

TC.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇÖREK OTU (*Nigella sativa*) KÜSPESİNİN TEKSTİL BOYAR MADDE
BİYOSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şeyda ÜSTEK CENGİZ
1.DANIŞMAN: Dr. Öğrt. Ü. Sema KAPTANOĞLU
2.DANIŞMAN: Dr. Öğrt. Ü. Ali Rıza KUL

VAN – 2019

TC.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇÖREK OTU (*Nigella sativa*) KÜSPESİNİN TEKSTİL BOYAR MADDE
BİYOSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Şeyda ÜSTEK CENGİZ
1.DANIŞMAN: Dr. Öğrt. Ü. Sema KAPTANOĞLU
2.DANIŞMAN: Dr. Öğrt. Ü. Ali Rıza KUL

VAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

..... KAMYA Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Ü.....
Sema KAPTANOĞLU danışmanlığında, Seydi YİĞEK GENELİZ
tarafından sunulan” GÖREK ÖZEL (NİGELLA SİVA) KİŞİSİNİN
TEKSTİL SİYAL NANE BİYOSOR BİYONANMA KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI”
isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri
gereğince 23 / 07 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile
başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans/ Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Dr. Sema Kaptanoğlu

İmza:

Üye

Dr. Öğr. Ü. Fatih TEZELMET

İmza:

Üye

Dr. Öğr. Üyesi ADNAN ALDEMİR

İmza:

Üye

.....

İmza:

.....

Üye

.....

İmza:

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...28.../...06.../2019 tarih ve
...2019.../35...-X.I... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../20

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Şeyda ÜSTEK CENGİZ

ÖZET

ÇÖREK OTU (*Nigella sativa*) KÜSPESİNİN TEKSTİL BOYAR MADDE BİYOSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÜSTEK CENGİZ, Şeyda
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışman: Dr. Öğrt. Ü. Sema KAPTANOĞLU
2. Danışman: Dr. Öğrt. Ü. Ali Rıza KUL
Temmuz 2019, 61 sayfa

Doğada bulunan ancak hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki miktarları her geçen gün artan boyar madde toksik etkileri ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle önem arz etmektedir. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan tekstil boya ları yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında birikebilir. Buldukları ortamlarda birikebilen tekstil boya ları, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir. Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) ve Malahit yeşili ($C_{23}H_{25}ClN_2$) 4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]-N,N-dimetilanilin tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sularda metilen mavisine ve malahit yeşiline rastlanmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmaları, çörekotu ile yapılmıştır. Metilen mavisinin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5.34'deki ve Malahit yeşilinin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5.60'daki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen boyar madde konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Böylelikle pH 5.34'de metilen mavisi ve pH 5.60'da malahit yeşili ile çörek otu küspesi arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biosorpsiyon, Çörek Otu (*Nigella Sativa*), Malahit yeşili, Metilen mavisi.

ABSTRACT

THE RESEARCH OF THE USAGE OF THE PULP OF BLACK SEED (*Nigella sativa*) IN THE BIOSORPTION OF THE TEXTILE DYESTUFF

ÜSTEK CENGİZ, Şeyda

M. Sc., Thesis, Chemistry Science

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr.Sema KAPTANOĞLI

2.Supervisor: Assist. Prof. Dr.Ali Rıza KUL

July 2019, 61 page

The colorant that exist in nature but the amount of which rises in water, soil and air dy by day as a result of the industrial activities has importance both its toxical effects and the harm they give to the nature. The textile colorant which we face in the natural watery areas as a result of uncontrolled agriculture, can pile up not only in the body of water but also in the structure of watery areas. The textile colorants that can pileup where they are, can show toxical effects on living creatures.

As the methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_{35},3H_2O$), (3,7 bis(dimentionin fenazotiyonyum chlorure) and Malahit green ($C_{23}H_{25}ClN_2$), 4[(4-dimentioninofenil) fenil-mentil]-N-N dimentioninilin are commonly usedin the textile area as colorant element and redox indicator it can be seen methylene blue in the waste water.

The studies of adsorbation are Made With Black Seed (*Nigella Sativa*). It is searched the effects of the colorant element concentratoin and temperature on the absorbtion mechanism one of the Physicochemical features of methylene blue pH=5.34 and pH=5.60 which is one of the Physicochemical features of malahit green. In this way, it has ben observed that there are different adsorbation behaviours between the pH=5.34 methylene blue and pH=5.60 malahit green.

Keywords: Biosorption, Black Seed(*Nigella Sativa*), Malahit Green, Methylene Blue.



ÖN SÖZ

Çörek otu küspesi adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi isimli bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile bana rehberlik eden, tez konusunun önerilmesinden tamamlanmasına kadar geçen sürede benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen birinci danışman hocam Sayın Dr. Öğrt. Ü. Sema KAPTANOĞLU' na ve ikinci danışman hocam olan Sayın Dr. Öğrt. Ü. Ali Rıza KUL'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Dr. Öğrt. Ü. Adnan ALDEMİR ve meslektaşım Veysel BENEK'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisi ve desteği ile hep yanımda olan, varlığı ile güven veren sevgili eşim Ahmet CENGİZ'e ve bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, hep yanımda olan anneme, babama da sonsuz teşekkür ederim.

2019

Şeyda ÜSTEK CENGİZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1. Adsorpsiyon	5
2.1.1. Adsorpsiyon türleri	6
2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon.....	6
2.1.3. Kimyasal adsorpsiyon	7
2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	9
2.3. Adsorpsiyon Oluşum Mekanizması.....	13
2.4. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler	13
2.5. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik	14
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği	14
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	17
2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler	18
2.9. Adsorpsiyon Eşitlikleri	19
2.9.1. Langmuir izotermi	20
2.9.2. Freundlich izotermi.....	21
2.10. Boya ve Boyar madde Kimyası	22
2.10.1. Metilen mavisi	27
2.10.2. Malahit Yeşili	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal	35

	Sayfa
3.1.1. Çörek Otu (Nigella Sativa)	35
3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	35
3.1.3. Deneylede kullanılan Boyar maddelerin özellikleri	35
3.1.4. Kullanılan cihazlar	37
3.1.5. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	37
3.2.Yöntem.....	38
4. BULGULAR	39
4.1. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerinde metilen mavisi çözeltilerinin sorpsiyonuna derişimin etkisi.....	39
4.2. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerinde malahit yeşili çözeltilerinin sorpsiyonuna derişimin etkisi.....	41
4.3. Sorpsiyon izotermi.....	43
4.3.1. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	43
4.3.2. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerinde malahit yeşili sorpsiyon izotermi	49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZ GEÇMİŞ.....	61

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. R_L sabiti değerleri ve izoterm tipleri.	21
Çizelge 4.1. Metilen mavisinin Çörek Otu (<i>Nigella Sativa</i>) sorpsiyonun hesaplanması için gerekli Langmuir ve Freundlich parametreleri	48
Çizelge 4.2. Malahit yeşilinin Çörek Otu (<i>Nigella Sativa</i>) sorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	52



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.2. Malahit yeşilinin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü.	34
Şekil 4.1. Metilen Mavisinin açık kimyasal formülü.....	36
Şekil 4.2. Malahit yeşilinin kimyasal formülünün açık gösterimi.....	36
Şekil 4.1. Metilen mavisinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50 ppm, T: 298K].....	39
Şekil 4.2. Metilen mavisinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 303K].....	40
Şekil 4.3. Methylene blue'nun çörek otu üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ : 10-50ppm, T : 308K].....	40
Şekil 4.4. Metilen mavisinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 313K].....	41
Şekil 4.5. Malahit yeşilinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 298K].....	41
Şekil 4.6. Malahit yeşilinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 303K].....	42
Şekil 4.7 Malahit yeşilinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 308K].....	42
Şekil 4.8. Malahit yeşilinin Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C ₀ :10-50ppm, T: 313K].....	43
Şekil 4.9. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (298 K).....	45
Şekil 4.10. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (303 K).....	45
Şekil 4.11. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (308 K).....	46
Şekil 4.12. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (313 K).....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (298 K).	47
Şekil 4.14. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (303 K).	47
Şekil 4.15. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (308 K).	48
Şekil 4.16. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (313 K).	48
Şekil 4.17. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (298 K).	49
Şekil 4.18. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (303 K).	49
Şekil 4.19. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (308 K).	50
Şekil 4.20. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (313 K).	50
Şekil 4.21. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (298 K).	51
Şekil 4.22. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (303 K).	51
Şekil 4.23. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (308 K).	52
Şekil 4.24. Çörek Otu (Nigella Sativa) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (313 K).	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklama
AG	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
AH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
AS	Entropi değişimi (kJ/mol K)
A	Toplam yüzey
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabiti
Co	Çözeltideki adsorplanan maddenin doyunluk konsantrasyonu (mol/L)
Ce	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
g	Entropi faktörü
kf	Freundlich izotermi sabiti (mol/g)
n	Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)
qe	Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)
qm	Tek tabaka kapasitesi ya da doyunluk kapasitesi (mol/g)
P	Adsorpsiyon denge basıncı
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	Adsorplayıcının birim kütleinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini
°C	Celcius (Sıcaklık birimi)
AO	10^{10} m
ml	Mililitre

Simge	Açıklama
d/d	Devir/dakika
rpm	Dakika devir sayısı
k_2	Pseude ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
kc	Denge sabiti
Ca	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/L)
R^2	Kolerasyon katsayısı gram



1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

İnsan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel atıklar neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların, hiç şüphesiz, vazgeçilmez ihtiyacı ve temel yaşam kaynağı sudur. Ancak günümüz fabrikaların üretim sonucu olarak atık sular oluşmaktadır. Günümüzde tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular, içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, renkli oldukları için de çevre estetiği açısından çirkin görüntülere neden olmaktadır. Çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak tanımlanır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirleticiler hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Başlıca kirlilik çeşitleri: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirliliktir. Yerkürenin yüzde yetmişini oluşturan su kütleleri (hidrosfer) göz önüne alındığında ise su kirliliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır.

Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler su kirliliğini meydana getiren başlıca etkenlerdir. Bu kirlilik canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Tekstil ve boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde çevre sorunlarının başında gelmektedir. Boya ve tekstil fabrikalarının pek çoğunda arıtma sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdikleri çeşitli boyar maddeler ve bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal iyonlarından dolayı ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksin etki yapmaktadır (Serin, 2010; Yağız, 2016).

Özellikle su ve havanın canlıların yaşamı için hayati öneme sahip olmalarından dolayı çevre kirliliğinde en çok dikkat çeken alanlardır.

Boyar maddeler kompleks yapılı düşük biyolojik çökelme etkisine sahip olan polimerik maddelerdir. Boyanın gücüne ve işleme metoduna bağlı olarak boyama tankındaki konsantrasyonları 10-1000 mg/L arasındadır. Kumaşlar, bir yığının boyanması esnasında hidrolizlenmiş boya moleküllerinin % 50-70'ini absorblar ve tanktaki artan boya çözeltisi durulanmayla %20-40'luk miktara seyreltilir. Boya endüstrisinin yarısından çoğunda en az bir azo grubu içeren azo bileşikleriyle bir veya daha fazla alkil sülfonat reaktif grubu içeren yaklaşık 3000 değişik boya kullanıldığı bilinmektedir (İnce ve Tezcanlı, 1999).

Tekstil endüstrisi, üretim prosesinde oldukça çok miktarda su tüketmektedir. Su, özellikle kumaşların boyandığı ve son ürünlerin elde edildiği boyama ve sonlanma işlemlerinde kullanılır. Boyama ve sonlanma işlemlerindeki kullanılmış su atık su olarak sonlanır ve boşaltılmadan önce mutlaka bir arıtım işlemine tabi tutulması gerekir. Boyama işleminde kullanılmış boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi özellikle pH, renk ve atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri gibi atık su özelliklerinde oldukça büyük değişimlere neden olur. Ülkemizde tekstil boyama ve sonlanma işlemlerinden kaynaklanan atık suyun toplam hacmi 150 milyon m³ /yıl kadardır (İnce, Tezcanlı, 1999). Boyama prosesinde çok farklı türlerde boyalar kullanıldığından tekstil atık sularının pH'sı 2-12 gibi büyük bir aralığa sahiptir. Buna karşılık bu tip atık suların temizlenmesinde kullanılan biyolojik ve kimyasal arıtım işlemleri pH'ya son derece bağlıdır. Bu nedenle tekstil atık sularının bu gibi yöntemlerle arıtımı pH ayarlaması yapılmaksızın mümkün olmamaktadır.

Sınırsız ihtiyaçlar ve kıt kaynaklar ilişkisi üzerinden açıklanan insan ve doğa ilişkisi özellikle de günümüzde nüfusun hızla artması ve teknolojik gelişmelerden dolayı çok daha hassas bir noktaya gelmiş bulunmaktadır. Artan insan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürünlerin üretiminin baş döndürücü hızla gelişmesi dünyayı ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek değişik çevre sorunları ile karşı karşıya getirmiştir. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere çeşitli sağlık sorunları ve bazı canlıların soylarının tükenmesi gibi birçok sorunu da beraberinde getirmiştir.

Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atık su oluşturmaktadır (Erdem, 2004; Eser, 2013).





2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; çözültü ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon; tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon; katıya adsorplayıcı (adsorban); katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) denir (Çiçek, 2005; Alacabey, 2014).

Adsorpsiyon, atıkların arıtılmasında maliyeti düşük olduğundan genellikle tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir. Konvansiyonel metod için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimlidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun, atık suda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı boyayı bölmeden, parçalamadan atık sudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırmaktadır (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmıştır (Yıldırım, 2003; Eser, 2013).

2.1.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilenir (Tatlı, 2003; Eser, 2013).

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından elektrostatik ve disperseadsorpsiyon olarak iki şekilde gruplandırılır (Yıldırım, 2003; Eser, 2013).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşmaktadır (Eser, 2013).

2.1.3. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması aşağıdaki şekilde yapılır.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır (Yörükoğulları, 1997; Yağız, 2016).

2. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalır, sıcaklık yükseldikçe kimyasal adsorpsiyon ise artar.

3. Yeteri seviyede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikilinin türüne bağlıdır ve türler arasında kimyasal ilgi gerekir.

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

5. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tek tabakalı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir.

2.1.3.1. İyonik adsorpsiyon

İyonik Adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunurlar (Tatlı 2003; Eser, 2013). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde bulunur (Al-Ghouti, 2003; Babel 2003; Eser, 2013).

2.1.3.2. Biyosorpsiyon

Bir çözültiden biyokütle ile biyolojik olarak parçalanamayan metal ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan tekniktir. Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksik maddelerin tutulması olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütleyle adsorpsiyon ile özdeşleştirilmektedir.

