıç çekirdeğinden 100 ml'lik dört farklı armudi balona 2'şer gram alınarak her birinin üzerine 10 ml farklı derişimlerde (4,55M, 9,10M, 13,65M, 18,20M) sülfürik asit eklendi. Her biri 6 saat süreyle 85°C'de ısıtıldı. Isıtma işlemleri sona erdikten sonra her bir örnek, balondan alındı ve 0,1 M'lık Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ve ardından yıkama suyu nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkandı, süzüldü ve 50°C etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan granül biyoadsorban havanda öğütüldü, tartıldı ve 4.1' deki eşitlik yardımıyla verim hesaplandı.

4.55-18.20M arasında farklı derişimlerde aktive edilen ve öğütülen örneklerin her birinden 0,1'er gram alınarak 50 ml, 100ppm'lik MM çözeltisinin bulunduğu farklı erlenlere alındı ve karıştırıcıda 6 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama sonucunda örnek santrifüjlendi. Santrifüjlenen her bir örneğin adsorpsiyon değerleri ölçüldü ve 4.2'deki eşitlik kullanılarak boya giderim verimi hesaplandı.

4.3.4. Aktivasyona Asit/Örnek Oranının Etkisinin İncelenmesi

Daha önce yıkanıp kurutularak hazırlanan alıç çekirdeğinden 100 ml'lik beş farklı armudi balona 2'şer gram alınarak her birinin üzerine farklı hacimlerde (2 ml, 6 ml, 10 ml, 14 ml, 20 ml) derişik (18,20 M) sülfürik asit eklendi. Her biri 6 saat süreyle 85°C'de ısıtıldı. Isıtma işlemleri sona erdikten sonra her bir örnek, balondan alındı ve 0,1 M'lık Sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ve ardından yıkama suyu nötr oluncaya kadar deiyonize su ile yıkandı, süzüldü ve 50°C etüvde 24 saat kurutuldu.

Kurutulan granül biyoadsorban havanda öğütüldü, tartıldı ve 4.1' deki eşitlik yardımıyla verim hesaplandı.

Çekirdek miktarını 2 g sabit tutarak asit hacmini artırdığımız oran çalışmasında 1-10 arasında değişen asit/örnek oranlarında aktive edilen ve öğütülen örneklerin her birinden 0,1'er gram alınarak 50 ml, 100 ppm' lik MM çözeltisinin bulunduğu farklı erlenlere konuldu ve karıştırıcıda 6 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama tamamlandıktan sonra örnekler santrifüjlendi. Santrifüjlenen her bir örneğin adsorpsiyon değerleri ölçüldü. 4.2'deki eşitlik kullanılarak boya giderim verimi hesaplandı.

4.4. Optimum Koşullarda Aktive Edilen Adsorbanın Karakterizasyonu

Optimum koşullarda aktive edilen biyoadsorbanın karakterizasyonu aşağıda belirtilen yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

4.4.1. Bohem Titrasyonu

Yüzeydeki asidik ve bazik grupların miktarlarını belirlemek için yapılacak çalışmada dört farklı erlene 20'şer ml, 0,05M sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) ve hidroklorik asit (HCl) çözeltileri alındı. Alınan her bir çözeltiliye hazırlanan adsorbandan 0,15 g ilave edildi. Karıştırıcıda 96 saat çalkalandıktan sonra süzüldü ve süzüntüleri alındı. Sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) süzüntüleri 0,1 M hidroklorik asit (HCl), hidroklorik asit (HCl) süzüntüsü ise 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile titrasyon yapıldı. Yapılan titrasyon sonucu eşdeğerlik noktasında harcanan hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH)'in hacimleri ölçüldü ve 4.3'teki eşitlik yardımıyla sodyum hidroksitin mol sayısı bulundu. Kullanılan örnekle çalkalanmış her bir süzüntünün başlangıç mol sayısından titrasyon sonucu bulunan mol sayısı çıkarılarak her bir asidik ve bazik grubun miktarı bulundu. Bulunan mol sayıları örnek kütlelerine bölünerek mmol/gram olarak her bir grubun miktarı hesaplandı.

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = n \quad (4.3)$$

M_{HCl} : Titrasyonda kullanılan hidroklorik asidin molar derişimi(M)

V_{HCl} : Titrasyonda harcanan hidroklorik asidin hacmi(ml)

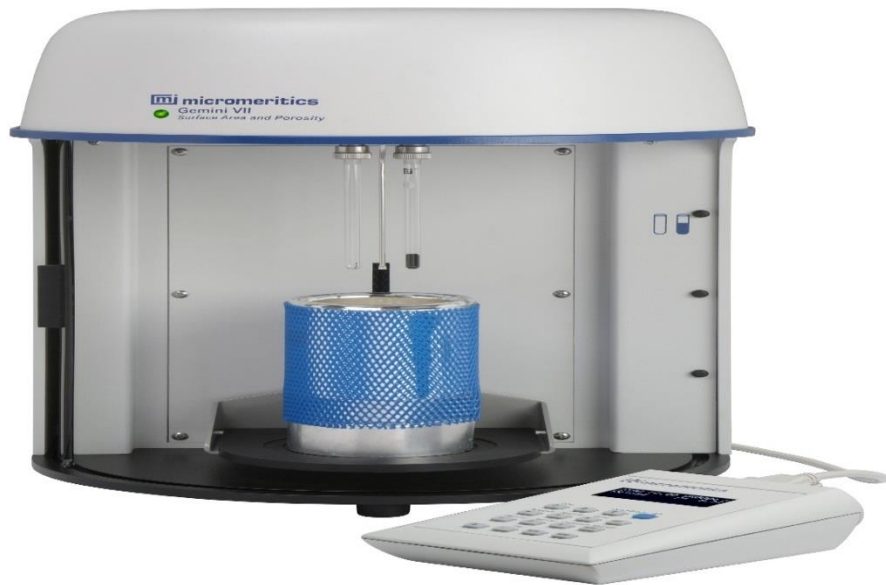
n: Titrasyonda kullanılan sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonatın ayrı ayrı mol sayısı (mmol)

4.4.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi

Adsorbanın yüzey yükünün belirlenebilmesi için 100 ml'lik erlenlerin her birine 30 ml, 0,1M KCl çözeltisi alındı. Çözeltilerin pH değerleri (pH_{ilk}) 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri ilavesiyle 1-10 arasında ayarlandı. Her bir erlene 0,1 g adsorban ilave edilip ağzı sıkıca kapatılarak karıştırıcıda 24 saat çalkalandı. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra süzüldü ve süzütünün pH değerleri (pH_{son}) ölçüldü. Bu işlemler AÇ ve SAÇ'ın her ikisi için de yapıldı. pH_{ilk} değerleri x ekseninde, $pH_{ilk} - pH_{son}$ değerleri y ekseninde olacak şekilde grafik çizildi. Grafiğin x eksenini kestiği nokta adsorbanın pH_{pzc} değeri olarak belirlendi.

4.4.3. BET ve BJH Yüzey Analizi

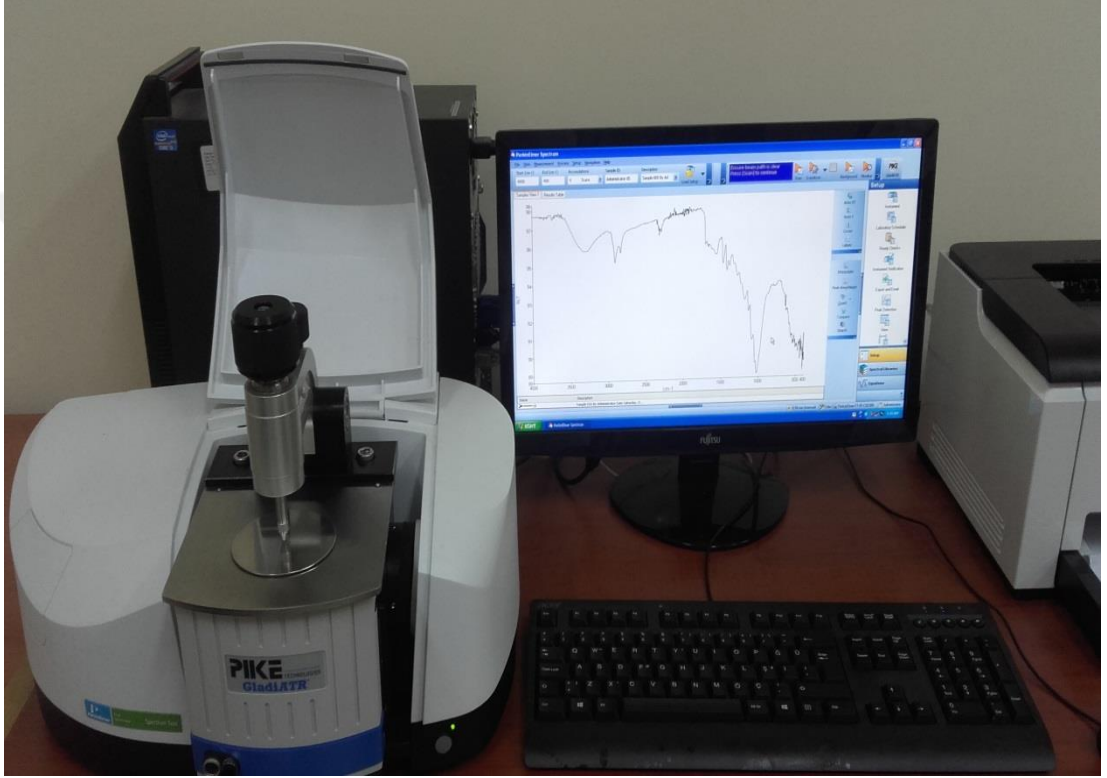
Ölçüm yapılacak numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını (m^2/g veya cm^2/g) hesaplayarak ölçüm yapan Micromeritics Gemini marka yüzey analiz cihazı ile ölçüm yapıldı. Ölçüm işlemleri Erciyes Üniversitesi'ne ait BET ölçüm cihazı ile yapılmıştır. BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 BET Yüzey Ölçüm Cihazı

4.4.4. FTIR Analiz Çalışmaları

Numuneye gönderilen ışın demetinin numune tarafından absorbe edilmesi ve moleküllerin titreşim hareketinin soğurma bandı (pik) şeklinde bir grafik haline getirilmesi esasına göre ölçüm yapan Perkin Elmer marka Spektrum Two model ATR'li FTIR ile ölçüm yapıldı. Ölçümün yapıldığı spektrometre Şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3 FTIR Ölçüm Cihazı

4.4.5. SEM Analizleri

Odaklanmış elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden mikroskop türü olan Jeol-30 kV model elektron cihazı kullanılarak fotoğraflar alınmış ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. Uygun büyütme oranlarındaki görüntüler seçilerek kullanılmıştır.



Şekil 4.4 SEM Mikroskopu

4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 250 mL'lik erlenlerde kesikli (batch) yöntem ile yapıldı. Adsorpsiyon koşullarını optimize etmek için adsorban miktarı (0,025-0,3g), çözelti pH'ı (1-10), başlangıç boya konsantrasyonu (25-400 ppm), işlem süresi (5-360 dakika), çözelti sıcaklığı (25-60 °C) gibi çeşitli çalışma koşullarının adsorpsiyona etkisi araştırıldı. Adsorban olarak kullanılacak AÇ ve SAÇ için çalışmalar yapıldı ve çalışmalarda 50 ml MM çözeltisi kullanıldı. pH'lar 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlandı ve karıştırma işlemleri 200 rpm hızda yapıldı. Her bir işlemde karıştırma tamamlandıktan sonra numuneler santrifüjlendi. (5000 rpm, 5 dakika) ve numunelerin absorbans değerleri Uv-Vis Spektrometresi ile 665 nm de ölçüldü. Daha önceden hazırlanan ve EK-1'de verilen çalışma eğrisi yardımı ile adsorplanan boya miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı;

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (4.4)$$

Q = Bir gram adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı (mg/g)

C₀= Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C = Boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (ppm)

V = Boya çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorban miktarı (g)

4.5.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Metilen mavisinin SAÇ üzerine adsorpsiyonunun adsorban miktarına bağı olarak değişimi üzere 7 farklı adsorban miktarında çalışma yapıldı. 250 ml'lik 7 farklı erlene 100 ppm' lik MM'den 50 ml konuldu. Her bir erlene sırasıyla 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 g SAÇ konuldu ve erlenlerin ağzı kapatıldı. 25 °C'de 6 saat boyunca karıştırıldı. Sonra santrifüjlendi ve absorbans değerleri ölçüldü. Bulunan absorbans değerleri, Ek-1' de verilen çalışma eğrisi ve 4.4' deki eşitlik kullanılarak adsorpsiyon değeri ve ayrıca 4.2' deki eşitlik kullanılarak boya giderimi hesaplandı.

4.5.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

Sulu ortamdan AÇ ve SAÇ ile MM adsorpsiyonuna pH'ın etkisini araştırmak için 1-10 arasındaki farklı pH değerlerinde çalışıldı. 250 ml'lik 10 farklı erlene 50 ml, 100 ppm derişimde boya konularak pH değerleri 1-10 aralığında olacak şekilde 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılmak suretiyle ayarlandı. Erlenlerden beş tanesine 0,1'er g AÇ, diğer beş tanesine ise 0,1'er g SAÇ eklenerek erlenlerin ağzı sıkıca kapatıldı ve karıştırıcıda 25 °C'de 6 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma tamamlandıktan sonra alınan numune satrifüjlendi ve adsorbans değerleri ölçüldü. Bulunan absorbans değerleri, Ek-1' de verilen çalışma eğrisi ve 4.4' deki eşitlik kullanılarak adsorpsiyon değeri ve ayrıca 4.2' deki eşitlik kullanılarak boya giderimi hesaplandı.

4.5.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

1000 ppm' lik MM çözeltisinden alınarak hazırlanan 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ppm 'lik çözeltiler 250 ml'lik sekiz ayrı erlene 50'şer ml konularak 0,1M'lık HCl ve NaOH çözeltileri ile pH=10'a ayarlandı. Her birine 0,1 g AÇ ilave edildi. Aynı çözeltileri içeren sekiz ayrı erlene de SAÇ ilave edildi. Karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlanınca numune santrifüjlendi ve absorbans değerleri okundu. Bulunan absorbans değerleri, Ek-1' de verilen çalışma eğrisi ve 4.4' deki eşitlik kullanılarak adsorpsiyon değeri ve ayrıca 4.2' deki eşitlik kullanılarak boya giderimi hesaplandı.

4.5.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

25 ve 100 ppm' lik MM çözeltileri hazırlanarak 50 ml'lik erlenlere 0,1 g adsorban konuldu. pH'lar 0,1 M NaOH ile pH 10'a ayarlandı. 200 rpm ile çalkalanan numunelerden 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 ve 240, 300 ve 360. dakikalarda örnekler alınarak adsorbans değerleri ölçüldü. Bulunan adsorbans değerleri, Ek-1' de verilen çalışma eğrisi ve 4.4' deki eşitlik kullanılarak adsorpsiyon değeri ve ayrıca 4.2' deki eşitlik kullanılarak boya giderimi hesaplandı.

4.5.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

100, 200, 300, 400 ppm' lik MM çözeltileri hazırlandı. 0,1 g AÇ ve 0,1 g SAÇ bu çözeltilere ayrı ayrı konularak çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH ile pH 10'a ayarlandı. 25, 35, 45 ve 60 °C'deki su banyolarında 6 saat 200 rpm 'de çalkalandı ve adsorbans değerleri UV cihazı ile ölçüldü. Bulunan adsorbans değerleri, Ek-1' de verilen çalışma eğrisi ve 4.4' deki eşitlik kullanılarak adsorpsiyon değeri ve ayrıca 4.2' deki eşitlik kullanılarak boya giderimi hesaplandı.

4.6. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

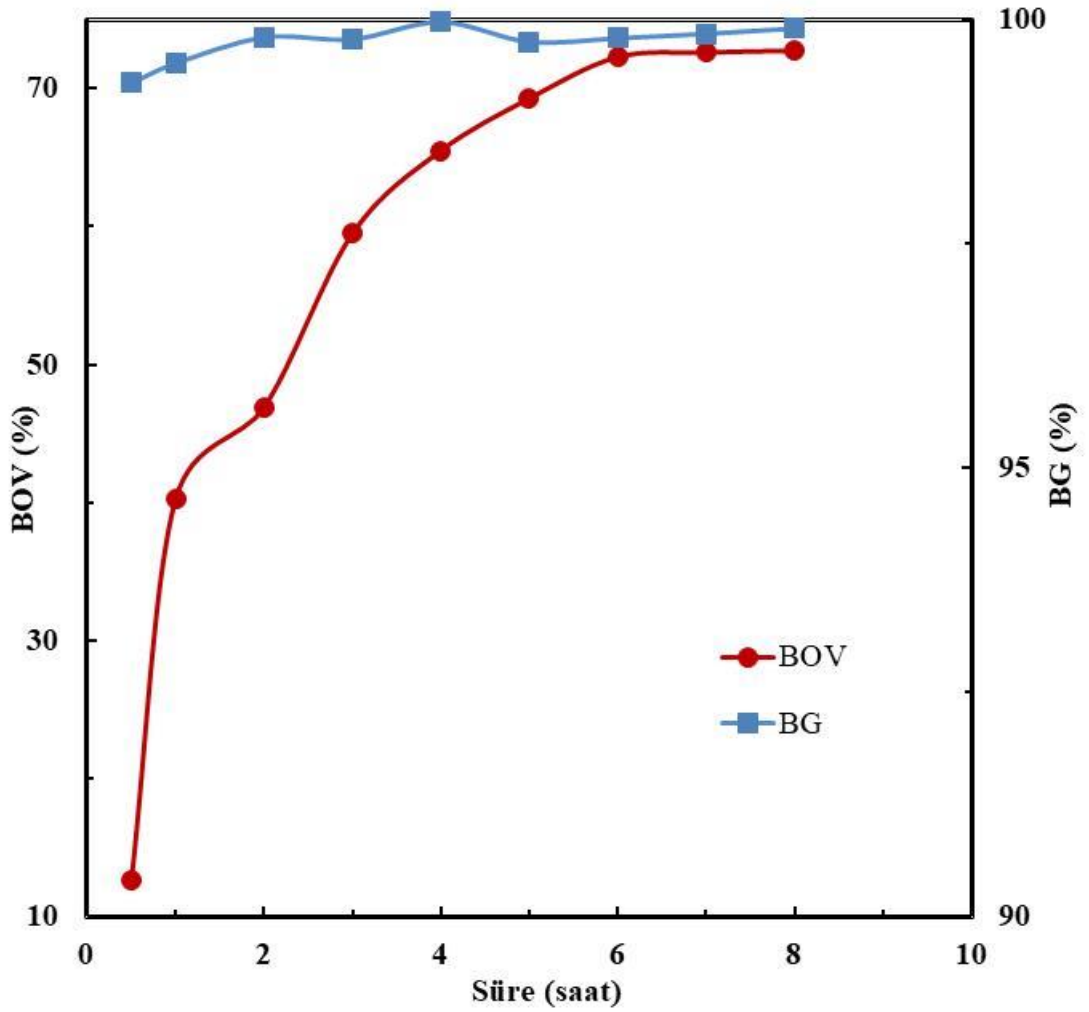
MM adsorpsiyonu yapılan 0,1 g numune 50 ml 1 M HNO₃ ile 1 saat 200 rpm 'de çalkalanarak desorpsiyonu yapıldı ve saf su ile pH 7 olana kadar yıkandı. Tekrar adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Aynı işlem 5 kez tekrarlanarak adsorpsiyon kapasiteleri ölçüldü ve grafik oluşturuldu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Optimum Aktivasyon Koşullarının Belirlenmesi

5.1.1. Aktivasyona Sürenin Etkisi

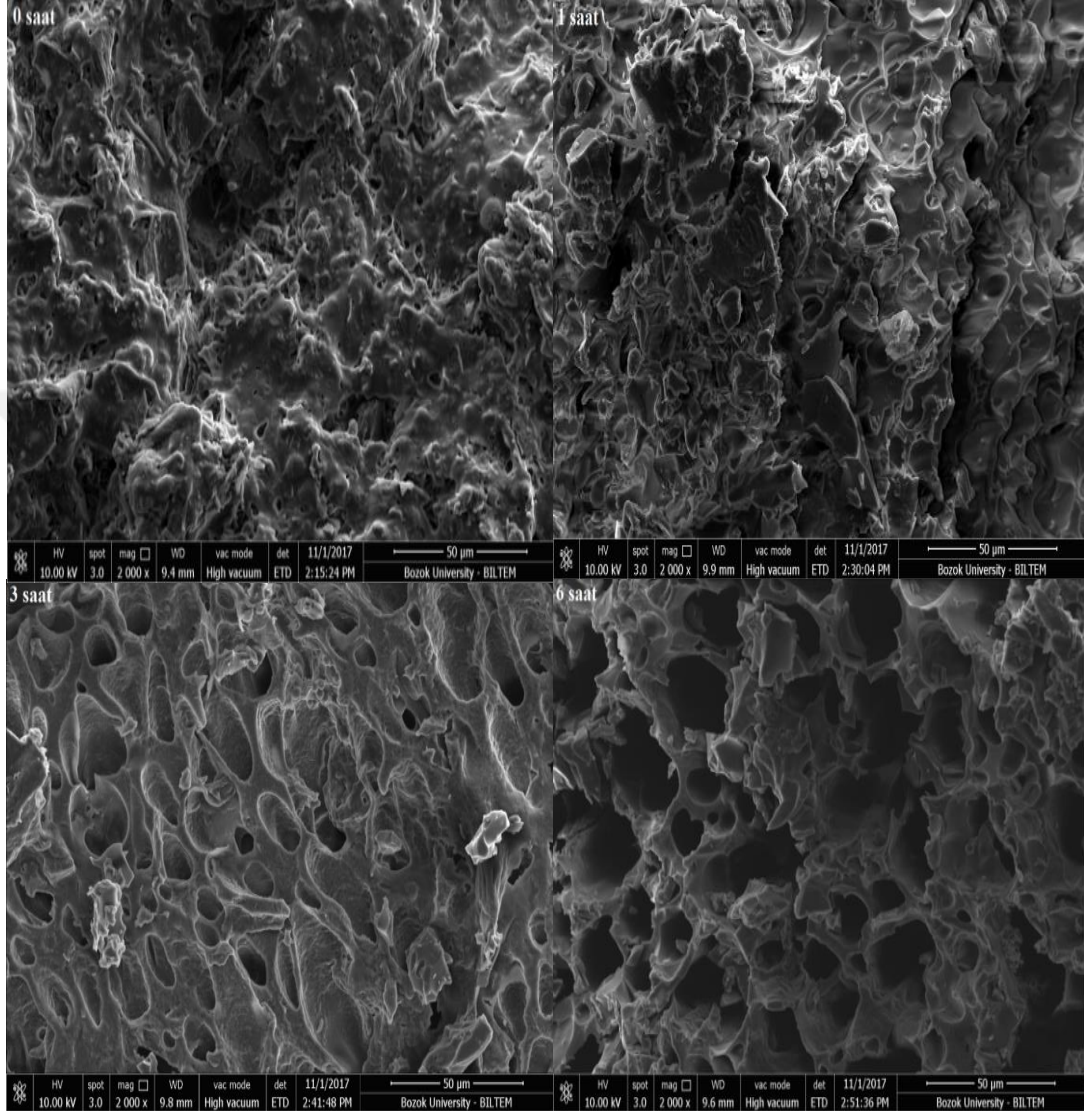
Aktivasyon sonucu biocharın oluşum verimine sürenin etkisini araştırmak için 85 °C’de 0,5-8 saat arasında yapılan çalışmalardan elde edilen biochar oluşum verimi ve farklı sürelerde elde edilen biocharlar ile boya giderimi Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Aktivasyona Sürenin Etkisi; T= 85 °C, Örnek/Asit=1:5, [H₂SO₄]=18,20 M

Şekilde görüldüğü gibi aktivasyon süresi arttıkça biochar oluşum verimi hızla artmakta ve 6’ncı saatten sonra neredeyse değişmemektedir. Aynı şekilden boya giderimi sonuçları incelendiğinde ise kısa süreli aktivasyon (0,5, 1,0 saat) sonucu

oluşan biocharın boya giderim veriminin düşük olduğu, ancak ikinci saatten sonra boya gideriminin arttığı ve yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. Bu durum aktivasyon sonucu adsorban yüzeyinde meydana gelen değişimle açıklanabilir [102].



