

**LEVREK BALIĞI (*Dicentrarchus labrax*) PULU VE
TİCARİ HİDROKSİAPATİT İLE ACID BLUE 121
BOYARMADESİNİN ADSORPSİYONU**

DENİZ UZUNOĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

**LEVREK BALIĞI (*Dicentrarchus labrax*) PULU VE
TİCARİ HİDROKSİAPATİT İLE ACID BLUE 121
BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYONU**

DENİZ UZUNOĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

Deniz UZUNOĞLU tarafından Prof. Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan “Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER



Prof. Dr. Dursun ÖZER



Prof. Dr. İbrahim EKİZ



Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ



Doç. Dr. Meral TURABİK



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03./09/2014 tarih ve 2014.19/526 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

LEVREK BALIĞI (*Dicentrarchus labrax*) PULU VE TİCARİ HİDROKSİAPATİT İLE ACID BLUE 121 BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONU

Deniz UZUNOĞLU

ÖZ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan ve atıksuları ile alıcı ortama verilen Acid Blue 121 boyarmaddesi (AB 121)'nin Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS) ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 30°C, başlangıç AB 121 derişimi 300 mg/L ve adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda dengenin modellenmesi amacıyla verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edileceği sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modelinden FS'nın ve CHAp'in AB 121'i maksimum tek tabaka adsorplama kapasiteleri sırasıyla 300.7 ve 291.5 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu denge verilerine Dubinin–Radushkevich izoterm modelinin uygulanması ile çalışılan adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyon serbest enerjileri 8 kJ/mol'den daha düşük bulunmuştur. Bu durum, AB 121'in FS'na ve CHAp'e fiziksel olarak adsorplandığının göstergesidir.

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki veriler değerlendirilerek; ΔH , ΔG ve ΔS gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonun ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişim olmaksızın yürüyen ($\Delta S < 0$) sistemler olduğunu sonucuna varılmıştır.

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu için SEM, FT - IR, XRD, EDX ve BET analizleri yapılmış ve bulgular karşılaştırılmıştır. Ayrıca, kullanılan balık pullarından hidroksiapatit ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş; elde edilen ekstraktın içeriğinin ticari hidroksiapatit ile aynı yapıda olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorbent Karakterizasyonu, Atık Değerlendirilmesi, Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu, Hidroksiapatit

Danışman: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

THE ADSORPTION OF ACID BLUE 121 DYESTUFF WITH EUROPEAN SEABASS (*Dicentrarchus labrax*) AND COMMERCIAL HYDROXYAPATITE

Deniz UZUNOĞLU

ABSTRACT

In this study, the adsorption of Acid Blue 121 dyestuff (AB 121), given into receiving waters with textile industry, onto European Seabass (*Dicentrarchus labrax*) scales (FS) and commercial hydroxyapatite (CHAp) were investigated in a batch mode. The optimum environmental conditions in AB 121 adsorption onto FS and CHAp were determined as 2.0 initial pH, 30°C temperature, 300 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration.

Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherm models were applied to data in order to be correlated the equilibrium, it was concluded that the experimental data of AB 121 adsorption onto FS and CHAp could be best represented with Langmuir isotherm model. From Langmuir isotherm model; the maximum monolayer coverage adsorption capacities of FS and CHAp were determined as 300.7 and 291.5 mg/g, respectively. The free adsorption energies were found smaller than 8 kJ/mole with applying Dubinin–Radushkevich isotherm model for the studied adsorption systems. This case is an evidence that AB 121 was adsorbed onto FS and CHAp physically.

It was determined that the processes of AB 121 adsorption onto FS and CHAp well fitted to pseudo second order kinetic model. Also, the internal and external diffusions were effective in the adsorption of AB 121 onto FS and CHAp.

The thermodynamic parameters were determined by evaluating of data at different temperatures in AB 121 adsorption onto FS and CHAp. It was concluded that AB 121 adsorption onto FS and CHAp processes were exothermic ($\Delta H < 0$), spontaneous ($\Delta G < 0$) and systems occurring without any structural changes on solid/solution interface ($\Delta S < 0$).

SEM, FT - IR, XRD, EDX and BET analysis were carried out for the characterizations of the used adsorbents before and after adsorption and the findings were compared. Also, the extraction of hydroxyapatite from European Seabass (*Dicentrarchus labrax*) scales were carried out; it was determined that the obtained extract had similar structure with the commercial hydroxyapatite.

Keywords: Adsorption, Adsorbent Characterization, European Seabass (*Dicentrarchus labrax*) Scales, Hydroxyapatite, Utilizing of Waste

Advisor: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımda; bilgi, öneri ve yardımlarının yanı sıra manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca örnek alacağım değerli tez danışmanım Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER’e,

Destek ve yardımlarını esirgemeyen tüm Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma,

Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktör Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Dursun ÖZER’e ve öğrencisi sevgili arkadaşım Arş. Gör. Meltem ÇAKMAK’a,

Tezimi maddi olarak destekleyen Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı’na,

Analiz çalışmalarımı yapmama yardımcı olan başta Uzm. Cihan GEÇGEL olmak üzere tüm Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına,

Destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Didem Demir, Arş. Gör. İsmail K. AKBAY ve Nur GÜREL’e,

Burada olmamı sağlayan ve benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili babam İrfan UZUNOĞLU ve sevgili annem Hatice M. UZUNOĞLU’na; ayrıca yaşamı boyunca sevgisini ve desteğini bana her zaman hissettiren şuan hayatta olmayan sevgili teyzem H. Muazzez SAVRUN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ	3
2.2. SU KİRLİLİĞİ	3
2.3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN SEBEP OLDUĞU KİRLİLİKLER.....	4
2.3.1. Kimyasal Kirlilik.....	4
2.3.2. Fiziksel Kirlilik	4
2.3.3. Fizyolojik Kirlilik	5
2.3.4. Biyolojik Kirlilik.....	5
2.3.5. Radyoaktif Kirlilik	5
2.4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	9
2.4.1. Katyonik Yapılı Boyar maddeler	10
2.4.1.1. Bazik boyar maddeler	10
2.4.2. Anyonik Yapılı Boyar maddeler	10
2.4.2.1. Asidik boyar maddeler	10
2.4.2.2. Reaktif boyar maddeler	11
2.4.2.3. Direkt boyar maddeler.....	11
2.4.3. İyonik Olmayan Boyar maddeler	11
2.4.3.1. Dispers boyar maddeler.....	11
2.5. ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ.....	12
2.6. ADSORPSİYON.....	14
2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	15

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon	15
2.6.3. İyonik Adsorpsiyon	16
2.7. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	16
2.8. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	17
2.8.1. Langmuir İzoterm Modeli	18
2.8.2. Freundlich İzoterm Modeli	20
2.8.3. Temkin İzoterm Modeli	21
2.8.4. Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli	22
2.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASI	23
2.9.1. Kütle Aktarım Modelleri.....	24
2.9.1.1. Tanecik içi difüzyon modeli	24
2.9.1.2. Boyd tanecik dışı difüzyon modeli	25
2.9.2. Kinetik Modeller	25
2.9.2.1. Yalancı birinci mertebeye kinetik model.....	25
2.9.2.2. Yalancı ikinci mertebeye kinetik model	26
2.10. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ.....	27
2.11. ADSORPSİYONUN KULLANILDIĞI YERLER.....	28
2.12. LİTERATÜRDE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	32
2.13. ADSORPSİYON PROSESLERİNDE ADSORBENT KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR.....	36
2.13.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	36
2.13.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT - IR).....	37
2.13.3. X - Işını Difraktometresi (XRD)	38
2.13.4. BET Yüzey Alanı Ölçüm Metodu.....	40
3. MATERYAL - METOD	42
3.1. Adsorbentler	42
3.1.1. Levrek balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) Pulları	42
3.1.2. Ticari Hidroksiapatit	42
3.2. Adsorbentlerin İzoelektrik Noktalarının Belirlenmesi.....	43
3.3. Alkali İşlem ile Levrek Balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) Pullarından Hidroksiapatit Ekstraksiyonu	44
3.4. Adsorbentlerin Karakterizasyonu.....	44
3.5. Boyar madde Çözeltilerinin Hazırlanması	45
3.6. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Deneyleri	45
3.7. Kesikli Sistem Desorpsiyon Deneyleri	46

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Optimizasyon Çalışmaları.....	47
4.1.1. Başlangıç pH'ı ve İzoelektrik Noktanın Etkisi	47
4.1.2. Başlangıç Boyar madde Derişiminin Etkisi	52
4.1.3. Sıcaklığın Etkisi	56
4.1.4. Adsorbent Derişimin Etkisi.....	59
4.1.5. Acid Blue 121'in Levrek Balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) Pulları, Ticari Hidroksiapatit ve Levrek Balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) Pullarından Ekstrakte Edilen Hidroksiapatite Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	62
4.2. Denge Modelleri.....	63
4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli.....	63
4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli	67
4.2.3. Temkin İzotermi Modeli	70
4.2.4. Dubinin – Radushkevich İzotermi Modeli.....	72
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	74
4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli	75
4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli	79
4.3.3. Weber - Morris Modeli	83
4.3.4. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli.....	86
4.4. Termodinamik Çalışmalar.....	88
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	90
4.5.1. Adsorbentlerin Elementel Analizleri.....	90
4.5.2. Adsorpsiyon Öncesi FT - IR Analizleri	92
4.5.3. Adsorpsiyon Sonrası FT - IR Analizleri	94
4.5.4. Adsorpsiyon Öncesi XRD Analizleri.....	97
4.5.5. Adsorpsiyon Sonrası XRD Analizleri.....	98
4.5.6. Adsorpsiyon Öncesinde ve Sonrasında SEM Analizleri.....	100
4.5.7. BET Yöntemi ile Belirlenmiş Spesifik Yüzey Alanları.....	102
4.5.8. Levrek balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) Pullarının Adsorbent Olarak Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	106
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye).....	7
Çizelge 1.2. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	7
Çizelge 1.3. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).....	7
Çizelge 1.4. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri).....	8
Çizelge 1.5. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	8
Çizelge 1.6. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri).....	8
Çizelge 1.7. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	9
Çizelge 2.1. Atıksu arıtımında kullanılan yöntemler ve avantaj/dezavantajları.....	13
Çizelge 2.2. R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	19
Çizelge 2.3. Hidroksiapatitin genel özellikleri.....	31
Çizelge 4.1. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100 ± 10 mg/L; sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	51
Çizelge 4.2. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri (Sıcaklık: 25°C ; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	55
Çizelge 4.3. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100 ± 10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	57
Çizelge 4.4. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100 ± 10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 25°C ; temas süresi: 120 min).....	61
Çizelge 4.5. AB 121'in FS ve CHAp' e adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri.....	64

Çizelge 4.6. Çeşitli balık pulları ve hidroksiapatit tozlarının Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri.....	66
Çizelge 4.7. AB 121'in FS ve CHAp' e adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri.....	69
Çizelge 4.8. AB 121'in FS ve CHAp' e adsorpsiyonuna ait Temkin İzoterm Sabitleri.....	71
Çizelge 4.9. AB 121'in FS ve CHAp' e adsorpsiyonuna ait Dubinin–Radushkevich İzoterm Sabitleri.....	73
Çizelge 4.10. AB 121'in FS ve CHAp' e Adsorpsiyonuna ait Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabiti ve Korelasyon Katsayısı Değerleri.....	76
Çizelge 4.11. AB 121'in FS ve CHAp' e Adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti ve Korelasyon Katsayısı Değerleri.....	80
Çizelge 4.12. AB 121'in FS ve CHAp' e Adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabiti ve Korelasyon Katsayısı Değerleri.....	84
Çizelge 4.13. AB 121'in FS'na ve CHAp'e Adsorpsiyonuna ait Termodinamik Parametreler.....	88
Çizelge 4.14. Levrek Balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) pulları (FS)'nin elementel analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.15. Ticari hidroksiapatit (CHAp)'in elementel analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.16. Levrek Balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in elementel analiz sonuçları.....	92
Çizelge 4.17. FS'nın, CHAp'in ve FHAp'in FT - IR piklerinin detaylı gösterimi....	93
Çizelge 4.18. FS'nın, CHAp'in ve FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR pikleri arasındaki farkların detaylı gösterimi.....	96
Çizelge 4.19. CHAp ve FHAp'e ait BET spesifik yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu.....	102
Çizelge 4.20. Çeşitli adsorbentlerin BET yöntemi ile belirlenmiş spesifik yüzey alanı değerleri.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim FS kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)	49
Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim CHAp kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	50
Şekil 4.3. Başlangıç pH değerinin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	50
Şekil 4.4. FS ve CHAp'in katı ekleme metodu ile belirlenen izoelektrik noktaları.....	51
Şekil 4.5. CHAp'in zeta potansiyeli ölçülerek belirlenen izoelektrik noktası.....	51
Şekil 4.6. Farklı boyarmadde derişimlerinde birim FS kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (Sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	54
Şekil 4.7. Farklı boyarmadde derişimlerinde birim CHAp kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (Sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	54
Şekil 4.8. Başlangıç boyarmadde derişimlerinin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	55
Şekil 4.9. Farklı sıcaklık değerlerinde birim FS kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	57
Şekil 4.10. Farklı sıcaklık değerlerinde birim CHAp kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	58
Şekil 4.11. Sıcaklığının AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min).....	58
Şekil 4.12. Farklı adsorbent derişimlerinde birim FS kütleinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 120 min).....	60

- Şekil 4.13.** Farklı adsorbent derişimlerinde birim CHAp kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 120 min).....60
- Şekil 4.14.** Adsorbent derişiminin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyarmadde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 120 min).....61
- Şekil 4.15.** FS, CHAp ve FHAp'in birim kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyarmadde derişimi: 300 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi 120 min).....62
- Şekil 4.16.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....63
- Şekil 4.17.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....64
- Şekil 4.18.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....68
- Şekil 4.19.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....68
- Şekil 4.20.** AB 121'in FS' na adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....70
- Şekil 4.21.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....70
- Şekil 4.22.** AB 121'in FS' na adsorpsiyonuna ait Dubinin–Radushkevich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....72
- Şekil 4.23.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Dubinin–Radushkevich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....73
- Şekil 4.24.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....75
- Şekil 4.25.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....76
- Şekil 4.26.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....77

- Şekil 4.27.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....77
- Şekil 4.28.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....79
- Şekil 4.29.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....80
- Şekil 4.30.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması(başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....81
- Şekil 4.31.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....81
- Şekil 4.32.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....83
- Şekil 4.33.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....84
- Şekil 4.34.** AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiğı (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....87
- Şekil 4.35.** AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiğı (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....87
- Şekil 4.36.** AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliğı ile elde edilen doğrular (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).....88
- Şekil 4.37.** Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'nın elementel analiz spektrumu.....91
- Şekil 4.38.** Ticari hidroksiapatit (CHAp)'in elementel analiz spektrumu.....91
- Şekil 4.39.** Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in elementel analiz spektrumu.....92
- Şekil 4.40.** FS'nın, CHAp'in ve FHAp'in FT - IR spektrumları.....93

Şekil 4.41. FS'nın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları....	95
Şekil 4.42. CHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları..	95
Şekil 4.43. FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları..	95
Şekil 4.44. CHAp'in ve FHAp'in XRD spektrumları.....	98
Şekil 4.45. CHAp'in adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrasındaki (b) XRD spektrumları.....	99
Şekil 4.46. FHAp'in adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrasındaki (b) XRD spektrumları.....	99
Şekil 4.47. Adsorpsiyon öncesinde (a, c, e) ve sonrasında (b, d, f) sırasıyla FS'nın, CHAp'in ve FHAp'in SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.48. AB 121 moleküllerinin adsorbentlerin aktif merkezlerine bağlanma mekanizması.....	103
Şekil 4.49. CHAp'e ait gözenek büyüklük dağılımı.....	105
Şekil 4.50. FHAp'e ait gözenek büyüklük dağılımı.....	105
Şekil 4.51. FS'na ait gözenek büyüklük dağılımı.....	106
Şekil 4.52. Maksimum desorpsiyon veriminin belirlenmesi ($T=30^{\circ}\text{C}$, $X_0=1$ g/L, $C_0=50$ mg/L).....	107
Şekil 4.53. FS'nın tekrar kullanım ile adsorpsiyon/desorpsiyon verimlerinin değişimi ($\text{pH}_{\text{desorpsiyon}}=12$, $\text{pH}_{\text{adsorpsiyon}}=2$, $T=30^{\circ}\text{C}$, $C_0=50$ mg/L).....	107

SİMGELER ve KISALTMALAR

- q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_t : t anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
- Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
- R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
- C_o : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
- K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)^{1/n}
- N : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
- B : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
- K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)
- q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
- β : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol²/J²)
- ϵ : Polanyi potansiyeli (J/mol)
- E : Adsorpsiyon enerjisi (J/mol)
- t : Zaman (min)
- K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^{0.5})
- C : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren sabit
- k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (min⁻¹)
- k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.min)
- B_t : F'nin matematiksel fonksiyonu
- R : ideal gaz sabiti (J/mol.K)
- T : sıcaklık (K, °C)
- K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

- ΔG : Serbest Gibbs enerji değişimi (J/mol)
- ΔH : Entalpi değişimi (J/mol)
- ΔS : Entropi değişimi (J/mol)
- X_o : Adsorbent derişimi (g/L)
- S_{BET} : BET yöntemi ile belirlenen spesifik yüzey alanı (m^2/g)
- $S_{Langmuir}$: Langmuir yüzey alanı (m^2/g)
- V_{pore} : Ortalama gözenek hacmi (cm^3/g)
- D_{pore} : Ortalama gözenek büyüklüğü (nm)
- $D_{partikül}$: Partikül büyüklüğü (nm)
- ÇOK : Çözünmüş organik katı madde
- AKM : Askıda katı madde
- FS : Levrek balığı pulları
- HAp : Hidroksiapatit
- CHAp : Ticari hidroksiapatit
- FHAp : Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit
- AB 121: Acid Blue 121 boyarmaddesi
- pH_i : Başlangıç pH değeri
- pH_f : Son pH değeri
- SEM : Taramalı elektron mikroskobu
- FT- IR : Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
- XRD : X - Işını difraktometresi
- BET : Brunauer, Emmett ve Teller

1. GİRİŞ

Günümüzde kentler içinde veya yakın çevrelerinde kurulmuş olan özellikle kimya, gıda, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir.

Dünyada her yıl 7×10^5 ton boyar madde üretilmekte, bu miktarın yaklaşık %10 - 15'i atık sularla alıcı sulara verilmektedir. Alıcı sulara verilen boyar maddeler sucul canlılar için toksik olup ciddi çevre kirliliği sorularına neden olmaktadır. Alıcı sulardaki olumsuz etkileri azaltmak amacıyla boyar madde içeren atık suların alıcı ortamlara verilmeden önce etkin ve verimli yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Boyar madde içeren atık suların arıtımında oksidasyon, koagülasyon, fotokimyasal işlem, elektrokimyasal işlem, iyon değişimi, membran filtrasyonu gibi pahalı ve atık çamurların oluştuğu yöntemler kullanılmaktadır. Gerçekte, boyar madde içeren atık suların arıtımında adsorpsiyon yaygın olarak kullanılan ve arıtımın etkin olarak sağlandığı bir yöntemdir ancak adsorbent olarak kullanılan aktif karbon pahalı ve rejenasyonu güç bir maddedir. Literatürde boyar madde adsorpsiyonunda kullanılanılabilecek doğada bol ve ucuz bulunan maddeler, atıklar vb. adsorbentler ile çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları adsorbent olarak kullanılmıştır. Türkiye göz önüne alındığında; 2002 yılından 2012 yılına kadar balık ürünleri tüketimi 466,289.0 tondan 532,346.7 tona artmış ve bu tüketimin içinde balık pulundan kaynaklanan atık miktarı ise 186,515.6 tondan 212,938.7 tona çıkmıştır. 2012 yılında yapılan istatistiklere göre; dünyada 1 yılda tüketilen balık ürünleri miktarı 140,700,000 ton'dur. Bu tüketim miktarları göz önüne alındığında her yıl büyük miktarlarda balık pulu atığı oluşmakta ve herhangi bir değerlendirme alanı bulunmaması nedeniyle çevre kirliliği yaratmaktadır. Bu nedenle, balık pulunun adsorbent olarak kullanılması bir atığın değerlendirilme alanının oluşturulması açısından oldukça önem taşımaktadır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atık sularında bulunan Acid Blue 121 boyar maddesinin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarına ve ticari hidroksiapatite adsorpsiyonu kesikli bir sistemde araştırılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Balık pulu, balık işleme endüstrisinin temel katı atığı olup toplam üretimin %30 - 40'ıdır. Literatürde balık pulunun yüksek hidroksiapatit içeriği nedeni ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcut olup, levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ile boyar madde adsorpsiyonuna rastlanmamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, adsorbent derişimi ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmış; her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. FS ve CHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında SEM, , EDX, XRD ve FT - IR analizleri yapılarak adsorbentlerin yapılarının ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir. Bunun yanı sıra yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET analizi yapılmıştır. Ayrıca, ucuz ve alternatif bir adsorbent elde etmek amacıyla, levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından hidroksiapatit ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilerek elde edilen ekstraktın karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Çevre; canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları biyolojik, fiziksel, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamı olarak tanımlanmaktadır. Çevre kirliliği ise; çevrede meydana gelen ve canlıların sağlığını, çevresel değerleri ve ekolojik dengeyi bozabilecek her türlü olumsuz etkidir [1].

Son yıllarda doğanın ekolojik dengesinde meydana gelen değişimler, çevreye verilen toksik madde miktarlarının artması nedeniyle oluşmaktadır. Bu açıdan; kimya, tekstil, kağıt, deri, maden ve metalurji gibi endüstrilerden kaynaklanan, metal ve boyar madde içeren atık sular; çevre kirliliğini arttırmanın yanı sıra, ekolojik dengenin de bozulmasına sebep olurlar.

2.2. SU KİRLİLİĞİ

Su kirliliği, antropojen etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekolojik dengeleri bozan kalite değişimleri olarak tanımlanabilir. Bir başka ifadeyle su kaynaklarının kullanılmasını etkileyecek ve bozacak ölçüde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması ile yararlanılamayacak ölçüde kalitenin bozulması ve dolayısıyla ekolojik dengenin bozulması olarak tanımlamak mümkündür. Bu tanımlardan anlaşılacağı üzere; en uygun su kirliliği tanımı suyun kullanma amacına göre yapılırsa daha doğru olur. Kullanma amacına göre su kirliliği; suyun doğal yapısının kullanma amacının dışına çıkacak biçimde bozulmasıdır. Örneğin içme suyu için kirli sayılan herhangi bir su kaynağı sulama suyu için kirli sayılmayabilir [2].

Su kirliliğinin temel nedenleri olarak; tarımsal faaliyetler, sanayileşme ve yerleşim yerleri belirtilebilir. Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu su kirliliği;

- a) Toprak aşınmasından kaynaklanan kirlilik,
- b) Gübrelemenin yol açtığı kirlilik,
- c) Hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik,
- d) Tarımsal mücadele ilaçlarından kaynaklanan kirlilik,

olarak sınıflandırılabilir.

Endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu kirlilik ise;

- a) Kimyasal,
- b) Fiziksel,
- c) Fizyolojik,
- d) Biyolojik,
- e) Radyolojik kirlilik ,

olarak sınıflandırılabilir.

Ayrıca, yerleşim yerlerindeki çöp gibi katı atıklar veya kanalizasyon atıkları gibi sıvı atıklar, sularda kimyasal, fizyolojik ve biyolojik kirlenmelere neden olmaktadır [3].

2.3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN SEBEP OLDUĞU KİRLİLİKLER

2.3.1. Kimyasal Kirlilik

Endüstrinin sebep olduğu kirlilik, sularda organik ve anorganik maddelerin bulunmasıyla meydana gelen kirliliktir. En çok karşılaşılan tipi ise organik kirlilik yaratan proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeni ile oluşur. Zambak ve jelatin imal eden fabrikaların atıklarında, mezbahaların atık sularında oldukça fazla protein bulunmakta, kağıt ve tekstil fabrikalarının atıklarında ise fazla miktarda karbonhidrat bulunmaktadır. Sentetik deterjanlar da kimyasal kirliliğe sebep olan maddeler arasındadır. Az miktarda bulunmaları halinde dahi sularda köpük meydana getirdiklerinden suyun havalanmasını önler, arıtma sistemlerinin verimini düşürürler.

2.3.2. Fiziksel Kirlilik

Bu kirlilik suyun rengi, bulanıklılığı, sıcaklığı gibi özelliklere etki eden kirlilik tipidir. Termal kirlenme ise, fiziksel kirlenmenin diğer bir tipi olup, son yıllarda daha yaygın bir duruma gelme özelliği göstermektedir. Bilindiği gibi termal enerji üreten istasyonlar, oldukça fazla miktarda soğutma suyuna ihtiyaç duyarlar. Bu istasyondan çıkan sular, göllerin ve akarsuların sıcaklıklarını yükseltmekte, çevre koşullarını değiştirmektedir. Bunun sonucu olarak da su, bitki ve hayvan hayatını etkilemektedir.

2.3.3. Fizyolojik Kirlilik

Suyun tadını ve kokusunu etkileyen bir kirlilik tipidir. Gıda sanayi atıkları ve şehir kullanma suyu atıkları, azotlu maddelerce zengin olduğundan son derece kötü kokuya sahip olabilmektedirler. Endüstri atık suları demir, mangan, fenoller vb. kimyasal maddeler ihtiva edenleri suya, özel hoş olmayan bir koku ve tat verirler. Normal olarak bir içme suyunun kokusuz ve tatsız olması gerekliliği standartlar ile belirtilmektedir.

2.3.4. Biyolojik Kirlilik

Bu kirlilik, sularda patojenik bakteri, mantar, alg, patojenik protozoa vb. bulunması ile meydana gelen kirlilik tipidir. Endüstri atık maddelerinin ve kanalizasyon sularının herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmadan plajlara dökülmesi nedeniyle hastalık yapan bakteriler çoğalmakta ve denize giren insanlarda kulak - burun - boğaz yanmaları, sinüzit, bağırsak hastalıkları, karaciğer hastalıkları ve tifoya neden olmaktadır.

2.3.5. Radyoaktif Kirlilik

Atmosferdeki atom patlamalarının ve nükleer enerji santrallerinin sebep olduğu kirliliktir. Atmosferdeki radyoaktif maddeler, yağışlar ile yeryüzüne düşmekte, akarsulara karışmakta, bitkiler tarafından absorbe edilmekte, buradan da ot yiyenlere, oradan da et yiyenlere geçerek gıda zincirinin üst halkasını teşkil eden insanlara ulaşmaktadır. Nükleer santrallerin atık maddeleri, oldukça önemli çevre kirleticileri olup günümüzde atıklar ya toprağa gömülmekte ya da deniz dibine depo edilmektedir. Depo edilen bu nükleer atıklardan sızıntı meydana geldiği de görülmektedir. Radyoaktif kirliliğin diğer bir biçimi ise nükleer santrallerden meydana gelen sızmalar olmaktadır [4].

Endüstriyel faaliyetlerin sebep olduğu kirliliklerin önemli bir kısmını zehirli ağır metaller ve boyar maddeler oluşturmaktadır. Boyar maddelerin, çeşitli endüstrilerde (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) kullanım alanlarının artması, oluşan atık suların renk yükünün artmasına neden olmaktadır. Bu atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozmakta ve sucul yaşamda tahribata neden olmaktadır. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atık suların insanlar üzerinde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır [5].

Tekstil endüstrisi atık suları boyar madde içeriği bakımından oldukça zengindir. Bu atık suların gerekli arıtma işlemleri görmeden alıcı ortama deşarjı su kirliliğinin ana nedenlerinden biridir [6].

Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel bir atık suda renk kontrolünün ulusal ve uluslararası önemi her geçen gün artmakta olup, renk parametresi ve limit değeri Avrupa Birliği (AB), İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde uzun zamandır uygulanmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarjı, ilgili su kütlesinde ışık geçirgenliğinin azalmasına bağlı olarak fotosentetik aktiviteleri olumsuz etkilemekte ve zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen derişimini azaltmaktadır. Aynı zamanda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya zehirli etkileri ve insanlar üzerindeki mutajenik ve kanserojenik etkilerinden dolayı arıtılmaları zorunludur. Bu sebeple, çözünmüş organik katı madde (ÇOK), askıda katı madde (AKM) gibi kirletici parametrelerin yanı sıra renk parametresinin de kirletici bir parametre olarak kabul edilmesi kaçınılmazdır.

Özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde renk parametresi olmadığı için sanayi kuruluşlarının arıtma tesisleri çalıştırılıyor olsa bile deşarj yapılan alıcı ortamlar renkli akmakta bu da yörede yaşayanlarda çok olumsuz etki bırakmaktadır.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından uzun yıllardır sürdürülen çalışmalar neticesinde 2011 yılı içerisinde renk parametresine yönelik olarak Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde düzenleme yapılarak deşarj standardı getirilmiştir. İlgili yönetmeliğin tekstil endüstrisi ile ilgili olan son hali Çizelge 1.1 - 1.7'de verilmiştir [7].

Çizelge 1.1. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.2. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.3. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.4. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.5. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.6. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge 1.7. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S^{-2})	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914) Renk	(Pt - Co)	280	260

Su kirliliği kontrolüne renk parametresinin bir deşarj parametresi olarak eklenmesi sonucunda, son yıllarda atık suların arıtılmadan alıcı sulara verilmesini önleyici çalışmalara daha çok önem verilmeye başlanmıştır.

2.4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, doğal veya sentetik kökenli olabilmektedir. Doğal boyalarla kıyaslandığında kolay sentezlenebilmesi, ekonomik olması, yüksek mukavemet ve renk çeşitliliği gibi üstün özellikleri sebebiyle sentetik boyaların tekstil ve boyama endüstrilerinde kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. Boyar maddeler; çözünürlük, kimyasal yapı, kullanım alanları, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri dikkate alınarak sınıflandırılır. Genel olarak boyar maddeler üç grupta incelenebilir [6];

1. Katyonik yapılı boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
2. Anyonik yapılı boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
3. İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler.

2.4.1. Katyonik Yapılı Boyar maddeler

2.4.1.1. Bazik boyar maddeler

Bu boyalar, organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf - boyar madde tuzunu meydana getirir. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80 - 90 °C'de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar.

2.4.2. Anyonik Yapılı Boyar maddeler

2.4.2.1. Asidik boyar maddeler

Genel formülleri $B_m - SO_3 - Na$ (B_m: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (-SO₃H) veya karboksilik asit grubu (-COOH) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyar maddeleri kimyasal yapı açısından anyonik yapılu boyar maddeler grubuna girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal - kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapılu boyar maddelerdir. Fakat farklı yöntemlerle boyama yapılmasından dolayı asit boyar maddeler sınıfına girmemektedir. Asit boyar maddelerle elyaf arasında iyonik bağ oluşmakta ve elyafa bağlanabilmektedirler.

2.4.2.2. Reaktif boyar maddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanıldığı belirtilmektedir. Gerçek kovalent bağ nedeni ile elyaf üzerine kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup, molekülün renkli kısmına bağlanmaktadır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de boyar madde molekülünün çözünürlüğünü sağlayan grup içermesidir.

2.4.2.3. Direkt boyar maddeler

Bu boyalar, genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo boyar maddeleri grubuna girer. Direkt boyar maddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar.

2.4.3. İyonik Olmayan Boyar maddeler

2.4.3.1. Dispers boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Dengedeyken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir.

2.5. ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrisi atık sularında kirletici parametrelerinin çok çeşitli olması, bu sektöre ait atık suların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını gerekli kılar. Atık su arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin en aza indirilebilmesi için en uygun arıtma tipinin belirlenmesi gerekir. Tekstil atık sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşenlerinden meydana gelen geleneksel metotlar mevcuttur.

Atık su arıtımında temel amaç, kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemler üç grupta incelenebilir:

1. Fiziksel yöntemler: Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), membran prosesleri gibi fiziksel işlemleri içerir.

2. Biyolojik yöntemler: Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökmeyen, asılı ya da kolloidal taneciklerle çözünmüş organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını enerjiye dönüştürürken, diğer kısmını da yeni hücrelerin biosentezinde kullanırlar. Aerobik ve anaerobik yöntemlerle arıtım, biyolojik arıtım yöntemlerine birer örnektir.

3. Kimyasal yöntemler: Bu yöntemde mekanik arıtmada çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle ortamdan uzaklaştırılmaları sağlanır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir.

Fotokatalitik degradasyon, sono kimyasal degradasyon, geliştirilmiş ultrafiltrasyon, katyon değişim membranları, elektrokimyasal degradasyon, çöktürme prosesleri, entegre kimyasal - biyolojik degradasyon, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve kimyasal yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler atık suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir.

Atık su arıtımında kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler ve avantaj/dezavantajları

Fiziksel/Kimyasal Metod	Avantaj	Dezavantaj
Fotokimyasal	<ul style="list-style-type: none">▪ Çamur oluşumu yok	<ul style="list-style-type: none">▪ Yan ürün oluşumu
Elektrokimyasal	<ul style="list-style-type: none">▪ Metali geri kazanma	<ul style="list-style-type: none">▪ Yüksek derişim için etkin▪ Elektrik enerjisinin fazla kullanımı
Membran filtrasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Bütün boyar madde giderimleri	<ul style="list-style-type: none">▪ Atık çamur oluşması
Ters ozmoz	<ul style="list-style-type: none">▪ Saf atık (Geri dönüşüm için)	<ul style="list-style-type: none">▪ Yüksek basınç▪ Membran boyutu önemli▪ Pahalı
İyon değişimi	<ul style="list-style-type: none">▪ Verimli▪ Saf atığın geri dönüşümünün mümkün olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Taneciklere duyarlı olması▪ Reçinelerin pahalı olması▪ Küçük ölçekli uygulama
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Basit▪ Ekonomik	<ul style="list-style-type: none">▪ Yüksek derişim için zor ayrılma▪ Atık çamur oluşması

Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı yöntemlerin arasında adsorpsiyon, popüler bir denge ayırma prosesi ve su arıtım uygulamaları için etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon proseslerinin diğerlerine göre bazı avantajları vardır. Bu avantajlar [8];

- Derişim değışikliklerinden daha az etkilenme,
- Zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme,
- Tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik,
- Organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması,
- Düşük maliyet,
- Kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması,
- Başlangıç maliyeti açısından uygunluk ve adsorbentin yeniden kullanılabilmesidir.

2.6. ADSORPSİYON

Bir katı ile bir atom, iyon ya da molekül teması getirildiğinde atom, iyon ya da moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Atom, iyon ya da moleküllerin tutulduğu katıya adsorbent, katının yüzeyine tutunan maddelere ise adsorplanan denir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olgusudur ve çözültide adsorplanmadan kalan maddelerin derişimlerinin ölçülmesiyle belirlenir.

Adsorplanan madde katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorbent ile adsorplanan arasında zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Ayrıca iyonik adsorpsiyon da bir adsorpsiyon çeşitidir [9].

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van Der Waals kuvvetleri etkindir. Elektrostatik etkileşimlerin katkısı yalnızca adsorbentın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken Van Der Waals kuvvetleri daima etkilidir. Fiziksel adsorpsiyonun prensipleri aşağıda sıralanmıştır:

- Adsorplananın kritik sıcaklığı altında gerçekleşir.
- Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe azalır.
- Adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5 - 10 kcal/gmol).
- Ayırma işlemi hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleşme enerjisi ısı eşliğinde yürür.
- Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
- Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fiziksel olarak adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir [10].

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun prensipleri aşağıda sıralanmıştır:

- Adsorbent ile adsorplanan arasında bir kimyasal bağ oluşumu gerektirir.
- Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon artar.
- Adsorpsiyon ısısı, kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10 - 100 kcal/gmol).
- Kemisorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
- Tersinmezdir, desorpsiyonu zordur ve desorpsiyon için zorlanılırsa yan reaksiyonlara yol açılabilir [11].

2.6.3. İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon, seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İyon değişimi kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ile adsorpsiyon arasındaki temel fark; adsorpsiyonun tersine iyon değişiminin stokiyometrik bir işlem oluşudur. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına rağmen pratikte bunu uygulamak zordur. Çünkü hemen her iyon değişim işlemine elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder [12].

