

GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LANASET RED G'NİN CEVİZ (*Juglans regia* L.)
KABUĞU İLE ARITIMI

BİYOLOJİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SUAT BİRECİKLİGİL
ARALIK 2012

ARALIK, 2012

Yüksek Lisans - Biyoloji Bölümü

MEHMET SUAT BİRECİKLİGİL

**Lanaset Red G'nin Ceviz (*Juglans regia* L.) Kabuğu İle
Arıtımı**

**Gaziantep Üniversitesi
Biyoloji Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**


**Danışman
Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ**

**Mehmet Suat BİRECİKLİGİL
Aralık 2012**

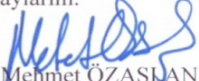
©2012 [Mehmet Suat BİRECİKLİGİL].

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI


Tezin Adı : Lanaset Red G'nin Ceviz (*Juglans regia* L.) Kabuğu İle Arıtımı
Öğrencinin, Adı Soyadı : Mehmet Suat BİRECİKLİGİL
Tez Savunma Tarihi : 19.12.2012
Fen Bilimleri Enstitüsü onayı


Doç. Dr. Metin BEDİR
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Prof. Dr. Mehmet ÖZASLAN
Enstitü 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 ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Canan CAN
Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ
Yrd. Doç. Dr. K. Bülent BELİBAĞLI
Yrd. Doç. Dr. Erdihan TUNÇ
Öğr. Gör. Dr. Muhittin DOĞAN

İmzası



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

Mehmet Suat BİRECİKLİGİL

ÖZ

LANASET RED G'NİN CEVİZ (*Juglans regia* L.) KABUĞU İLE ARITIMI

BİRECİKLİGİL Mehmet Suat

Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Aralık 2012, 41 sayfa

Bu çalışmada; Lanaset Red (LR) G boyasının ceviz (*Juglans regia* L.) kabuğu ile adsorpsiyonunda adsorbent parçacık büyüklüğü, adsorbent miktarı, başlangıç pH rejimi, boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkileri araştırılmıştır. Adsorbentin doğal ve boya yüklü yapısı FTIR-ATR spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Sonuçta, adsorbent başına tutulan boya miktarı başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile önemli derecede artmıştır ($p < 0,01$). Ceviz kabuğunun pH sıfır yük noktası (pH_{syn}) 6,1 olarak bulunmuştur. LR G'nin maksimum adsorpsiyonu pH 1'de, 1 g/l adsorbent miktarında ve 125–250 μm parçacık büyüklüğünde ulaşılmıştır. Adsorpsiyon işlemi çalışmanın ilk 60 dakikasında hızlı olup etkileşim zamanının artması ile sabit kalmıştır. Pseudo ikinci merteye kinetik model adsorpsiyon kinetik verileri iyi açıklamıştır. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermleri ile değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısı ve hata fonksiyonu değerlerine göre, Freundlich model adsorbent üzerine LR G boyasının ceviz kabuğu üzerinde adsorpsiyonunu tanımlayan uygun izoterm olmuştur. Sonuçlar, ceviz kabuğunun LR G'nin uzaklaştırmasında büyük bir potansiyele sahip çevreye dost bir işlem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, *Juglans regia*, Lanaset Red G, ceviz kabuğu, modelleme

ABSTRACT

TREATMENT OF LANASET RED G ON WALNUT (*Juglans regia* L.) HUSK

BİRECİKLİGİL Mehmet Suat

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Asoc. Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

December 2012, 41 pages

In this study, adsorption of Lanaset Red (LR) G on walnut (*Juglans regia* L.) husk was investigated as effects of particle size, adsorbent dose, initial pH regimes, temperature, initial dye concentration, and interaction time. Natural and dye loaded adsorbent was characterized by FTIR-ATR spectroscopy. Results indicated that amount of dye uptake per adsorbent significantly increased with increasing initial dye concentration ($p < 0.01$). The pH_{zpc} of walnut husk was found to be as 6.1. Maximum adsorption of LR G was reached at pH 1, 1 g/l adsorbent dose, and 125–250 μm small particle size. The adsorption process was rapid in the first 60 minutes of the study and then remained constant with increasing contact time. The adsorption kinetic data was well described by pseudo second order kinetik model. Equilibrium data was evaluated by isotherms of Langmuir and Freundlich. According to values of SSE and correlation coefficient (R^2), the Freundlich model was appropriate isotherm to describe the adsorption of LR G on the walnut husk. Results indicated that walnut husk had a great potential for removing of LR G as an eco-friendly process.