Şekil 5.2 Farklı sürelerde aktive edilen alıç çekirdeğinin SEM görüntüleri

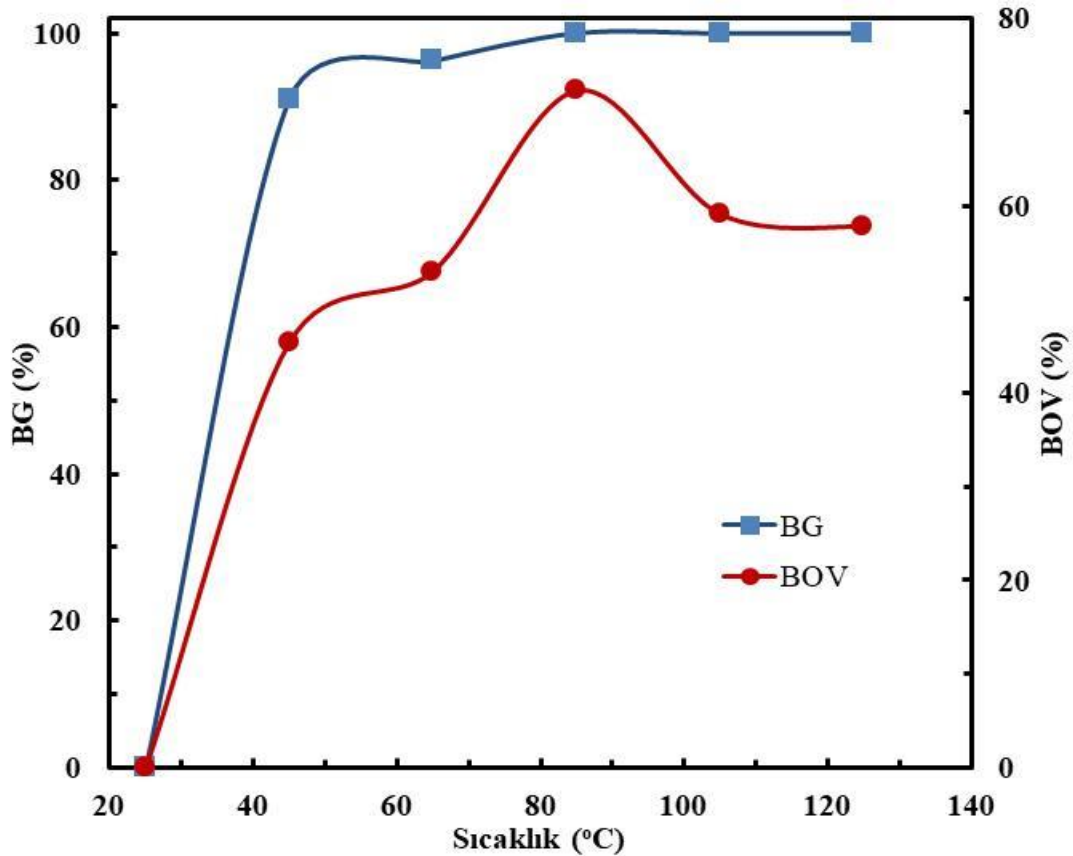
Tablo 5.1 Farklı sürelerde aktive edilen biocharın BET analiz sonuçları

Örnekler	Süre(saat)	BET Y.Ax10 ⁴ (m ² /g)	G.H x 10 ⁴ (cm ³ /g)	G.B (nm)
AÇ	0	223	2,18	39,1
AÇ-1	1	2682	5,23	7,8
AÇ-3	3	1351	4,13	12,2
AÇ-6	6	1251	34,07	37,7

Şekil 5.2’ de farklı sürelerde aktive edilmiş biocharların SEM görüntüleri ve Tablo 5.1’ de de BET analiz sonuçları yer almaktadır. SEM görüntüler incelendiğinde başlangıçta gözenekli bir yapının olmadığı, artan zamanla gözenekli bir yapının oluştuğu ve ayrıca Tablo 5.1 incelendiğinde değişik aktivasyon sürelerinde elde edilen biocharın yüzey özelliklerinin (por büyüklüğü, BET yüzey alanı, gözenek hacmi) de değiştiği görülmektedir. Yüzey özelliklerinin en uygun olduğu, biochar oluşum veriminin ve boya gideriminin de yüksek olduğu 6 saatlik süre en uygun aktivasyon süresi olarak belirlendi. Daha sonraki çalışmalarda bu süre kullanılarak diğer aktivasyon parametreleri belirlendi. Benzer sonuçlar literatürde de gözlenmiştir [102].

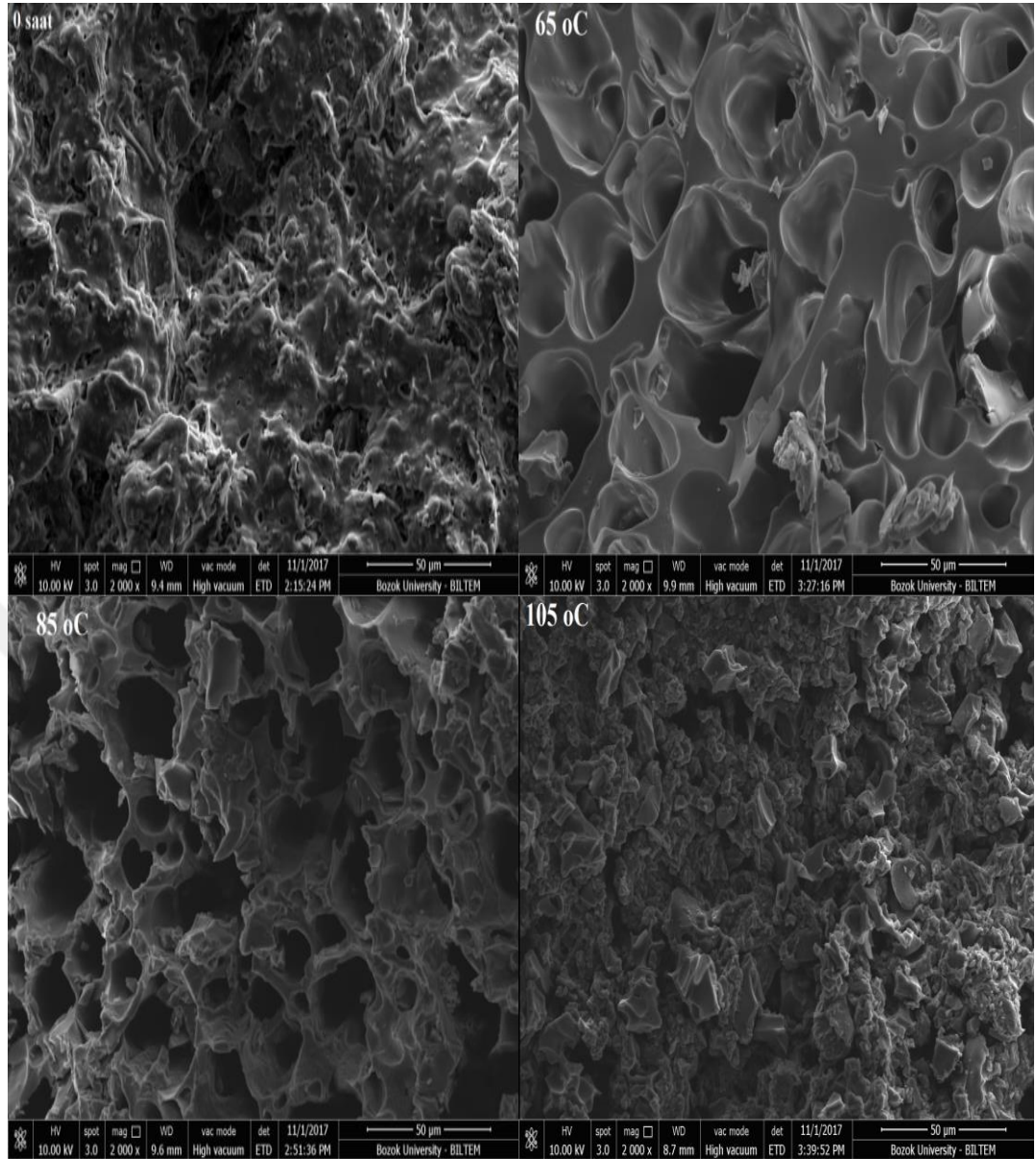
5.1.2. Aktivasyona Sıcaklığın Etkisi

Aktivasyon sonucu biocharın oluşum verimine sıcaklığın etkisini araştırmak için 6 saatte 25-125 °C arasında yapılan çalışmalardan elde edilen biochar oluşum verimi ve farklı sıcaklıklarda elde edilen biocharlar ile boya giderim verimi Şekil 5.3’ te verilmiştir.



Şekil 5.3 Aktivasyona Sıcaklığın Etkisi; t=6 s, Örnek/Asit=1:5, [H₂SO₄]=18,20M

Grafik incelendiğinde, düşük sıcaklıktaki (25 °C) aktivasyon işleminde aktivasyon veriminin çok düşük olduğu, sıcaklık arttıkça biochar oluşum veriminin arttığı ve 85 °C’de en yüksek değerine ulaştığı ve daha sonraki artan sıcaklık değerlerinde biochar oluşum veriminin düştüğü görülmektedir. Aynı grafikten görüldüğü üzere düşük sıcaklıkta aktive edilen örneklerin boya giderimi veriminin de düşük olduğu, sıcaklık arttıkça arttığı ve 85 °C’ den sonra yaklaşık sabit kaldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda aktivasyon ve boya giderim veriminin çok düşük olması, adsorban olarak kullanılan alıç çekirdeğinin yapısının bozulmasında/değişmesinde, aktivasyonun etkin olarak gerçekleşmesinde ve yeterli ve uygun gözenekli yapının oluşmasında düşük sıcaklığın yeterli olmadığı düşünülebilir [31]. Ayrıca Şekil 5.4’ te farklı sıcaklıklarda aktive edilen biocharların SEM görüntüleri ve Tablo 5.2’ de de BET yüzey analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.4 Farklı sıcaklıklarda aktive edilen alıç çekirdeğinin SEM görüntüleri

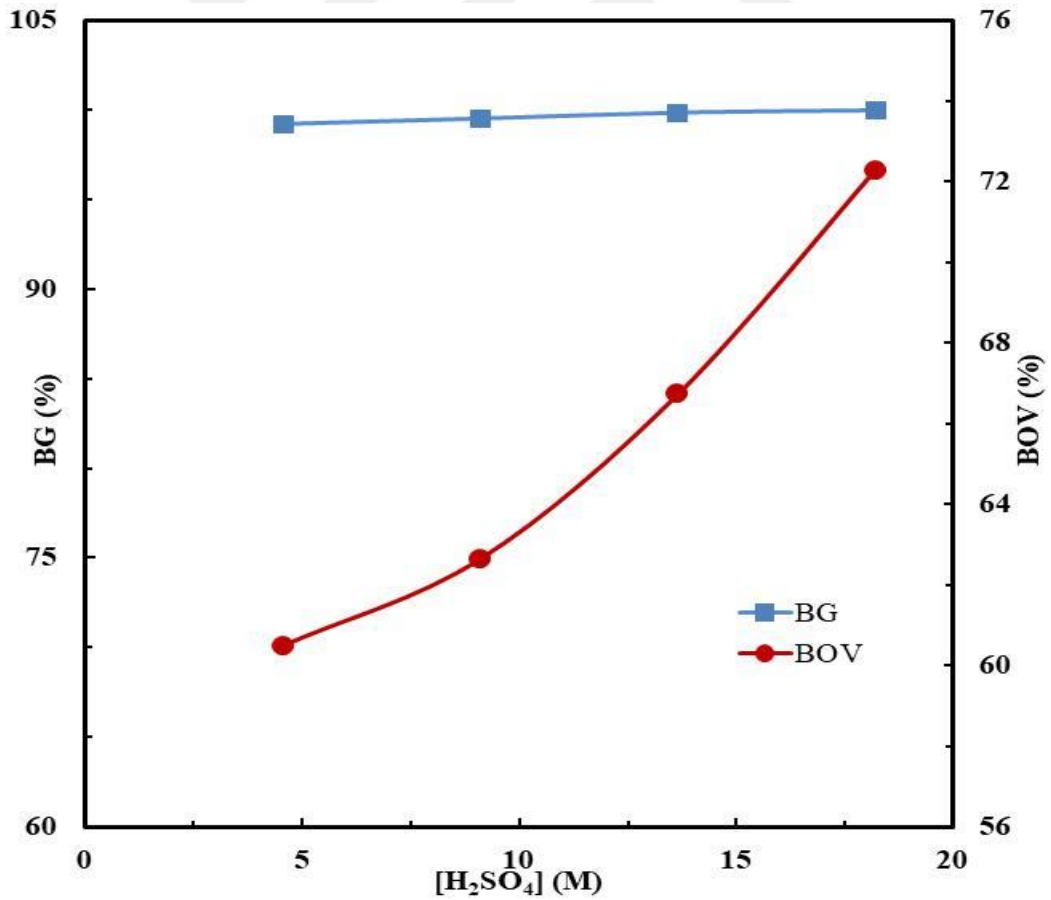
Tablo 5.2 Farklı sıcaklıklarda aktive edilen biocharın BET analiz sonuçları

Örnekler	Sıcaklık (°C)	BET Y.Ax10 ⁴ (m ² /g)	G.H x 10 ⁴ (cm ³ /g)	G.B (nm)
AÇ	-	223	2,18	39,1
AÇ-45	45	2310	2,21	3,80
AÇ-65	65	3875	3,91	186
AÇ-85	85	1251	34,07	37,7
AÇ-105	105	249	8,1	129,3

Şekil 5.4 ve Tablo 5.2 incelendiğinde 85 °C’de elde edilen biocharların yapısında oldukça fazla sayıda gözenek oluştuğu ve yüzey özelliklerinin sıcaklıkla kayda değer biçimde değiştiği gözlenmiştir [31]. Bu oluşan gözeneklerin boya giderimi verimine katkı sağladığı değerlendirilmektedir. Aktivasyon veriminin ve boya gideriminin en yüksek olduğu, yüzey özelliklerinin uygun olduğu, biochar oluşum veriminin ve boya gideriminin de yüksek olduğu 85 °C sıcaklık en uygun aktivasyon sıcaklığı olarak belirlendi ve sonraki aktivasyon çalışmalarında bu sıcaklık değeri kullanıldı.

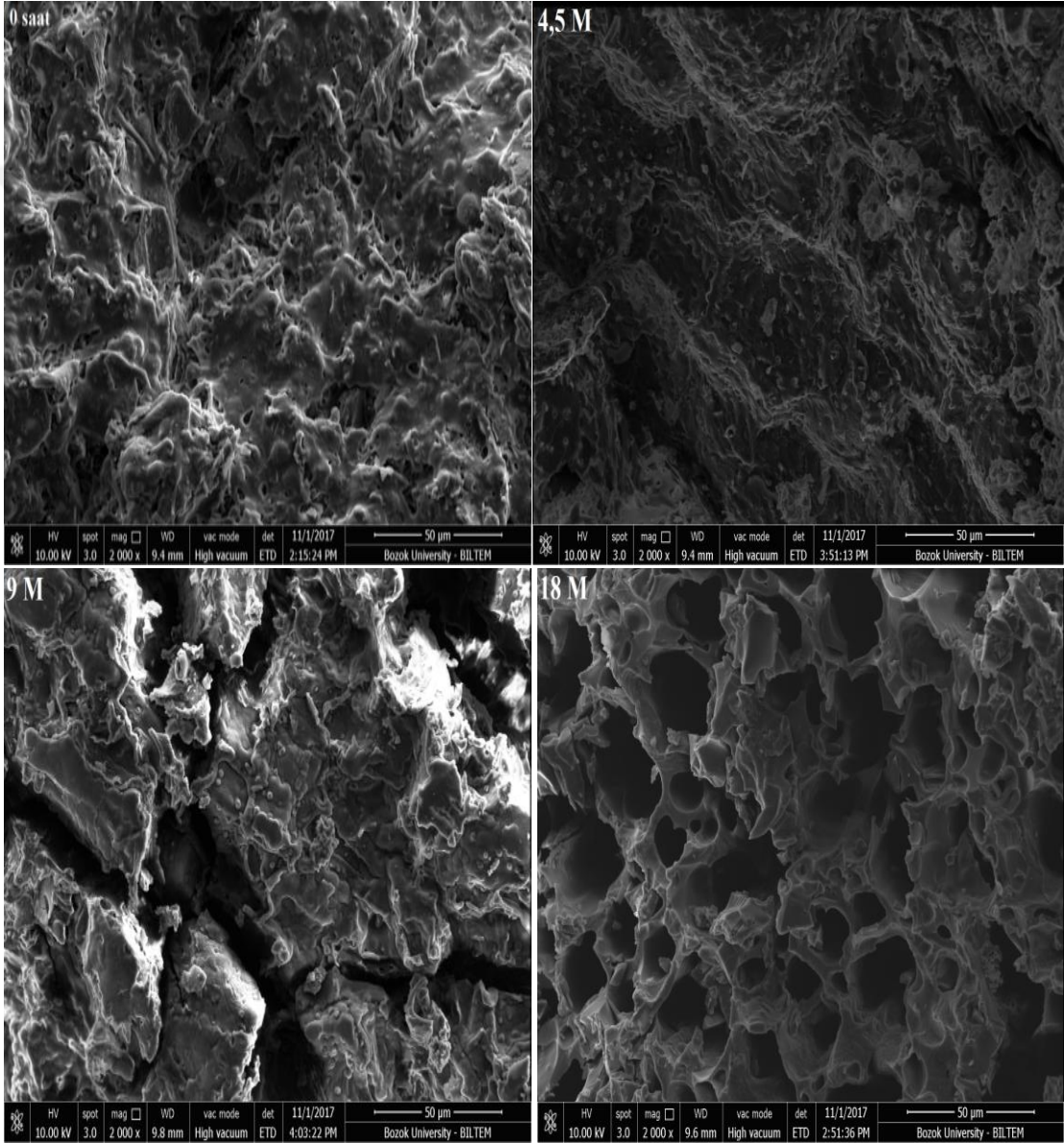
5.1.3. Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisi

Aktivasyon sonucu biochar oluşum verimine asit derişiminin etkisini araştırmak için diğer değişkenlerden olan aktivasyon süresi 6 saatte, sıcaklık ise 85 °C’de sabit tutularak farklı asit derişimlerinde (4,55-18,20 M) yapılan çalışmalardan elde edilen biochar oluşum verimi ve elde edilen biocharlar ile boya giderim verimi Şekil 5.5’ te gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Aktivasyona Asit Derişiminin Etkisi; T= 85 °C, Örnek/Asit=1:5, t=6 s

Şekilden görüldüğü gibi asit derişimi arttıkça biochar oluşum verimi hızlı bir şekilde artarken oluşan biocharlarla boya gideriminde ise kayda değer bir artışın olmadığı görülmektedir. En yüksek biochar oluşum verimine aktivasyon işleminde derişik sülfürik asit (18.20M) kullanılması ile ulaşılmıştır. Ayrıca farklı asit derişimleri kullanılarak alıç çekirdeğinden elde edilen biocharların SEM görüntüleri Şekil 5.6’ da, BET yüzey analiz sonuçları da Tablo 5.3’ te verilmiştir.



Şekil 5.6 Farklı asit derişimlerinde aktive edilen alıç çekirdeğinin SEM görüntüsü

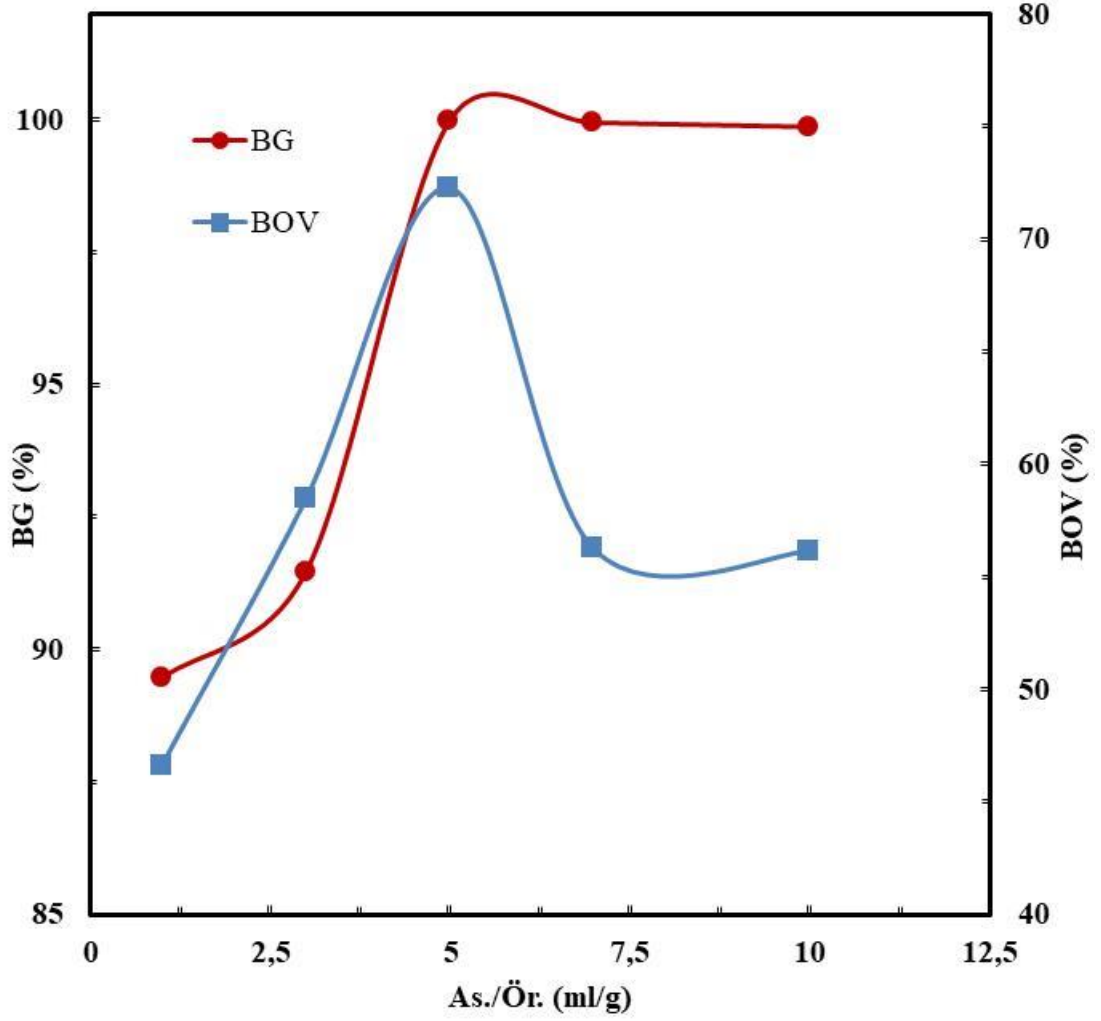
Tablo 5.3 Farklı asit derişimlerinde aktive edilen biocharın BET analiz sonuçları

Örnekler	Asit Derişimi (M)	BET Y.Ax10 ⁴ (m ² /g)	G.H x 10 ⁴ (cm ³ /g)	G.B (nm)
AÇ	-	223	2,18	39,1
AÇ-25	4,55	1396	3,28	9,4
AÇ-50	9,10	3468	9,94	11,5
AÇ-75	13,65	1335	1,52	4,5
AÇ-100	18,20	1251	34,04	37,7

Şekil 4'te yer alan farklı asit derişimlerinde aktive edilen örneklerin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi işlem görmemiş alıç çekirdeğinin gözenekli olmayan yapısına karşın, 4,55 M sülfürik asitle aktive edilen örneğın yapısında adeta kırılmaya hazır fay hatlarının izlerini andıran bir durum mevcuttur. Asit derişimi arttıkça, belli yerlerde yarılmalarn oluştuğı kırıklı bir yapı gözlenmektedir. En yüksek derişimde (18,20 M) asitle aktive edilen alıç çekirdeğinin yapısında ise homojen dağılmayan ve farklı büyüklüklerde gözeneklerin oluştuğı açıkça görülmektedir [61]. Bu aşamada elde edilen örneklerin Tablo 5.3' te verilen BET analiz sonuçları incelendiğinde artan asit derişimiyle yüzey özelliklerinin de değıştiğı görülmektedir. Bütün bu sonuçlardan hareketle 18,20 M'lık sülfürik asit derişiminin alıç çekirdeğı aktivasyonu için uygun asit derişimi olduğı belirlendi ve sonraki çalışmalarda bu asit derişimi kullanıldı.