2.7. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent ve adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir. Bu faktörlerin adsorpsiyon prosesine etkileri aşağıda kısaca belirtilmiştir.

a) Ortam sıcaklığının etkisi: Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda düşük sıcaklıklarda yüksek giderimler sağlanırken; kimyasal adsorpsiyonda sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon artmaktadır. Ancak, literatürde sıcaklık değişiminin adsorpsiyon verimini etkilemediği çalışmalar da bulunmaktadır.

b) Çözücü - çözünen ilişkisi: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü - çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon azalır.

c) Adsorbentin özellikleri: Adsorpsiyon, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması seçiciliğe bağlı olarak adsorpsiyonu artırır.

d) Başlangıç pH'sının Etkisi: Ortam pH'sı adsorpsiyonu, çözelti bileşimine ve adsorbent özelliklerine bağlı olarak etkileyen önemli bir parametredir. Ortamda bulunan $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ iyonları adsorbente kuvvetle adsorplandıklarından, bu iyonlar ile adsorplanacak madde iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon ortamı oluşacağından, adsorpsiyon çözeltinin başlangıç pH'sından önemli ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca adsorplanacak boyar maddelerin iyonizasyon derecesi ile adsorbentin izoelektrik noktası da adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamının başlangıç pH'sının adsorbentin izoelektrik noktasının altına inmesi ile adsorbent yüzeyi pozitif yük ile yüklenmektedir. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasındaki elektrostatik çekime bağlı olarak düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderimler gözlenmektedir. Adsorbentin izoelektrik noktasından daha yüksek başlangıç pH değerlerinde negatif yük ile yüklenen adsorbent yüzeyi ile boyar madde katyonları arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak yüksek başlangıç pH değerlerinde düşük giderimler gözlenmektedir [13].

2.8. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon bir denge prosesidir. Kirleticileri içeren çözelti, belirli miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, adsorplanan maddenin çözültideki derişimi, adsorbent yüzeyindeki çözünen derişimi ile dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır [14]. Bu denge anında, sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin ara yüzeydeki derişimini sıvı fazdaki denge derişimine bağlayan matematiksel ifadeye adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir [15]. Adsorbentin verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorbentin adsorplayabileceği maksimum kirletici miktarını, adsorbentin içindeki adsorplanan madde miktarının ömrü gibi ihtiyaç duyulan bilgilerin çoğu adsorpsiyon izotermilerinden elde edilebildiğinden, izoterm katı - sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonu anlatmak amacıyla kullanılan uygun bir yöntemdir [16]. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich modelleridir.

2.8.1. Langmuir İzoterm Modeli

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre Langmuir İzoterm Modeli, Eşitlik 2.8.1 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.8.1)$$

Burada,

q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

C_d : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg),

Q^0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)'dır.

Langmuir izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.1'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.2 kullanılmaktadır:

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} \frac{1}{C_d} + \frac{1}{Q^0} \quad (2.8.2)$$

$1/C_d$ 'e karşı $1/q_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasında Q^0 ve b değerleri belirlenir. Q^0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti Eşitlik 2.8.3 yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [16]. R_L faktörünün değerine göre değişen izoterm tipleri detaylı olarak Çizelge 2.2'de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1+b \cdot C_0) \quad (2.8.3)$$

Burada,

R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü,

C_0 : En büyük başlangıç boyar madde derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg)'tir.

Çizelge 2.2. R_L değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.8.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan adsorpsiyon için tanımlanan en eski bağıntılardan biridir. Freundlich izoterm modeline göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ıssının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir.

Bu varsayımlara göre Freundlich İzoterm Modeli, Eşitlik 2.8.4 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = K_f C_d^{(1/n)} \quad (2.8.4)$$

Burada,

K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)^{1/n}),

n : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)'dür.

Freundlich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.4'ün doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.5 kullanılmaktadır:

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + (1/n)\ln(C_d) \quad (2.8.5)$$

Eşitlik 2.8.5'e göre; $\ln(C_d)$ 'ye karşı $\ln(q_d)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_f ve n sabitleri belirlenir.

1/n heterojenite faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değerler alır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey heterojense, 1/n değeri sifira yaklaşır.

K_f değeri, adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_d ve 1/n değerlerinin sabit olması halinde K_f değerinin yüksek olması ile adsorplanan miktar (q_d) da yüksek olmaktadır. K_f ve C_d 'nin sabit olması halinde ise, 1/n değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir [17].

Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [18].

2.8.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbent - adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir ve aşağıdaki varsayımları içermektedir:

- Adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler adsorplanan maddece doygunluğa ulaştıkça, adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalmaktadır.

- Adsorbent yüzeyi birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluşmakta ve her bir parça kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşımaktadır. Ancak, adsorbent her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir.

Bu izoterm, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir [19].

Bu varsayımlara göre Temkin İzoterm Modeli Eşitliği Eşitlik 2.8.6 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = B \cdot \ln(K_t \cdot C_d) \quad (2.8.6)$$

Burada,

B : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol),

K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)'dir.

Temkin izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.6'nın doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.7 kullanılmaktadır:

$$q_d = B \cdot \ln(K_t) + B \cdot \ln(C_d) \quad (2.8.7)$$

Eşitlik 2.8.7'ye göre; q_d 'nin $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_t ve B sabitleri belirlenir [20].

2.8.4. Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin – Radushkevich izotermi, aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır [21]. Diğer izotermiler ile elde edilen sabitler adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Ancak Dubinin - Raduskevich izoterminden hesaplanan ortalama adsorplama enerjisi, adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu izoterm, matematiksel olarak Eşitlik 2.8.8 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = q_m \cdot e^{-\beta \epsilon^2} \quad (2.8.8)$$

Burada:

q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g),

β : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/J^2),

ϵ : Polanyi potansiyeli (J/mol)'dir.

$$\epsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_d) \quad (2.8.9)$$

Burada, R (J/mol.K) gaz sabiti ve T(K) mutlak sıcaklıktır.

Dubinin - Raduskevich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.8'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.10 kullanılmaktadır:

$$\ln(q_d) = \ln(q_m) - \beta \cdot \epsilon^2 \quad (2.8.10)$$

Eşitlik 2.8.10'a göre; $\ln(q_d)$ 'nin ϵ^2 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından q_m ve β sabitleri belirlenir.

β , adsorplanan maddenin 1 molünün kütlelerinde adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ/mol) ile ilgilidir. β ve E arasındaki ilişki Eşitlik 2.8.11 ile ifade edilmektedir:

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (2.8.11)$$

E, adsorpsiyon enerjisi, değerinin 8 - 16 kJ/mol değerleri arasında yer alması adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi, 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda fiziksel etkileşimler ve 8 kJ/mol'den daha büyük ise kimyasal etkileşimler mekanizması üzerinden yürüdüğü ifade edilmektedir [22].

2.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Çözeltiden adsorpsiyon sisteminde adsorbent - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve bu süre, adsorbent - adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorbentin adsorplanan ile doygunluğa eriştiği ana kadar geçen süre yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltiden adsorpsiyon yönteminde etkin adsorbent seçilirken adsorbentin doygunluğa ulaşma süresi önemli bir parametredir [22].

Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi öncelikle bu işlemin modellenmesi ve endüstriyel tasarımlar için gerekli bilgiler olan; adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hız sabiti gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır [23].

Bir çözeltide bulunan moleküllerin kesikli sistemde adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana aşama vardır. Bunlar;

1. Yığın çözelti aktarımı: Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak madde adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorplanacak madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

3. Tanecik içi difüzyon: Adsorplanacak madde adsorbentin gözeneklerine hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Adsorpsiyon: Adsorplanacak maddenin adsorbentin gözenek içine tutunmasıdır [24].

Eğer; adsorplanacak maddenin fazı hareketsizse 1. aşama en yavaş ve hızı belirleyen basamaktır. Fakat akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar. Bu durumda, hızı tayin eden basamaklar 2. ve 3. aşamalar olmaktadır. 2. Aşama adsorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında ve 3. aşamaysa adsorpsiyon prosesinin geri kalan kısmında olması nedeniyle 3. aşama hızı doğrudan etkiler [25].

Adsorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış ve iç kütle aktarım etkilerini belirlemek amacıyla kütle aktarım ve kinetik modeller için eşitlikler geliştirilmiştir. Bunlar:

- 1) Kütle Aktarım Modelleri
 - a) Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli
 - b) Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli
- 2) Kinetik Modeller
 - a) Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli
 - b) Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

şeklinde sıralanmaktadır.

2.9.1. Kütle Aktarım Modelleri

2.9.1.1. Tanecik içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve Eşitlik 2.9.1 ile ifade edilmektedir:

$$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C \quad (2.9.1)$$

Burada;

t : Zaman (min)

K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)

C : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren bir sabittir.

Adsorpsiyon işlemine tanecik içi difüzyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla, $t^{0.5}$ 'e karşı q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış kütle aktarımının olduğunu gösteren C sabiti belirlenir [26].

2.9.1.2. Boyd tanecik dışı difüzyon modeli

Boyd tanecik dışı difüzyon modeli, adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkisini tespit etmeye yardımcı olmaktadır. Aşağıdaki eşitliklere göre; zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde sadece tanecik içi difüzyonu mevcuttur; eğer elde edilen grafik doğrusal değilse ya da doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmiyorsa sistemde tanecik içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonu da mevcut demektir. Boyd modeli Eşitlik 2.9.2 ile ifade edilmektedir [27]:

$$F = 1 - (6/\pi^2).e^{(-B_t)} \quad (2.9.2)$$

$$F = q_t/q_d \quad (2.9.3)$$

Burada,

F : Farklı t anlarında adsorbe edilmiş çözünen maddenin fraksiyonu

B_t : F'nin matematiksel bir fonksiyonudur.

Eşitlik 2.9.3'deki F değeri Eşitlik 2.9.2'de yerine yazıldıktan sonra Eşitlik 2.9.2'de, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak yeniden düzenlenen formu Eşitlik 2.9.4 ile gösterilmektedir:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (2.9.4)$$

2.9.2. Kinetik Modeller

2.9.2.1. Yalancı birinci mertebeye kinetik model

Lagergren (1898), katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden bir eşitlik önermiştir. Lagergren eşitliği, Eşitlik 2.9.5, sıvı faz adsorpsiyonu kinetiğinde yaygın olarak kullanılan hız eşitliğidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (2.9.5)$$

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303 \quad (2.9.6)$$

Burada,

q_d : Denge anında birim adsorbent kütlede adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlede adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

k_1 : Hız sabiti (min^{-1}),

t : Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.6.1'e göre t 'ye karşı $\log(q_d - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q_d değeri ve k_1 , hız sabiti belirlenir [28].

2.9.2.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik model

Yalancı ikinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin etmektedir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli Eşitlik 2.9.7 ile gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (2.9.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.9.8)$$

Burada,

k_2 : Hız sabiti (g/mg.min),

t : Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.9.8'e göre; t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q_d değeri ve k_2 , hız sabiti değeri belirlenir [28].

2.10. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklar [29]. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya entalpi değişimi (ΔH) denir. Entalpi değişimi, adsorpsiyon prosesinde girenlerin ve ürünlerin belli koşullardaki entalpilerine bağlıdır. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi ısı alan (endotermik) bir procestir. Entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ısı veren (ekzotermik) bir procestir.

Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG) bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemede kullanılır. ΔG değeri negatif olarak ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden yani dışarıdan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır ve buna bağlı olarak prosesin uygulanabilirliği artmaktadır.

Entropi değişimi (ΔS) adsorplanacak maddenin adsorbente olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ΔS değeri katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif ΔS değeri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın stabil olduğunu gösterir.

Sabit koşullar altında, bir adsorpsiyon prosesinde molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG) Eşitlik 2.10.1 ile belirlenmektedir:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_c) \quad (2.10.1)$$

$$K_c = q_d / C_d \quad (2.10.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.10.3)$$

Burada;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti,

q_d : Denge de birim adsorbent üzerine adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

C_d : Denge de çözültide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)'dir.

Yukarıdaki Eşitlikler kullanılarak, ΔH ve ΔS değerleri Eşitlik 2.10.4 ile gösterilen Van't Hoff eşitliği ile belirlenmektedir:

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.10.4)$$

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde; denge sabiti değerleri $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri belirlenir [30].

2.11. ADSORPSİYONUN KULLANILDIĞI YERLER

Katı - sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [31]:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan atık suyun bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
 - Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
 - Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
 - Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
 - Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
 - Klor ihtiyacının azaltılması,
 - Deklorinasyon amacı ile kullanılır.

Birçok kullanım alanına sahip olan adsorpsiyon yöntemi, özellikle atık suların boyar madde giderimi için oldukça etkin bir yöntemdir.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar [32]. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler.

Son yıllarda, sanayi ve tarımsal faaliyetlerin atıklarını/yan ürünlerini içeren; doğal malzemeler, mikrobiyal ve nonmikrobiyal biyokütle gibi çeşitli ucuz adsorbentler, boyar madde giderici maddeler olarak belirlenmiş ve belgelenmişlerdir. Ancak, hayvansal kaynaklardan gelen atıklar doğada bolca bulunmasına rağmen, bunların boyar madde adsorplama kapasiteleri henüz tam anlamıyla keşfedilememiştir [33]. Bu yüzden, bu çalışmada; balık tüketilen her yerde atık olarak bolca elde edilebilen balık pulunun adsorbent olarak elverişliliği araştırılmıştır.

Balık pulu atıkları, balık işleme endüstrisinin başlıca katı yan ürünüdür ve balık atıkları yönetimi, büyük şehirler için önemli bir problem yaratmaktadır. Düzgün kullanılmadığı ve muamele edilmediği takdirde, besin içeriği yüksek olan atıklar fazla miktarlarda üretilmektedir. Bunlar da, çevre kirliliği ve sağlık problemleri yaratan atıklar bırakmaktadırlar. Türkiye göz önüne alındığında; 2002 yılından 2012 yılına kadar balık ürünleri tüketimi 466,289.0 tondan 532,346.7 tona artmış ve bu tüketimin içinde balık pulundan kaynaklanan atık miktarı ise 186,515.6 tondan 212,938.7 tona çıkmıştır [34]. Bu atıkları adsorbent üretimi için kullanmak, bertaraf edilecek atık miktarını ve aynı zamanda pahalı ve yüksek saflıkta adsorbent kullanımından gelen maliyeti azaltabilir. Bu nedenler ve literatürde balık pulu ile ağır metal ve boyar madde giderimi hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunması göz önüne alındığında, bolca bulunabilen bir atık olması nedeni ile balık pullarının alternatif bir adsorbent olarak değerlendirilmesi oldukça mantıklıdır.

Balık pulu temel olarak organik ve inorganik yapılardan oluşmaktadır. Balık pulu içerikleri balığın türüne göre değişmekte olup balık pulları yaklaşık olarak %41 - 84 oranında organik yapılı protein, kolajen, içerirken; geri kalan kısmını ise inorganik yapılı hidroksiapatit oluşturmaktadır. Bu açıdan, bu çalışmada diğer bir adsorbent olarak hidroksiapatit seçilmiş ve sonuçlar balık pulları ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan birçok çalışmada, atık su arıtımı ve ağır metal giderimi için büyük ilgi çeken hidroksiapatit (HAp)'in adsorplama kabiliyeti belirtilmiştir. Ancak, HAp kullanılarak boyar madde giderimi ile ilgili literatürde sadece iki çalışma bulunmaktadır.

HAp'in yüksek adsorplama kapasitesi, düşük su çözünürlüğü, elverişliliği, ucuzluğu, oksitleme ve indirgeme koşullarında yüksek kararlılığı ve balık pulu içinde bulunması gibi özelliklerinden dolayı; bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında ise, adsorbent olarak balık pulundan ekstrakte edilen HAp'in kullanılabilirliği araştırılmış ve ticari HAp ile karşılaştırılmıştır. Buna göre; ucuz adsorbent arayışı çalışmaları kapsamında doğal kaynaklardan HAp ekstraksiyonu, HAp eldesi için alternatif bir ve ucuz bir yöntemdir.

Doğal HAp; kemikte, çeşitli deniz canlılarının kabuğunda, minerallerde ve balık pullarında bulunmaktadır. Balık pulundan ekstrakte edilen HAp'in kimyasal bileşimi, dişlerden ve kemiklerden elde edilen HAp'in bileşimi ile aynı olmasından dolayı balık pulundan HAp'in ekstrakte edilmesi ucuz ve kabul edilebilir bir yöntemdir.

Hidroksiapatit, kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfındandır ve doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal olarak oldukça benzer niteliktedir. Kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ve Ca/P oranı 1.67'dir. Genel özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir [35].

Çizelge 2.3. Hidroksiapatitin genel özellikleri

Özellik	Değer
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Yoğunluk (g/m^3)	3.16
Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	> 1000
Erime noktası ($^{\circ}C$)	1614
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 - 200
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı ($MPa m^{1/2}$)	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Dielektrik sabiti	7.40
Isıl iletkenlik (W/cm.K)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

2.12. LİTERATÜRDE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Luk ve ark. (2014), Acid Blue 24 boyar maddesi (AB 24)'nin çapraz bağlanmış ve bağlanmamış kitosan taneciklerine adsorpsiyonu çalışmalarında; çapraz bağlanmamış kitosan taneciklerine adsorpsiyonunun dengeye ulaşması 5 saat alırken, çapraz bağlanmış kitosan tanecikleri ile 1 saat içinde adsorpsiyon dengesi sağlanmıştır. Başlangıç pH'nın 2.0 ve sıcaklığın 37°C olduğu durumda %98 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Ayrıca; AB 24'nin kitosan taneciklerine adsorpsiyonunda denge verileri en iyi Freundlich izotermi ile temsil edilmekte ve adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe kinetik modele çok iyi uyum sağlamaktadır [36].

Chagas ve ark. (2014), Metilen Blue boyar maddesinin kil/kalay kompozitine adsorpsiyona çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 8.0 başlangıç pH değerinde ve 40 °C sıcaklıkta 228.15 mg/g olarak belirlemişlerdir. Elde edilen kompozit malzeme ile kalaydan daha yüksek adsorpsiyon verimi sağlanırken, en etkin kil/kalay kompoziti 500°C sıcaklıkta elde edilmiştir [37].

Han ve ark. (2014), Acid Blue 25 boyar maddesi (AB 25)'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında optimum başlangıç pH değerini 3.0 olarak belirlemiş, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını ve adsorpsiyona ait entalpi değişimi değerinin pozitif olduğunu tespit etmeleri nedeniyle bu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Bu proses için denge verilerinin izoterm modellerine uyum sağlama sırası Freundlich>Langmuir>Dubinin - Radushkevich şeklindedir. Buna göre AB 25'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çok tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleşmektedir [38].

Sun ve Ren (2014), kalsine Mg - Fe ile Acid Red G boyar maddesinin adsorpsiyonunu adsorbent derişiminin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve başlangıç boyar madde derişiminin bir fonksiyonu olarak incelemiş ve Acid Red G boyar maddesi için kalsine Mg - Fe adsorbentinin yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modeline, denge verilerinin ise Freundlich çok tabaka adsorpsiyon izoterm modeline çok iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, adsorbentın rejeneasyon çalışmaları yapılmış; 3 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonunda hala adsorbentın etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [39].

Adebayo ve ark. (2014), biyoetanol üretimi sırasında şekerpancırı küspesinin asitle hidrolizinden elde edilen ligninin karboksil - metilasyonu ile elde edilen adsorbent (CML) ile Procion Blue MX - R boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında, optimum pH ve temas süresi sırasıyla 2.0 ve 5.0 saat olarak belirlenmiştir. Bu prosese ait denge verileri Liu izoterm modeline uymaktadır ve buna göre CML - Al ve CML - Mn adsorbentlerinin maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 73.52 ve 55.16 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorbentlerin rejenerasyon çalışmaları kapsamında, %50'lik aseton ve 0.05 M NaOH çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri 4 kez tekrarlanmış ve 4 döngü sonunda CML - Al ve CML - Mn adsorbentlerinin Procion Blue MX - R boyar maddesini adsorplama kapasiteleri sırasıyla %90.1 ve %89.9 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, CML - Al ve CML - Mn adsorbentlerinin karakterizasyonu FT - IR ve SEM analizleriyle yapılmıştır [40].

Jiang ve ark. (2014), Reactive Blue 19 boyar maddesi (RB 19)'nin aşılınmış gözenekli kitosan parçacıkları (CTS) üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, denge verileri Langmuir izotermine çok iyi uyum sağlamaktadır ve 30 °C sıcaklıkta ve 3.0 başlangıç pH değerinde adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi 1498 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, RB 19'un CTS üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci merteye kinetik modeli prensibine göre yürüdüğü ve elektrostatik etkileşimin baskın mekanizma olduğu belirlenmiştir [41].

Xue ve ark. (2014), Acid Red 97 boyar maddesinin sentezledikleri $Zn_2Al - NO_3$ LDH'a adsorpsiyonu çalışmalarında, 50 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesine ulaşıldığını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 299.5 mg/g olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, su ile yıkanan ve aseton ile yıkanan $Zn_2Al - NO_3$ LDH'ları karşılaştırdıklarında; aseton ile yıkanan $Zn_2Al - NO_3$ LDH'nın su ile yıkanana göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu görmüşlerdir. Bunun yanı sıra, bu adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre yürüdüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca, $Zn_2Al - NO_3$ LDH çamurlarını polipropilen (PP) çözeltisi içene ekleyerek PP/ $Zn_2Al - NO_3$ LDH nanokompozit malzeme elde etmişler ve bu nanokompozit malzemenin gravimetrik analizi sonucu, $Zn_2Al - NO_3$ LDH'ın polipropilenin termal dayanıklılığını ve UV ışınlarından koruma kabiliyetini artırdığı sonucuna varmışlardır [42].

Esmali ve ark. (2013), Acid Black 1 boyar maddesi (AB 1)'nin *N. zanardini*'ne biyosorpsiyonu çalışmalarında, 2.0 başlangıç pH değerinde ve 90 min temas süresinde 1 g/L alg kullanıldığı durumda algin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 29.97 mg/g olarak belirlemişlerdir. AB 1'in kinetik verilerinin *N. zanardini*'ne biyosorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile, denge verilerinin ise Freundlich izoterm modeli ile temsil edilebileceğini saptamışlardır. Termodinamik çalışmalar ile AB 1'in biyosorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yapılan FT - IR analizleri ile AB 1'in biyosorpsiyonundan sorumlu grupların biyosorbent yüzeyindeki hidroksil ve amin gruplarının olduğu sonucuna varılmıştır [43].

Li ve ark. (2013), 5 farklı asidik boyar maddenin aminoguanidin ile kaplanmış manyetik nanopartikülleri (MNP)'ne adsorpsiyonuna ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sağladığını ve Acid Green 25, Acid Violet 43, Acid Orange 20, Acid Red 27 ve Metilen Blue boyar maddelerinin maksimum tek tabaka adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 121.1, 195.7, 182.8, 94.8 ve 246.3 mg/g olduğunu belirlemişlerdir. Kinetik analiz sonuçlarına göre ise, bu adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Dubinin – Radushkevich izoterm modeli ile belirlenen enerji değerleri 16 kJ/mol'den daha büyük olduğundan ilgili adsorpsiyon proseslerinin kimyasal olarak yürüdüğü sonucuna varılmıştır. Adsorbentın rejenarasyonu çalışmaları ile 3 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonunda adsorbentın ilgili asidik boyar maddeleri %90 verimin üzerinde adsorpladığını belirlemişlerdir [44].

El - Bindary ve ark. (2014), Acid Red 57 boyar maddesi (AR 57)'nin poliakrilonitril/aktif karbon (PAN/AC) kompozit malzemesine adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon verimini 1.0 gibi oldukça asidik bir başlangıç pH değerinde elde etmişlerdir. Bu adsorpsiyona ait denge verileri en iyi Freundlich izotermine uymakla beraber en yüksek n değeri 1.121 belirlendiğinden AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonun fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik veriler ise en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile temsil edilmektedir. Termodinamik çalışmalar ile AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G < 0$), ekzotermik ve fiziksel ($\Delta H < 0$) olduğu belirlenmiştir. SEM analizi ile adsorbentın gözenekli olduğu ve bu gözeneklerin boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonuna olanak sağladığı tespit edilmiştir. Adsorbentın rejenerasyonu çalışmaları ile desorpsiyondan önce %98.63 olan adsorpsiyon veriminin desorpsiyondan sonra %98.42'ye azaldığını belirlemişlerdir [45].

2.13. ADSORPSİYON PROSESLERİNDE ADSORBENT KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR

2.13.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), görüntü oluşumu; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (esnek, esnek olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan elektronların toplanması ve incelenmesi prensibine dayanmaktadır. Taramalı elektron mikroskoplarında genel olarak bu elektronların enerjisi 200 - 300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilmektedir.

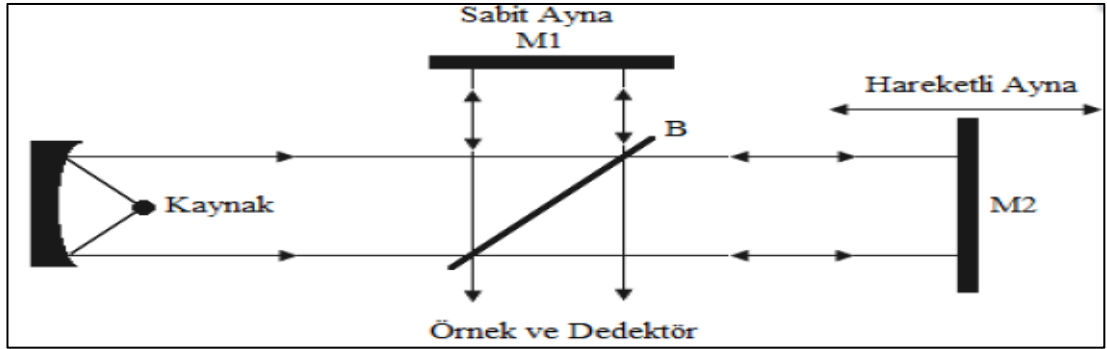
Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi atomdan elektron saçılması üzerine kuruludur. Bu yöntem kısaca şu şekildedir. Bir elektron tabancası tarafından üretilen elektronlar bir anod ile hızlandırılarak manyetik lensler tarafından birbirlerine paralel hale getirilmektedir. Böylece ölçüm için kullanılacak olan elektron demeti hazırlanmış olmaktadır. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle de odaklanan elektron demeti, elektromanyetik sapıtıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirmektedir. Çarpışmalar sonucu ortaya çıkan elektronlar iki şekilde toplanmaktadır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu esnek olmayan çarpışma sonucunda (yani, örnek yüzeyinde bulunan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilmektedir.

Elektron demeti ile incelenen malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise, geri saçılan elektronlardır. Geri saçılan elektronlar, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. 15 keV enerjisindeki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, katı hal sayaçları yardımıyla tespit edilmektedirler. Sonuç olarak, ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi vermektedirler.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X - ışınlarının çıktığı durumdur. Bu X - ışınlarının analizine de enerji dağılımlı X - ışını (EDX) denilmektedir. Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X - ışını yayar ve buna da karakteristik X - ışını adı verilir. Bu x - ışınları 10 mm çapındaki bir Si (Li) sayaçla algılanmaktadır. Ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sisteminin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X - ışını incelenen malzemenin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olmaktadır [46].

2.13.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT - IR)

Bu spektrometrede monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir. Bu tür uygulamalarda, spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Bu spektrometre, Michelson interferometre esasına dayanır.



Şekil 2.1: Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, kaynak tarafından yayınlanan monokromatik ışın, B’nin M1 ve M2 aynalarına olan uzaklıklara bağlı olarak ya yapıcı ya da yıkıcı girişim oluşturur. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise B’de yapıcı, yani parlak saçak; yol farkı dalga boyunun katları değilse yıkıcı yani yok edici girişim oluşur. Hareketli olan M2 aynası B’den uzaklaştıkça veya B’ye yaklaştıkça ışının şiddetindeki değişim dedektör tarafından algılanır.

Eğer kaynak v_1 ve v_2 frekanslı olan iki farklı monokromatik ışın yayarsa, M1 ve M2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olayı v_1 ve v_2 nin farklı olması ile daha karmaşık hale gelir. Bu ise matematiksel Fourier dönüşüm yapılarak basitleştirilir. Gözlenen dalgalanmalardan ve v_1 ve v_2 nin ışın şiddetlerinden yola çıkarak orijinal frekansları hesaplamak mümkündür. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok kanallı bilgisayar ile dedektörden gelen sinyalleri toplar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Alette bulunan bilgisayar ters Fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Bilgisayarın diğer bir rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde edip hafızasında toplar. Böylece topladığı sinyalleri gürültü sinyallerinden bağımsız olarak elde eder. Fourier Trans form spektrofotometrelerin en önemli avantajlarından birisi hızlı olmasıdır. Dolayısıyla bu tip spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezo elektrik dedektörler kullanılır. İnfrared bölgesinde incelenecek örnek, bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir ışın kaynağı kullanılarak örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenir.

Işık kaynağı olarak;

Nerst Glower: Nadir toprak elementlerinden yapılmış olup 1800°C ye kadar ısıtıldığında akkor hale gelir ve Planck'ın siyah cisim ışımasına uygun EM ışınım yayar.

Globalar: SiC₂ den yapılmış 1200 - 1800°C arasında ısıtıldığında akkor haline gelip infrared bölgede Maxwell dağılımına uygun bir EM ışınım yayar [47].

2.13.3. X - ışını Difraktometresi (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X - ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir.

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği Xışını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır; 1. X - ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki (condensed matter) atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. 2. X - ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.

Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X - ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.5 Å ile 2.5 Å arasında değişir.

Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0.15 - 0.4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X - ışınlarının elektromagnetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bundan dolayı, kristal ve molekül yapıları X - ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir.

İnce film fiziğinde elektron saçılması, X - ışını saçılmasından daha sık kullanılır, fakat X - ışını saçılması kafes parametrelerinin kesin ölçümlerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. İki metot arasındaki farklardan birisi, X - ışının daha derin nüfuz derinliğine sahip olması ve X - ışınlarının saçılma noktalarının elektronunkinden 103 kat daha zayıf olmasıdır. X - ışını saçılmasının daha kalın örnekler için uygun olmasının nedeni, daha büyük nüfuz derinliğine sahip olmasıdır. Fakat çok ince örnekler (5 nm) için bile saçılma modelleri elde edilebilmektedir. Çok keskin odağa sahip X - ışını tüpü kullanılarak, yoğunluk artırılabilir ve böylece maruz kalma süresi dörtte bir oranında azaltılabilir. Diğer taraftan, saçılma açıları, X - ışınlarında daha büyüktür ve bu kafes parametrelerinin elektronlara nazaran daha kesin olarak belirlenmesini sağlar. Saçılma modelleri, filmin toplam kalınlığı veya belki de altlık tarafından elde edilir, bazı durumlarda altlıkla elde edilmesi, kafes sabitlerinin belirlenmesi için avantaj sağlar.

X - ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X - ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanununun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir.

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.13.1)$$

Modern X - ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir [48].

2.13.4. BET Yüzey Alanı Ölçüm Metodu

Yüzey alanı ölçümü için azot ve helyum gaz karışımları kullanılır. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özellik gösterir. Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir ve Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak yüzey alanı belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller'in geliştirdiği izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinmektedir [49].

Spesifik yüzey alanını belirleyebilmek için, numunenin ağırlığının, kısmi basıncın ve $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığındaki çeşitli kısmi basınçlarda numune üzerinde adsorbe olmuş adsorbatın (tutulan gazın) ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir.

$$W=(A/A_{cal})V_{cal}(P_aM/RT) \quad (2.13.2)$$

W : Numune üzerinde tutulan gazın kütlesi

V_{cal} : Kalibrasyon hacmi (cm^3)

A : Numune integrator sayımı

A_{cal} : Kalibrasyon integrator sayımı

P_a : Ortam basıncı

M : Adsorbatın molekül kütlesi (N_2 için 28)

T : Sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (82.1 mL.atm/K.mol)

BET denklemi,

$$1/(W(P/P_0) - 1) = 1/(W_m C) + ((C - 1)/(W_m C))(P/P_0) \quad (2.13.3)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

Burada;

W : P/P₀ kısmi basıncındaki tutulan gazın ağırlığı

P : Gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

P₀ : Soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncı

W_m : Tek tabaka tutunma için gerekli gaz ağırlığı

C : Tutulan gaz–tutan katı (adsorbate - adsorbent) arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabittir.

1/(W(P/P₀) - 1)'a karşı P/P₀ grafiğe geçirildiğinde eğimi, (C - 1)/(W_mC) ve kayması 1/(W_mC) olan düz bir doğru elde edilir.

$$W_m = 1/(s + i) \quad (s = \text{eğim}, i = \text{kayma noktası})$$

P/P₀'ın 0.05 ile 0.35 olduğu aralıkta BET denkleminde göre çizilen grafik, genellikle doğrusal olmaktadır. Doğru yüzey alanı ölçümleri için bu aralıkta doğrusallığın dışında kalan noktalar ihmal edilmelidir.

Numunenin toplam yüzey alanı, S_t;

$$S_t = (W_m N_{Acs})/M_a \quad (2.13.4)$$

Burada;

M_a : Tutulan gazın molekül ağırlığı

W_m : Tek tabaka tutunma için gerekli gaz ağırlığı

N : Avogadro sayısı, 6.023*10²³

A_{cs} : Tutulan gaz molekülünün kesit alanı (Azot için 16.2*10⁻²⁰ m²)

Cihazın okuduğu yüzey alan değeri numune ağırlığına bölünerek

$$S = S_t/\text{numune ağırlığı} \quad (2.13.5)$$

Numunenin yüzey alanı m²/g olarak hesaplanır.

3. MATERYAL - METOD

3.1. Adsorbentler

Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin atık sulardan adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmak üzere, öncelikle sazan balığı (*Cyprinus carpio*) pulu adsorbent olarak denenmiştir. Ancak, adsorpsiyon prosesinin seçicilik özelliği nedeni ile Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin sazan balığı (*Cyprinus carpio*) puluna adsorpsiyonunda yüksek verim elde edilememiştir (veriler gösterilmemiştir). Bu neden ile daha sonra, Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu adsorbent olarak denenmiş ve yüksek verim elde edildiği için, Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmak üzere levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu adsorbent olarak seçilmiştir.

3.1.1. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulları

Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin balık puluna adsorpsiyonu çalışmalarında Mersin Balık Pazarından temin edilen levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS), adsorbent olarak kullanılmıştır. Temin edilen balık pulları, öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak toz ve diğer safsızlıklardan arındırılmıştır. Daha sonra, safsızlıklarından arındırılan balık pulları 48 saat süre ile gölgede ve açık havada bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Kurutulan balık pulları 110 °C'de çalıştırılan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Hazırlanan balık pulları, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda +4°C'de çalışan buzdolabında saklanmıştır.

3.1.2. Ticari Hidroksiapatit

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan ticari hidroksiapatit (molekül formülü [MF]: $\text{HCa}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$, molekül kütlesi [MW]: 502.31, CAS:1306 - 06 - 5) %99.99 saflıktadır ve Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Adsorbentlerin İzoelektrik Noktalarının Belirlenmesi

Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının ve ticari hidroksiapatitin izoelektrik noktaları, katı ekleme metodu ile belirlenmiştir. Bu yöntemle göre öncelikle, 45 mL 0.1 M KNO₃ çözeltileri 100 mL'lik erlenlere alınmış, daha sonra bu çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ya da NaOH çözeltisi kullanılarak 2'den 12'ye kadar ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan çözeltilerin hacimleri, üzerlerine 0.1 M KNO₃ çözeltisi eklenerek 50 mL olacak şekilde tamamlanmış ve her bir 50 mL'lik çözeltinin başlangıç pH değeri (pH_i) kaydedilmiştir. Daha sonra, her bir erlene 1.0 g adsorbent eklenerek ağızları sıkıca kapatılmış, ağızları kapalı erlenlerde olan çözeltiler belli aralıklarla el ile çalkalanmıştır. 48 saat boyunca dengeye gelmeleri beklendikten sonra, üst fazın pH değerleri (pH_f) kaydedilmiştir. Başlangıç ile son pH değerleri arasındaki farka karşı son pH değerleri grafiğe geçirilmiş; x eksenini kesen nokta adsorbent izoelektrik noktası olarak kaydedilmiştir [50].

Ticari hidroksiapatitin izoelektrik noktası, katı ekleme metodu sonuçlarını doğrulamak amacıyla zeta potansiyeli ölçüm cihazı kullanılarak da belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments Ltd., UK) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Bu amaçla, 0.1 g hidroksiapatit 20 mL etanol çözeltisine eklenmiş ve daha sonra oluşan süspansiyon çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ya da NaOH çözeltisi kullanılarak 2'den 6'ya kadar ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan süspansiyonların zeta potansiyelleri ölçülmüştür (refraktif indeks=1.645 ve absorpsiyon değeri=0.010). Ölçülen zeta potansiyellerine karşı başlangıç pH değerleri grafiğe geçirilmiş; x eksenini kesen nokta adsorbent izoelektrik noktası olarak kaydedilmiştir [51].