Keywords: Adsorption, *Juglans regia*, Lanaset Red G, modeling, walnut husk

**Babam M. Cevdet BİRECİKLİGİL'e
ithafen...**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan, aynı zamanda kişilik olarak da bana çok şey katan danışman hocam, sayın Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ'ye

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda destek olan değerli eşim ve oğluma,

Desteklerinden ve katkılarından dolayı değerli hocam sayın Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT'a,

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini benden esirgemeyen Uzman Biyolog Barış TANRIVERDİ'ye,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na, Biyoloji Bölüm Başkanlığı'na,

Çalışmayı destekleyen Gaziantep Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne (FEF-10-01)

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	v
ABSTRACT	vi
İTHAF	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SEMBOLLER / KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2: KAYNAK ÖZETLERİ	8
BÖLÜM 3: MATERYAL VE METODLAR	14
3.1. Adsorbentin Hazırlanması	14
3.2. Ceviz Kabuğunun Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi	15
3.3. Adsorbentin Karakterizasyonu	15
3.4. Lanaset Red G Çözeltilisinin Hazırlanması.....	15
3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	15
3.6. Verilerin Değerlendirilmesi	16
3.7. Kinetik Modelleme	16
3.8. Denge Modelleme.....	17
3.9. Hata Analizi	18
3.10. İstatistiksel Yöntemler	18
BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA	19

4.1. LR G Boyasının Giderimi.....	19
4.2. Adsorbentin Karakterizasyonu	19
4.3. Başlangıç pH'nın Etkisi.....	22
4.4. Parçacık Büyüklüğünün Etkisi	23
4.5. Adsorbent Miktarının Etkisi	24
4.6. Başlangıç Lanaset Red G ve Etkileşim Zamanının Etkisi.....	25
4.7. Kinetik Modelleme	26
4.8. Denge Modelleme.....	32
BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....	35
BÖLÜM 6: TAVSİYELER	36
KAYNAKLAR	37

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1 Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar	5
Tablo 1.2 <i>Juglans regia</i> L.'nin sistematikteki yeri	6
Tablo 3.1 Kinetik model eşitlikleri	17
Tablo 3.2 Denge model eşitlikleri	17
Tablo 4.1 Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 125-250 μm , M=1 g/l, pH 1).	28
Tablo 4.2 Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modellenmesi (parçacık büyüklüğü; 125–250 μm , M=1 g/l)	32

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 3.1** Adsorbent olarak kullanılan ceviz (*Juglans regia* L.) kabuğu. 14
- Şekil 4.1** Ceviz kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) sonrası FTIR analizi 21
- Şekil 4.2** Ceviz kabuğunun sıfır yük noktasının (pH_{syn}) belirlenmesi. pH_i ve pH_f sırasıyla çözeltilerin başlangıç ve son pH'sını göstermektedir 22
- Şekil 4.3** Başlangıç pH_i düzeyinin ceviz kabuğunun LR G'yi adsorpsiyonu üzerine etkisi (C_o 100 mg/l, 150 devir/dak.)..... 23
- Şekil 4.4** Parçacık büyüklüğünün etkisi..... 24
- Şekil 4.5** Başlangıç boya konsantrasyonlarının pH_i 1'deki ceviz kabuğunun LR G'yi tutma kapasitesi üzerine etkisi..... 26
- Şekil 4.6** Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo birinci derece eşitliği ile modellenmesi. Daire sembolü deneysel verileri, çizgiler ise pseudo birinci derece modelden hesaplanan değerleri göstermektedir..... 29
- Şekil 4.7** Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliği ile modellenmesi. Daire sembolü deneysel verileri, çizgiler ise pseudo ikinci merteye modelden hesaplanan değerleri göstermektedir 30
- Şekil 4.8** Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi..... 31
- Şekil 4.9** Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun Freundlich modellemesi..... 34