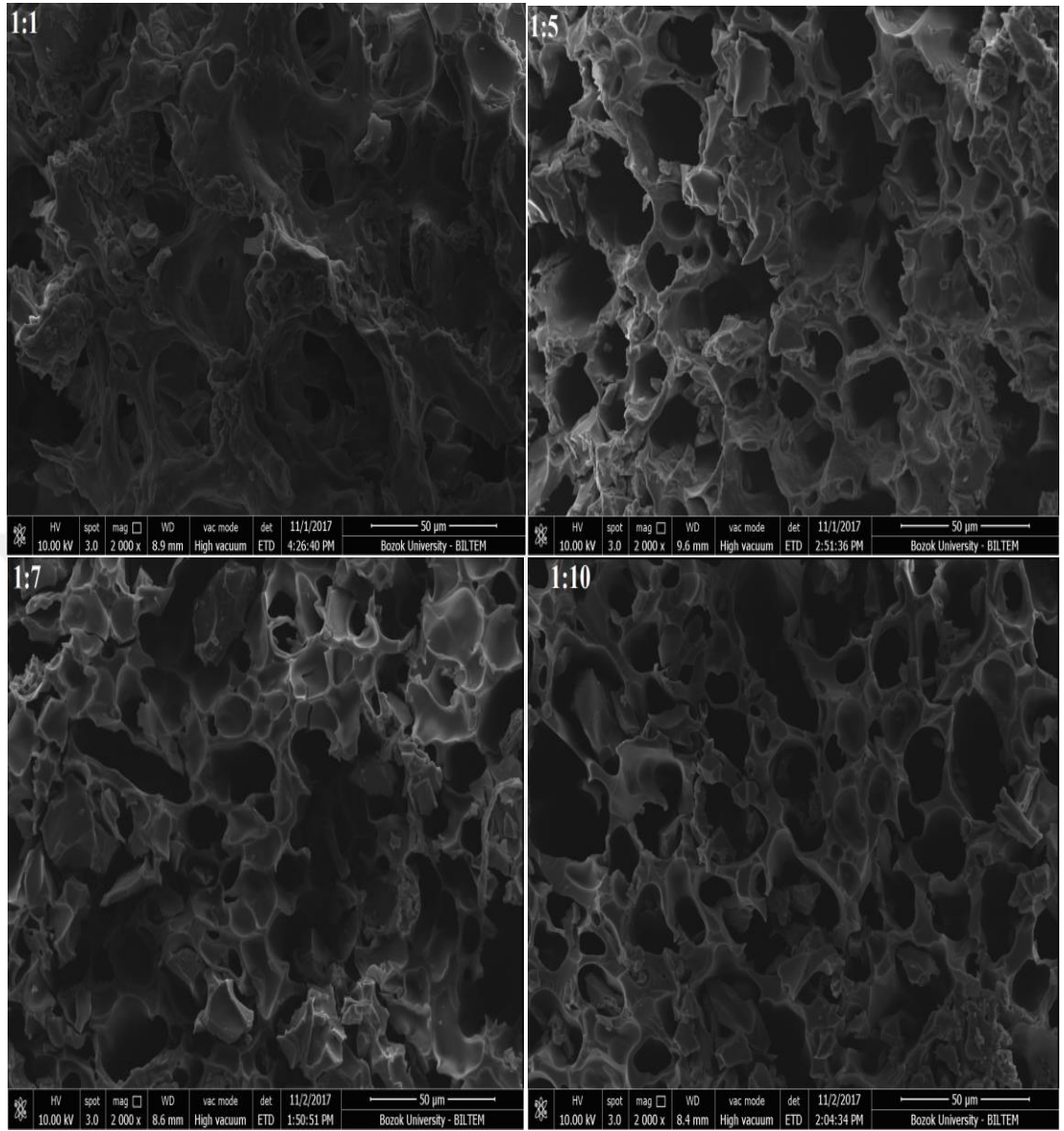
5.1.4. Aktivasyona Asit/Örnek Oranı Etkisi

Aktivasyon sonucu biochar oluşum verimine asit/örnek oranının etkisini araştırmak için diğerk değışkenler (6 saat, 85 °C', 18,20 M) sabit tutularak farklı asit/örnek oranlarında yapılan çalışmalardan elde edilen biochar oluşum verimi ve elde edilen biocharlar ile boya giderim verimi Şekil 5.7' de gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Aktivasyona Asit/Örnek Oran Etkisi; T= 85 °C, t=6 s, [H₂SO₄]=18,20 M

Şekilden görüldüğü gibi asit/örnek oranı, diğer bir ifade ile asit miktarı arttıkça biochar oluşum verimi artmakta ve asit/örnek oranı 5: 1 (10 ml asit, 2 g örnek) olduğunda maksimum değere ulaşmaktadır. Daha yüksek asit miktarlarında ise biochar oluşum veriminin azaldığı görülmektedir. Bu azalma artan asit miktarıyla alıç çekirdeğinin yapısının parçalanmasıyla açıklanabilir [103]. Yine aynı şekil incelendiğinde oluşan biocharların boya gideriminin, düşük asit/örnek oranlarında düşük olduğu, oran arttıkça verimin arttığı ve oran 5:1' in üzerinde olduğu durumlarda yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir.



Şekil 5.8 Farklı örnek/asit oranlarında aktive edilen alıç çekirdeğinin SEM görüntüsü

Tablo 5.4 Farklı asit/örnek oranlarında aktive edilen biocharın BET analiz sonuçları

Örnekler	Asit/örnek oranı (ml/g)	BET Y.Ax10 ⁴ (m ² /g)	G.H x 10 ⁴ (cm ³ /g)	G.B (nm)
AÇ	-	223	2,18	39,1
AÇ-11	1: 1	2940	5,1	6,9
AÇ-51	5: 1	1251	34,07	37,7
AÇ-71	7: 1	1335	1,52	4,5
AÇ-101	10: 1	2354	10,8	18,4

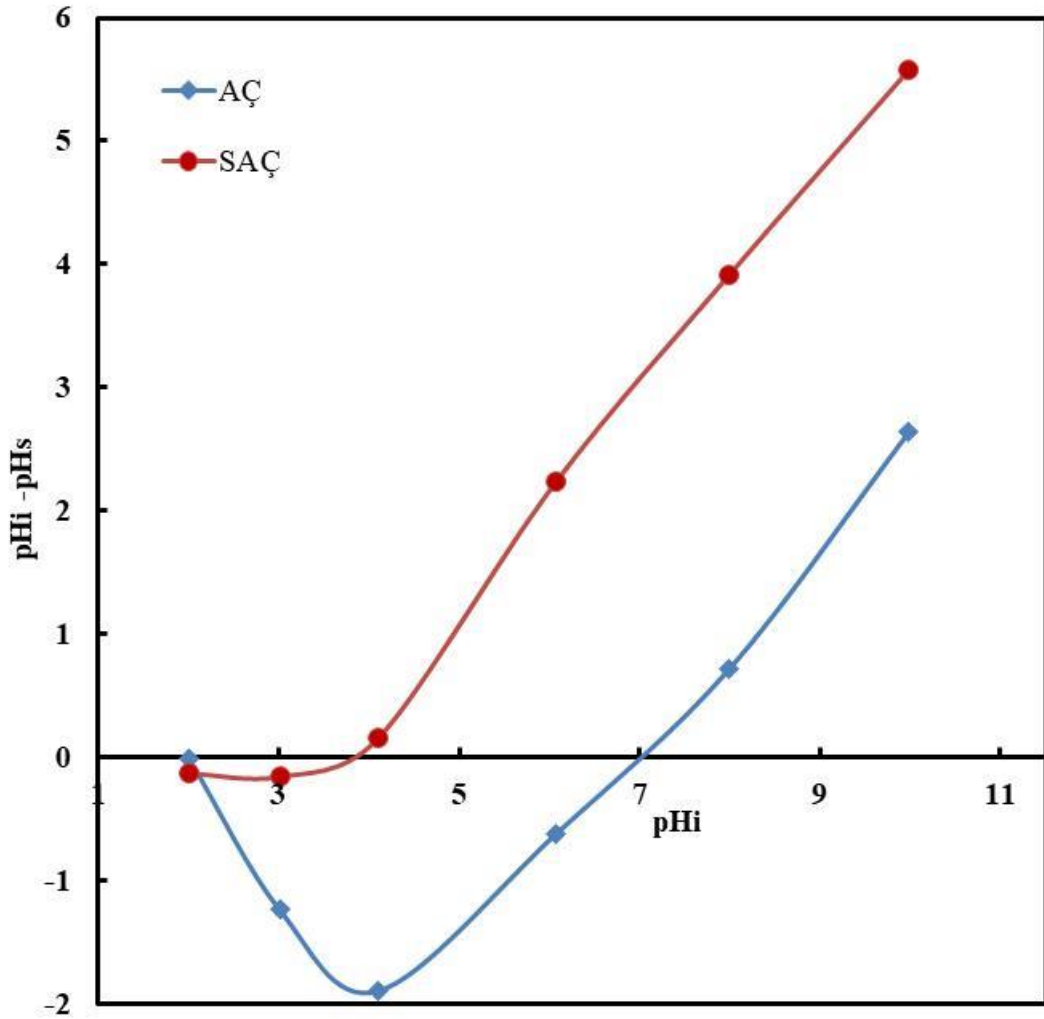
Elde edilen örneklerin Şekil 5.8' de ve Tablo 5.4' te verilen SEM, BET analiz sonuçları incelendiğinde artan asit/örnek oranıyla birlikte gözenekliliğin ve yüzey özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında alıç çekirdeklerinin sülfürik asitle aktivasyonunda uygun asit/örnek oranının 5:1 olduğu belirlendi.



5.2. Alç Çekirdeği ve Biyoadsorbanın Karakterizasyon Çalışma Sonuçları

5.2.1 Nötral Yük Noktası (pH_{pzc}) Çalışma Sonuçları

Adsorpsiyon işleminin hangi pH aralığında daha etkin gerçekleştiğini anlamak amacıyla yüzey nötral yük noktası belirlenmesi gerekmektedir. Yüzey nötral yük noktasını gösteren grafik şekil 5.9’ da verilmiştir.



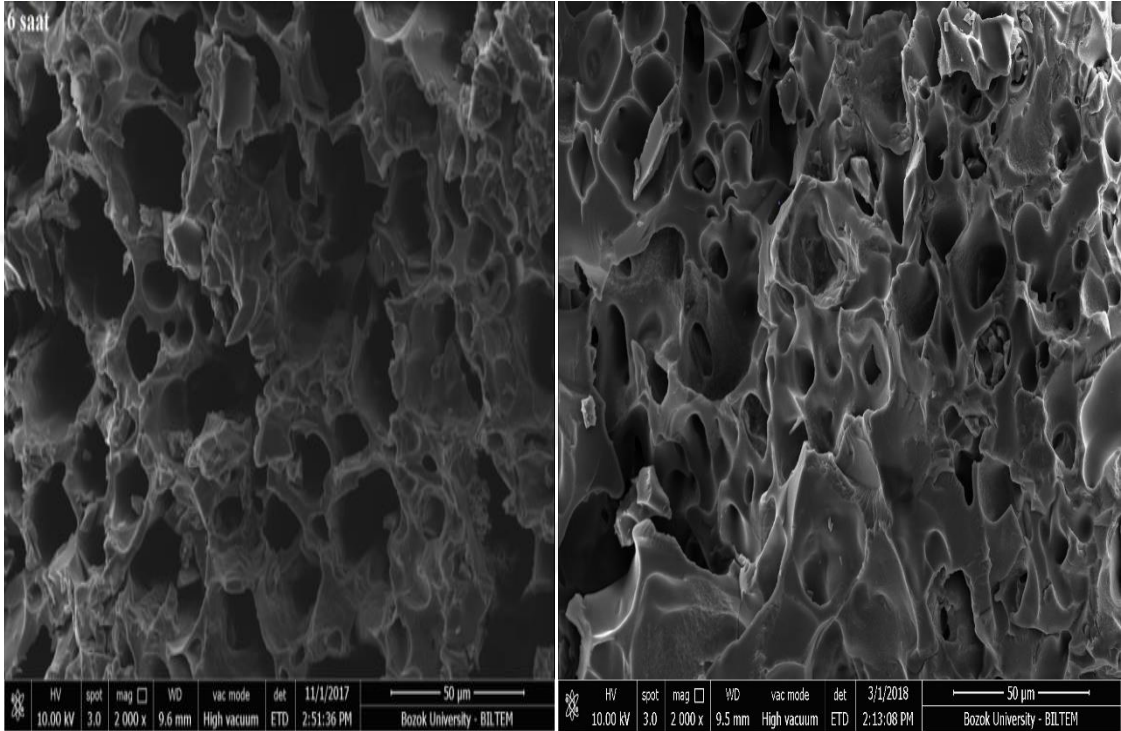
Şekil 5.9 AÇ ve SAÇ' nin pH_{pzc} grafiği; $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_i = 100\text{ ppm}$, $t= 6\text{ s}$,
 $V= 50\text{ ml}$, $m= 0,1\text{ g}$

Grafikten görüldüğü üzere AÇ ve SAÇ için yüzey nötral yük noktaları sırasıyla 3,98 ve 7,2 olarak bulunmuştur. Bulunan bu pH değerleri üzerindeki değerlerde yüzey negatif, altındaki değerlerde ise pozitifdir. AÇ asidik ortamda dahi negatif yüzeye sahipken, SAÇ nötral ve bazik ortamlarda negatif yüzey yüküne sahiptir ve bu

nedenle katyonik bir boya olan MM adsorpsiyonu için bazik bir çözelti ortamının daha uygun olduğu değerlendirilebilir.

5.2.2. Boya Yüklenmiş Biyoadsorbanın SEM Yüzey Analizi Sonuçları

Boya yüklenmemiş ve adsorpsiyon işlemi sonucu boya yüklenmiş SAÇ'ın SEM görüntüleri Şekil 5.10' da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.10 Boya yüklenmemiş ve yüklenmiş SAÇ için SEM görüntüleri

Boya yüklenmemiş görüntülerle boya yüklenmiş görüntüler karşılaştırıldığında, AÇ'deki heterojen olarak dağılmış olan farklı boyuttaki gözeneklerin boya ile dolduğu ve daha pürüzsüz bir yapının meydana geldiği açıkça görülmektedir. Adsorpsiyonun adsorplanan moleküllerin adsorban moleküllerinin yapısına bağlanması ile oluşan bir proses olduğu düşünüldüğünde gözeneklerin dolması beklenen bir durumdur.

5.2.3. Bohem Titrasyonu Sonuçları

AÇ ve SAÇ yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel grupların aydınlatılması amacıyla yapılan bohem titrasyonu sonucu ulaşılan asidik ve bazik grup miktarları Tablo 5.5' te verilmiştir.

Tablo 5.5 AÇ ve SAÇ için Boehm Titrasyonu sonucu bulunan asidik bazik grup miktarları

	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	Toplam asit (mmol/g)	Toplam baz (mmol/g)
AÇ	0,53	0,27	0,07	0,87	0,60
SAÇ	1,35	0,51	0,24	2,1	0,47

Tablo 5.5'ten de görüldüğü üzere sülfürik asit ile aktifleştirme işlemi sonucunda yüzeydeki aktif grupların miktarları kayda değer biçimde değişmiştir. Aktive edilmiş adsorbanın her üç asidik grup miktarını da daha fazla içerdiği açıktır. Asidik grupların miktarları karşılaştırıldığında karboksilik grubun en fazla olduğu görülmektedir. Yüzeydeki toplam asit miktarının yaklaşık üç katına yükseldiği düşünüldüğünde Aktivasyon işlemiyle birlikte adsorbanın yüzey asitlik derecesinin, işlenmemiş adsorbanın yüzey asitliğine kıyasla ciddi oranda artış gösterdiğini söylemek mümkündür. Toplam baz miktarında ise azalma gözlenmiştir.

5.2.4. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi Çalışma Sonuçları

Doğal alıç çekirdeğinin ve doğal alıç çekirdeğinden asit aktivasyonu ile optimum koşullarda elde edilen biocharın yüzey özelliklerinin araştırılması için BET yüzey analizleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6' da verilmiştir.

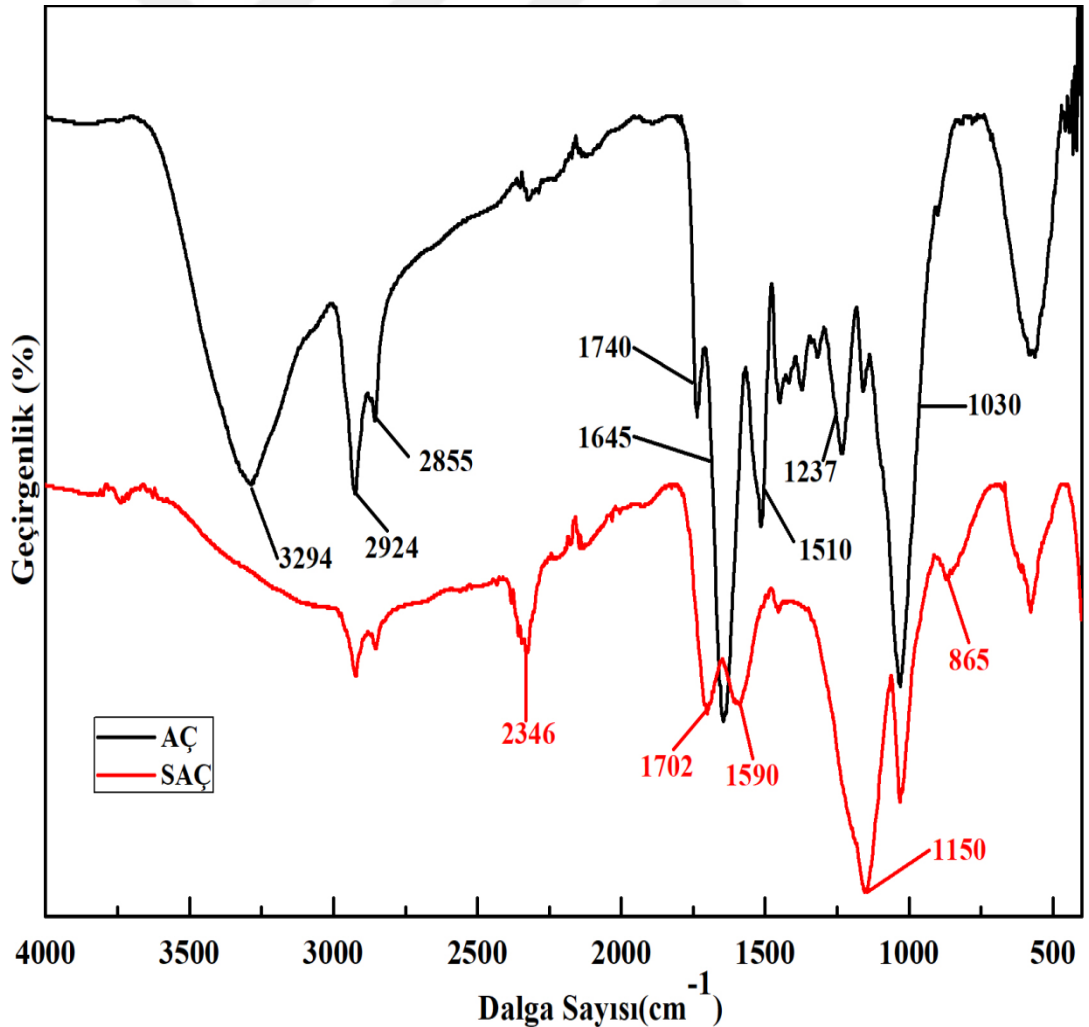
Tablo 5.6 AÇ ve SAÇ'nin BET analiz sonuçları

Örnekler	BET Y.Ax10⁴ (m²/g)	G.H x 10⁴ (cm³/g)	G.B (nm)
AÇ	223	2,18	39,1
SAÇ	1251	34,07	37,7

Tablo 5.6 incelendiğinde sülfürik asit ile aktivasyon sonucu oluşan biocharın yüzey özelliklerinin (özellikle BET yüzey alanı ve gözenek hacmi) doğal alıç çekirdeğine göre kayda değer şekilde değiştiği görülmektedir. Gözenek büyüklüğü incelendiğinde hazırlanan biocharın mezo gözenekli olduğu gözlenmektedir. Bir adsorbanın yapısındaki mezo gözeneklerin adsorpsiyon işleminde oldukça etkili olduğu bilinmektedir.

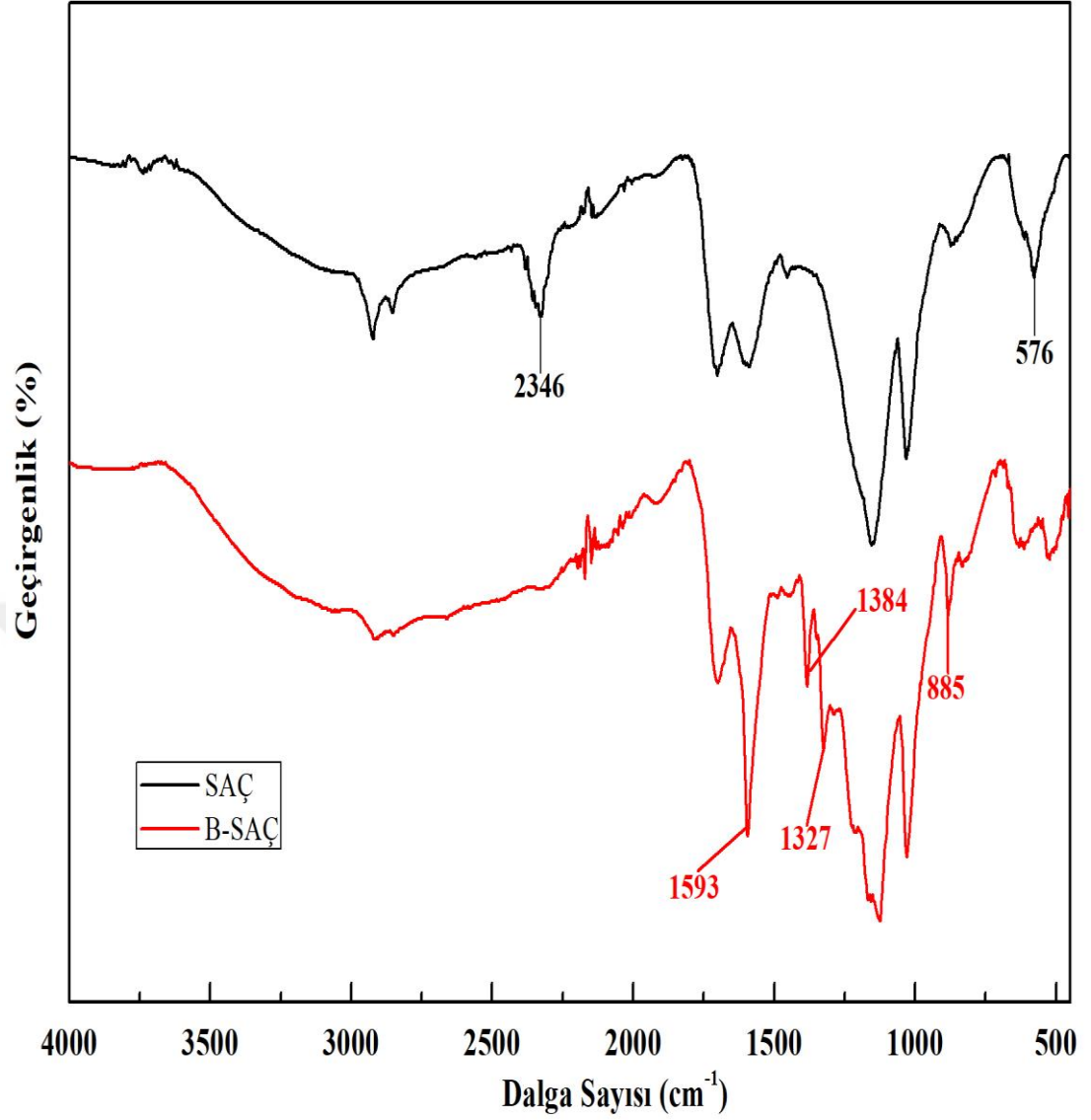
5.2.5. FTIR Analizi Çalışma Sonuçları

Yüzeyin kimyasal yapısını aydınlatmaya yönelik gerçekleştirilen FTIR analizleri öncelikle aktive edilmemiş ve aktive edilmiş biyoadsorbanlar için ve daha sonra da aktive edilmiş örneğin boya yüklenmiş numunesi için yapılmıştır. AÇ ve SAÇ için FTIR spektrumları Şekil 5.11’ de, SAÇ ve B-SAÇ için sonuçlar ise Şekil 5.12’ de görülmektedir.



Şekil 5.11 AÇ ve SAÇ'nin FTIR Spektrum Görüntüleri

Şekildeki 5.11' deki spektrumlar incelendiğinde hem AÇ'nin hem de SAÇ'nin yapısında bulunan farklı fonksiyonel gruplara karşılık gelen çok sayıda bant görülmektedir. AÇ spektrumunda 3294 cm^{-1} dalga boyunda görülen bant hidroksil grubuna, 2924 ve 2855 cm^{-1} 'de gözlenen bant C-H gerilmesine, 1740 cm^{-1} 'deki bant karbonil (C=O) grubuna (karboksilik asit, aldehit, keton vb.), 1645 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen bant aromatik C=C gerilmesine ve 1510 cm^{-1} 'deki bant ise karboksilli, asitteki C=O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1237 cm^{-1} 'de görülen bant O=C-C grubundaki C-C gerilmesini, 1030 cm^{-1} 'deki keskin ve şiddetli bant eterlerdeki C-O ve C-H gerilmesini göstermektedir. SAÇ'nin spektrumu incelendiğinde, AÇ'dan farklı olarak 1645 cm^{-1} 'deki bandın görülmediği ve buradan da C=C'deki doymamış yapının sülfolamada etkili olduğu söylenebilir. AÇ'nin Sülfürik asit ile aktive edilmesiyle oluşan $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki, özellikle de 1150 cm^{-1} civarlarında keskin ve şiddetli bandın ortaya çıkmasına neden olur ve bunun da sülfonik asit grubundan kaynaklanan O=S=O'nun gerilmesine karşılık geldiği değerlendirilebilir [104]. Sülfonik asite ait S-O bağının $1000-750\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bant verdiği göz önüne alındığında 865 cm^{-1} 'de gözlenen bandın S-O gerilmesine ait olduğu sonucuna varılabilir. $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ arasında C-O gerilmesi bant gösterdiği düşünüldüğünde AÇ'deki 1237 cm^{-1} 'deki bandın C-O bağına ait olduğu ve bu bandın ŞAÇ'de 1150 cm^{-1} 'e kaydığı ve daha da şiddetlendiği değerlendirilebilir.



