

**GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIŞ KABAĞI (*Cucurbita maxima*) KABUĞU İLE ACİD
BLACK 1 GİDERİMİ**

**BİYOLOJİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

BURCU KÜÇÜKGÜNER

EYLÜL 2015

EYLÜL 2015

Yüksek Lisans – Biyoloji Bölümü

BURCU KÜÇÜKGÜNER

**Kış Kabağı (*Cucurbita maxima*) Kabuğu İle Acid Black 1
Giderimi**

**Gaziantep Üniversitesi
Biyoloji Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ**

**Burcu KÜÇÜKGÜNER
Eylül 2015**

© 2015 [Burcu KÜÇÜKGÜNER]

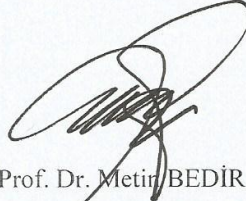
T.C.
GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: Kış Kabağı (*Cucurbita maxima*) Kabuğu İle Acid Black 1 Giderimi

Öğrencinin, Adı Soyadı: Burcu KÜÇÜKGÜNER

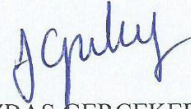
Tez Savunma Tarihi: 11.09.2015

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



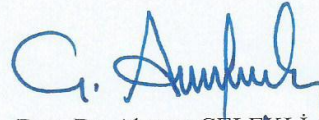
Prof. Dr. Metin/BEDİR
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof. Dr. Filiz ÖZBAŞ GERÇEKER
Biyoloji ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Doç. Dr. Muhittin DOĞAN

Dr. Banu GÖKÇEK

İmzası




İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

BURCU KÜÇÜKGÜNER

ÖZET

KIŞ KABAĞI (*Cucurbita maxima*) KABUĞU İLE ACID BLACK 1 GİDERİMİ

KÜÇÜKGÜNER, Burcu

Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

11 Eylül 2015, 61 sayfa

Bu çalışmada, doğal ve Ni^{+2} iyonları yüklenmesi ile modifiye edilmiş kış kabağı kabuğunun Acid Black 1 (AB 1) arıtım potansiyeli araştırılmıştır. Acid Black 1'in kış kabağı kabuğu ile gideriminde absorbent parçacık büyüklüğünün, absorbent miktarının, başlangıç pH değerinin, sıcaklığın, başlangıç boya konsantrasyonunun ve etkileşim zamanının etkileşimi araştırılmıştır. Absorbent yüzey yapısı FTIR spektrum ile karakterize edilmiştir. Kış kabağı kabuğundaki amin, amid ve karboksil gruplar adsorpsiyon işleminde önemli rol oynamıştır. Ni^{+2} iyonları yüklenmesi ile yapılan modifikasyonla doğal biyokütleye göre AB 1 adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi etkileşim zamanının ilk 5 dakikasında çok hızlı olmuş ve 50 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Kinetik adsorpsiyon verileri Logistik model tarafından iyi tanımlanmıştır. Denge verileri Freundlich izoterm tarafından en iyi şekilde temsil edilmiştir. Tek yüzeyli maksimum adsorpsiyon pH 2 ve 298 K'de, doğal kış kabağı tarafından 227,62 mg/g iken Ni^{+2} yüklü kış kabağı kabuğu ile 228,49 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik ve desorpsiyon çalışmaları bu işlemin fiziksel, ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışma, bol miktarda bulunan kış kabağı kabuğunun alternatif çevreye dost bir işlem olarak AB 1'in arıtılması için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Acid Black 1, Adsorpsiyon, Modelleme, Modifikasyon, Kabak Kabuğu

ABSTRACT

REMOVAL OF ACID BLACK 1 ON SQUASH (*Cucurbita maxima*) HUSK

KÜÇÜKGÜNER, Burcu

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

September 2015, 61 pages

Raw and modified pumpkin husk (pH) by loading of Ni⁺² ions were used to remove synthetic diazo dye, Acid Black 1 (AB 1). Surface structures of adsorbents were characterized by using Fourier Transform Infrared (FTIR). Amine, amide, and carboxyl groups of pH, played significant roles in the sorption process. Modification by Ni⁺² ions leads to increase the sorption capacity of AB 1 compared to raw biomass. AB 1 sorption on these adsorbents increased with decreasing particle size, adsorbent dose, solution pH and temperature but increased with increasing contact time, and initial dye concentration. Rapid sorption occurred in the first 5 min and equilibrium was reached within 50 min. Kinetic sorption data was well described by logistic model. Equilibrium data was best represented by Freundlich isotherm. Adsorption depended on pH, and the monolayer adsorption at pH 2 and 298 K by raw pH was calculated as 227.62 mg/g⁻¹, whereas the maximum sorption was 228.49 mg/g⁻¹ by Ni⁺² loaded pH. Activation energy, thermodynamic, and desorption studies have shown that this process was physical, exothermic, and spontaneous. This study indicated that redundant pH, had a great potential for the removal of AB 1 as an alternative eco-friendly process.

Keywords: Acid Black 1, Kinetic modeling, Modification, Pumpkin husk, Sorption

Emeđime Değer Veren

Ve

Bana Güvenen Herkese ,

TEŞEKKÜR

Tüm çalışma sürecinde sahip olduğu bilgilerini bana öğretmekten kaçınmayan, her türlü konuda desteğini ve sabrını benden asla esirgemeyen, tezimdeki emeği tartışılmaz, kişiliğindeki olumlu etkileri anlatılamaz olan Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ'ye sonsuz saygı; minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve katkılarından dolayı değerli hocamız Sayın Prof. Dr. Hüseyin BOZKURT'a

Tez yazımında verdiği destekten dolayı Arş. Gör. Fatih YAYLA'ya

Üzerimde emeği olan tüm hocalarıma,

Laboratuvar çalışmalarında yardım etmekten çekinmeyen Uzman Biyolog Mehmet KAPI ve Uzman Biyolog Emine GÜLTEKİN'e,

Tezim için maveni desteğini hep üzerimde tutan tüm büyüklerime ve aileme,

Tez yazımında destek olan tüm dostlarıma; Yunus, Cemil ve Gülistan BİLGİ'ye,

Boya temin etmemde yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Mustafa BAZOĞLU ve Doğan BAZOĞLU'na,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Fen – Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na, Biyoloji Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Atık suların oluşturduğu sorunlar	1
1.2 Atık Suyu Arıtım Yöntemleri.....	2
1.2.1. Adsorpsiyon Uygulamalarında Atık Suların Atıkla Giderilmesi.....	3
1.2.2. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Faktörler.....	5
1.3. Endüstride Kullanılan Boyalar	6
1.3.1. Asidik Boyaların Özellikleri.....	8
1.4. Kış Kabağı (<i>Cucurbitaceae</i> Duch.).....	8
BÖLÜM 2	12
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
BÖLÜM 3	16
MATERYAL VE METOD	16
3.1. Adsorbentin Hazırlanması	16
3.2. Acid Black 1.....	17
3.3. Adsorbentin Karakterizasyonu.....	18
3.3.1. FTIR Analizi	18

3.3.2. Adsorbentin pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi	18
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	18
3.5. Kinetik modelleme	20
3.6. Denge Modellemesi	21
3.7. Modellerin Hata Analizi	21
3.8. İstatistiksel Yöntemler	22
3.9. Desorpsiyon Çalışması	22
BÖLÜM 4	24
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1. Adsorbentin Karakterize Edilmesi	24
4.2. Adsorbentin Parçacık Büyüklüğünün Etkisi	29
4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi.....	30
4.4. Başlangıç pH Değerinin Etkisi.....	31
4.5. Sıcaklığın Etkisi	33
4.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Ve Etkileşim Zamanının Etkisi	34
4.7. Ni ⁺² Yüklü Adsorbente Başlangıç Boya Miktarı ve Etkileşim Zamanının Etkileri	35
4.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	36
4.9. Adsorpsiyon Modelleme	40
4.10. Adsorpsiyon Termometrik Parametreleri	43
4.11. Desorpsiyon çalışmaları.....	44
BÖLÜM 5	46
SONUÇLAR.....	46
BÖLÜM 6	48
ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. <i>C.maxima</i> 'nın Genel Görünüşü.....	16
Şekil 4.1. Kış Kabağı Kabuğunun (a) sade yapısı, (b) sade boyalı ve (c) Ni ⁺² Yüklü FTIR-ATR Analizi.....	26
Şekil 4.2. Ni ⁺² Yüklü Kış Kabağı Kabuğunun (a) 298, (b) 308 ve (c) 318 K Sıcaklıklarında AB 1 Adsorpsiyon Sonrası FTIR Sonuçları.....	27
Şekil 4.3. Adsorbentın Parçacık Büyüklüğünün Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.	28
Şekil 4.4. Adsorbent Miktarının AB 1'in Arıtımı Üzerine Etkisi.....	29
Şekil 4.5. Başlangıç pH Düzeyinin Adsorpsiyon Sürecine Etkisi.....	31
Şekil 4.6. Adsorbentın pH sıfır yük noktası (pHsyn).....	32
Şekil 4.7. Başlangıç Boya Konsantrasyonlarının pH 2'deki AB 1 Tutma Kapasitesi Üzerine Etkisi.....	33
Şekil 4.8. Ağır Metal Yüklü (Ni ⁺²) Adsorbente Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Ve Etkileşim Zamanının Etkisi.....	35
Şekil 4.9. <i>Cucurbita maxima</i> ile AB 1 Adsorpsiyonunun İntra-Partikül Difüzyon Modellemesi.....	38

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. 100 gram kabak bitkisinin içerdiği besin değerleri.....	9
Tablo 2.1. Farklı tarımsal atıklar ile boyar madde arıtımı.....	14
Tablo 2.2. Farklı tarımsal atıklar ile Ni ⁺² arıtımı.....	15
Tablo 3.1. Acid Black 1'in Karakteristik Özellikleri.....	17
Tablo 3.2. Kinetik Modellerin Eşitlikleri.....	20
Tablo 3.3. Denge Modellerinin Eşitlikleri.....	21
Tablo 4.1. Acid Black 1 ve Ni ⁺² arıtım öncesi ve sonrası kış kabağının FTIR-ATR analizi.....	25
Tablo 4.2. Doğal ve Ni ⁺² yüklü adsorbent ile AB 1 adsorpsiyonun kinetik parametreleri (pH = 2; parçacık büyüklüğü = 63–125 µm; m = 0.5 g L ⁻¹ , 298 K ve t = 50 dak.).....	36
Tablo 4.3. R _L değerlerinin izoterm tipleri.....	40
Tablo 4.4. Çeşitli adsorbentlerin boya adsorpsiyon kapasiteleri.....	42
Tablo 4.5. İşlenmemiş ve Ni ⁺² yüklü adsorbentlerin termodinamik parametreleri.....	43

SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti
b	Langmuir sabiti (l/g)
C_{eq}	Dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
C_t	<i>t</i> zamanda çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
C₀	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ /mol)
h	Plank sabiti (6,6261 x 10 ⁻³⁴ Js)
I	Sınır tabaka kalınlığı
k	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
k_b	Boltzman sabiti (1,3807 x 10 ⁻²³ J/K)
K_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(rag/g) (mg/l) ^{1/n}]
M	Adsorbent miktarı (g/l)
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
pH_{syn}	pH sıfır yük noktası
pHi	Başlangıç pH düzeyi
R	Gaz sabiti (8,314 j/ mol K)
R²	Korelasyon katsayısı
R_L	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
q_{eq}	Dengede birim alg kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
q_{max}	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
q₀	Maksimum boya adsorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
q_t	<i>t</i> zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
T	Sıcaklık(K)
V	Adsorbsiyon çözelti hacmi (L)
p	Adsorpsiyon eneijisiyle ilgili bir sabiti (mol~ /kj")
s	Polanyi potansiyeli
ki	Sabit intra-parçacık difüzyon oranı (mg/g dak ^{0,5})
R	Gaz sabiti (8,314 J/mol)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yeryüzünün yaklaşık % 71'ini sular oluşturmaktadır. Dünyada çok fazla miktarda su olmasına rağmen bu suyun ancak % 2,52'lik kısmı tatlı sular oluşturmaktadır. Tatlı suların % 31,7'lik kısmı yeraltı ve yerüstü sularını oluşturmaktadır (Iglezakis ve Pouloupoulos, 2006). Yeryüzünde çok az miktarda bulunan tatlı sular canlılar için hayati öneme sahiptir. Bu kadar önemli olan bu doğal kaynaklar; sanayinin gelişmekte olduğu yerleşim alanlarında, endüstriyel atıklar başta olmak üzere çeşitli kaynaklardan dolayı kirletilmektedir. Endüstriyel atıkların (metaller, boyalar, tuzlar ve çeşitli kimyasallar gibi) alıcı sulara deşarjı sonucunda ekosistemlerin ekolojik dengesi bozulmaktadır. Endüstriyel sıvı atıkların sebep olduğu renk değişimi su kirliliğinin ilk göstergesidir. Doğal su kütleleri içerisinde renk değişimi nedeniyle estetik bozulma meydana gelmektedir. Suyun renginin değişmesi sonucu suyun ışık geçirgenliği azalmaktadır. Güneş ışığının suya geçişinin engellenmesi, fotosentez miktarı ve sucul ortamdaki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olmaktadır. Atık sular, besin ağı yoluyla birikerek insanlara ulaşmakta ve birçok sağlık problemlerinin doğmasına neden olmaktadır.

Dolayısıyla atık sular doğal sulara deşarj edilmeden önce kesinlikle arıtılması gerekmektedir. Su kirliliğinin önüne geçilebilmesi için en az zarar maksimum yarar ilkesi ile hareket edilmelidir. Sular çeşitli kimyasal yöntemlerle arıtılabilmektedir. Ancak bu yöntemlerde kullanılan kimyasallar sonucunda yan ürün olarak tekrar farklı bileşikler oluşmaktadır ve maliyeti de yüksek olduğu için çok fazla tercih edilmemektedir. Bu sebeple son yıllarda biyolojik atıklar, çeşitli algler ve farklı canlılarla suların biyolojik arıtım yöntemleri geliştirilmektedir.

1.1 Atık suların oluşturduğu sorunlar

Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir (Santos vd., 2004). Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg başına yaklaşık olarak 40-65 litre atık su oluşmaktadır

(Manu ve Chaudhari, 2002). Tekstil atık sularında bulunan önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, renk, toksik maddeler, klorlu bileşikler (AOX) ve tuzlardır (Şen ve Demirer, 2003).

Atık suların oluşturduğu olumsuzluklardan bazıları;

- Tekstil atık sularının doğal sulara deşarjı sonucunda doğal suların renginin değişmesi,
- Boya içeren endüstriyel atıkların suya dökülmesiyle suyun doğal güzelliğini bozması, aynı zamanda sucul yaşam için son derece toksik olması,
- Doğal sulardaki renk değişimi sonucunda, güneş ışığının suya geçişinin engellenmesi ve bunun sonucunda ortamda gerçekleştirilen fotosentez miktarı azalması (Crini ve Badot, 2008),
- Sucul ortamdaki çözünmüş oksijen miktarının azalması (Rangabhashiyam vd., 2013),
- Suyun içerisinde yaşayan canlı kompozisyonunun değişmesi,
- Ortamda kötü koku oluşması,
- Doğal suların su sıcaklığının artmasına neden olması,
- Sucul organizmalarda kirletici maddelerin birikmesi ve besin ağı aracılığı ile insana kadar ulaşması ve etkileşim içindeki organizmalarda; alerji, cilt tahrişi, kanser ve mutajenik hastalıklara sebep olması şeklindedir (Anouzla vd., 2009; Safaa ve Bhattia, 2011).

1.2 Atık Suyu Arıtım Yöntemleri

Atık sular, fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak arıtılmaktadır (Crini, 2006; Aravindhan vd., 2007; Çelekli vd., 2010). Başlıca kullanılmakta olan arıtım yöntemleri; adsorpsiyon, oksidasyon, kimyasal oksidasyon, filtrasyon, membran filtrasyon, ters ozmoz, çökeltme, ozonasyon, irridasyon, iyon değiştirme, elektrokimyasal, kimyasal koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, sedimentasyon, solvent ekstraksiyon gibi yöntemleri kapsamaktadır (Robinson vd.,

2001; Doğan vd., 2009; Grupta vd., 2009; Gungörmedi vd., 2009; Lian vd., 2009; Saratale vd., 2011).