Bağ dokusunun başlıca bileşeni olan kollajen, balık puluna yapısal dayanıklılık sağladığı için, mevcut laboratuvar koşullarında levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları Zeta potansiyeli ölçümleri için gerekli tanecik boyutuna getirilemediğinden, izoelektrik noktası zeta potansiyeli ölçülerek belirlenememiştir.

3.3. Alkali İşlem ile Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pullarından Hidroksiapatit Ekstraksiyonu

Balık puluna alternatif bir adsorbent elde etmek amacıyla levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından hidroksiapatit ekstraksiyonu yapılmıştır. Balık pullarından hidroksiapatit ekstraksiyonunda öncelikle, 1 gram balık pulu 0.1 M HCl çözeltisi ile yıkanarak deproteinleştirildikten sonra saf su ile birkaç kez yıkanmış; daha sonra, proteinlerinden ayrılmış balık pulları %5 (w/v)'lik NaOH çözeltisi ile 70°C'de 3 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen beyaz çökelti, saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 60°C'de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen beyaz çökeltiye, %50 (w/v)'lik NaOH çözeltisi eklenerek 100°C'de 1 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen çökelti, yıkama suyu nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve daha sonra 60°C'de çalışan etüvde kurutulmuştur [52]. Kurutulmuş numuneler, karakterizasyon işlemleri yapılana kadar +4°C'de çalışan buzdolabında ağzı kapalı kaplarda saklanmıştır.

3.4. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Acid Blue 121 boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon çalışmaları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

Adsorbentlerin içerdiği fazlar ve kristal yapıları, Philips XPert marka X - Ray Diffraction (XRD) kullanılarak 10 - 80° 2θ aralığında 40 kV ve 30 mA'de gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyondan önceki ve sonraki fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla, Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT - IR) kullanılmıştır.

Adsorbentlerin morfolojileri, Zeiss/Supra 55 marka Scanning Electron Microscopy (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Adsorbentlerin elementel analizleri ise Zeiss/Supra 55 marka Energy Dispersive X - Ray Analyzer ile gerçekleştirilmiştir.

Adsorbentlerin yüzey alanları, Micromeritics ASAP 2020 V3.00 G marka BET yüzey alanı tayin cihazı ile belirlenmiştir.

3.5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ve ticari ismi Telon Blue AGLF olan Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121), (Color Index [CI]: 50310; molekül kütlesi [MW]: 735.85; molekül formülü [MF]: $C_{37}H_{38}N_5NaO_6S_2$; λ_{max} : 610 nm), ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok boyar madde çözeltisi (1000 mg/L), 1 g AB 121 tartılıp 1 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. İstenilen derişimdeki deneysel boyar madde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri derişik ya da seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

3.6. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle istenilen miktarda levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları hassas terazide tartılmış daha sonra seyreltik ya da derişik HCl ya da NaOH çözeltileri ile başlangıç pH değeri ayarlanan belli derişim değerindeki 100 mL boyar madde çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bu karışım, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Deney sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0.5, 2, 5, 10, 20, 30, 60 ve 120 min) örnekler alınarak Rotofix 32 marka santrifüj ile 4000 rpm'de 3 dakika santrifüjlenerek katı kısım sıvı kısımdan ayrıştırılmıştır. Sıvı kısımda adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları Chebios marka spektrofotometre ile 610 nm'de absorbans okunarak belirlenmiştir. Deneyler, farklı başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisini araştırmak amacıyla tekrarlanmıştır. Veriler, % giderim ve birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Acid Blue 121 miktarları olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = [(C_o - C_d)/C_o] * 100 \quad (3.1)$$

$$q_d = (C_o - C_d)/X_o \quad (3.2)$$

Burada;

C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L),

C_d : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L),

X_o : Adsorbent derişimi (g/L)

q_d : Dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

3.7. Kesikli Sistem Desorpsiyon Deneyleri

Acid Blue 121 boyar maddesinin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) puluna adsorpsiyon sistemi dengeye ulaştıktan sonra (120 min), boyar madde çözülteleri santrifüjlenerek adsorbentler sıvı kısımdan ayrıştırılmıştır. Sıvı kısımdan ayrılan adsorbentler 60°C’de sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Aynı zamanda, derişik ya da seyreltik HCl/NaOH çözülteleri ile pH değerleri 2 ile 12 arasında değişen 100 mL çözülteler hazırlanmıştır. Sabit tartıma gelen adsorbentler, pH değerleri ayarlanmış çözülteler ile karıştırılmış ve desorpsiyon dengesi kurulana kadar (120 min) beklenmiştir. Desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra, her bir çözültedeki boyar madde miktarları spektrofotometrik yöntemle 610 nm’de absorbans okunarak belirlenmiştir. Bu adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü, levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının desorpsiyon verimlerinin belirlenmesi amacıyla 8 kez tekrarlanmıştır [53]. Veriler, % desorpsiyon verimi olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon verimi} = \frac{\text{Desorplanan boyar madde miktarı}}{\text{Adsorplanan boyar madde miktarı}} * 100 \quad (3.3)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Optimizasyon Çalışmaları

Bu bölümde; optimum ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla; farklı başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi değerlerinin Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonuna etkisi araştırılmış ve sonuçları aşağıda sunulmuştur.

4.1.1. Başlangıç pH'ı ve İzoelektrik Noktanın Etkisi

Başlangıç pH değeri, atık sulardan boyar madde giderimini etkileyen önemli bir parametredir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi, başlangıç AB 121 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (120 min) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 1'er artırılıp 2.0 - 5.0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.1'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'den görüleceği gibi, AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda 60 dakikalık temas süresinde dengeye ulaşıldığı gözlenirken; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda ise 30 dakikalık temas süresinde dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir.

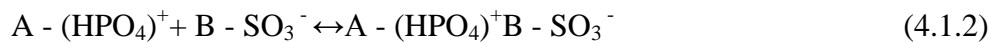
AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının başlangıç pH değerleri ile değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3'den görüleceği gibi, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH değerinin 2.0 olduğu, daha yüksek pH değerlerinde ise giderimlerin azaldığı gözlenmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan AB 121 miktarları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1'den; başlangıç pH değerinin 2.0'den 5.0'e yükselmesi ile % giderim değerlerinde ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarında azalma gözlenmiştir. Buna göre; giderim yüzdelerinin FS için %98'den %77'e; birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarı 103.2 mg/g'dan 85.6 mg/g'a, CHAp için giderim yüzdesi %95'den %87'e; birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarı 104.8 mg/g'dan 96.0 mg/g'a azalmıştır.

Düşük pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmesi adsorbentin izoelektrik noktası ile açıklanmaktadır. AB 121'in adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerin izoelektrik noktalarının belirlenmesinde kullanılan ve Bölüm 3.2'de ayrıntıları verilen katı ekleme yöntemi ile elde edilen doğrular Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi, elde edilen doğruların x eksenini kestiği nokta adsorbentin izoelektrik noktasını vermektedir. Şekil 4.4'e göre; FS'nın izoelektrik nokta değeri 7.25 ve CHAp'in izoelektrik nokta değeri 5.72 olarak belirlenmiştir. Literatürde balık pulunun izoelektrik noktasının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Vieira ve ark. (2011), *Leporinus elongatus* balığı pulunun izoelektrik noktası 6.98 bulmuşken [54]; Moura ve ark. (2012), glutaraldehit ile stabilize edilmiş balık pulunun izoelektrik noktasını ise 7.0 olarak tespit etmişlerdir [55].

Buna göre; adsorbentlerin izoelektrik noktalarından daha düşük pH değerlerinde, adsorbent yüzeyleri pozitif yüklerle yüklenmiş; böylece pozitif yüklü adsorbent ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik etkileşimlerin artması sonucu çalışılan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri de artmıştır. Başlangıç pH değeri arttıkça adsorbent yüzeyi daha çok negatif yüklerle yüklenmeye başlar ve adsorbentlerin izoelektrik noktalarından daha yüksek pH değerlerinde ise adsorbent yüzeyi tamamen negatif yüklerle yüklenir. Bu durumda; OH⁻ iyonlarının fazlalığı, negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik itme yaratarak boyar madde giderimini azaltmıştır [56].

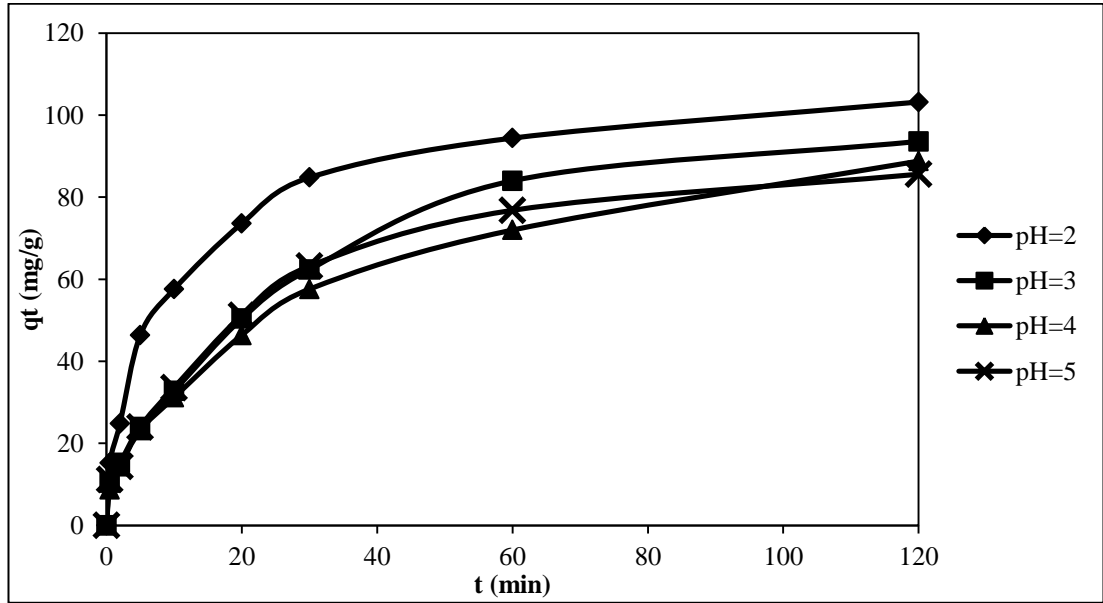
Bu durum aşağıdaki gibi özetlenebilir:



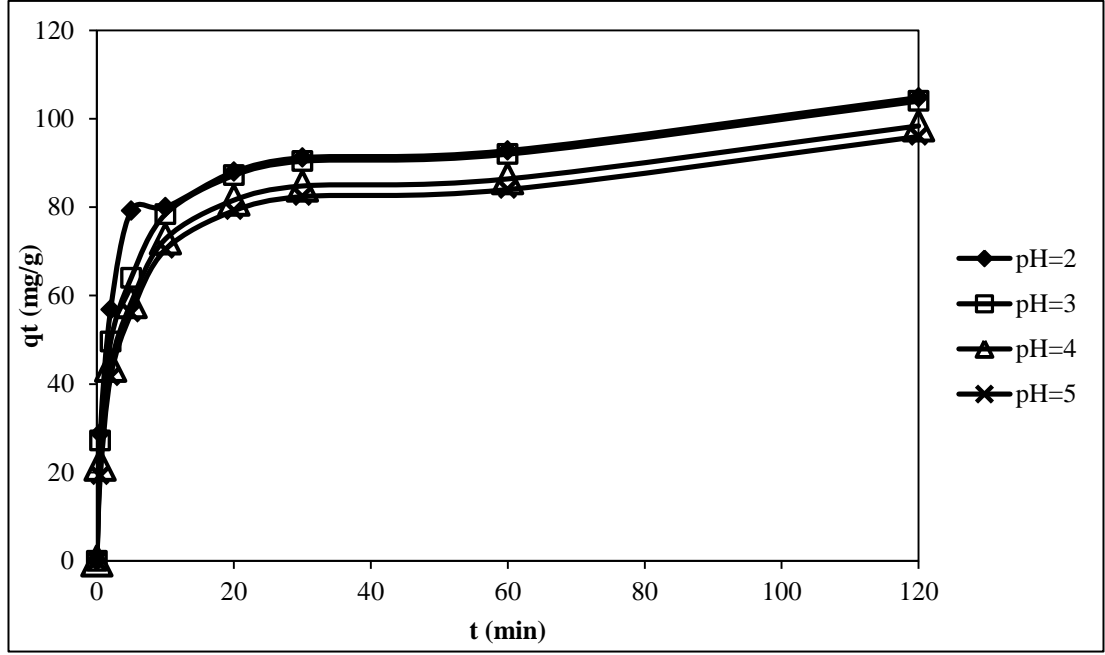
Eşitlik 4.1.1 ve Eşitlik 4.1.2'ye göre, adsorbentin izoelektrik noktasından düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif yüklenmiş ($A - (HPO_4)^+$) ve $A - (HPO_4)^+$ gruplarının artışı nedeni ile boyar madde anyonları ($B - SO_3^-$) pozitif yüklü adsorbent yüzeyine daha kolay bağlanmıştır. (A: Adsorbent; B: Boyar madde)

Katı ekleme metodu sonuçlarının güvenilirliğini test etmek amacıyla CHAp'in izoelektrik noktası zeta potansiyeli ölçülerek de belirlenmiştir. Bu amaçla, CHAp'in farklı pH değerlerine karşı ölçülen zeta potansiyeli değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğru Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.5'den görüldüğü gibi, elde edilen doğrunun x eksenini kestiği nokta adsorbentin izoelektrik noktasıdır. Buna göre, CHAp için bu değer 5.71 olarak belirlenmiştir.

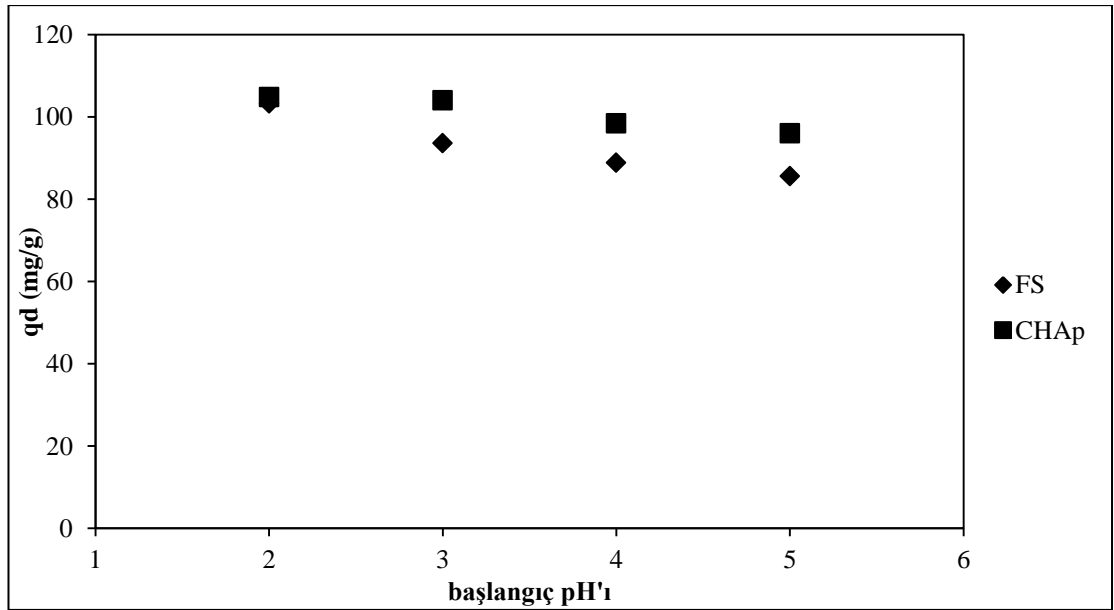
Sonuç olarak; zeta potansiyeli ölçüm cihazının sonuçları ile katı ekleme metodunun sonuçları birbirini doğrular nitelikte olduğundan, katı ekleme yöntemi izoelektrik nokta belirleme için kabul edilebilir, kolay ve kullanışlı bir yöntemdir.



Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim FS kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)



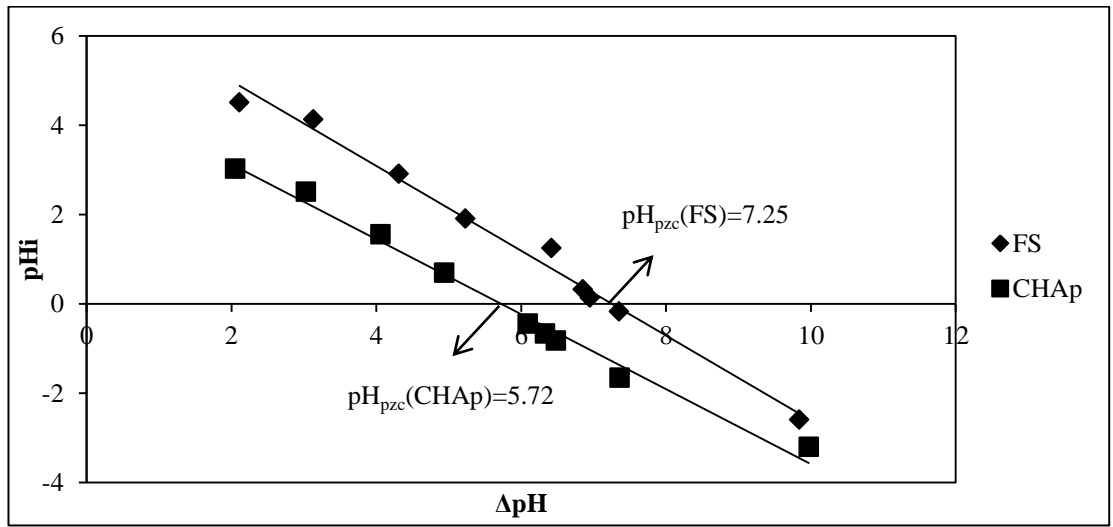
Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim CHAp kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)



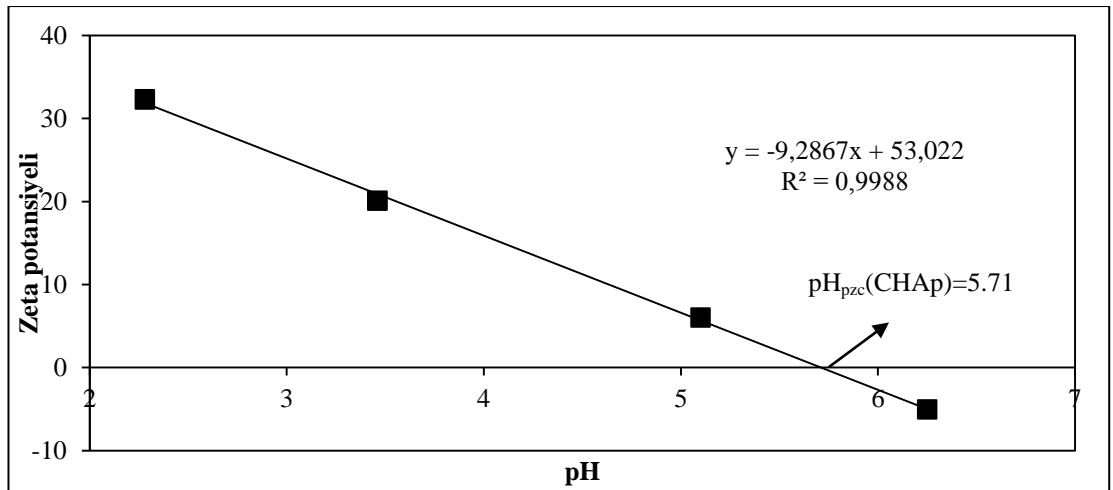
Şekil 4.3. Başlangıç pH değerinin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.1. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

Başlangıç pH'ı	FS		CHAp	
	q _d (mg/g)	% Giderim	q _d (mg/g)	% Giderim
2	103.2	98.47	104.8	95.62
3	93.6	85.40	104.0	94.89
4	88.8	81.62	98.4	89.78
5	85.6	77.54	96.0	87.59



Şekil 4.4. FS ve CHAp'in katı ekleme metodu ile belirlenen izoelektrik noktaları



Şekil 4.5. CHAp'in zeta potansiyeli ölçülerek belirlenen izoelektrik noktası

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmiş olması, arıtılacak atık su kullanılan adsorbentin izoelektrik noktasının altındaki bir pH değerine sahip olursa (FS için $pH < 7.25$, CHAp için $pH < 5.72$), ilgili prosesler için pH kontrolsüz yüksek arıtım veriminin elde edilmesine olanak sağlayacaktır. Bu durum, bir atık su arıtım prosesi için önemli bir avantajdır çünkü adsorpsiyon prosesi genellikle pH kontrollü olduğundan, istenilen giderim değerine ulaşabilmek için arıtmadan önce atık suyun proses verimi için gerekli optimum pH değerine ayarlanması gerekmektedir. Ancak AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinde kullanılacak adsorbentin izoelektrik noktasından düşük pH değerleri için herhangi bir pH kontrolü yapılmayarak işletim maliyeti büyük ölçüde azaltılabilir.

Khataee ve Jannatkah (2013), Acid Orange 7 boyar maddesinin *Spirogyra* yeşil algine adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorbentin izoelektrik noktasından ($pH_{pzc} \approx 4$) düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif yüklendiğinden, negatif yüklü boyar madde anyonları adsorbent yüzeyine kolayca adsorplanmış, daha yüksek pH değerlerinde ise giderim miktarı oldukça azalmıştır [57].

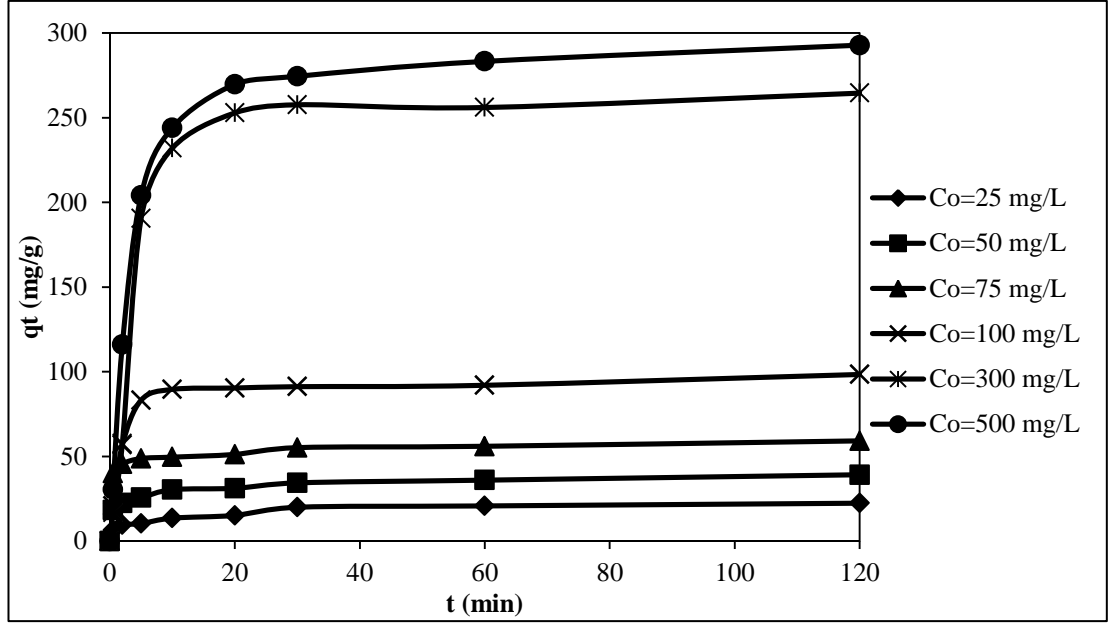
4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), sıcaklık ($25^{\circ}C$), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (120 min) sabit tutulup; başlangıç boyar madde derişimleri 25 - 500 mg/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla derişimi Şekil 4.6'da; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla derişimi ise Şekil 4.7'de verilmiştir.

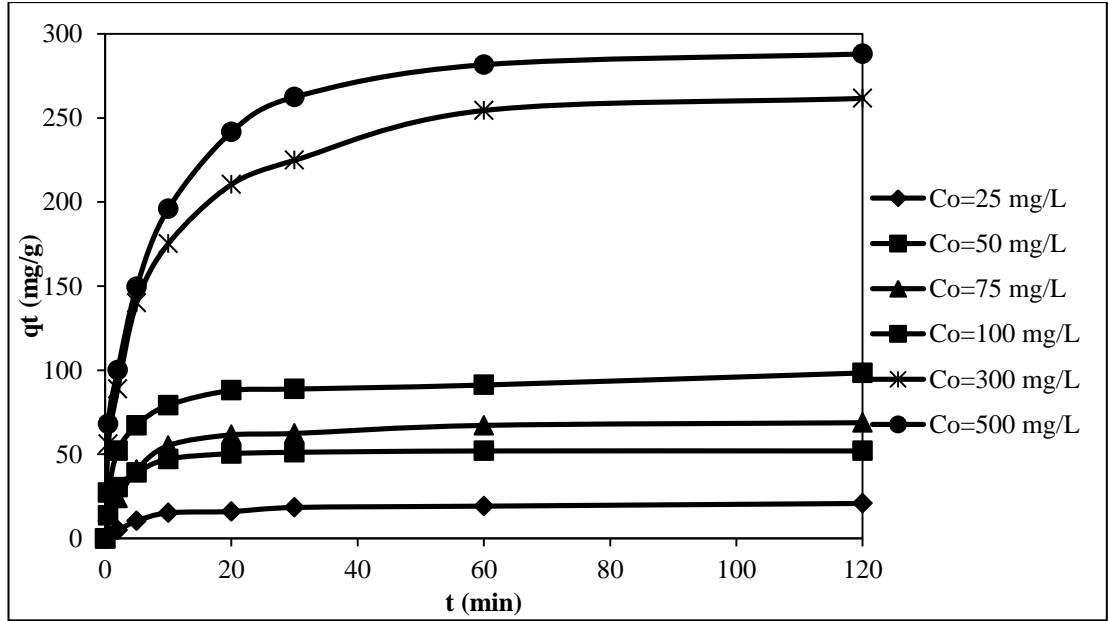
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'den görüleceği üzere, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda 25 - 100 mg/L başlangıç boyar madde derişimleri aralığında 20 dakikalık temas süresinde dengeye ulaşıldığı gözlenirken; 300 ve 500 mg/L başlangıç boyar madde derişimleri için dengeye ulaşma süresinin 60 dakikaya çıktığı gözlenmektedir. Buna göre; sürücü güç arttıkça ilgili adsorpsiyon proseslerinin dengeye ulaşma süreleri de artmıştır.

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi Şekil 4.8'de, farklı başlangıç boyar madde derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları ise Çizelge 4.2'de verilmiş; optimum başlangıç boyar madde derişimi her iki adsorbent için 300 mg/L olarak belirlenmiştir. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2'ye göre, her iki adsorbent için başlangıç boyar madde derişiminin 300 mg/L'ye kadar artması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının arttığı daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmektedir. Başlangıç boyar madde derişimi 25 mg/L'den 500 mg/L'e artırıldığında, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı FS için 21.6 mg/g'dan 298.4 mg/g'a; CHAp için 20.8 mg/g'dan 277.6 mg/g'a artmıştır. 300 mg/L başlangıç AB 121 derişiminde ise dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları FS ve CHAp için sırasıyla 264.4 mg/g ve 261.6 mg/g'dır. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının 300 mg/L başlangıç boyar madde derişimine kadar hızlı bir şekilde artması ve bu değerden sonra yaklaşık sabit kalması şu şekilde açıklanabilir: düşük boyar madde derişimlerinde adsorbent yüzeyinde boş aktif bölgeler vardır ancak başlangıç boyar madde derişimi arttıkça sürücü güç (ΔC) artacağından bu aktif bölgeler boyar madde anyonlarınca doymun hale gelmeye başlamıştır [58].

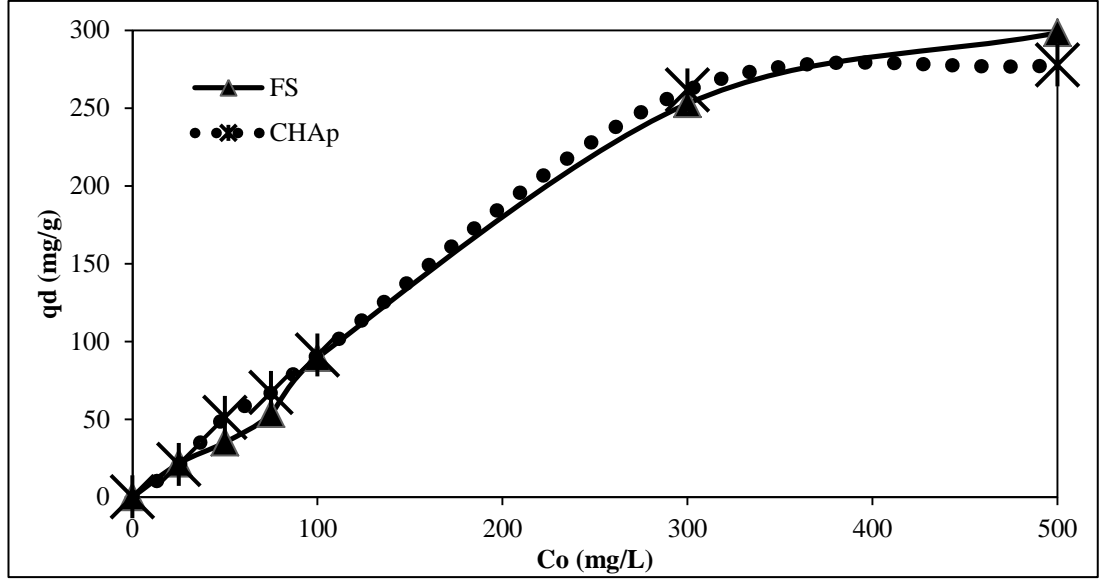
Kumar ve ark. (2010), Congo Red boyar maddesinin kaju fıstığı kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç boyar madde derişimleri 20 mg/L'den 100 mg/L'ye arttıkça adsorbentin adsorplama kapasitesinin %98'den %85'e düştüğünü ve tüm boyar madde derişimleri için 90 dakikada adsorpsiyon dengesinin sağlandığını tespit etmişlerdir [59].



Şekil 4.6. Farklı boyar madde derişimlerinde birim FS kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (Sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.7. Farklı boyar madde derişimlerinde birim CHAp kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (Sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.8. Başlangıç boyar madde derişimlerinin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.2. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (Sıcaklık: 25°C; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

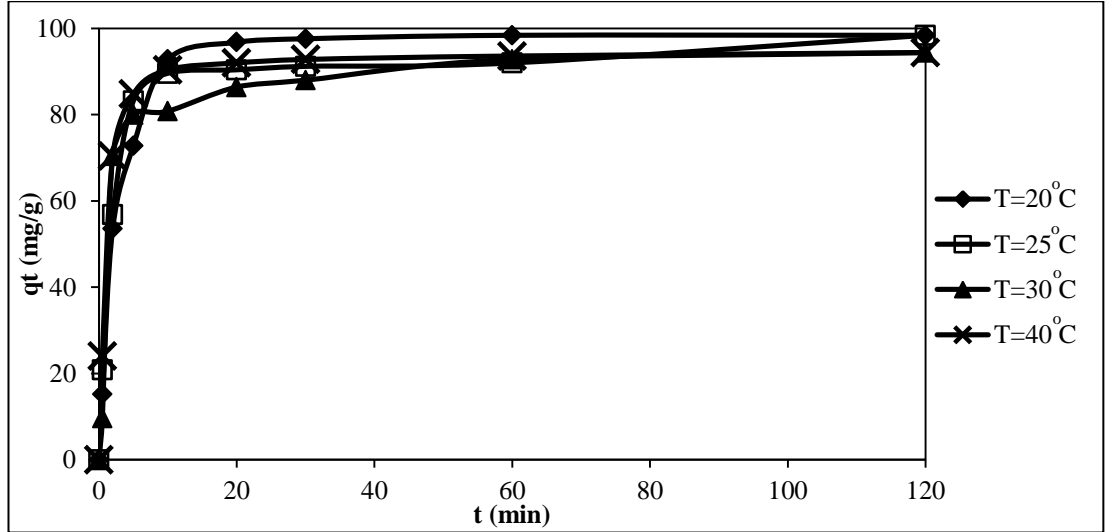
FS			CHAp		
Deneysel başlangıç boyar madde derişimi Co (mg/L)	qd (mg/g)	% Giderim	Deneysel başlangıç boyar madde derişimi Co (mg/L)	qd (mg/g)	% Giderim
23.2	21.6	93.11	22.4	20.8	92.86
40.0	38.4	96.00	54.4	51.2	94.12
60.8	58.4	96.05	72.0	68.8	95.56
98.4	96.8	98.37	99.2	96.8	97.58
268.8	264.4	95.54	280.0	261.6	93.43
503.2	298.4	58.37	480.0	277.6	57.83

4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç AB 121 derişimi (100 mg/L), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (120 min) sabit tutulup; sıcaklık değerleri 20 - 40°C arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 4.10'da verilmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.11'de, farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarları ise Çizelge 4.3'de verilmiş; optimum sıcaklık değeri her iki adsorbent için 30°C olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.11'e göre; 20 ile 40°C aralığındaki sıcaklık profilinde, her iki adsorbentin adsorplama kapasitelerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenen prosesler değildir. Bunun yanı sıra; Şekil 4.11'den görüldüğü üzere, dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarlarının çok belirgin olmamakla birlikte 30°C'ye kadar arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Çizelge 4.3'e göre, sıcaklığın 20°C'den 30°C'e artışı ile dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarları FS için 95.2 mg/g'dan 99.2 mg/g'a; CHAp için 96 mg/g'dan 98.4 mg/g'a artmış; sıcaklığın daha fazla artışı ile, dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarları FS için 96.0 mg/g'a; CHAp için 93.6 mg/g'a azalmıştır. Bu durum adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerin değişimi ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının artması, adsorbentin yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyondan sorumlu olan merkezlerin aktifliğinin sıcaklıkla artmasına ya da sıcaklıkla birlikte adsorbenti çevreleyen sınır tabakanın kalınlığının azalması sonucu adsorplanan madde için kütle transfer dirençlerinin düşmesine bağlıdır.

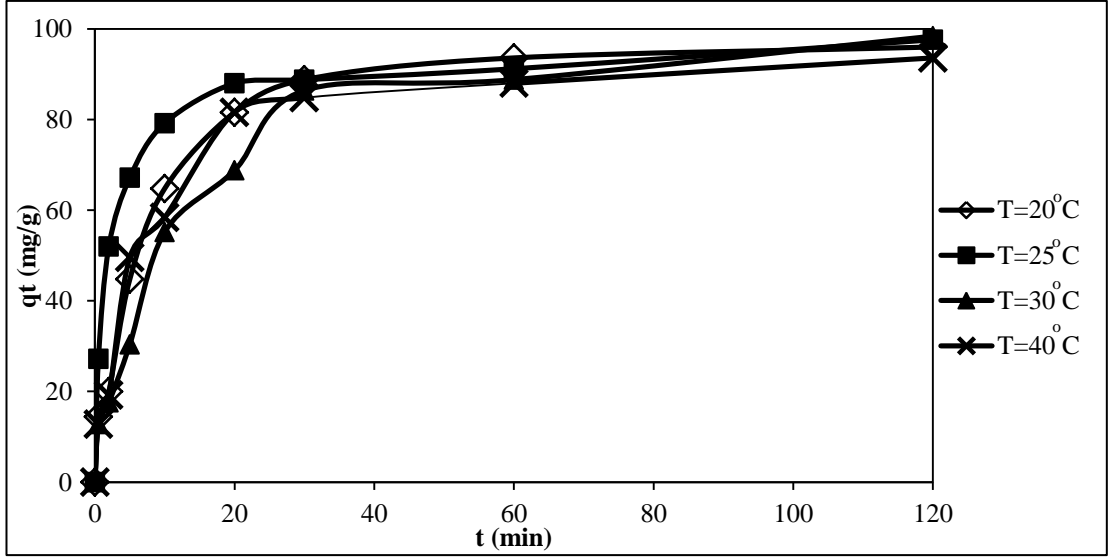
Yüksek sıcaklıkta dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının azalması ise, sıcaklığın artması ile adsorbent yüzeyinin aktifliğini kaybetmesine ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin sıcaklıkla bozunmasına bağlanabilir. Sonuç olarak; düşük sıcaklıkta yüksek giderimlerin elde edilmiş olması, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır [60]. Hameed (2007), Acid Blue 125 boyar maddesinin çay atığından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu çalışmasında, bu çalışmaya benzer olarak, sıcaklığın adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir faktör olmamakla birlikte sıcaklık artışıyla dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının bir miktar azaldığını ve bu nedenle bu prosesin ekzotermik olduğunu tespit etmiştir [61].