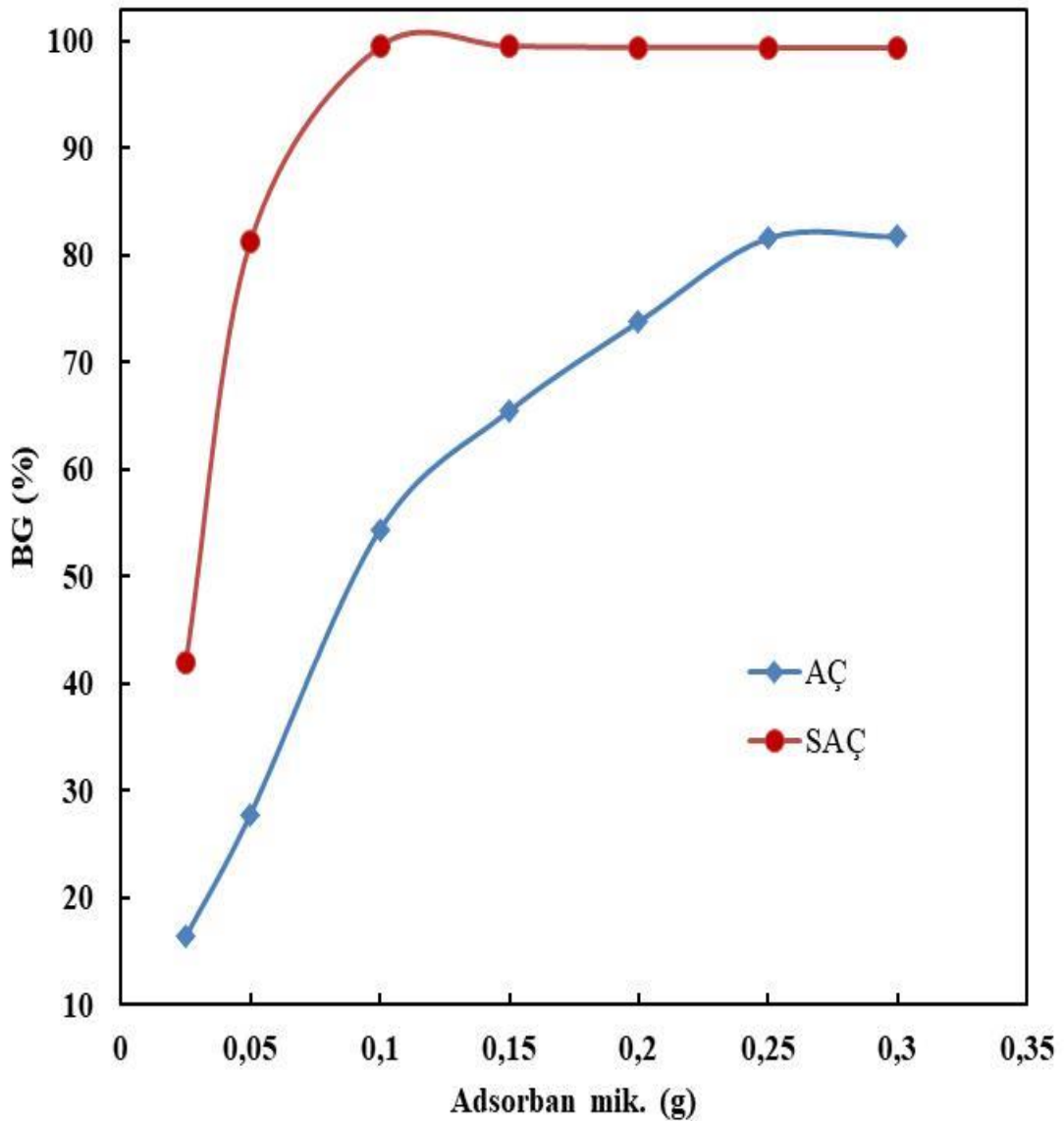
Şekil 5.12 SAÇ ve B-SAÇ' nin FTIR Spektrum görüntüleri

B-SAÇ'nin spektrumu incelendiğinde gözlemlediğimiz 885 cm^{-1} bandının N-H düzlemsel bükülmesine [45], 1327 ve 1593 cm^{-1} 'deki bantların boya yüklemesi sonucu oluşan N=O bağlarının gerilmesine karşılık geldiği söylenebilir. 1384 cm^{-1} 'de oluşan yeni bant MM'nin yapıya dahil olması sonucu oluşan C-N-S gerilimine karşılık gelmektedir [105,106].

5.3. Alç Çekirdeğine MM'nin Adsorpsiyon Çalışmaları

5.3.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Sulu çözelti ortamından MM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini incelemek için 25 °C'de 50 ml boya çözeltilerinin (başlangıç derişimi 100 ppm) pH değerleri 10 a ayarlandı. Sırasıyla 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 g AÇ ve SAÇ eklenerek, 200 rpm' de karıştırılarak çalışılmış ve ulaşılan boya giderimine ait sonuçlar Şekil 5.13 ve Şekil 5.14' te verilmiştir.



Şekil 5.13 MM Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi; $C_i = 100$ ppm, $T = 25$ °C, $pH = 10$, $t = 6$ s, $V = 50$ ml

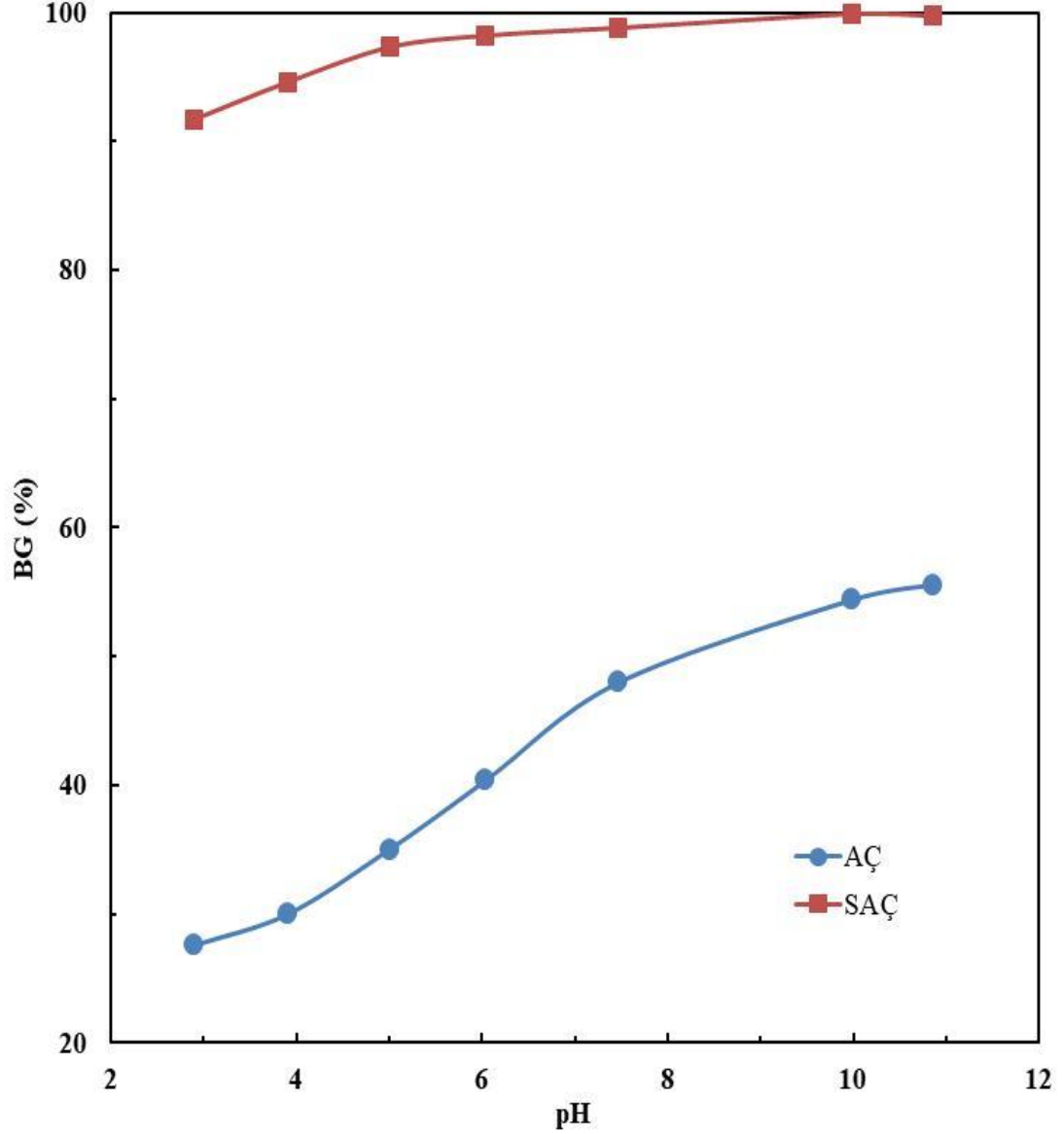


Şekil 5.14 Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyondan sonra MM rengi görünümü;
 $C_i=100$ ppm, $t= 6$ s, $pH=10$, $T=25$ °C

Şekildeki grafik incelendiğinde artan adsorban miktarıyla birlikte adsorpsiyon yüzdesinde artış olduğu ve doğal adsorban için 250 mg' den, aktive edilmiş adsorban için ise 100 mg' dan sonra yaklaşık olarak sabitlendiği görülmüştür. Bu artış birim adsorban başına artan fonksiyonel grup özellikle de asidik grupların sayısı ile açıklanabilir. Doğal adsorban için maksimum adsorpsiyon yüzdesi %82 civarında iken aktive edilmiş adsorban için maksimum adsorpsiyon yüzdesi neredeyse %100'e ulaşmıştır.

5.3.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

MM adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek için 25 °C'de başlangıç derişimi 100 ppm olan 50 ml boya çözeltilerinin pH değerleri 2-10 arasında ayarlanarak, 0,1 g AÇ ve SAÇ eklenerek 200 rpm 'de karıştırılarak çalışılmış ve ulaşılan sonuçlar Şekil 5.13' te verilmiştir.

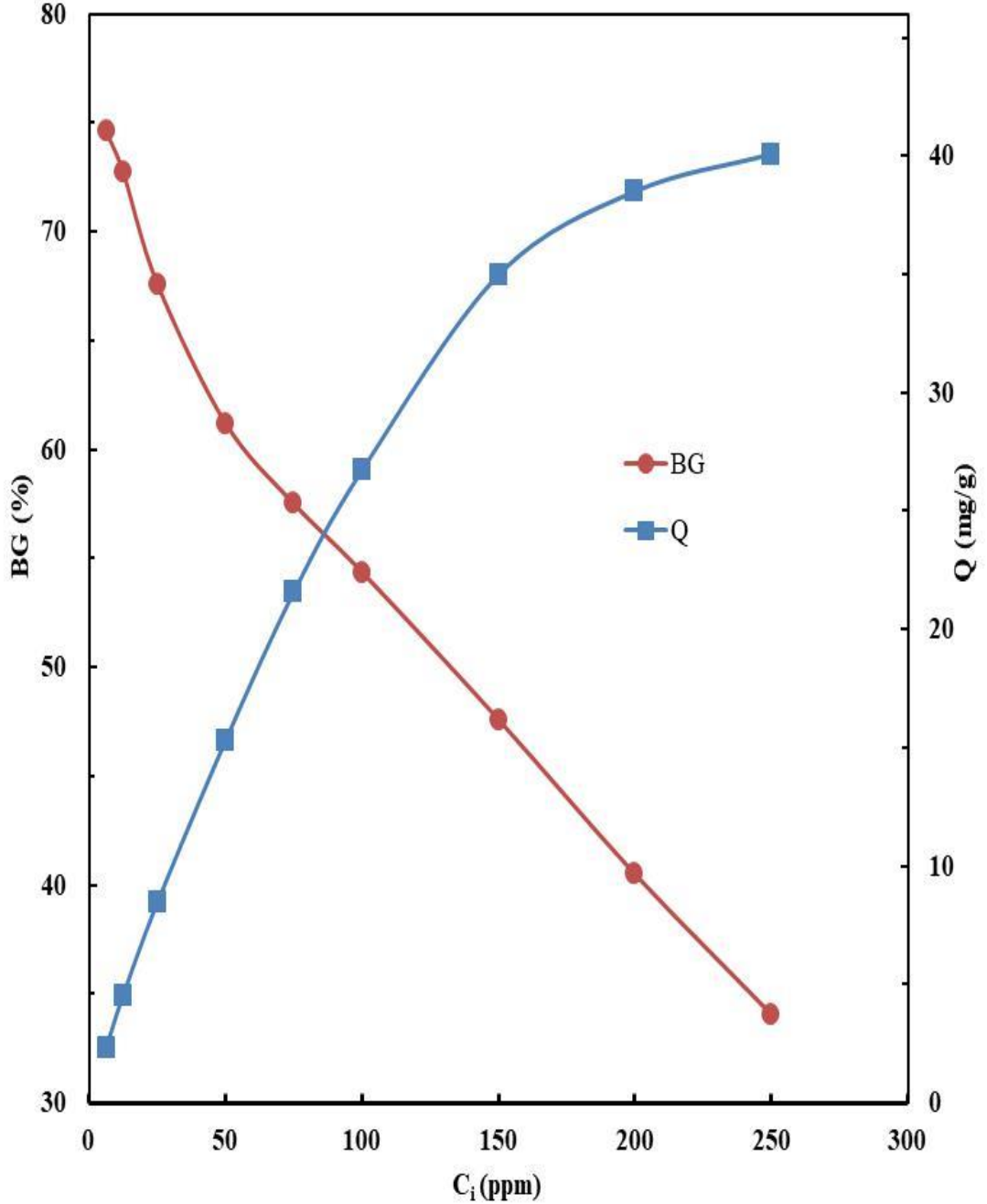


Şekil 5.15 MM Adsorpsiyonuna pH Etkisi; $C_i=100$ ppm, $T=25$ °C, $pH=10$,
 $t=6$ s, $V=50$ ml, $m=0,1$ g

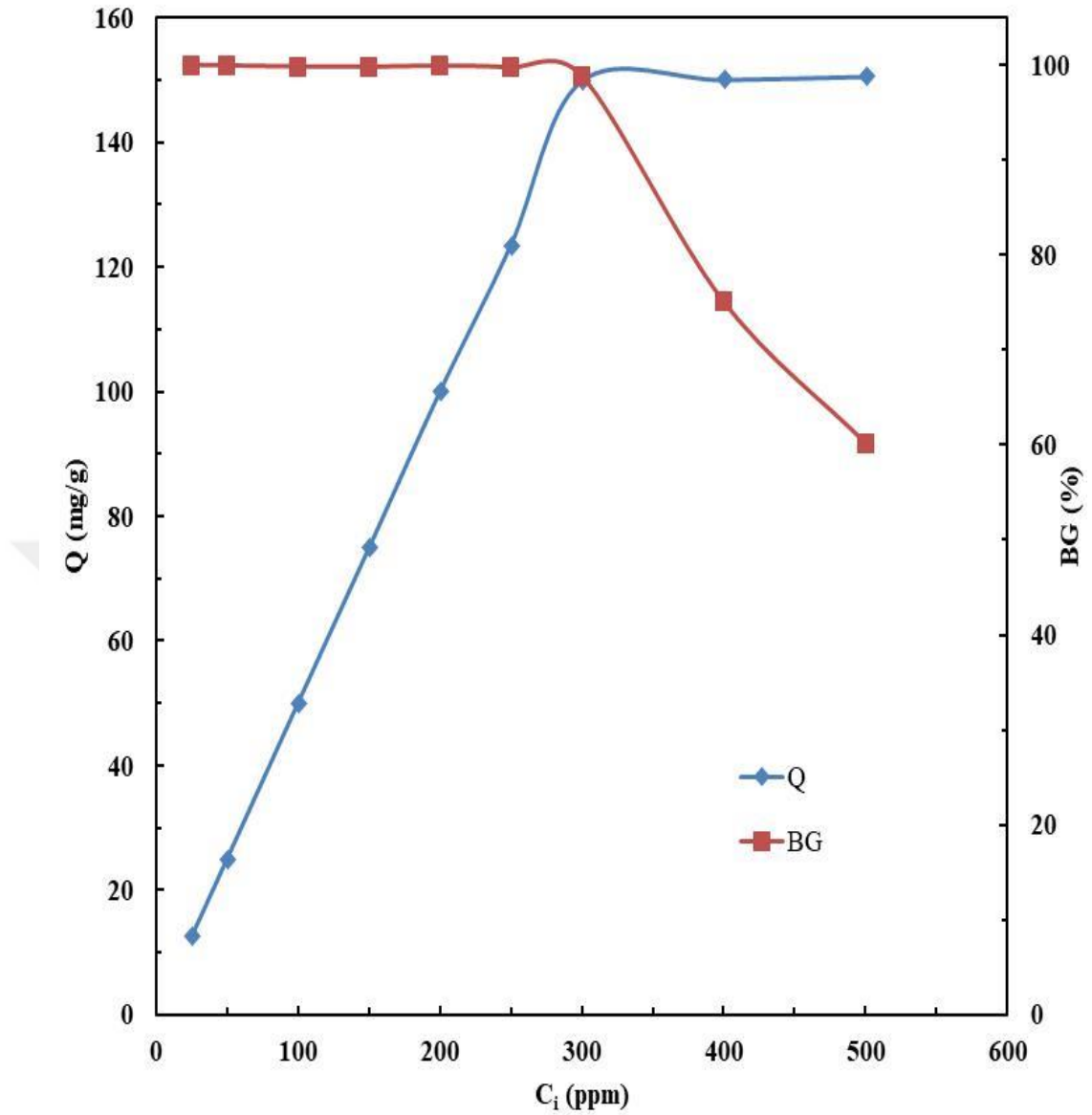
Şekildeki grafik incelendiğinde doğal adsorbanın adsorpsiyon yüzdesinin artan pH ile birlikte arttığı ve $pH=7$ civarında neredeyse sabitlendiği gözlenmiştir. Aktive edilen adsorbanın adsorpsiyon yüzdesinin artan pH ile birlikte nötral yük noktası olan $pH=4$ civarlarına kadar arttığı, yüzeyin negatif olduğu $pH > 4$ 'teki çalışmalarda ise sulu çözeltilerden boyanın yaklaşık %100'ünü uzaklaştırdığı görülmektedir. Bu artış artan pH ile birlikte artan iyonlaşma sonucu oluşan yüzey negatif yüklerinin artmasıyla açıklanabilir.

5.3.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

AÇ ve SAÇ üzerine MM adsorpsiyonuna, MM başlangıç derişiminin etkisini araştırmak amacıyla yapılan çalışmada elde edilen adsorpsiyon miktarı (Q) ve yüzde boya giderim verimi (BG)'ne karşı başlangıç MM derişimi kullanılarak elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17' de verilmiştir.



Şekil 5.16 A'nin adsorpsiyonuna MM başlangıç derişimi etkisi; $T=25$ °C, $pH=10$, $t=6$ s, $V=50$ ml, $m=0,1$ g



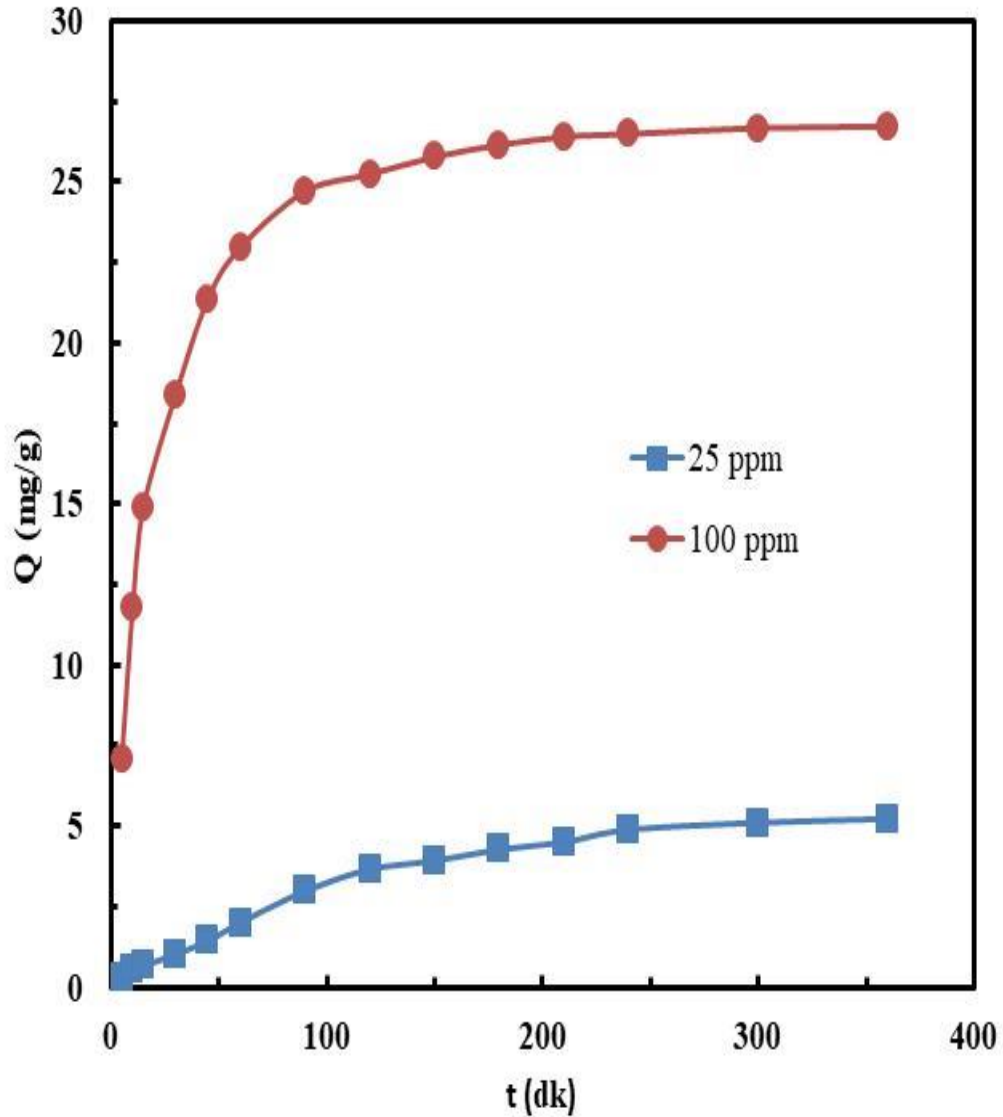
Şekil 5.17 SAÇ'nin adsorpsiyon miktarına MM başlangıç derişimi etkisi; $T=25$ °C, $pH=10$, $t= 6$ s, $V=50$ ml, $m=0,1$ g

Şekil 5.16' da görüldüğü gibi MM'nin AÇ üzerine adsorpsiyon miktarı artan MM derişimiyle birlikte artmaktadır. Yaklaşık 250 ppm boya derişiminde doyunluğa ulaşmış ve adsorpsiyon miktarı (Q), 40,08 mg/g olmuştur. Aynı grafikten boya giderim verimi incelendiğinde, boyanın artan derişimiyle birlikte azaldığı görülmektedir. 6,25 ppm boya derişiminde %74,6 olan boya giderim verimi, boya derişimi 250 ppm' e çıkarıldığında %32,06'ya düşmüştür. Şekil 5.17' deki grafik incelendiğinde MM'nin SAÇ üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı artan MM başlangıç derişimiyle artmış ve yaklaşık 300 ppm derişimde doyunluğa

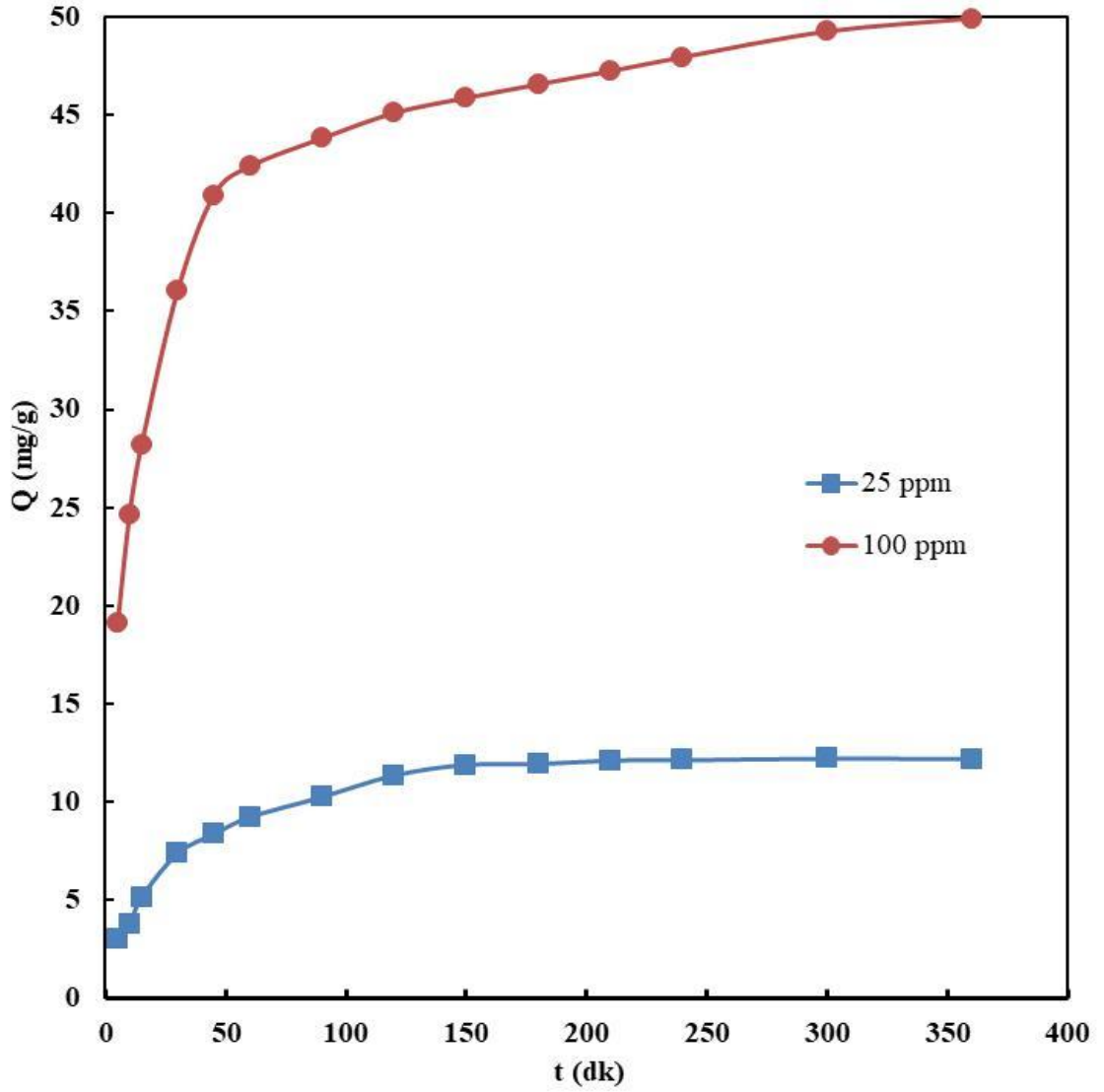
ulaşarak 149,83 mg/g olmuştur. Aynı grafik incelendiğinde daha düşük derişimler (25, 50, 100, 200, 300 ppm) için MM'nin neredeyse tamamını çözelti ortamından uzaklaştırdığı ancak daha yüksek MM derişimlerinde (400, 500 ppm) boya gideriminin azaldığı görülmektedir.