Geleneksel arıtım sistemleri bazı dezavantajlara sahip olup bunlardan bazıları;

- Arıtım için gerekli olan ısı maliyetinin yüksek olması,
- Atık suların renk gideriminde tam başarı sağlanamaması,
- Geleneksel arıtım yöntemlerinde çok fazla miktarda kimyasal kullanılması ve
- İşlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılması problemi, atık bertaraf problemini tekrar ortaya çıkarması şeklindedir (Demirbaş 2009; Doğan vd., 2009; Grupta vd., 2009).

Atık su arıtılmasında kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon yöntemi, uygulama esnasında sağladığı kolaylıklar ve yüksek giderim verimleri ile yaygın olarak tercih edilmektedir (Özdemir vd., 2011).

Geleneksel arıtım yöntemlere alternatif olarak önerilen adsorpsiyon yöntemi;

- Daha ucuz
- Uygulanması pratik
- İşletmesi karlı ve
- Daha yüksek verime sahip olması nedeni ile gelecekte umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. (Aksu, 2005; Kumar vd., 2006; Gadd, 2008; Akar vd., 2009; Demirbaş 2009).

1.2.1. Adsorpsiyon Uygulamalarında Atık Suların Atıkla Giderilmesi

Arıtma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, farklı boyar maddelerin arıtılmasında çok iyi sonuçlar vermektedir (Jain vd., 2003; Derbyshire vd., 2001). Adsorpsiyon, adsorbentin bir yüzeye birikimi ve konsantre olmasını içeren bir süreçtir veya iki faz (katı-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz) arasındaki etkileşimdir. Ara yüzeyde birikim yapan ya da adsorplanan moleküle '*adsorbat*' denir. Üzerinde adsorpsiyonun meydana geldiği katıya da '*adsorbent*' denir.

Aktif karbon, atık sudan boya arıtımı için kullanılan en yaygın adsorbenttir (Kadirvelu vd., 2003; Rangabhashiyam vd., 2013). Bunun nedeni aktif karbon bileşiklerinin, fazla gözenekli ve organik bileşiklerin sorpsiyon için iyi bir yüzey alanına sahip olmasıdır. Fakat yüksek maliyeti nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Orfao vd., 2006).

Adsorpsiyon çalışmalarında; düşük maliyetli, son derece etkili, ve yerel olarak mevcut olan adsorbentlerin araştırılması üzerine odaklanılmıştır.

Bugüne kadar biyosorpsiyon işlemlerinde algler, mantarlar, bakteriler ve çeşitli tarımsal atıklar kullanılmıştır. Son yıllarda adsorpsiyon çalışmalarında; muz lifi (Kadirvelu vd., 2003), hindistan cevizi lifi (Namasivayam vd., 2001; Namasivayam ve Kavitha, 2002), mısır koçanı (Juang vd., 2002; Kadirvelu vd., 2003), pirinç kabuğu (Kannan vd., 2001; Guo vd., 2003; Mohamed, 2004), fındık kabuğu (Ahmedna vd., 2000; Aygun vd., 2003), fıstık kabuğu (Çelekli vd., 2010), ceviz kabuğu (Çelekli vd., 2012a), mercimek samanı (Çelekli vd., 2012b), bal kabağı kabuğu (Çelekli ve Bozkurt, 2013b), yumurta kabuğu (Elkady vd., 2011), limon kabuğu (Asgher ve Bhatti, 2012), pekan fındık kabuğu (Aguayo-Villarreal vd., 2013), okaliptüs ağacının talaşı (Mane ve Babu, 2013) ve yer fıstığı kabuğu (Sadaf ve Bhatti, 2013) gibi çeşitli atıklar kullanılmıştır.

Tarımsal atıklar ile atık suların giderilmesi esasına dayalı arıtma sistemlerinde özellikle;

- Tarımsal kökenli atıkların kullanımının maliyeti ciddi ölçüde azaltması,
- Pratik uygulanması ve
- Yüksek verimli süreçler sağlamasından dolayı ilgi arttırmıştır. Böylece farklı atık maddelerinde adsorbent olarak kullanılmasına olanak tanınabilmektedir.

Tarımsal atıkların adsorpsiyonda iyi bir tercih olmasının nedeni;

- Doğal ve çevre dostu olması
- Tarım atıklarının bol miktarlarda oluşması,
- Biyokütle olarak ve kolay elde edilmesi

- Tarım atıklarının pahalı olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen ürünler olması,
- Adsorpsiyon sürecinde, tarımsal atıkların doğal ya da modifiye edilmiş biçimde kullanılması,
- Uygulanması kolay ve uygulanma maliyetinin düşük olması,
- Tarımsal atıkların selüloz, hemiselüloz ve lignin içermesi ve bu yapılardaki fonksiyonel gruplarına (örneğin hidroksil, karboksil, fenoller, metoksi gibi) kirleticilerin tutulması şeklindedir (Blackburn vd., 2004; Rangabhashiyam vd., 2013).

1.2.2. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde adsorbent ile adsorbat arasındaki ilişkiye çeşitli faktörler etkili olmaktadır. Bunlar;

- Adsorbentin parçacık büyüklüğü,
- Adsorbentin konsantrasyonu,
- Başlangıç pH değeri,
- Başlangıç boya konsantrasyonu,
- İyonik güç,
- Sıcaklık,
- Etkileşim zamanı gibi faktörlerdir. Adsorpsiyon olayında bu çalışma faktörlerinin uygunluğu, adsorpsiyonun verimini artırır.

Bunun yanında;

- Her türün kendine özgü yüzey yapısının olması,
- Tuz iyonlarının etkisi,
- Metal iyonlarının etkisi,

- Kullanılan çeşitli adsorbentlerin kimyasal yapılarının farklı olması,
- Arıtılması hedeflenen boyaların kimyasal yapılarının farklı olması,
- Farklı boyalar ve adsorbentler arasındaki etkileşimlerin farklılığı gibi değişkenlerde adsorpsiyon potansiyelini etkilemektedir (Khataee ve Kasiri, 2010; Çelekli vd., 2013c).

1.3. Endüstride Kullanılan Boyalar

Doğal boyamacılık, çeşitli bitki ve böceklerdeki boyar maddelerden yararlanılarak yapılan boyamacılık işlemidir. Günümüzden 5000 - 6000 yıl önce başlayan doğal boyamacılık 1856 yılında William Henry Perkin tarafından ilk sentetik boyar maddenin bulunuşuna kadar değişmeden sürmüştür. İnsanlar elyafı, yünü, pamuğu tarihin ilk çağlarından bu yana boyamaktadırlar. Kullanılan boyar maddeler ise bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilmektedir.

1856 yılında Perkin'in, ilk sentetik boyar madde olan Movein'i sentezlemesiyle sentetik boyar maddelerin üretimi başlamış ve büyük hızla artmıştır. Kök boyanın temel boyar maddesi olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Liberman tarafından sentezlenmiştir. Böylece doğal boyar maddelerin kullanılması yerini büyük ölçüde sentetik boyalara bırakmıştır.

Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir (Santos vd., 2004). Tekstil endüstrisinde bir kg ürün elde etme işleminde yaklaşık olarak 40-65 litre atık su meydana gelmektedir (Manu ve Chaudhari, 2002).

Boylar genellikle tekstil, kâğıt, gıda, kozmetik ve plastik endüstrilerde kullanılmaktadır. Elyaf renklendirmesinde boya kullanımı, tüm endüstri sektörleri arasında ilk sırada yer alır (Grag vd., 2003). Bu sektör toplam üretilen boyaların yaklaşık % 60'ını tüketmektedir ve kullanılan bu boyalarında yaklaşık % 10-15'i atık su olarak çıkmaktadır (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010; Çelekli vd., 2012a; Khouni vd., 2012; Çelekli ve Bozkurt, 2013). Tekstil atık suları; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, toksik maddeleri ve inhibitör bileşikleri, adsorplanabilir klorlu bileşikleri (AOX) ve tuzları içermektedir (Şen ve Demirer, 2003).

Boyalar farklı kimyasal yapılara sahiptirler (Talarposhti vd., 2001). Boyalar genellikle, kromofor ve fonksiyon gruplardan oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Kromofor yapılar hepsi nitroso, nitro, karbonil grubu gibi çift bağ içerirler (Gupta vd., 2009; Ngah vd., 2011; İlgin, 2012). En önemli kromofor grupları $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ ve $-NO$ gruplarıdır. Bu bağlar değişken olup ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. En önemli fonksiyonel gruplar ise; $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ ve $-OCH_3$ gibi gruplardır (Gomes, 2002). Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (Sarioğlu ve Dean 1998; Kaykioğlu ve Debik 2006).

Tekstil endüstrisinde çeşitli boyalar kullanılmaktadır (Demirbaş, 2009; Grupta vd., 2009; Salleh vd., 2011). Başlıcaları;

- *Asit boyalar*: Suda çözünen ve içeriği anyonik olan boyalardır. Sülfü asitlerin, karbon asitlerin sodyumlu tuzlarıdır. Asitli boyalar asit banyoda hayvani elyafı boyarlar.
- *Bazik boyalar*: Asidik boyama tankında uygulanan, çok parlak ve suda çözünen boyalardır. Çoğu fuksin, metilen mavisi gibi boya bazlarının klorürleri, tuzlarıdır. Hayvani elyafı (yün, ipek) nötr veya hafif asetik asitli boyada doğrudan doğruya boyarlar, pamuğu boyamazlar.
- *Direkt boyalar*: Anyonik içerikli, krom ve bakır gibi metaller olmaksızın selüloza doğrudan uygulanabilen ve suda çözünen boyalardır.
- *Dispers boyalar*: Bu tür boyalar suda çözünmezler.
- *Reaktif boyalar*: Anyonik içerikli, en fazla çeşide sahip olan, çok sık kullanılan ve suda çözünen boyalardır.
- *Sülfür boyalar*: Sülfür ve sodyum sülfid içeren organik yapıları boyalardır.
- *Vat boyalar*: En eski boyalar olup kimyasal olarak çok kompleks yapılarıdır ve suda çözünmezler.

1.3.1. Asidik Boyaların Özellikleri

Asidik boyalar, anyonik veya negatif yüklü renkli boya iyonları ya da pozitif yüklü renksiz sodyum iyonları tarafından oluşturulurlar.

Genel formülleri $Bm-SO_3^- Na^+$ (Bm: boyarmade, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

1.4. Kış Kabağı (*Cucurbitaceae* Duch.)

Cucurbita cinsi *Cucurbita maxima* Duch. dahil olmak üzere farklı 13 tür içermektedir. *Cucurbita* cinsine ait bitki türleri, dünyanın hemen hemen tüm tarım bölgelerinde yetiştirilmektedir (Paris ve Brown, 2005). *Cucurbita maxima* Çin, Japonya ve Kore gibi Doğu Asya ülkelerinde ve Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir (Lee vd., 2003).

Kış kabağı (*C. maxima*) tek yıllık, otsu, yayılıcı ve sürünücü ve orta derinlikte köklere (60 cm) sahip bir bitkidir. Bu bitkinin gövdesi otsu yapıda ve diken benzeri tüylüdür. Gövdenin boyu 10 m'ye kadar uzayabilmektedir. Kış kabağında aynı bitkide, farklı yerlerde bulunan erkek ve dişi çiçekler bulunmaktadır. Çiçekleri iri, gösterişli ve sarı renklidir. Organik maddece zengin kış kabağı; derin, kumlu killi, yeterince nemli, toprak pH'sı 6- 6,5 arasında, drenajı iyi ve taban suyu seviyesi yüksek olmayan toprakları tercih etmektedir (Çandır, 2010). Ekonomik olarak önemli yere sahip olan *Cucurbita* cinsine ait türlerin (*Cucurbita pepo* L., *Cucurbita moschata* Duchesne ve *Cucurbita maxima* Duchesne) meyve özellikleri de son derece polimorfiktir (Paris ve Brown, 2005).

Kış kabağı meyvesinin iç kısımları genellikle turuncu renkte ve dış kısmı gri renktedir. İnsanlar ve hayvanlar tarafından tüketilen kabak, karoten, suda çözünür vitaminler ve amino asitler açısından iyi bir besin kaynağıdır (Guinea vd., 2011).

Bu bitkinin tohumları uygunluğuna göre çerez olarakda kullanılmaktadır. Kabak (*Cucurbita maxima*) tohumları, çok değerli fonksiyonel bileşenler içermektedir ve bitkisel tedaviye ilaveten klinik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Kabak ekirdeđi, haşaratların öldürülmesinde ve diüretik madde olarak güvenli bir şekilde kullanılmaktadır (Ghani, 2003; Younis vd., 2000). Ayrıca kabak tohumu yağının güçlü antioksidan özellikleri de bulunmaktadır (Stevenson vd., 2007; Mitra vd., 2009). Antioksidanlar ve vitaminler açısından zengin olan kabak, sağlık koruyucu olarak önemli etkiye sahiptir (Murkovic, 2005).

Tablo 1.1 100 gram kabağın içerdiği besin değerleri

Enerji	14 kalori
Protein	0,5 g
Karbonhidrat	3,1 g
Kolesterol	0 g
Yađ	0,1 g
Lif	0,6 g
Fosfor	25 mg
Kalsiyum	25 mg
Demir	0,4 mg
Sodyum	1 mg
Potasyum	141 mg
A vitamini	390 ıu
B1 vitamini	0,05 mg
B2 vitamini	0,08 mg

Çalışmada kullanılan *Cucurbita maxima*'nın taksonomik sınıflandırması aşağıdaki gibidir.

Alem (Kingdom):	Plantae
Bölüm (Phylum):	Magnoliophyta
Sınıf (Class):	Magnoliopsida
Takım (Order):	Cucurbitales
Familya (Family):	Cucurbitaceae
Cins (Genus):	<i>Cucurbita</i>
Tür (Species):	<i>Cucurbita maxima</i> (Kış kabağı)

Gaziantep sanayi bakımından önemli gelişme gösteren bir ildir. Bununla birlikte sanayi kuruluşlarını çok fazla miktarda atık su ortaya çıkılmaktadır. Ülkelerin can damarı olan akarsuların kirlenmesi, küresel ekosistemi tehdit etmesi dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Çok sayıda sağlık problemi gittikçe artan çevre kirleticileri ile doğrudan ilintilidir. Ekosisteme karışan bu atık maddeler besin ağı yoluyla insan vücuduna kadar ulaşmaktadır. Dolayısıyla, su kaynaklarının verimli olarak kullanılması ve devamlılığının sağlanması için kirleticilerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Atık olarak bilinen kış kabağı (*C. maxima*) kabuğu ile herhangi bir boya adsorbsiyon çalışmasında kullanılmamış olması ve doğal bir atık olarak bol bulunması nedeniyle bu çalışmada adsorbent olarak tercih edilmiştir. Kış kabağı kabuğu ile endüstride yaygın olarak kullanılan Acid Black 1 boyar maddesinin sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda;

- Kış kabağı kabuğu ile Acid Black (AB) 1'in adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi,
- Nikel ile kış kabağı kabuğunun modifiye edilmesi,
- Ni⁺² kış kabağı kabuğunun AB 1 arıtım potansiyelinin araştırılması,
- Adsorbent dozu, adsorbent parçacık ebatı, başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkilerinin belirlenmesi,

- Adsorpsiyonda rol oynayan fonksiyonel grupların FTIR-ATR ile belirlenmesi,
- Adsorpsiyon işleme en uygun denge ve kinetik modellerinin belirlenmesi,
- Daha etkili ve ucuz yöntemlerin Türkiye'ye kazandırılması hedeflenmiştir.

Böylece doğada tarımsal atık bertaraf problemi olmaksızın atık suların arıtımında kullanılacaktır. Dolayısıyla doğal bir atık ile atık suların arıtılması çifte kazanç sağlayacaktır. Sonuç olarak çevreye dost bir yöntem geliştirilecek bazı çevre ve sağlık sorunlarının oluşmasının engellenmesi sağlanacaktır.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda çok sayıda farklı mikroorganizma boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla algler, bakteriler, funguslar, mayalar ve tarım atıkları adsorbent olarak kullanılmıştır (Aksu, 2005; Arief vd., 2008; Demirbaş, 2009).

Ofomaja ve Ho (2007) çalışmalarında, sorbent olarak kullandıkları palm çekirdeği lifi ile farklı sıcaklık, farklı adsorbent miktarı gibi koşullarda sulu anyonik boyada denge soğurma çalışmışlardır.