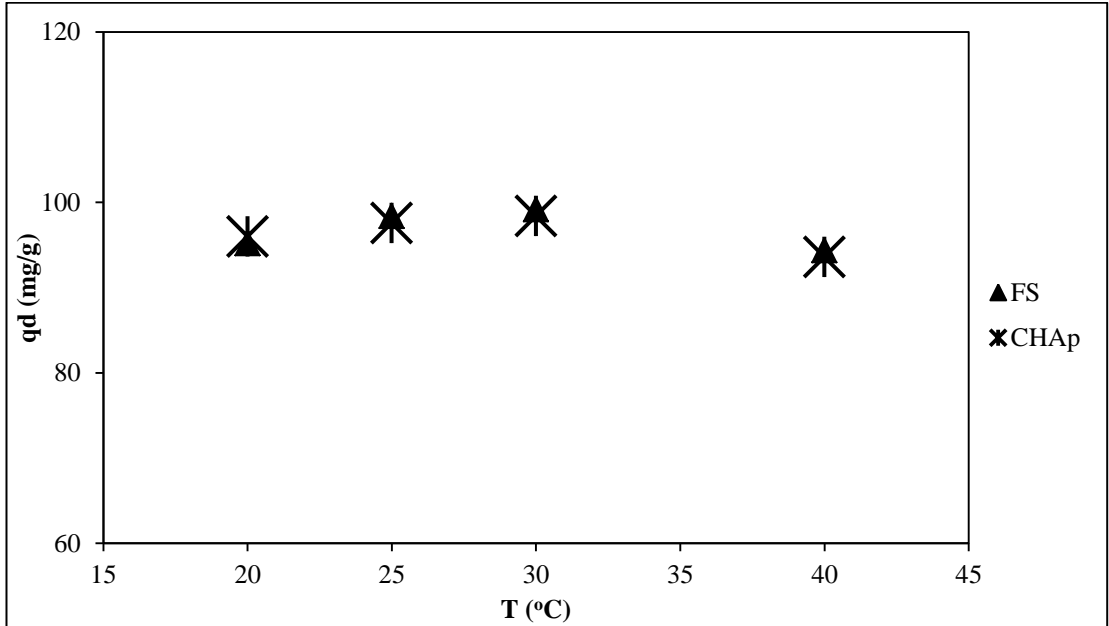
Şekil 4.9. Farklı sıcaklık değerlerinde birim FS kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.3. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

Sıcaklık (°C)	FS		CHAp	
	q _d (mg/g)	% Giderim	q _d (mg/g)	% Giderim
20	95.2	90.84	96.0	90.91
25	98.4	98.40	97.6	98.38
30	99.2	99.21	98.4	99.19
40	96.0	93.75	93.6	93.60



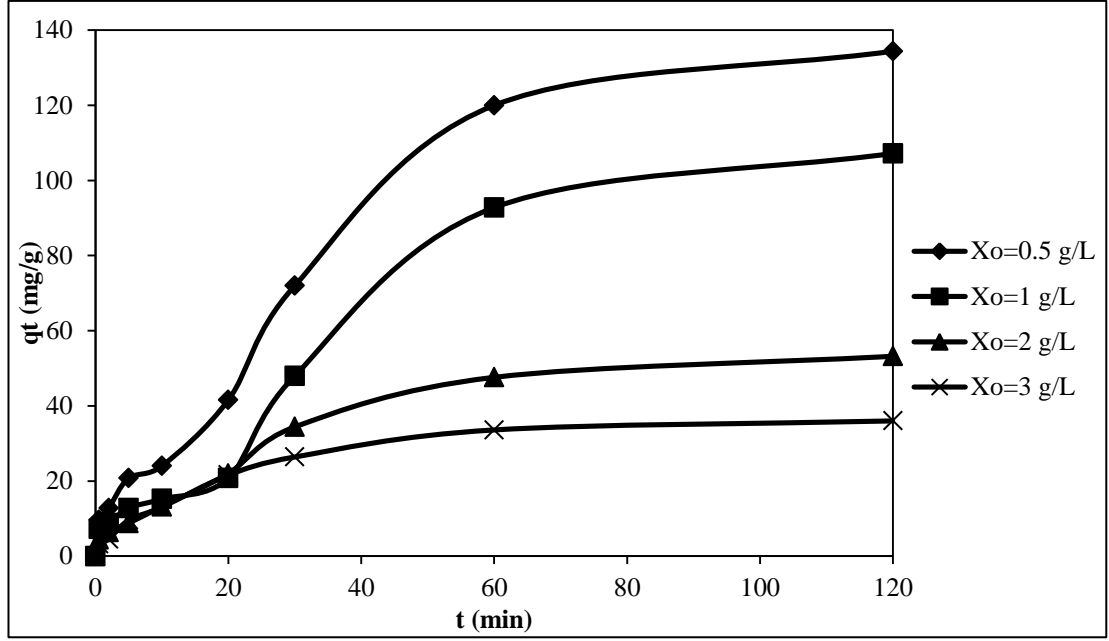
Şekil 4.10. Farklı sıcaklık değerlerinde birim CHAp kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)



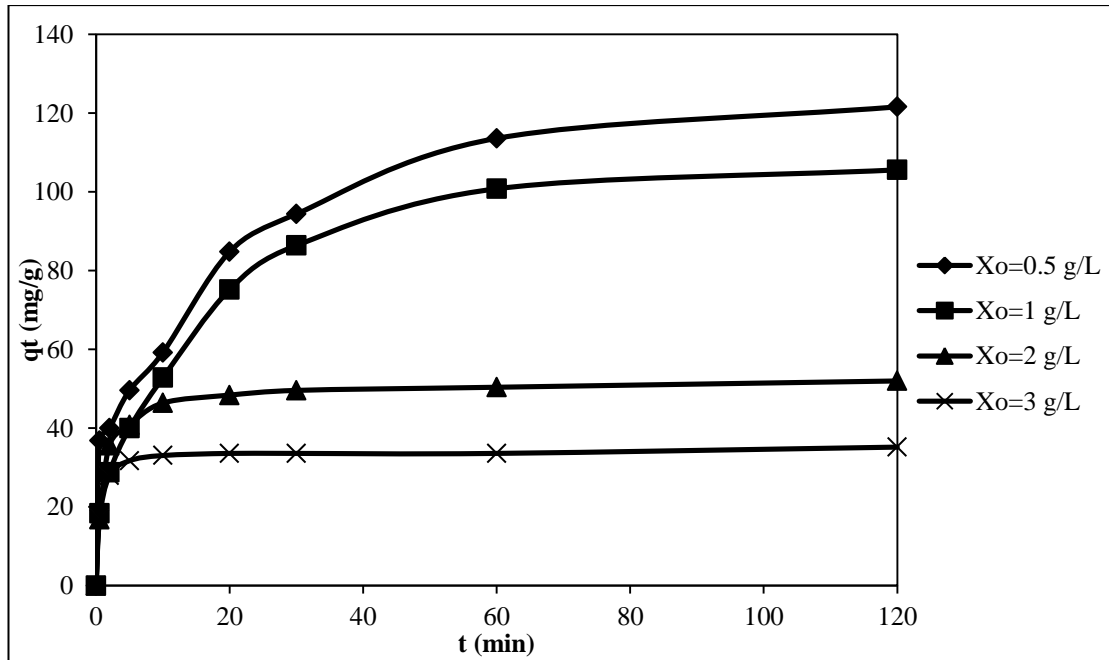
Şekil 4.11. Sıcaklığının AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

4.1.4. Adsorbent Derişiminin Etkisi

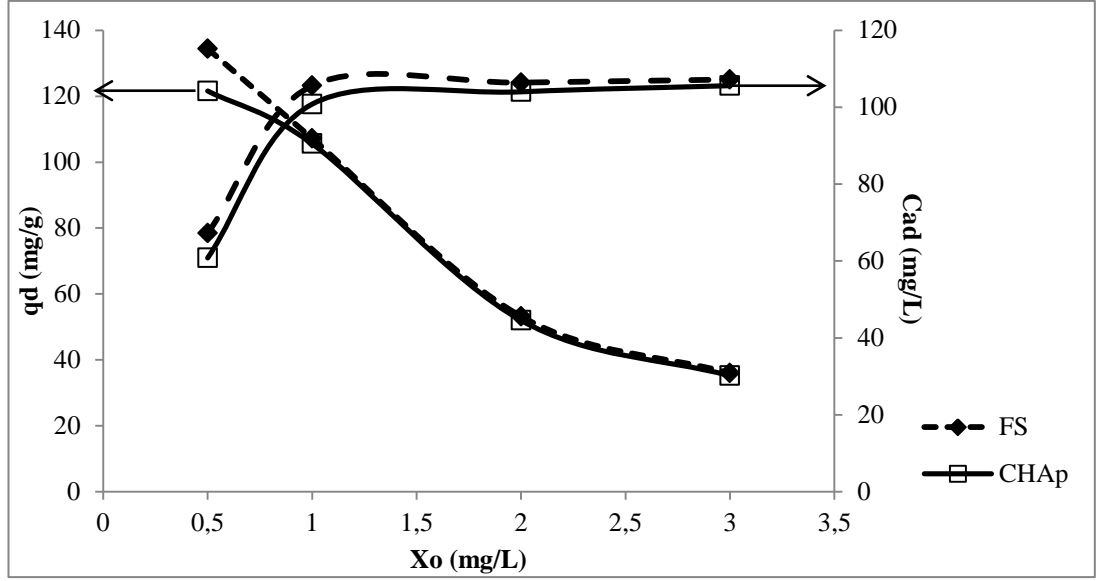
AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç AB 121 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (30°C) ve temas süresi (120 min) sabit tutulup; adsorbent derişimi değerleri 0.5 - 3.0 g/L arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı adsorbent derişimi değerlerinde AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değışimi Şekil 4.12'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değışimi ise Şekil 4.13'de verilmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının adsorbent derişimleri ile değışimi ise Şekil 4.14'de, farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan AB 121 miktarları ise Çizelge 4.4'de verilmiş; optimum adsorbent derişimi değeri her iki adsorbent için 1.0 g/L olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4'e göre; adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 3 g/L'e arttıkça, dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan madde miktarları FS için 134.4 mg/g'dan 35.2 mg/g'a; CHAp için 121.6 mg/g'dan 34.4 mg/g'a azalmış; % giderim miktarları ise FS için % 62.22'den % 97.08'e; CHAp için % 55.88'den % 92.14'e artarken en yüksek adsorpsiyon verimi (FS için % 98.53; CHAp için % 94.96) her iki adsorbent için de 1 g/L'de elde edilmiştir. Ayrıca, adsorbent derişiminin artışı ile çözeltide adsorplanan boyar madde miktarlarının 1 g/L'ye kadar arttığı daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu sistemlerinin her ikisi için de optimum adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Düşük adsorbent derişimlerinde, ortamda yeterince adsorbent bulunmadığından, her ne kadar birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı fazla da olsa adsorpsiyon verimi ve çözeltide adsorplanan boyar madde miktarı oldukça düşüktür. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorpsiyon veriminin düşmesi ise; yüksek adsorbent derişiminden dolayı topaklaşma gibi tanecik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Topaklaşma; adsorbentin toplam yüzey alanını azaltarak, difüzyon yolu uzunluğu artırarak adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olmuştur [60,62].



Şekil 4.12. Farklı adsorbent derişimlerinde birim FS kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.13. Farklı adsorbent derişimlerinde birim CHAp kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.14. Adsorbent derişiminin AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C ; temas süresi: 120 min)

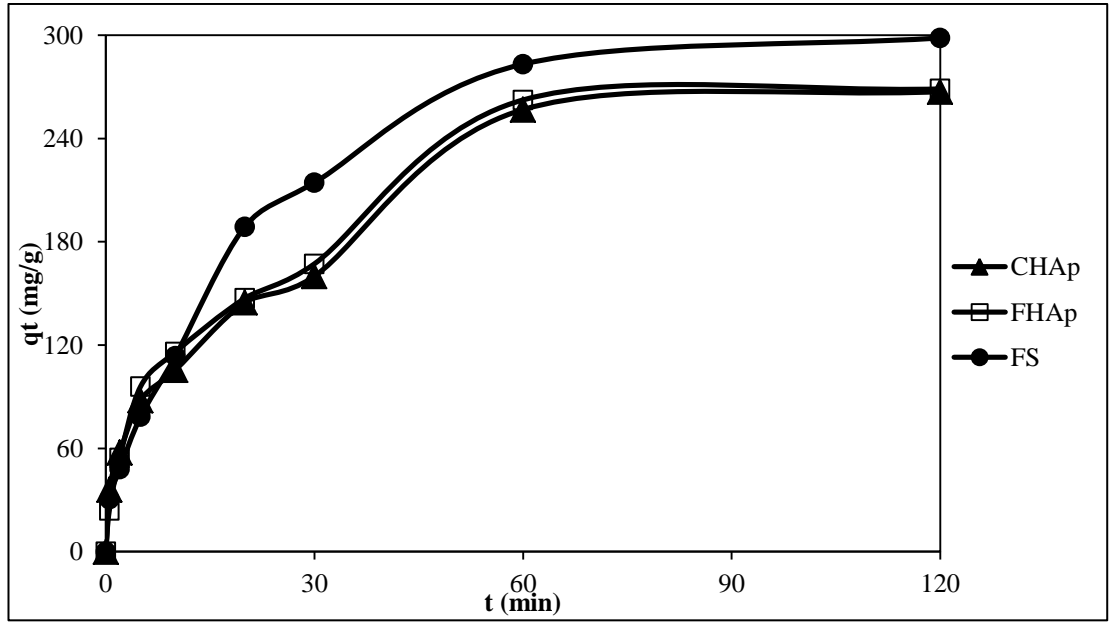
Çizelge 4.4. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C ; temas süresi: 120 min)

Adsorbent derişimi X_o (g/L)	FS		CHAp	
	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim
0.5	134.4	62.22	121.6	55.88
1.0	107.2	98.53	105.6	94.96
2.0	53.2	97.79	52.0	92.86
3.0	35.2	97.08	34.4	92.14

Vadivelan ve Kumar (2006)'ın yaptığı pirinç kabuğu üzerine Metilen Blue boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorbent miktarı 0.02 g'dan 0.12 g'a arttığında dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarının 427.5 mg/g'dan 221.75 mg/g'a azaldığını belirlemişlerdir [63].

4.1.5. Acid Blue 121'in Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulları, Ticari Hidroksiapatit ve Levrek Balığı Pullarından Ekstrakte Edilen Hidroksiapatite Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Acid Blue 121 (AB 121)'in levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS), ticari hidroksiapatit (CHAp) ve levrek balığı pullarından ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp)'e adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin 300 mg/L; başlangıç pH'nın 2; sıcaklığın 30°C ve adsorbent derişiminin 1 g/L olduğu koşullarda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15'den görüldüğü üzere, çalışılan adsorbentlerin dengeye ulaşma süreleri 60 dakika olup, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan AB 121 miktarları FS, CHAp ve FHAp için sırasıyla 298.4, 267.2 ve 268.8 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. FS, CHAp ve FHAp'in birim kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 300 mg/L; başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30 °C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 120 min)

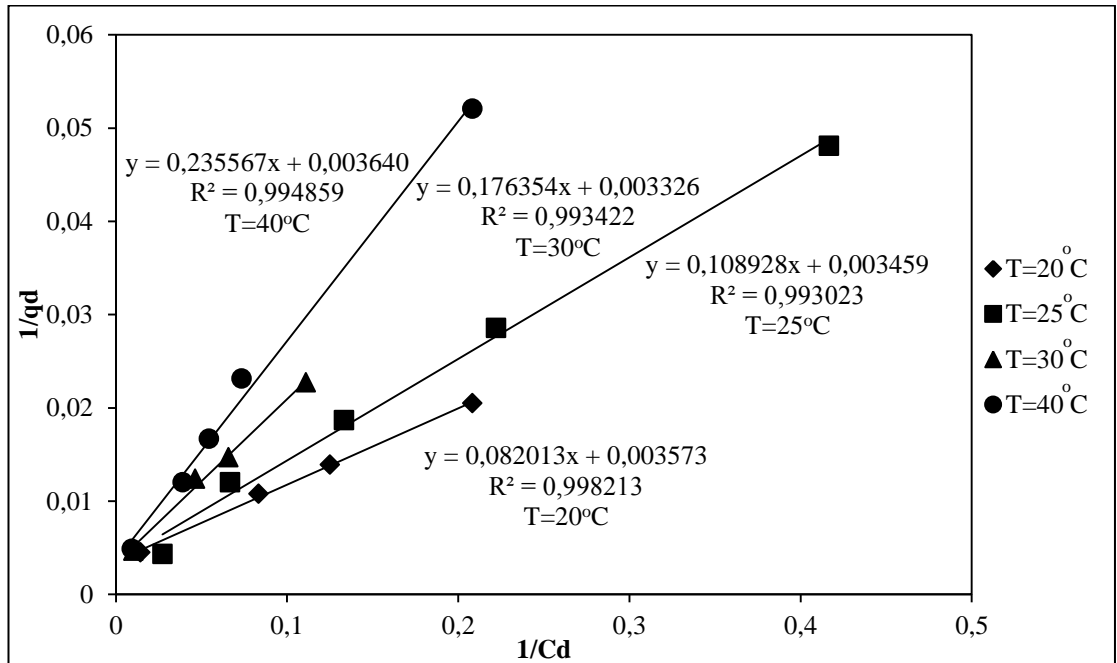
Levrek balığı pullarından ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp), ticari hidroksiapatit (CHAp)'ten daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir.

4.2. Denge Modelleri

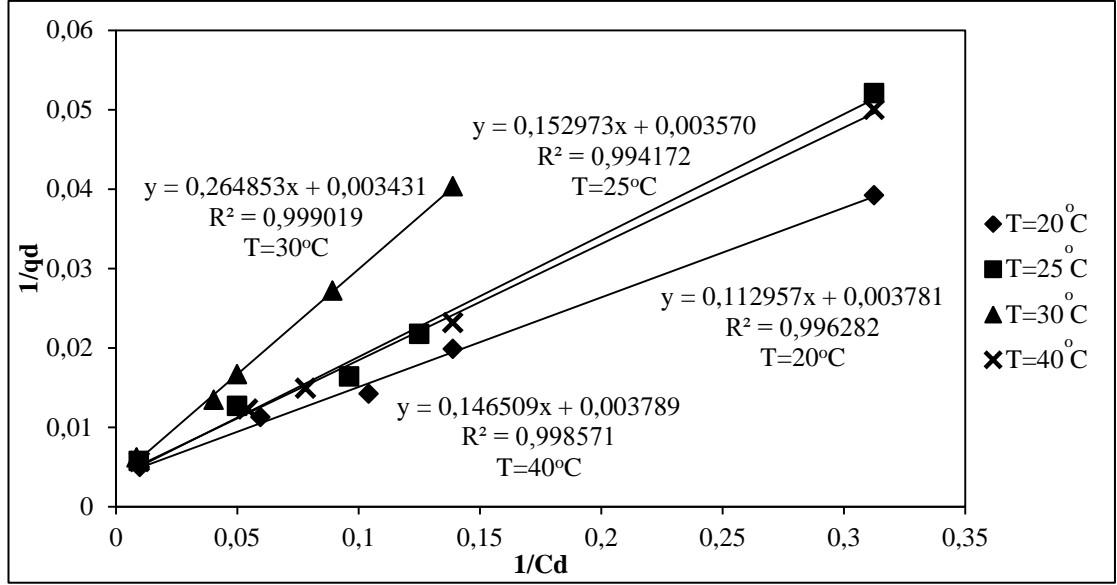
Bu bölümde, Acid Blue 121 boyamaddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyon proseslerinin denge eğrilerini en iyi temsil eden korelasyonu belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich adsorpsiyon izotermi modelleri değerlendirilmiş ve sonuçları aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli

AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyona uygunluğunun test edilmesi amacıyla Langmuir izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Langmuir izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.2 kullanılarak çizilen AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları Şekil 4.16'da; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.16 ve 4.17'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla b ve Q° izoterm sabitleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.5'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.17. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.5. AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri

T (°C)	FS				CHAp			
	Q ⁰ (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²	Q ⁰ (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
20	279.8768	0.04356	0.04514	0.998	264.4803	0.03347	0.05538	0.996
25	289.1009	0.03175	0.05891	0.993	280.1120	0.02334	0.08195	0.994
30	300.6615	0.01886	0.09672	0.993	291.4602	0.01295	0.13304	0.999
40	274.7253	0.01545	0.11397	0.995	263.9219	0.02586	0.07549	0.998

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere, her iki adsorbent için sıcaklık değişimi ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan maksimum boyar madde miktarlarında (Q⁰) belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bölüm 4.1.3'de bahsedildiği üzere, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu sistemlerinin her ikisi de sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenen adsorpsiyon prosesleri olmadığından, izoterm sabitlerinin de sıcaklıkla belirgin bir şekilde değişmesi beklenen bir durum değildir. Ayrıca Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere; her iki sistem için tüm Langmuir modeli regrasyon katsayıları 0.99'dan büyüktür; bu durum, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyon proseslerinin tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdüğünü göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit olan b değerlerinin sıcaklık artışı ile azalması AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere; her iki adsorbent için hesaplanan boyutsuz ayırma faktörleri (R_L), 0 ile 1 aralığındadır. Buna göre; AB 121'in atık sulardan adsorpsiyonunda FS'nın ve CHAp'in uygun birer adsorbent oldukları ve bu sistemler için adsorpsiyonun uygulanabilir bir proses olduğu sonucu çıkarılabilir. Özcan ve ark. (2005), Acid Blue 193 boyar maddesinin benzil trimetil amonyum - bentonit üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, bu çalışmaya benzer olarak farklı sıcaklıklar için Langmuir izoterm modeli ile R_L faktörlerini 0 ile 1 arasında belirlemişler ve buna göre; ilgili adsorpsiyon sisteminin elverişli bir proses olduğu sonucuna varmışlardır [64].

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu sistemleri Langmuir izoterm modeline uyduğu için FS ve CHAp, boyar madde anyonlarını tek tabakada adsorplayıp doygunluğa ulaşmışlardır [65]. Bunun yanı sıra, her iki sistem için Q^0 değerlerinin optimum sıcaklık değerine kadar belirgin olmamakla birlikte bir miktar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir; düşük sıcaklıklarda yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin gözlenmesi, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunun diğer bir göstergesidir. Buna göre, optimum koşullarda (başlangıç pH:2; T: 30°C; $X_0=1$ g/L), FS'nın ve CHAp'in birim kütesinde tek tabakada adsorplanabilecek maksimum AB 121 miktarları sırasıyla 300.7 ve 291.5 mg/g olarak belirlenmiştir.

Zhou ve ark. (2011), etilendiamin ile modifiye edilmiş kitosan nanopartikülleri ile Acid Orange 7 ve Acid Orange 10 boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında, her iki asidik boyar maddenin Langmuir izotermi ile bulunan regrasyon katsayıları Freundlich modeli ile bulunan regrasyon katsayılarından yüksek olduğu için, her iki boyar maddenin denge verilerinin en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermi ile temsil edildiği sonucuna varmışlardır [66].

Chen ve Zhao'nun (2009), Congo Red anyonik boyasının organik - atapuljite adsorpsiyonu çalışmalarında [67] ve Arami ve ark.nın (2005), Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyar maddelerinin portakal kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında [68], ilgili adsorpsiyon proseslerinin Langmuir izotermi modeline çok iyi uyum sağladıkları ve bu izoterm modeli yardımıyla hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında olması nedeni ile ilgili adsorpsiyon sistemlerinin elverişli birer proses oldukları sonucuna varılmıştır.

Literatürden elde edilebilen çeşitli balık pullarının ve hidroksiapatitin Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'dan görüldüğü üzere, balık pulu ve hidroksiapatit kullanılarak atık sulardan boyar madde giderimi çalışmaları çok az olmakla birlikte kullanılan adsorbentlerin büyük bir kısmının adsorplama kapasiteleri oldukça düşüktür. Buna göre, literatürde çalışması yapılan diğer hidroksiapatit ve balık pullarının arasında bu çalışmada kullanılan levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının daha verimli bir adsorbent olduğu ve bu çalışmanın, balık pulu ve hidroksiapatit ile boyar madde giderimi konusunda literatüre önemli bir katkıda bulunabilir niteliktedir.

Çizelge 4.6. Çeşitli balık pulları ve hidroksiapatit tozlarının Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri

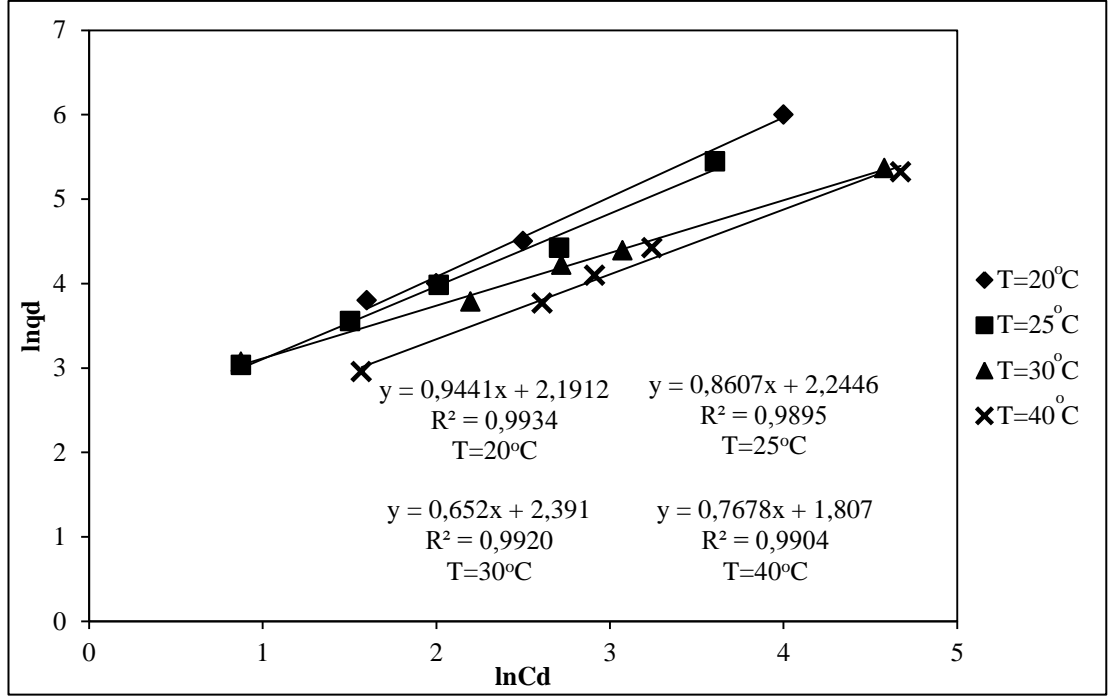
Adsorbent	Adsorplanan	Q° (mg/g)	Kaynak
Düşük kristal yapıya sahip sentezlenmiş hidroksiapatit	Disperse Blue SBL	434.78	[69]
<i>Dicentrarchus labrax</i> balığı pulları	Acid Blue 121	300.66	Bu çalışma
Hidroksiapatit	Acid Blue 121	291.46	Bu çalışma
<i>Labeo rohita</i> balığı pulları	Pb(II)	196.80	[70]
<i>Gadus morhua</i> balığı pulları	Pb(II)	80.00	[71]
<i>Oreochromis Niloticus</i> balığı pulları	Cu(II)	58.00	[72]
Hidroksiapatit	Reactive Yellow 84	50.25	[73]
Glutaraldehit ile stabilize edilmiş <i>Micropogonias furnieri</i> balığı pulları	Cr(VI)	39.00	[55]
<i>Labeo rohita</i> balığı pulları	Malachite Green	38.46	[33]
Modifiye edilmiş <i>Corvina</i> balığı pulları	Cr(VI)	22.00	[74]
Hidroksiapatit	Fenol	10.33	[75]
<i>Tilapia nilotica</i> balığı pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit	Se	1.94	[52]
Hidroksiapatit		1.76	
<i>Tilapia nilotica</i> balığı pulları		1.02	

4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli

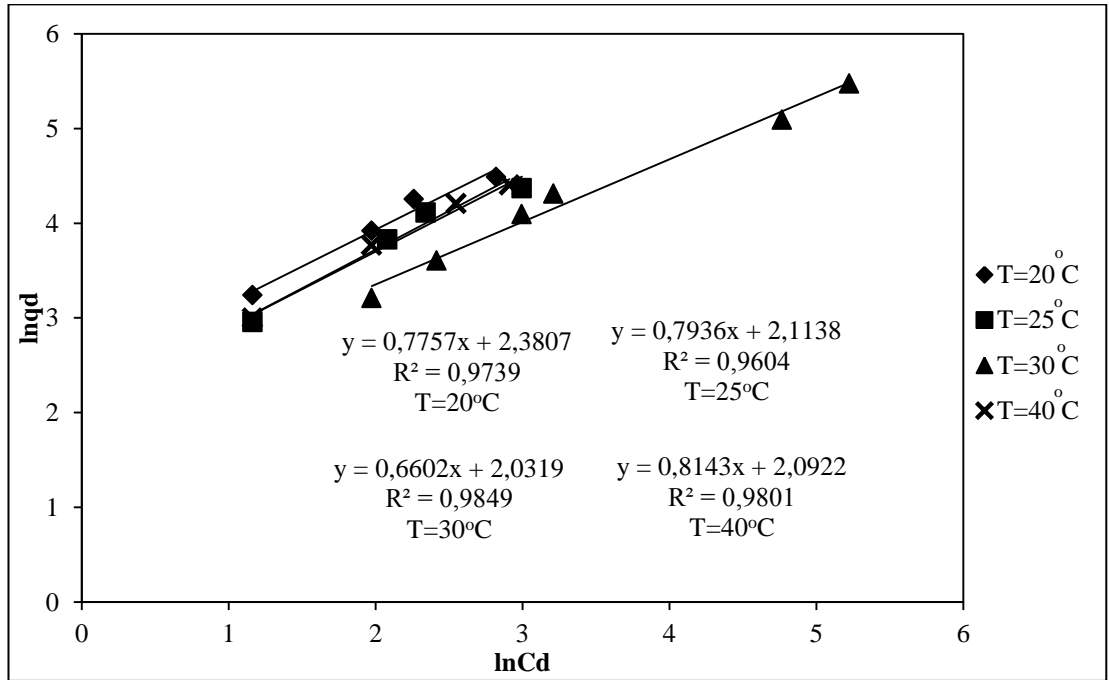
AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinde denge verilerinin çok tabaklı adsorpsiyon sistemine uygunluğunun test edilmesi amacıyla Freundlich izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.5 kullanılarak çizilen AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları Şekil 4.18'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları ise Şekil 4.19'de verilmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'daki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve K_f izoterm sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar regrasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7'den görüldüğü üzere, Freundlich modeli regrasyon katsayıları Langmuir modeli regrasyon katsayılarına göre daha düşüktür. Bu durum, AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyon proseslerinin çok tabaklı adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürümediğini göstermektedir [76]. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda her iki adsorbent için hesaplanan n değerlerinin tamamı 1'den büyüktür ($0 < (1/n) < 1$). Bu durum, AB 121'in adsorpsiyonunda kullanılan FS'nın ve CHAp'in adsorpsiyona uygun birer adsorbent olduklarının ve bu sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses olduklarının bir diğer göstergesidir. Bu durum aynı zamanda, Bölüm 4.2.1'de yer alan bir Langmuir izotermi sabiti olan boyutsuz ayırma faktörü (R_L)'nin sonuçlarını da doğrular niteliktedir.

Mohammad ve ark.nın (2011), Acid Blue 26, Acid Green 25 ve Acid Blue 7 tekstil endüstrisi boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında, Frundlich izotermi yardımıyla hesaplanan farklı sıcaklıklardaki çam kozalağına ait n değerlerinin tamamını 1'den büyük olarak belirlemiş ve bu nedenle ilgili sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses oldukları sonucuna varmışlardır [77]. Ayrıca; Kamal Amin (2009), Direct Blue 106 boyar maddesinin nar kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çalışmasında, bir Freundlich izotermi sabiti olan $1/n$ değerlerinin tamamını 0 ile 1 arasında belirlemiş buna bağlı olarak tüm sıcaklıklarda Direct Blue 106 boyar maddesinin nar kabuğuna elverişli bir şekilde adsorplandığını tespit etmiştir [78].



Şekil 4.18. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.19. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.7. AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri

T (°C)	FS				CHAp			
	1/n	n	K_f [(mg/g)/ (L/mg) ^{1/n}]	R ²	1/n	n	K_f [(mg/g)/ (L/mg) ^{1/n}]	R ²
20	0.9440	1.0593	8.9565	0.9934	0.7756	1.2893	10.8212	0.9739
25	0.8607	1.1618	9.4444	0.9895	0.7935	1.2602	8.2841	0.9604
30	0.6520	1.5337	10.9442	0.9920	0.6602	1.5146	7.6315	0.9849
40	0.7678	1.3024	6.0994	0.9904	0.8143	1.2280	8.1137	0.9801

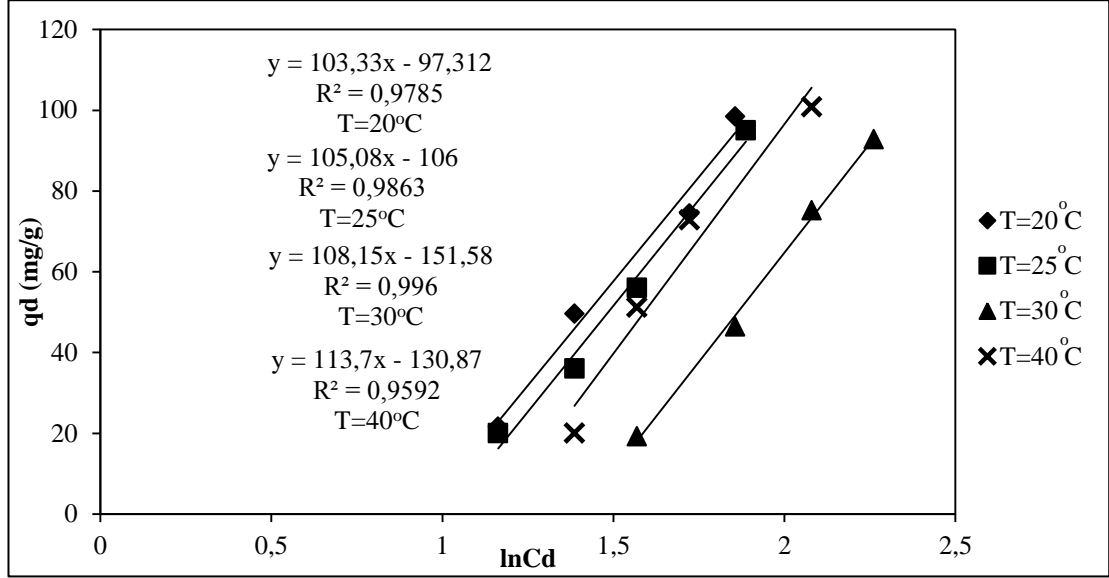
Arami ve ark.nın (2006), çeşitli boyar maddelerin soya unu kabuğu üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, Direct Red 80 ve Direct Red 81 boyar maddelerinin denge verileri Langmuir izotermine uyarken, Acid Red 14 boyar maddelerinin denge verileri Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır [79].

Chowdhury ve ark. (2012) ise, Malachite Green boyar maddesinin *Labeo rohita* balığı pullarına adsorpsiyonu çalışmalarında, denge verilerinin Langmuir izotermine yanı sıra aynı zamanda Freundlich izotermi ile de temsil edilebildiği sonucuna varmışlardır [33].