Adsorpsiyon atıksuların arıtılmasında daha kolay uygulanabilirliği ve daha etkili olması bakımından diğer metotlarla karşılaştırıldığında daha cazip görülmektedir. Son yıllarda bilim adamları adsorpsiyon prosesinde çeşitli biyosorplayıcılar kullanımına odaklanmıştır (Mohan ve ark., 2007). Geçtiğimiz yıllarda birçok araştırmacı çeşitli düşük maliyetli materyaller kullanarak çeşitli kirleticilerin atık sulardan giderimi için araştırmalar yapmıştır. Örneğin ahşap sanayinin bir yan ürünü olan talaş, katı yakıt ya da ambalajlama materyali olarak kullanılmakta, maliyeti ihmal edilecek kadar çok düşük düzeydedir (Garg ve ark., 2004). Talaş, yapısında lignin, hemiselülöz, selülöz gibi organik bileşikler bulundurduğu için, boyarmadde, metal ve diğer kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılmışlardır (Shukla ve ark., 2002). Talaş gibi birçok katı atık örneğin çim atıkları (Hameed ve ark., 2009), muz atıkları (Hammedve ark., 2009) (Annadurai ve ark., 2002), kabak çekirdeği kabukları (Hammed ve El-Khaiary, 2008), ananas sapları (Hammed ve ark., 2008), fıstık kabuğu (Gong ve ark., 2005), buğday kabukları (Bulut ve Aydın, 2006) vb. gibi bitkisel atıklar düşük maliyetli hatta maliyetsiz oluşları ve doğada bol miktarda bulunmaları nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Literatürde ve uygulamalarda aktif karbonun boya ve diğer safsızlıkların gideriminde kullanılan en iyi adsorban olduğu belirlenmiştir fakat maliyeti yüksektir. Ekonomik, kolay uygulanabilen ve yüksek etkiye sahip adsorplayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle aktif karbon yerine genellikle daha düşük adsorpsiyon kapasiteli ve düşük maliyetli adsorplayıcılar geliştirilmeye çalışılmış ve çalışılmaktadır. Boya içeren atık suların renksizleştirilmesi için bakteri, mantar ve algler dâhil olmak üzere mikroorganizmalar yaygın olarak kullanılır (Dündar ve Nuhoğlu, 2007). Aynı zamanda endüstriyel atıklar ve tarım atıkları da ağır metal ve boya gideriminde kullanılmaktadır. Sulu çözültülerden ağır metal ve boya giderimi için çeşitli

biyomateryallerle sorpsiyonunun gerçekleştirildiği büyük uygulamalar bulunmaktadır (Ahluwalia ve Goyal, 2007). Ayrıca, atık maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal metotlarla ön arıtım işlemine tabi tutulması biyosorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Biyosorpsiyonda kullanılacak biyoküteller seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel uygulamalarda toz halde kullanılan biyokütlenin, arıtma işleminin ardından ayrıştırılmasının zor olması, büyük miktarlarda biyokütle kaybı gibi sorunların yaşanması olasıdır. Buna çözüm olarak araştırmacılar biyokütlenin, biyopolimerik ya da polimerik matris içerisinde sabitlenmesini denemişlerdir. Biyokütle düşük yoğunluklu, zayıf mekanik dayanıklılığa sahip ve sert olmayan küçük partiküllerden oluşur. Bu yüzden biyoküteller serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılabilirler. İmmobilizasyon sistemi biyokütleye; doğru boyut, mekanik dayanıklılık, sertlik ve gözenekli yapı sağlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize edilmiş biyokütellerin serbest halde olanlara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır. Tabi ki bu yöntemin önemli dezavantajları da vardır. Biyokütleye uygulanan bu ön işlem, maliyeti arttırdığı gibi organik kütle transfer kinetiklerini de ters yönde etkilemektedir. Bunun yanında biyokütlenin bir kısmı immobilize edildiği yatağın içinde kalacağından molekül bağlama verimliliği düşmüştür (Aksu, 2005).

2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

2.2.2.1. Adsorbentin tanecik boyutu

Bir adsorbentin tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerden biridir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyük olmuştur (Keskinler ve ark., 1994; Yağız, 2016).

Adsorbentin tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı buna bağlı olarak artmaktadır.

2.2.2.2. Sıcaklık

Genellikle sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat

moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Bunlara ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirmiştir (Wang ve Li, 2007; Yağız, 2016).

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasıyla olur (Tekir, 2006).

2.2.2.3. Başlangıç adsorbat derişimi

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceğinden adsorbant tarafından adsorplanan molekül miktarı da değişecektir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmıştır (Erdem ve ark., 2004).

2.2.2.4. Ortam pH'ı

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde

adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbant yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesinden kaynaklıdır (Yağız, 2016).

2.2.2.5. Adsorbantın çözünürlüğü

Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbantı çözeltilden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelmektedir (Yağız, 2016).

2.2.2.6. Adsorbent yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbantın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbant ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır (Yağız, 2016).

2.2.2.7. Adsorbant maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel gözenek boyutları büyük reçineler, bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbant maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230^{\circ}C$ 'den $815^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü, 600-900 °C'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO₂ ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon, özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 A⁰'luk (A⁰=10"10m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler) 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10-4 mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşturmaktadır (Özer, 2007).

Silikajel; sodyum silikat çözeltilisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alüminasilikatlardır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler 3-10 A⁰ por boyutuna sahiptirler. Zeolitler; kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama 2 gözenek çapı, 10-60 A yüzey alanı 300-1200 m/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılır (Özer, 2007; Yağız, 2016).

2.3. Adsorpsiyon Oluşum Mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü ise çeken kuvvet dışı çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır (Özer, 2007).

2.4. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımının son basamağında sıklıkla kullanılır (Noll ve ark., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmektedir (Özer, 2007).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

2.5. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik

Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilmektedir (Grangusit ve Amero, 1948; Eser, 2013).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1. Mikro (çok küçük) Gözenekler: Bunların yarıçapları 15 \AA 'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2. Yarı Mikro (küçük) Gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 \AA arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. Makro (büyük) Gözenekler: Yarıçapları 150 \AA 'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion).

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olmaktadır (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2004; Keskinan ve ark., 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için “Eş.2.1” $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dakikalık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise qt değerinin zamanın kareköküne “Eş. 2.1” karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verir (Waranusantigul ve ark., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (2.1)$$

Ct: Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

Co: Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L) k: Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (2.2)$$

qt: t zamanında birim adsorban üzerene adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

kp: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Aksu, 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2003; Keskinan ve ark., 2004; Benguella ve Benaissa, 2002, Raji ve Anirudhan, 1998; Zhang ve ark., 1998; Kapoor ve ark., 1999).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (2.3)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (2.4)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.5)$$

k_{1,ad} : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_{2,ad}: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq}: Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

log(q_e-q_t), t/q_t ve 1/(q_e-q_t) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı

grafiğe konulmalarıyla k_1 , a_d , k_2 , a_d ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunabilir(Savcı, 2010).

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi; katı + gaz \Leftrightarrow katı adsorplanmış faz şeklindedir. Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani, adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretili olmaktadır. Herhangi şartlarda ΔG değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

Standart şartlar için;

$$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o \quad (2.7)$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, ΔS ve adsorpsiyon entalpi değeri ΔH 2.6 eşitliği ile sıcaklığa bağlı kalarak farklı değişimler gstermektedir. Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunmaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasındaki sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilmektedir (Yüksel Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli(kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln[p/p_o] \quad (2.8)$$

$$\ln[p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G_o / RT \quad (2.9)$$

$$\Delta G_0 = RT \ln[p/p_0] = -RT \ln K \quad (2.10)$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi ΔH_0 ads değeri ve standart entropi değişimi ΔS_0 değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoff eşitliği;

$$\ln K = - (\Delta H_{0ads})/RT + \Delta S_0/R \quad (2.11)$$

şeklinde verilmektedir.

2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözültide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Alacabey, 2014).

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermeleri adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermeleri bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözültülerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözültideki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R 'nin 0.95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olur (Kayacan, 2007; Alacabey, 2014).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atık su, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

2.9. Adsorpsiyon Eşitlikleri

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için çeşitli izoterm modelleri uygulanır. Bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich izoterm modelleridir.

2.9.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin geçerli olduğu adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Boyar maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birliktelineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = \left[\frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \right] \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_m$ sabitinin değerini verirken kayma noktası da $1/bq_m$ değerini verir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma RL sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır (Namasiyawam ve Kavitha, 2002; Yağız, 2016).

$$RL = 1/(1 + b C_0) \quad (2.13)$$

Burada, RL boyutsuz ayırma faktörü sabiti, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Coise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir (Aksu, 2006).

RL sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret etmektedir (Başbüyük, 2003; Prasad ve Srivastava, 2009).

Çizelge 2.1. R_L sabiti değerleri ve izoterm tipleri.

R_L (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.9.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir.

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

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

C_e ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

K_f ; Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n ; Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k' 'ya, b ise n 'ye karşılık gelmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.15)$$

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

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin lineer olduğu izoterm çeşidinin adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk göstermektedir (Özdemir, 2005; Yağız, 2016).

2.10. Boya ve Boyar madde Kimyası

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde adı verilir (Ekinci, 2007; Yağız, 2016).

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008; Yağız, 2016).

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşa sabitlenmesini sağlayan grup içindedir (Correia ve ark., 1994).

Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen denir (Zollinger, 1991).

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem denek denkliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle $-NH_2$, $-OH$ gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller $-COOH$ veya $-SO_3H$ 'dir. Bu oksokromozomlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar. Fakat $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ gibi radikaller boyaların kimyasal sınıflandırılmasından sorumludur (Shreve ve Brink, 1977; Yağız, 2016). Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırmaktadır (Seventekin, 1988).

- Bazik Boyar maddeler
- Substantif (Direkt) Boyar maddeler
- Diazolama Boyar maddeleri
- Asit Boyar maddeleri
- Mordan Boyar maddeler
- Küp Boyar maddeleri
- Suda Çözünen Küp Boyar maddeleri (İndigosoller)
- Reaktif Boyar maddeler
- Kükürt Boyar maddeleri
- İnkişaf (Naftol) Boyar maddeleri
- Oksidasyon Boyar maddeleri
- Ftalogen Boyar maddeleri
- Dispersiyon Boyar maddeleri
- Pigment Boyar maddeleri

Bazik boyar maddeler katyonik boyar maddeler olup renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan oluşur (Seventekin, 1988).

Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılır (Başer ve İnancı, 1990). Bu boyar maddeler yün liflerindeki $-COOH$ grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini direkt olarak boyaya bilmektedir.

Bazik boyar maddeler parlak ve canlı renk vermelerine karşın yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Seventekin, 1988).

Poliakrilnitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyar maddeler, bugün poliakrilnitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin poliakrilnitril lifleri üzerindeki haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Substantif (Direk) boyar maddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup, çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarını göstermektedir (Seventekin, 1988).

Diazolama boyar maddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme komponentiyle molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyar maddelere diazolama boyar madde denilmektedir (Seventekin, 1988).

Asit boyar maddelerinin genel formülleri $Bm"SO_3"Na+$ (Bm: Boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asid grubu veya $COOH$ karboksilik asid grubu içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonikmodifiyeakrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılabilir (Başer ve İnanıcı, 1990; Yağız, 2016).

Mordan boyar maddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyar maddelerdendir (Seventekin, 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyar maddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyar maddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyar maddesi şekline dönüştürülür (Seventekin, 1988).

Reaktif boyar maddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle

biyolojik indirgenmeye dayanıklıdırlar. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Al-Degs, ve ark., 2000; Yağız, 2016).

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktırlar (Özcan, 1978; Yağız, 2016).

Kükürt boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenerek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyar madde grubudur. Ancak renkleri mattırlar (Seventekin, 1988).

İnkişaf boyar maddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir. Oksidasyon boyar maddeleri, küçük moleküllu ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyar maddelerdir. Ftalogen boyar maddeleri, İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyar maddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyeninler pigment boyar maddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfü grubu içeren suda çözünen ftalosiyenin boyar maddeleri ise substantif boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Seventekin, 1988).

Dispersiyon boyar maddeleri; suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir (Başer ve İnancı, 1990; Yağız, 2016).

Pigment boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyar madde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmuştur (Seventekin, 1988).

Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için dört özelliğe sahip olması gerekir:

I) Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.

II) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.

III) Elyaf ile boyar madde arasında affinite (=substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.

IV) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir. Yani iyi bir renk özelliğine sahip olabilmelidir (Kuruloğlu, 2006; Yağız, 2016).

Malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesi işlemine boyama adı verilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Cisimlerin yüzeyi, cismi dış etkilerden korumak veya güzel bir görünüm kazandırmak için renkli hale getirilir. Tarihin ilk çağlarından beri insanlar yün, pamuk gibi doğal elyafları ve günlük yaşamlarında kullandıkları araç ve gereçleri bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde ettikleri maddeler ile boyanabilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boya ve boyar madde sözcükleri çoğu kez birbiriyle karıştırılmaktadır. Boyalar, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya, bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır ve boyanan yüzey, boya bünyesinde bulunan yağın kuruması sonucunda kalın bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Boyalar, uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmaz ve kazımakla yüzeyden uzaklaştırılmaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Kumaş, elyaf gibi materyalleri renkli hale getirmede kullanılan maddeler ise boyar maddelerdir. Bir reaksiyon sonucu veya afiniteleri sebebi ile kendiliğinden, muamele edildikleri materyallere renk kazandıran kimyasal bileşiklere boyar madde denir. Boyar maddeler ile yapılan renklendirme işleminde, boyar maddeler genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleri ile materyale uygulanır. Boyar maddeler, devamlı ve dayanıklı bir şekilde boyanacak cisimler ile birleşmek suretiyle cisimlerin rengini değiştirir. Boyar maddeler genellikle cisimlerin yüzeyi ile kimyasal bir etkileşime girer ve boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumuna geri dönemez (Başer ve İnanıcı, 1990).

1860'dan sonra başlayan sentetik boyar madde üretimine kadar, tekstilde tüm renklendirmeler doğal boyar maddelerle gerçekleştiriliyordu. Doğal boyar madde uygulamalarının ve araştırmalarının başlangıcı Çin ve Orta Asya'ya dayanmaktadır. Doğal boyar maddeler hayvansal, bitkisel ve mineral kökenli olmak üzere kendi içerisinde üç ana grupta incelenir. Başlıca bitkisel boyar maddeler fustik (sarı renk veren ağaç), sumak, cathechu ya da catch (hint helvası otu), henna, safran, logwool, indigo ve alizarindir. Bitkisel boyar maddeler uygulama güçlükleri nedeniyle endüstriyel anlamda önem taşımamaktadır. Hayvansal boyar maddeler ise, kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskelet moru gibi balık ve küçük böcek türlerinden elde edilir. Üçüncü grup olan mineral boyar maddeler ise, çözünürlüğü olmayan anorganik pigmentlerin doğal şekilde oluşumu ile elde edilen renklerdir. Bunlara Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddeler örnek olarak verilebilir. Bu boyar maddeler birinci dünya savaşı sonuna kadar kullanılmış ve sonra yerini azo ve küpe boyar maddelere bırakmıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995). Doğal boyar maddeler artık çok miktarda kullanılmamakla birlikte, doğu ülkelerinde belirli bir oranda, halı boyacılığında ve dünyanın birçok yerinde ulusal zanaatlarda hala yaygın olarak kullanılmıştır (Başer ve İnanıcı, 1990).