Fıstık kabuğu ile Reactive Red 120'nin sulu ortamdan giderim kapasitesi çalışılmıştır (Çelekli vd., 2010). Başlangıç boya miktarı, etkileşim zamanı ve başlangıç pH düzeyi adsorpsiyon miktarını önemli miktarda etkilemiştir. Adsorbentin pH_{syn} belirlenmiş ve asidik pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Logistik model adsorpsiyon çalışmalarına ilk defa uygulanmış ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Fiorentin vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, portakal küspesi ile Reactive Blue 5G boyar maddesini sulu ortamdan uzaklaştırılmıştır.

Asgher ve Bhatti (2011) tarafından yapılan çalışmalarda limon kabukları (*Citrus sinensis*, *C. reticulata*, *C. limetta*, *C. paradist*) kullanılarak anyonik reaktif boya (Reaktif Red 45, Reaktif Yellow 42, Reaktif Blue 19, Reaktif Blue 49) arıtımı denenmiştir. En iyi adsorpsiyon sonucu *C. sinensis* 'te gözlenmiştir

Mikrodalga ile modifiye edilen bambu kömürü ile sıvı solüsyondan boya (Methylene Blue, Acid Orange) adsorpsiyonu yapılmıştır (Liao vd., 2012). Modifiye edilen bambu kömürü ile normal bambu arasındaki adsorbe performansı adsorpsiyon kinetiği, farklı sıcaklıklar üzerinde çalışılarak karşılaştırılmıştır.

Çeşitli tarımsal atıklar kullanılarak farklı boyar maddeler arıtılmış ve sonuçları Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Reddy vd. (2012) anyonik bir boya olan kongo kırmızısı (Congo Red) boyar maddesinin sulu çözeltisinden Hint Hünnap (*Zizyphus maruritiana*) tohumları ile boya adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada boya konsantrasyonunun, farklı sıcaklık ve pH'ın etkileri incelenmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Genel izotermiler ile analiz edilmiştir.

Din vd. (2013) kongo kırmızısı (Congo Red) boyar maddesinin sulu çözeltisinden şeker kamışı (*Saccharum bengalense*) ile boya adsorpsiyonunu araştırmışlardır.

Witek-Krowiak, (2013) çalışmasında çam talaşı kullanarak Malachite Green boyar maddesini sulu ortamdan uzaklaştırmıştır.

Xing vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada modifiye edilmiş kitosan ile Methylen Blue boyar maddesini sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi araştırılmıştır.

Su vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada katyonik modifiyeli buğday samanı ile sulu ortamdan Methyl Orange boyar maddesi uzaklaştırılmıştır.

Sivaraj vd. tarafından (2001) yapılan çalışmada portakal kabuğu ile sulu ortamdan Acid Violet boyar maddesini uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmada maksimum adsorpsiyon pH 6,3'te gözlenmiştir.

Asfaram (2014) tarafından sarımsak kabuğu ile sulu ortamından Direct Red 12B boyar maddesi uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışma endotermik bir reaksiyondur.

Öktem (2012) yaptığı araştırmada sulu ortamından Methylene Blue boyar maddesini patates kabuğu kullanarak adsorbe etmiştir. En yüksek adsorpsiyon pH 8'de gözlenmiştir.

Djelloul (2014) yaptığı araştırmada sulu ortamından Methylene Blue boyar maddesini kavun kabuğu kullanarak adsorbe etmiştir. Çalışmada Langmuir modeli kullanılarak 25 °C'de maksimum verimin olduğu görülmüştür.

Tablo 2.1 Farklı tarımsal atıklar ile boyar madde arıtımı

Tarımsal Adsorbentler	Boya	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynaklar
Modifiye edilmiş kitosan	Methylene Blue	392,2	Xing vd., 2014
Fıstık kabuğu	Reactive Red 120	182,1	Celekli vd., 2010
Portakal küspesi	Reactive Blue 5G	****	Fiorentin vd., 2010
Çam talaşı tozu	Malachite Green	71,67	Witek-Krowiak, 2013
Çam talaşı tozu	Acid Yellow 132	398,8	Özacar ve Şengil, 2005
Muz kabuğu	Methylene Blue	20,8	Annadurai, 2002
Kiraz ağacı talaşı	Methylene Blue	39,00	Ferrero, 2007
Modifiye buğday samanı	Methyl Orange	50,04	Su vd., 2014
<i>Saccharum bengalense</i>	Congo Red	125,00	Din vd., 2013
Limon kabuğu	Reactive Yellow 42	13,99	Asgher ve Bhatti, 2011
Limon kabuğu	Reactive Red 45	15,21	Asgher ve Bhatti, 2011
Limon kabuğu	Reactive Blue 19	14,80	Asgher ve Bhatti, 2011
Limon kabuğu	Reactive Blue 49	27,41	Asgher ve Bhatti, 2011
Bambu kömürü	Methylene Blue,	14,99	Liao vd., 2012
Modifiye bambu kömürü	Methylene Blue	17,32	Liao vd., 2012
Bambu kömürü	Acid Orange 7	4,91	Liao vd., 2012
Modifiye bambu kömürü	Acid Orange 7	9,28	Liao vd., 2012
Portakal kabuğu	Acid Violet 17	19,88	Sivaraj vd., 2001
Patates kabuğu	Methylene Blue	33,55	Oktem, 2012
Sarımsak Kabuğu	Direct Red 12B	37,96	Asfaram, 2014
Salatalık Kabuğu	Methylene Blue	111,11	Akkaya, 2013
Kavun Kabuğu	Methylene blue	333,33	Djelloul, 2014
Kitosan pullar	Acid Yellow	mg/g	Iqbal vd., 2011

Gill vd. (2013) yaptıkları çalışmada karışık meyve atıkları ile sulu ortamdan Nikel metalini uzaklaştırmaya çalışmışlardır.

Flores-Garnica (2013) tarafından yapılan çalışmada *Litchi chinensis* tohumu kullanılarak sulu ortamdan Ni^{+2} iyonun uzaklaştırılması çalışılmıştır. Deneysel veriler, *Litchi chinensis* tohumunun biyosorpsiyon kapasitesinin, pH, başlangıç Ni^{+2} konsantrasyonuna, temas süresine, ve sıcaklık gibi çalışma değişkenlerine bağlı olduğunu göstermiştir.

Salem vd. (2014) tarafından modifiye edilmiş yenedünya (*Eriobotrya japonica*) kabuğu ile atık sudan Ni^{+2} adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Salehi vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada kahverengi alg türü olan *Cystoseira trinodis*'in yüzeye tutunma metodu ile biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır.

Ma vd. (2014) modifiye edilmiş kitosan tarafından Ni^{+2} iyonlarının sulu çözeltide biyosorpsiyonunu araştırmıştır.

Tablo 2.2. Farklı tarımsal atıklar ile Ni^{+2} arıtımı

Tarımsal Adsorbentler	Adsorpsiyon (mg/g)	Kaynaklar
Karışık meyve atıkları	79,32	Gill vd., 2013
<i>Litchi chinensis</i> tohumu	66,62	Flores-Garnica, 2013
Yenedünya kabuğu	27,55	Salem vd., 2014
<i>Cystoseira trinodis</i>	14,58	Salehi vd., 2014
Modifiye kitosan	32,40	Ma vd., 2014
Kış Kabağı Kabuğu	54,12	Bu çalışmada

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada katı bir atık olan kış kabağı (*Cucurbita maxima*) kabuğu kullanılmıştır. *C. maxima*, Gaziantep ilindeki tarım arazilerinden temin edilmiştir. Kabağın kabuğu soyularak elde edilmiştir. Elde edilen kabuklar Gaziantep Üniversitesi, Hidrobiyoloji Laboratuvarı'na getirilmiştir. Temin edilen numuneler musluk suyu ile yıkanmış ve uygun şartlarda kurutulmuştur. Kurutulan kabak kabukları, havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Bu tozlar sırasıyla 500, 250, 125 ve 63 µm çelik eleklerden geçirilip farklı parçacık büyüklüklerine (63-125µm, 125-250 µm ve 250-500 µm) sahip adsorbentler elde edilmiştir. Adsorbentler önceden hazır edilen steril ve kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.

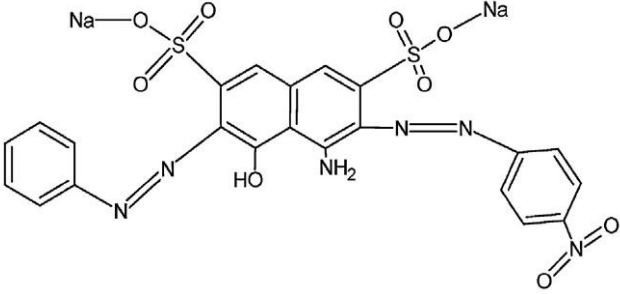


Şekil 3.1 *Cucurbita maxima*'nın genel görünüşü

3.2. Acid Black 1

Adsorpsiyon çalışmalarında Acid Black 1 (AB 1) boyar maddesi kullanılmıştır. Tablo 3.1.'de Acid Black 1'in genel karakteristik özellikleri verilmiştir AB 1'in stok çözeltileri distile su ile 1g/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltilerinin tam homojenliğinin sağlanması için sıcak su banyosunda 50 °C'de bekletilmiştir. Farklı başlangıç boya miktarları stok boya çözeltisi kullanarak ayarlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH'ları önceden hazırlanmış olan HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 250 ml'lik erlenlere 100 ml'lik adsorpsiyon çözeltisi hazırlanarak ve içerisine adsorbentler eklenerek deney başlatılmıştır.

Tablo 3.1 Acid Black 1'in karakteristik özellikleri

Kimyasal Yapısı	
Kimyasal Formülü	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Molekül Ağırlığı	616,49 g/mol
CAS NO.	
λ_{max}	618 nm
Color Index Adı	Acid Black 1
Tehlike Kodu	Xi, C, F
Sınıflandırma	Diazoboya
Eş Anlamları	Asit Siyah 1; Amido Schwarz, Amido siyah; Acidal Siyah 10B; Acidal Lacivert 3BR; Naftalin Siyah 10B, Naftol Mavi siyah; Asit Mavi Siyah B; Naftol Mavi Siyah 10B; Metamine Mavi Siyah; Tertracid Mavi Siyah NB; Buffalo Siyah NBR;
Sudaki Çözünürlük	10 g/L (25 °C)

3.3. Adsorbentin Karakterilizasyonu

3.3.1. FTIR Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR-ATR; Fourier transform infrared equipped with on attenuated total reflection spectrometer) spektrometre (Perkin Emler Spectrum 100 FTIR-ATR spektrofotometre) ile kış kabağı kabuğunun yüzey yapısı karakterilize edilmiştir. Ayrıca adsorbentlerin doğal yapılarının yanında boya arıtımı sonrası yapısı, ağır metal yüklendikten sonraki yapısı ve ağır metal yüklü adsorbentle boya arıtımı sonrası yapıları FTIR-ATR analizi ile incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığın adsorbentin arıtım kapasitesi üzerindeki etkisi FTIR-ATR analizi ile değerlendirilmiştir.

3.3.2. Adsorbentin pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

C. maxima kabuğunun pH sıfır yük noktasının belirlenmesi (pH_{syn} ; pH zero point charge) toz adsorbent ekleme metoduna göre belirlenmiştir (Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009a). 100 ml'lik erlen içerisinde 50 ml NaCl çözeltisine 0,5 g adsorbent karıştırılmıştır. Denemelerde 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Kesikli deney çözeltilerinin başlangıç pH'ları (pH_i) seyreltik (0,1 M) HCl ve yoğun (1,0 M) NaOH çözeltileri kullanarak ayarlanmıştır. Erlenler 150 devir/dak.'da 24 saat orbital çalkalayıcı üzerinde bekletilmiştir. Çalışma sonunda çözeltilerin final pH'ları (pH_f) ölçülmüştür. pH_{syn} düzeyi pH_i 'ye karşı pH_f eğrisinden belirlenmiştir.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Acid Black 1 boyar maddesinin *C. maxima* kabuğu kullanılarak uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin partikül büyüklüğünün (63-125, 125-250 ve 250-500 μm), adsorbent miktarının (0,5; 1; 2 ve 4 g/L), başlangıç pH değerinin (pH 1-9), sıcaklığın (298, 308 ve 318 K), başlangıç boya konsantrasyonunun (40, 80, 120,160, 200 ve 240 mg/L), etkileşim zamanının (0, 2, 5, 10, 15, 30, 40 ve 50 dak.) etkileri çalışılmıştır.

Kabak kabuğu ile ortamdan Nikel (Ni^{+2}) uzaklaştırma çalışması yapılmıştır. Çalışmalarda, 250 ml'lik erlen içerisinde 100 ml Nikel adsorpsiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin başlangıç Ni^{+2} konsantrasyonu 200 mg/L ve çözeltisi pH'sı

5'e ayarlanmıştır. Başlangıç adsorbent miktarı 1 g/L olarak seçilmiştir. Metal adsorpsiyon çözeltisi içeren erlenler orbital çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak da 60 dak. bekletilmiştir. Çalışma sonunda Ni⁺² yüklenen adsorbent santrifüj yöntemi ile adsorpsiyon çözeltisinden ayrılmıştır. Elde edilen Ni⁺² yüklü kabak kabukları etüvde 70 °C de kurutulmuştur. Adsorpsiyon çözeltisinde kalan Nikel konsantrasyonu atomik adsorpsiyon spektrometre (Perkin Erler aa 400 USA) 212 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

Elde edilen Ni⁺² yüklü kabak kabuğu AB 1 çözeltilerinin adsorbsiyon işlemlerinde adsorbent olarak kullanılmıştır. 63-125 µm partikül büyüklüğüne sahip Ni⁺² ile yüklenmiş adsorbentin arıtım kapasitesi başlangıç boya konsantrasyonunda (40, 80, 120, 160, 200 ve 240 mg/L), etkileşim zamanında (0, 2, 5, 10, 15, 30, 40 ve 50 dak.) ve sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) araştırılmıştır.

Başlangıç boya değerleri (t=0) UV/Vis spektrofotometre (Jenway 6305) ile max 618 nm'de ölçülmüştür. Adsorpsiyon çözeltilerine adsorbentler eklenerek çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak. döngüde çalkalanmıştır. Farklı zaman aralıklarında (t= 0, 2, 5 10, 15, 30, 40 ve 50 dak.) adsorpsiyon çözeltilerden 5 ml örnek alınıp 6000 devir/dak'da 6 dak. santrifüj edilmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonları spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Bu işlem 50 dak. boyunca belirtilen zaman aralıklarında uygulanmıştır. Bu boyar maddenin standart eğrisi boya konsantrasyonu (mg/L) ile optik densite (O.D) değerleri arasındaki ilişkisi ile belirlenmiştir. Bu ilişki absorbansların mg/L cinsinden boyar maddenin miktarını belirlemede kullanılmıştır.

Çalışma süresinde adsorbent ile adsorplanan boya miktarı q_t (mg/g) ve q_{eq} (mg/g) aşağıdaki eşitlikler kullanarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

q_t = t zamanında birim kabuk kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarı (mg/g)

q_{eq} = dengede birim kabuk kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarı (mg/g)

C_o = Başlangıç boya miktarı (mg/L)

C_t = Deneyin t zamanında çözeltide kalan boya miktarı (mg/L)

C_e = Dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

M = Adsorbent miktarı (g)

3.5. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon işlemi zaman gerektiren bir süreçtir. Adsorpsiyon sisteminin tasarımı için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi önemli bilgiler sağlamaktadır (Aksu, 2005). Çalışmada, adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır (Aravindhan vd., 2007; Bekçi vd., 2009; Çelekli vd., 2010). Kinetik modellerin eşitlikleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Kinetik modellerin eşitlikleri

Kinetik Model	Eşitlik	Numara	Kaynakça
Pseudo ikinci derece kinetik	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	(3)	Ho ve McKay, 1999
Logistik model	$y = \frac{a}{\left\{1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c\right\}}$	(4)	Dalgıç, 1998
Intra-partikül difüzyon modeli	$q_t = k_t t^{0.5} + I$	(7)	Weber ve Morris, 1963

3.6. Denge Modellemesi

Atık sularındaki istenmeyen maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için adsorbsiyon ile ilgili bilgiler önemlidir. Denge, çözeltideki kirletici madde (C_{eq} , mg/L) ile birim biyosorbent ile tutulan boya miktarı (q_{eq} , mg/g) arasındaki doğrusal durumu tanımlamak için Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) modelleri kullanılmıştır. Çalışmada AB 1 boyar maddesinin kış kabağı kabuğu ile gideriminde kullanılan modellerin çeşitleri Tablo 3.3 te verilmiştir.