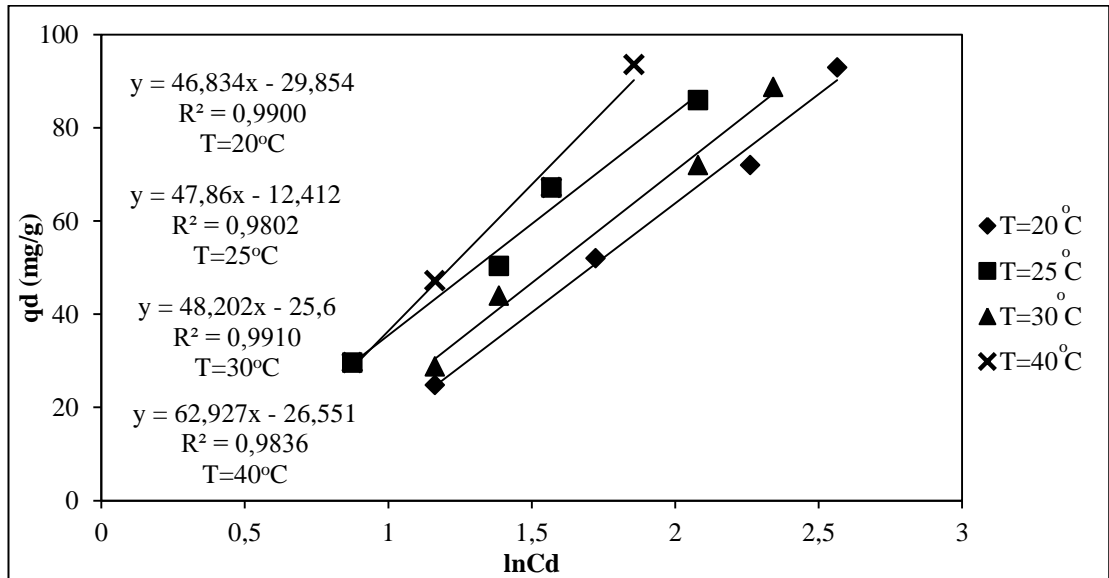
Hoseinzadeh ve ark. (2013), Acid Blue 113 ve Acid Black 1 boyar maddelerinin patates kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, Freundlich izoterm modeline ait regrasyon katsayılarını Langmuir izotermine ait regrasyon katsayılarından daha düşük bulmuşlar ve bu nedenle ilgili adsorpsiyon proseslerinin tek tabaka adsorpsiyon prensibine göre yürüdüğünü belirlemişlerdir [80]. Aynı şekilde, Guo ve ark.nın (2013) yaptıkları Acid Brown 14 boyar maddesinin kalsine Mg/Fe üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında ve Li ve ark.nın (2013) yaptıkları asidik boyar maddelerin amino guanidin ile kaplanmış manyetik nano tanecikler üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, Freundlich izotermi modeline ait regrasyon katsayıları Langmuir izotermi modeline ait regrasyon katsayılarına göre daha düşük olduğundan, bu her iki çalışmayı yapan araştırmacılar ilgili adsorpsiyon proseslerinin çok tabakalı adsorpsiyon prensibine göre yürümediği ve ilgili sistemlerde tek tabakalı adsorpsiyonun etkin olduğu sonucuna varmışlardır [81,44].

4.2.3. Temkin İzotermi Modeli

AB 121'in FS'na ve CHAp'e ait deneysel verilerin Temkin izotermine uygunluğunun araştırılması amacıyla Temkin izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.7 kullanılarak çizilen AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları Şekil 4.20'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları ise Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.21. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Şekil 4.20 ve 4.21'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla B ve K_t izoterm sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.8. AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Temkin İzoterm Sabitleri

T (°C)	FS			CHAp		
	K_t (L/g)	B (J/mol)	R^2	K_t (L/g)	B (J/mol)	R^2
20	0.3897	103.33	0.9780	0.5284	46.8340	0.9900
25	0.3644	105.08	0.9860	0.7714	47.8600	0.9800
30	0.2459	108.15	0.9960	0.5877	48.2020	0.9910
40	0.3160	113.70	0.9590	0.6556	62.9270	0.9830

Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere, Temkin modeli regresyon katsayıları Langmuir modeli regresyon katsayılarına göre bir miktar düşük olsa da, Freundlich modeli regresyon katsayılarından daha yüksektir. Bu durum, AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonunda deneysel verilerin Temkin izoterm modeli ile de temsil edilebileceğini göstermektedir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin Temkin izotermine uymaları; adsorbent yüzeyinin boyar madde ile kaplandığına ve kaplanma arttıkça adsorpsiyon ısısında bir azalmanın meydana geldiğine işaret eder [82].

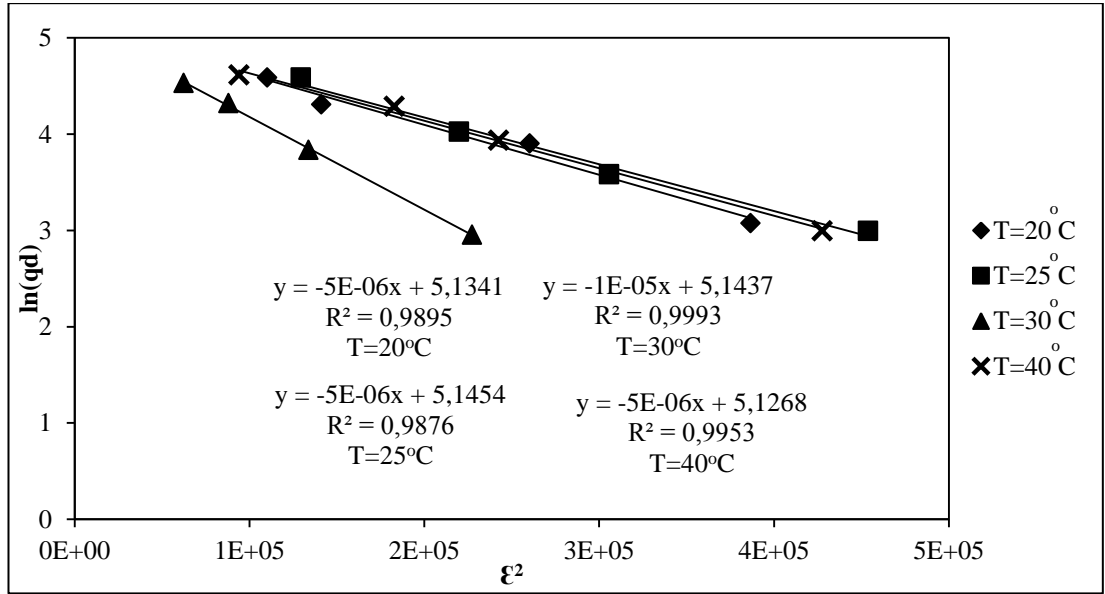
Gao ve ark. (2010), Acid Yellow 17 boyar maddesinin granüler çamura adsorpsiyonun denge verilerini Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini kullanarak modellemiş ve elde edilen R^2 değerlerinin karşılaştırılması sonucu denge verilerinin Temkin izotermi ile daha iyi temsil edilebileceğini saptamışlardır [83].

Esmaeli ve ark.nın (2013), Acid Black 1 boyar maddesinin *Nizamuddina zanardini* makroalgine adsorpsiyonu çalışmalarında Temkin izotermine ait R^2 değerinin diğer izoterm modellerine kıyasla daha yüksek olması nedeniyle bu adsorpsiyonda denge verilerinin en iyi Temkin izotermi ile temsil edilebileceği belirlemişlerdir [43].

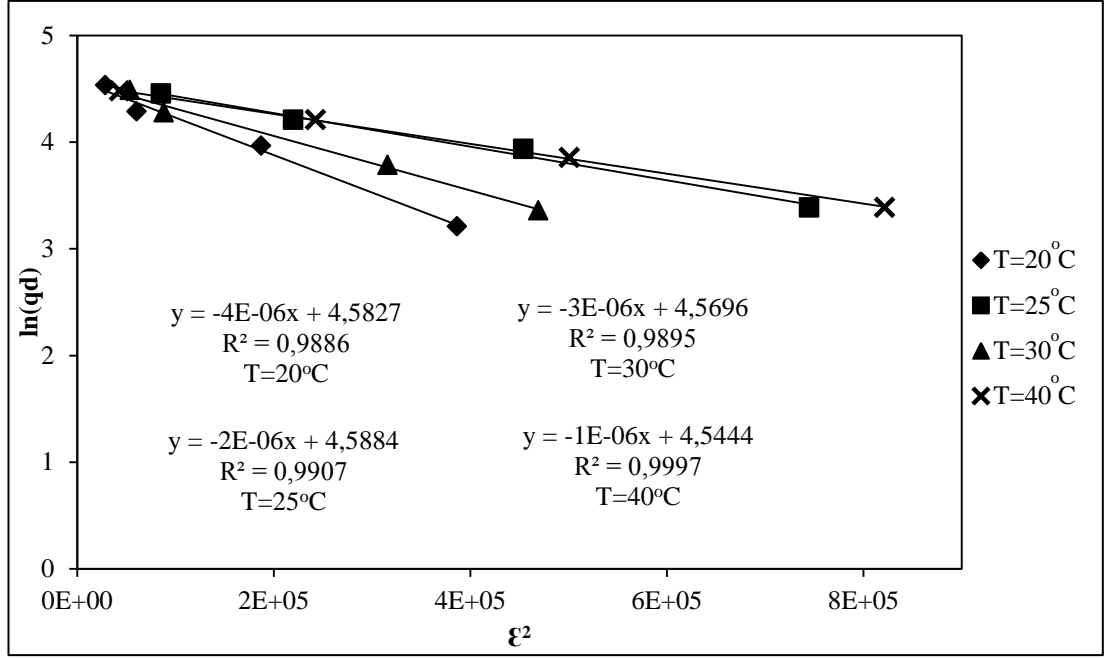
Auta ve ark. (2011), Acid Blue 25 çay atığından elde edilmiş aktif karbona adsorpsiyonu çalışmalarında, Temkin izoterminden elde edilen regresyon katsayıları Langmuir izoterminden elde edilenlere göre daha düşük olduğundan, bu adsorpsiyon prosesinde denge verilerini Temkin izotermine nazaran Langmuir izoterminden daha iyi temsil ettiği belirlenmiştir [84].

4.2.4. Dubinin – Radushkevich İzotermi Modeli

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile adsorpsiyon prosesinin türünün (fiziksel/kimyasal) belirlenememesi nedeniyle, Dubinin – Radushkevich izoterm modeli diğer bir adsorpsiyon izotermi modeli olarak tercih edilmiştir. Bu amaçla, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinde denge verileri yardımıyla Dubinin – Radushkevich izoterm modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.10 kullanılarak çizilen AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Dubinin – Radushkevich izotermi doğruları Şekil 4.22'de, AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Dubinin – Radushkevich izotermi doğruları ise Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla B ve q_m izoterm sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.9'da sunulmuştur.



Şekil 4.22. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Dubinin – Radushkevich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.23. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Dubinin – Radushkevich izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.9. AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Dubinin – Radushkevich İzoterm Sabitleri

T (°C)	FS			CHAp		
	q _m (mg/g)	E(J/mol)	R ²	q _m (mg/g)	E(J/mol)	R ²
20	170.2459	310.3914	0.9895	97.9929	376.9427	0.9886
25	172.1301	320.7832	0.9876	98.5830	563.4362	0.9907
30	171.7860	227.6906	0.9993	96.7264	442.2009	0.9895
40	168.8885	318.2455	0.9953	94.3367	597.7424	0.9997

Çizelge 4.9'dan görüldüğü üzere; AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonunda deneysel veriler Dubinin - Radushkevich izoterm modeline iyi uyum sağlamaktadır ($R^2 > 0.98$). Bu izoterm modeline göre; Eşitlik 2.8.11 ile hesaplanan ortalama adsorpsiyon serbest enerji değerleri, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine yardımcı olan parametrelerden biridir.

Dubinin - Radushkevich izoterm modelinin prensibine göre; eğer hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon sistemi fiziksel olarak, eğer hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri 16 kJ/mol'den büyükse adsorpsiyon sistemi kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Bu prensibe göre; Çizelge 4.9'dan görüldüğü üzere, AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait ortalama adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin (E) 8 kJ/mol değerinden daha düşük olmaları nedeniyle AB 121'in FS ve CHAp'e adsorpsiyonu mekanizmalarında bağlanma fiziksel olarak gerçekleşmiştir [85].

Vu ve ark. (2012), TiO₂ nanoliflerine Cu(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında Dubinin – Radushkevich izoterm modeli ile adsorpsiyon enerjisini 816±376 J/mol olarak belirlemeleri nedeniyle bu prosesinin fiziksel adsorpsiyon temelinde yürüdüğü sonucuna varmışlardır [86].

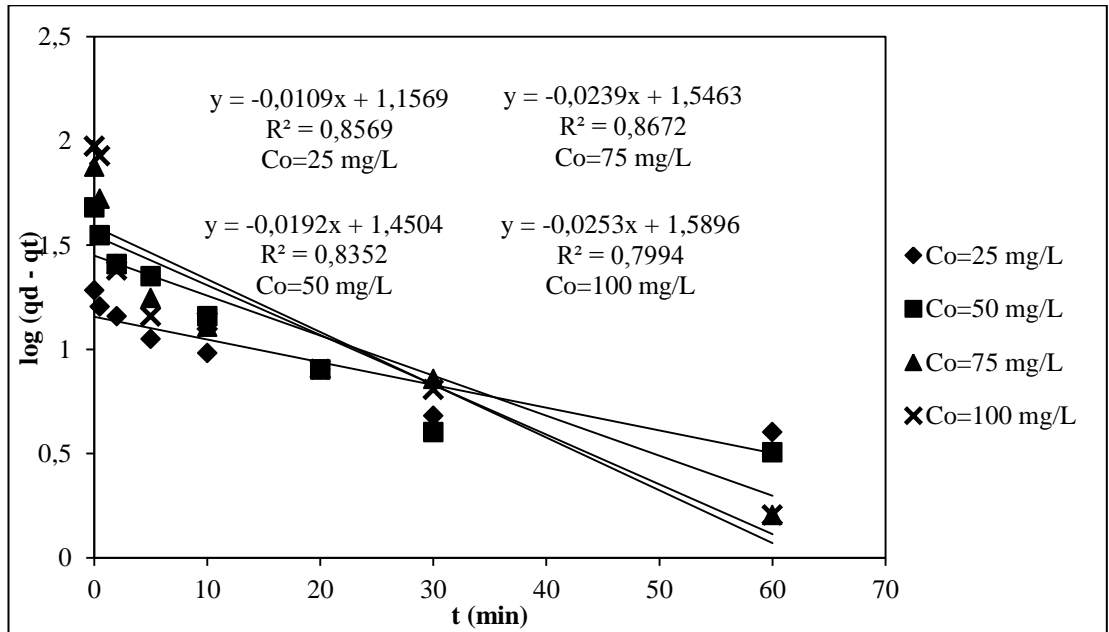
Daneshvar ve ark. (2012), Acid Black 1'in *Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* makroalglerine adsorpsiyonu çalışmalarında Dubinin – Radushkevich izotermi yardımıyla *Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* makroalglerinin adsorpsiyon enerjileri sırasıyla 1 ve 0.91 kJ/mol olarak belirlemiş ve buna bağlı olarak bu adsorpsiyon proseslerinin fiziksel olarak gerçekleştiğini saptamışlardır [87].

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

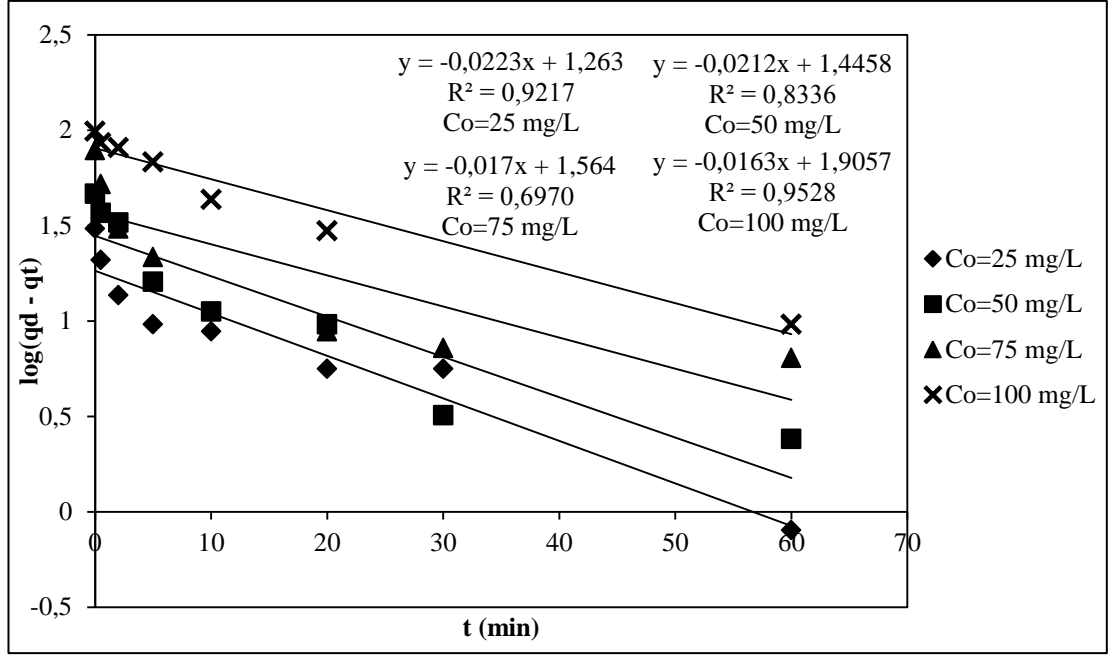
Bu bölümde adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modellerin deneysel verilere uygunluğu incelenmiştir. Bahsedilen kinetik modeller; adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasına yardımcı olmaktadır. Bu doğrultuda, Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyon proseslerinin kinetiği araştırılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebe kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı birinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.6.2 kullanılarak, farklı AB 121 derişimleri için zamana karşı $\log(q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.24'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları ise Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



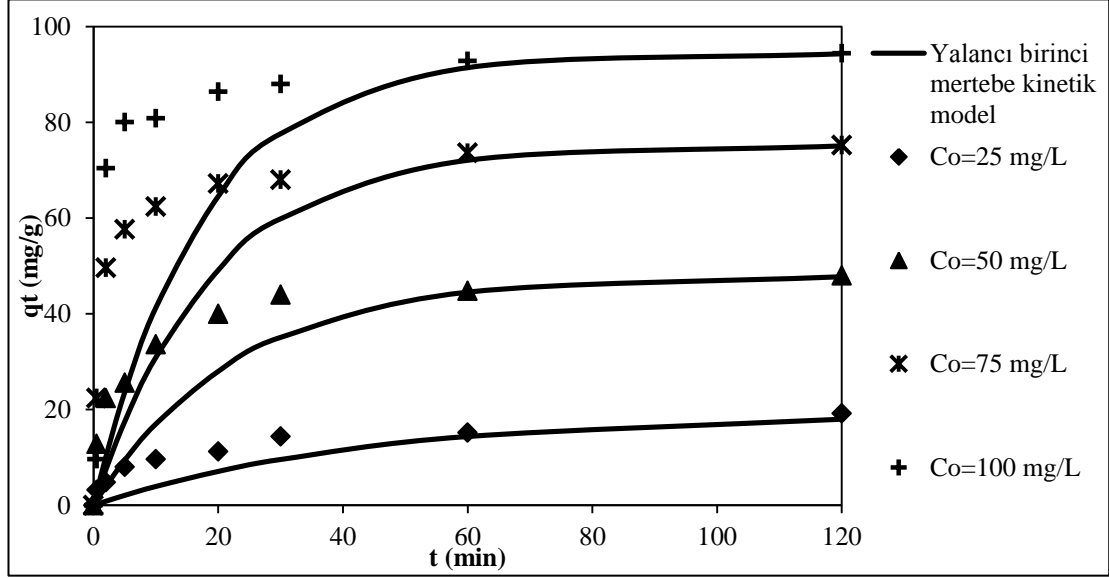
Şekil 4.25. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Şekil 4.24 ve 4.25'deki doğruların eğiminden yalancı birinci merteye hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

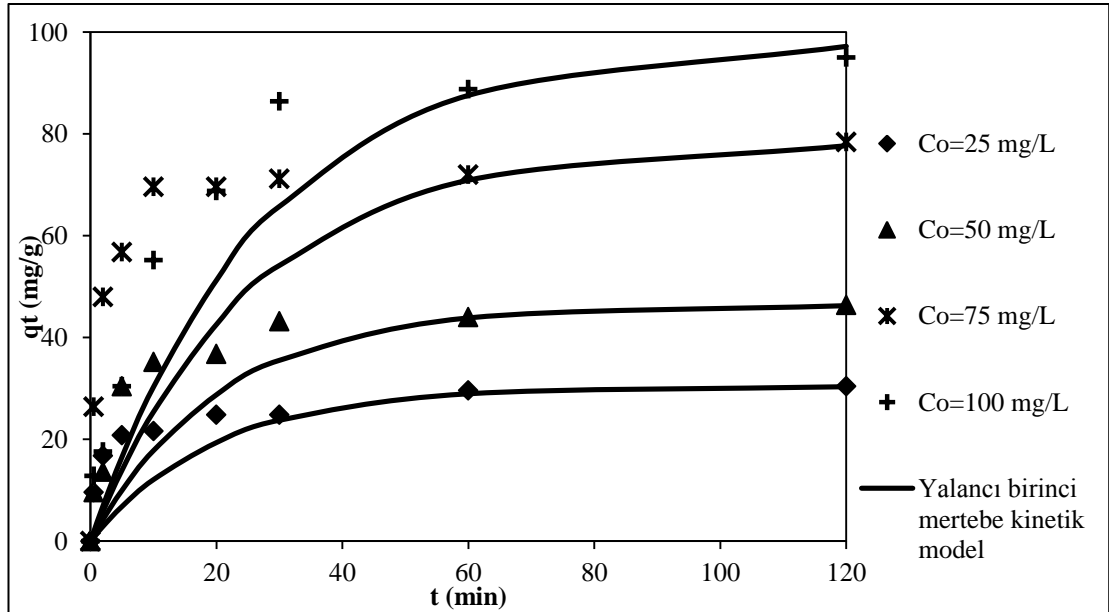
Çizelge 4.10. AB 121'in FS ve CHAp'e Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Merteye Hız Sabiti ve Regresyon Katsayısı Değerleri

	C ₀ (mg/L)	Yalancı Birinci Merteye Hız Sabiti Değerleri	
		k ₁ (min)	R ²
FS	25	0.023030	0.856
	50	0.043757	0.835
	75	0.052969	0.867
	100	0.057575	0.799
CHAp	25	0.050666	0.921
	50	0.048363	0.833
	75	0.039151	0.697
	100	0.036848	0.952

Çizelge 4.10'daki k_1 değerleri ile Eşitlik 2.6.2 kullanılarak hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması FS ve CHAp için sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.27. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, yalancı birinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayıları oldukça düşüktür. Bu durumdan beklendiği üzere, yalancı birinci mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının birbiri ile uyum içinde olmadığı Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de görülmektedir. Bu model kapsamında yapılan hesaplamalarda; denge anındaki teorik ile deneysel verilerin birbirlerine yakın çıkmalarına rağmen; hesaplanan teorik değerler bu adsorpsiyon sisteminin tamamını temsil etmediği için, bu durum AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu işleminin yalancı birinci mertebe kinetik model prensibine göre yürümediğini ve bu kinetik eşitliğin deneysel verilere uygulanamayacağını göstermektedir.

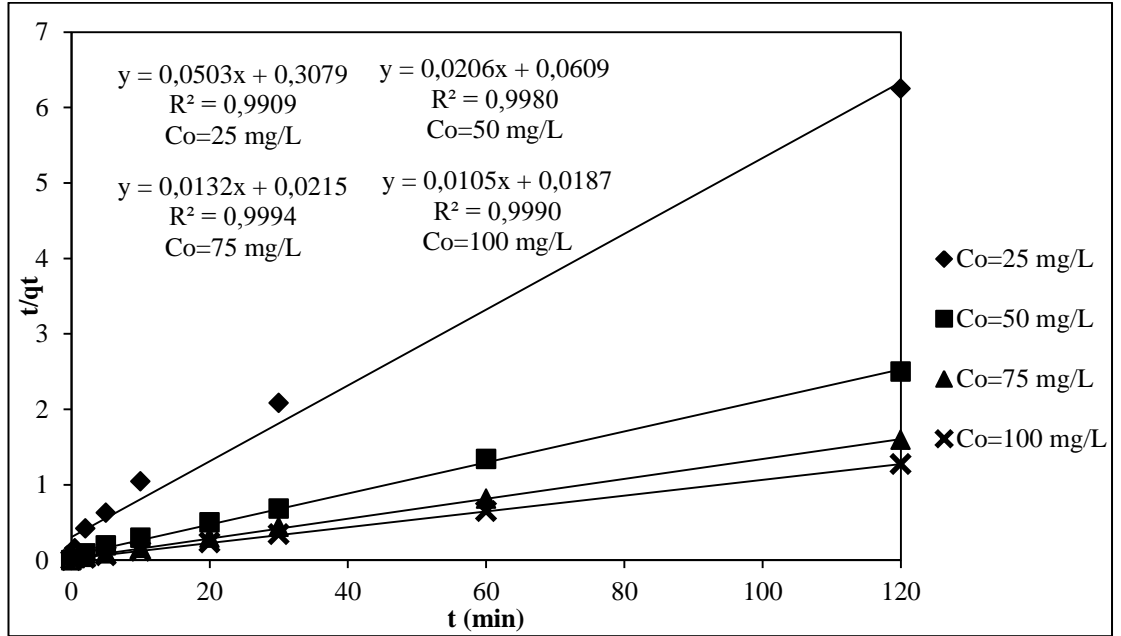
Mahmoodi ve ark. (2011), Acid Black 26, Acid Green 25 ve Acid Blue 7 boyar maddelerinin çam kozalağı üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, kinetik analizler sonucunda yalancı birinci mertebe kinetik modelinin regrasyon katsayılarının yalancı ikinci mertebe kinetik modeli regrasyon katsayılarına kıyasla çok düşük olmalarının yanı sıra yalancı birinci mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik değerlerin deneysel değerlere uymamaları nedeni ile ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğünü belirlemişlerdir [88].

Nadeem ve ark.nın (2008), *Labeo rohita* balığı puluna Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında yalancı birinci mertebe kinetik modelinin regrasyon katsayısını daha yüksek bulmalarına rağmen, hesaplanan teorik değerler deneysel verileri temsil etmediğinden; adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci mertebe kinetik modeli ile açıklanamayacağını tespit etmişlerdir [70].

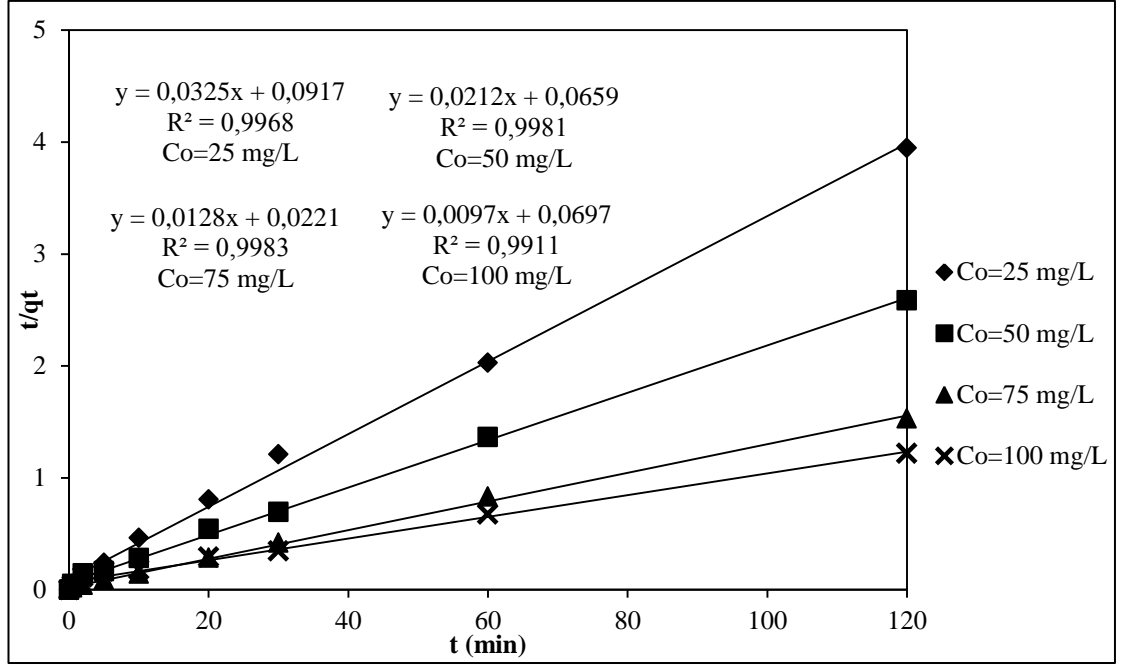
Chiou ve ark. (2004), çapraz bağlanmış kitosan taneciklerine anyonik yapılı boyar maddelerin adsorpsiyonu çalışmalarında, hem yalancı birinci hem de yalancı ikinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayılarını oldukça yüksek bulmuşlardır ancak yalancı birinci mertebe kinetik modeli yardımıyla hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler birbiri ile uyuşmadığından, çalışılan tüm boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmalarının yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğü sonucuna varmışlardır [89].

4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.6.4 kullanılarak, farklı AB 121 derişimleri için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.28'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları ise Şekil 4.29'da verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'daki doğruların eğiminden yalancı ikinci mertebe hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.28. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

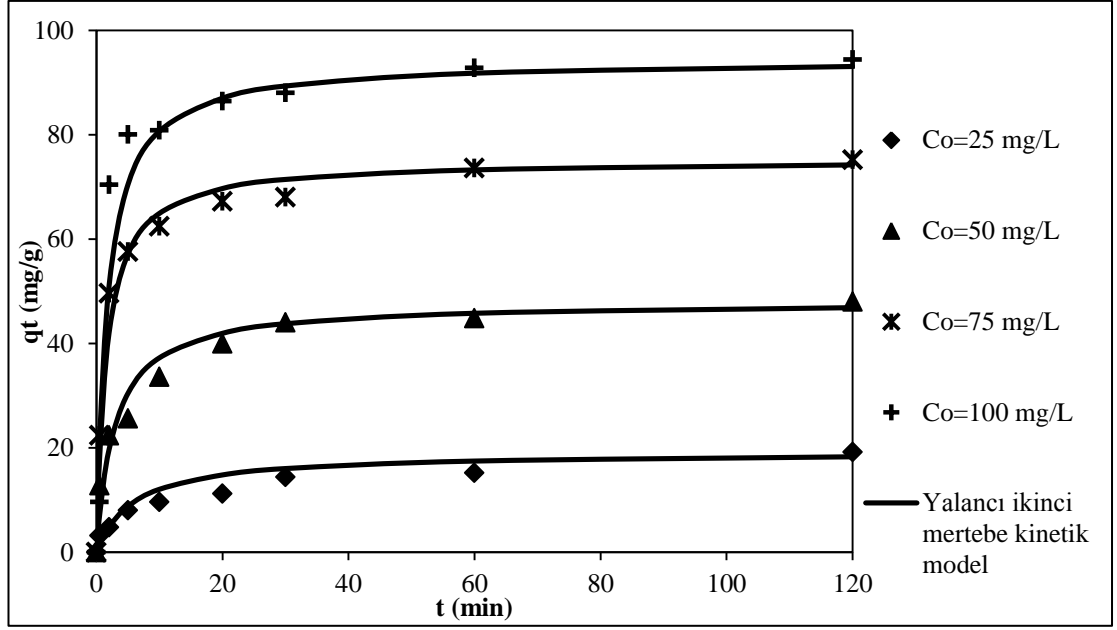


Şekil 4.29. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

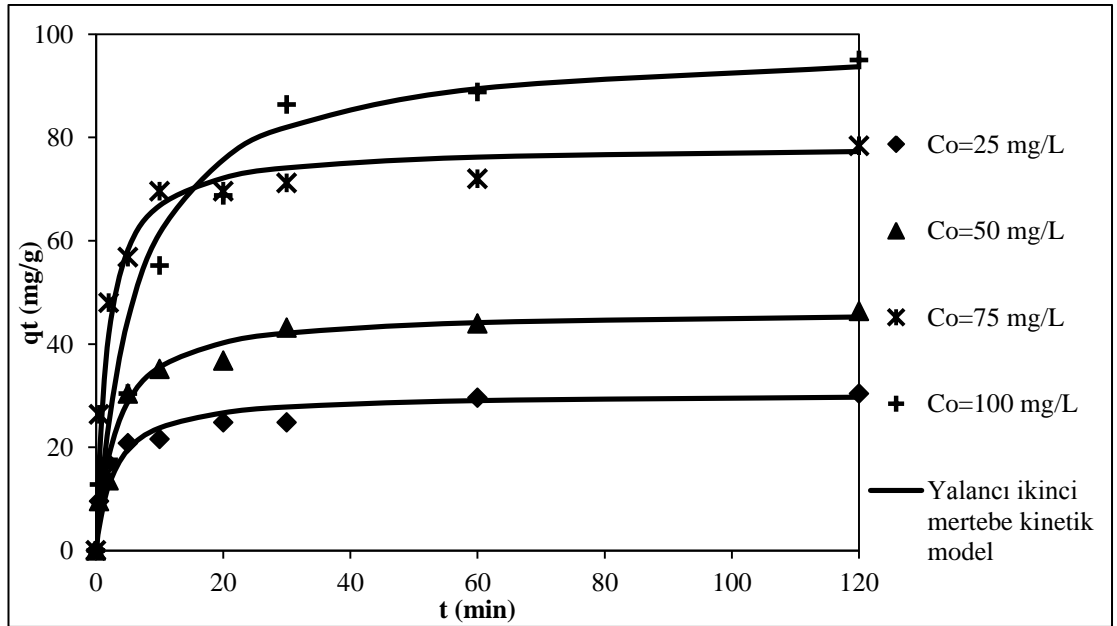
Çizelge 4.11. AB 121'in FS ve CHAp'e Adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti ve Regrasyon katsayısı Değerleri

	C _o (mg/L)	Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli	
		k ₂ (g/mg.min)	R ²
FS	25	0.008836	0.990
	50	0.007234	0.998
	75	0.008421	0.999
	100	0.006234	0.999
CHAp	25	0.011800	0.996
	50	0.007048	0.998
	75	0.007362	0.998
	100	0.001482	0.991

Çizelge 4.11'deki k₂ değerleri ile Eşitlik 2.6.4 kullanılarak hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması FS ve CHAp için sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.30. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.31. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere, yalancı ikinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayıları yalancı birinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayılarına nazaran oldukça yüksektir. Bu durumdan beklendiği üzere, yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının birbiri ile uyum içinde olduğu Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de görülmektedir. Yüksek regrasyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik değerlerin de bu adsorpsiyon sisteminin tamamını temsil etmesi AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu işleminin yalancı ikinci mertebeden olduğunu ve bu kinetik eşitliğin deneysel verilere uygulanabileceğini göstermektedir [90].

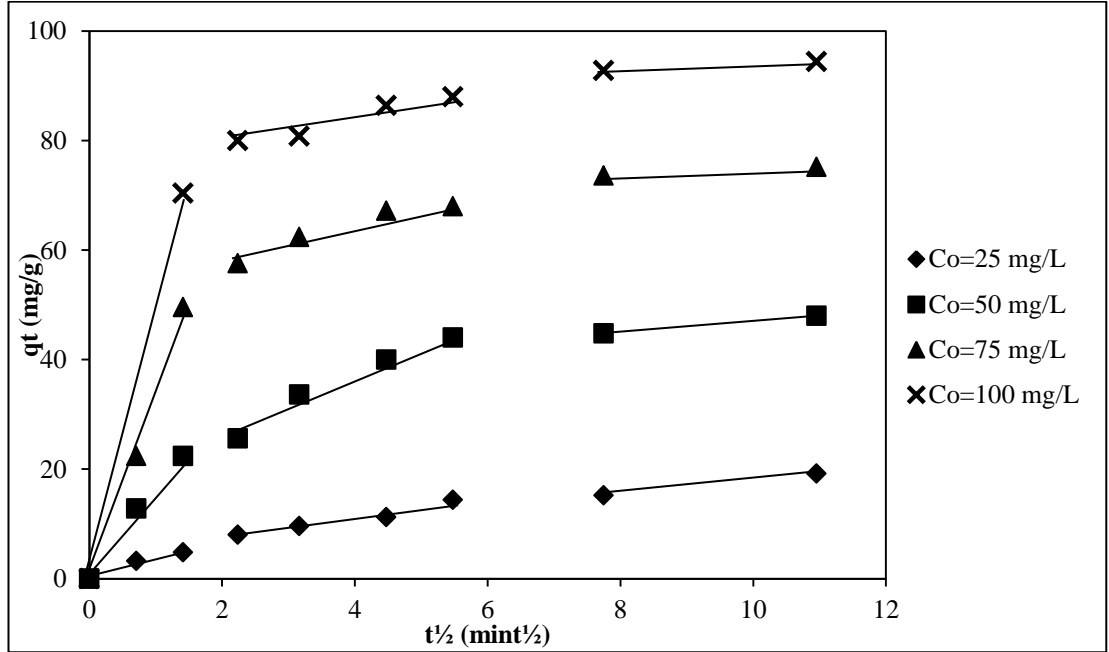
Bölüm 4.3.1'de açıklandığı üzere Nadeem ve ark. (2008) yaptıkları *Labeo rohita* balığı puluna Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında deneysel verilerin yalancı birinci mertebe kinetik modeli ile temsil edilmediği sonucuna varmışlardır. Bunun üzerine yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin deneysel verilere uygunluğunu test etmişler ve bu model ile yüksek regrasyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik değerlerin de deneysel verilere çok iyi uyduğunu saptamışlardır. Buna göre; *Labeo rohita* balığı puluna Pb(II)'nin adsorpsiyonunda, deneysel veriler en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile temsil edilmektedir [70].