SEMBOLLER / KISALTMALAR LİSTESİ

ANOVA	Varyans analizi
<i>b</i>	Langmuir sabiti (l/g)
<i>C_e</i>	Dengede çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
<i>C_t</i>	<i>t</i> zamanda çözültide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)
<i>C_o</i>	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
FTIR	Frouier Transform Infrared Spectrum
<i>k₁</i>	Pseudo birinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
<i>k₂</i>	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
<i>K_F</i>	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l) ^{-1/<i>n</i>}]
<i>M</i>	Adsorbent miktarı (g/l)
<i>n</i>	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
pH_f	Son pH düzeyi
pH_{syn}	pH sıfır yük noktası
pH_i	Başlangıç pH düzeyi
<i>q_e</i>	Dengede birim adsorbent kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
<i>q_m</i>	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
<i>q_o</i>	Maksimum boya adsorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
<i>q_t</i>	<i>t</i> zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
R²	Korelasyon katsayısı
R_L	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
LR G	Lanaset Red G
<i>V</i>	Adsorbsiyon çözülti hacmi (l)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünya nüfusunda görülen artışa paralel olarak ihtiyaçların artması nedeni ile endüstri alanında üretim potansiyelinde önemli artışlar gerçekleşmiştir. Deri işleme, tekstil boyama, ağır metaller, demir-çelik vb. endüstrilerin atık suları ile doğal su kaynaklarında aşırı kirlenmeler meydana gelmektedir. Bu alanlardaki atık suların arıtma işlemlerine tabi tutulmadan ya da yeterli miktarda arıtımı sağlanmadan alıcı ortamlara deşarjı nedeni ile doğal ortamlardaki su kaynaklarında kalıcı hasarlara neden olan birçok olumsuz etki görülmektedir. Atık sulardaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmadan doğal kaynaklara karışması önemli çevre sorunlarının başında gelmektedir.

Sanayi kuruluşlarından kaynaklanan atık sular önemli miktarda metal, boya ve tuz içermektedir. Bu maddeleri içeren atık sular doğal su kaynaklarını kirletmekte, aynı zamanda ekosistemlerdeki biyolojik çeşitliliği de azaltmaktadır. Bu etkilerin bir sonucu olarak da ekolojik dögünün bozulması sorunu ortaya çıkmaktadır.

Sanayi bakımından önemli gelişmeler gösteren kentler için atık sular önemli problemlerden biridir. Endüstriyel atık sulardan boya ve türevlerinin arıtımı için çok sayıda fiziko-kimyasal metot kullanılmaktadır. Bu metotların kullanımında bazı dezavantajlar göze çarpmaktadır. İkincil kirleticilerin oluşması, arıtma tesislerinin kurulması ve işlemlerin devamlılığı için maliyetin pahalı olması, bazı durumlarda etkili olmaması ve farklı atık sulara karşı arıtımın olmaması nedeniyle sınırlamalar içermesi bunlardan bazılarıdır. Bu yüzden daha ucuz, etkili boya arıtımı ile daha az kirleticili bırakan alternatif metotlar araştırılması gerekmektedir. Atık sulardan istenilmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında, bakteri, mantar, maya ve algler gibi çok sayıda mikroorganizma kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, biyolojik

yöntemlerin diğer yöntemlere göre hem daha etkili hem de daha ucuz maliyette olduğu görülmüştür.