5.3.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

MM'nin AÇ ve SAÇ üzerine adsorpsiyonuna sürenin etkisi, 25 ppm ve 100 ppm olmak üzere farklı iki derişimde çalışılmış ve elde edilen verilerle Şekil 5.18 ve Şekil 5.19' daki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 5.18 AÇ'nin adsorpsiyonuna sürenin etkisi; T=25 °C, pH=10, V=50 ml, m=0,1 g



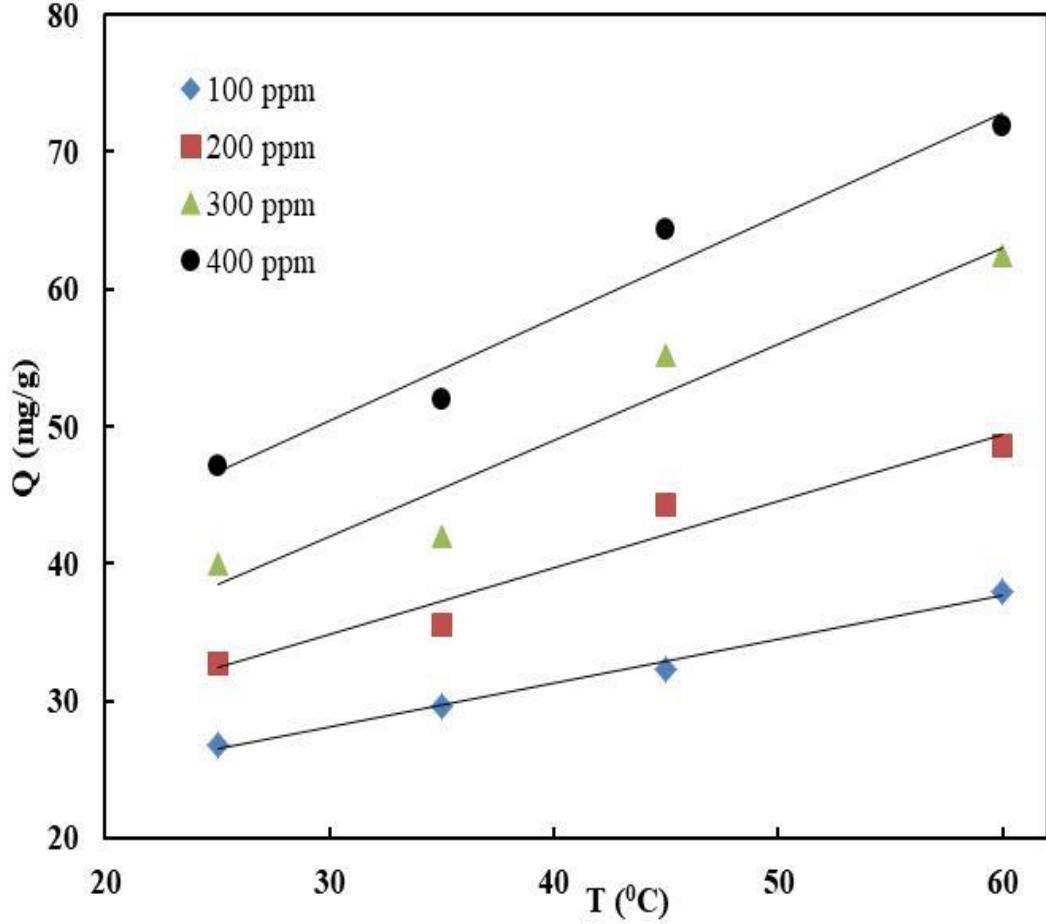
Şekil 5.19 SAÇ'nin adsorpsiyonuna sürenin etkisi; T=25 °C, pH=10, V=50 ml, m=0,1 g

Şekil 5.18' deki grafik incelendiğinde, MM'nin AÇ' ye adsorpsiyonunda, hem 25 ppm, hem de 100 ppm derişim için sürenin artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarının başlarda, özellikle de ilk iki saatte, oldukça hızlı arttığı ve zamanla artış hızının yavaşladığı gözlemlenmektedir.

Şekil 5.19' daki grafik incelendiğinde, MM'nin SAÇ' ye adsorpsiyonunda her iki derişim için de süre arttıkça adsorpsiyon miktarı artmakta, ilk bir saatte adsorpsiyonun oldukça yüksek bir kısmı gerçekleşmektedir. Zamanla adsorpsiyon miktarı artış hızı azalmaktadır. SAÇ için AÇ'den farklı olarak adsorpsiyon miktarındaki artış, daha kısa sürede daha fazla olmuştur. Bu artış aktivasyon sonucu adsorbanın gelişen gözenek yapısına atfedilebilir (Şekil 5.2 ve Tablo 5.1).

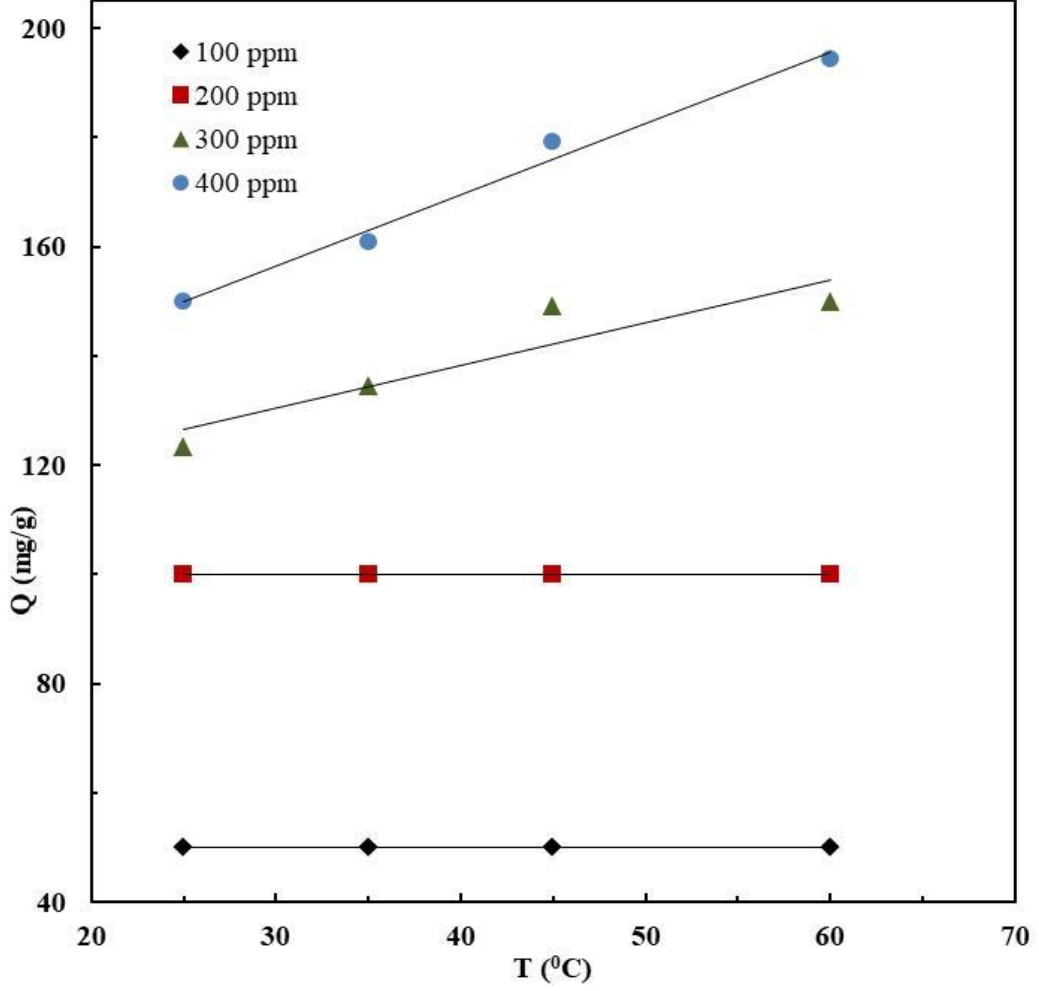
5.3.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

MM'nin AÇ ve SAÇ üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 298, 308, 318 ve 333 K'de ve 100, 200, 300, 400 ppm MM derişimlerinde yapılan çalışmalar sonucu ulaşılan grafikler, AÇ ve SAÇ için sırasıyla Şekil 5.20 ve Şekil 5.21' de verilmiştir.



Şekil 5.20 AÇ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; pH=10, t=6 s, V=50 ml, m=0,1 g

Şekil 5.20' deki grafik incelendiğinde çalışılan tüm derişimler için, artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon miktarı artmaktadır. 100 ppm MM derişimindeki çalışmada, 298 K'de 26,71 mg/g olan adsorpsiyon miktarı, sıcaklık 333 K'e yükseltildiğinde 60,38 mg/g'a yükselmiştir. Sıcaklıktaki artışla birlikte adsorpsiyon miktarının artması ,artan sıcaklığın, hem dispersiyon kuvvetleri hem de elektrostatik etkileşimleri etkileyerek adsorpsiyon sürecini etkilemesi ve böylece adsorbatın, adsorbanın mikro gözenekli yapısında daha iyi yayılmasına katkıda bulunmasıyla açıklanabilir [115].



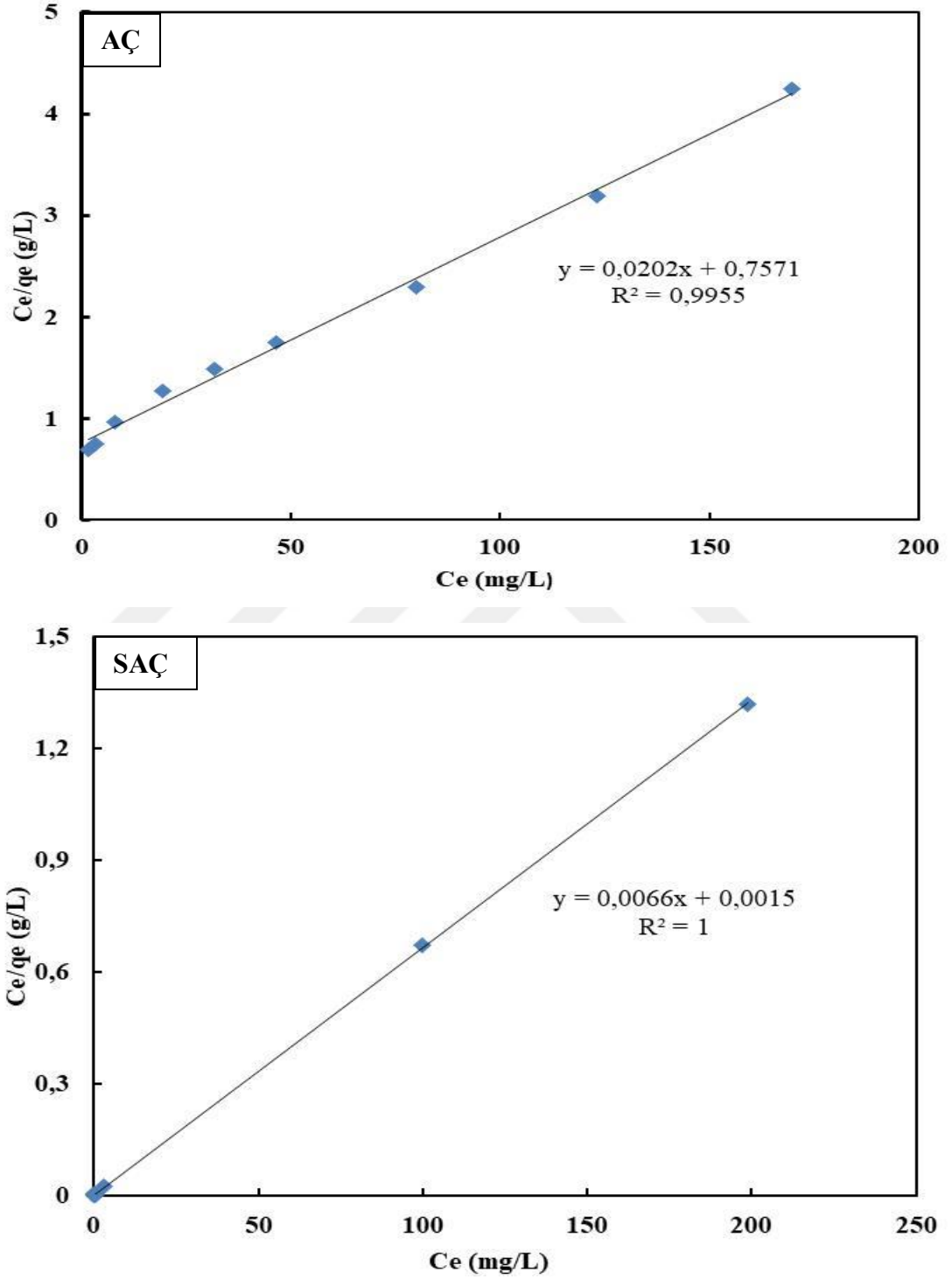
Şekil 5.21 SAÇ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; pH=10, V=50 ml, t=6 s, m=0,1 g

Şekil 5.21’ deki grafik incelendiğinde SAÇ üzerine MM adsorpsiyonunun düşük derişimlerde (100 ppm, 200 ppm), sıcaklık değişiminden etkilenmediği ancak, daha yüksek derişimlerde (300 ppm, 400 ppm) artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir. Üretilen SAÇ’ nin yüksek derişimlerde etkin olabilmesi için yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının daha uygun olacağı yorumu yapılabilir.

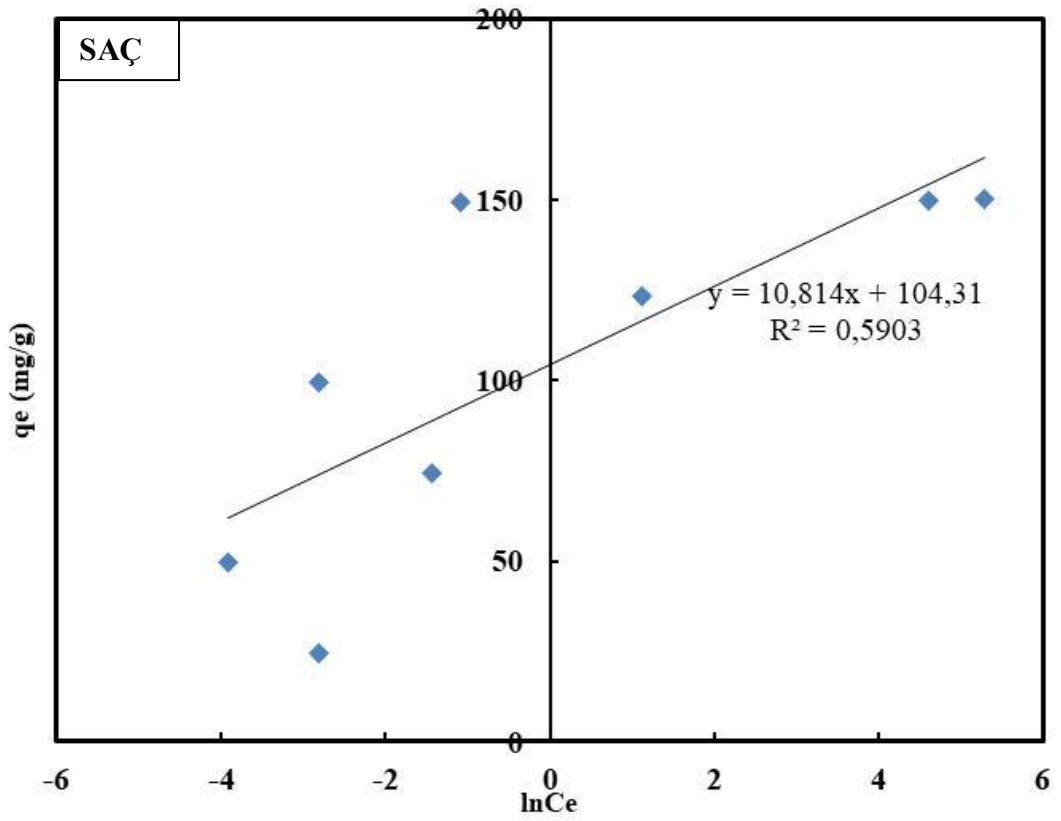
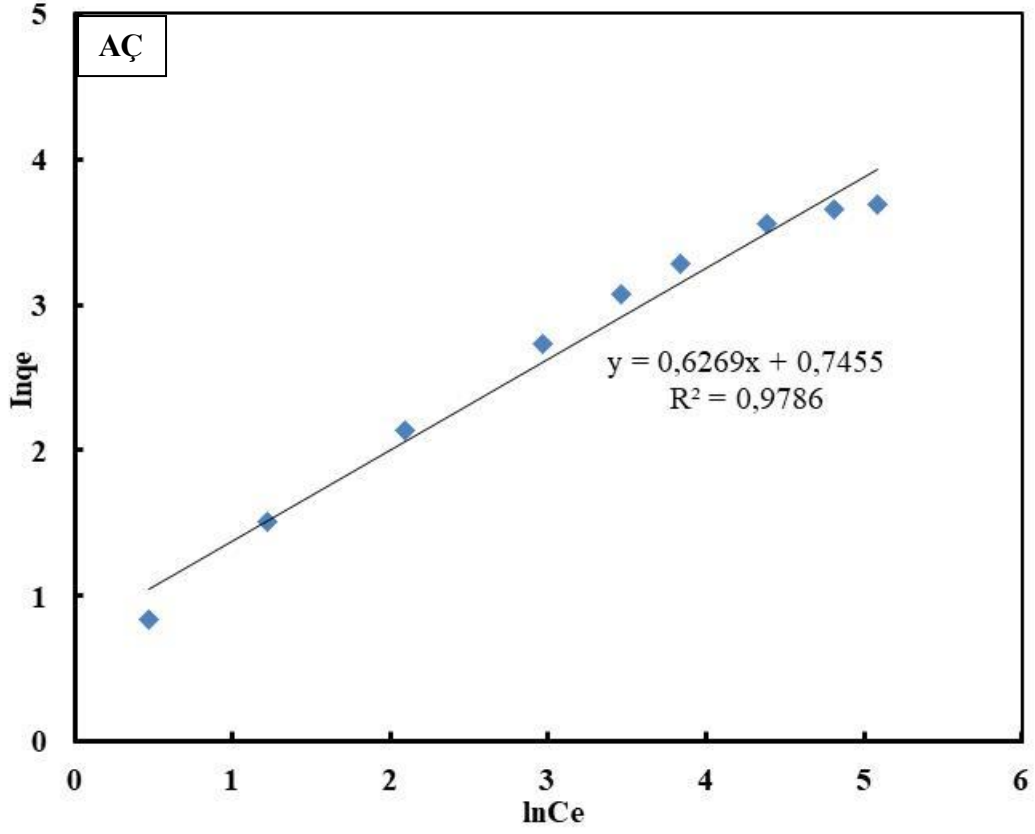
5.4. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon İzoterm Çalışma Sonuçları

Adsorpsiyon denge derişimleri, katı sıvı sisteminin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak belirlenmiştir. C_e değerlerine karşı, C_e/q_e değerleri grafiğe alınarak oluşturulan Langmuir izoterm grafiği Şekil 5.22’ de, $\ln C_e$ değerlerine karşı, $\ln q_e$ değerleri alınarak oluşturulan Freundlich izoterm grafiği Şekil 5.23’ te, $\ln C_e$ değerlerine karşı, q_e değerleri alınarak çizilen grafik Şekil 5.24’ te verilmiştir. Langmuir, Freundlich

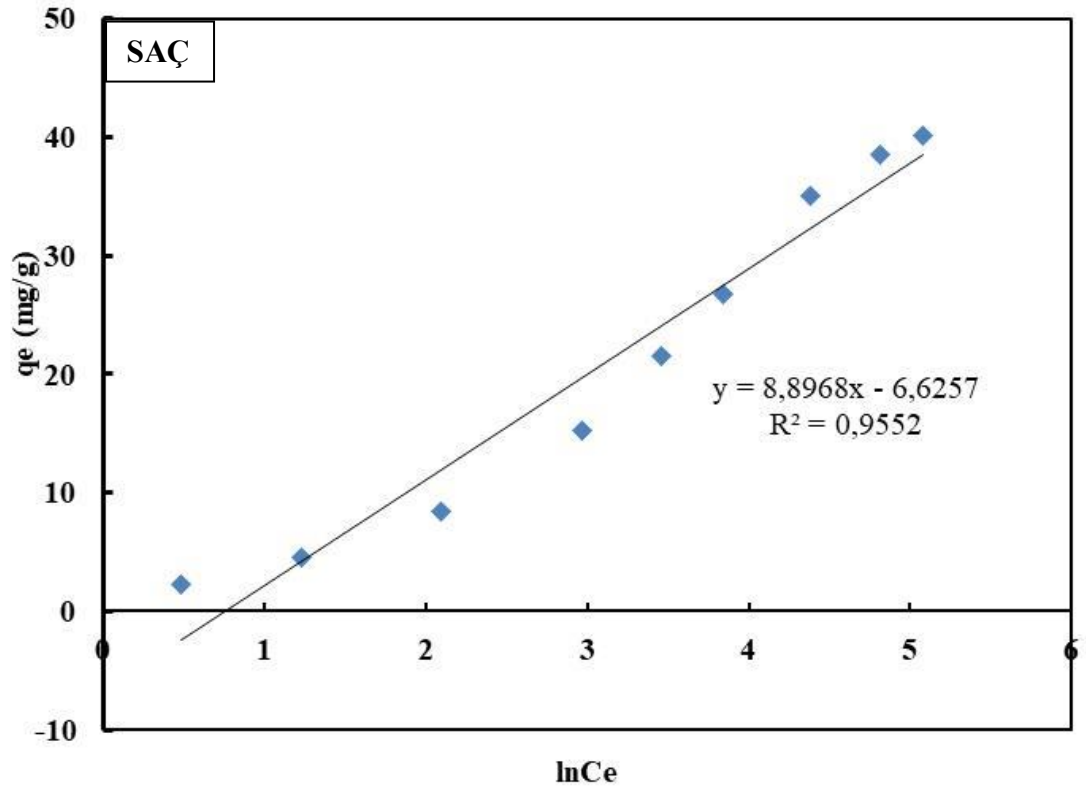
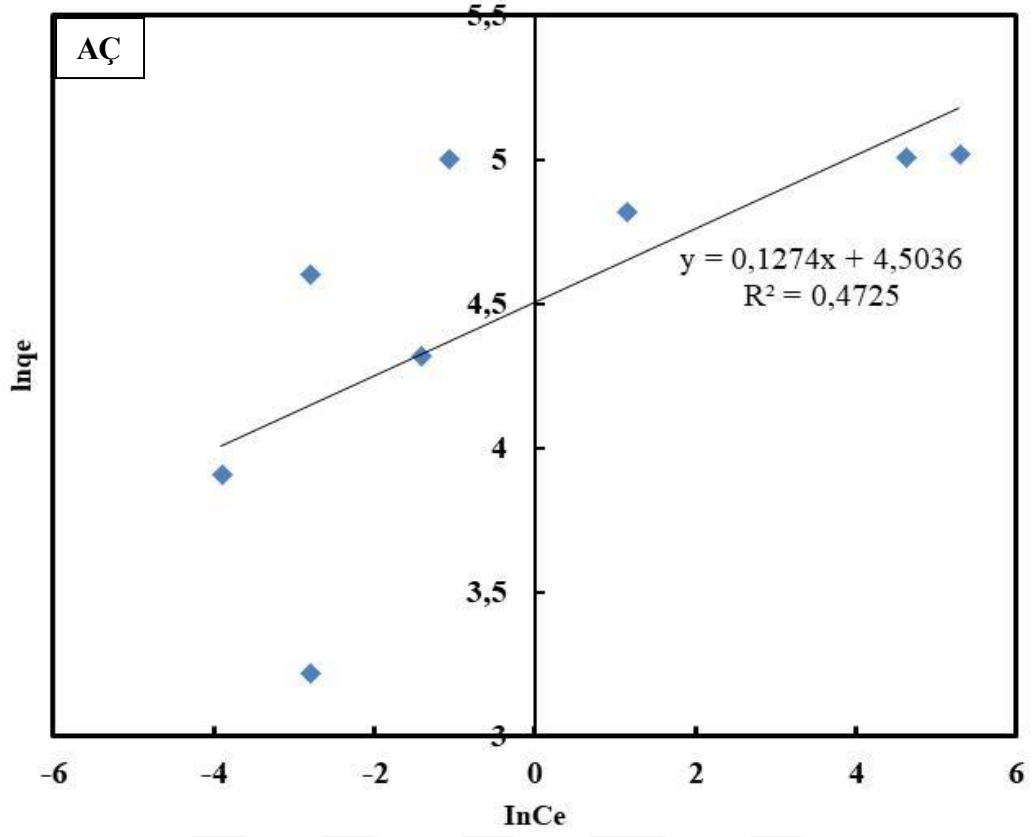
ve Temkin izoterm modelleri için çizilen grafiklerden yararlanılarak hesaplanan denge verileri ve ilgili sabitler sırasıyla Tablo 5.7, Tablo 5.8 ve Tablo 5.9' da verilmiştir.