Chowdhury ve ark. (2012) ise, *Labeo rohita* balığı puluna Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyonunun da yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyum sağladığını belirlemişlerdir [33].

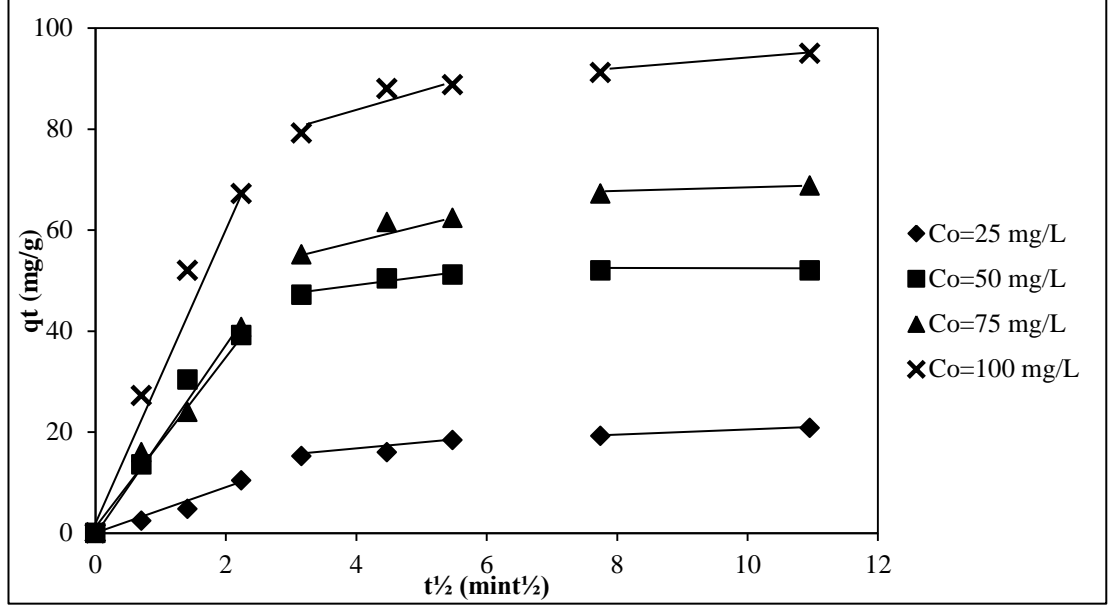
Kousha ve ark. (2012), modifiye edilmiş *Stoechospermum marginatum* makroalgine Acid Orange 2 boyar maddesinin adsorpsiyonunun [91]; Njoku ve ark. (2014), *Nephelium lappaceum* yaprağından elde edilen aktif karbona Acid Yellow 17 boyar maddesinin adsorpsiyonunun [92] ve Ghaedi ve ark. (2012), gümüş nano tanecikler üzerine Direct Yellow 12 boyar maddesinin adsorpsiyonunun [93] yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğünü belirlemişlerdir.

4.3.3. Weber - Morris Modeli

Weber - Morris modeli, adsorpsiyon prosesindeki tanecik içi difüzyonu etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modelinin deneysel değerlere uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla farklı AB 121 derişimleri için Eşitlik 2.9.1'e göre $t^{1/2}$ değerlerine karşı birim adsorbent kütleinde adsorplanan AB 121 miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları Şekil 4.32'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları ise Şekil 4.33'de verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'deki doğruların eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış difüzyonu etkisi olduğunu gösteren C sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.32. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4.33. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.12. AB 121'in FS ve CHAp'e Adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabiti ve Regrasyon katsayısı Değerleri

	C _o (mg/L)	Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabitleri		
		K _i (mg/g.min ^{0.5})	Kayma	R ²
FS	25	1.2800	5.3626	0.996
	50	4.9230	17.5108	0.993
	75	5.0641	45.1195	0.991
	100	5.1888	62.9410	0.994
CHAp	25	3.2292	7.9088	0.999
	50	6.8734	8.0520	0.990
	75	11.0869	10.9223	0.992
	100	11.4464	23.3395	0.994

Weber - Morris modeline göre; bir adsorpsiyon prosesinde sadece tanecik içi difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. Ancak Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'e bakıldığında, orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren kısmın yanı sıra kayması olan bir doğrunun da elde edildiği görülmektedir. Bu durum, bu adsorpsiyon prosesinde tanecik içi difüzyonun yanı sıra dış kütle aktarımının da olduğunu belirtmektedir.

Çünkü, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde sadece orijinden geçen bir doğru ve denge anını temsil eden doğrusal bir kısım elde ediliyorsa bu durum dış kütle aktarımı (film difüzyonu) etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonunun etkin olduğunu gösterir. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonu basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise orijinden geçen yüksek eğime bir doğrunun yanı sıra kayma değerine ve daha düşük eğime sahip başka bir doğrunun da var olduğu görülür. Bu kayma değeri de film difüzyonu etkisini gösterir. Buna göre; Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de farklı AB 121 derişimleri için elde edilen eğrilerde var olan 3 ayrı doğrusal kısım sırasıyla; dış kütle aktarımını, tanecik içi kütle aktarımını ve denge anını temsil etmektedir [94].

Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere, Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli için bulunan regrasyon katsayıları oldukça yüksektir ($R^2 > 0.99$) ve sürücü güç (C_0) arttıkça dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_d), tanecik içi difüzyonu hız sabitleri ve kayma değerleri artmıştır. Sürücü güç arttıkça kayma değerlerinin ve q_d miktarlarının artması dış kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını; sürücü güç arttıkça hız sabiti değerlerinin ve q_d miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir. Buna göre; AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımının da etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Toor ve Jin (2012)'in, modifiye edilmiş doğal bentonit üzerine Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında [95], Islam ve ark.nın (2011), nanokompozit hidroksiapatit üzerine As(V)'in adsorpsiyonu çalışmalarında [96], Yang ve ark.nın (2011), cansız *Penicillium* YW 01 üzerine Acid Black 172 ve Congo Red boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında [97] da bu çalışmaya benzer olarak, Weber - Morris modeli grafiğinde adsorpsiyon basamaklarını temsil eden 3 ayrı doğrusal kısmın olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre; bu çalışmalarda da ilgili adsorpsiyon proseslerinde sadece iç kütle aktarımının değil aynı zamanda dış kütle aktarımının da etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde balık pulu üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Weber - Morris modeli ile ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır.

4.3.4. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

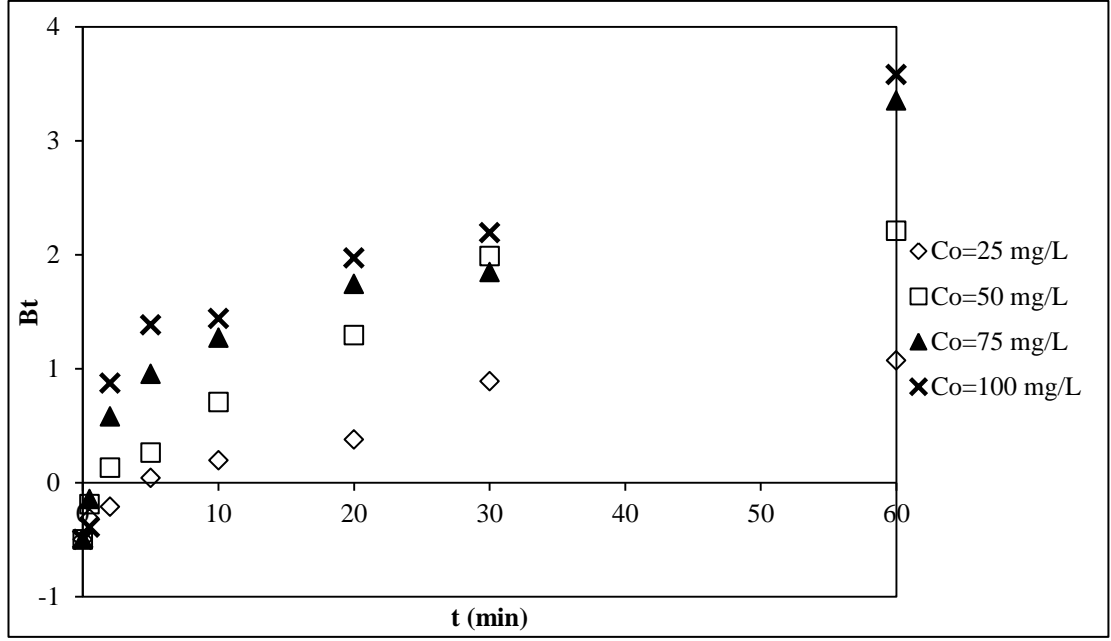
Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyonu ile film difüzyonu etkilerini belirlemek amacıyla Eşitlik 2.9.4'e göre zamana karşı B_t değerleri grafiği geçirilmiş ve AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği Şekil 4.34'de; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği ise Şekil 4.35'de verilmiştir.

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'den görüldüğü üzere; farklı AB 121 derişimleri için elde edilen grafikler ne doğrusaldır ne de orijinden geçmektedir. Zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmediği için, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu sistemlerinde film difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir [98].

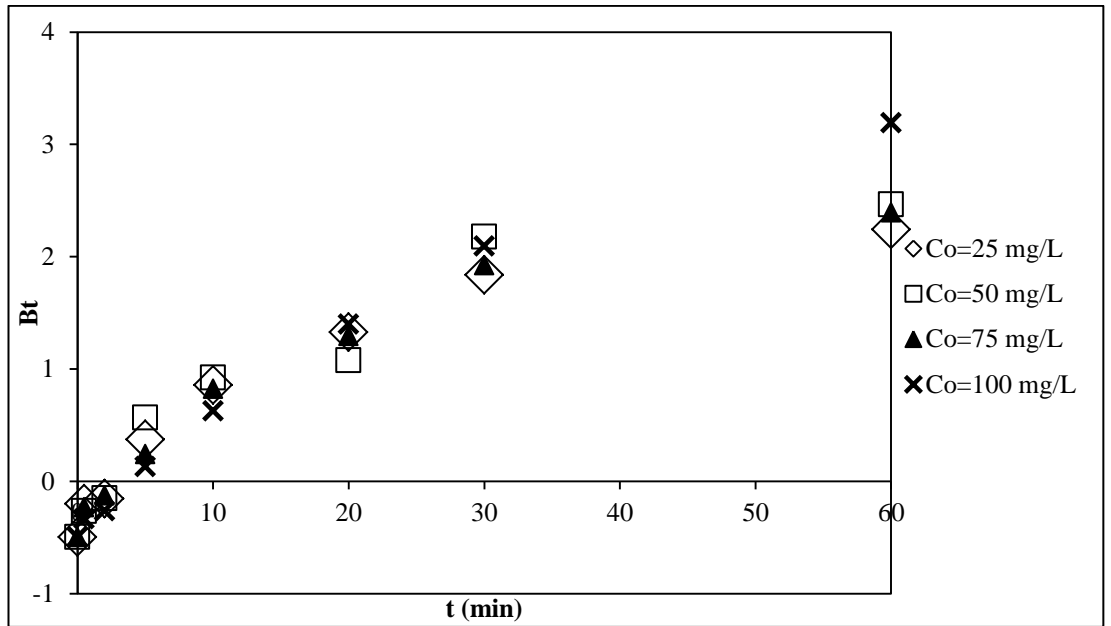
Wang ve Li (2007), yanmamış karbon üzerine Acid Black 1'in adsorpsiyonu çalışmalarında, Boyd modelinden elde edilen grafik doğrusal olmamakla birlikte orijinden de geçememektedir. Buna göre, bu adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarım dirençlerinin varolduğu sonucuna varılmıştır [99].

Karadağ'ın (2007) Acid Orange 8 boyar maddesinin modifiye edilmiş klinoptilolit yüzey aktif maddesine adsorpsiyonu çalışmasında [100] ve Tang ve ark.nın (2012) Malachite Green boyar maddesinin kitin hidrojelere adsorpsiyonu çalışmalarında [101], Boyd modeli grafiklerinin doğrusal olup orijinden geçmemesi, ilgili adsorpsiyon proseslerinde dış kütle aktarımının olduğunu göstermektedir.

Sun ve ark.nın (2011), Acid Red 18 boyar maddesinin polietilamin içerikli granüler anaerobik çamur üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında [102]; Kumar ve ark.nın (2014), Brilliant Green boyar maddesinin polianilin/çok duvarlı karbon nanotüp kompozit doplanmış yüzey aktif maddeye adsorpsiyonu çalışmalarında [103], iç/dış kütle aktarımı etkisinin belirlenmesi amacıyla Boyd modeli test edilmiştir. Çalışmalar sonucunda, Boyd modeli yardımıyla çizilen grafikler ile kayması olan doğrular elde edildiğinden, ilgili adsorpsiyon proseslerinde dış kütle aktarımı etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.34. AB 121'in FS'na adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

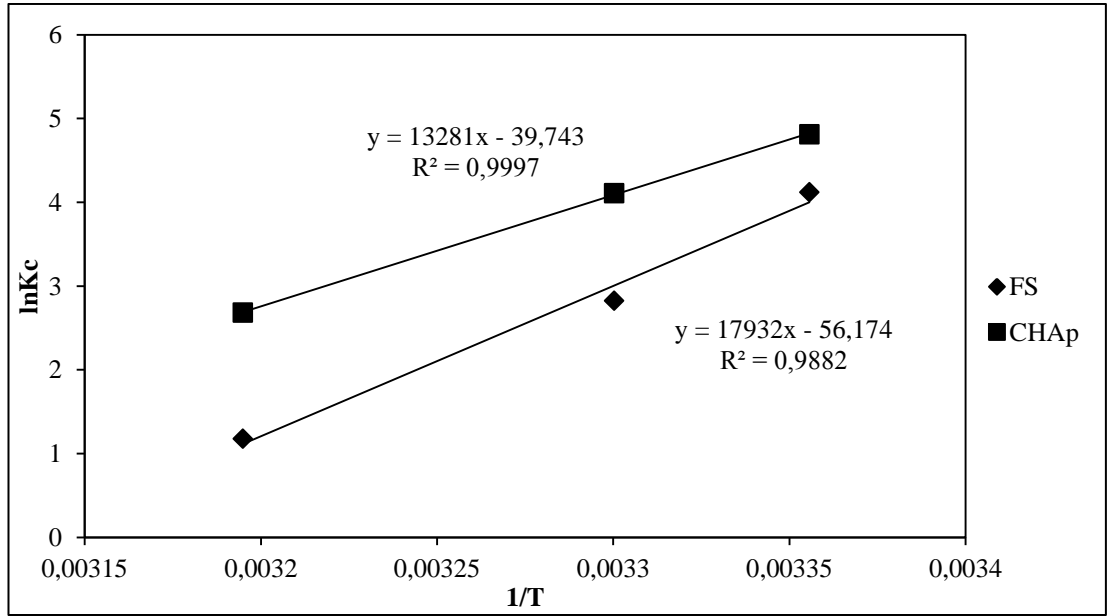


Şekil 4.35. AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Weber - Morris ve Boyd modelleri yardımıyla; AB 121'in FS'na adsorpsiyonun ilk 2 dakikada dış kütle aktarımı ile, 5 - 30 dakika aralığında ise iç kütle aktarımı ile kontrol edildiği; AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonun ilk 5 dakikada dış kütle aktarımı ile, 10 - 30 dakika aralığında ise iç kütle aktarımı ile kontrol edildiği tespit edilmiştir.

4.4. Termodinamik Çalışmalar

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonu proseslerinde sıcaklığın etkisini detaylı bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla, Van't Hoff eşitliğine göre (Eşitlik 2.7.3), $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrular Şekil 4.36'da verilmiştir. Şekil 4.36'daki doğruların eğimi ve kaymasından sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri ise Eşitlik 2.7.1 kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.13'de sunulmuştur.



Şekil 4.36. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliği ile elde edilen doğrular (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.13. AB 121'in FS'na ve CHAp'e Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler

	T (°C)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)
FS	298	- 2438.99	-35630.884	- 111.6098
	303	- 1700.69		
	313	- 733.042		
CHAp	298	- 2849.42	-26389.347	- 78.9634
	303	- 2475.00		
	313	- 1668.47		

Çizelge 4.13'den görüldüğü üzere; AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonun entalpi değişimi değerleri (ΔH), serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) ve entropi değişimi değerleri (ΔS) negatif işaretlidir. Bu durum, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ($\Delta S < 0$) sistemler olduğunu göstermektedir [104].

Moura ve ark. (2011), kimyasal olarak modifiye edilmiş balık pullarına Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarında bu çalışmaya benzer olarak entalpi değerleri negatif bulunmuş ve buna bağlı olarak bu adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır [105].

Chowdhury ve ark. (2012) ise, Malachite Green boyar maddesinin *Labeo rohita* balığı pullarına adsorpsiyonu çalışmalarında farklı sıcaklıklardaki Gibbs serbest enerjileri negatif bulunmuş ve buna bağlı olarak adsorpsiyon prosesinin dışarıdan bir etki gerekmeksizin kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir [33].

Vieira ve ark. (2012), *Leporinus elongatus* balığı puluna anyonik yapılı boyar maddelerin adsorpsiyonu çalışmalarında, serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) ve entropi değişimi değerleri (ΔS) negatif işaretlidir. Buna göre; ilgili adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik ($\Delta H < 0$), kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G < 0$) ve entropi azalışlı ($\Delta S < 0$) olduğu tespit edilmiştir [54].

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

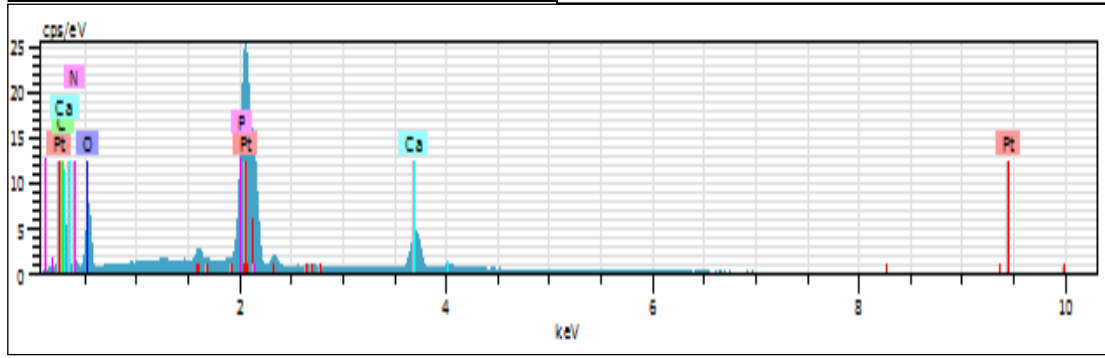
4.5.1. Adsorbentlerin Elementel Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesinin (AB 121) adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin yapısında bulunan elementlerin belirlenmesi amacıyla EDX analizleri yapılmıştır. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na, ticari hidroksiapatit (CHAp)'e ve balık pulundan ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'e ait elementel analiz spektrumları sırasıyla Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir. Ayrıca, FS'e, CHAp'e ve FHAp'e ait elementel analiz sonuçlarının detaylı gösterimleri ise sırasıyla Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da sunulmuştur.

Elementel analiz sonuçlarına göre; levrek balığı pulları (FS)'nın, ticari hidroksiapatitin içerdiği tüm elementlerin (C, Ca, O, P) yanı sıra molce % 0.6595 oranında N içerdiği görülmektedir. Bu durum, FT - IR spektrumlarında da görülen levrek balığı pulları (FS)'nin içeriğindeki kolajen yapıdaki amin gruplarından kaynaklanmaktadır.

Ticari hidroksiapatit (CHAp) ve balık pulundan ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in içerdikleri elementlerin molce bileşimlerinin benzer olmaları beklenmesine rağmen adsorbent yüzeylerinin heterojen bir yapıya sahip olmaları nedeni ile elementel analiz sonuçları beklendiği gibi çıkmamıştır. Buna göre; levrek balığı pulları (FS), ticari hidroksiapatit (CHAp) ve balık pulundan ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp) yüzeylerinin çeşitli yerlerinde yapılan elementel analizleri ile adsorbent yüzeyinin farklı yerlerinde aynı elementler olmasına rağmen bu elementlerin adsorbent yüzeyinin farklı yerlerinde farklı bileşimlere sahip oldukları belirlenmiştir.

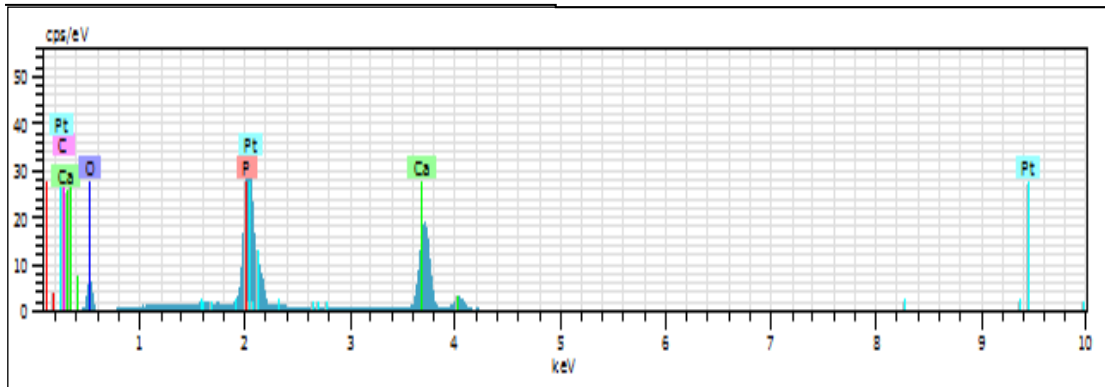
Levrek balığı pulundan ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp)'in ise ticari hidroksiapatitin yapısında bulunan elementlerin tamamını içerdiği görülmektedir. Bu durum, levrek balığı pullarının içeriğinde hidroksiapatit olduğunu göstermektedir. Levrek balığı pulundan ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp)'in yapısının aydınlatılması amacıyla elementel analize ek olarak FHAp'in FT - IR, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.37. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'nin elementel analiz spektrumu

Çizelge 4.14. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'nin elementel analiz sonuçları

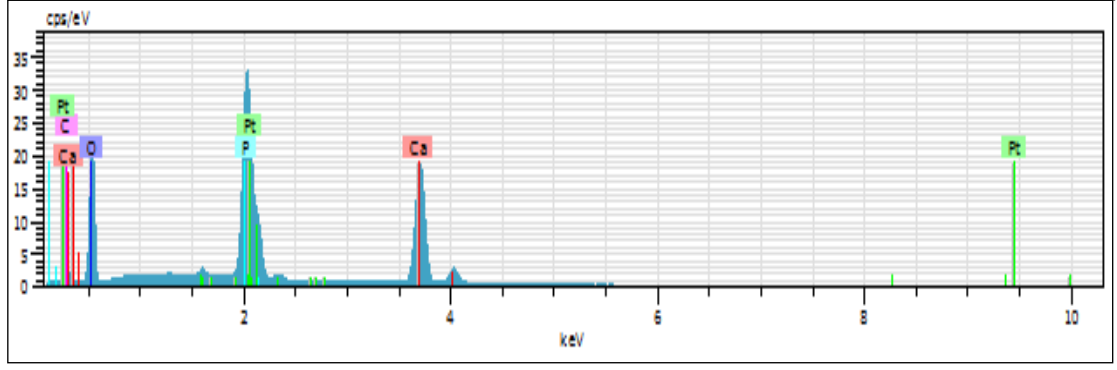
Element	% Molce
Ca	11.6399
C	48.4392
O	29.0063
P	10.2440
N	0.6595



Şekil 4.38. Ticari hidroksiapatit (CHAp)'in elementel analiz spektrumu

Çizelge 4.15. Ticari hidroksiapatit (CHAp)'in elementel analiz sonuçları

Element	% Molce
Ca	46.5714
C	2.3968
O	31.4273
P	19.6045



Şekil 4.39. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in elementel analiz spektrumu

Çizelge 4.16. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in elementel analiz sonuçları

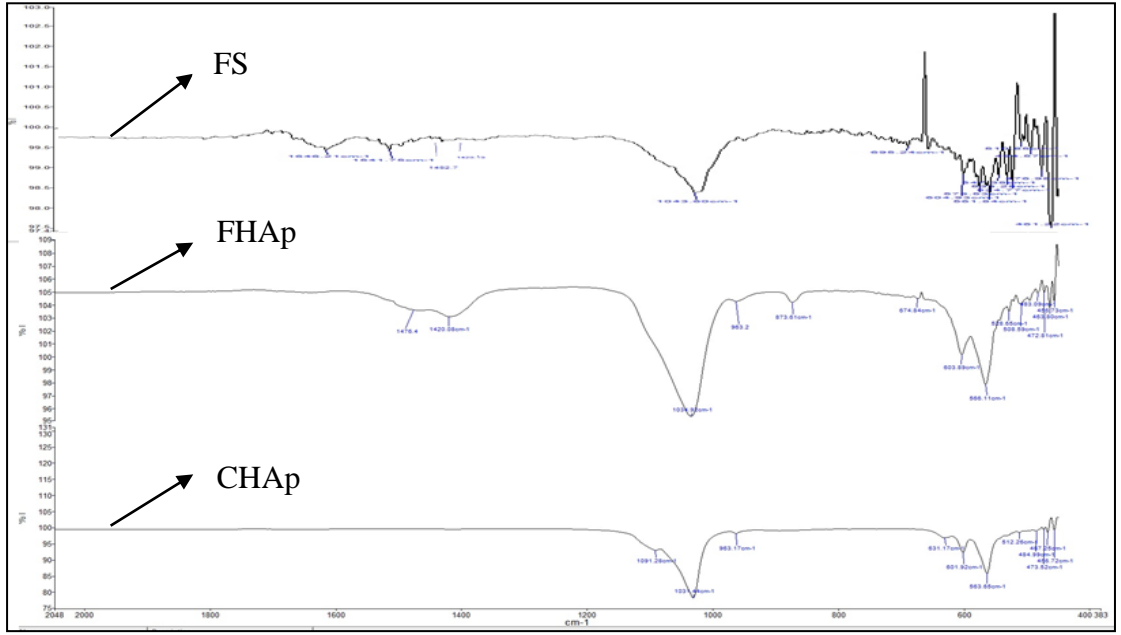
Element	% Molce
Ca	29.4044
C	8.0079
O	53.7004
P	8.8977

4.5.2. Adsorpsiyon Öncesi FT - IR Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla ilgili adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde FT - IR analizleri yapılmıştır. levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'na, levrek balığı pullarından ekstraksiyon ile elde edilen hidroksiapatit (FHAp) ile ticari hidroksiapatit (CHAp)'e ait FT - IR spektrumları Şekil 4.40'da verilmiş ve karakteristik FT - IR pikleri ise detaylı olarak Çizelge 4.17'de sunulmuştur. Adsorbentlerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT - IR çalışmaları $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında yürütülmüştür.

Şekil 4.39 ve Çizelge 4.17'ye göre; FS'nda; 1242.03 cm^{-1} 'de C - H bağına ait pikin, $1550 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında amin gruplarını temsil eden N - H pikinin, 1646 cm^{-1} 'de C=O bağına ait pikin var olduğu görülmektedir. Ayrıca, $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşimler kullanılan balık pullarının kristal özellikte olduğunu göstermektedir.

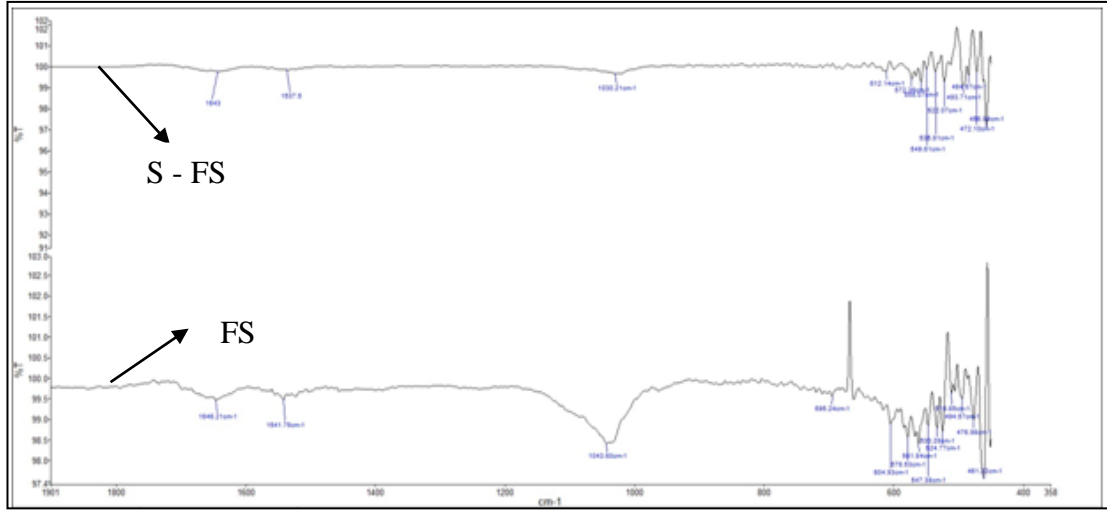
FHAp ve CHAp karşılaştırıldığında; 962 cm^{-1} 'de her iki adsorbentin de fosfat gruplarını temsil eden P - O bağına ait piklere sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, $700 - 520\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen üçlü pik grupları FS, CHAp ve FHAp'deki fosfat gruplarını temsil etmektedirler. FS, CHAp ve FHAp'deki fosfat gruplarını simgeleyen diğer pikler ise sırasıyla 1043 , 1031 ve 1034 cm^{-1} 'de yer almaktadırlar. Ayrıca, sadece FHAp'de var olan 1466 , 1420 ve 873 cm^{-1} 'deki pikler karbonat gruplarını temsil etmektedir [105, 106].



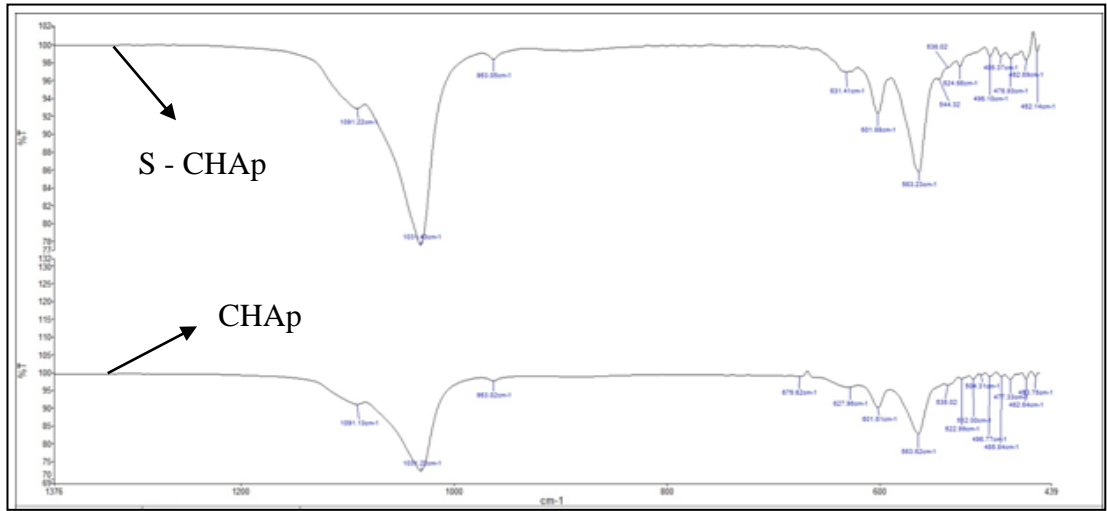
Şekil 4.40 ve Çizelge 4.17'den görüldüğü gibi; levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulundaki temel fonksiyonel gruplar kollajen yapısından kaynaklanan C=O, N - H ve C - H bağları, hidroksiapatit yapısından kaynaklanan fosfat ve karbonat gruplarıdır. FHAp ve CHAp karşılaştırıldığında ise, CHAp ve FHAp'in, karbonat pikleri hariç, benzer pikler sergiledikleri görülmektedir. Hidroksiapatit örneklerinin benzer FT - IR pikleri sergilemeleri, levrek balığı pullarının içeriğinde hidroksiapatit olduğunun bir göstergesidir. Bunun yanı sıra; FT - IR analizlerinden FHAp için B - tipi hidroksiapatit, karbonatlı hidroksiapatit, piklerinin A - tipi hidroksiapatit piklerine nazaran oldukça baskın olduğu sonucu çıkarılabilir [107]. Bu durum, levrek balığı pulu içeriğindeki karbonat gruplarından kaynaklanmaktadır.