Tablo 3.3 Denge Modellerinin Eşitlikleri

Denge modelleri	Eşitlik	Numarası	Kaynakça
Langmuir	$q_{eq} = \frac{bq_0C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$	(8)	Langmuir, 1918
	$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$	(9)	Foo ve Hameed, 2010
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(10)	Freundlich, 1906

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) adsorbentin yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgeler bulunmaktadır. Freundlich modelinde ise, ne homojen ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeninin olmadığını farz etmektedir (Freundlich, 1906).

3.7. Modellerin Hata Analizi

Acid Black 1 boyar maddesinin *C. maxima* kabuğu ile adsorpsiyonunu açıklayan en iyi modeli bulmak için; deneysel ve modellerden elde edilen verilere hata fonksiyonları uygulanmıştır. Çalışmada, hataların karelerinin toplamı (sum of square errors; *SSE*) kullanılmıştır (Foo ve Hameed, 2010; Çelekli vd., 2010).

Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}})^2}{N}} \quad (11)$$

q_{exp} ; deneylerden elde edilen birim kabuk başına tutulan boya miktarı (mg/g)

q_{pred} ; modellemelerden elde edilen birim kabuk kütlesi başına tutulan tahmini boya miktarı (mg/g)

N ; örnek sayısıdır.

3.8. İstatistiksel Yöntemler

Çalışmada, adsorbentin farklı parçacık büyüklüklerinde, farklı adsorbent miktarında, farklı pH düzeylerinde, başlangıç boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda *C. maxima* kabuğu tarafından uzaklaştırılan boya miktarları arasındaki farklılıkları belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Gruplar arasında boya uzaklaştırma miktarlarının kıyasında ANOVA Duncan çoklu testten yararlanılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 16.0 (SPSS Inc. Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ile modellerden tahmin edilen değerler arasındaki uyum ilişkisi SigmaPlot version 11 (Systat Software, IAnC. California, USA) bilgisayar programı Marquardt-Levenberg algoritması yardımıyla hesaplanmıştır.

3.9. Desorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon çalışması, Acid Black 1 çözeltisi ile, (pH= 2) adsorbent arasındaki etkileşim 25 °C'de 60 dakika bekletilmiştir. Çalışma sonunda adsorbentin birim kütle başına ne kadar boya adsorpladığını bulmak için 5 ml çözelti, 6000 devir/dak.'da 6 dak santrifüj edilip, çözeltide kalan boya konsantrasyonu spektrofotometrede (618 nm) ölçülmüştür. Adsorpsiyon işleminde elde edilen boya yüklü adsorbentler 75 °C etüvde kurutulmuş ve desorpsiyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları 250 ml'lik erlenler içerisinde 100 ml çözelti olacak şekilde yapılmıştır. pH 7, 8, 9 ve 10 olup pH'nın desorpsiyon işlemi üzerindeki etkileri hazırlanan çözeltilere, boya tutmuş adsorbentlerden eklenerek çalışmalar yürütülmüştür. Erlenler 150 devir/dak.'da çalkalanarak farklı birim zamanlarda ($t= 5, 10, 15, 30$ ve

45 dak.) çözeltilerden 5'er mL çözelti alınarak 6000 devir/dak. da 6 dak. santifüjlenmiş ve çözeltideki boya konsantrasyonu 618 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür.

Aynı işlemler Ni⁺² yüklü adsorbent için yapılmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki formül kullanılarak desorpsiyon miktarı yüzde olarak bulunmuştur.

$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{\text{desorbe edilen boyar madde miktarı}}{\text{adsorbe edilen boyar madde miktarı}} \times 100 \quad (12)$$

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Acid Black (AB) 1 boyar maddesinin sulu ortamdan kış kabağı kabuğu ile gideriminde;

- (i) Adsorbentin parçacık ebatının (63 - 125, 125–250 ve 250-500 μm),
- (ii) Adsorbent dozunun (0,5; 1; 2 ve 4 g/L),
- (iii) Başlangıç pH değerinin (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9),
- (iv) Sıcaklık düzeyinin (298, 308 ve 318 K),
- (v) Başlangıç boya konsantrasyonlarının (40, 80, 120, 160, 200 ve 240 mg/L),
- (vi) Etkileşim zamanının ($t=$ 0, 2, 5, 10, 15, 30 ve 45 dak),

Ayrıca, Ni^{+2} yüklü kış kabağı kabuğu ile AB 1 adsorpsiyonunda;

- (vii) Etkileşim zamanının (0, 2, 5, 10, 15, 30 ve 45 dak.),
- (viii) Başlangıç boya konsantrasyonunun (40, 80, 120, 160, 200 ve 240 mg/L)
ve
- (ix) Sıcaklığın (298, 308 ve 318 K) etkileri araştırılmıştır.

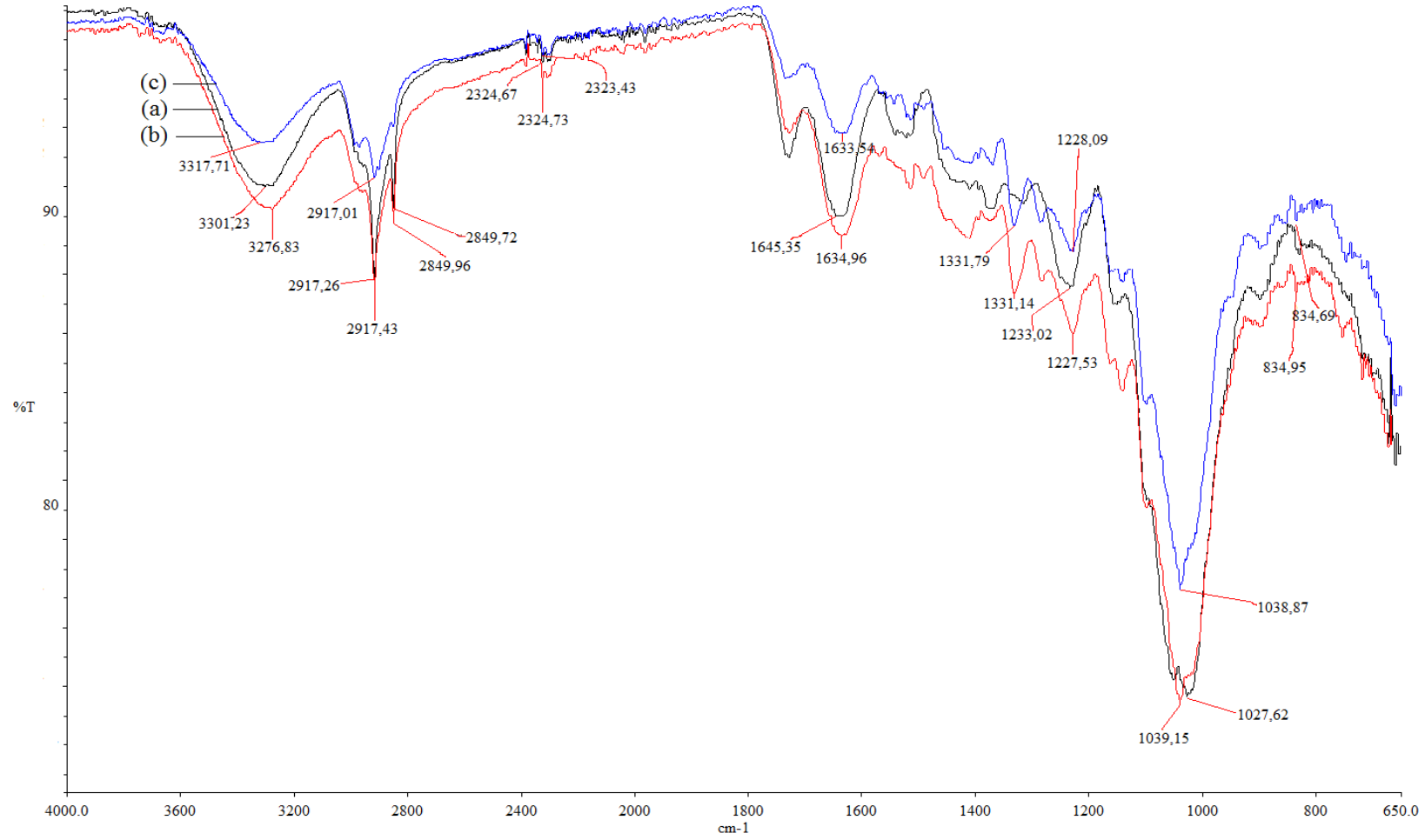
4.1. Adsorbentin Karakterize Edilmesi

Adsorpsiyon kapasitesi adsorbent yüzeyinin kimyasal yapısına bağlıdır. Adsorbent yüzeyi amino, hidroksil, karboksil, karbonil, sülfat ve fosfat gibi çeşitli fonksiyonel grupları içermektedir. Bu gruplar ksenobiyotik molekülleri bağlayabilmektedir. Dolayısıyla, adsorbentin yüzeyinin kimyasal yapısının belirlenmesi adsorpsiyon çalışmaları için çok önemlidir.

Çalışmada, adsorbentin doğal ve Ni⁺² yüklenmiş kış kabağı kabuğunun AB 1 adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey yapısının karakterizasyonu FTIR-ATR ile analiz edilmiştir. FTIR-ATR sonuçları Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 a-c’de verilmiştir. FTIR-ATR ile analizleri sonucunda kış kabağı kabuğunun AB 1 adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Adsorbentin AB 1 arıtımı öncesi sade yüzey yapısı (Şekil 4-1a), AB 1 adsorpsiyon sonrası (Şekil 4-1b) ve Ni⁺² yüklü adsorbentin AB 1 arıtım sonrası (Şekil 4-1c) farklı pik eğrilerine sahip olmuştur. FTIR analizi sonucunda adsorbentin arıtım öncesi yüzey yapısında 3301, 2917, 1645, 1370, 1233, 1027 ve 834 1/cm piklerine sahip olmuştur (Tablo 4.1). AB 1 adsorpsiyonu sonucunda adsorbent yüzeyinde bazı fonksiyonel gruplar işaret eden piklerin değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası kış kabağı kabuğu yüzeyinde 3317, 1633,1331, 1228 ve 1038 1/cm şeklinde pikler değişmiştir. Ni⁺² yüklü adsorbent ile AB 1 giderimi sonucunda ise 3277, 1635, 1331, 1228 ve 1039 1/cm pikler ile farklılıklar göstermiştir. Spektrum piklerindeki bu değişimler adsorbent ile AB 1 molekülleri ve Ni⁺² iyonları arasındaki bağ veya etkileşimlerden dolayı olmaktadır. Adsorbent ile iyonik boya arasındaki bu etkileşimler; kaju cevizi ile Congo Red (Senthil Kumar vd., 2010), bal kabuğu kabuğu ile Lanaset Red G (Çelekli ve Bozkurt, 2013b) ve *Nizamuddina zanardini* ile Acid Black 1 adsorpsiyonlarında görülmüştür.

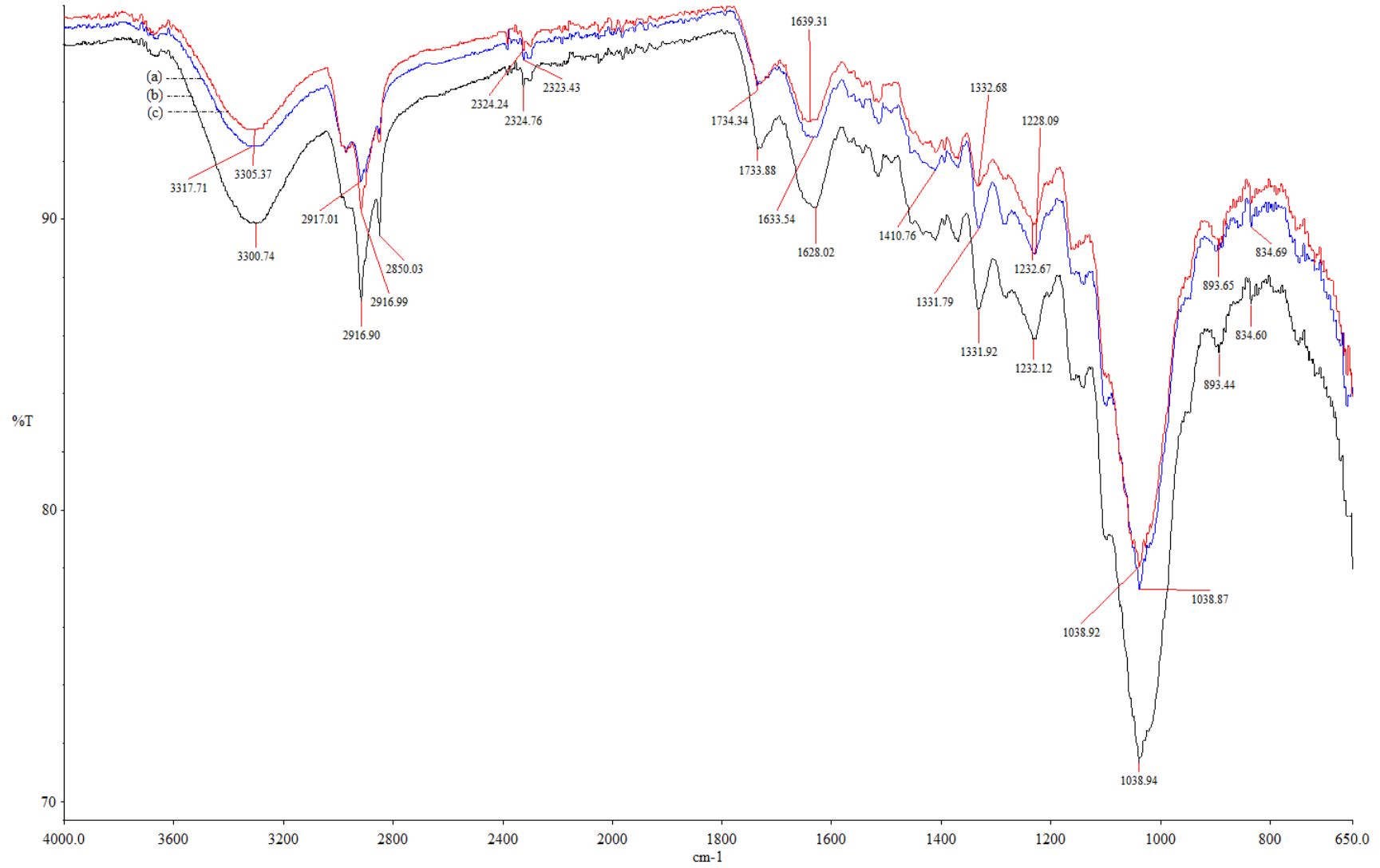
Tablo 4.1 Acid Black 1 ve Ni⁺² arıtım öncesi ve sonrası kış kabağının FTIR-ATR analizi

Fonksiyonel grup	Sade	Sade AB 1	Ni ⁺² yüklü
-NH ₂ , amino	3301,23	3317,71	3276,83
-OH hidroksil	2917,26	2917,01	2917,43
-C=O amid, N-H	1645,35	1633,54	1634,96
-C-H, -CH ₃	1370,21	1331,79	1331,14
-C-O	1233,02	1228,09	1227,53
-C-O-C, -OH	1027,62	1038,87	1039,15



Şekil 4.1. Kış kabağı kabuğunun (a) sade yapısı, (b) sade boyalı ve (c) Ni²⁺ yüklü FTIR-ATR analizi

Nikel yüklü adsorbentin AB 1 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda FTIR spektrumu Şekil 4.2 a-c'de verilmiştir. Çalışmada, 298 K (Şekil 4. 2. a), 308 K (Şekil 4. 2. b), ve 318 K (Şekil 4. 2. c) sıcaklıkta Ni^{+2} yüklü adsorbent farklı piklere sahip olmuştur. Ortam sıcaklığı Ni^{+2} yüklü adsorbent ile AB 1 molekülleri arasındaki etkileşimi etkilediği spektrumda açıkça görülmüştür. Çalışma sonucunda, adsorbent ile AB 1 molekülleri adsorpsiyonunda amid, amid 2, ve -C-N gibi fonksiyonel gruplar önemli rol oynamıştır.