Gaziantep ilinde Gaziantep Sanayi ve Ticaret Odası'na kayıtlı olan pamuk ve akrilik ipliği üretimi, halı, battaniye üretimi, çuval ve elyaf iplik üretimi, ev tekstili üretimi, sentetik ve hazır giyim ürünleri üretimi, pamuklu örme, dokuma ve tekstil boyama gibi 717 tekstil endüstrisi kuruluşu bulunmaktadır. Gaziantep ilindeki hızlı nüfus artışı, şehirleşme ve sanayileşme ile paralel olarak atık su problemleri gün geçtikçe artmaktadır. İlde özellikle gelişmiş olan tekstil endüstrisinin faaliyetleri sonucunda sular yoğun tekstil boyaları, ağır metaller ve tuzlarla birleşerek atık su olarak deşarj edilmektedir. Suyun kimyasal özelliğini bozan bu maddeler, su tarafından imha edilmediğinden dolayı çok sayıda çevre sorunlarına neden olmaktadır (Çelekli vd., 2011).

Türkiye'de en gelişmiş tekniklerin kullanıldığı endüstri dalı olan tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretimin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde artan ihtiyaçların karşılanması doğrultusunda gerçekleştirilen faaliyetler nedeni ile çevreye, özellikle doğal su kaynaklarına, önemli ölçüde zarar veren kirlilikler oluşmakta ve bu kirliliklerin büyük bir kısmı boyar maddeler içermektedir. Tekstil ürünlerindeki çeşitlilik ve üretim yöntemlerindeki farklılıklar nedeni ile pek çok alt üretim tekniği geliştirilmiştir. Üretim aşamalarının bir basamağı olan boyama yöntemleri dokuma öncesinde iplik hammaddesi ve iplik boyama (elyaf boyama, bobin boyama, tow boyama, çile boyama vb.), dokuma sonrasında ise kumaş boyama olarak yapılabilmektedir. Boyama işlemi tekstil endüstrisindeki en önemli süreçlerden birisi olmakla beraber önemli miktarda endüstriyel atık su oluşumuna neden olmaktadır.

Tekstil, boya üretimi vb. endüstrilerinden kaynaklanan atık sulardaki boya ve pigmentler giderek artan boyutlarda sucul ekosistemleri tehdit etmektedir. Bu şekilde sucul ortamdaki canlılık yok olmaktadır. Bu maddeleri içeren atık sular sadece birleştiği suları kirletmekle kalmayıp, ekosistemlerdeki biyo-çeşitliliği de azaltmakta ve ekolojik döngünün bozulmasına neden olmaktadır. Doğal su kaynaklarının verimli kullanımı ve sürdürülebilirliğinin sağlanması için istenmeyen kirleticilerden arıtılması gerekmektedir. Ayrıca, atık suların doğal ortamlara verilmesi çevresel görüntü kirliliğine neden olmaktadır.

Sağlık problemlerinin çoğu, gittikçe artan çevre kontaminasyonu ile ilgili olduğundan, atık sulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Çevre kirleticilerden olan boya ve boyar maddelerden 10.000'nin üzerindeki ticari çeşidinden yılda 7×10^5 ton boya üretilmektedir (Çelekli vd., 2009; Chowdhury vd., 2011).

Neredeyse bütün endüstriyel kuruluşlar tarafından kullanılan boyar maddeler en önemli atık su problemlerinden birini oluşturmaktadır. Boyama işlemi sırasında kullanılan boyaların % 10 ile % 15'i atık sularda kalması neticesinde kaybedilmektedir (Demirbaş, 2009). Ayrıca, sentetik boyalar üretim ve boyama işlemi esnasında yaklaşık olarak % 12'lik bir kayba uğramaktadır (Demirbaş, 2009).

Boyama işlemlerinde genelde yüksek sıcaklıktaki su kullanılmaktadır, fakat bu sular işlem bittikten sonra kanalizasyon aracılığıyla direk arıtma tesisine gönderilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki bu suların arıtma tesisine gönderilmeden önce mutlaka sıcaklığı düşürülmelidir. Bu atıkların, kimyasal yapılarının karmaşık olması ve kimyasal oksijen ihtiyacının oldukça fazla olması organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Çevreye zarar veren atık sulardaki boyalar, sucül yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi gerek ışığın suya girişini azaltması gerekse sucül organizmalara toksik etki yapması nedeniyle önemli derecede etkilemektedir (Rafatullah vd., 2010; Chowdhury vd., 2011).