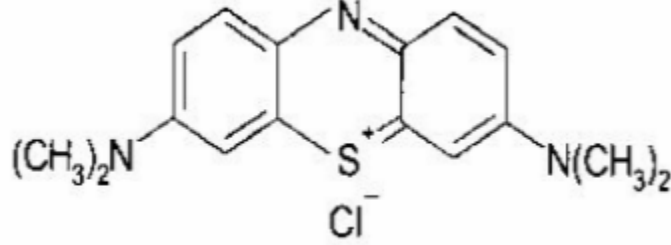
Sentetik boyar maddeler, doğal kaynaklardan elde edilmeyen, organikkimyasal hammaddelerden üretilmiş boyar maddelerdir. 1856 yılında Perkin'in kömür katranından ilk sentetik boyar maddeyi sentezlemesinden sonra, sentetik boyar maddelerin üretimi hız kazanmış ve kömür katranından yapılmış sayısız boyar madde bileşiği, doğal boyar maddelerin yerini almıştır. Kök boyanın temel boyar maddesi olan alizarin, 1868 yılında Grabe ve Lieberman tarafından sentezlenmiştir.

Günümüzde sentetik boyar maddeler sürekli olarak renk üstünlüğü ve haslığı açısından geliştirilmektedir.

2.10.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi katyonik bir boyadır. Koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmuştur ve kokusuzdur. Metilen mavisinin çalışmamız için seçilme sebebi, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide en çok kullanılan boyar madde olmasıdır. Kullanım alanları kısaca; kağıt boyama, saç

boyası, yün ve kumaş boyama gibi. Metilen mavisi, molekül ağırlığı 319.86 g/mol olan ve kimyasal formülü ile ifade edilen $C_{16}H_{18}ClN_3S.H_2O$ bir maddedir.

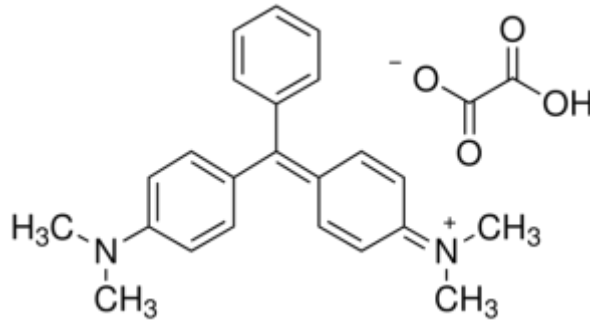


Şekil 2. 1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Yüksek derecede zehirli olduğu söylenemez fakat çeşitli zararlı etkileri vardır. Solunması durumunda kısa periyotlarda nefes alınmasını artırabilir ve nefes zorluğuna yol açar. Ağızla temasında yanıcı bir his oluşturur ve kalp atışlarında artışa, şok durumuna, mide bulantısı, kusma, ishal, gastrit, siyanoz, sarılık, kuadripleji ve insanda hücre nekrozlarına neden olabilmektedir (Kayacan, 2007).

2.10.2. Malahit yeşili

Kapalı formülü olan katyonik ($C_{23}H_{25}N_2Cl$) olan katyonik (bazik) (MY) bir boyar maddedir. Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen malahit yeşili trifenilmetan yapısındadır. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri, pamuğu da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılmaktadır (Sun ve ark., 2008). Malahit yeşilinin UV/VIS'deki maksimum dalga boyu 700 nm'dir.



Şekil 2.1. Malahit yeşilinin kimyasal yapısı.

Malahit yeşili boyamada kullanılan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözüldüğü zaman, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Kullanım alanları; ipek, deri ve kağıt için boyar maddedir. Balık yumurtalarındaki 'saprolegria' adı verilen bir mantar hastalığını önler. Hücrelerin ve kültür örneklerinin mikroskopik analizi için boyar madde olarak kullanılır. Gimza boyama metodunda bakteri bir boyar madde ile kırmızıya boyanır. Malahit yeşili ise bakterilerin daha iyi görünmesi amacıyla bakterileri mavi-yeşil bir renge boyar. Leuco-malahit yeşili kriminal uygulamalarda, görünürde yok olmuş kanları ortaya çıkarmak amacıyla kullanılır. Kandaki hemoglobini, renksiz leuco-malahit yeşili ile hidrojen peroksitle birlikte tepkimeye girer. Leuco-malahit yeşili, kromatik forma dönüşür ve bu yüzden renk yeşile döner. Böylece kan ortaya çıkmış olur. Bakteri endosporlarını direkt olarak boyar. pH indikatörü olarak kullanılır.

Granül ya da toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Waranusantigul ve ark., 2003). Bu nedenle son zamanlar da ucuz maliyetli ve iyi boyar madde giderimi sağlaması açısından çeşitli adsorbentler kullanılmıştır.

Asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller's toprağını incelemiş ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılacağını göstermektedir (Kumar ve ark., 1987).

Çevreye toksik etkileri olan ve canlı vücudunda birikime sebep olan Cu, Ni, Cr, Pb ağır metallerin bir kil türü olan palygorskite kili ile kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemiş ve artan temas süresi, adsorbent miktarı ve pH değerleri için başarılı sonuçlar elde etmiştir (Potgieter ve ark., 2006).

Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine 2, 4, 5 triklorasetikasitin adsorpsiyonunu (Gómez-Jimenez ve ark., 1987), Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemiştir (Asfour ve ark., 1985).

Metilen mavisi sorpsiyonuna ait adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Halsey, Henderson, and Harkins-Jura modellerine iyi bir şekilde

uyduğu ancak özellikle yüksek konsantrasyonlarda BET ve Freundlich modellerinden saptığı bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpisi ve entropisi -7.99 kJ/mol and 25.41 J/K mol olarak bulunmuştur (Gürses ve ark., 2004).

Aktifleştirilmiş bütümlü kömürden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, denge adsorpsiyon izotermi araştırılmış; Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izotermi uygulandığı çalışmada, adsorpsiyonun Redlich-Peterson izotermine uyduğu tespit edilmektedir (El Qada ve ark., 2006).

Sentetik tekstil boya atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon ile boyaların giderimini çalışmışlardır. Yürütülen çalışmada tekstil boyar maddelerinin giderimi için ucuz, kolay ulaşılabilen, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının etkinliği detaylı olarak incelenmiştir. $10 - 200$ mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında yürütülen deneyler, beş tekstil boyasının eşit miktarda birleşimi ile oluşturulan sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent partikül boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. $2*4$ mm partikül boyutunda 1g elma posasının, sentetik atık sudan %81'lik boya giderimi ve 600 p,m partikül boyutunda % 91 giderim ile daha iyi bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir. Elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına kıyasla daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelenmiş ve her iki izoterm de elma posası kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonunda uygulanabileceğini belirtmiştir (Robinson ve ark., 2001).

Kamış talaşı üzerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu 300 °C' de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve ayrıca adsorpsiyon izotermi ve kinetiğini de araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması da incelenmiş ve adsorpsiyonun kısa sürede film difüzyonu tarafından kontrol edildiği ve uzun sürede ise por difüzyonu ile kontrol edildiği görülmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008).

Ucuz bir adsorbent olan ağaç elması kabuğu (*limonia acidissima*) kullanarak adsorpsiyon tekniği ile sulu çözeltilerden malaşit yeşilinin giderimini çalışmışlardır. Adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı

değişkenlerin etkisi araştırılmış ve optimum deneysel şartlar tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modelinin 299 K de 8,645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyon değişimi gösteren FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Termodinamik sonuçlar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini gösterir (Sartape ve ark., 2014).

Pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon üzerine sulu çözeltilen Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin etkilerini incelemiştir. Adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş ve artan konsantrasyon, pH ve sıcaklık değerleriyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun artan iyonik şiddetin etkisiyle arttığını belirtmiştir (Guo ve ark., 2005).

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

İnsanlar hastalandıklarında ilk başvurdukları kaynak bitkiler olabilmektedir (Arslan, 1994). Uzun yılların tecrübesi sonucu, insanlar bazı bitkilerin hastalıklara iyi geldiğini, bazı bitkilerin ise tedavi edici olmadığını hatta zehirli olduğunu tespit edilmiştir (Baytop, 1999). Günümüzde çeşitli bitkiler, destekleyici ve tıbbi yardım olarak yaygın bir şekilde kullanılmaya devam etmekte ve "Alternatif Tıp" gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı'nın tahminlerine göre dünya üzerinde 20.000'den fazla bitki türü tıbbi maksatlı kullanılmıştır (Wagner, 1990). Tıbbi amaçlı kullanılan bitkiler arasında Ranunculaceae (Düğün çiçekgilleri) familyasına ait bir tür olan *Nigella Sativa* (çörek otu) ilgili olarak son zamanlarda yapılan klinik ve deneysel çalışmalarda, bu bitkinin birçok terapötik etkilerinin yanında antikanserojen hepatoprotektif ve immunmodülatör etkilerinin olduğu ortaya konulmaktadır (Salomi, 1992; Türkdogan, 2001; Türkdogan, 2003; El-kadi, 1997).

Çörek otu (*Nigella sativa*) halk arasında yaygın olarak kullanılan bir bitki türü olup, yapılan çalışmalarda çörek otu tohumunun bronkodilatatör, antibakteriyel, antihipertansif, antidiyabetik, gastroprotektif, antihistaminik, antioksidatif,

neuroprotektif ve hepatoprotektif etkilere sahip olduğu gösterilmiştir (Kanter, 2008). Timokinon çörek otunun en önemli aktif bileşiklerindendir. Yapılan birçok deneysel çalışmada timokinon karbontetraklorür, tert-butil hidroperoksit gibi hepatotoksik ajanlarla indüklenen karaciğer hasarına karşı hepatoprotektif ve güçlü bir antioksidan olduğu kanıtlanabilmiştir (Daba, 1998). Yapılan çalışmalarda lipit peroksidasyonun karaciğer hasarının patogeneğinde en önemli mekanizma olarak vurgulanmıştır (Demirdağ, 2004). Çörek otu tohumunun, yağının ve timokinonun lipit peroksidasyonunda ve eikozanoid oluşumunu inhibe ettiği de gösterilmektedir (Ali, 2003).

Yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için biyosorbent olarak *Asperillus wenti* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon üzerine sıcaklık, çözeltinin pH'sı, başlangıç boya derişimi ve denge temas süresi etkileri çalışıldı. Denge temas süresi maksimum boya biyosorpsiyonu için 120dk olarak bulundu. Sıcaklık arttıkça biyosorplanan boya miktarı azalırken çözelti pH'sı ve başlangıç boya derişiminin artmasıyla boya miktarı arttığını gözlemiştir (Acemioğlu ve ark., 2005).

Türkiye'de 12 kadar *Nigella sativa* (çörek otu) türü yetismektedir. Bunların büyükbir kısmının kimyasal ve farmakolojik incelemesi yapılmıştır. Aşağıda belirtilen türlerin tohumları tedavi alanın da ve baharat olarak kullanılmaktadır.

Adi çörek otu tohumu (*Semen Nigella sativa*): Anavatanın Güney Avrupa veya Batı Asya olduğu tahmin edilen çörekotu bitkisi olan (*Bigella sativa* L.); *Ranunculacea* (dügün çiçeğigiller) familasına ait ve halk hekimliğinde, birçok hastalığın tedavisinde kullanılan yıllık otsu bir bitkidir. Özellikle Doğu Akdeniz ülkelerinde yaygın olan bu bitkinin, bu gün birçok ülkede (Kuzey Afrika, Hindistan, Mısır, Türkiye vb.) tarımı yapılmaktadır. Türkiye'de ise birçok yörede özellikle de Afyon, Burdur, Isparta ve Konya yörelerinde yetiştirilebilmektedir (Baytop, 1990; Türker ve Bayrak, 1997).

Şam çörek otu tohumu (*Semen Nigella damascena*): *N. damascena* L. Türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20 – 30 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bitkidir. Çiçek beş parçalı ve açık mavi renktedir. Trakya ve Kuzey Anadolu da yabancı olarak yetişir. Bahçelerde süs bitkisi olarak da yetiştirildiğine de rastlanmıştır (Baytop, 1999).

Yabancı çörek otu tohumu (*Semen Nigella arvensis*): *N. arvensis* L. Türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20-50 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bir bitkidir. Çiçekler beş parçalı, kirli beyaz, yeşilimsi veya mavimsi renktedir (Baytop, 1999).

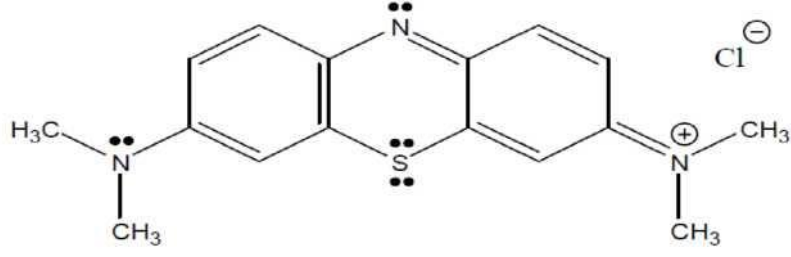
Türkiye de tarım yapılan ve ticarete konu olan çörekotu yalnızca *Nigella sativa* türü olup, diğer türler florada yetişebilmektedir (Türker ve Bayrak, 1997).

Bu bitkin tohumları ve tohumlarından elde edilen materyallerden; çok sayıda farmakolojik özellikleri nedeniyle birçok hastalığın tedavisinde faydalanılmaktadır. Örneğin, idrar ve süt artırıcı, iştah açıcı ve adet söktürücü olarak kullanılmakta olup, ayrıca çörek otu yağı; saç dökülmesini ve kepeği önlemek amacıyla başa sürülerek kullanılmıştır (Baytop, 1999).

Bunlara ilaveten çörek otu tohumu, sabit ve uçucu yağ bileşenlerinin çok sayıda farmakolojik etkiye sahip olduğu yapılan bilimsel çalışmalar neticesinde belirlenmiştir. Türkiye'nin değişik yörelerinden temin edilen çörek otu tohumları sabit yağ ve uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; tohumların %0,09-0,36 uçucu yağ ve %24,96-37,17 sabit yağ içerik değerlerine sahip olduğu belirlenebilmiştir (Türker ve Bayrak, 1997).

Çörek otu tohumları; uçucu yağ ve sabit yağ yanında acı bir madde ve saponinler de içermiştir (Kar, 2008).

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. Pamuğun kalitesi, bazen metilen mavisi adsorplama kapasitesiyle ölçülür ve sonuç metilen mavisi sayısı olarak ifade edilir. Bu sayı incelenen miktar pamuğun serbest karboksil gruplarının sayısı ile ilgilidir. Metilen mavisi sayısı kullanılarak, 1 g tütün tarafından renksizleştirilen % 1'lik metilen mavisi çözeltisinin hacmi de bulunabilir. Ayrıca mangal kömürünün adsorpsiyon gücü de metilen mavisi kullanılarak ölçülür. Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir. En yaygın kullanım alanı redoks indikatörü olaraktır. Süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözünmüş O_2 belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanıldığı rapor edilmektedir.