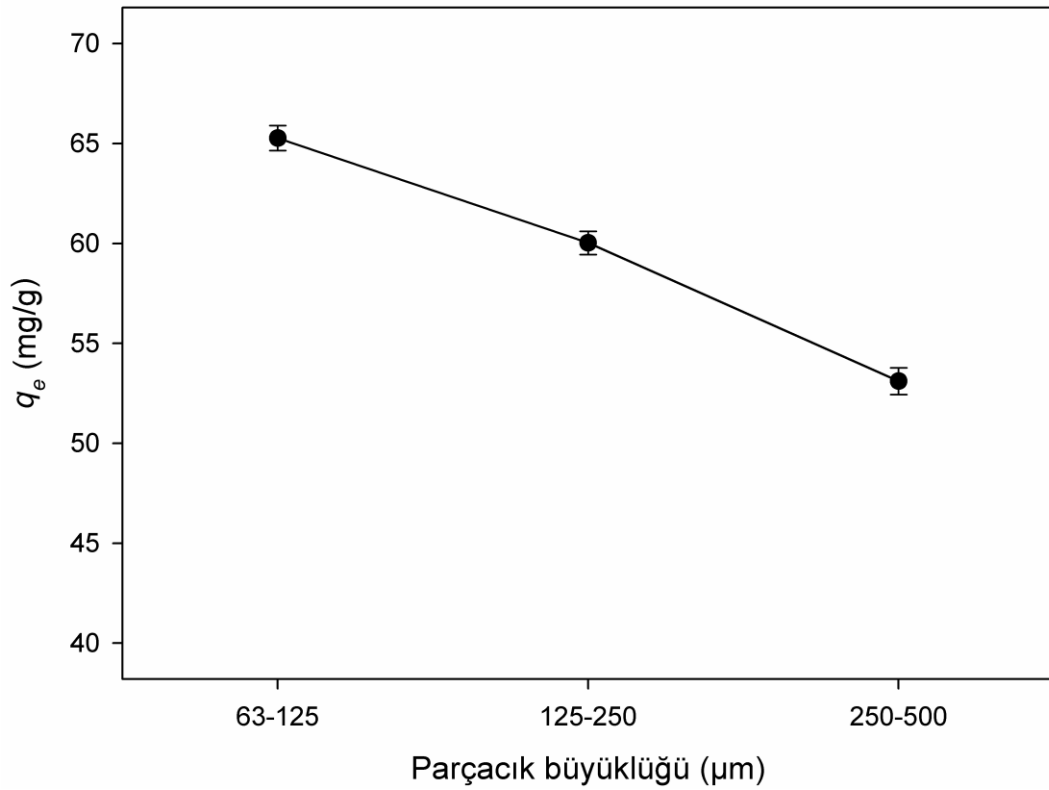


Şekil 4.2. Ni²⁺ yüklü kış kabağı kabuğunun (a) 298, (b) 308 ve (c) 318 K sıcaklıklarında Acid Black 1 adsorpsiyon sonrası FTIR sonuçları

4.2. Adsorbentin Parçacık Büyüklüğünün Etkisi

Adsorpsiyon sürecinin en önemli faktörlerinden birisi adsorbent parçacık büyüklüğüdür. Bu aşama adsorpsiyon işlemi etkili ve maliyetinin düşürülmesi açısından son derece önemlidir.

Çalışmada adsorbent parçacık büyüklüğünün etkisini anlamak için; adsorbent üç parçacık büyüklüğü (63 - 125, 125–250 ve 250- 500 μm) 50 mg/L Acid Black 1 çözeltisi ile etkileşime bırakılmıştır. Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.3'te verilmiştir.



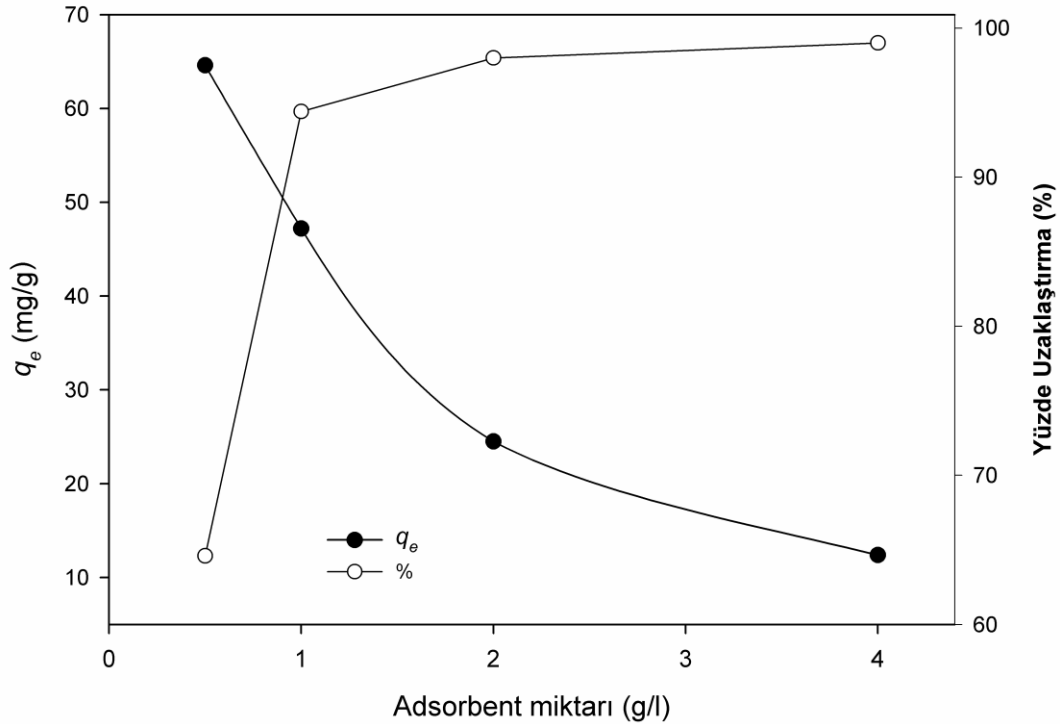
Şekil 4.3. Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon üzerine etkisi

Yapılan deney sonucunda, adsorbentin parçacık büyüklüğü 500 μm 'den 63-125 μm 'ye küçüldükçe, adsorpsiyon miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,05$) artmıştır. Adsorbentin parçacık büyüklüğü küçüldükçe adsorbentin yüzey alanının artmasına neden olmaktadır. Böylece daha fazla AB 1 boya molekülleri ile etkileşime giren adsorbent adsorpsiyonunun kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Adsorbentin parçacık büyüklüğünün azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin artması

önceki çalışmalarda da görülmüştür (Kauah vd.,2013, Paul vd., 2013, Prola vd., 2013). Adsorpsiyon kapasitesi en fazla 63-125 µm parçacık büyüklüğüne sahip adsorbent yapılacak olan çalışmalar için tercih edilmiştir.

4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin verimli olması açısından adsorbent miktarının belirlenmesi önemli rol oynamaktadır (Salleh vd., 2011). Çalışmada 63 - 125 µm'lik parçacık büyüklüğüne sahip 4 farklı adsorbent miktarı (0,5, 1, 2 ve 4 g/L) 50 mg/L AB 1 başlangıç boya konsantrasyonunu içeren çözeltilerde çalışılmıştır. Adsorbent dozunun AB 1' in arıtım üzerine etkisi Şekil 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorbent miktarının AB 1'in arıtım üzerine etkisi

Çalışma sonucunda, en fazla boya giderimi 4 g/L' de olmuştur. Ancak birim adsorbent başına adsorbe edilen boya miktarı (mg/g); adsorbent miktarı 4 g/L'den 0,5 g/L'ye doğru düştükçe AB 1' in adsorpsiyonu önemli derecede ($p < 0,05$) azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, adsorpsiyon çözeltilinde adsorbent miktarı artması ile adsorbentin üst üste yığılması sonucu adsorbent ile boya molekülleri arasındaki etkileşim azalmasıdır. Dolayısıyla 0,5 g/L adsorbent miktarında çözeltilerde yığılmalar

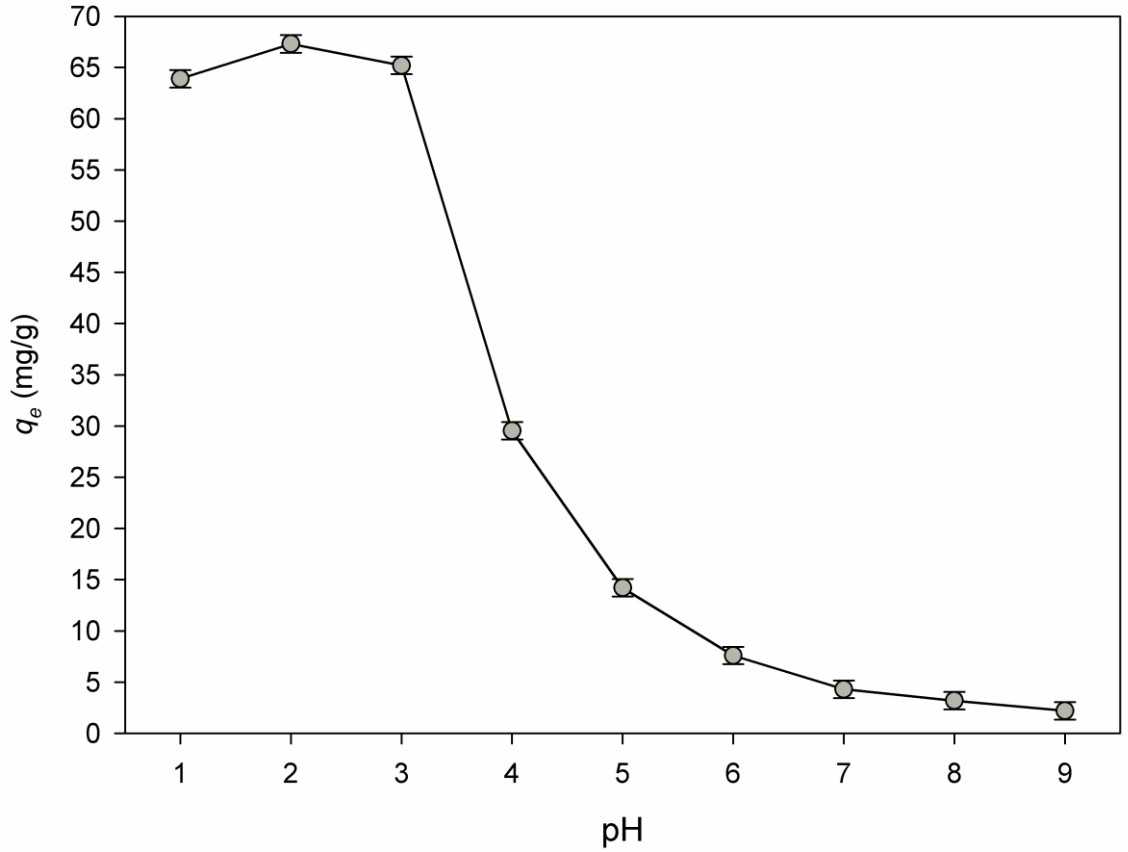
engellenmiştir. Böylece adsorbentin yüzey alanının artması ile kış kabağı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

4.4. Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Çözelti pH değeri, hem adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hem de çözeltilerdeki istenilmeyen molekülün kimyası üzerinde önemli etkilere sahiptir (Aksu ve Tezer, 2005; Salleh vd., 2011). Dolayısıyla, adsorpsiyon süresince, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için adsorpsiyon çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesi çok önemlidir (Saratale vd., 2011).

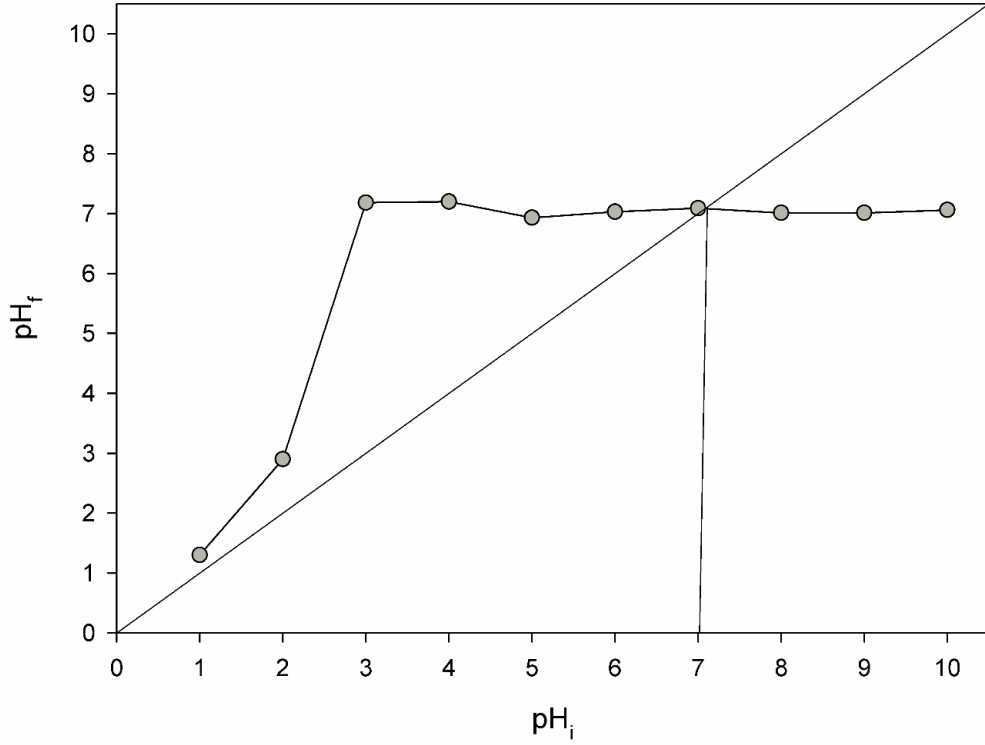
Çalışmada, başlangıç pH düzeyinin (pH 1-9) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 50 mg/L AB 1 çözeltisinde, 63–125 µm parçacık büyüklüğünde adsorbent 0,5 g/L miktarı olacak şekilde yapılmıştır. Başlangıç pH düzeyinin adsorpsiyon sürecine etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir. Kış kabağı kabuğunun AB 1 adsorpsiyon kapasitesi pH 4 ile pH 9 arasında çok düşük iken pH 1-3 arasında ise pozitif yönde desteklenmiştir. Çalışma sonucunda en iyi adsorpsiyon pH 2'de gerçekleşmiştir. Ancak adsorpsiyon kapasitesi pH 1-3 arasında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir ($p > 0,05$).

Çözelti pH düzeyinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini anlamak için, adsorbentin pH sıfır yük noktasının (pH_{syn}) belirlenmesi önem arz etmektedir (O'Mahony vd. 2002, Al-Degs vd., 2008; Çelekli vd., 2010). Bu çalışmada adsorbentin pH_{syn} 7,03 olarak bulunmuştur (Şekil 4.6). Bu pH_{syn} düzeyinde kış kabağı kabuğu ile AB 1 molekülleri arasındaki etkileşim minimum düzeydedir (Çelekli vd., 2013). Adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç pH değeri adsorbentin pH_{syn} altındaki değerlerinde, adsorbent yüzeyi protonlanarak pozitif yüklenmektedir. Böylece, AB 1 gibi negatif yüklü boyar maddeleri ile adsorbent arasında elektrostatik çekim kuvvetinin artması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yüksek pH değerlerinde ise adsorbent negatif yüklenir ve negatif yüklü boyar maddenin arıtımı, elektrostatik itme gücü nedeni ile düşürmektedir (Aksu ve Tezer, 2005; Salleh vd., 2011; Saratale vd., 2011; Mitrogiannis vd., 2015).



Şekil 4.5. Başlangıç pH düzeyinin adsorpsiyon sürecine etkisi

Çalışma sonucunda, pH 2’ de pozitif olarak yüklenen kış kabağı kabuğu AB 1 moleküllerini daha fazla miktarda tutmuştur. Reddy vd. (2012) çalışmalarında, anyonik bir boya olan Congo Red boyar maddesinin sulu çözeltisinden *Zizyphus maruritiana* tohumları ve Naveen vd. (2011) çalışmalarında Reactive Red 120’nin *Hydrilla verticillata* ile gideriminde en iyi adsorpsiyon pH 2’ de gerçekleşmiştir. Daha sonraki yapılan çalışmalarda çözelti pH’sı olarak pH 2 seçilmiştir. Bu çalışmada adsorpsiyon düzeyinin en fazla olduğu pH 2’ de yapılacak çalışmalarda tercih edilmiştir. Farklı makro algler ile AB 1 ‘in adsorpsiyonunu düşük pH düzeyleri desteklediği rapor edilmiştir (Kousha vd., 2012, Esmaeli vd., 2013).