Şekil 5.22 AÇ ve SAÇ'nin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi; T=25 °C, pH=10, t= 6 s, V=50 ml, m=0,1 g



Şekil 5.23 AÇ ve SAÇ'nin Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri; $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$,
 $t=6\text{ s}$, $V=50\text{ ml}$, $m=0,1\text{ g}$



Şekil 5.24 AÇ ve SAÇ'nin Temkin Adsorpsiyon İzotermi, T=25 °C, pH=10, t= 6 s, V=50 ml, m=0,1 g

Tablo 5.7 Langmuir İzoterm Verileri

Langmuir Modeli			
Adsorban	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
AÇ	49,50	0,0025	0,9955
SAÇ	151,52	4,4	1

Tablo 5.8 Freundlich İzoterm Verileri

Freundlich Modeli			
Adsorban	K_F ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n}/\text{g}$)	$1/n$	R^2
AÇ	0,7455	0,6269	0,9786
SAÇ	4,5036	0,1274	0,5903

Tablo 5.9 Temkin İzoterm Verileri

Temkin Modeli			
Adsorban	$A_T(\text{L/mg})$	$B(\text{kJ/mol})$	R^2
AÇ	154,17	10,814	0,4725
SAÇ	0,469	8,8968	0,9552

Tablolar incelendiğinde, MM'nin AÇ ve SAÇ' ye adsorpsiyon deneysel verileri için bulunan yüksek regresyon katsayıları (R^2) nedeniyle Langmuir izoterm modelinin Freundlich izotermi ve Temkin izoterm modelinden daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durumda her iki adsorbana da MM'nin adsorpsiyonunun tek tabakalı gerçekleştiği ve adsorban merkezlerinin eş enerjili olduğu söylenebilir [31]. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m), AÇ ve SAÇ için sırasıyla 49,50, 151,52 mg/g'dır. MM adsorpsiyonu için literatürde yer alan doğal ve aktifleştirilmiş bazı adsorbanların kapasiteleri, geliştirilen adsorbanın kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.10'da verilmiştir. Tablo incelendiğinde geliştirilen adsorbanın MM adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Freundlich denkleminde K_F (L/mg) yaklaşık olarak adsorpsiyon kapasitesini gösterilirken, $1/n$ değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunun ve heterojenliğin bir ölçüsü olarak değerlendirilir. $1/n$ değeri 0-1 arasında olduğu durumlar olumlu adsorpsiyon koşullarına karşılık gelmektedir. $1/n$ değeri sıfıra yaklaştıkça adsorpsiyon işlemi daha heterojen koşullarda gerçekleştiği söylenebilir [30]. Temkin modelindeki adsorpsiyon ısıyla ilgili olan sabitin (B) 8-16 kJ/mol aralığında olması iyon değişim mekanizmasına, başka bir ifadeyle kimyasal adsorpsiyona işaret ettiğinden [106]. MM'nin hem AÇ hem de SAÇ üzerine adsorpsiyonunun kimyasal etkileşimlerle yürüdüğü anlaşılmaktadır.

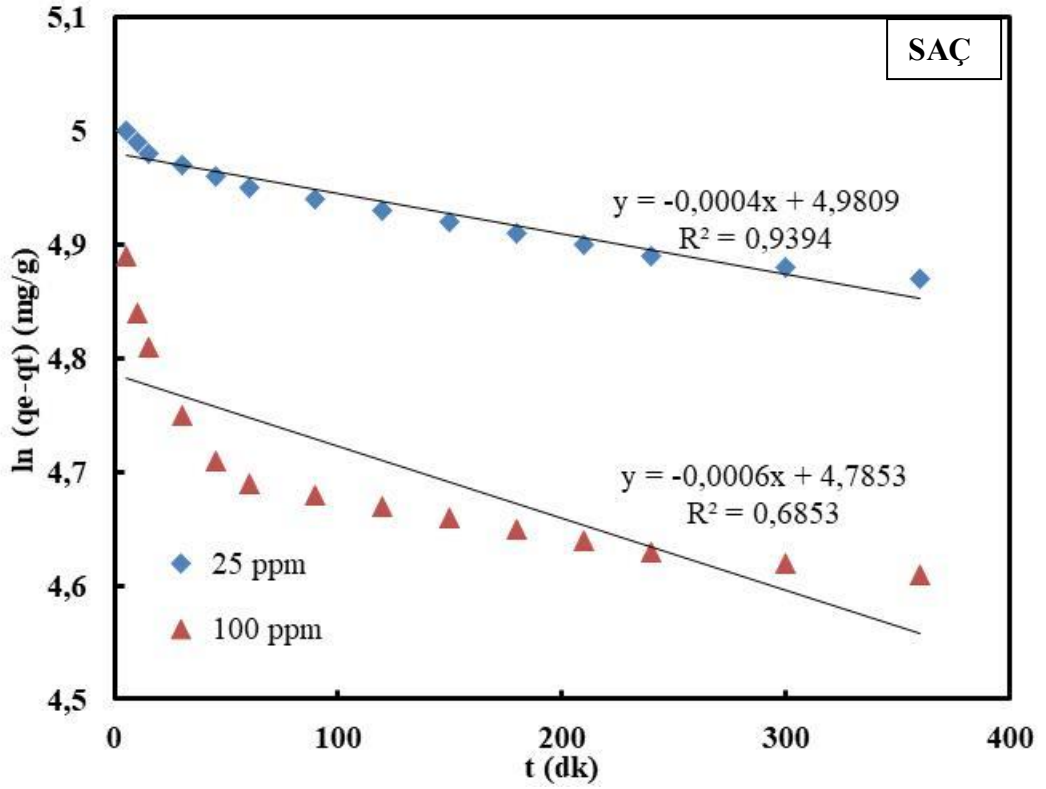
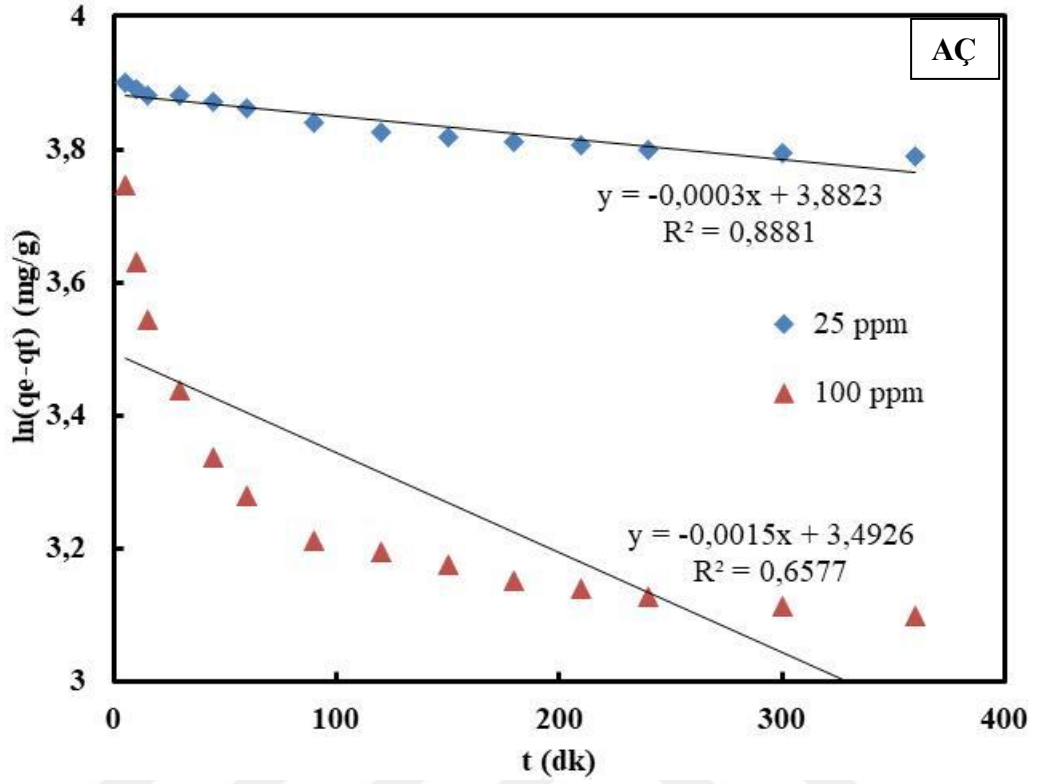
Tablo 5.10 MM' nin Farklı Adsorbanlar Üzerine Adsorpsiyon Kapasiteleri

Adsorban Türü	Q_m(mg/g)	Referans
Hindistan cevizi lifi (doğal)	5,87	[107]
Şeftali çekirdeği (doğal)	16.43	[108]
Muz kabuğu (doğal)	20.8	[77]
Ayçiçeği posası (doğal)	25.51	[109]
Kuşburnu Çekirdeği(doğal)	39,53	[110]
Aktifleştirilmiş hurma çekirdeği	40	[111]
Buğday sapı	60,66	[112]
Aktifleştirilmiş Yabani Ot	65,57	[69]
Fıstık kabuğu (doğal)	68.03	[113]
Palmiye yağı artığı (aktifleştirilmiş)	90,9	[20]
Kayısı atığı (aktifleştirilmiş)	102,04	[114]
Çam kozalağı (doğal)	109.89	[115]
Kabak Çekirdeği Kabuğu	141	[116]
Sarımsak kabuğu (doğal)	142.86	[117]
Bambu talaşı	143,2	[20]
Pamuk sapı artığı	180,0	[20]
Kuşburnu Çekirdeği(aktifleştirilmiş)	181,82	[110]
Zeytin çekirdeği aktif karbonu	190-263	[20]
Palmiye kabuğu (aktifleştirilmiş)	243.90	[118]
AÇ	49,50	Bu çalışma
SAÇ	151,52	Bu çalışma

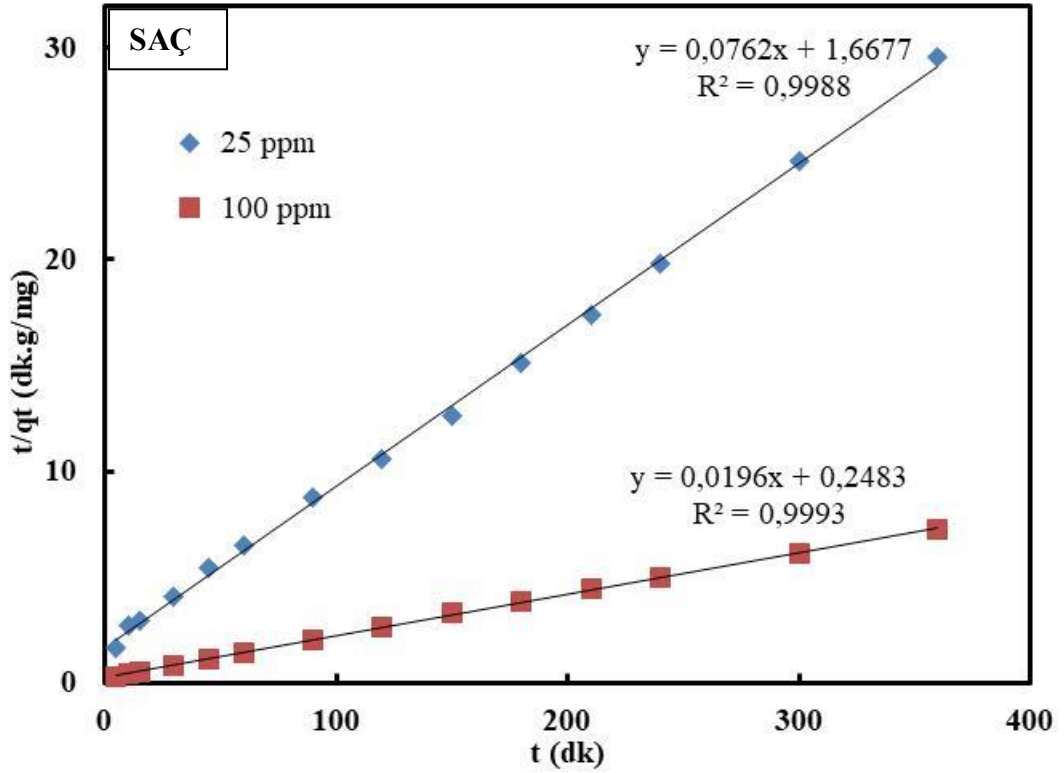
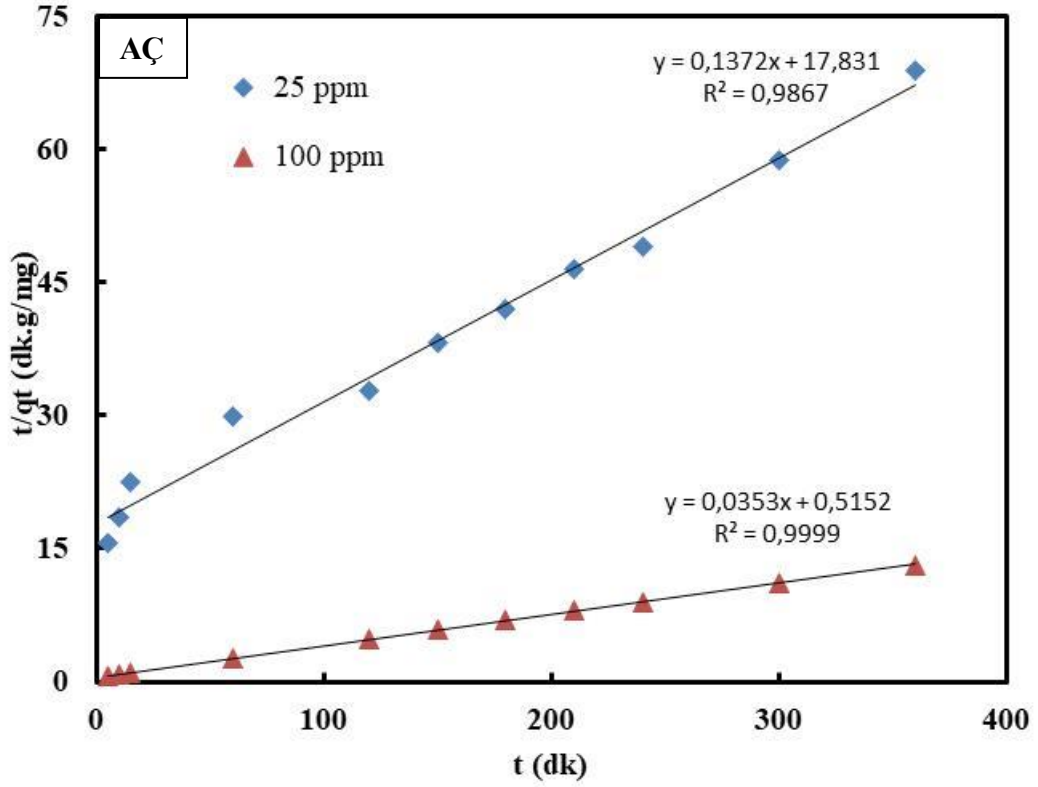
5.5. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon Kinetik Çalışma Sonuçları

Üzerinde çalıştığımız adsorpsiyon sisteminin kinetik modellemesi yapılırken, Birinci dereceden, ikinci dereceden yalancı kinetik modeller ve temkin izoterm modeli araştırıldı. Yapılan çalışma AÇ ve SAÇ üzerine MM adsorpsiyonu sonucunda ulaşılan verilerle çizilen grafikler Birinci dereceden yalancı, ikinci dereceden yalancı ve Parçacık içi difüzyon kinetik modelleri için sırasıyla Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve

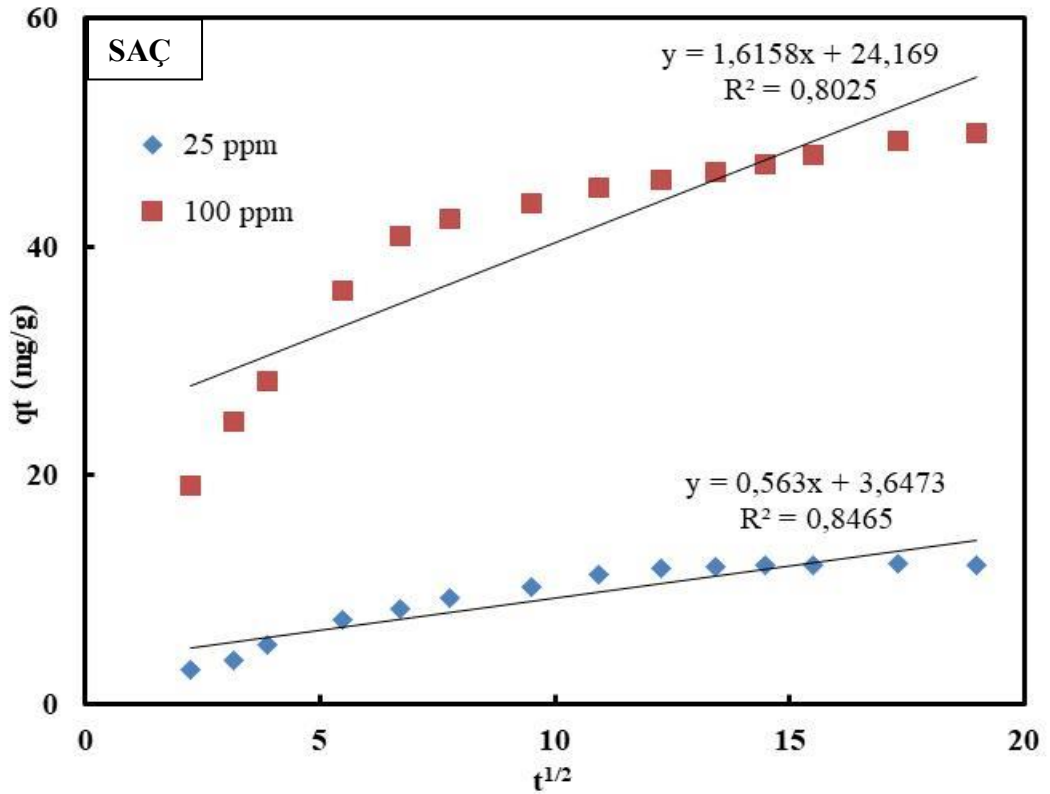
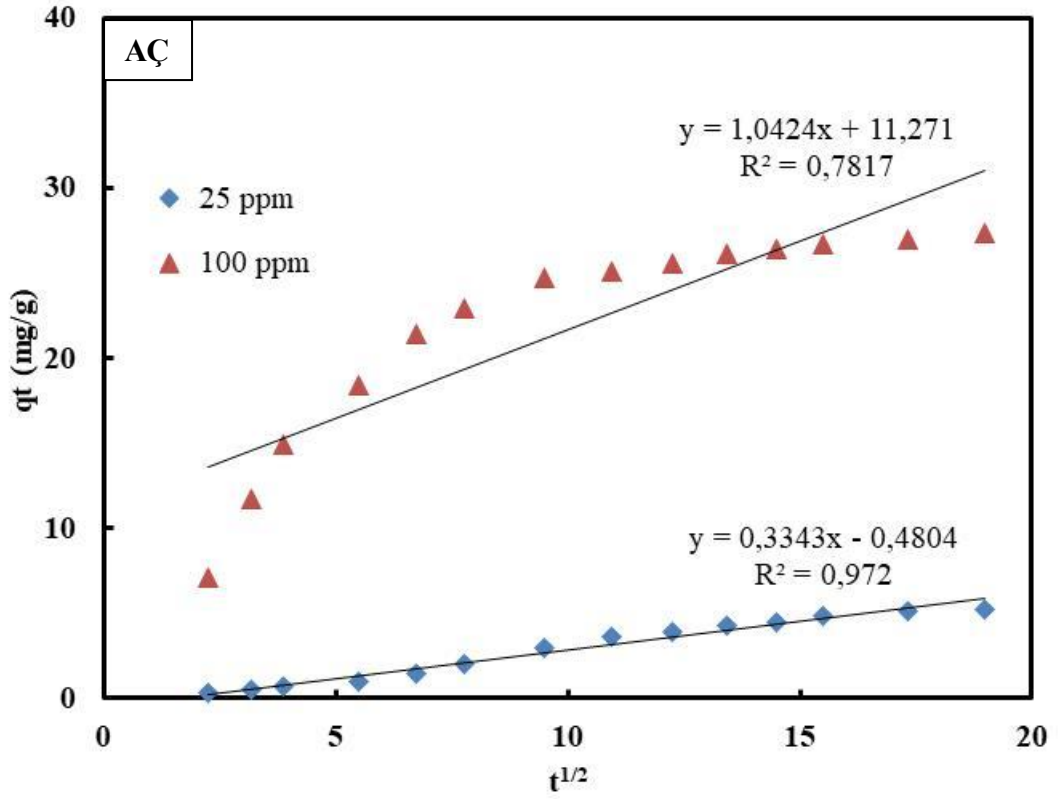
Şekil 5.27' de verilmiştir. Bu şekiller kullanılarak hesaplanan ilgili kinetik veriler yine sırasıyla Tablo 5.11-5.16' da verilmiştir.