Şekil 2.2. Metilen mavisinin açık formülü.

Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımını nedeniyle atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Atık sularda bulunan toksik organik maddelerin tayini ve sudan uzaklaştırılması ile ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır (Yaşar ve Özcan, 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çörek otu (*Nigella sativa*)

Deneyleerde kullanılan Çörek Otu (*Nigella Sativa*) Şanlıurfa ilinde soğuk pres yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen çörek otu küspesi demir havanla dövüldükten sonra gözenek büyüklüğü 0,355 mm (355 Mesh) olan elekten geçirildi ve 2 saat oda sıcaklığında kese kağıtları üzerinde bekletildikten sonra çözeltilerde kullanıldı.

3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

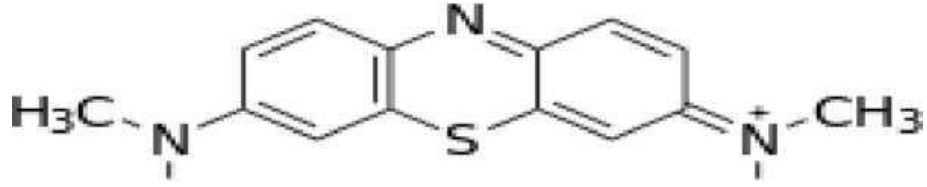
Deneyleerde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), metilen mavisi ve malahit yeşili analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir.

3.1.3. Deneyleerde kullanılan Boyar maddelerin özellikleri

3.1.3.1. Metilen mavisi

Katyonik boyar madde olan metilen mavisinin (bazık mavi 9) (MM) kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, molekül ağırlığı 373.90 g/mol'dur. Şekil 3.1. metilen mavisinin açık kimyasal formülünü göstermektedir. Metilen mavisi koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşup ve kokusuzdur. Metilen mavisile çalışmamızın nedeni, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin fazla olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide çok fazla kullanılan boyar madde olmasındandır(Tan ve ark., 2008).

Metilen mavisi kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlar başta olmak şartıyla tekstil, kâğıt, deri ve plastik endüstrisinde en fazla kullanılan kimyasal boyar maddelerdendir (Ravikumar ve ark., 2005). Metilen mavisinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 625 nm'dir.

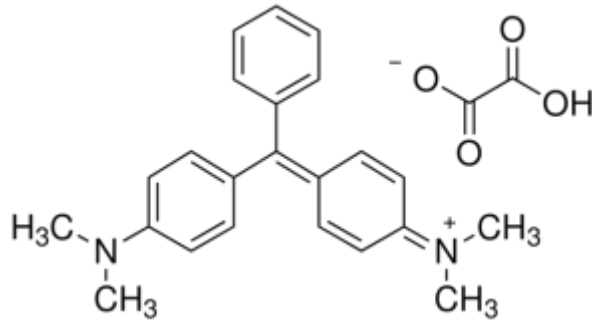


Şekil 3.1. Metilen Mavisinin açık kimyasal formülü (Tan ve ark., 2008).

Metilen mavisinin genel etkisi gözde yanmalara neden olur, yutulduğunda gastrointestinal sisteme (mide-bağırsak sistemi) ishal, bulantı oluşumuna neden olacak şekilde zarar vermektedir. Ayrıca uzun süre solunduğunda, methemoglobinemi, siyanoz (morarma hastalığı), konvülsiyon (kasılma hastalığı), dispnesi (nefes darlığı) gibi akut hastalıklara sebep olur (Tan ve ark., 2008).

3.1.3.2. Malahit yeşili

Kimyasal formülü $C_{23}H_{25}N_2Cl$ olan katyonik (bazik) (MY) boyar maddedir. Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen malahite green trifenilmetan yapısındadır. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri, pamuğu da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılmıştır (Sun ve ark., 2008). Malahit yeşilinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 700 nm'dir.



Şekil 3.2. Malahit yeşilinin kimyasal formülünün açık gösterimi.

Malaşit yeşili karbinol formunun sudaki çözünürlüğü oldukça azdır (0,5 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır). Doygunluk düzeyinin üstünde yeşilimsi ve beyaz renkte çökeltiler oluşturarak çökeltme meydana gelmektedir. Malaşit yeşili, 1930'ların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştiriciliği faaliyetlerinde antifungal

ve antiprotozoal tedavi amacıyla balık, balık yumurtası ve kabuklularda kullanılmış olup günümüz şartlarında da bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında genellikle kullanılır. Gıda maddesi olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına müsaade edilmemiştir.

Malaşit yeşili memeli hücrelerine sitotoksik etkisi fazla olan ve tümör ilerletici ajan olarak görev yapan bir madde olduğu bilinir. Bu boya besin zincirine girebilir ve insanlarda kanserojenik, mutajenik ve taratojenik etkilere neden olur.

3.1.4. Kullanılan cihazlar

Elektronik Terazı (Radwag): Maddelerin hassas bir ölçüm sağlanmasında kullanılmıştır.

UV spektroskopisi (T80+): Boyar maddenin max dalga boyundaki sorpsiyonunu okumak üzere kullanılmıştır.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu: Sorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirilmek amacıyla kullanılmıştır.

Cam malzemeler: Çeşitli büyüklüklerde pipet, balonjoje, ölçü kabı, erlen, beher, huniler ve santrifüj tüpleri.

Santrifüj Cihazı: Yoğunluklara bağlı olarak, içerisine yerleştirilen karışımların birbirinden ayrılmasına yarayan cihazdır. Ayırma, malzemenin bulunduğu kabın yüksek hızda dönmesi ile gerçekleşir.

pH metre: Boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

3.1.5. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde kullanılan metilen mavisi ve malaşit yeşili stok çözeltileri hazırlanarak gerekli seyreltmeler yapıldı ve 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20mg/L, 25 mg/L olan çözeltiler hazırlandı.

3.2. Yöntem

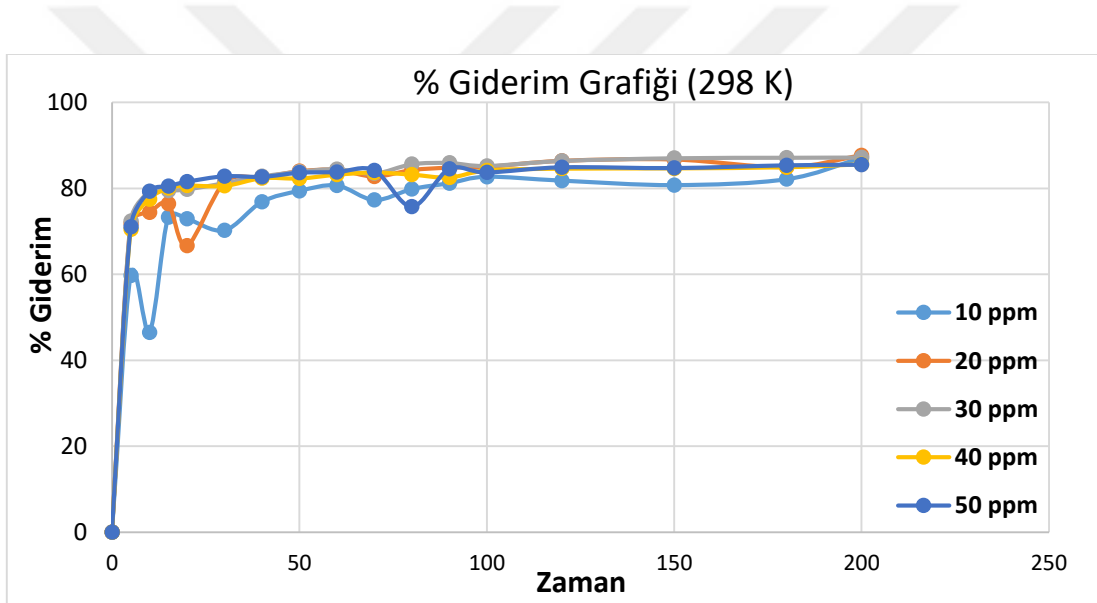
Sorpsiyon deneyleri 1 g Çörek Otu (*Nigella Sativa*) ile 500 ml boya çözeltilerinin 110 d/d karıştırılma hızında sıcaklık kontrollü karıştırılmalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sonra belirlenen süre aralıklarında bu karışımlardan 10'ar cm³lük numuneler alındı ve bunlar 4100 rpm'de 3dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum sorbansları, UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (X_{max}) Metilen mavisi için 663 nm olarak ölçüldü. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine sorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonun çıkarmak süretiyle hesaplanmıştır. Sorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20mg/L, 25 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak ve çörek otu ile sorpsiyonunun her bir derişimi için 25°C, 30°C, 35°C ve 40°C gibi sıcaklıklar ile metilen mavisinin doğal pH'ı 5.34 olacak şekilde gerçekleştirildi.

Aynı şekilde malahit yeşili içinde sorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere 1 g Çörek Otu (*Nigella Sativa*) ile 500 ml boya çözeltilerinin 110d/d karıştırılma hızında sıcaklık kontrollü karıştırılmalı su banyosunda gerçekleştirildi. Sonra belirlenen süre aralıklarında bu karışımlardan 10 'ar cm³lük numuneler alındı ve bunlar 4100 rpm ' de 3 dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum sorbansları UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (X_{max}) Malahit yeşili için 617 nm olarak bulundu. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine sorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonu çıkarılmak süretiyle hesaplandı. Sorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20mg/L, 25 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak ve Malahit yeşilinin çörek otu ile adsorpsiyonunun her bir derişim için 25°C, 30°C, 35°C ve 40°C gibi sıcaklar ile malahit yeşilinin doğal pH'ı 5.60 olacak şekilde gerçekleştirildi.

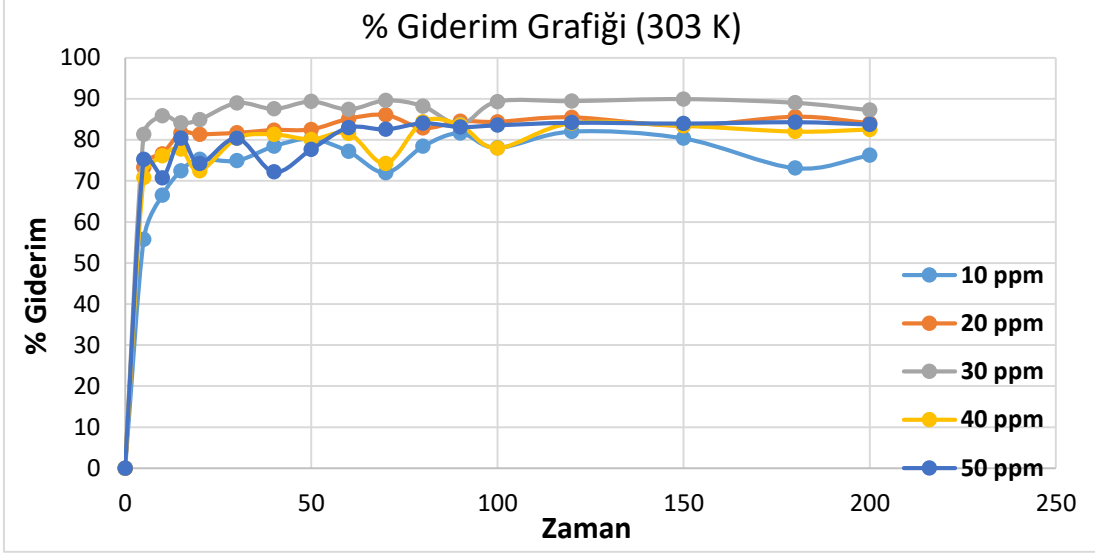
4. BULGULAR

4.1. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerinde metilen mavisi çözeltilerinin sorpsiyonuna derişimin etkisi

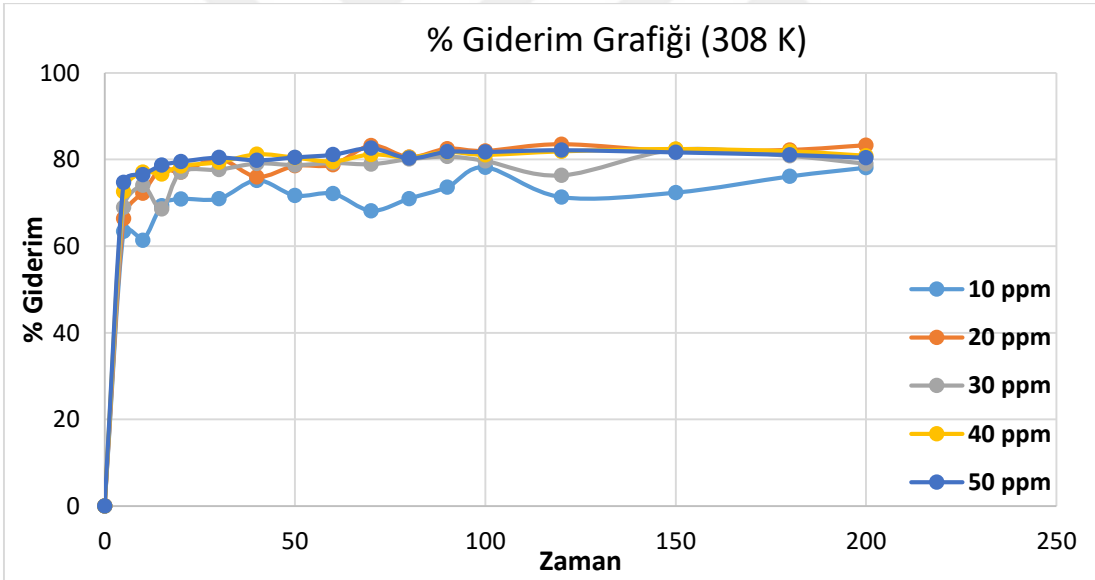
Çörek Otu (*Nigella Sativa*) sorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek için çözelti 10-50ppm aralıklarında çeşitli çözeltiler kullanılıp değiştirilebilmiştir. Çörek Otu (*Nigella Sativa*)nın metilen mavisi sorpsiyonunun % sorplanan boya derişiminin zamanla değişimi aşığıdaki Şekil 4.1-4.4'te verilmektedir.