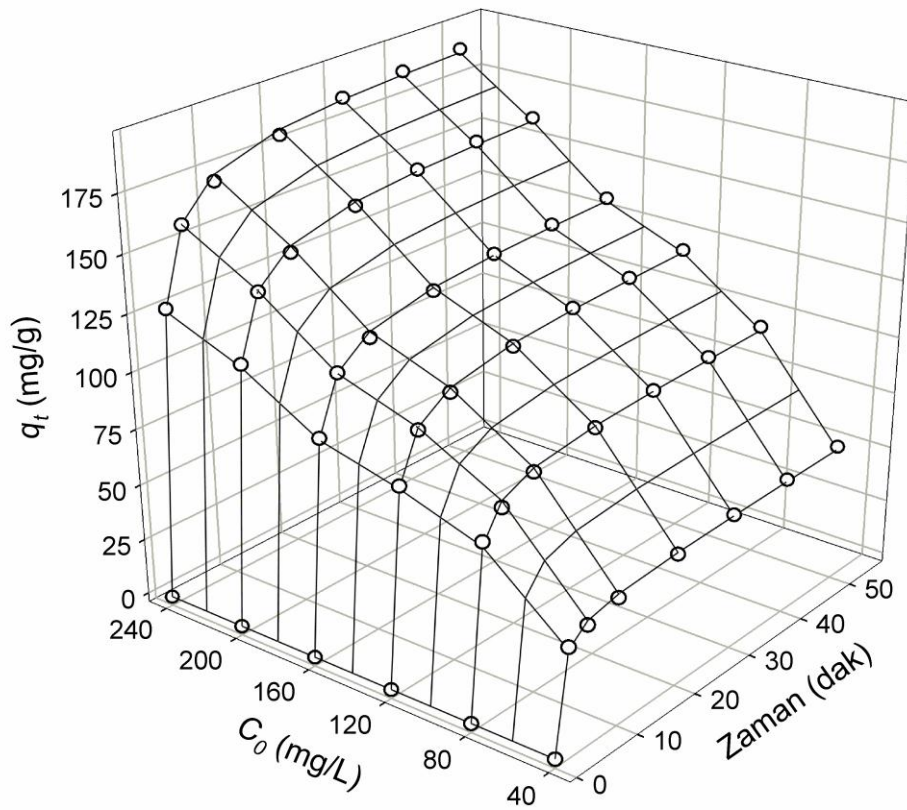
Şekil 4.6. Adsorbentin pH sıfır yük noktası (pH_{syn})

4.5. Sıcaklığın Etkisi

Ortam sıcaklık adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli bir faktördür. *C. maxima* kabuğu ile AB 1'in giderimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için 298, 308 ve 318 K sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığının artması ile AB 1 arıtım miktarı azalmıştır. Dolayısıyla, adsorpsiyon işleminde sürecin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Fıstık kabuğu ile Indosol Yellow BG boyar maddesinin sulu ortamdan adsorpsiyon işleminde sürecin ekzotermik olduğunu rapor edilmiştir (Sadaf ve Bhatti, 2013). Çalışma sonucu, boya molekülleri ile adsorbent yüzeyinde bulunan aktif gruplar bulunan adsorbent arasındaki etkileşimin çoğunlukla fiziksel karakterde olduğu göstermiştir.

4.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Ve Etkileşim Zamanının Etkisi

Başlangıç AB 1 miktarının (40, 80, 120, 160, 200 ve 240 mg/L) adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi pH 2' de 63 – 125 µm parçacık büyüklüğünde, 1g/L adsorbent düzeyinde ve üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) denemeler yapılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.7. Başlangıç boya miktarının pH 2'deki AB 1 tutma kapasitesi üzerine etkisi

Başlangıç AB 1 miktarının 40 mg/L'den 240 mg/L'ye artması ile *C. maxima* kabuğu ile adsorbe edilen boya miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,01$) artmıştır. Adsorpsiyon çözeltisindeki başlangıç boya konsantrasyonunun artması, boya moleküllerinin adsorbent üzerine geçişini arttırıcı güç sağlamasıdır (Çelekli ve Bozkurt, 2013; Paul vd., 2013). Ayrıca, başlangıç boya miktarının artması ile adsorbent ile boya molekülleri arasındaki etkileşimin olasılığını arttırmaktadır (Çelekli ve Bozkurt, 2013).

Etkileşim zamanının adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi Şekil 4.7’de gösterilmiştir. *C. maxima* kabuğu; çalışmanın ilk 5 dakikasında AB 1 moleküllerini önemli derecede ortamdaki uzaklaştırmıştır ($p < 0,01$). Bu süreden sonra arıtım oranı giderek azalmış ve azalma statik denge durumuna gelinceye kadar sürmüştür. Adsorpsiyon sürecinde, arıtımda etkili olan fonksiyonel gruplar başlangıçta çok miktarda olup zamanla dolmaktadır. Dolayısıyla zamanla, boya moleküllerini tutacak fonksiyonel grup sayısının azalması veya doyması nedeniyle ortamdaki boya moleküllerinin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır (Demirbaş, 2006; Çelekli vd., 2012). Adsorpsiyon işlemi çok kısa bir sürede (50 dak) tamamlanmıştır. Çalışmada kullanılan kış kabağı kabuğu, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentlere göre çok kısa sürede tamamlanmıştır (Çelekli vd., 2012, Kousha vd., 2012, Selvam vd., 2013, Esmali vd., 2013). Bu durum adsorpsiyon maliyeti açısından son derece önemlidir.

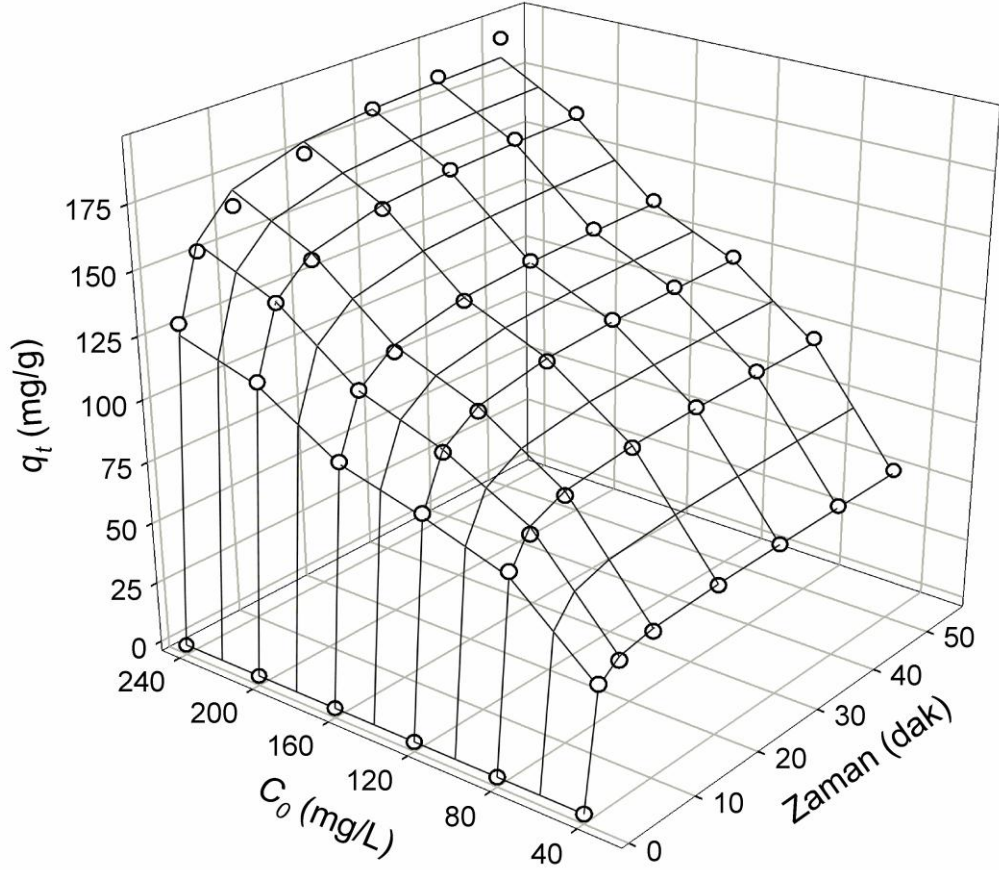
4.7. Ni⁺² Yüklü Adsorbente Başlangıç Boya Miktarı ve Etkileşim Zamanının Etkileri

Kış kabağı kabuğu (1 g/L) ile 200 mg/L Ni⁺² çözeltisi pH 5’te 150 ml erlen devir/dak.’da 60 dakika bekletilmiştir. Çalışma sonucunda adsorbentin Ni⁺² adsorpsiyon kapasitesi 54,12 mg/g olarak kaydedilmiştir. Nikel yüklü kış kabağı kabuğu adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanılmıştır.

Nikel (Ni⁺²) yüklü adsorbent başlangıç AB 1 miktarının (40, 80, 120, 160, 200 ve 240 mg/L) etkisi pH 2’ de 63 – 125 µm’ lik parçacık büyüklüğünde, 0,5g/L adsorbent düzeyinde ve üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) denemeler yapılmıştır. Ni⁺² yüklü *C. maxima* kabuğu başlangıç AB 1 miktarının artması ile adsorpsiyon miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,01$) artmıştır (Şekil 4.8). Çalışma sonucunda, Ni⁺² ile işlenmiş kış kabağı kabuğu doğal yapısına göre AB 1 adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Etkileşim zamanının Ni⁺² yüklü adsorbent kullanılarak adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. Metal yüklü adsorbent, doğal adsorbent kullanılması ile yapılan adsorpsiyon işlemine benzer bir davranış göstermiştir. Çalışmanın ilk 5 dakikasında boya moleküllerini önemli bir miktarını uzaklaştırmış ($p < 0,01$) ve sorpsiyon işlemini 50 dak.’da tamamlamıştır. Ayrıca, işlenmiş adsorbent sadece Ni⁺² iyonlarını değil ayrıca AB 1 moleküllerinin giderimini de sağlamıştır.

Gerek adsorpsiyon süresinin kısa olması ve istenilmeyen iki molekülün ortamdaki uzaklaştırılması adsorpsiyon maliyeti açısından son derece önemlidir.



Şekil 4.8. Ağır metal yüklü (Ni^{+2}) adsorbente başlangıç boya konsantrasyonunun ve etkileşim zamanının etkisi

4.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Kış kabağı kabuğu ile AB 1'in adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek için, Pseudo ikinci derece, Logistik ve Intra-partikül difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır (Tablo 3.5). Doğal ve Ni^{+2} yüklü adsorbent ile adsorpsiyon kinetiği sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Kinetik çalışmalarının 308 ve 318 K sıcaklıktaki hesaplanan parametre değerleri verilmemiştir. Pseudo ikinci derece ve Logistik kinetik modeller deneysel verilere çok iyi uyum göstermiştir.

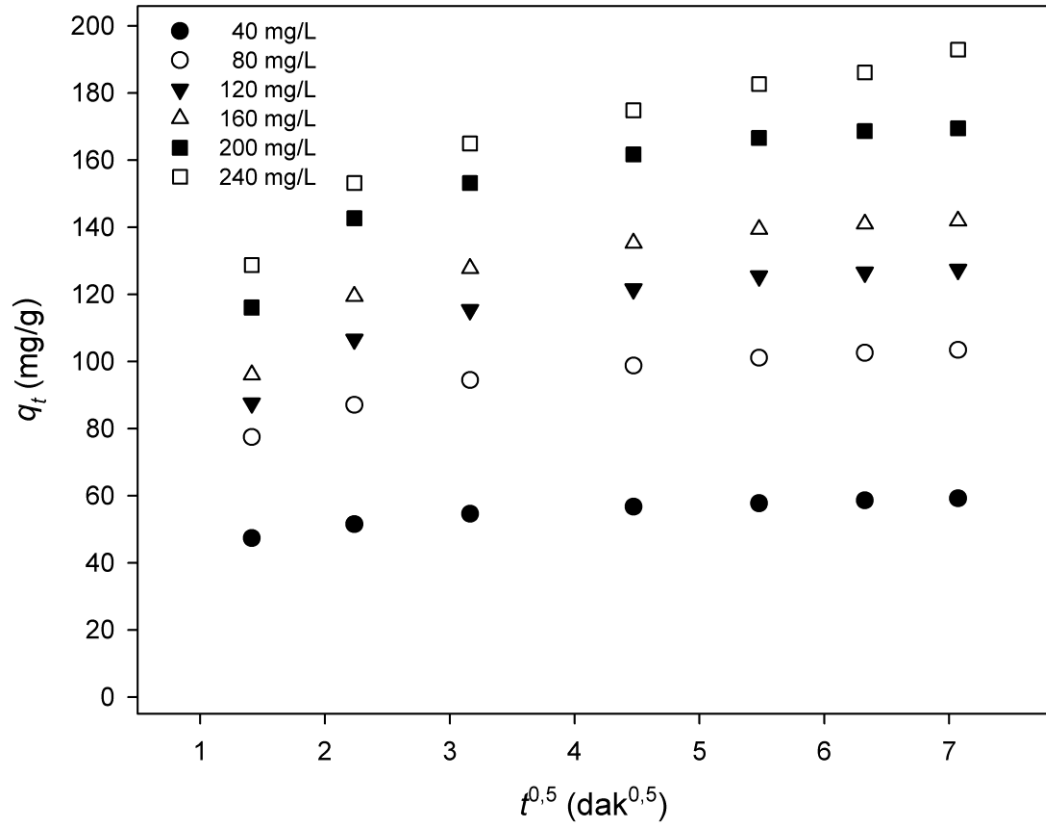
Tablo 4.2. Doğal ve Ni²⁺ yüklü adsorbent ile AB 1 adsorpsiyonun kinetik parametreleri (pH = 2; parçacık büyüklüğü = 63–125 µm; *m* = 0,5 g L, 298 K ve *t* = 50 dak.).

		Birim	Doğal adsorbent					
	<i>C</i> ₀	(mg/L)	40	80	120	160	200	240
Pseudo ikinci	<i>q</i> _{exp}	(mg/g)	57,3	100,55	124,97	139	166,58	189,7
	<i>k</i>	(g/mg min ⁻¹)	0,0278	0,013	0,008	0,007	0,006	0,005
	<i>q</i> _{pred}	(mg/g)	56,71	100,37	126,39	140,65	168,48	192,08
	R ²		0,996	0,9975	0,9992	0,9993	0,9993	0,9993
	SSE		1,137	1,576	1,093	1,192	1,430	1,567
Logistic	<i>μ</i>	(mg/g min ⁻¹)	22,168	37,218	42,675	46,824	56,810	63,369
	<i>A</i>	(mg/g)	68,69	109,34	130,38	143,9	173,07	196,54
	R ²		0,9999	0,9999	0,9999	0,9997	0,9998	0,9997
	SSE		0,103	0,297	0,390	0,812	0,780	1,013
Ni ²⁺ -yüklü adsorbent								
	<i>C</i> ₀	(mg/L)	40	80	120	160	200	240
Pseudo ikinci	<i>q</i> _{exp}	(mg/g)	59,2	103,42	127,39	141,83	169,45	192,9
	<i>k</i>	(g/mg min ⁻¹)	0,0322	0,0132	0,0079	0,0069	0,0059	0,0051
	<i>q</i> _{pred}	(mg/g)	58,65	103,19	128,75	143,41	171,29	188,84
	R ²		0,9977	0,9976	0,9992	0,9993	0,9993	0,9944
	SSE		0,899	1,598	1,118	1,213	1,455	4,426
Logistic	<i>μ</i>	(mg/g min ⁻¹)	23,67	38,65	43,88	48,24	58,24	64,93
	<i>A</i>	(mg/g)	65,61	112,34	132,87	146,81	176,02	225,84
	R ²		1,0000	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	0,9993
	SSE		0,092	0,299	0,387	0,807	0,775	1,618

Doğal adsorbent ile AB 1 adsorpsiyonunda, Pseudo ikinci derece kinetik R² değeri 0,9960-0,9993 ve SSE değeri 1,093-1,576 arasında iken Logistik model ise R² değeri 0,9997-0,9999 ve SSE değeri 0,103-1,013 arasında hesaplanmıştır. Logistik model kış kabağı kabuğu ile AB 1 adsorpsiyon kinetiğinden elde edilen deneysel verilere çok iyi uyum sağlamıştır (Şekil 4.7). Çeşitli adsorbentler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Logistik model çok uyum göstermiştir (Çelekli vd., 2012; Çelekli vd., 2014).