Şekil 5.25 AÇ ve SAÇ için Yalancı 1. Dereceden Kinetik Modeller; T=25 °C, pH=10, V=50 ml, m=0,1 g



Şekil 5.26 AÇ ve SAÇ için Yalancı 2. Dereceden Kinetik Modeller; T=25 °C, pH=10, V=50 ml, m=0,1 g



Şekil 5.27 AÇ ve SAÇ için Parçacık İçi Difüzyon Modelleri; T=25 °C, pH=10, V=50 ml, m=0,1 g

Tablo 5.11 AÇ için Yalancı 1.Dereceden kinetik model verileri

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model				
C_i (ppm)	Q_{deneysel} (mg/g)	Q_{teorik} (mg/g)	k₁ (dk⁻¹)	R²
25	5,23	44,18	0,0003	0,8881
100	27,34	32,76	0,0015	0,6577

Tablo 5.12 AÇ için Yalancı 2.Dereceden kinetik model verileri

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model				
C_i (ppm)	Q_{deneysel} (mg/g)	Q_{teorik} (mg/g)	k₂ (dk⁻¹)	R²
25	5,23	7,29	0,0011	0,9867
100	27,34	28,33	0,0024	0,9999

Tablo 5.13 AÇ için Parçacık içi difüzyon modeli verileri

Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Model			
C_i (ppm)	A	k_{int}(mg/g.dk^{1/2})	R²
25	0,4804	0,3343	0,9720
100	11,274	1,0424	0,7817

Tablo 5.14 SAÇ için Yalancı 1.Dereceden kinetik model verileri

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model				
C_i (ppm)	Q_{deneysel} (mg/g)	Q_{teorik} (mg/g)	k₁ (dk⁻¹)	R²
25	12,50	143,28	0,0004	0,9394
100	49,99	117,38	0,0006	0,6853

Tablo 5.15 SAÇ için Yalancı 2.Dereceden kinetik model verileri

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model				
C_i (ppm)	Q_{deneysel} (mg/g)	Q_{teorik} (mg/g)	k₂ (dk⁻¹)	R²
25	12,50	13,12	0,0035	0,9988
100	49,99	51,02	0,0015	0,9993

Tablo 5.16 SAÇ için Parçacık içi difüzyon modeli verileri

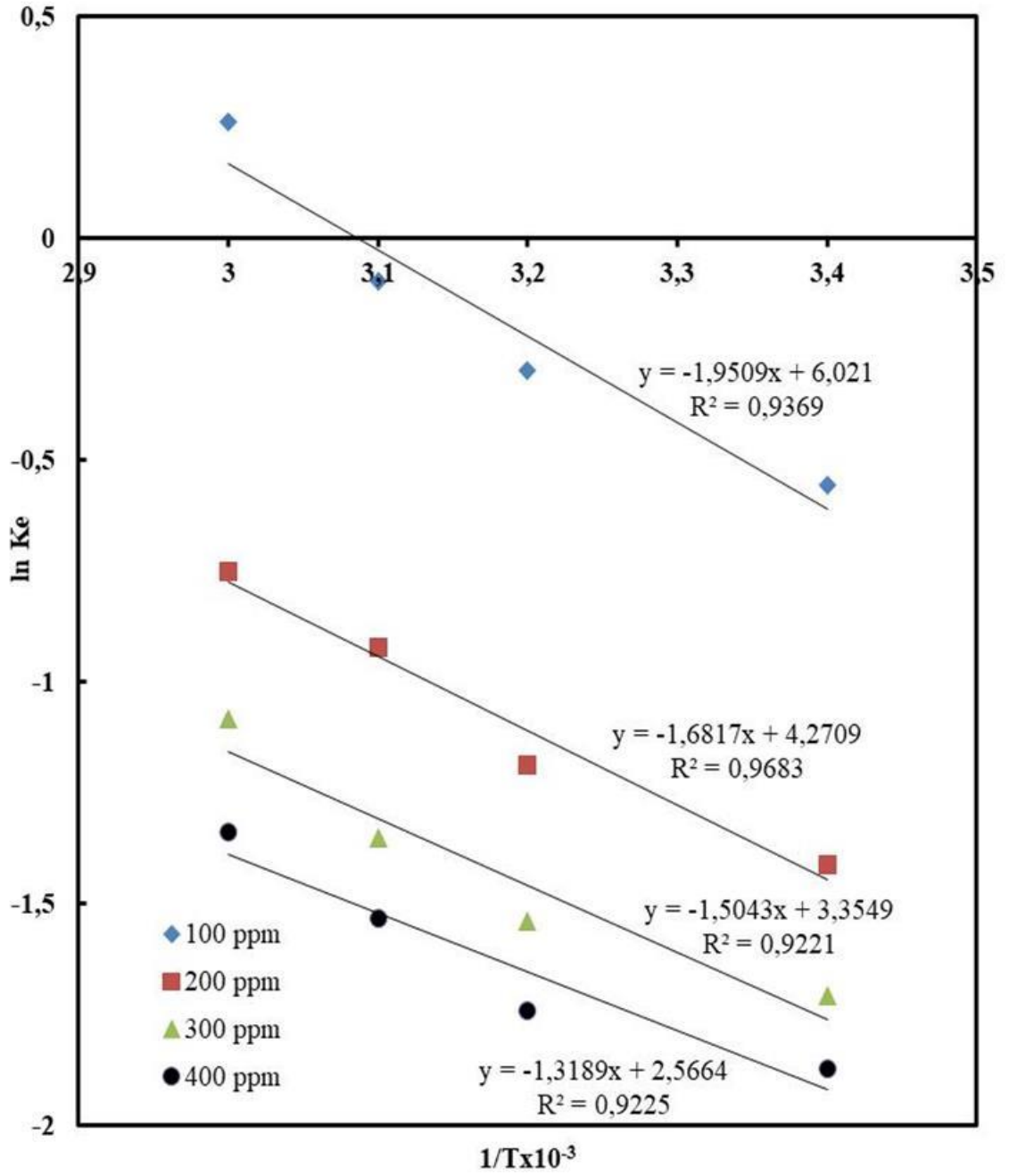
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Model			
C_i (ppm)	A	k_{int} (mg/g.dk^{1/2})	R²
25	3,6473	0,5630	0,8465
100	24,169	1,6158	0,8025

Tablo 5.11, 5.12 ve 5.13 incelendiğinde uyumluluk katsayıları (R^2) 25 ppm ve 100 ppm MM başlangıç dikkate alındığında sırasıyla $R^2 = 0,9867$ ve $R^2 = 0,9999$ şeklinde en yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum hem 25 ppm hem de 100 ppm derişimde AÇ üzerine MM adsorpsiyonunun en fazla Yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiğine işaret etmektedir. Ayrıca yaptığımız çalışmalar sonucu ulaşılan adsorpsiyon miktarı ($Q_{deneyse}$) ve kinetik model bağıntularından hesaplanan adsorpsiyon miktarı (Q_{teorik}) karşılaştırıldığında AÇ için her iki MM derişiminde birbirine en yakın $Q_{deneyse}-Q_{teorik}$ değerler nedeniyle de yalancı ikinci derece kinetik modelin AÇ üzerine MM adsorpsiyonuna en uygun kinetik model olduğu gözlenmektedir.

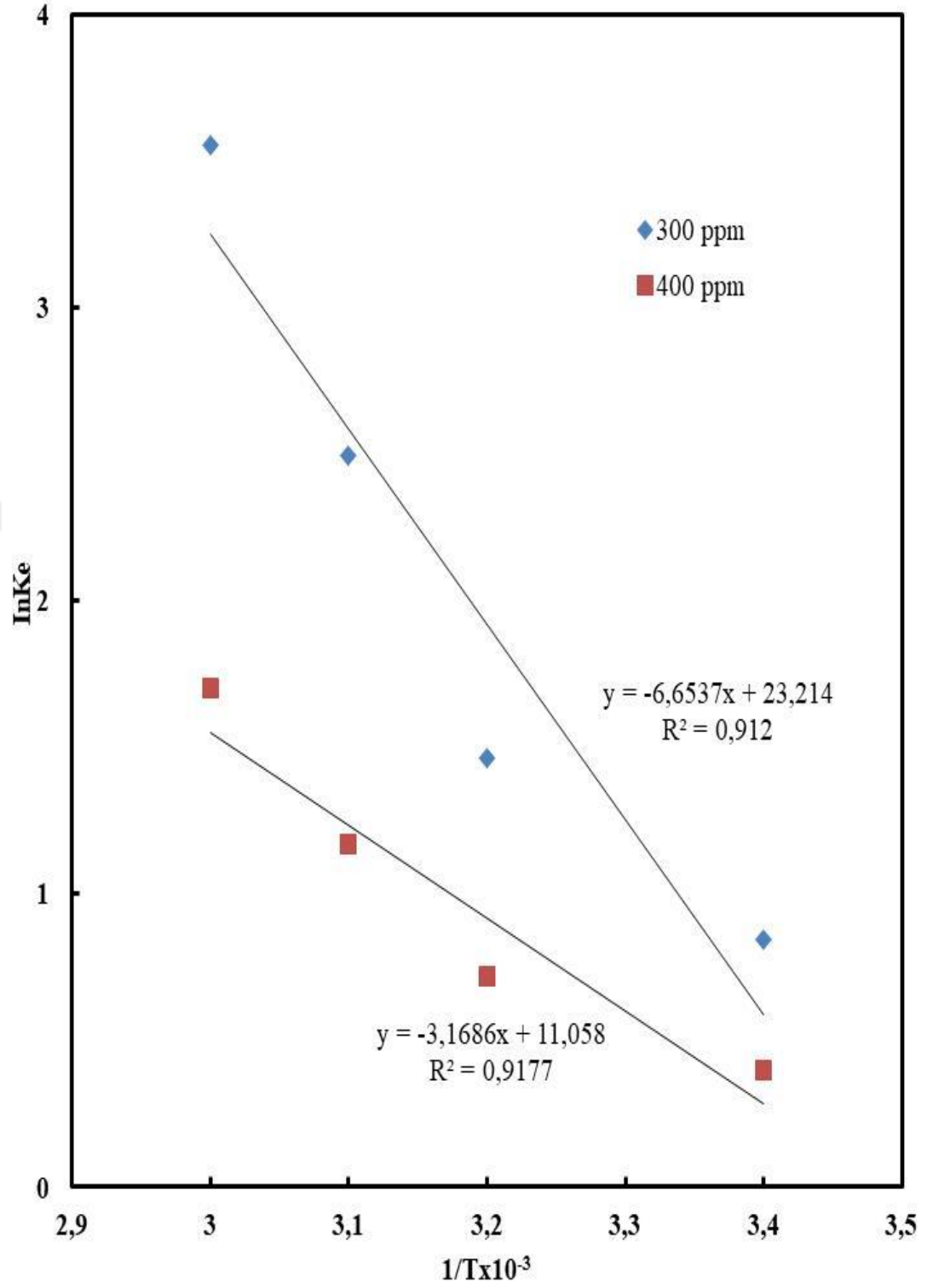
Tablo 5.14, 5.15 ve 5.16 incelendiğinde SAÇ için 25 ppm ve 100 ppm 'de sırasıyla $R^2 = 0,9988$ ve $R^2 = 0,9993$ bulundu. En yüksek değerlerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait olduğu göz önüne alınarak her iki derişim için de MM 'nin SAÇ üzerine adsorpsiyonunun en fazla Yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca tablodan da görüldüğü üzere birbirine en yakın $Q_{deneyse}$ ve Q_{teorik} değerlerinin mevcudiyeti de SAÇ üzerine MM adsorpsiyonunun Yalancı ikinci dereceden kinetik modelle daha uyumlu olduğunu desteklemektedir.

5.6. Alıç Çekirdeğine MM Adsorpsiyon Termodinamik Çalışma Sonuçları

Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi çalışmalarından yararlanılarak işlem görmemiş alıç çekirdeği (AÇ) ve sülfürik asitle aktive edilmiş alıç çekirdeği (SAÇ) için Şekil 5.28 ve Şekil 5.29' daki grafikler çizilmiş, çizilen grafiklerden yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler AÇ ve SAÇ için sırasıyla Tablo 5.17 ve Tablo 5.18' de verilmiştir.



Şekil 5.28 AÇ üzerine 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm ve 400 ppm ‘deki MM Adsorpsiyon termodinamiği; pH=10, t=6 s, V=50 ml, m=0,1 g



Şekil 5.29 SAÇ üzerine 300 ppm ve 400 ppm 'deki MM adsorpsiyon Termodinamiği; pH=10, t=6 s, V=50 ml, m=0,1 g

Tablo 5.17 AÇ üzerine 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm ve 400'deki MM Adsorpsiyon termodinamik parametreleri

C _i (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol. K)	ΔG			
			298 K	308 K	318K	333K
100	16,22	0,05	1,32	0,82	0,32	-0,43
200	13,98	0,04	2,06	1,66	1,26	0,66
300	12,51	0,03	3,57	3,27	2,97	2,52
400	10,97	0,02	5,01	4,81	4,61	4,31

Tablo 5.18 SAÇ üzerine 300 ppm ve 400 ppm 'deki MM adsorpsiyon termodinamik Parametreleri

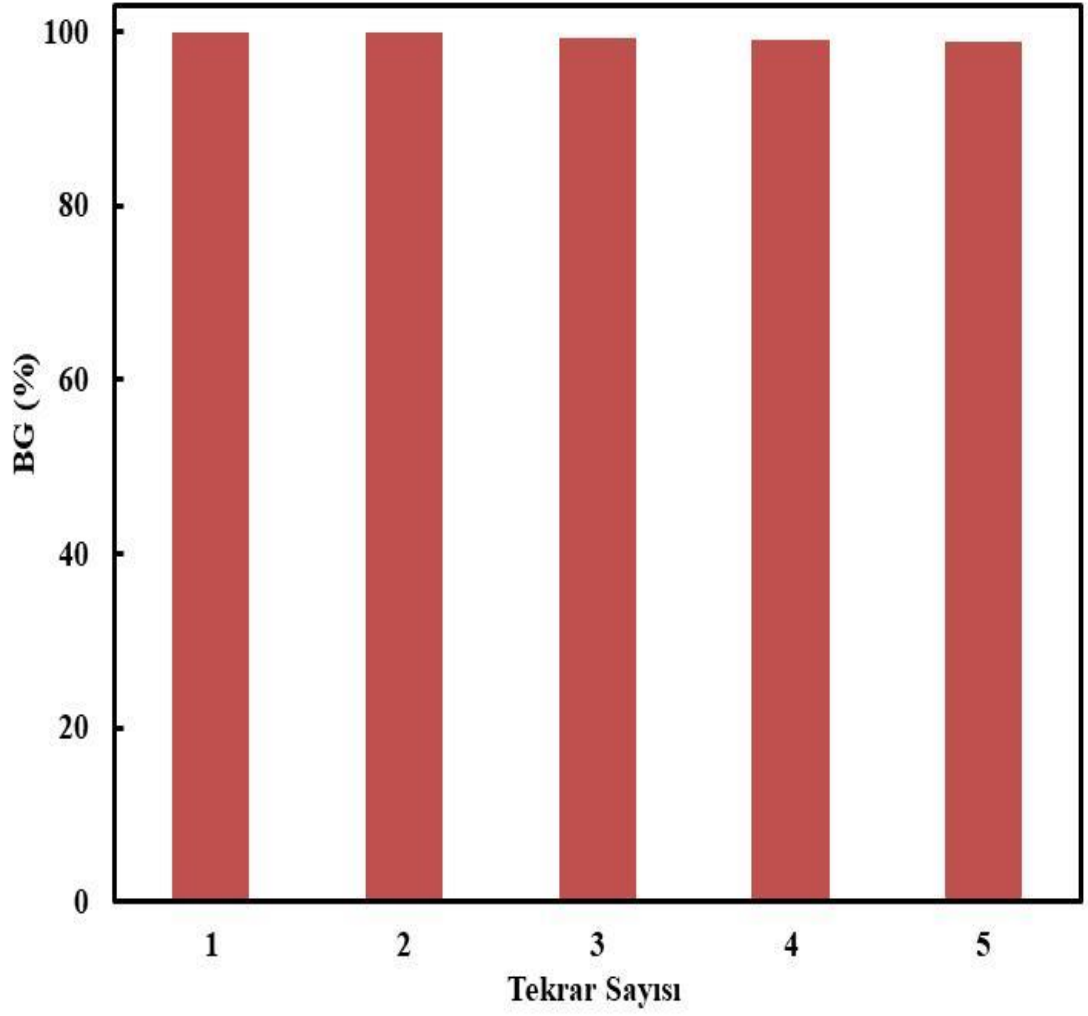
C _i (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol. K)	ΔG			
			298 K	308 K	318K	333K
300	55,32	0,19	-1,30	-3,20	-5,10	-7,95
400	26,34	0,09	-0,48	-1,38	-2,28	-3,63

Tablo 5.17' deki değerler incelendiğinde, çalışılan tüm sıcaklıklar için entalpi değişiminin (ΔH) pozitif olması, MM'nin A zerine adsorpsiyon prosesinin endotermik (ısıalan) olduğunu göstermektedir. Aynı tabloda gözlemlenen pozitif entropi değişimleri (ΔS) ise adsorpsiyon gerçekleşirken katı-zelti ara-yüzeyinde gelişigüzel hareketliliğin arttığını göstermektedir [119]. Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) sadece 100 ppm'de ve 25  C'de negatif, çalışılan diğer tüm derişim ve sıcaklık değerlerinde ise pozitif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmeye eğilimli olmadığı, sadece yüksek sıcaklık ve düşük basınçta kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Tablo 5.18' deki termodinamik parametreler incelendiğinde, SA zerine MM adsorpsiyon işleminin, endotermik (ısı alan) olduğu ve adsorpsiyon süresince düzensizliğin arttığı gözlemlenmektedir. A' den farklı olarak SA için tüm derişim ve sıcaklık değerlerinde Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği (istemli olduğu), dışarıdan herhangi bir enerji takviyesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir. SA' nin Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklık arttıķa daha da negatif hale gelmesi sıcaklık arttıķa adsorpsiyon sürecinin istemliliğinin daha da arttığını kanıtlamaktadır [120].

5.7. Biyoadsorbanın Tekrar Kullanılabilirlik alışma Sonuçları

Derişik sülfürik asitle aktive edilerek hazırlanan biyoadsorbanın, etkin olarak kullanılabilirliğinin anlaşılması amacıyla tekrar kullanılabilirlik çalışması yapıldı. Desorpsiyon işlemi 1M Nitrik asit (HNO_3) kullanılarak gerçekleştirildi. MM'nin SA zerine adsorpsiyonu beş kez tekrarlandı. Yapılan alışmalar sonucu hesaplanan boya giderim verimleri Şekil 5.30' daki grafikte verilmiştir. Grafik incelendiğinde, yapılan ilk çalışmada %99,87 olan boya giderim veriminin, 5.deneme sonunda %98,81'e düştüğü görülmektedir. Beş kez kullanım sonucu boya giderim veriminde gözlenen yaklaşık %1'lik azalış, biyoadsorbanın en az beş kez etkili Şekilde kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 5.30 SAÇ'nin tekrar kullanılabilirlik yüzdeleri; $C_i=100$ ppm, $t= 6$ s,
 $T= 25$ °C, $V=50$ ml, $m= 0,1$ g

5.8. Adsorpsiyon Mekanizması

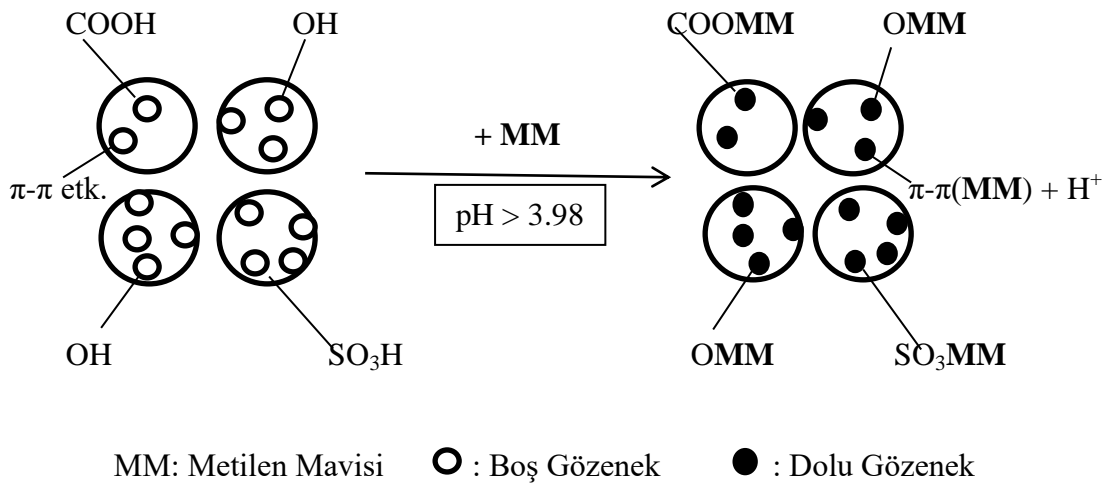
Adsorpsiyona pH etkisi çalışmalarından, adsorpsiyondan önce ve sonra ölçülen ortam pH değerleri Tablo 5.19’ da verilmiştir.

Tablo 5.19 Adsorpsiyon sırasında pH değişimi

pH_{ilk}	pH_{son}
2,32	2,14
3,89	2,53
6,05	2,56
7,97	2,54
10	2,57

Tablodan görüldüğü gibi çalışılan bütün pH değerlerinde adsorpsiyon sonrası ortam pH değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon sırasında adsorbanın özellikle asidik gruplarındaki hidrojenin ortamdaki MM ile iyon değişimi yaparak ortama H^+ iyonu vermesi ile açıklanabilir.

Bu sonuçlardan MM’nin SAÇ üzerine olası adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi ile gerçekleştiği belirlenerek olası adsorpsiyon mekanizması şematik olarak Şekil 5.31’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.31 MM’nin geliştirilen biochar üzerine adsorpsiyonunun olası mekanizması

6. SONUÇ

Bu çalışmada, ülkemizde bolca yetişen alıç meyvesinin çekirdeğinden asit aktivasyonu ile geliştirilen biyoadsorbanın, optimizasyonu, optimum şartlarda hazırlanan biyoadsorbanın karakterizasyonu ve MM adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca adsorbanın adsorpsiyon izotermi ile kinetik modellere uygunluğu araştırılmış ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları ile biyoadsorbanın etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Alıç çekirdeği doğal adsorban olarak kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması nedeniyle çekirdekler sülfürik asitle aktive edilerek biyoadsorban hazırlandı. Aktivasyon verimini belirlemek için yapılan çalışmalarda, süre, sıcaklık, derişim ve asit/örnek oranının etkisi incelendi ve 6 saatte, 85 °C'de, derişik sülfürik asit ile ve asit/örnek: 5: 1 şartlarında yapılan çalışma sonucunda %72,28'lik aktivasyon verimine ulaşıldı. Ayrıca aktivasyon veriminin çalışıldığı tüm denemelerde boya giderim verimleri de incelendi ve yukarıdaki şartlarda boya giderim verimi % 99,79 olarak oldukça yüksek gözlemlendi. Farklı süre, sıcaklık, asit derişimi, asit/örnek oranları parametreleri, aktivasyon verimini kayda değer şekilde etkilemektedir ve bu etki de doğal adsorbanın yapısının aktivasyon ile değişmesi ile açıklanabilir. Sonuç olarak alıç çekirdeğinin sülfürik asitle uygun şartlarda aktive edilmesi yoluyla yeni bir biyoadsorban hazırlanabileceği görülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan doğal alıç çekirdeğinin aktivasyon öncesi yüzey yükü (pH_{pzc}) yaklaşık 7 iken aktivasyon sonrası oluşan biocharın ise 4 civarında olduğu görüldü. Bu sonuçtan aktivasyon işleminin yüzey yükünü kayda değer şekilde etkilediği diğer bir ifade ile yüzey asitliğini artırdığı yorumu yapılabilir. pH, yaklaşık 4'ün üzerinde yüzey negatifle yükleneceğinden katyonik kirleticilerin adsorpsiyonunun bu pH üzerinde daha iyi gerçekleşeceği düşünülmektedir.

SEM analiz ve BET analizlerinden, aktivasyon işleminin yüzey özelliklerini (gözeneklilik, gözenek büyüklüğü, yüzey alanı vb.) genellikle olumlu yönde değiştirdiği ve bu değişiminde adsorpsiyon miktarındaki artışta ciddi rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Özellikle adsorban yapısındaki fonksiyonel grupların aydınlatılmasına yönelik Bohem Titrasyonu ve FTIR analizlerinden, alıç çekirdeğinin asitle aktivasyon sonrası kimyasal yapısının değişikliğe uğradığı toplam asidik grup miktarı artarken, bazik grubun azaldığı gözlenmiştir. FTIR analizlerinde aktive işlemiyle birlikte özellikle C=C bağlarının aktivasyonda etkili olduğu C=O bağlarına ait bantların ortadan kalktığı ve S=O ve S-O bağlarına ait yeni bantların gözlemlendiği ve adsorbanın yapısında sülfolanma gerçekleştiği sonucuna varıldı. Spektrum görüntülerinden anlaşılacağı üzere SAÇ' ye MM yüklenmesi sonucu spektrumda değişimler meydana geldi, N=O bağına ait, C-N-S bağına ait yeni bantlar gözlemlendi, buradan da MM'nin yapıya katıldığı sonucuna varıldı.

Çalışmada AÇ ve SAÇ için adsorban miktarı arttıkça boya gideriminin arttığı ve AÇ için 0,25 g, SAÇ için ise 0,1 g'dan sonra sabitlendiği gözlemlendi ve uygun adsorban dozunun AÇ için 0,25 g, SAÇ için de 0,1 g olduğu sonucuna varıldı.