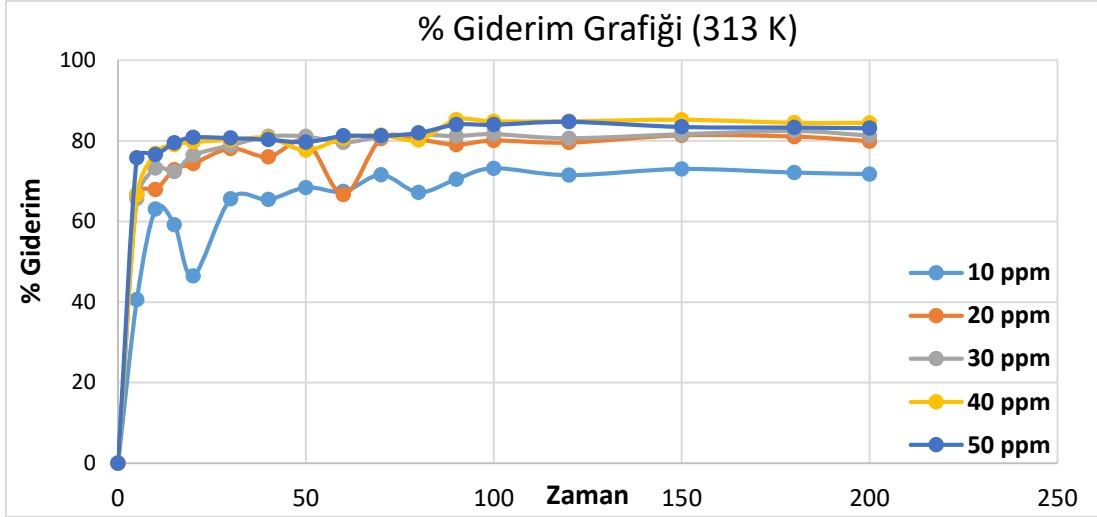
Şekil 4.1. Metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50 ppm, T:298K].



Şekil 4.2. Metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T :303K].



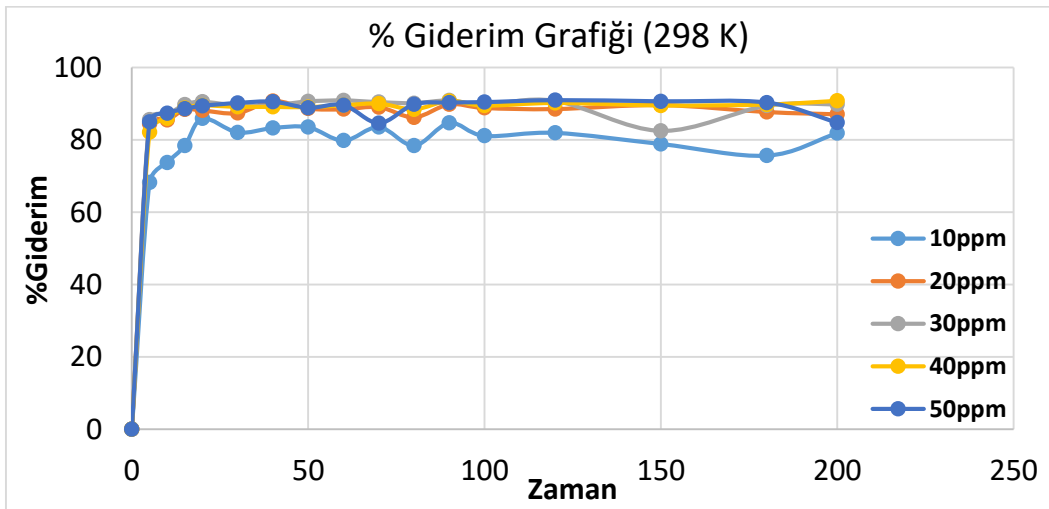
Şekil 4.3. Methylene blue'nun çörek otu üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 : 10-50ppm, T :308K].



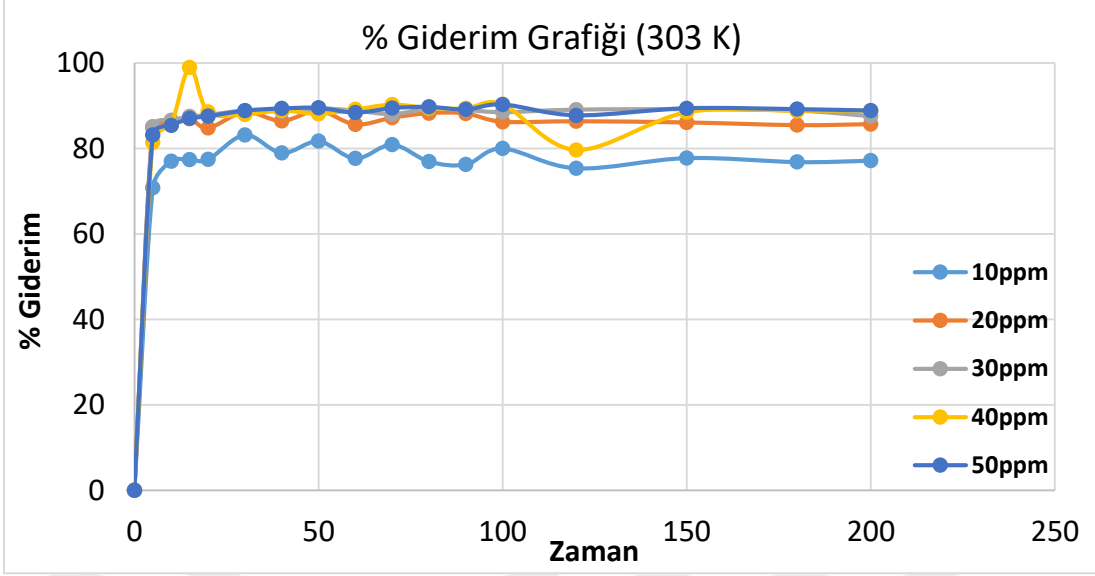
Şekil 4.4. Metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T: 313K].

4.2. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerinde malahit yeşili çözeltilerinin sorpsiyonuna derişimin etkisi

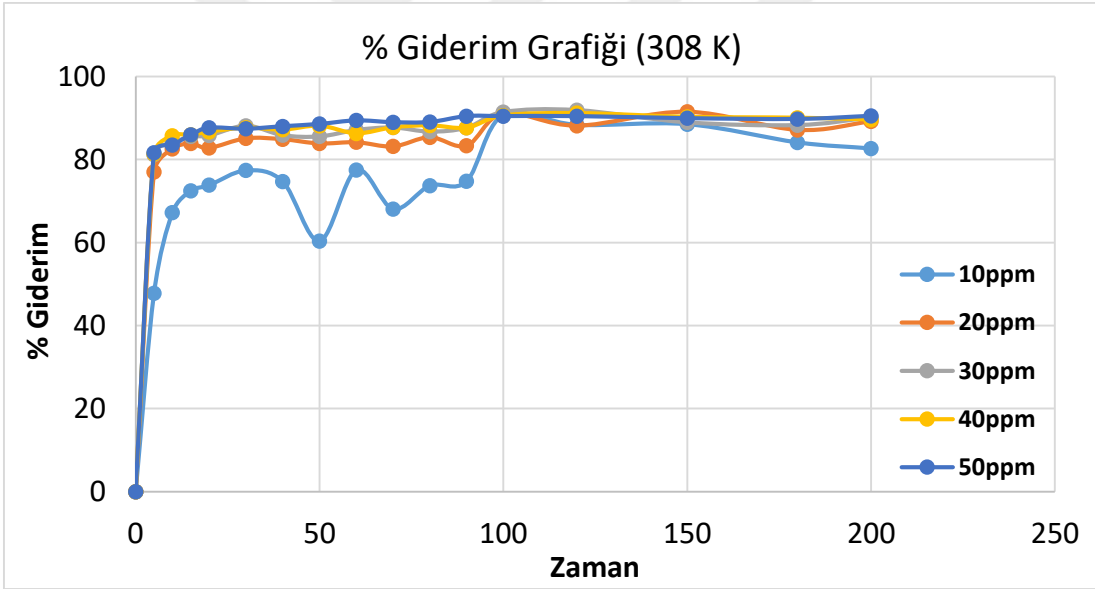
Çörek Otu (*Nigella Sativa*) sorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek için çözelti 10-50ppm aralıklarında daha farklı çözeltiler kullanılarak değiştirilmiştir. Çörek Otu (*Nigella Sativa*)nın malahit yeşili sorpsiyonunun % sorplanan boya derişiminin zamanla değişimi aşağıdaki Şekil 4.5-4.8’de verilmektedir.



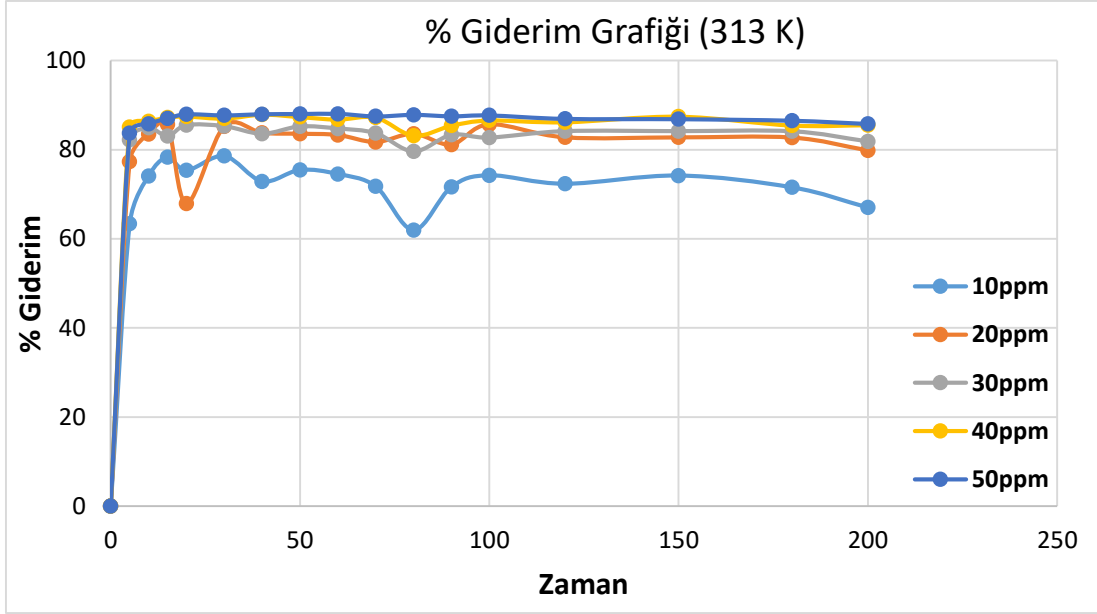
Şekil 4.5. Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T:298K].



Şekil 4.6. Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T:303K].



Şekil 4.7. Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T: 308K].



Şekil 4.8. Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki % sorpsiyonuna temas zamanının etkisi [C_0 :10-50ppm, T :313K].

4.3. Sorpsiyon izotermeleri

Sorpsiyon denge sabitini belirlemek amacıyla belirli sıcaklıkta çözelti ortamında kalan denge sorplanan konsantrasyonuna karşı sorbanın miktarının sorpladığı sorplanan miktara karşı gelen değerler grafiğe geçirilir. Genelde doğrusal olmayan bu eğriler sorpsiyon izotermi diye bilinir. Bir sorpsiyon süreci için kullanılması gereken sorban, sorplanan miktarlarının ilkin belirlenmesinde ve sürecin kapasite,fizibilitesini belirlemede deneysel izotermeler çok önem taşımaktadır. Bu tür izotermeler teorik modellemenin yapılabilmesi ve sorpsiyon ısısı gibi termodinamik değerlerin belirlenebilmesi için çok önemlidir. Bu sebeple, sorpsiyon izotermelerini tanımlayan farklı sorpsiyon denge modelleri geliştirilebilmiştir (Atalay, 2007). Ancak Voice ve Weber (1983)'in bulduğu gibi bu modeller bir deneysel veriye uyumlu iken bir diğerinde uyumsuz olmaktadır. Tamamiyle yorumlamak gerekirse uygulanabilecek bir sorpsiyon model şu zaman için geliştirilememektedir.

4.3.1. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri

Yaptığımız deneysel çalışmada Çörek Otu (*Nigella Sativa*) kullanılmıştır. Daha fazla çeşitteki konsantrasyonlar da Methylene blue'nun T_1 :298 K, T_2 :303 K, T_3 :308

K₄:313 K'deki sıcaklıklarda farklı çözeltilerden sorpsiyonu ayrıca incelendi. 1 g Çörek Otu (*Nigella Sativa*) örnekleri ve 500 ml çözelti her deney için kullanıldı.

Denge çalışmalarının yapılması, sorbentin kapasitesini belirlemede ve özellikle sorbentin yüzey özelliklerinin açıklanmada önemlidir. Bu da sorpsiyon izotermelerinin sabit değerlerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Deneyin verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleriyle değerlendirilerek eşitlik (4.1) ve (4.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca sorpsiyon modelinden deney verilerine uygunluğu araştırılabilmektedir.

Langmuir bağıntısının lineer formülü;

$$C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (4.1)$$

Freundlich adsorpsiyon izotermine doğrusal denklemi;

$$\log q_e = \log KF + n \log C_e \quad (4.2)$$

C_e : Çözelti deki denge derişimi (mgr/L)

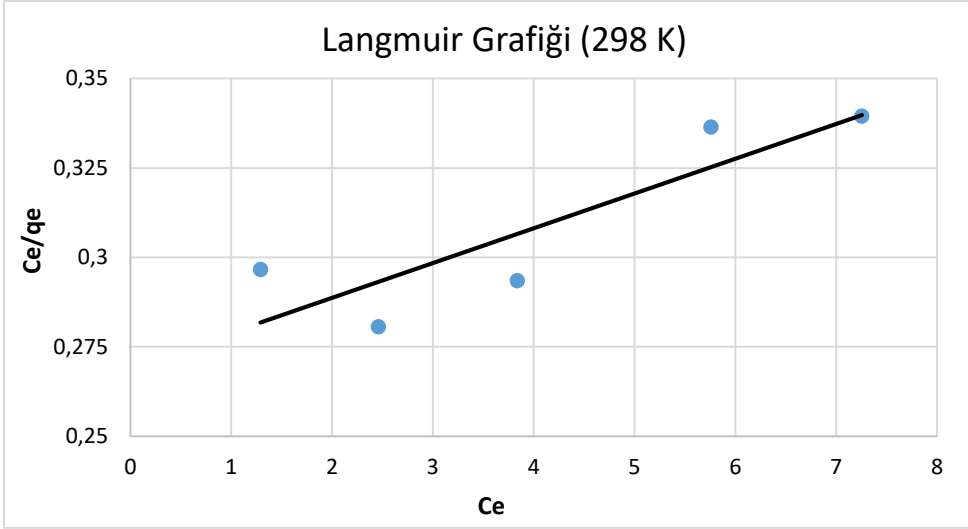
q_e : Denge de adsorbent ara yüzeyinde tutunacak madde miktarı (mgr/gr)

q_m : Langmuir adsorpsiyon izoterm sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunacak max madde miktarı (mgr/gr)