Pseudo ikinci derece kinetik model doğal adsorbent ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 189,7 mg/g iken Ni^{+2} yüklü adsorbent ile 192,9 mg/g olarak bulunmuştur. Logistik model ise sırasıyla 196,54 ve 225,84 mg/g olarak hesaplamıştır. Adsorbentın maksimum adsorpsiyon kapasitesini Logistik model pseudo ikinci derece modele göre daha yüksek bulmuştur. Ayrıca Logistik model göre, Ni^{+2} yüklü adsorbent işlenmemiş adsorbente göre %15 daha fazla AB 1 giderimi yaptığı göstermiştir. Logistik modele göre adsorpsiyon oranı sıcaklık arttıkça azalmıştır. Dolayısıyla bu model adsorpsiyon kinetiğinin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Intra-partikül difüzyon modeli; adsorpsiyon kinetiğini etkileyen adımların kontrol mekanizmaları ve oranı hakkında bilgi elde etmek için deneysel verilere uygulanmıştır (Weber ve Morris, 1963). Intra-partikül difüzyon modeli AB 1'in *C. maxima* ile adsorpsiyon sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Eğer q_t ile $t^{0,5}$ arasında deneysel ve model verileri arasında orjinden geçen doğrusal bir eğri ortaya çıkarsa, adsorpsiyon işleminin yalnızca intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edildiği düşünülür (Weber ve Morris, 1963). Çalışma sonuçları, hem orjinden hem de doğrusal tek bir doğru olarak bulunmamıştır. Dolayısıyla kış kabağı kabuğu ile AB 1'in adsorpsiyonunda birden fazla mekanizma rol oynamıştır (Şekil 4.9). Adsorpsiyon işleminin ilk kısmı, adsorbent yüzeyinin dışına olan boya moleküllerinin difüzyonunu ifade etmektedir. İkinci kısmı ise adsorpsiyon çözeltisinde boya konsantrasyonunun çok azalması nedeniyle adsorpsiyon denge aşamasına girmiştir. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur (Mane vd., 2007; Lakshmi vd., 2009).



Şekil 4.9. *C. maxima* ile Acid Black 1 adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi

4.9. Adsorpsiyon Modelleme

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Foo ve Hameed, 2010). Denge modellemesi ile elde edilen adsorpsiyon bilgileri, sulu ortamlardan kirletici maddelerin gideriminde adsorbentın değerlendirilmesi için gereklidir (Aravindan vd., 2007; Demirbaş, 2009; Çelekli vd., 2010).

Çalışmada, denge modellemesi (Langmuir ve Freundlich) ile çözültide kalan AB 1 miktarı (C_{eq} , mg/L) ile dengedeki birim adsorbent üzerine adsorbe edilen boya miktarı (q_{eq} , mg/g) arasındaki ilişki belirlemek için kullanılmıştır.

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) adsorbentın yüzeyinde homojen bölgeler olduğunu ve adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsaymaktadır. Adsorbentın yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorbent yüzeyinde meydana gelen adsorban tabakası bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorbent yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorban moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış adsorban molekülleri arasında etkileşim olmadığını kabul eder (Langmuir, 1918). Langmuir modelinin adsorpsiyon çalışmalarında uygunluğunun belirlenmesinde R_L değeri belirleyici olmaktadır. Boyutsuz ayırma faktörü, R_L Langmuir sabiti olan b ile hesaplanmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Adsorpsiyon işlemi için Langmuir modelinin uygunluğunu değerlendirmede R_L değerleri;

- $R_L > 1$ iken Elverişli olmayan,
- $R_L = 1$ iken Lineer
- $0 < R_L < 1$ iken elverişli ve
- $R_L = 0$ iken tersinmez şeklinde kullanılmaktadır.

Langmuir modelleme sonuçlara göre hem doğal hem de metal yüklü adsorbent için maksimum adsorpsiyon miktarı (q_L , mg/g) değeri sıcaklık azaldıkça artmıştır (Tablo 4.3). Adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermiştir. *C. maxima* kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi en yüksek 298 K'de doğal adsorbent

için 227,62 mg/g ve Ni²⁺ yüklü adsorbent için 228,49 mg/g olarak bulunmuştur. Hesaplanan R_L değeri 0 ile 1 arasında değişmiş ve Langmuir model kış kabağı kabuğu ile AB 1 adsorpsiyonun denge modellemesi için elverişli olduğunu göstermiştir (Tablo 4.3). Langmuir modeli R² değeri 0,9618 ile 0,9673 ve SSE düzeyi 0,0412 ile 0,0572 arasında değişmiştir.

Tablo 4.3. Doğal ve Ni²⁺ yüklü kış kabağı kabuğunun AB 1 adsorpsiyonu denge modeli parametre sonuçları ((pH = 2; parçacık büyüklüğü = 63–125 µm; m = 0,5 g/L, C₀ = 40–240 mg/L, 298 K ve t = 50 dak.).

	Sıcaklık(K)	Doğal adsorbent			Ni ²⁺ -yüklü adsorbent		
		298	308	318	298	308	318
Langmuir	<i>q_L</i>	227,62	193,68	171,84	228,49	193,98	176,58
	<i>b_o</i>	0,0242	0,0195	0,0192	0,0268	0,0213	0,0199
	<i>R_L</i>	0,2530	0,2959	0,2992	0,2342	0,2779	0,2917
	R ²	0,9618	0,9653	0,9673	0,9619	0,9642	0,9642
	<i>SSE</i>	0,0412	0,0501	0,0572	0,0413	0,0514	0,0623
Freunlich	<i>K_F</i>	20,571	15,779	14,665	23,065	17,495	15,884
	<i>n</i>	2,267	2,225	2,306	2,371	2,327	2,377
	R ²	0,9811	0,9889	0,9917	0,9816	0,9903	0,9912
	<i>SSE</i>	0,0233	0,0169	0,0139	0,0223	0,0170	0,0143

Freundlich modeli, adsorbent yüzeyinin ve adsorpsiyon işleminin heterojen olduğunu varsaymaktadır (Freundlich, 1906). Freundlich modelinin adsorpsiyon denge modeli olarak uygunluğunu açıklamak için adsorpsiyon kapasitesi (*K_F*) ve adsorpsiyon yoğunluğu (*n*) değişkenlerin değerleri önemlidir. Adsorpsiyon işleminde Freundlich modelinin durumunu açıklamak için, *n* (Freundlich sabiti) değeri önem arz etmektedir (Chen vd., 2011). Freundlich sabitinin değeri;

- *n*<1 olduğunda adsorpsiyon karakteristiğinin zayıf olduğunu,
- 1<*n*<2 olduğunda orta güçlükte olduğunu,
- 2<*n*<10 ise iyi derecede adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Çalışmada, Langmuir ve Freundlich denge modellemesi sonuçları Tablo 4.3.'de verilmiştir. Freundlich modellemesi sonucunda sıcaklığın 298 K'den 318 K'e artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi (K_F) değeri 20,571 ile 14,665 (mg/g) (mg/l)^{-1/n} azalmıştır. Benzer olarak Ni⁺² yüklü adsorbent ile AB 1 adsorpsiyonunda görülmüştür. Ancak adsorpsiyon kapasitesi metal yüklü adsorbentte adsorpsiyon kapasitesi daha fazla olmuştur (Tablo 4.3). Adsorpsiyon yoğunluğu (n) değeri sıcaklığın artması ile azalmıştır. Modelin n değeri ikiden büyük bulunmuştur. Bu sonuçlar Freundlich modelinin kış kabağı ile AB 1 adsorpsiyonu çok iyi açıkladığını ve desteklendiğini göstermiştir. R² değerleri daha yüksek ve SSE değerlerinin daha küçük olan Freundlich modeli AB 1'in kış kabağı kabuğu ile arıtımında en uygun denge izotermi olmuştur. Bu sonuç, AB 1'nin *C. maxima* ile adsorpsiyon işleminin adsorbent üzerinde heterojen olabileceğini göstermiştir.

Tarımsal atıklar ve bazı organizmaların iyonik boya adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Doğal ve Ni⁺² yüklü kış kabağı kabuğunun maksimum AB 1 adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 227,62 ve 228,49 mg/g olmuştur. Çalışma sonuçları ve Tablo 4.4'de de görüldüğü gibi kış kabağı kabuğu AB 1 moleküllerinin adsorpsiyonu için büyük potansiyele sahip olmuştur. Çalışılan adsorbent *Thelephora* sp. (Selwam vd., 2003), *Saccharomyces cerevisiae* (Šafaříková vd., 2005), *Cystoseira indica* ve *Gracilaria persica* (Kousha vd., 2012) ve *Nizamuddina zanardinii* (Esmaeli vd., 2013) adsorbentlerine göre onlarca kat daha iyi sonuç vermiştir. Kış kabağı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması adsorbent yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların tiplerini ve miktarı ve adsorbent fiziksel yapısı önemli rol oynamış olabilir.

Tablo 4.4. Çeşitli adsorbentlerin boya adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	adsorbant	q_{max}	Kaynak
Kaju fıstığı kabuğu	Congo Red	5.18	(Senthil Kumar vd., 2010)
<i>Jujuba</i> tohumu	Congo Red	55.56	(Reddy vd., 2012)
Bengal Gram tohum kabuğu	Congo Red	41.66	(Reddy vd., 2012)
Antep fıstığı kabuğu	Reactive Red 120	324.88	(Çelekli vd., 2010a)
<i>Jatropha curcas</i> kabuğu	Reactive Red 120	65.63	(Prola vd., 2013)
Balkabağı (<i>C. moschata</i>)	Reactive Red 120	98.61	(Çelekli vd., 2014)
Balkabağı (<i>C. moschata</i>)	Lanaset Red G	436.28	(Çelekli ve Bozkurt, 2013)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Acid Black 1	11.60	(Šafaříková vd., 2005)
<i>Thelephora</i> sp.	Acid Black 1	11.00	(Selwam vd., 2003)
<i>Cystoseira indica</i>	Acid Black 1	8.34	(Kousha vd., 2012)
<i>Gracilaria persica</i>	Acid Black 1	9.18	(Kousha vd., 2012)
<i>Nizamuddina zanardinii</i>	Acid Black 1	29.79	(Esmaeli vd., 2013)
işlenmemiş <i>C. maxima</i>	Acid Black 1	227.50	Bu çalışma
Ni ²⁺ -yükü <i>C. maxima</i>	Acid Black 1	228.49	Bu çalışma

4.10. Adsorpsiyon Termometrik Parametreleri

Adsorpsiyon işleminin ekzotermik veya endotermik ile kendiliğinden gelişen veya gelişmeyen gibi reaksiyonları değerlendirmek için termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Termodinamik parametreleri; standart serbest enerji değişimi (ΔG^0 kJ/mol), entalpi değişimi (ΔH^0 kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS^0 J/mol/K) şeklindedir. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Yukarıdaki eşitlik yardımı ile bulunan K_L aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuştur (Liu vd., 2008). Çalışma sonucunda elde edilen termodinamik parametre değerleri Tablo 4.5' te verilmiştir.

Tablo 4.5. İşlenmemiş ve Ni⁺² yüklü adsorbentlerin termodinamik parametreleri

	Sıcaklık(K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
İşlenmemiş	298	-23,810	-9,035	0,049
	303	-23,057		
	308	-23,797		
Ni ⁺² yüklü	298	-24,063	-11,662	0,041
	303	-24,283		
	308	-24,891		

Serbest enerji değişimi (ΔG^0), -20 ve 0 kJ/mol arasında bir değer aldığı fiziksel adsorpsiyon, -80 ve -400 kJ/mol arasında bir değer aldığı ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Liu vd., 2008). ΔG^0 değerlerine göre, adsorpsiyon süreci çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon tarafından kontrol edilmektedir. Tablo 4.5'teki negatif ΔG^0 değeri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir. Negatif ΔH^0 değeri adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

4.11. Desorpsiyon çalışmaları

Desorpsiyon çalışmaları adsorbentin tekrar kullanımı ve adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek için gereklidir. Adsorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasında oluşum güçlü (örneğin, kovalent ve iyonik bağlar gibi) ve zayıf (örneğin, Van Der Walls ve dipol-dipol etkileşimleri gibi) bağlar ile oluşmaktadır. Bu bağ ve etkileşimler adsorpsiyon işleminin geri dönüşümünü doğrudan etkilemektedir. Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin geri dönüşümlü olup olmadığını hakkında bilgi verdiği için önemlidir (Salleh vd., 2011).

Alkalin çözeltileri (pH 7, 8, 9 ve 10) AB 1 molekülleri ile yüklü kış kabağı kabuğundan desorpsiyon işlemi için kullanılmıştır. En yüksek desorpsiyon yüzdesi (% 83) pH 10'da görülmüş ve çözelti pH'sı azaldıkça bu oran azalmıştır. Yüksek pH değerlerinde, ortamda OH⁻ iyonlarının sayısı çoğaldığı için, elektrostatik itme gücünden dolayı anyonik boya moleküllerinin desorpsiyonunu desteklemiştir (Demirbas, 2009; Salleh vd., 2011; Çelekli vd., 2014). Çalışma, *C. maxima* ile AB 1 molekülleri arasındaki etkileşimin çoğunlukla zayıf etkileşimlerden ve kısmen güçlü zayıf bağlar oluşturduğunu göstermiştir. Çalışma, daha önce yapılan anyonik boyaların *Chara contraria* (Çelekli vd., 2012), çam kozalağı (Mahmoodi vd., 2011), ve mercimek samanı (Çelekli vd., 2012b) ile giderimiyle karşılaştırıldığında, kış kabağı kabuğu ile olan desorpsiyon yüzdesinin daha fazla olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

- Çalışmalar sonucunda önemli sonuçlar ortaya çıkmıştır. Başlıcaları;
- Tekstil, boya, gıda, kâğıt, deri, plastik ve kozmetik endüstrilerinin artması ile ortaya çıkan atık sulardaki boyar maddeler giderek artan boyutlarda biyosferi tehdit etmektedir. Ortaya çıkan atık sular gelişi güzel doğal sulara deşarj edilmektedir. Yer altı ve yer üstü sularının yaşatılması ve kullanımı için, suların kontaminasyonunun önlenmesi ve kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir boyar madde olan AB 1 azo bağları ($-N=N-$) nedeniyle doğada kolay kolay biyoyıkıma uğramamaktadır. Bu yüzden sulardan kanserojen potansiyele sahip olan azo boyar maddelerin temizlenmesi, arıtılması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kış kabağı kabuğu, işlenmiş ve işlenmemiş adsorbentler şeklinde kullanılarak, AB 1'in sulu çözeltiden uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.
- Adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR–ATR analizi yapılmıştır. Adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel grupları belirlenmiştir. FTIR–ATR analiz sonucu; çalışılan azo boyanın adsorpsiyonunda amin ve amid gruplarının sorumlu olduğunu göstermiştir.
- Adsorbentin pHsyn ilk kez ortaya konulmuş ve 7,03 olarak bulunmuştur.
- Adsorpsiyon işlemini, adsorbentin parçacık büyüklüğü (63–125 μm), adsorbent miktarı ($m = 0,5 \text{ g/L}$), başlangıç pH değeri (pH 2), sıcaklık (298 K), başlangıç boya konsantrasyonu (240 mg/L) ve etkileşim zamanı (50 dak.) önemli derecede ($p < 0,01$) etkilemiştir.