Boya çözeltileri içeriğindeki kimyasal maddelerin toksik etkileri, atık sulardaki renk nedeni ile doğal su kaynaklarında istenmeyen renklerin ortaya çıkması, oluşan renk nedeni ile güneş ışığı girişinin engellenmesi ve fotosentetik aktivitenin olumsuz yönde etkilenmesi, bu şekilde kirletilmiş olan doğal kaynaklarla sulanan tarımsal ürünlerin insanlar tarafından tüketilmesi ile sağlık problemlerinin oluşması ve doğal kaynaklardaki aşırı kirlenme sonucunda bu kaynakların kaybolma tehlikesi ile karşı karşıya kalınması atık suların doğal kaynaklara olan etkilerinden bazılarıdır. Bu nedenle atık madde içeren suların arıtılması oldukça önemlidir.

Boyar maddeler özelliklerine göre;

- Asit boyalar,
- Bazik boyalar,

- Direkt boyalar,
- Mordant boyalar,
- Vat boyalar,
- Reaktif boyalar,
- Dispers boyalar,
- Azo boyalar ve
- Sulfür boyalar olarak gruplandırılmaktadır (Demirbaş, 2009).

Tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde sıklıkla kullanılan boyar maddeler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Tekstil boyama endüstrisinde kullanılan başlıca boyalar (Demirbaş, 2009).

Boya Sınıfı	Özellik	Kullanım Alanı
Asit Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli boyalardır.	Genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu (SO ₃ H) veya karboksilik asit grubu (COOH) içermektedirler.
Bazik Boyalar	Suda çözünen, zayıf asidik boyama tankında uygulanan, çok parlak boyalardır.	Parlak ve canlı renk vermelerine rağmen yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar.
Direkt boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, mordant (krom ve bakır gibi metaller) olmaksızın selüloza doğrudan uygulanabilen boyalardır.	Anyonik boyar maddeler olup çözücü grup olarak -SO ₃ Na grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler.
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır.	Sıvı bir ortamda iyonize olmazlar. Bazılarının biyobirikim eğiliminde oldukları görülmüştür. Bu boyalar, kimyasal olarak stabil olmaları ve biyolojik yıkımlarının çok zor olması nedeniyle konvansiyonel biyolojik atık suların arıtımında etkili olamamaktadırlar.
Reaktif Boyalar	Suda çözünen, anyonik içerikli, en fazla çeşide sahip boyalardır.	Azo tabanlı kromoforlar olup reaktif grupların farklı tipleri ile bileşik halinde bulunurlar. Reaktif gruplar çoğunlukla vinilsülfon, klorotiriazin, trikloropirimidin ve difluorokloropirimidindir. Bunlar diğer boyalardan farklı olarak pamuk gibi tekstil fibrillerine kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Reaktif boyalar, parlak renkli olmaları, suda kolay ve hızlı çözünmeleri ve düşük enerji tüketimli basit uygulanabilirliğe sahip olmalarından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.
Sülfür boyalar	Organik yapıli boyalardır.	Sülfür veya sodyum sülfid içeren boyalardır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.
Vat boyalar	Suda çözünmezler. En eski boyalar olup kimyasal olarak çok kompleksirler.	Sodyum hidroksit gibi indirgenlerin etkisiyle suda çözünebilir renksiz bileşiklere dönüşürler. Vat boyar maddeleri başlıca selülozik ve kısmen de protein (yün vb.) elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılır.