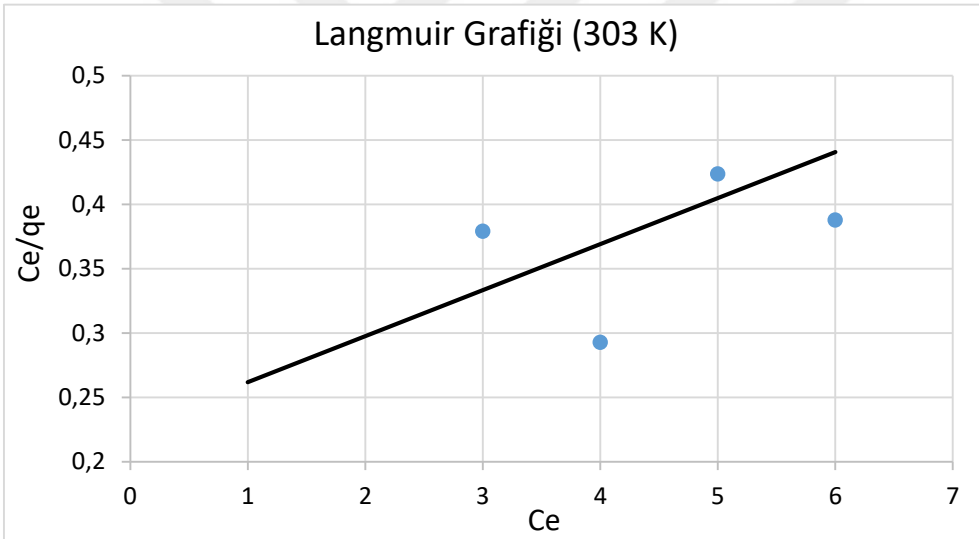
b : Langmuir sabiti; sorpsiyon denge sabiti (L/mgr)

n : Freundlich sabiti

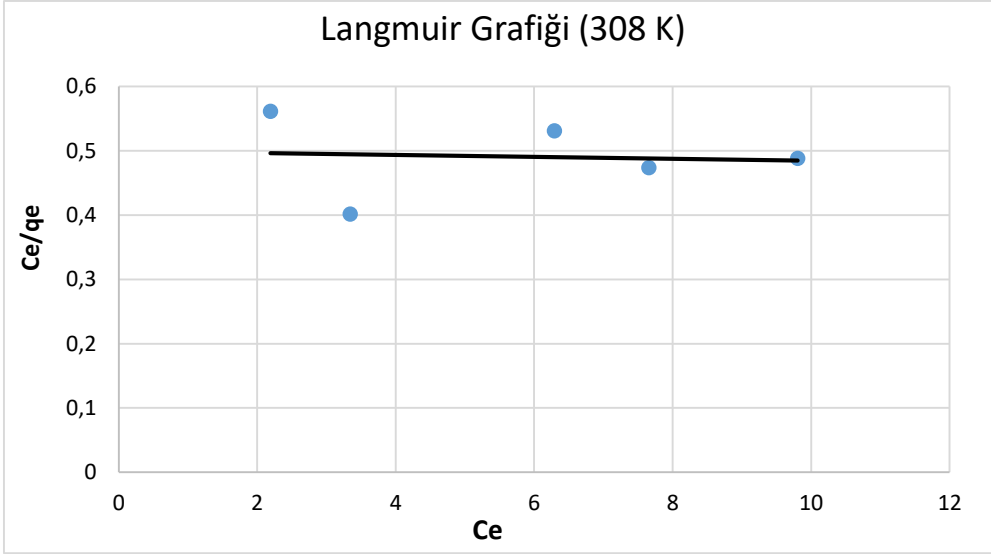
KF : Freundlich sabiti (mgr/gr)



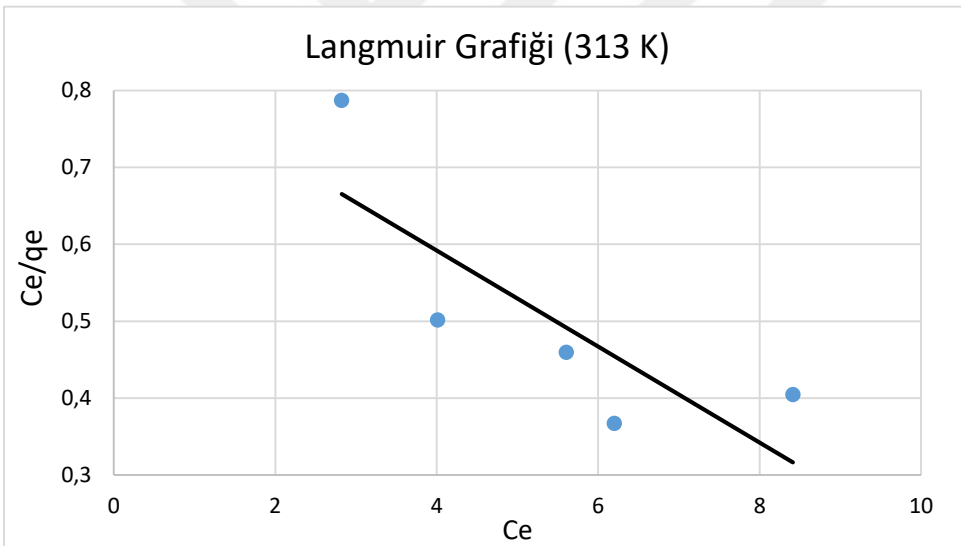
Şekil 4. 9. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (298 K).



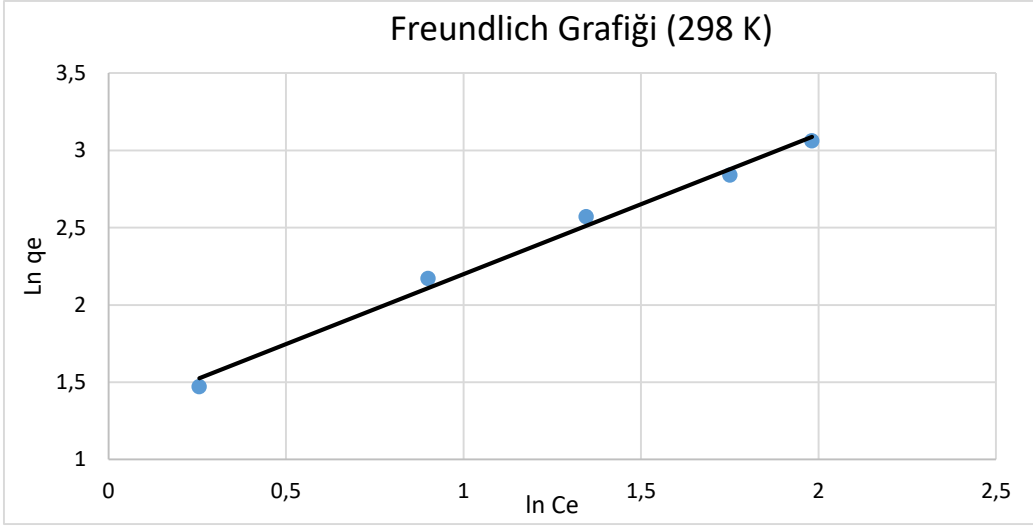
Şekil 4.10. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (303 K).



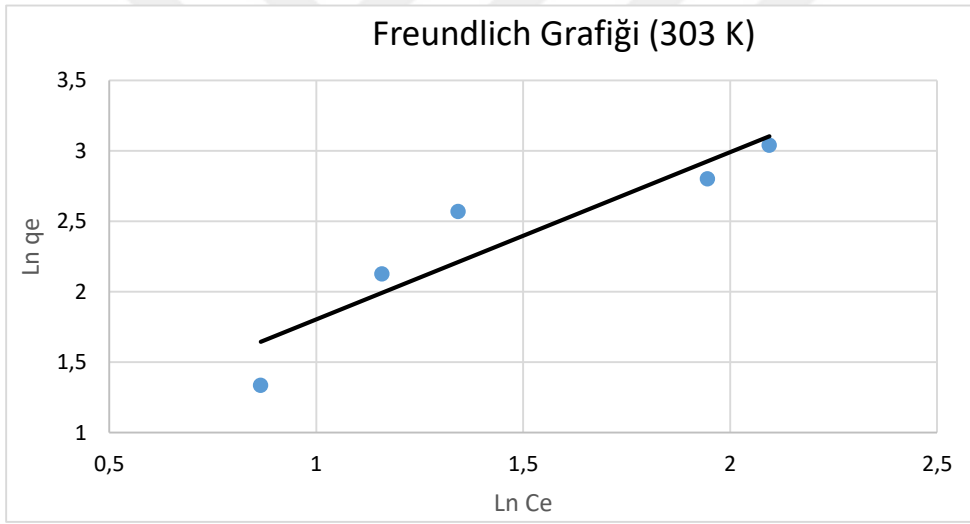
Şekil 4.11. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (308 K).



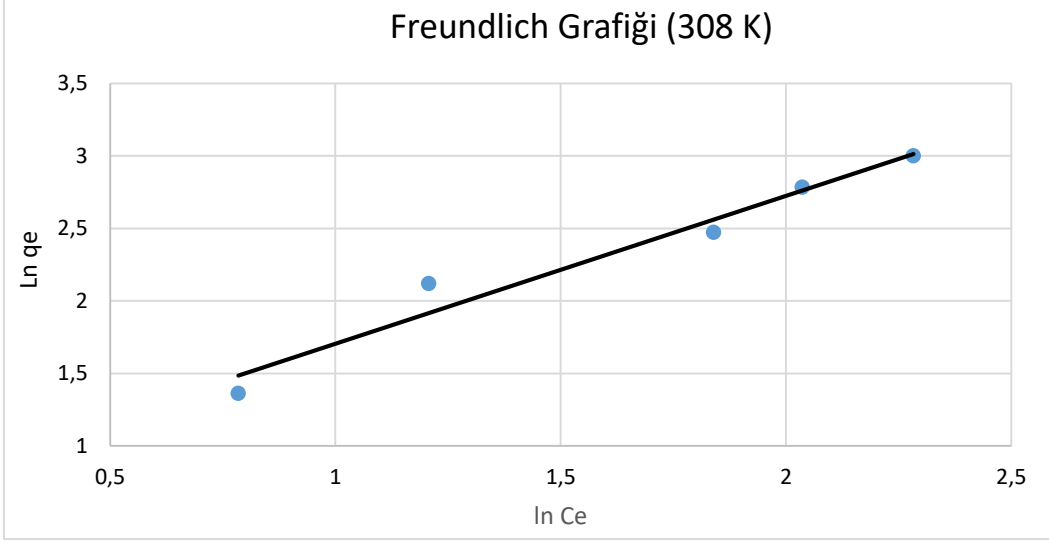
Şekil 4.12. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Langmuir sorpsiyon izotermi (313 K).



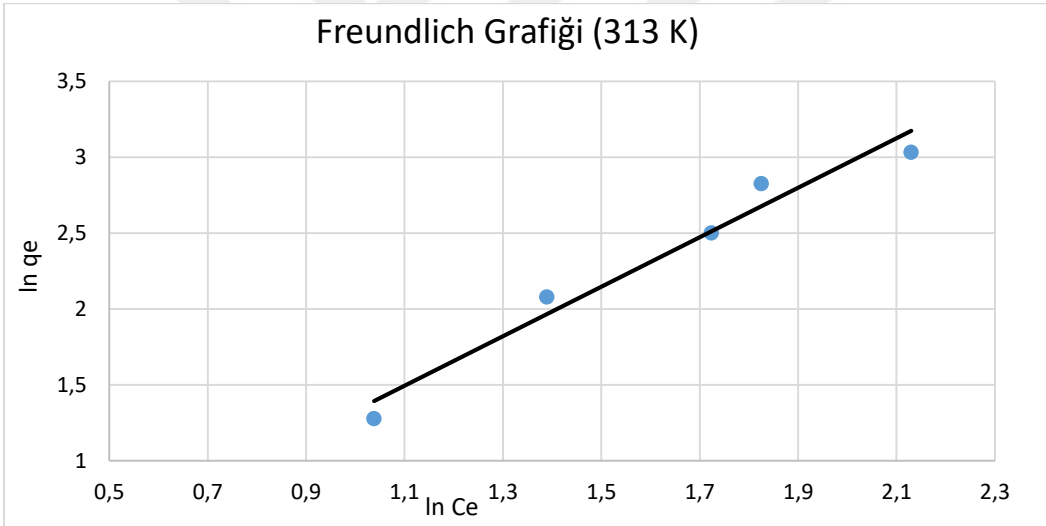
Şekil 4.13. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (298 K).



Şekil 4.14. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (303 K).



Şekil 4.15. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (308 K).



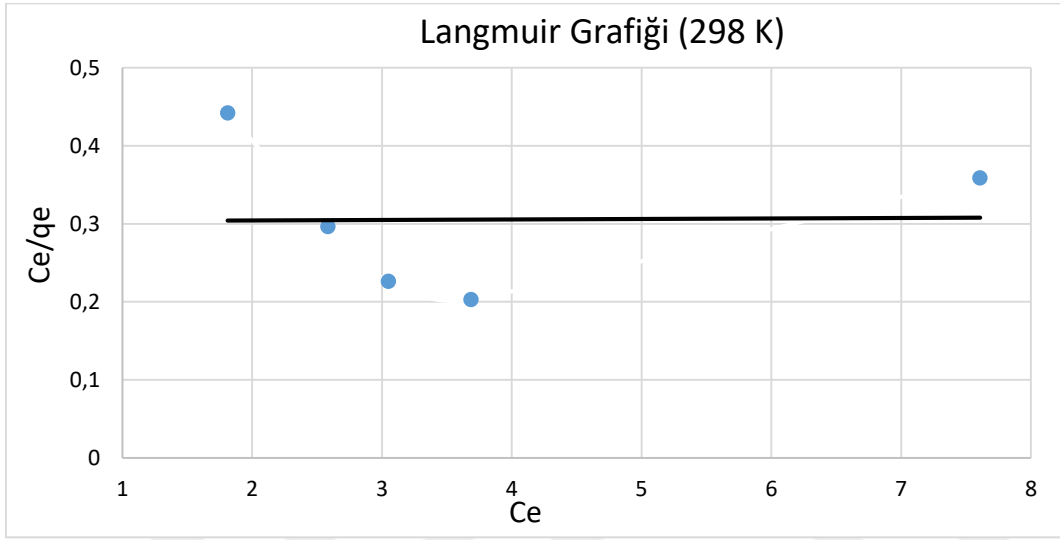
Şekil 4.16. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine metilen mavisinin Freundlich sorpsiyon izotermi (313 K).