- Ortam sıcaklığının 298 K'den 318 K'e çıkması ile AB 1'in giderimi azalmıştır. Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermiştir.
- Adsorbentin Ni^{+2} yüklenmesi ile AB 1 adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Çalışmanın ilk 5 dakikasında boya moleküllerini önemli bir miktarını uzaklaştırmış ($p<0,01$) ve 50 dak.'da tamamlamıştır. Ayrıca, işlenmiş adsorbent sadece Nikel iyonlarını değil AB 1 moleküllerinin giderimini de sağlamıştır. Gerek adsorpsiyon süresinin kısa olması ve istenilmeyen iki molekülün ortamdaki uzaklaştırılması adsorpsiyon maliyeti açısından son derece önemlidir.
- Daha yüksek R^2 ve daha düşük SSE değerlerine sahip olan Logistik model, kinetik verileri ve Freundlich model ise denge verileri en iyi şekilde tanımlamıştır.
- Nikel ile işlenmiş adsorbent ile maksimum adsorpsiyon 228,49 mg/g olarak bulunmuştur.
- Hesaplanan ΔG^0 değerlerine göre adsorpsiyon süreci çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon tarafından kontrol edilmiş ve adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür.
- Yüksek arıtım potansiyeline sahip Ni^{+2} yüklü *C. maxima* ile AB 1'in uzaklaştırılmasında çevreyle dost arıtım elde edilmiştir.

BÖLÜM 6

ÖNERİLER

Çalışma sonuçlarına göre bir takım önerilerde bulunabiliriz;

- Kış kabağı kabuğu, atık sulardan AB 1'in giderimde önemli potansiyele sahip olmuştur. Bu sebeple daha sonra yapılacak olan orta ve büyük ölçekli arıtmaların koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.
- Tarımsal bir atık olan kış kabağı kabuğu bolca bulunması ve kolay edilebilir olması nedeniyle ucuz adsorbent olarak kullanılabilir. Böylece, hem atık sulardan metal ve boya arıtılıp ekolojik denge korunacak ve olası sağlık problemleri engellenecek hem de adsorbentin düşük maliyeti ile ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Aguayo-Villarreal, I. A., Ramirez-Montoyab, L. A., Hernandez-Montoyab, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Moranc, M. A., Ramirez-Lopez, E. M. (2013). Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems. *Industrial Crops and Products*. **48**, 89-97.
- Ahmedna, M., Marshall, W. E., Rao, R. M. (2000). Production of granular activated carbons from selected agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption, properties. *Bioresource Technology*. **71**, 113-123.
- Akkaya, G., Guzel F. (2013). Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Communications*. **201**, 557-578.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. **40**, 997-1026.
- Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **92**, 263-274.
- Anouzla, A., Abrouki, Y., Souabi, S., Safi, M., Rhbal, H. (2009). Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*. **166**, 1302-1306.
- Aravindhana R., Rao J. R., Nair B. U. (2007). Removal of Basic Yellow Dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*. **142**, 68-76.

- Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean-Soil, Air, Water*. **36**, 937-962.
- Asfaram, M. , Fathi, R., Khodadoust, S., Naraki, M. (2014). Removal of Direct Red 12B by garlic peel as a cheap adsorbent: kinetics, thermodynamic and equilibrium isotherms study of removal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **127**, 415-421.
- Asgher M., Bhatti H. N. (2012). Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of *Citrus* waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecological Engineering*. **38**, 79-85.
- Aygun, A., Karakas, S. Y., Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous*. **66**, 189-195.
- Blackburn, R. S. (2004). Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science Technology*. **38**, 4905-4909.
- Bekçi, Z., Seki, Y., Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 1454-1460.
- Djelloul, C., Hamdaoui, O. (2014). Dynamic adsorption of methylene blue by melon peel in fixed-bed columns. *Desalination Water Treatment*. 1-10.
- Chen, H., Zhao, J., Dai, G. (2011). Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *Journal of Hazardous Materials*. **192**, 246-254.
- Crini, G. (2006). Non-conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*. **97**, 1061.

- Crini, G., Badot, P. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. **33 (4)**, 399-447.
- Çelekli, A., Atmaca, M. Y., Bozkurt, H. (2010). Modeling the Removal of Reactive Red 120 on Pistachio Husk. *Clean Journal*. **38 (2)**, 173-180.
- Çelekli, A., Birecikligil, S. S., Geyik, F., Bozkurt, H. (2012 a). Prediction of removal efficiency of lanaset red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource Technology*. **103**, 64-70.
- Çelekli, A., Bozkurt, H., Geyik, F. (2013 a). Use of artificial neural networks and genetic algorithms for prediction of sorption of an azo-metal complex dye onto lentil straw. *Bioresources Technology*. **129**, 396-401.
- Çelekli, A., Tanrıverdi, B., Bozkurt, H. (2012 b). Lentil Straw: A Novel Adsorbent for Removing of Hazardous Dye – *Sorption Behavior Studies Clean – Soil, Air, Water*. **40 (5)**, 515-522.
- Çelekli, A., Bozkurt, H. (2013 b). Predictive modeling of an azo metal complex dye sorption by pumpkin husk a review. *Environmental Science Pollution Res* DOI 10.1007/s11356-013-1751-5.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H. (2009). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. **152**, 139-145.
- Çelekli, A., Çelekli, F., Çiçek, E., Bozkurt, H. (2014). Predictive modeling of sorption and desorption of a reactive azo dye by pumpkin husk. *Environmental Science and Pollution Research*. **21**, 5086-5097.
- Demirbaş, A. (2009). Agriculture based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **167**, 1-9.

- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Gullon, I. M., Grulke, E. (2001). Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*. **27**, 1-66.
- Din, M. I., Hussain, Z., Mirza, M. L., Athar, M. M., Madni, A., Ahmad, S. (2013). Biosorption of toxic congo red dye from aqueous solution by eco-friendly biosorbent *Saccharum bengalense*: kinetics and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*. **51**, 5638-5648.
- Doğan, M., Karaoğlu, M. H., Alkan, M. (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*. **165**, 1142-1151.
- Elkady, M. F., Ibrahim, M. A., Abd El-Latif, M. M. (2011). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*. **278**, 412-423.
- Esmaeli, A., Jokar, M., Kousha, M., Daneshvar, E., Zilouei, H., Karimi, K. (2013). Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: Ochrophyta). *Chemical Engineering Journal*. **217**, 329-336.
- Ferrero, (2007). Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shell in comparison with wood saw dust. *Journal of Hazardous Materials*. **142**, 144-152.
- Fiorentin, L. D., Trigueros, D. E. G., Modenes, A. N., Espinoza-Quinones, F. R., Pereira, N. C., Barros, S. T. D., Santos, O. A. A.(2010). Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*. **163**, 68-77.
- Flores-Garnica, J. G., Morales-Barrera, L., Pineda-Camacho, G., Cristiani-Urbina, E. (2013). Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology*. **136**, 635-643.
- Foo, K. Y., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. **156**, 2-10.

- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society*. **40**, 1361-1368.
- Gadd, G. M. (2008). Biosorption: Critical Review Of Scientific Rationale, Environmental Importance And Significance For Pollution Treatment. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*. **84**, 1-143.
- Ghani, A. (2003). Medicinal Plants of Bangladesh. The Asiatic Society of Bangladesh, Dhaka, Bangladesh, 2nd edition, pp 603.
- Gill, R., Mahmood, A., Nazir, R., (2013). Biosorption potential and kinetic studies of vegetable waste mixture for the removal of Ni⁺² *Journal of Material Cycles and Waste Management*. **15**, 115-121.
- Gomes, J. R., (2002). Structure and properties of the dyes, *Barbosa eXavier Lda, Braga, Portugal*. **830**, 12-16.
- Grag, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource. Technology*. **89**, 121-124.
- Grupta, V. K. Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *Journal of Environmental Management*. **90**, 2313-2342.
- Guiné, R. P .F., Pinhob, S., Barroca, M J. (2011). Study of the convective drying of pumpkin (*Cucurbita maxima*). *Food and bioproducts processing*. **89**, 422-428.
- Guo, Y., Yang S., Fu, W., Qi, J., Li, R., Wang, Z., Xu, H. (2003). Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dyes and Pigments*. **56**, 219-229.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N. (2009). Trametes versicolor biyokütlesi ile Reaktif Red 198 boyar maddesinin biyosorpsiyonu. *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University*. **22**, 2.

- Hassanein, T. F., Koumanova, B. (2010). Evaluation of ad-sorption potential of the agricultural waste wheat straw for Basic Yellow 21. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. **45**, 407-414.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications. *Elsevier*, Amsterdam.
- İlgün, G. (2012). Reaktif Red 120'nin *Chara contraria* ile giderimi. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü Yüksek Lisans Tezi.
- Jain, A. K., Gupta V. K., Bhatnagar, A., Suhas (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal. Hazardous. Materials*. **101**, 31-42.
- Juang, R. S., Wu F. C., Tseng R. L. (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloid. Surf. A: Physicochemical. Enginneering Aspect*. **201**, 191-199.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. **87**, 129-132.
- Kannan, N., Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*. **51**, 25-40.
- Karaagac, O., Balkaya, A. (2013). Interspecific hybridization and hybrid seed yield Spectroscopy in food science (A Study On *Cucurbita maxima*). *APCBEE Procedia* **2**, 135-140.
- Kaykioğlu, G., Debik, E. (2006). Color Removal From Textile Waste Water With Anaerobic Treatment Proseses. *Journal of Engineering and Natural Sciences*. **4**, 59-68.

- Khataee, A. R., Kasiri, M. B. (2010). Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **331**, 86-100.
- Khouni, I., Marrot, B., Amar, R. B. (2012). Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. *Separation Purification Technology*. **87**, 110-119.
- Kousha, M., Daneshvar, E., Dopeikar, H., Taghavi, D., Bhatnagar, A. (2012). Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal*. **179**, 158-168.
- Kumar, K. V., Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*. **146**, 214-226.
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water alga. *Dyes and Pigments*. **69**, 102-107.
- Kumar, S. T., Özcan, A., Özcan, S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z. (2009). Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*. **249**, 757-761.
- Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*. **90**, 710-720.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*. **40**, 1361-1368.
- Lee, Y. K., Chung, W. I., Ezura, H. (2003). Efficient plant regeneration via organogenesis in winter squash (*Cucurbita maxima* Duch.). *Plant Science*. **164**, 413-418

- Li, Y., Zhang, J., Zhang, C., Wang, L., Zhang, B. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Mel.). *Journal of Chemical Biotechnology*. **83**, 1639-1647.
- Lian, L., Guo, L., Guo, C. (2009). Adsorption of Congo Red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 126-131.
- Liao, P., Ismael, Z. M., Zhang, W., Yuan, S., Tong, M., Wang, K., Bao, J. (2012). Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal*. **195-196**, 339-346.
- Liu, Y., Liu, Y. J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*. **61**, 229-242.
- Ma, W., Gao, L. L., Cheng, Z. H., Wang, R., Liu, F. J., Liu, D. M., Pan, D. C. (2014). Biosorption of Nickel Ions by Modified Chitosan from Aqueous Solutions. *Mechanical Science and Engineering.Iv* **472**, 835-839
- Mahabir, V., Verma, V. (2012). Application of atomic absorption of winter squash (*Cucurbita maxima* Duch.) and pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) lines for rootstock breeding. *Scientia Horticulturae*. **149**, 9-12.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*. **268**, 117-125.
- Mane, V. S., Mall, I. D., Srivastava, V. C. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*. **84**, 390-400.
- Mane, V. S., Babu, P. V. V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **44**, 81-88.

- Manu, B., Chaudhari, S. (2002). Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*. **82**, 225-231.
- Mitra, P., Ramaswamy, H. S., Chang, K. S. (2009). Pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil extraction using supercritical carbondioxide and physicochemical properties of the oil. *Journal of Food Engineering*. **95**, 208-213.
- Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A., Bozkurt, H. (2015). Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**, 670-680.
- Mohamed, M. M. (2004). Acid dye removal: comparison of surfactant modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*. **272**, 28-34.
- Murkovic, M., Mulleder, U., Neunteufl, H. (2005). Carotenoid content in different varieties of pumpkins. *Journal of Food Composition and Analysis*. **15**, 633-638.
- Nagaki, M., Imaruoka, H., Kawakami, J., Saga, K., Kitahara, H., Sagami, H., Oba, R., Ohya, N., Tanetoshi, K. T. (2007). Biotransformation of prenyl alcohols by cultured cells of *Cucurbita maxima*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. **47**, 33-36.
- Namasivayam, C., Kavitha, D. (2002). Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*. **54**, 47-846 58.
- Namasivayam, C., Kumar, M. D., Selvi, K., Ashruffunissa, R. B., Vanathi, T., Yamuna, R. T. (2001). Waste coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass. Bioenergy*. **21**, 477-483.
- Oktem, Y. A., Soylu, S. G. P., Aytan, N. (2012). The adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels; equilibrium and kinetic. Studies. *Journal of Scientific and Industrial Research*. **71**, 817-821.

- Ofomaja, A. E., Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*. **74**, 60-66.
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., Pereira, M. F. R. (2006). Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons – influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. **296**, 480-489.
- Ozacar, M., Sengil, A. I. (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*. **96**, 791-795.
- Özdemir, U., Al, G. (2012). Çevre Korunmasında Atığın Atıkla Giderilmesi Prensibi *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi*. ISSN: 2147-0626.
- Özdemir, U., Özbay B., Veli S., Zor, S. (2011). Modeling adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. *Chemical Engineering Journal*. **178**, 183-190.
- Paris, H. S., Brown R. N., (2005). The Genes Of Pumpkin And Squash. *Hort Science*. **40 (6)**, 1620-1630.
- Paul, J., Kadam A. A., Govindwar, S. P., Kumar, P., Varshney, L. (2013). An insight into the influence of low dose irradiation pretreatment on the microbial decolouration and degradation of Reactive Red-120 dye. *Chemosphere*. **90**, 1348-1358.
- Prola, L. D., Acayanka, E., Lima, E. C., Umpierres, C. S., Vaggetti, J. C., Santos, W. O., Laminsi, S., Djifon, P. T. (2013). Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*. **46**, 328-340.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Selvaraju, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agriculturél waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1(4)**, 629-641.

- Reddy, M. C. S., Sivaramakrishna, L., Reddy, A. V. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. **203-204**, 118- 127.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Biosource Technology*. **77**, 247-255.
- Safaa, Y., Bhattia, H. N. (2011). Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. *Chemical engineering research and design*. **89**, 2566-2574.
- Šafaříková, M., Ptáčková, L., Kibrikova, I., Šafařík, I. (2005). Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. *Chemospher*. **59(6)**, 831-835.
- Salehi, P., Tajabadi, F. M., Younesi, H., Dashti, Y. (2014). Optimization of Lead and Nickel Biosorption by *Cystoseira trinodis* (Brown Algae) Using Response Surface Methodology. *Clean-Soil Air Water*. **42**, 243-250.
- Salem, N. M., Awwad, A. M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*. **18**, 379-386.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W .A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. **280**, 1-13.
- Sadaf, S., Bhatti, H. N. (2013). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **643**, 13.
- Santos, A., Bisschops, I. A. E., Cervantes, F. J. (2004). Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and

thermophilic (55⁰C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. *Chemosphere*. **55**, 1149-1157.

Saratale, R. G., Saratale G. D., Chang J. S., Govindwar, S. P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo-dyes. A review. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineering*. **42**, 138-157.

Sarıoğlu, M., Dean, C. (1998). Tekstil atık sularından renk giderimi için UASB (Yukarı akışlı çamur yatağı) reaktörünün kullanılması örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 3-5 Haziran 1998. 37-42.

Selvam, K., Swaminathan, K., Chae, K. S. (2003). Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora* sp.. *Bioresource Technology*. **88(2)**, 115-119.

Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. **261**, 52-60.

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. (2001). Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Manage*. **21**, 105-110.

Srinivasan, A., Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal Environmental Management*. **91**, 1915-1929.

Stevenson, D. G., Eller, F. J., Wang, L., Jane, J. L., Wang, T., Inglett, G. (2007). Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **55**, 4005-4013.

Su, Y. Y., Jiao, Y. B., Dou, C. C., Han, R. P. (2014). Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. *Desalination and Water Treatment*. **52**, 6145-6155.

- Şen, S., Demirer, G. N. (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor. *Water Research*. **37**, 1868-1878.
- Talarposhti, A. M., Donnelly, T., Anderson, G. K. (2001). Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. **35 (2)**, 425-432.
- Younis, Y. M. H., Ghirmay, S., Al-Shihry, S. S. (2000). African *Cucurbita pepo* L. properties of seed and variability in fatty acid composition of seed oil. *Phytochemistry*. **54 (7)**, 1-75.
- Weber, W. J., Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering*. **89**, 31-59.
- Witek-Krowiak, A. (2013). Biosorption of malachite green from aqueous solutions by pine sawdust: equilibrium, kinetics and the effect of process parameters. *Desalination and Water Treatment*. **51**, 3284-3294.
- Xing, Y., Li, S. J. (2014). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Poly(amic acid) - Modified Chitosan. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **33**, 1180-1186.