4.5.3. Adsorpsiyon Sonrası FT - IR Analizleri

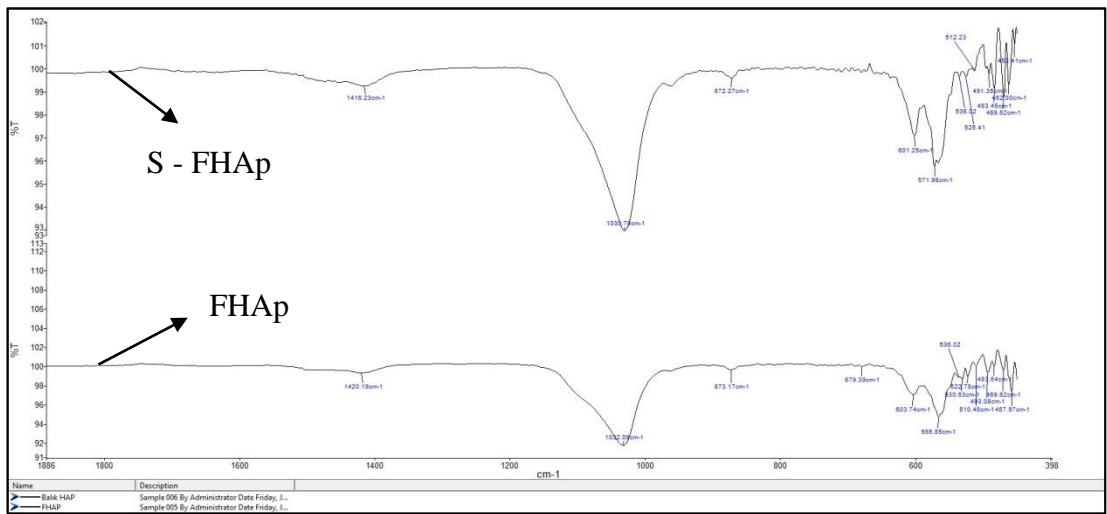
Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin levrek balığı pulları (FS)'na, ticari hidroksiapatit (CHAp)'e ve levrek balığı pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'e adsorpsiyonu mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbentlerin FT - IR analizleri yapılmış ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında levrek balığı pullarına (FS ve S - FS) ait FT - IR spektrumları Şekil 4.41'de; ticari hidroksiapatite (CHAp ve S - CHAp) ait FT - IR spektrumları Şekil 4.42'de; levrek balığı pullarından ekstrakte edilen hidroksiapatite (FHAp ve S - FHAp) ait FT - IR spektrumları ise Şekil 4.43'de verilmiş ve adsorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen piklerdeki farklılıklar ise detaylı olarak Çizelge 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.41. FS'nin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları



Şekil 4.42. CHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları



Şekil 4.43. FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumları

Çizelge 4.18. FS'nin, CHAp'in ve FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR pikleri arasındaki farkların detaylı gösterimi

Levrek balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) pulları (FS)			
Frekans (cm⁻¹)			Sorumlu Grup
Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	
1646.21	1643.00	3.21	C = O
1541.75	1537.50	4.25	N - H
1242.03	1241.10	0.93	C - H
1452.80	1451.09	1.71	Karbonat
1420.19	1418.70	1.49	
1043.60	1030.21	13.39	Fosfat
695.24	612.14	83.10	
604.93	572.36	32.57	
561.84	549.61	12.23	
Ticari Hidroksiapatit (CHAp)			
Frekans (cm⁻¹)			Sorumlu Grup
Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	
1091.28	1091.13	0.15	Fosfat
1031.44	1031.22	0.22	
963.17	963.02	0.15	
631.17	627.96	3.21	
601.92	601.61	0.31	
563.65	563.62	0.03	
Levrek balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)			
Frekans (cm⁻¹)			Sorumlu Grup
Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	
1420.19	1416.23	3.96	Karbonat
1032.09	1030.79	1.30	Fosfat
873.17	872.27	0.90	
679.39	678.84	0.55	
603.74	601.25	2.49	
565.85	571.98	6.13	

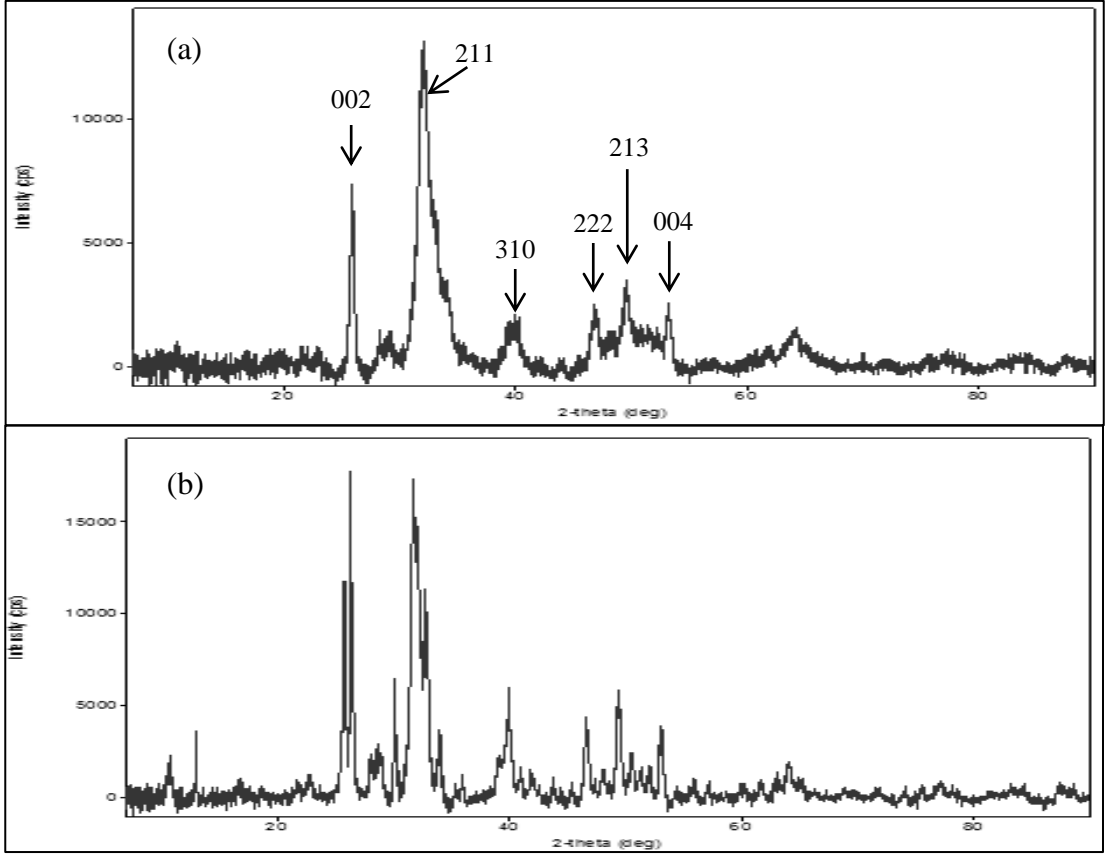
Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Çizelge 4.18'e göre; her iki adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyondan sonra herhangi bağ kırılması ya da bağ oluşumu gözlenmemiş olup sadece adsorpsiyondan sonra FS'na, CHAp'e ve FHAp'e ait karakteristik FT - IR piklerinin bir miktar sağ doğru kaydıkları görülmektedir. Bu durum, Dubinin – Radushkevich izoterm modelinde belirlendiği gibi AB 121'in FS, CHAp ve FHAp'e adsorpsiyonunun fiziksel olduğunun bir diğer göstergesidir.

Ayrıca, Çizelge 4.18'den görüldüğü üzere; AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda fosfat ve karbonat gruplarının yanı sıra C=O, N - H ve C - H grupları da adsorpsiyonda rol oynamaktadırlar. Ancak, AB 121'in CHAp'e adsorpsiyonunda ise sorumlu gruplar sadece fosfat grupları iken AB 121'in FHAp'e adsorpsiyonundan ise fosfat ve karbonat grupları sorumludur. Bu duruma kanıt olarak; FS'nın maksimum adsorplama kapasitesinin CHAp'in maksimum adsorplama kapasitesinden daha fazla olması ile optimum koşullarda adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin sıralanışının FS>FHAp>CHAp şeklinde olması gösterilebilir. [108].

4.5.4. Adsorpsiyon Öncesi XRD Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerin fazlarının ve kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerine ait grafik Şekil 4.44'de verilmiştir. XRD analizinde tüm veriler 2θ değerinin $10 - 90^\circ$ aralığında toplanmıştır ancak kullanılan adsorbentlerin, CHAp ve FHAp, karakteristik pikleri 2θ değerinin $20 - 60^\circ$ aralığında elde edilmiştir. CHAp ve FHAp için en yüksek karakteristik pik 211 düzlemini temsil eden 2θ değerinin 25.987° değerinde elde edilmiştir. Ayrıca, FHAp ve CHAp'e ait karakteristik XRD spektrumları birbirlerine oldukça yakındır, bu durum; levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının içeriğinde hidroksiapatit olduğunun diğer bir göstergesidir. Bunun yanı sıra, FHAp'e ve CHAp'e ait karakteristik XRD spektrumları standart hidroksiapatit pikleri ile de örtüşmektedir ve monetit (CaHPO_4) ya da brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi diğer fazları içermemektedirler, bu durum; kullanılan adsorbentlerin saf olduklarını göstermektedir. Ayrıca, geniş piklerin varoluşu kristallerin küçük ya da yapısal olarak düzensiz olduğunu ya da her iki durumun da geçerli olduğunu belirtmektedir. Şekil 4.44'den görüldüğü üzere, FHAp'e ait karakteristik XRD pikleri CHAp'e ait karakteristik XRD piklerine kıyasla daha geniştir, bu durum; kullanılan CHAp'in FHAp'e göre yapısal olarak daha düzenli kristallikte olduğunu ispatlamaktadır [109].

Bölüm 3.2'de belirtilen sebepten dolayı kullanılan levrek balığı pulları gerekli tanecik büyüklüğüne getirilemediğinden, XRD analizleri yapılamamıştır.

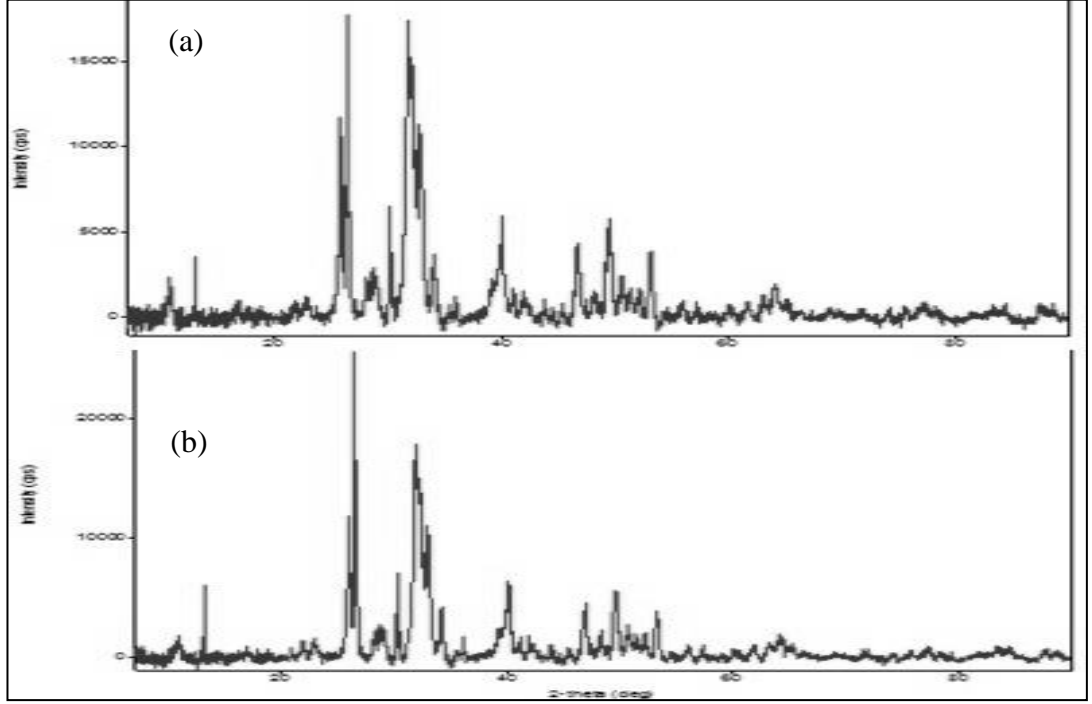


Şekil 4.44. FHAp'in (a) ve CHAp'in (b) XRD spektrumları

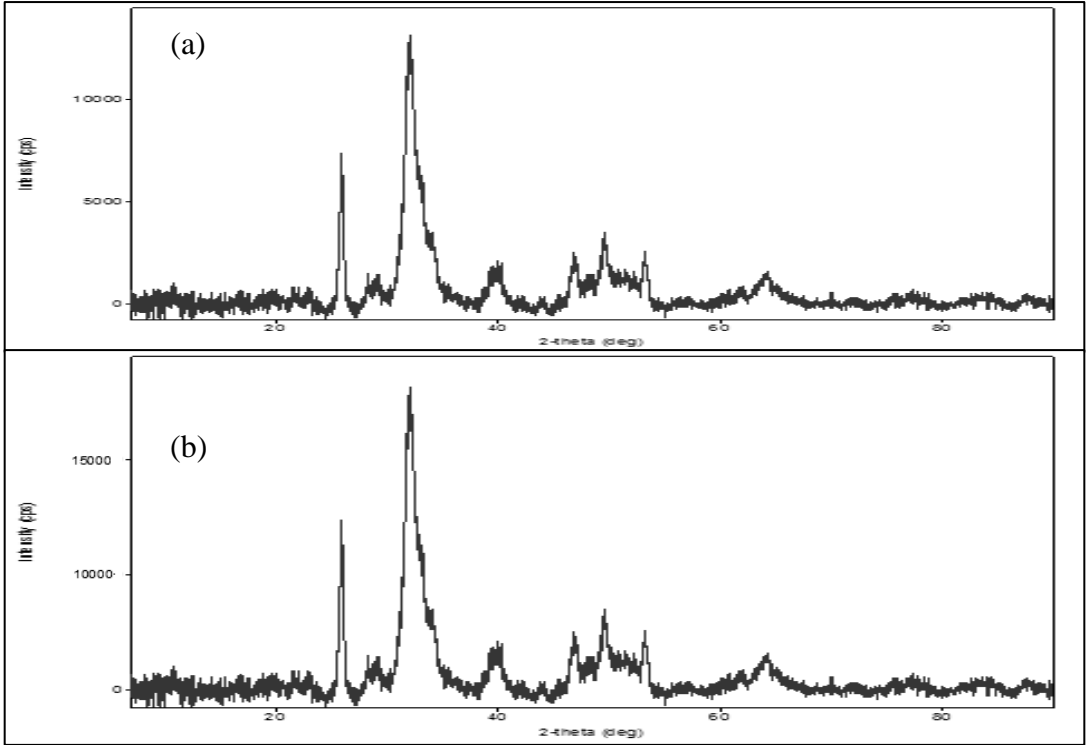
4.5.5. Adsorpsiyon Sonrası XRD Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonunda kullanılan ticari hidroksiapatit (CHAp)'in ve levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in adsorpsiyon sonrasındaki kristallik özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. CHAp ve FHAp'in adsorpsiyondan öncesinde ve sonrasında yapılan XRD analizlerine ait grafikleri sırasıyla Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da sunulmuştur. Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'dan, CHAp ve FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD spektrumları arasında önemli bir fark olmadığı görülebilmektedir. Sadece, CHAp ve FHAp'in adsorpsiyon sonrasında elde edilen XRD pikleri, adsorpsiyon öncesinde elde edilen XRD piklerinden daha yüksektir. Bu durum, adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediğinin ve boyar madde yüklenmiş adsorbentin yığın fazda herhangi bir faz değişikliğine neden olmadığını bir göstergesidir.

Aynı zamanda; adsorpsiyon sonrasında adsorbentlerin kristal yapılarında herhangi bir değişikliğin olmaması, Dubinin – Radushkevich izoterm modeli ve FT - IR analizleri ile belirlendiği gibi, AB 121'in CHAp ve FHAp'e adsorpsiyonu proseslerinin fiziksel olduğu gösteren diğer bir kanıttır [110].



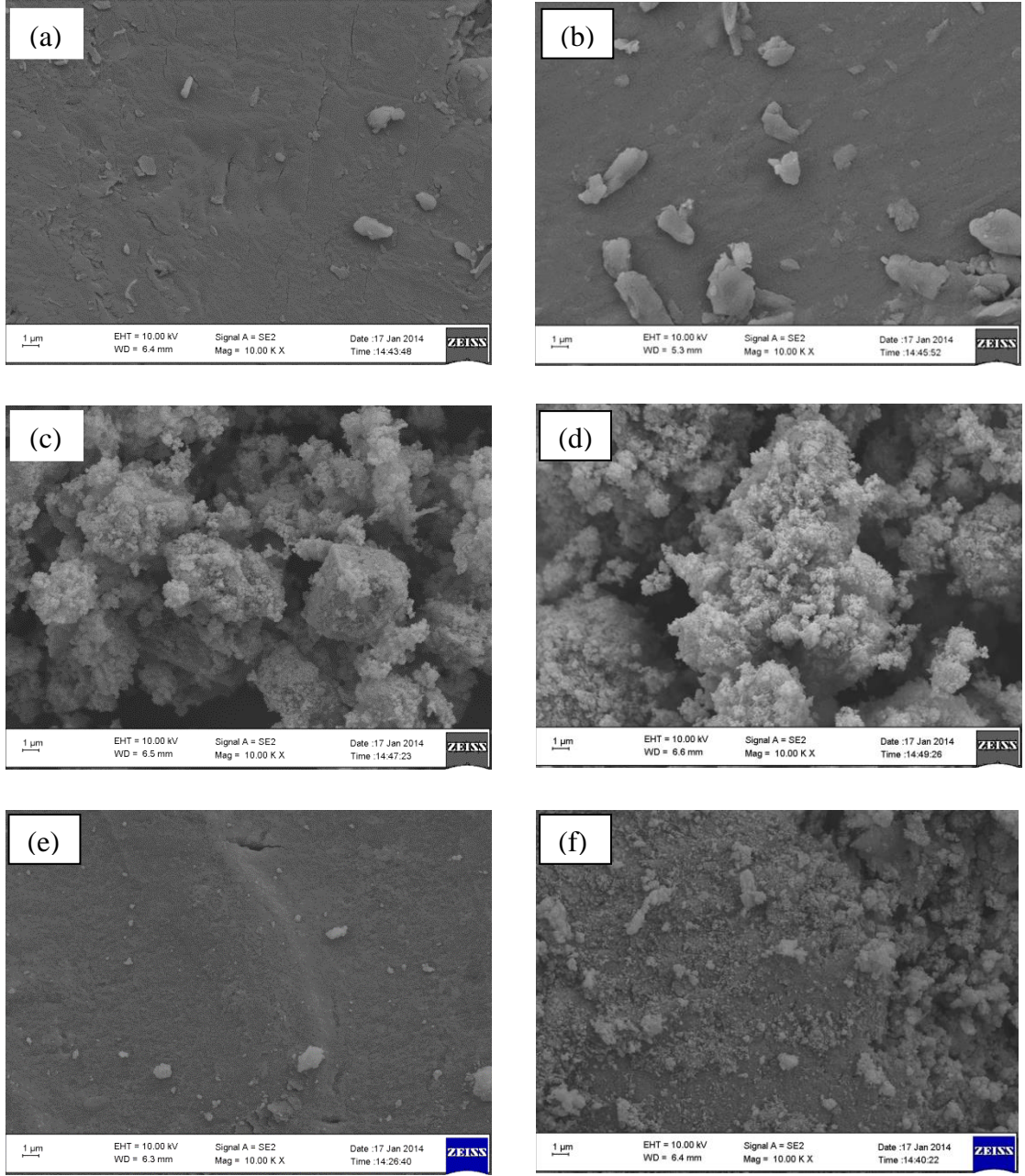
Şekil 4.45. CHAp'in adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrasındaki (b) XRD spektrumları



Şekil 4.46. FHAp'in adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrasındaki (b) XRD spektrumları

4.5.6. Adsorpsiyon Öncesinde ve Sonrasında SEM Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'nin, ticari hidroksiapatit (CHAp)'in ve levrek balığı pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp)'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yapılan SEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.47'de sunulmuştur. Şekil 4.47'den FS'nin, CHAp'in ve FHAp'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen SEM görüntüleri arasında herhangi bir fark olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, boyar madde anyonlarının adsorbent yüzeyine fiziksel olarak bağlandığını; herhangi bir kimyasal bağ oluşumu veya bağ kırılmasının olmadığını göstermektedir. Aynı zamanda bu durum, Dubinin – Radushkevich izoterm modelinin ve FT - IR piklerinin sonuçlarını da doğrulamaktadır.



Şekil 4.47. Adsorpsiyon öncesinde (a, c, e) ve sonrasında (b, d, f) sırasıyla FS'nın, CHAp'in ve FHAp'in SEM görüntüleri

4.5.7. BET Yöntemi ile Belirlenmiş Spesifik Yüzey Alanları

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonunda kullanılan ticari hidroksiapatit (CHAp) ve levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp)'in BET yöntemi ile belirlenen spesifik yüzey alanları (S_{BET}), Langmuir yüzey alanları ($S_{Langmuir}$), ortalama gözenek hacimleri (V_{pore}), ortalama gözenek büyüklükleri (D_{pore}) ve partikül büyüklükleri ($D_{partikül}$) Çizelge 4.19'da verilmiştir. Çizelge 4.19'dan görüldüğü üzere, FHAp'e ait ortalama gözenek büyüklüğü CHAp'e göre daha küçük ve dolayısıyla yüzey alanı daha fazladır. Ayrıca FHAp'e ait gözenek hacminin CHAp'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, adsorbentlerin BET yüzey alanı ve yoğunluk değerleri kullanılarak partikül büyüklükleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{partikül} = 6 / (\rho \cdot S_{BET}) \quad (4.1)$$

Burada;

ρ : Yoğunluk (g/m^3)

S_{BET} : BET yöntemi ile belirlenmiş spesifik yüzey alanı (m^2/g)

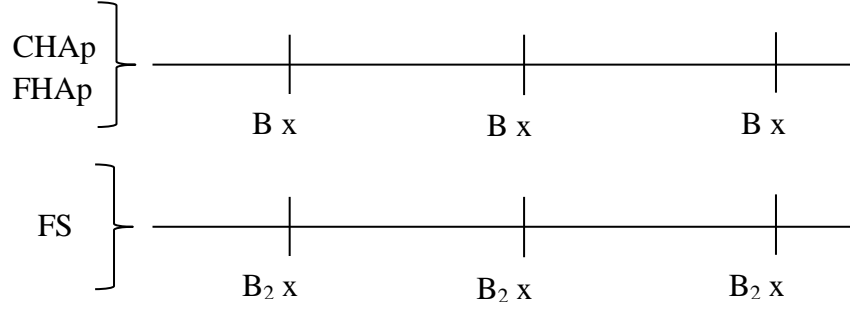
Levrek balığı pullarının yoğunluk değerinin tespit edilememesi nedeniyle partikül büyüklüğü hesaplanamamıştır. Eşitlik 4.1'e göre CHAp ve FHAp'in partikül büyüklükleri ise sırasıyla 37 ve 20 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.19. CHAp ve FHAp'e ait BET spesifik yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi, ortalama gözenek büyüklüğü

	FS	CHAp	FHAp
S_{BET} (m^2/g)	0.8328	51.3568	94.9898
$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	1.1551	70.5751	130.4688
V_{pore} (cm^3/g)	0.004381	0.2476	0.2747
V_{mezo} (cm^3/g)	0.001669	0.1553	0.1905
V_{makro} (cm^3/g)	0.002712	0.09232	0.08419
D_{pore} (nm)	16.4182	17.0184	10.7158
$D_{partikül}$ (nm)	-	37	20

Sonuç olarak, levrek balığı pullarından hidroksiapatit ekstraksiyonu işlemi ile ticari hidroksiapatitten daha iyi özelliklere sahip ve ucuz bir adsorbent elde edilebildiğini göstermektedir.

Adsorbentlerin spesifik yüzey alanı değerlerinin sıralaması FHAp>CHAp>FS iken, giderim kapasitelerinin sıralaması ise FS>FHAp>CHAp şeklindedir. Bu durum, boyarmadde moleküllerinin adsorbent yüzeyinde bulunan aktif merkezlere bağlanma şekli ile açıklanabilir.



Şekil 4.48: AB 121 moleküllerinin adsorbentlerin aktif merkezlerine bağlanma mekanizması

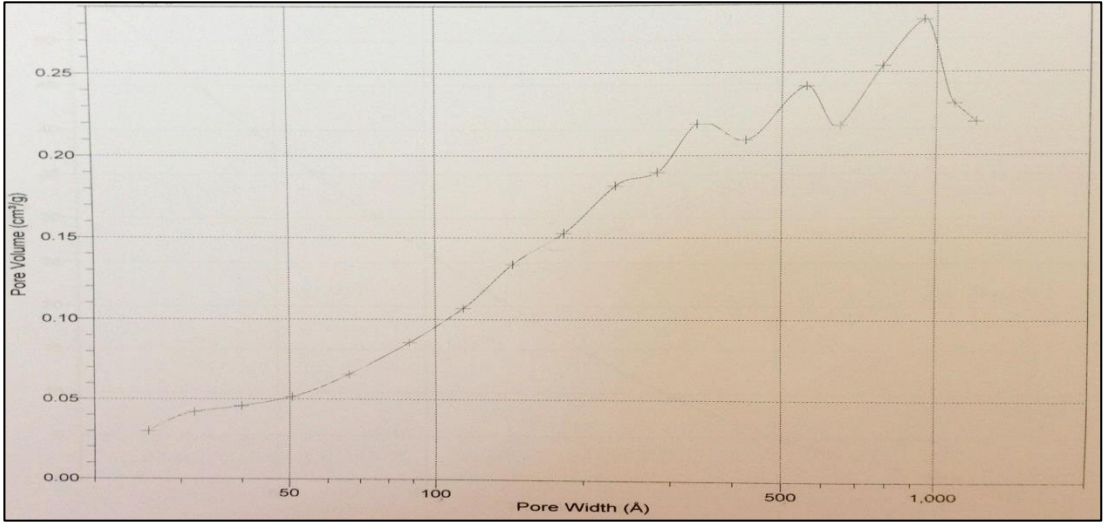
Şekil 4.48'den anlaşılacağı üzere; CHAp ve FHAp'e ait aktif merkezlere bir boyarmadde molekülü bağlanırken, FS'da yer alan aktif merkezlere boyarmadde molekülleri birden fazla olacak şekilde bağlanmış olabilir. Bu nedenle; FS, CHAp ve FHAp'e göre daha az yüzey alanına sahip olmasına rağmen giderim kapasitesi CHAp ve FHAp'e göre daha fazladır.

Literatürde kullanılan bazı adsorbentlerin BET yöntemi ile belirlenmiş spesifik yüzey alanları Çizelge 4.20'de sunulmuştur. Çizelge 4.20'de yer alan aktif karbonların S_{BET} değerleri diğer adsorbentlere kıyasla oldukça fazladır. Yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, genelde aktif karbon geniş spesifik yüzey alanına sahiptir ancak eldesinin pahalı ve rejenerasyonunun zor olması adsorbent olarak kullanımını sınırlamaktadır. Çizelge 4.20'de yer alan diğer adsorbentler arasında bu çalışmada kullanılan CHAp ve FHAp'in daha geniş spesifik yüzey alanlarına sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.20'den, bu çalışmada kullanılan CHAp'in, sentezlenerek elde edilen hidrokksiapatitlerden daha az yüzey alanına sahip olduğu; FHAp'in ise literatürde varolan birçok hidrokksiapatitten daha geniş yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Buna göre, FHAp boyar madde adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılabilir ucuz ve geniş yüzey alanına sahip alternatif bir adsorbenttir.

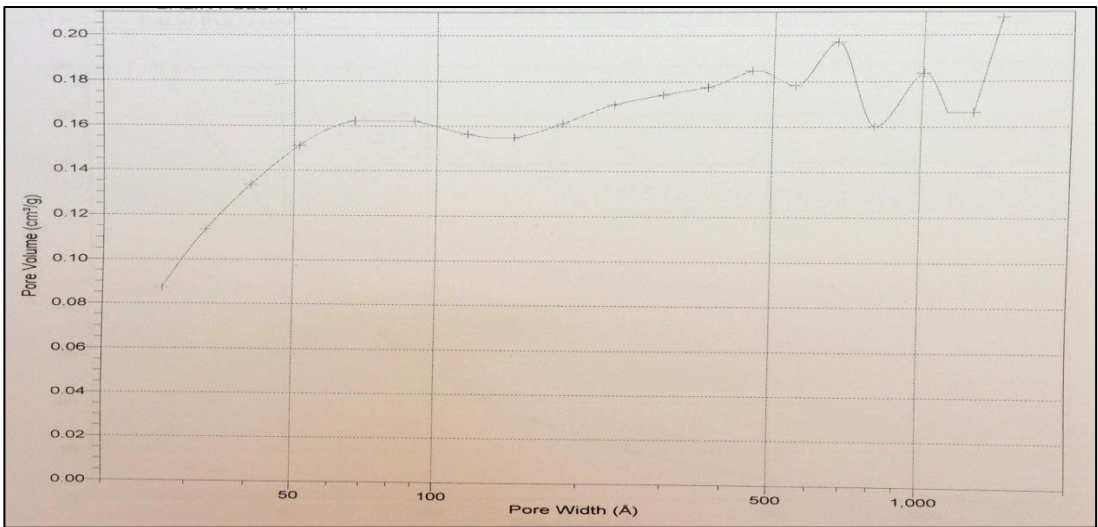
Çizelge 4.20. Çeşitli adsorbentlerin BET yöntemi ile belirlenmiş spesifik yüzey alanı değerleri

Adsorbent	S _{BET} (m ² /g)	Kaynak
Sinterlenmiş UltraCap hidroksiapatit	0.26	[111]
İtriyum yüklenmiş hidroksiapatit	0.29	
Bataklık kömürü	0.70	[112]
Sinterlenmiş hidroksiapatit	1.15	[113]
Zeolit	11.80	[114]
Sinterlenmemiş hidroksiapatit	13.29	[113]
Hidroksiapatit/polietilen kompoziti	13.30	[115]
Kaolin kili	13.69	[116]
Uçucu kül	15.60	[117]
Zeolit	16.00	[118]
Kırmızı çamur	21.00	[117]
Misel kullanılarak sentezlenmiş hidroksiapatit	21.00	[119]
Çubuk şeklinde sentezlenmiş hidroksiapatit	29.00	[120]
Kitosan - montmorillonit	23.00	[121]
Küre şeklinde sentezlenmiş hidroksiapatit	39.00	[120]
Sodyum - montmorillonit	46.00	[121]
Rutenyum/hidroksiapatit katalisti	48.00	[122]
Sepiolit	50.50	[114]
Ticari hidroksiapatit	51.35	Bu çalışma
Altın/hidroksiapatit katalisti	54.00	[122]
Ticari hidroksiapatit	56.00	
Yaş kimyasal metod ile sentezlenmiş hidroksiapatit	60.80	[111]
Eş zamanlı çöktürme prosesi ile sentezlenmiş hidroksiapatit	62.00	[123]
Nanokristal hidroksiapatit	62.16	[124]
Nanokristal itriyum yüklenmiş hidroksiapatit	62.20	[111]
Kitosan	70.00	[125]
Mekanokimyasal olarak sentezlenmiş hidroksiapatit	76.06	[126]
Levrek balığı (<i>Dicentrarchus labrax</i>) pullarından ekstrakte edilmiş hidroksiapatit	94.98	Bu çalışma
Kemik kömürü	107.00	[112]
Lifkabağı lifi	114.00	[127]
Nanoamorf kalsiyum fosfat	142.11	[124]
Atık kauçuktan elde edilmiş aktif karbon	562.00	[128]
Çay atığından elde edilmiş aktif karbon	820.00	[129]
Elyaf kendirden elde edilmiş aktif karbon lifi	986.30	[130]
Ticari aktif karbon	1168.00	[128]
Mango kabuğundan elde edilmiş aktif karbon	1099.00	[131]

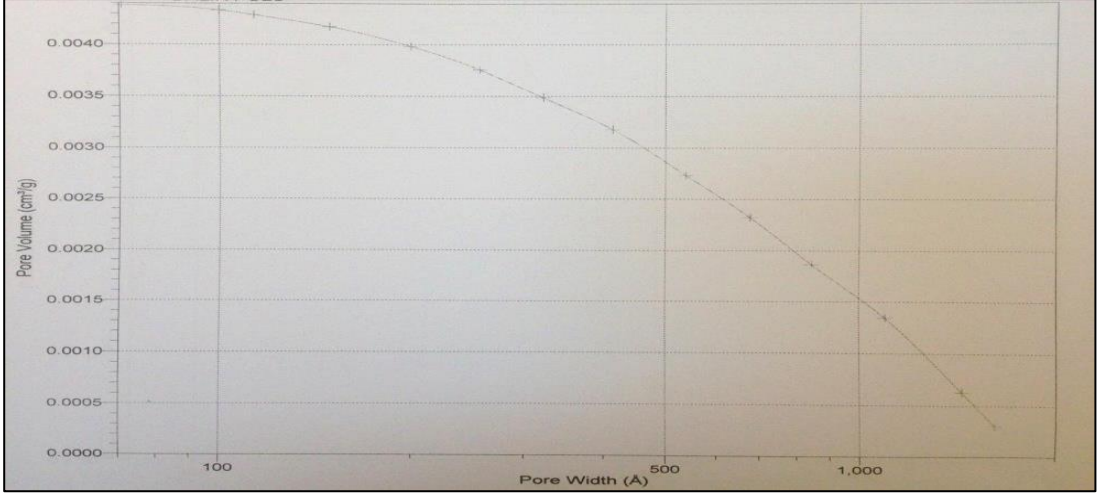
Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin adsorpsiyonunda kullanılan CHAp, FHAp ve FS'na ait gözenek büyüklük dağılımları sırasıyla Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de verilmiştir. Katıların gözenekleri boyutlarına göre mikro, mezo ve makro gözenek olarak sınıflandırılmaktadır. 20 Å'dan (2 nm) daha küçük olan gözenekler mikro gözenek, 20 - 500 Å (2 - 50 nm) arası mezo gözenek, 500 Å'dan (50 nm) daha büyük gözenekler ise makro gözenek olarak sınıflandırılır [132]. Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51 incelendiğinde; CHAp, FHAp ve FS'nın mezo ve makro gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Gözenek büyüklük dağılımlarına göre; CHAp'in toplam hacminin %62.72'sini, FHAp'in toplam hacminin %69.35'ini, FS'nın toplam hacminin %38.09'unu mezo gözenekler oluşturmaktadır.



Şekil 4.49. CHAp'e ait gözenek büyüklük dağılımı



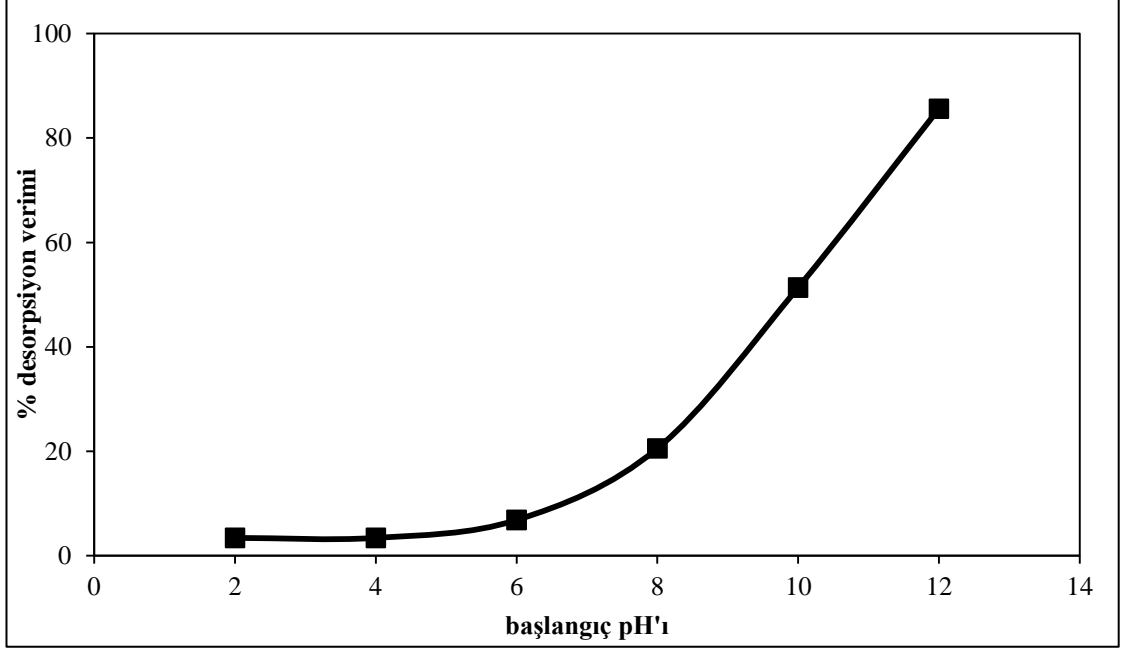
Şekil 4.50. FHAp'e ait gözenek büyüklük dağılımı



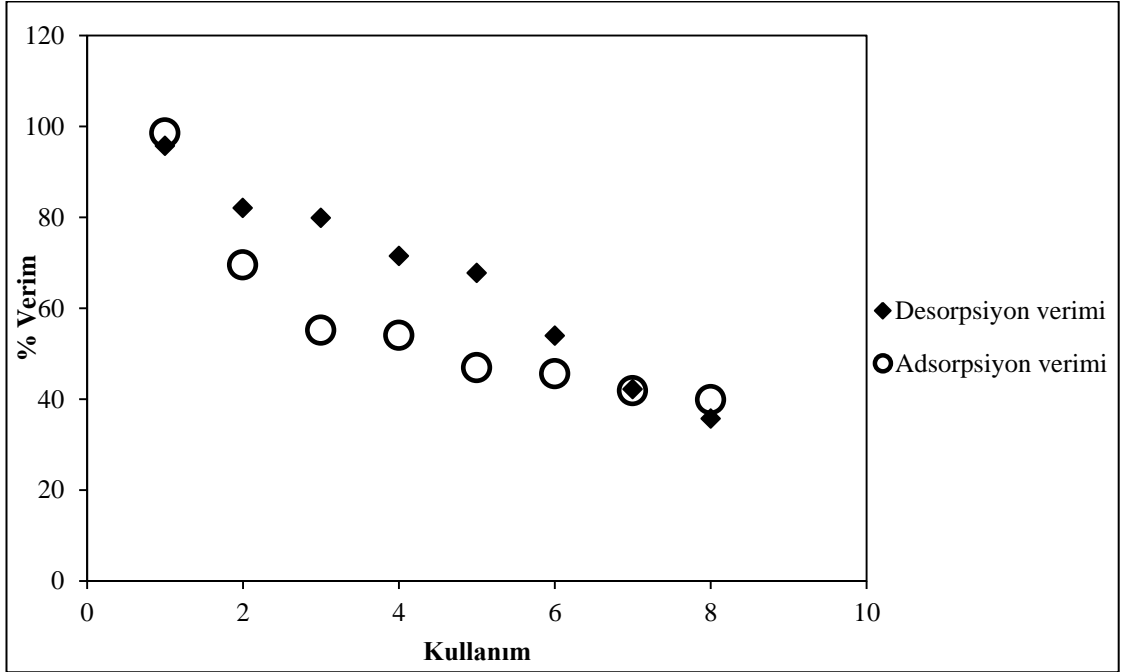
Şekil 4.51. FS'na ait gözenek büyüklük dağılımı

4.5.8. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pullarının Adsorbent Olarak Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS)'nin adsorbent olarak tekrar kullanılması, proses maliyeti açısından büyük bir önem taşımaktadır. Bu amaçla, levrek balığı pulları için desorpsiyon çalışmaları kapsamında öncelikle maksimum desorpsiyon veriminin elde edildiği pH değeri belirlenmiş, daha sonra belirlenen bu maksimum verimin elde edildiği pH değerinde 8 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon veriminin başlangıç pH değişimleri ile değişimi Şekil 4.52'de, adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonucunda belirlenen adsorpsiyon/desorpsiyon verimlerini gösteren grafik ise Şekil 4.53'te verilmiştir.