Çizelge 4.1. Metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) sorpsiyonunun hesaplanması için gerekli Langmuir ve Freundlich parametreleri

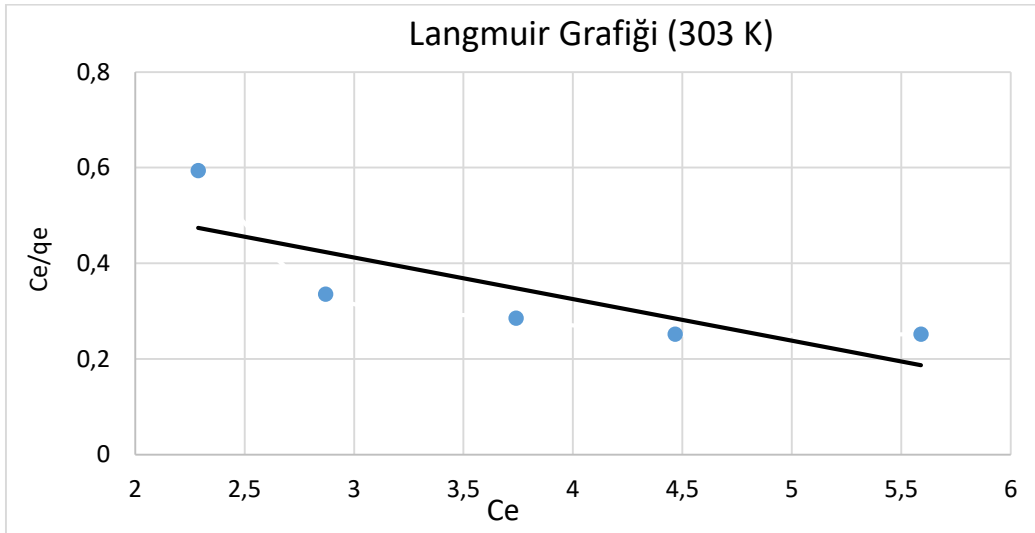
Sıcaklık	Langmuir			Freundlich			
	K	KL(L/gr)	qm (mgr/gr)	R ²	n	Kf (L/gr)	R ²
298		0.03603	103.0927	0.7663	1.10485	3.6499	0.9921
303		0.15847	27.9329	0.6076	0.84196	1.8539	0.9551
308		0.00300	66.6666	0.5863	0.98078	1.9852	0.9606
313		0.07414	16.0256	0.6449	0.61319	0.7413	0.9648

4.3.2. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerinde malahit yeşili sorpsiyon izotermi

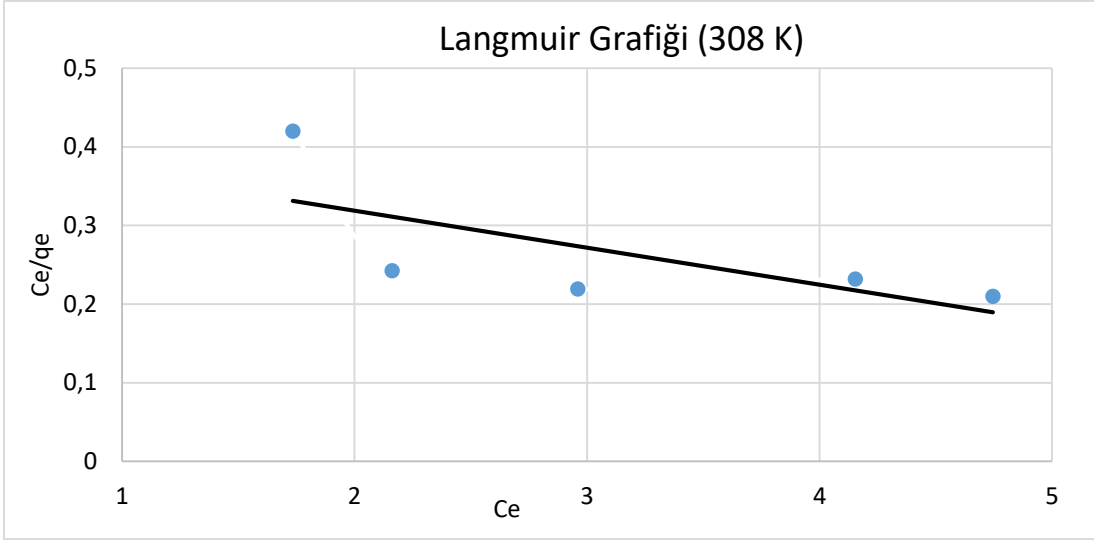
Bu çalışmada Çörek Otu (*Nigella Sativa*) kullanılmıştır. Farklı derişimlerdeki malahit yeşili $T_1:298\text{ K}$, $T_2:303\text{ K}$, $T_3:308\text{ K}$ $T_4:313\text{ K}$ ’deki farklı sıcaklıklarda çözeltinin sorpsiyonu ayrıca incelendi. 1 g Çörek Otu (*Nigella Sativa*) numuneleri ve 500 ml çözelti her bir deney de kullanıldı.



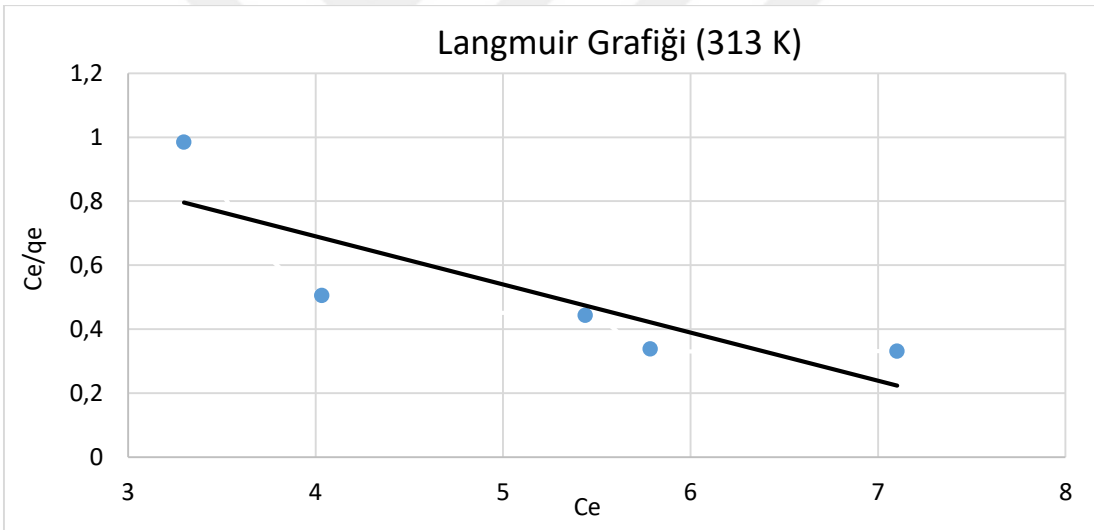
Şekil 4.17. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (298 K).



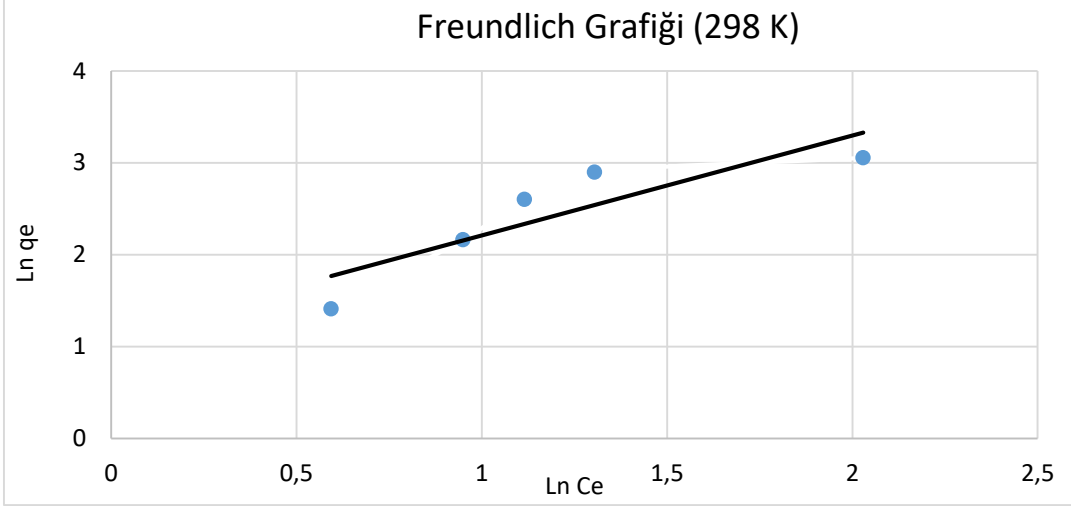
Şekil 4.18. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (303 K).



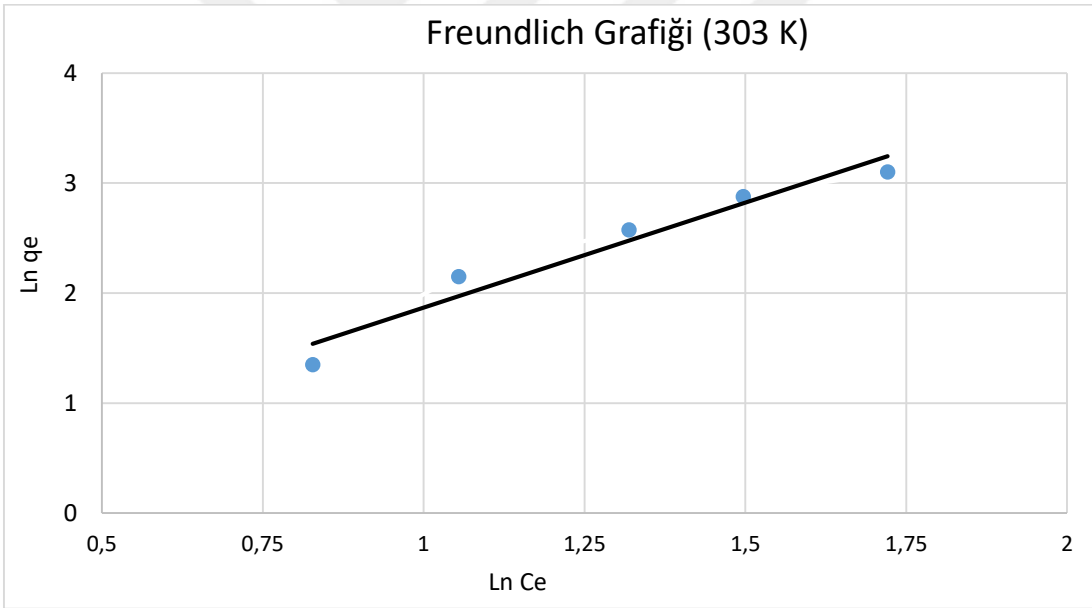
Şekil 4.19. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (308 K).



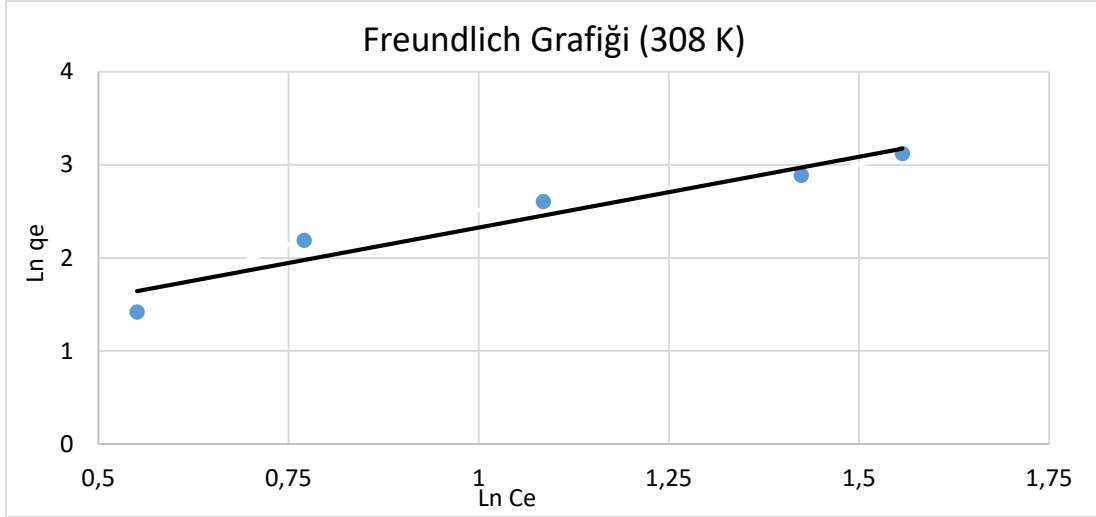
Şekil 4.20. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Langmuir sorpsiyon izotermi (313 K).



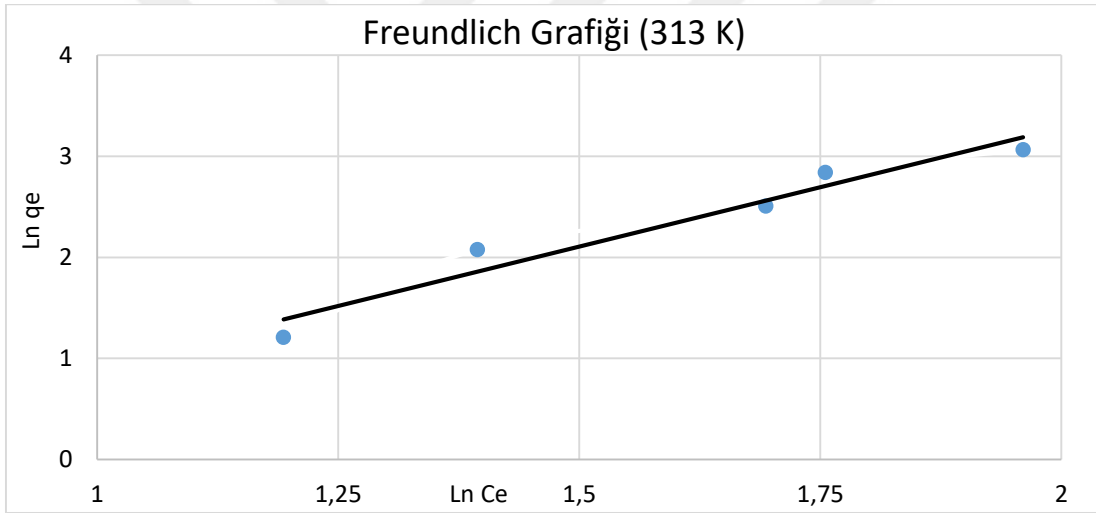
Şekil 4.21. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermini (298 K).



Şekil 4.22. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermini (303 K).



Şekil 4.23. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (308 K).



Şekil 4.24. Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerine malahit yeşilinin Freundlich sorpsiyon izotermi (313 K).

Çizelge 4.2. Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) sorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.

Sıcaklık K	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/gr)	q_m (mgr/gr)	R^2	n	K_f (L/gr)	R^2
298	43.2711	142.8571	0.5436	0.9186	3.0682	0.7696
303	7.7325	11.4815	0.6227	0.6582	2.2389	0.9475
308	8.7665	21.2314	0.4742	0.5243	0.9607	0.9293
313	8.5897	6.6489	0.6989	0.4263	0.2439	0.9467

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella sativa*) üzerindeki sorpsiyonu 25°C, 30°C, 35°C, 40°C sıcaklık ve derişimler (10ppm, 20ppm, 30ppm, 40ppm, 50ppm) değerinde araştırılmıştır. Methylene blue'nun Çörek Otu (*Nigella sativa*) üzerindeki sorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirilirse sorplanan bazı boyar maddelerin miktarının sabit değere ulaşabilmesi için gerekli zamana denge süresi denir. Yapılmış deneylerindesorpsiyonun yaklaşık 100 dk da dengeye geldiği tespit edilebilmiştir. Çözelti ortamında ki metilen mavisinin Çörek Otu (*Nigella sativa*) üzerindeki sorpsiyonunu etkileyen değişkenler incelenip ve optimum şartlar belirlenmiştir. Sorpsiyon veriminin, methylene blue'nun ve malahit yeşilinin derişiminin karıştırma zamanı, sıcaklıkla değiştiğini gözleyebildik.

Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen grafiklerde doğal pH=5.34'de çalışıldı. Methylene blue'nun Çörek Otu (*Nigella sativa*) üzerindeki sorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.992$; $T_2 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9551$; $T_3 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9606$; $T_4 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9648$ değerleri bulunmuştur.

Benzer koşullarda Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri de hesaplanmıştır. $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.7663$; $T_2 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.6076$; $T_3 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.5863$; $T_4 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.6449$ Kolerasyon faktörleri incelendiğinde metilen mavisinin, Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki adsorpsiyonunun lineer olmaması sebebiyle Freundlich sorpsiyon izotermine iyi uyum sağladığı görölmüştür.

Ayrıca Malahit yeşilinin Çörek Otu (*Nigella Sativa*) üzerindeki sorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.7696$; $T_2 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9475$; $T_3 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9293$; $T_4 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9467$ değeri bulunmuştur.

Aynı koşullarda Langmuir adsorbsiyon izotermi denge sabitleri de belirlenmiştir. $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.5436$; $T_2 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.6227$; $T_3 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.4742$; $T_4 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.6989$ şeklinde bulunmuştur.

Çözeltideki metilen mavisi çözeltisinin Çörek Otu (*Nigella sativa*) ile etkileşme zamanının artmasıyla sorpsiyon olayının genellikle arttığı görölmüştür. Sorpsiyonun karışma süresiyle doğru orantı olacak şekilde arttığını ve bu artışta ilk zamanlarda hızlı

daha sonra ki zamanlarda sabitlendiği gözlemlendi. Bu sorpsiyon olayı için beklenen bir durumdur. Literatür bilgileri de bu olayı desteklemiştir (Kul, 1999; Akyüz ve ark., 2001; Abollino ve ark., 2003; Çokadar ve ark., 2003; Çalışkan ve ark., 2005; Koyuncu ve ark., 2005).

Yaptığımız deneysel çalışmalarda sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. 50 ppm 298 K'de % 81, 308 K' de %83 bir giderim sağlanmıştır. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorpsiyon oranının arttığını göstermiştir. ortamdaki konsantrasyonu fazla olan metilen mavisi ve malahit yeşili sağlık üzerine olumsuz etkiler gösterdiği bilinmektedir. *Pyrus communis* atığı iyi bir adsorban olduğu deneysel verilerden bulunmuştur.

Bu atık (*Pyrus communis*) aynı zamanda diğer toksik özellik gösterebilen boyar maddeler içinde denenmelidir. Doğada buluna diğer *Corylus avellana*, *Citrus limoni*, *Citrus cinensis*, *Citrus aurantifolia*, *Malus domestica*, *Cydenia vulgaris* vb. organik malzemelerin atıkları doğal filtre aracı olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmalıdır.

Bilineceği üzere sorpsiyon sürecinde ortamda ki pH değeri önemli bir belirteçtir. Nedeni ise pH, sorbentin yüzeyindeki yükünü ve sorbantın iyonlaşabilme derecesini etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada için metilen mavisinin çörek otu üzerindeki sorpsiyonuna pH=5.34'deki ve malahit yeşilinin çörek otu üzerindeki sorpsiyonuna pH=5.60'da ki etkisi araştırılmıştır. Daha başka pH değerlerinde tekrarlanan çalışmaların adsorpsiyon proseslerine çok fazla açıklayıcı olabilir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **37**(7) : 1619 -1627.
- Acemioğlu, B., 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*, **106** (1): 73-81.
- Ahluwalia S.S., Goyal, D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. **98**:2243- 2257.
- Aksu, 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review. *Process Chemistry*, **40**:997-1026.
- Aksu, Z., 2006. Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixture onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, **7**: 183-193.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Ozer N.M., 2001. FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite from Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, **565-566**: 493-496.
- Alacabey, İ., 2014. *Doğal ve Aktive Edilmiş Van Gölü Sediment (Dip Çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi*, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Al-Degs, Y, Khratsheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, **34**: 927-935.
- Ali BH, Blunden G., 2003. Pharmacological and toxicological properties of Nigella sativa. *Phytother Res*. **17**:299–305.
- Annadurai, G., Juang, R., Lee, D., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **92** (3): 263–274.
- Arslan N., 1994. Tıbbi bitkilerin kültürü ve önemi. *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Dergi*. s.53,7-8.
- Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., 1985. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35A-21.
- Atalay, N., 2007. *Ni(II) İyonlarının Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Babel, S., Kuriniawon, T.A., 2003. Low-Cost adsorbents for heavy metal removal from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. **97** (13): 219-243.
- Bagdat Yaşar, S, Özcan, M., 2004. Metilen mavisinin çözücü ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden geri kazanımı. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6** (2), 50-58.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. *Boyar Madde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, İstanbul, 214.

- Başıbüyük, M., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (MaxilonRed BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochemistry*, **38**: 1311-1316.
- Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, **38**:1311-1316.
- Baytop T., 1999. *Türkiye’de bitkiler ile tedavi*. 2. Baskı, Nobel Tıp Kitapevi İstanbul **189**.
- Baytop, B., 1999. *Türkiye’de bitkiler ile tedavi*, 2. Baskı, Nobel Tıp Kitapevleri Ltd. Şti, **189-190**.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları **42**, : **1111**.
- Benguella, B., Benaissa, H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Res.*, **36** (10):2463- 2474.
- Bulut, Y., Aydın, H., 2006. Kinetics and thermodynamics study of methyleneblue adsorption on wheat shells. *Desalination*, **194** (1-3): 259–267.
- Brown, L., 1993. Aquaculture for veterinarians, fish husbandry and medicine, *Pergamon Press*, **243-244**.
- Chu, H. C., Chen, K. M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Bio.*, **37**:595-600.
- Correia, V.M., Stephenson T. and Judd, S.J., 1994. Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*, **15**: 917-929.
- Çalışkan, E., 2005. *Asi Nehri’nde Su, Sediment ve Karabalık(Clarias Gariepinus Burchell, 1822) ’ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Çiçek, H., 2005. *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 114 s.
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B., 2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Çevre Koruma Dergisi*, **12** (46): 38-42.
- Daba MH, Abdel-Rahman MS.,1998. Hepatoprotective activity of thymoquinone in isolated rat hepatocytes. *Toxicol Lett.* **95**:23–29.
- Demirdag K, Bakcecioglu IH, Ozercan IH, Ozden M, Yilmaz S, Kalkan A.,2004. Role of L-carnitine in the prevention of acute liver damage induced by carbon tetrachloride in rats. *J Gastroenterol Hepatol.* **19**:333–338.
- Dündar, M., Nuhoğlu C., Nuhoğlu, Y. 2007. Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous material*, **145**: 878-888.
- Ekinci, İ., 2007. *Bir Tekstil Boyası Olan Poly R-478’in Streptomisetler ile Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M., 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, **124**: 103110.
- El-kadi A, Kandil O. The Black Seed, 1997. (*Nigella sativa*) as a natural immune enhancer (Abstract) *First international conference on scientific miracles of Quran and Sunnah*. Islamabad, Pakistan.

- Erdem, B., 2004. *Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, (yüksek lisans tezi, basılmamış) Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, E., Karapınar, N., Donat, R., 2004. Theremoval of heavy metal cations by naturalze olites. *Journal of Colloidand Interface Science*, **280**: 309-314.
- Eser, E., 2013. *Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R., 2004. Basic dye (methyleneblue) removal from simulated wastewater by adsorption using IndianRosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, **63** (3):243-250.
- Gong, R., M. Yang, Li., Sun, C.Y.,Chen, J., 2005. Removal of cationic dyesfrom aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous material*, **121** (1-3): 247–250.
- Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U., Navarrete-Guijosa, A., 1987. Adsorption of 2,4, 5 - T by active carbons from aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **38**- 113.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. Low temperature nitrogen adsorption studies on attapulgit. *Journal of American. Chemical. Society*, **70** (10):3265-3270.
- Guo, Y.P., Zhao, J.Z., Zhang, H., Yang, S.F., Wang, Z.C., 2005. The Adsorption of Colored Dyes By Rice Husk-Based Porous Carbons. *Dyes Pigments*, **51**:25-40.
- Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., 2004. Açıkyıldız, M., Yalçın, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, **26**:310 -314.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 701-708.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2009. Adsorption of reactive dye onpalm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, **247** (1-3): 551–560.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A., 2009. A novel agricultural wasteadsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, **162** (1): 305–311.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Removal of basic dye from aqueousmedium using a novel agricultural waste material: pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous material*, **155** (3): 601–609.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., 2008. Sorption equilibriumand kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous materials*, **158** (2-3): 499–506.
- Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second order model for sorption by peat. *Chemical Engineering Journal*, **70**:115-124.
- İnce, N.H., Tezcanlı, G.,1999. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water. Sci. Tech.* **40** (1), 183.
- Jura, G., Harkins, W.D., 1944. Surfaces of solids. XI. determination of the decrease (n) of free surface energy of a solid by an adsorbed film. *Journal of the American Chemical Society*, **67**: 1356-1362.

- Kabak, H., 2008. *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi* (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kanter M., 2008. Effects of Nigella sativa and its major constituent, Thymoquinone on sciatic nerves in experimental Diabetic Neuropaty. *Neurochen Res.* 33:87–98.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Techno.* 70:95-104.
- Kar, Y., 2008. Çörekotu (nigella sativa l.) *Tohumunun Doğal Antioksidan ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Konya, 102.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994. *Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları*. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z.L., Yuceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.* 39 (2):179-183.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology.* 92 (2):197-200.
- Koyuncu, H., Kul, A., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalımlı, A., 2005. 3-Hidroksibenzaldehitin Doğal ve Aktive Edilmiş Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244.
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti Ortamında Bulunan Bazı Organik Maddelerin Ticari Aktif Karbonlar Üzerindeki Adsorpsiyonlarının İncelenmesi*, (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Kumar, S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D., 1987. Removal of phenols by adsorption on fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 37 (4): 281290.
- Kuruloğlu, H., E., 2006. *Aspergillusoryzae ile Procionblau Boyar Maddesinin Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü , Mersin.
- Namasiyawam, C., Kavitha, D., 2002. Removal of Congo Red From Water by Adsorption on Activated Carbon Prepared From Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54:47-58.
- Noll, K.E., Gounaris, V, Hou, W., 1992. *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347.
- Özcan, Y., 1978. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, İstanbul, 460.
- Özdemir, F., A., 2008. *Atık Sulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem*, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, Y., 2005. *Katyonik Boyar Maddelerin Seyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği*, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- Özer, A., 2007. Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, *Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., 2006. Kalibantonga, P. D., Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, **19**:463-470.
- Prasad, R.K., Srivastava, S.N., 2009. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*, **146**: (1):90-97.
- Raji, C., Anirudhan, T. S., 1998. Batch Cr (VI) Removal By Polyacrylamide- Grafted Sawdust: Kinetics And Thermodynamics. *Water Res.* **32** (12): 3772- 3780.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, **77**: 247-255.
- Salomi, N.J., Nair, S.C., Jayawarahanan, K.K., Varghese, C.D., 1992. Antitumor principles from Nigella sativa Seeds. *Johns Hopkins Alumni*. **63**: 33-36.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-653.
- Sartape, A. S., Aniruddha, M.M., Jadhav, V.V., Raut, P.D., Anuse, M.A., Kolekar, S.S. 2014. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press.
- Savcı, S., 2010. *Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmosötüklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Serin, D., S., 2010. *Supranol Yellow 4 GL Boyar Maddesi ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Seventekin, N., 1988. *Boyar madde Kimyasına Giriş*. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
- Shreve, R.N., BRING, J.A., 1977. Chemical Process Industries, *Mc Graw-Hill Book Company*, 867.
- Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margave, J.L., Shukla, S.S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous materials*, **95** (1-2): 137-152.
- Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., 2008. Biosorption Of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: *Kinetic On Equilibrium Studies*, *Bioresource Technology*, **99**:3475- 3483.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, **225** (1-3): 13-28.
- Tatlı, İ. A., 2003. *Çeşitli Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi* (yüksek lisans tezi) Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tekir, O., 2006. *Fındık Zürufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metallerin İyonlarının Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Türkdoğan, MK., Ağaoğlu, Z., Yener, Z., Sekeroğlu, R., Akkan, HA., Avcı, ME., 2001. The role of antioxidant vitamins (C and E), selenium and *Nigella sativa* in the prevention of liver fibrosis and cirrhosis in rabbits. *New Hopes. Dtsch. Tierartzl. Wschr*, **108**: 71-73.
- Türkdoğan, MK., Özbek, H., Yener, Z., Tuncer, U., Ceylan, E., 2003. The role of *Urtica dioica* and *Nigella sativa* in the prevention of carbon tetrachloride induced hepatotoxicity in rats. *Phytotherapy Research*, **17**: 942-946.
- Türker, L., Bayrak, A., 1997. *Çörekotu (nigella sativa L.)'nun sabit ve uçucu yağ kompozisyonunun araştırılması*, Ekim Sayısı, Standard, 128-137.
- Voice, T.C., Weber, W.J., 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I. Theory and background. *Water Research*, **17** (10), 1433-1441.
- Venkata Mohan, S., Ramanalah, S.V, Rajkumar, B., Sarma, P.N., 2007. Biosorption of floride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics. *Bioresource Tecnology*, **98**:1006-1011.
- Wagner, H., Fransworth, NR., 1990. *Economic and medicinal plant research, 4, plants and traditional medicine*. Academic Press, London.
- Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments*, **72**: 308-314.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) *Environmental Pollution*, **125** : 385-392.
- Yağız, A., 2016. *Çörek Otu (Nigella Sativa) Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1995. *Tekstil Teknolojisi*, Tekstil ve Araştırma Merkezi Yayınları, 1. Baskı, İstanbul.
- Yıldırım, E., 2003. *Tekstil Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyar Madde Giderimi*, (yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 57.
- Yörükoğulları, E., 1997. *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998. Removal of lead from aqueous solution by non-living *rhizopus nigricans*. *Water Res.*, **32** (5): 1437-44.
- Zollinger, H. 1991. *Color Chemistry VCH*, Weinheim, Germany, 496.

ÖZ GEÇMİŞ

Şeyda ÜSTEK CENGİZ 1988 yılında Van da doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini Kazım Karabekir Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında girdiği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Öğretmenliği Bölümü'nü 2011 yılında bitirdi. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Şuan da ise Hacı Ali Ortaokulu'nda görev yapmakta.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 04/07/2019..

Tez Başlığı / Konusu:

GÖREK OGU (NIGELLA ARINA) KÜPESİNİN TEKSTİL BOYAR MADDE
BİYOSORPSİYONUNDA KULLANILARİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

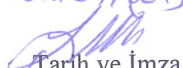
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 82 sayfalık kısmına ilişkin, 04/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TUBAN İNİTİHAL tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 16 (on altı) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

04/07/2019

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Sevil İSTEK İENGİZ

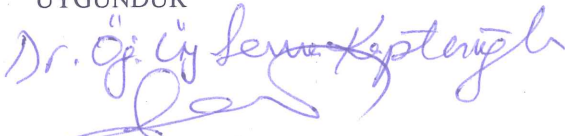
Öğrenci No: 169102203

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Biyokimya

Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)