Adsorpsiyona pH etkisi verileri değerlendirildiğinde AÇ'in adsorpsiyonunun pH 'den ciddi şekilde etkilendiği ve artan pH ile birlikte arttığı SAÇ'ın ise yüzey nötral yük noktası olan yaklaşık pH=4'ün altındaki değerlerde boya gideriminin daha az olduğu, bu pH değerlerinin üzerindeki değerlerde neredeyse %100'e yakın boya giderimi yüzdesine sahip olduğu sonucuna varıldı. Bu durum geliştirilen biyoadsorbanın katyonik kirleticilerin gideriminde geniş bir pH aralığında (4-10), yüksek verimle kullanılabileceğini göstermiştir.

MM derişimiyle adsorpsiyonun derişimi incelendiğinde AÇ'nin artan boya derişimiyle birlikte adsorpsiyon miktarının arttığı ancak boya gideriminin azaldığı görüldü. SAÇ'nin ise boya gideriminin 300 ppm'e kadar % 100'e yakın olduğu diğer bir ifade ile MM başlangıç derişiminden etkilenmediği, daha sonraki derişimlerde ise azaldığı, adsorpsiyon miktarının ise artan boya derişimi ile arttığı ve 300 ppm'den sonra doygunluğa ulaştığı (149,83 mg/g) sonucuna varıldı. Bu değer literatürde verilen bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında geliştirilen adsorbanın (SAÇ) MM için yüksek kapasiteye sahip olduğu gözlemlendi.

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi çalışmasına ait değerler incelendiğinde MM'nin SAÇ üzerine adsorpsiyonunun düşük derişimlerde (100 ppm, 200 ppm) sıcaklıktan etkilenmediği ancak yüksek derişimlerde artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür.

Tekstil kaynaklı boyar madde kirliliklerinin yüksek derişimlerde boya içerdiği [21] düşünöldüğünde sulardaki boyar madde kirliliklerini gidermede, geliştirilen biyoadsorbanla standart sıcaklıkta çalışmaktan ziyade daha yüksek sıcaklıklarda çalışmanın uygun olacağı değeriendirilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda ulaşılan R^2 değeriine bakılarak MM'nin aktive edilen alıç çekirdeğine adsorpsiyonuna Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğı belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyonun, tek tabakalı olarak gerçekteştiğine ve daha çok kimyasal etkileşimlerle meydana geldiğine işaret etmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izotermine göre AÇ ve SAÇ için sırayla 49,50 ve 151,52 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda ulaşılan regresyon katsayısı olan R^2 lerin büyüklüğü ve $Q_{deneyseel}-Q_{teorik}$ değeriilerinin birbirine yakınlığına göre adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. Derece kinetik modele daha uygun olduğı görölmüştür. Bu durum da kimyasal adsorpsiyona işaret etmektedir.

Termodinamik verilere bakılarak AÇ ve SAÇ için tüm derişimlerde ΔH değeriinin pozitif olduğı ve her iki adsorban açısından da adsorpsiyon işleminin endotermik olduğı sonucuna varıldı. ΔS değeriileri incelendiğinde yine çalışılan tüm derişimlerde (100, 200, 300, 400 ppm) entropinin arttığı ve adsorpsiyon gerçekteşirken katı-çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel hareketliliğinin arttığı sonucuna varılmıştır. Aynı tablolardan göröldüğü üzere Gibbs serbest enerjisinin AÇ için sadece 100 ppm ve 333 K' de negatif olması MM'nin AÇ' ye adsorpsiyonunun sadece yüksek sıcaklık ve düşük derişimlerde istemli olduğına işaret etmektedir. SAÇ' nin tüm sıcaklık ve derişimlerde negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olması SAÇ üzerine MM adsorpsiyonunun çalışılan her sıcaklık ve derişimde istemli olduğunu gösterir. Bu durum hazırlanan biocharın, alıç çekirdeğinin işlenmemiş haline göre termodinamik açıdan olumlu yönde değeriışikliğe uğradığına işaret etmektedir.

Tekrar kullanılabilirlik değeriileri incelendiğinde giderim veriminin ilk duruma göre 5. kullanım sonucunda yaklaşık sadece % 1'lik azalış gösterdiği görölmüştür. Hazırlanan biyoadsorbanın MM gibi katyonik boyar maddelerin sulardan

uzaklaştırılmasında oldukça etkin bir adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Çalışılan tüm pH değerlerinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası pH değerleri incelendiğinde tüm pH değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, MM'nin H⁺ iyonu ile iyon değişimi yapması sonucu ortama verilen H⁺ ile açıklanabilir. Bu durum adsorpsiyonun olası mekanizmasının iyon değişimine uygun olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada çevre dostu, kullanımı ekonomik, geniş bir pH aralığında MM gibi katyonik boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında etkili ve verimli şekilde kullanılabilcek bir biyoadsorban geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bayraktar, A.K., Doğal ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun (II), Nikel (II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
- [2] Pandey, S., A Comprehensive Review on Recent Developments in Bentonite-Based Materials Used As Adsorbents for Wastewater Treatment, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091-1113, 2017.
- [3] Albadarin, A., B., et al, Mechanism Analysis of Tatrizine Biosorption onto Masau Stones; A low cost by Product from Semi-arid Regions, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 478-482, 2017.
- [4] Ho, Y.S., McKay, G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 313., 1998.
- [5] Tebbutt, T., H., Y., *Principal of Water Quality Control*, University of Birmingham, 1977.
- [6] Garg, V., K., et al, Basic Dye (Methylene Blue) Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood sawdust: A Timber Industry Waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250, 2004.
- [7] Mahmoodi, N., M., Arami, M., Numerical Finite Volume Modeling of Dye Decolorization Using Immobilized Titania Nanophotocatalysis, *The Chemical Engineering Journal*, 146(2), 189-193, 2009.
- [8] Gupta, V., K., Suhas, Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal-A Review, *J. Environ. Manage.*, 90, 2313-2342, 2009.
- [9] Robinson, T., et al, A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Bioresour Technol.*, 77(3), 247, 2001.
- [10] Harry M., Francisco, R., R., *Activated Carbon*, Elsevier Science-Technology Books, August 2006.
- [11] Seow T., W., Lim, C., K., Removal of Dye by Adsorption: A Review, 11, 2675-2679, 2016.
- [12] Tchobanaglou, G., Burton, F., L., Stensel, H., D., *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Metcalf and Teddy, McGraw Hill 1819 USA, 2003.
- [13] Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., Witek-Krowiak, A., Agricultural Waste Peels as Wersatile Biomass for Water Purification-A Review, *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271, 2015.
- [14] Gautam, R.K., Muhoo, A., Lofrano, G., Biomass-derived Biosorbents of Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259, 2014.

- [15] Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik –Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 197, 2002.
- [16] Çakmakçı M., Özkaya B., Yetilmezsoy K., Demir S., İçme Suyu Arıtma Tesislerinin Tasarım Esaslarının ve Normlarının Belirlenmesi ve Rehber Kitap Hazırlanması Projesi, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 2014.
- [17] Gürtekin, E., Şekerdağ, N., Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Prosesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3), 229-236, 2008.
- [18] Saba, B., Christy, A., D., Jabeen, M., Kinetic and Enzymatic Decolorization of Industrial Dyes Utilizing Plant-based Biosorbents: A Review, Environmental Engineering Science, 33, 601-614, 2016.
- [19] Grande, G., A., Treatment of Wastewater from Textile Dyeing by Ozonization, PhD thesis. DOI: 10.6092/polito/porto/2591378. Available at: <http://porto.polito.it/2591378/> (accessed July 3, 2016), 2015.
- [20] Yagub, M., T., at al, Dye and Its Removal from Solution by Adsorption-A Review, 209, 172-184, 2014.
- [21] Salleh, M., A., M., at al, Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review, Desalination, 280, 1-13, 2011.
- [22] Belayachi, A., at al, The Influence of Surface Functionalization of Activated Carbon on Dyes and Metal ion Removal from Aqueous Media, Desalination and Water Treatment, 57, 17557-17569, 2015.
- [23] Albadarin, A., B., at al, Activated Lignin-Chitosan Extruded Blends for Efficient Adsorption of Methylene Blue, Chem. Eng. J., 307, 264-272, 2017.
- [24] Bansal, R., C., Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis Group, LLC, 2005.
- [25] Saygılı, H., Bazı Bitkisel Posalardan Nanogözenekli Aktif Karbonlar Üretilmesi ve Bazı Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2015.
- [26] Naghizadeh, A., Nasserı S., Nazmara, S., J. Environ. Health Sci. Eng. 8, 317, 2011.
- [27] Rehab, M., A., at al, Potential of Using Green Adsorbent of Heavy metal from Aqueous solution: Adsorption Kinetics, İsotherm, Thermodynamic, Mechanism and Economic Analysis, 91, 317-332, 2016.
- [28] Arslan, S., Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [29] Koçer, O., Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 2013.

- [30] Umi Fazara, M., A., Preparation of Activated Carbon Using Sea mango (Cerbera odollam) with Microwave-assisted Technique for the Removal of Methyl Orange from Textile Wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 57, 29143-29152, 2016.
- [31] Saratale, R., G., at al, Preparation of Activated Carbon From Peach Stone by $H_4P_2O_7$ Activation and Its Application for the Removal of Acid Red 18 and Dye Containing Wastewater, 51, 164-177, 2016.
- [32] Akkaya, G., Sulu Çözümlerden Bazı Boyarmadde ve Ağır metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2012.
- [33] Zincir E, Modifiye Edilmiş Perlit ile Atık Sulardan Bor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- [34] Gupta, V.K., at al, Polyaniline Zirconium (IV) Silicophosphate Nanocomposite for Remediation of Methylene blue dye from waste water. *J. Mol. Liq.* 190, 139–145, 2014.
- [35] Tasar, S., Kaya, F., "Ozer, A., Biosorption of lead (II) İons from Aqueous Solution by Peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ.Chem. Eng.* 2, 1018–1026. 2014.
- [36] Alkan, M., Demirbas. O., Dogan, M., Adsorption kinetics and thermodynamicsof an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 101, 388–396, 2007.
- [37] Chen, F., at al, Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
- [38] Savcı S., Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana 2005.
- [39] Orbak İ., Aktif Karbon ile Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [40] Akyıldız H., H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [41] Li, B.,Charaterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons, *Taiyuan University of Science & Technologys.* 172-173, 2010.
- [42] Yau, Z., Wang, L., Qi, J., Biosorption of Methylene blue from Aqueous Solution Using bioenergy forest waste: *Xanthoceras sorbifolia* seed cost. *Clean. Soil Air Water*, 37(8), 642-648, 2009.
- [43] Sun, Y., N., at al, Effects of feedstock type, production method, and prolysis temperatur and biochar and hydrochar properties, *Chem. Eng. J.*, 240, 574-578, 2014.

- [44] Erdik E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara, 2007.
- [45] Pavia, D., L., Lampman, G., M., Kriz G., S., İntroduction to spectroscopy, Washington University, Bellingham, Washington.
- [46] Döşemen Y., Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [47] Çiçek İ., Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul , 1998.
- [48] Gürten İ., I., Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [49] Gisi, S., D., at al, Characteristic and Adsorption Capacities of Low-cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review, Sustainable Materials and Technologies, 9, 10-40, 2016.
- [50] Cavuşoğlu, H., Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2010.
- [51] Mosa, S., M., Adsorption of some heavy metals and (Mg^{2+} , Ca^{2+}) ions from aqueous solutions by using different environmental residuals as a cheap adsorbents at optimum conditions, Sci. J. Chem., 2 (1) 1–5, 2014.
- [52] Dabioch, M., R., at al, A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification, Cent. Eur. J. Chem. 11 (5), 742–753, 2013.
- [53] Boehler, M., B., at al, Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon, Water Sci. Technol., 66 (10), 2115–2121, 2012.
- [54] Sidheswaran, M., A., H., at al, Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters, Build Environ. 47, 357–367, 2012.
- [55] H.F.L. Wertheim, D., M., at al, Studying the effectiveness of activated carbon R95 respirators in reducing the inhalation of combustion by-products in Hanoi, Vietnam: a demonstration study, Environ. Health, 11 (72), 2012.
- [56] Reife, A., Freeman, H., S., Environmental Chemistry of Dyes and Pigments, Wiley, US, 1996.
- [57] Gautam, R., K., at al, Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, J. Environ. Chem. Eng., 2, 239–259, 2014.
- [58] Lofrano, G., Emerging Compounds Removal From Wastewater, Springer, Netherlands, 15–37, 2012.

- [59] Bayar E., Deligöz A., Alıç (*Crataegus Monogyna* jacq.) Fidanlarının Morfolojisi ve Kök Gelişme Potansiyeli Üzerinde Yetiştirme Sıklığının Etkisi, *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 17(1), 7-11, 2016.
- [60] Daglia M., et al, Polyphenolic Composition of *Crataegus Monogyna* jacq.: From Chemistry to Medical Applications, *Nutrients*, 7, 7708-7728, 2016.
- [61] Balta M., F., Karakaya O., Kaptan Ekici G., Çorum'da Yetişen Alıçların (*Crataegus* spp.) Fiziksel Özellikleri, *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, 2, 35-41, 2015.
- [62] Yanar M., et al, Morphological and Chemical Diversity Among Hawthorn (*Crataegus* spp.) Genotypes from Turkey, *Scientific Research and Essays*, 6(1), 35-38, 2011.
- [63] Balta M., F., Some Fruit Traits of Hawthorn (*Crataegus* sp.) Genetic Resources from Malatya, Turkey, *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 2(6), 531-536, 2006.
- [64] Meriçli A., H., *Crataegus* (Alıç) Türlerinin Kimyasal Bileşikleri ve Farmakolojik Etkileri, *Pharmacia-JTPA*, 63, 26-30, 1989.
- [65] Karagöz, S., et al, Activated Carbons from Grape Seeds by Chemical Activation with Potassium Carbonate and Potassium Hydroxide, *Applied Surface Science*, 293, 138-142, 2014.
- [66] Soleimani, M., Kaghazchi, T., Adsorption of Gold ions from Industrial Wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste, *Bioresource Technol.*, 99, 5374–5383, 2008.
- [67] Ucar, S., et al, Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by $ZnCl_2$ activation, *Appl. Surf.Sci.* 255 8890–8896. 2009.
- [68] Savova, D., et al, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, 21, 133–142, 2001.
- [69] Güzel, F., et al, Optimal Oxidation with Nitric Acid of Biochar Derived from Pyrolysis of Weeds and Its Application in Removal of Hazardous Dye Methylene Blue from Aqueous Solution, *Journal of Cleaner Production*, 144, 260-265, 2017.
- [70] Wang, X., et al., Adsorption of Rodamine-B from Aqueous Solution Using Treated Rice husk-based Activated Carbon, *Colloids and Surfaces*, 446, 1-7, 2014.
- [71] Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S., Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66, 189–195, 2003.
- [72] Juang, R., S., Wu, F., C., Tseng, R.,L., Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 201, 191–199, 2002.

- [73] Thinakaran, N., et al, Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *J. Hazard. Mater.*, 158,142–150, 2008.
- [74] Akmil-Basar, C., Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures, *J. Hazard. Mater.* 127 73–80, 2005.
- [75] Malik, R., Ramteke, D.S., Wate S., R., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Manag.* 27, 1129–1138, 2007.
- [76] Tseng, R., L, Wu, F., C., Juang, R., S., Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, *Carbon*, 41, 487–495, 2003.
- [77] Annadurai, G. Juang, R.,S., Lee, D., J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 92, 263–274, 2002.
- [78] Arami, M., et al, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *J. Hazard. Mater.* 135 171–179, 2006.
- [79] Ezechi, E., H., et al, Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Process. Saf. Environ.* 98, 16–32, 2015.
- [80] Gürses, A., et al, Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: Kinetic, thermodynamic and equilibrium approach, *J. Water Process Eng.* 2, 10–21, 2014.
- [81] Shi, W., X., Xu, X., J., Sun, G., Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1841–1850, 1999.
- [82] Tavlieva, M., P., et al, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *J. Colloid Interface Sci.*, 409, 112–122, (2013)
- [83] L. Ding, B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo, X. Wang, Y. Liu, Adsorption of rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon, *Colloids Surf. A* 446 (2014) 1–7.
- [84] Velazquez-Jimenez, L., Pavlick H., A., Rangel-Mendez, J.R., Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind. Crop. Prod.* 43, 200–206, 2013.
- [85] Sreenivas, K.M., et al, Reutilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium(VI) biosorption: equilibrium and column studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 455–462, 2014.
- [86] Feng, N., Guo, X., Liang, S., Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, *J. Hazard. Mater.*, 164, 1286–1292, 2009.

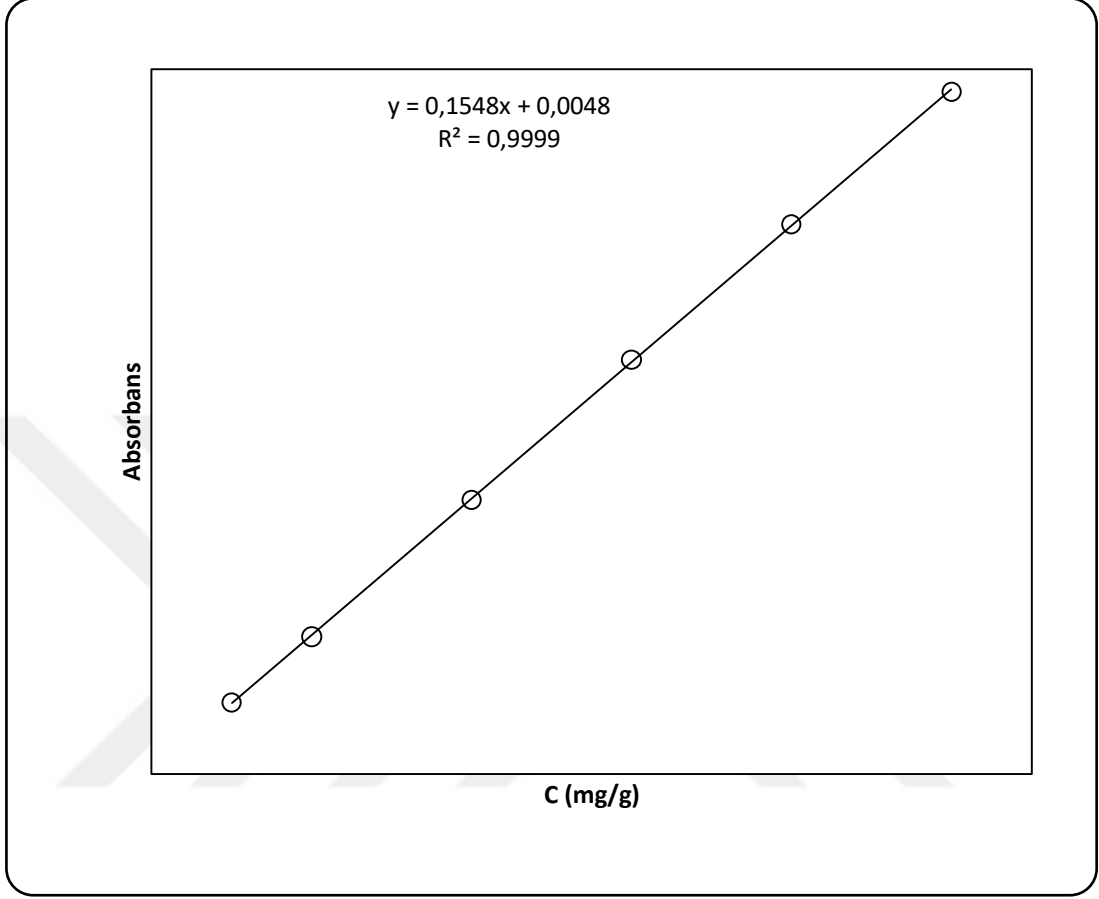
- [87] Pandey, R., et al, Removal of Cd (II) ions from simulated wastewater by HCl modified Cucumis sativus peel: equilibrium and kinetic study, *Air Soil Water Res.*, 7 93–101, 2014.
- [88] Basu, M., Guha, A., K., Ray, L., Biosorptive removal of lead by lentil husk, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(2), 1088–1095, 2015.
- [89] Yadav, D., et al, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process. Saf. Environ.* 94, 402–409, 2015.
- [90] Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici, S., Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution, *Food Chem.*, 135 2229–2234, 2012.
- [91] Kumar, P., S., Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design, *Chem. Eng. J.* 167, 122–131, 2011.
- [92] Tasaso, P., Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel, *J. Clean Energy Technol.*, 2, 154–157, 2014
- [93] Husein, D., Z., Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel, *Desalin. Water Treat.* 51, 6761–6769, 2013.
- [94] Hossain, M., A., et al, Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresour. Technol.*, 121, 386–395, 2012.
- [95] Liu, W., et al, Comparative study of adsorption of Pb (II) on native garlic peel and mercerized garlic peel, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 2054–2063, 2014.
- [96] Zou, W., Zhao, L., Zhu, L., Efficient uranium(VI) biosorption on grapefruit peel: Kinetic study and thermodynamic parameters, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292, 1303–1315, 2012.
- [97] Saha, R., et al, Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel, *Res. Chem. Intermed.* 39, 2245–2257, 2013.
- [98] Ding, Y., et al, Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw, *Bioresour. Technol.*, 114, 20–25, 2012
- [99] Liu G., Zhang W., Synthesis, characterization of amino modified walnut shell and adsorption for Pb (II) ions from aqueous solution, Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, School of Environmental and Chemistry engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, 066004, China.
- [100] Abdullah, E., C., New Generation of Magnetic Microporus Material for Enhancing Route for Methylene blue Removal from Waste water, *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 6, 2017.

- [101] Alahabadi A., Moussavi, G., Preparation, Characterization and Atrazine Adsorption potential of Mesoporous Carbonate-induced Activated Biochar (CAB) from Calligonum Comosum Biomass: Parametric Experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 40-52, 2017.
- [102] Kaouah, F., Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. *J. Clean. Prod.*, 54, 296–306, 2013
- [103] Mohan D., et al, Removal of Pyridine from aqueous Solution Using Low-Cost activated Carbons Derived from Agricultural Waste materials, *Carbon*, 42, 2409-2421, 2004
- [104] Yakout, S., M., Metwally, S., S., El-Zakla, T., Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: Competition with humic acids, *Appl. Surf. Sci.*, 280 745–750, 2013
- [105] Özenir, Z., Dekstran Sülfat / Glisidil Metakrilat Hidrojellerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Y.L.T., Hatay, 2012.
- [106] Güney S., Piperazin Esaslı Metal Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özellikleri, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Ens., Samsun, 2008.
- [107] Kavitha D., Namasivayam C., Experimental and Kinetic Studies on Methylene blue Adsorption by Coir Pith Carbon, *Bioresour. Technol.*, 98, 14-21, 2007.
- [108] Aygün, A., Yenisoy-Karakaş S., Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nut shells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 66, Issues 2–3, 5, Pages 189–195, 2003.
- [109] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption, *Biores. Technol.*, 99, 6214–6222, 2008.
- [110] Paçacı, T., Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2017.
- [111] Belala, Z., Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 271, 80–87, 2011.
- [112] Wu, Y., et al, Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw. *J. Chem. Eng. Data* 54, 3229, 2009
- [113] Gong, R., et al, Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull, *J. Hazard. Mater.* 121 247–250, 2005.

- [114] Basar, C., A., Applicability of the various adsorption models of adsorption onto activated carbon prepared from apricot waste. *J. Hazard. Mater.*, 135, 232, 2006
- [115] Sen T.K., Afroze S., Ang H. M., 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*; 2010.
- [116] Hameed, B., H., El-Khaiary, M., I., Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull, *J. Hazard. Mater.* 155, 601–609, 2008.
- [117] Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* Volume 164, Issues 2–3, Pages 870–875, 2009.
- [118] Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination* Volume 225, Issues 1–3, Pages 13-28, 2008.
- [119] Hamdaoui, O., et al, Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Chem. Eng. J.*, 143, 73-84. 2008.
- [120] Dahri, M. K., et al, Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut Shell for Removal of Malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and Regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1434-1444, 2014.

EKLER

EK 1. Çalışma Eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

1982 Yılında Çorum Eskice Köyü'nde doğan Yasin AKKÖZ, ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimini sırasıyla Eskice Köyü İlkokulu, Bahçelievler Ortaokulu ve Çorum Cumhuriyet Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2000 yılında kazandığı Marmara Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2005 yılında mezun olmuştur. 2007-2014 yılları arasında teğmen ve üsteğmen rütbelerinde subay olarak görev yapmıştır. 2014 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme bölümünden, 2016 yılında Anadolu Üniversitesi Adalet bölümünden mezun olmuştur. 2015 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığında Kimya/Kimya Teknolojileri Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

2016 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya bölümünde Yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında “**Aktive Edilmiş Biyoadsorbanlar İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu**” başlıklı Yüksek lisans tezini hazırlayarak yüksek lisansını tamamlamıştır.

İletişim Bilgileri

Adres: Yeşilöz Mah. 2011. Sok. No: 25 D: 10 Sorgun /YOZGAT.

Telefon: 05336168903

e-posta: yasakkoz@gmail.com