Şekil 4.52. Maksimum desorpsiyon veriminin belirlenmesi ($T=30^{\circ}\text{C}$, $X_0=1 \text{ g/L}$, $C_0=50 \text{ mg/L}$)



Şekil 4.53. FS'nın tekrar kullanım ile adsorpsiyon/desorpsiyon verimlerinin değişimi ($\text{pH}_{\text{desorpsiyon}}=12$, $\text{pH}_{\text{adsorpsiyon}}=2$, $T=30^{\circ}\text{C}$, $C_0=50 \text{ mg/L}$)

Şekil 4.52'ye göre; başlangıç pH değerleri arttıkça desorpsiyon verimlerinin arttığı ve maksimum desorpsiyon veriminin pH 12'de elde edildiği görülmektedir. Anyonik yapılı boyar maddelerden beklenildiği üzere; AB 121 de, düşük pH değerlerinde yüksek bir verimle adsorplanmış ve yüksek pH değerlerinde yüksek bir verimle desorplanmıştır [133]. Ayrıca, ilk kullanımda %98 olan adsorpsiyon verimi ikinci kullanımda %70'e, üçüncü kullanımda %55'e, sekiz kullanım sonunda ise %40'a düşmüştür. İlk desorpsiyon işleminde verim %96 iken, ikinci işlemde %82'e, dördüncü işlemde %71'e, sekizinci işlemde ise %32'e düşmüştür. İlk desorpsiyon işleminde adsorbent üzerine adsorplanan boyar maddenin nerdeyse tamamının desorplanabilmesi, AB 121'in FS'na adsorpsiyonun fiziksel olmasının bir sonucudur. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları, levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının rejenerasyon işlemine uygun olduğunu ve yüksek desorpsiyon verimine sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra levrek balığı pulları (FS)'nın, sekiz döngü sonunda dahi %40 gibi yüksek sayılabilecek adsorpsiyon verimliliğine sahip olması, rejenerasyon işleminin levrek balığı pullarının adsorplayabilme özelliklerini negatif yönde yavaş bir şekilde etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak; atık olarak nitelendirilen ve herhangi bir değerlendirme alanı bulunmayan levrek balığı pulları, ucuz bir adsorbent olmasının yanı sıra, aynı zamanda rejenerasyon edilebilme özelliğinden dolayı proses maliyetini azaltıcı bir niteliğe de sahiptir.

Şekil 4.53'den görüldüğü üzere, tekrar kullanım sonucu elde edilen adsorpsiyon değerlerinin oluşturduğu eğri ile desorpsiyon değerlerinin oluşturduğu eğri birbiri ile çakışmamaktadır. Bu gibi adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin çakışmaması durumuna histerezis adı verilmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinde histerezis oluşumu literatürde birçok çalışmada görülmektedir. Histerezis mekanizmasına göre; boyar madde adsorpsiyonunun, adsorbentin ve boyar maddenin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak sınırlı bir şekilde tersinir olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Bu sınırlayıcı faktörler; iç ve dış kütle aktarım dirençleri, seçicilik, adsorpsiyon mekanizmasının türü, ortam koşulları olabilmektedir [134 - 137].

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Acid Blue 121 (AB 121) boyar maddesinin levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları (FS) ve ticari hidroksiapatit (CHAp)'e adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde incelenmiştir. FS'na ve CHAp'e AB 121'in adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve adsorbentlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

I. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sı 2.0; başlangıç boyar madde derişimi 300 mg/L; 30°C sıcaklık, 1 g/L adsorbent derişimi ve 120 dakika temas süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan AB 121 miktarları FS ve CHAp için sırasıyla 298.4 mg/g ve 267.2 mg/g, giderim yüzdeleri ise %95.64 ($C_{o,deneysel}=312$ mg/L) ve %95.42 ($C_{o,deneysel}=280$ mg/L) olarak saptanmıştır. Ayrıca, optimum ortam koşullarında levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarından ekstrakte edilen hidroksiapatit (FHAp)'in birim kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarı ve giderim yüzdesi sırasıyla 268.8 mg/g ve %95.45 ($C_{o,deneysel}=281.6$ mg/L) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, AB 121'in adsorpsiyonunda çalışılan adsorbentler arasında en yüksek kapasiteye FS'nın sahip olduğu; CHAp ve FHAp'in giderim kapasitelerinin ise birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir.

II. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin - Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; çalışılan adsorpsiyon sistemlerine ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir.

III. Langmuir izoterm modeline göre; FS'nın ve CHAp'in 30°C sıcaklıkta maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 300.7 mg AB 121/g FS ve 291.5 mg AB 121/g CHAp olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti değerlerinin her iki adsorbent için sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili olan b sabitinin sıcaklıkla azalmış olması AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonun ekzotermikliği ile açıklanabilir.

IV. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda denge verilerinin Dubinin - Radushkevich izoterm modeline uygulanması ile adsorpsiyon enerjileri hesaplanmış; optimum koşullarda, FS ve CHAp için bu değerler sırasıyla 227.7 ve 442.2 J/mol olarak belirlenmiştir. Dubinin - Radushkevich izoterm modeline göre AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyon enerjilerinin 8 kJ/mol'den daha düşük olması, çalışılan adsorpsiyon sistemlerinde giderimin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

V. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilere yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmış; AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

VI. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda kütle aktarım etkilerinin araştırılması amacıyla verilere Weber - Morris ve Boyd modelleri uygulanmış; AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyon etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

VII. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yardımıyla entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), serbest Gibbs enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda ΔH , ΔS , ΔG değerleri negatif bulunmuş; çalışılan adsorpsiyon sistemlerinin istemli, ekzotermik ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadan gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır.

VIII. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda kullanılan FS ve CHAp'in karakterizasyonuna fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT - IR; kristal yapı ve faz analizleri için XRD; yüzey analizleri için SEM, adsorbentlerin içeriklerinin belirlenmesi amacıyla EDX ve yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla ise BET analizleri yapılmıştır.

IX. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT - IR ve XRD spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu gözlenmemiştir. Ayrıca, adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntülerinde herhangi bir farklılık gözlenmemiş olması ile AB 121'in FS'na ve CHAp'e bağlanmasının fiziksel adsorpsiyon ile olduğu sonucuna varılmıştır.

X. AB 121'in gideriminde adsorbent olarak kullanılan FS'dan hidroksiapatit ekstrakte edilerek balık pullarına alternatif, ucuz ve etkili bir adsorbent elde edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak ticari hidroksiapatit ile karşılaştırılmıştır. FT - IR sonuçlarına göre, ticari hidroksiapatit (CHAp) ve FS'dan ekstrakte edilmiş hidroksiapatit (FHAp) yapısının tamamen benzeştiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, AB 121'in FS'na adsorpsiyonunda etkin olan maddenin hidroksiapatit olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca optimum adsorpsiyon koşullarında CHAp ve FHAp'ın AB 121'i giderim yüzdelerinin de birbiri ile yakın olduğu saptanmıştır.

XI. Çalışılan adsorbentlerin elementel analiz (EDX) sonuçlarına göre; FS bileşiminde hidroksiapatiti oluşturan C, Ca, O, P'yi içermesinin yanı sıra kolajen yapıdan kaynaklanan N bileşenini de içerdiği; ayrıca, elementel analiz ile, FHAp'ın hidroksiapatit bileşenleri olan, C, Ca, O ve P elementlerini içerdiği belirlenmiştir.

XII. AB 121 adsorpsiyonunda kullanılan FS, CHAp ve FHAp'e ait BET yöntemi ile spesifik yüzey alanları sırasıyla 0.8328, 51.35 ve 94.98 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktif karbonlar hariç literatürdeki diğer adsorbentlerin BET spesifik yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda; geniş yüzey alanına sahip FHAp'in boyar madde adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Ayrıca, hacimce FS'nin %38.09 oranında mezo, %61.91 oranında makro gözeneklerden, hacimce CHAp'in %62.72 oranında mezo, %37.28 oranında makro gözeneklerden; FHAp'in ise %69.35 oranında mezo, %30.65 oranında makro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir.

XIII. AB 121 adsorpsiyonunda kullanılan FS'nin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş; FS'nin 8 kullanımdan sonra yaklaşık %40 adsorplama kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

XIV. AB 121'in sentetik atık sulardan FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçların endüstriye uygulanabilmesi için öncelikle endüstriyel atık su ile denemelerin yapılması, ayrıca birden fazla bileşen içeren atık sular için verilerin yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir.

XV. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. FS'nin tekrar kullanılabilirliğe elverişliliği göz önüne alındığında; bu prosesin bir tekstil endüstrisi atık suyu arıtım tesisinin kurulup işletilmesine rehber olabilmesi açısından, AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonu çalışmaları sürekli sistemde gerçekleştirilip sonuçlarının tartışılması gerekmektedir.

XVI. AB 121'in FS'na ve CHAp'e adsorpsiyonunda daha iyi bir arıtım verimi sağlanabilmesi amacıyla, herbiri bir denge kademesi olan ardarda seri olarak bağlanmış birden fazla kesikli kap içeren arıtım prosesi önerilebilir.

XVII. Balık işleme endüstrisi atığı olan ve çalışmada adsorbent olarak kullanılan levrek balığı pulları ile membran üretimi gerçekleştirilip, AB 121'i içeren tekstil endüstrisi atık sularının sürekli bir membran prosesi ile arıtımı sağlanabilir.

XVIII. Türkiye’de 2012 yılında balık ürünleri tüketimi 532,346.7 ton ve bu tüketime bağlı olarak oluşan balık pulu atık miktarı ise 212,938.7 tondur. Bu açıdan bakıldığında balık pullarının adsorbent olarak kullanımı; balık işleme endüstrisi atığı olan ve başka herhangi bir alanda değerlendirilmeyen balık pullarının ekonomiye kazandırılması ve adsorpsiyon proseslerinde adsorbentten kaynaklanan maliyetin düşürülmesi açısından önemli bir yeniliktir. Ayrıca literatür ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada kullanılan levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pullarının AB 121’i içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında etkin olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Mevcut yüksek lisans çalışmasında da AB 121’in adsorpsiyonu için iki farklı balık pulunun adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. AB 121’in sazan balığı (*Cyprinus carpio*) pulu ile giderim çalışmaları yapılmış ve bu balık pulu ile %10 gibi oldukça düşük bir giderim yüzdesi elde edilmiştir. Çalışılan balık pulları ile AB 121’in giderim yüzdeleri karşılaştırıldığında, levrek balığı pullarının seçici olarak AB 121’i çok daha iyi adsorpladığı gözlenmiştir. Bu kapsamda, AB 121’in adsorpsiyonu için çeşitli balık pulları ile deneyler yapıp, adsorpsiyona elverişli çeşitli balık pulları ekonomiye kazandırılabilir.

XIX. Balık tüketiminin dolayısıyla balık pulu atıklarının oldukça bol olduğu ve endüstriyel açıdan gelişmiş, Akdeniz’e kıyısı bulunan Mersin ilinde böyle bir çalışmanın yapılması, bir balık işleme endüstrisi atığı olan balık pullarının değerlendirilmesinin yanı sıra endüstriyel atık suların balık pullarına adsorpsiyonundan elde edilecek bilgilerin atık suların çeşitli kullanım amaçlarına yönlendirilmesi çalışmalarına da alt yapı oluşturması bakımından oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Kanunu, Madde 2: Tanımlar.
- [2] Öztok İ., "Fiziki Çevrenin İnsan Psikolojisi Üzerine Etkileri ve Suç İlişkisi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2009).
- [3] Efendi M., "Çevre ve Sayıştay", Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kamu Yönetimi ve Siyaset Bilimi Anabilim Dalı, Kent ve Çevre Bilimleri, Doktora Tezi, (2005).
- [4] Tan A., "Atık Sularda Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi", Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [5] Bozkan H., "Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi", Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [6] Uysal R., "Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyar maddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması", Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [7] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- [8] Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmadb A., "Adsorption of methylene blue on low - cost adsorbents: A review", Journal of Hazardous Materials, 177: 70–80 (2010).
- [9] Abak H., "Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği", Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [10] Yıldız N., "Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu", Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, (2002).

- [11] Kav M. F., “Adana Organize Sanayi Bölgesi Atık su Arıtma Tesisi Çıkış Sularının İleri Arıtma Yöntemleri (Fizikokimyasal Yöntemler: Pıhtılaştırma - Yumaklaştırma + Perlit Filtrasyon) Kullanılarak Tekstil Endüstrisinde Proses Suyu Olarak Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması”, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2011).
- [12] Dağdelen S., “Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması”, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [13] Erkurt F. E., “Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi”, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [14] Nas M. Z., “Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [15] Gürten İ. I., “Çay Atığından Adsorbent Üretimi Ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [16] Kayacan S., “Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [17] Fakı A., “Reaktif Tekstil Boyar maddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [18] Bütün M., “Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestanesi ile Adsorpsiyonu”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [19] Kayserili Z., “Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2011).

- [20] Baylan N., "Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2013).
- [21] Erduran N., "Poli(2,5 - Dihidro - 2,5 - Dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu Ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi", Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, (2010).
- [22] Aksoy Ö., "Sulu Çözeltiden Bazı Boyar maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi", Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [23] Şahinoğlu G., "Perlit ve Mangan Oksit Modifiye Edilmiş Perlit Adsorbentleri Kullanılarak Sulu Çözeltiden Sb(III) İyonlarının Uzaklaştırılması İşleminin Fizikokimyasal Parametrelerinin İncelenmesi", Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2013).
- [24] İskeçeli M., "Kestane Kabuklarından Sentetik Aktif Karbon Hazırlaması ve Metilen Mavisi Gideriminde Kullanılması", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [25] Karakuş S., "Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi", İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, (2011).
- [26] Weber Jr. W. J. And J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division", 89: 31-59, (1963).
- [27] Maiyalagan T. and Karthikeyan S., "Film - pore diffusion modeling for sorption of azo dye on toexfoliated graphitic nanoplatelets", Indian Journal of Chemical Technology, 20: 7 - 14, (2013).

- [28] Ho Y. S. and McKay G., "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 183 - 191, (1998).
- [29] Kafas İ., "Sulu Çözeltilerden Bakırın Kalsine Manyezit Atığı Üzerine Adsorpsiyonu", Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [30] Kluczka J., Korolewicz T., Zołotajkin M., Simka W. and Raczek M., "A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions", *Environmental Technology*, 34: 1369 - 1376, (2013).
- [31] Şahan A., "Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [32] Bilgin Ö. ve Koç E., "Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı", Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6: 169 - 174, (2013).
- [33] Chowdhury S., Das Saha P. and Ghosh U., "Fish (*Labeo rohita*) Scales as Potential Low - Cost Biosorbent for Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions", *Bioremediation Journal*, 16: 235 - 242, (2012).
- [34] De Silva S. S., "A Global Perspective of Aquaculture in the New Millennium, Technical Proceedings of the Conference on Aquaculture in the Third Millennium", Bangkok, Thailand, 20 - 25 February 2000, 431 - 459. NACA, Bangkok and FAO, Rome.
- [35] Cengiz B., "Hidroksiapatit Nanoparçacıklarının Sentezi", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [36] Luk C. J., Yip J., Yuen C. M., Kan, C., and Lam K., "A Comprehensive Study on Adsorption Behaviour of Direct, Reactive and Acid Dyes on Crosslinked and Non - crosslinked Chitosan Beads.", *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 7.1: 35 - 52, (2014).

- [37] Chagas N. V., Quinaia S. P., Anaissi F. J., Santos J. M., Felsner M. L., and Justi K. C., "Clay and charcoal composites: characterisation and application of factorial design analysis for dye adsorption.", *Chemical Papers*, 68.4: 553 - 563, (2014).
- [38] Han Z. X., Zhu Z., Wu D. D., Wu J., and Liu Y. R., "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue Dye Solutions on Natural Sepiolite.", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal - Organic, and Nano - Metal Chemistry*, 44.1: 140 - 147, (2014).
- [39] Sun L. Q., and Ren Z. Q., "Calcined Mg - Fe Layered Double Hydroxide Adsorbent for Acid Red G Dye Removal.", *Advanced Materials Research* 864: 719 - 726, (2014).
- [40] Adebayo M. A., Prola L. D., Lima E. C., Puchana - Rosero M. J., Cataluña R., Saucier C. and Ruggiero R., "Adsorption of Procion Blue MX - R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese.", *Journal of hazardous materials* (2014).
- [41] Jiang X., Sun Y., Liu L., Wang S. and Tian X., "Adsorption of CI Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan.", *Chemical Engineering Journal*, 235: 151 - 157, (2014).
- [42] Xue T., Gao Y., Zhang Z., Umar A., Yan X., Zhang X., and Wang Q., "Adsorption of acid red from dye wastewater by Zn₂Al - NO₃ LDHs and the resource of adsorbent sludge as nanofiller for polypropylene.", *Journal of Alloys and Compounds*, 587: 99 - 104, (2014).
- [43] Esmaeli A., Jokar M., Kousha M., Daneshvar E., Zilouei H. and Karimi K., "Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: Ochrophyta).", *Chemical Engineering Journal*, 217: 329 - 336, (2013).
- [44] Li D. P., Zhang Y. R., Zhao X. X. and Zhao, B. X., "Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution.", *Chemical Engineering Journal*, 232: 425 - 433, (2013).
- [45] El - Bindary A. A., Diab M. A., Hussien M. A., El - Sonbati A. Z., and Eessa A., "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto polyacrylonitrile/activated carbon composite.", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2014).

- [46] Durak G., "CoMnGe_{1-x}Ga_x Sistemlerinin 0<x<0.1 Bileşikleri için Yapısal, Isısal, Manyetik ve Manyetklorik Özelliklerinin İncelenmesi", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [47] Akar İ., "Teorik Ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5 - Kloro - 8 - Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi", Kili 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2011).
- [48] Arslan T., "X - ışınları ve Kullanım Alanları", Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, (2010).
- [49] Yücebıyık U., "Hidrojen Zengin Yakıt Üretiminde Su Gazı Reaksiyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi", Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2004).
- [50] Srivastava V. C., Mall I. D. and Mishra I. M., "Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA", Journal of Hazardous Materials, 134: 257 - 267, (2006).
- [51] Wang C., Ma J., Cheng W. and Zhang R., "Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition", Materials Letters, 57.1: 99 - 105, (2002).
- [52] Kongsri S., Janpradit K., Buapa K., Techawongstien S. and Chanthai S., "Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution", Chemical Engineering Journal, 215: 522 - 532, (2013).
- [53] Kyzas Z., Lazaridis N. K. and Mitropoulos A. C., "Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low - cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach", Chemical Engineering Journal, 189: 148 - 159, (2012).
- [54] Vieira E. F., Cestari A. R., Carvalho W. A., Oliveira C. D. S. and Chagas R. A., "The use of freshwater fish scale of the species *Leporinus elongatus* as adsorbent for anionic dyes", Journal of thermal analysis and calorimetry, 109.3: 1407 - 1412, (2012).

- [55] Moura K. O., Vieira E. F. S. and Cestari A. R., "Poly (glutaraldehyde)-stabilized fish scale fibrillar collagen—some features of a new material for heavy metal sorption", *Journal of Applied Polymer Science*, 124.4: 3208 - 3221, (2012).
- [56] Banerjee S. and M. Chattopadhyaya C., "Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by - product", *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
- [57] Khataee A. R., Vafaei F. and Jannatkah M., "Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra*: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 83: 33 - 40, (2013).
- [58] Al - Amri L. S. A. A., Subhi M. H. H. A. and Namdeti R., "Comparison Studies for the removal of Methylene Blue from aqueous solution using Tea and Coffee powder", *International Journal of Chemical Technology Research*, 6: 619 - 627, (2014).
- [59] Kumar S. P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P. and Sivanesan S., "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions", *Desalination*, 261.1: 52 - 60, (2010).
- [60] Izanloo H. and Nasser S., "Cadmium removal from aqueous solutions by ground pine cone", *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2: 33 - 42, (2005).
- [61] Hameed B. H., Ahmad A. A. and Aziz N., "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash", *Chemical Engineering Journal*, 133.1: 195 - 203, (2007).
- [62] Kumar K. V., Ramamurthi V. and Sivenesan S., "Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* a fresh water algae", *Dyes and Pigments*, 69: 210 - 223, (2006).
- [63] Vadivelan V. and Kumar K. V., "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286.1: 90 - 100, (2005).

- [64] Ozcan A. S., Erdem B. and Ozcan A., "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA - bentonite", Colloids and Surfaces - A - Physicochemical and Engineering Aspects, 266.1 - 3: 73 - 81, (2005).
- [65] Aksu Z., Tatlı A. İ., Tunç Ö., "The comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters", Chemical Engineering Journal, 142: 23 - 39, (2008).
- [66] Zhou L., Jin J., Liu Z., Liang X. and Shang C., "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine - modified magnetic chitosan nanoparticles", Journal of hazardous materials, 185.2: 1045 - 1052, (2011).
- [67] Chen H. and Zhao J., "Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo - attapulgite", Adsorption, 15.4: 381 - 389, (2009).
- [68] Arami M., Limaee N. Y., Mahmoodi N. M. and Tabrizi N. S., "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies", Journal of Colloid and interface Science, 288.2: 371 - 376, (2005).
- [69] Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A., and Ait - Ichou Y., "Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite.", Journal of Environmental Sciences, 20.10: 1268 - 1272, (2008).
- [70] Nadeem R., Ansari T. M. and Khalid A. M., "Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb (II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales", Journal of Hazardous Materials, 156.1: 64 - 73, (2008).
- [71] Basu A., Mustafiz S., Islam M. R., Bjorndalen N., Rahaman M. S. and Chaalal O., "A comprehensive approach for modeling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent", Chemical Engineering Communications, 193.5: 580 - 605, (2006).
- [72] Villanueva - Espinosa J. F., Hernandez - Esparza M. and Ruiz - Trevino F. A., "Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from waste water", Industrial and Engineering Chemistry Research, 40.16: 3563 - 3569, (2001).

- [73] Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A. and Ait - Ichou Y., "Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite", *Journal of Saudi Chemical Society*, 15.3: 263 - 267, (2011).
- [74] Moura K. O., Vieira E. F. S and Cestari A. R., "The use of solution microcalorimetry to evaluate chemically modified fish scales as a viable adsorbent for heavy metals", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107.3: 999 - 1005, (2012).
- [75] Lin K., Pan J., Chen Y., Cheng R. and Xu X., "Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders", *Journal of Hazardous Materials*, 161.1: 231 - 240, (2009).
- [76] Zaheer S., Bhatti H. N., Sadaf S., Safa Y. and Zia - ur - Rehman M., "Biosorption Characteristics Of Sugarcane Bagasse For The Removal Of Foron Blue E - BID From Aqueous Solutions", *Journal of Animal and Plant Sciences*, 24: 272 - 279, (2014),.
- [77] Mahmoodi N. M., Hayati B., Arami M. and Lan C., "Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Desalination*, 268.1: 117 - 125, (2011).
- [78] Amin N. K., "Removal of direct blue - 106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 165.1: 52 - 62, (2009).
- [79] Arami M., Limaee N. Y., Mahmoodi N. M. and Tabrizi N. S., "Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull", *Journal of Hazardous Materials*, 135.1: 171 - 179, (2006).
- [80] Hoseinzadeh E., Samarghandi M. R., McKay G., Rahimi N. and Jafari J., "Removal of acid dyes from aqueous solution using potato peel waste biomass: a kinetic and equilibrium study", *Desalination and Water Treatment ahead - of - print*, 1 - 8 ,(2013).
- [81] Guo Y., Zhu Z., Qiu Y. and Zhao J., "Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect", *Chemical Engineering Journal*, 219: 69 - 77, (2013).

- [82] Wahab M. A., Jellali S. and Jedidi N., “Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling”, *Bioresource Technology*, 101: 5070–5075, (2010).
- [83] Gao J., Zhang Q., Su K., Chen R. and Peng Y., “Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non - living aerobic granular sludge”, *Journal of hazardous materials*, 174.1: 215 - 225, (2010).
- [84] Auta M. and Hameed B. H., “Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye”, *Chemical Engineering Journal*, 171.2: 502 - 509, (2011).
- [85] Kurup L., “Evaluation of the adsorption capacity of alkali - treated waste materials for the adsorption of sulphamethoxazole”, *Water Science and Technology*, 65: 1531 - 1539, (2012).
- [86] Vu D., Li Z., Zhang H., Wang W., Wang Z., Xu X., Dong B., Wang C., “Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO₂ nanofibers prepared via electrospinning”, *Journal of colloid and interface science*, 367.1: 429 - 435, (2012).
- [87] Daneshvar E., Kousha M., Jokar M., Koutahzadeh N. and Guibal E., “Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: isotherms, kinetic and thermodynamic studies”, *Chemical Engineering Journal*, 204: 225 - 234, (2012).
- [88] Mahmoodi N. M., Hayati B., Arami M. and Lan C., “Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Desalination*, 268.1: 117 - 125, (2011).
- [89] Chiou M. S., Ho P. Y. and Li H. Y., “Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross - linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments*, 60.1: 69 - 84, (2004).
- [90] Bulgariu D. and Bulgariu L., “Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass”, *Bioresource Technology*, 103: 489 - 493, (2012).
- [91] Kousha M., Daneshvar E., Sohrabi M. S., Jokar M. and Bhatnagar A., “Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*”, *Chemical Engineering Journal*, 192: 67 - 76, (2012).

- [92] Njoku V. O., Foo K. Y., Asif M. and Hameed B. H., "Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave - induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption", Chemical Engineering Journal, 250: 198 - 204, (2014).
- [93] Ghaedi M., Sadeghian B., Pebdani A. A., Sahraei R., Daneshfar A. and Duran C., "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon", Chemical Engineering Journal, 187: 133 - 141, (2012).
- [94] Ai L., Zhang C., Liao F., Wang Y., Li M., Meng L. and Jiang J., "Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi - wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis", Journal of hazardous materials, 198: 282 - 290, (2011).
- [95] Toor M. and Jin B., "Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye", Chemical Engineering Journal, 187: 79 - 88, (2012).
- [96] Islam M., Mishra P. C. and Patel R., "Arsenate removal from aqueous solution by cellulose - carbonated hydroxyapatite nanocomposites", Journal of hazardous materials, 189.3: 755 - 763, (2011).
- [97] Yang Y., Wang G., Wang B., Li Z., Jia X., Zhou Q. and Zhao Y., "Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling", Bioresource technology, 102.2: 828 - 834, (2011).
- [98] Maiyalagan T. and Karthikeyan S., "Film - pore diffusion modeling for sorption of azodye on toexfoliated graphitic nanoplatelets", Indian Journal of Chemical Technology, 20: 7 - 14, (2013).
- [99] Wang S. and Li H., "Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, Dyes and pigments", 72.3: 308 - 314, (2007).
- [100] Karadag D., "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant - modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis", Dyes and pigments, 74.3: 659 - 664, (2007).

- [101] Tang H., Zhou W. and Zhang L., “Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels”, Journal of hazardous materials, 209: 218 - 225, (2012).
- [102] Sun X. F., Wang S. G., Cheng W., Fan M., Tian B. H., Gao B. Y., and Li X. M., “Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly (ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge”, Journal of hazardous materials, 189.1: 27 - 33, (2011),.
- [103] Kumar R., Ansari M. O. and Barakat M. A., “Adsorption of brilliant green by surfactant doped polyaniline/MWCNTs composite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and isotherm”, Industrial and Engineering Chemistry Research, (2014).
- [104] Kluczka J., Korolewicz T., Zołotajkin M., Simka W. and Raczek M., “A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions”, Environmental technology, 34: 1369 - 1376, (2013).
- [105] Huang Y. C., Hsiao P. C., Chai H. J., “Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast - like cells”, Ceramics International, 37: 1825–1831, (2011).
- [106] Slosarczyka A., Paszkiewicz Z. and Paluszkiwicz C., “FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods”, Journal of Molecular Structure, 744: 657–661, (2005).
- [107] Ravarian R., Moztafzadeh F., Hashjin M. S., Rabiee S. M., Khoshakhlagh P. and Tahriri M., “Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite”, Ceramics International, 36: 291 - 297, (2010).
- [108] Du L. N., Wang B., Li G., Wang S., Crowley D. E. and Zhao Y. H., “Biosorption of the metal - complex dye Acid Black 172 by live and heat - treated biomass of *Pseudomonas* strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms”, Journal of hazardous materials, 205: 47 - 54, (2012).
- [109] Mondal S., Bardhan R., Mondal B., Dey A., Mukhopadhyay S. S., Roy S., Guha R. and Roy K., “Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity assessment of hydroxyapatite from different bioresources for tissue engineering application”, Bulletin of Materials Science, 35: 683 - 691, (2012).

- [110] Dizge N., Aydiner C., Demirbas E., Kobya M. and Kara S., "Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, 150: 737 - 746, (2008).
- [111] Sato M., Sambito M. A., Aslani A., Kalkhoran N. M., Slamovich E. B. And Webster T. J., "Increased osteoblast functions on undoped and yttrium - doped nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium." *Biomaterials*, 27.11: 2358 - 2369, (2006).
- [112] Ip A. W. M., Barford J. P., and McKay G., "Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area." *Journal of colloid and interface science*, 337.1: 32 - 38, (2009).
- [113] Joseph R., McGregor W. J., Martyn M. T., Tanner K. E. and Coates P. D., "Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites." *Biomaterials*, 23.21: 4295 - 4302, (2002).
- [114] Ozdemir O., Armağan B., Turan M. and Çelik M. S., "Comparison of the adsorption characteristics of azo - reactive dyes on mezoporous minerals." *Dyes and Pigments*, 62.1: 49 - 60, (2004).
- [115] Joseph R. and Tanner, K. E., "Effect of morphological features and surface area of hydroxyapatite on the fatigue behavior of hydroxyapatite - polyethylene composites." *Biomacromolecules*, 6.2: 1021 - 1026, (2005).
- [116] Nandi B. K., Goswami, A. and Purkait M. K., "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin." *Journal of Hazardous Materials*, 161.1: 387 - 395, (2009).
- [117] Wang S., Boyjoo Y., Choueib A. and Zhu, Z. H., "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud." *Water Research*, 39.1: 129 - 138, (2005).
- [118] Wang S. and Zhu Z. H., "Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution." *Journal of hazardous materials*, 136.3: 946 - 952, (2006).
- [119] Wu Y. and Bose S., "Nanocrystalline hydroxyapatite: micelle templated synthesis and characterization." *Langmuir*, 21.8: 3232 - 3234, (2005).

- [120] Banerjee A., Bandyopadhyay A. and Bose S., "Hydroxyapatite nanopowders: synthesis, densification and cell-materials interaction." *Materials Science and Engineering, C* 27.4: 729 - 735, (2007).
- [121] Monvisade P. and Siriphannon P., "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption." *Applied Clay Science*, 42.3: 427 - 431, (2009).
- [122] Venugopal, A. and Scurrall, M. S., "Hydroxyapatite as a novel support for gold and ruthenium catalysts: Behaviour in the water gas shift reaction." *Applied Catalysis A: General*, 245.1: 137 - 147, (2003).
- [123] Kong L. B., Ma J. and Boey F., "Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process." *Journal of materials science*, 37.6: 1131 - 1134, (2002).
- [124] Balasundaram G., Sato M. and Webster T. J., "Using hydroxyapatite nanoparticles and decreased crystallinity to promote osteoblast adhesion similar to functionalizing with RGD." *Biomaterials*, 27.14: 2798 - 2805, (2006).
- [125] Cheung W. H., Szeto Y. S. and McKay G., "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan." *Bioresource Technology*, 98.15: 2897 - 2904, (2007).
- [126] Yeong K. C. B., Wang J. and Ng S. C., "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO." *Biomaterials*, 22.20: 2705 - 2712, (2001).
- [127] Demir H., Top A., Balköse D. and Ülkü S., "Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers." *Journal of Hazardous Materials*, 153.1: 389 - 394, (2008).
- [128] Gupta V. K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S. and Nayak A., "A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113." *Journal of Hazardous Materials*, 186.1: 891 - 901, (2011).
- [129] Auta M. and Hameed B. H., "Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye." *Chemical Engineering Journal*, 171.2: 502 - 509, (2011).

- [130] Yang R., Liu G., Xu X., Li M., Zhang J. and Hao X., "Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast - based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation." *Biomass and bioenergy*, 35.1: 437 - 445, (2011).
- [131] Foo K. Y. and Hameed B. H., "Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation." *Chemical Engineering Journal*, 180: 66 - 74, (2012).
- [132] Gürten İ. I., "Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [133] Gupta V. K., Kumar R., Nayak A., Saleh T. A., Barakat M. A., "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 193–194: 24–34, (2013).
- [134] Awual M. R., Yaita T., El - Safty S. A., Shiwaku H., Suzuki S. and Okamoto Y., "Copper (II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent", *Chemical Engineering Journal*, 221: 322 - 330, (2013).
- [135] Awual Md. R., Kobayashi T., Miyazaki Y., Motokawa R., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y. and Yaita T., "Selective lanthanide sorption and mechanism using novel hybrid Lewis base (N - methyl - N - phenyl - 1, 10 - phenanthroline - 2 - carboxamide) ligand modified adsorbent", *Journal of hazardous materials*, 252: 313 - 320, (2013).
- [136] Puibasset J., Monte - Carlo multiscale simulation study of argon adsorption/desorption hysteresis in mesoporous heterogeneous tubular pores like MCM - 41 or oxidized porous silicon, *Langmuir*, 25.2: 903 - 911, (2008).
- [137] Boivin A., Cherrier R. and Schiavon M., "A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils", *Chemosphere*, 61.5: 668 - 676, (2005).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: DENİZ UZUNOĞLU

Doğum Tarihi: 04/04/1990

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen	19 Mayıs Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2004-2008
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012-2014

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D.	2013-2014

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. UZUNOĞLU D., GÜREL N., ÖZKAYA N. ve ÖZER A., Bakır(II) İyonlarının *Sargassum acinarum*'a Biyosorbsiyonunda Denge ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi/İstanbul, (2012).
2. UZUNOĞLU D., GÜREL N., ÖZKAYA N., ÖZER A., “The single batch biosorption of copper(II) ions on *Sargassum acinarum*”, Desalination and Water Treatment, 52: 1514 - 1523, (2013).
3. UZUNOĞLU D. and ÖZER A., “Single Stage Adsorption of Procion Red MX-5B on Fish Scale”, 1st International Conference on Environmental Science and Technology/Cappadocia, (2013).

- 4.** ALICI H., ALTINCI O. C., UZUNOĞLU D. and ÖZER A., “Adsorption of Telon Red FRL From Aqueous Solutions On Fish Scale”, 1st International Conference on Environmental Science and Technology/Cappadocia, (2013).
- 5.** UZUNOĞLU D. and ÖZER A., “Adsorption of Acid Blue 121 onto Commercial Hydroxyapatite and Fish Scales”, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology/Side, (2014).
- 6.** UZUNOĞLU D., ÖZDEMİR Z. ve ÖZER A., “Montmorillonit İçeren Kireçtaşı ve Kalsitin Boyar Madde Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, VI. Jeokimya Sempozyumu, Mersin Üniversitesi/Mersin, (2014).
- 7.** UZUNOĞLU D., ÖZDEMİR Z. ve ÖZER A., “Basic Red 46 Boyarmaddesinin Montmorillonitli Kireç Taşına Adsorpsiyonu”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).
- 8.** KÜNTAŞ A., TUNCAY E., UZUNOĞLU D. ve ÖZER A., “Acid Blue 324 Boyarmaddesinin Levrek Balığı Puluna Adsorpsiyonu”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).
- 9.** USLU A. B., ELBAĞLI G. ve ŞEN Y., UZUNOĞLU D. ve ÖZER A., “Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Muz Kabuğuna Kesikli Sistemde Adsorpsiyonununun Araştırılması”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).