Halı ve battaniye üretiminde kullanılan temel liflerden akriliğin katyonik boyar maddelerle boyanması ve yine halılarda çok kullanılan yün lifinin asit boyar maddelerle boyanması çektirme prensibine göre yapılmaktadır. Boyama işlemleri için elyaf boyama makineleri, jet boyama makineleri, çile iplik boyama makineleri gibi makineler kullanılmaktadır. 1 kg kumaş için tüketilen su miktarları göz önüne alındığında; bir jet boyama makinesinde ortalama 200 lt, bir çile boyama makinesinde ise ortalama 250 lt su tüketilmektedir (Christie, 2007). Bu rakamlar boyama işlemleri sonrası ortaya çıkan atık su miktarlarının ne kadar yüksek seviyelerde olduğunu göstermektedir (Çelekli vd., 2011).

Ceviz, çok eski zamanlardan beri bilinen, üretimi yapılan bir meyve türüdür. Cevizin (*Juglans regia* L.) sistematikteki yeri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Cevizin meyvesi sert kabuklu meyveler içinde yer almaktadır. Meyve, ağaç üzerinde yeşil kabuk, sert kabuk ve iç cevizden oluşur. Kabuk kalınlığı yönünden çok değişik özellikler sunar. Çok ince kabuklu cevizlerin yanı sıra kalın ve sert kabuklu ceviz çeşitleri de bulunmaktadır.

Tablo 1.2. *Juglans regia* L.’nin sistematigi

Alem	Plantae
Divizyo	Magnoliophyta
Sınıf	Magnoliopsida
Takım	Juglandales
Aile	Juglandaceae
Cins	<i>Juglans</i> L.
Tür	<i>Juglans regia</i> L.

Cevizin (*J. regia* L.) gen merkezi İran’ın Hazar Denizi kıyısında 35–40 Kuzey enlemde bulunan Ghilan bölgesidir. Yayılma alanı Asya’nın doğusunda Çin’e, Himalaya dağlarına, batıda Kafkas dağları, Anadolu, Balkanlar ve Avusturya içlerine kadar uzanmaktadır (Haskınacı, 2003). Çin Halk Cumhuriyeti, ABD, İran, Türkiye, Ukrayna, Romanya, Hindistan, Yugoslavya, Fransa başlıca üretici ülkeler arasında yer almaktadır. Ceviz (*J. regia* L.) Anadolu’ya özgü bir bitki türü olarak farz edilmekte ve yaygın kültürü yapılmaktadır. Yıllık ceviz üretimi bakımından Çin ve

ABD'den sonra Türkiye gelmektedir (Muradoğlu vd., 2010). Türkiye'de yetiştirilen cevizin (*J. regia* L.) doğal yayılış alanı Orta Asya ve Anadolu'dur. Dünyada  retimi en yaygın olan ceviz çeşidi budur. Ülkemizde kabuklu ceviz üretiminin en fazla olduğu iller Aydın, Bitlis, Bursa, Isparta, İzmir, Kastamonu ve Zonguldak'tır (Haskınacı, 2003).

Son yıllarda adsorpsiyon yöntemi için farklı tarımsal biyokütlelerin atık maddelerin arıtım potansiyelleri çalışılmıştır. Sulu ortamdan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında buğday samanı (Xu vd., 2010), fıstık kabuğu (Song vd., 2011), pirinç kabuğu (Chowdhury vd., 2011), Hindistan cevizi kabuğu (Gupta vd., 2010), Antep fıstığı kabuğu ( elekli vd., 2010a) adsorbent olarak kullanılmıştır. Bu amaçla ceviz kabuğu çok nadir kullanılmıştır. Ceviz kabuğu, krom uzaklaştırmasında (Wang vd., 2009), Methylene Blue adsorpsiyonunda (Yang ve Qiu, 2010), petrol yağlarının arıtımında (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010) ve civanın ortamdan uzaklaştırmasında (Zabihi vd., 2010) kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında adsorbent olarak ceviz kabuğu adsorpsiyon çalışmalarında az kullanılmış olması ve bol miktarda bulunmasından dolayı tercih edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Lanaset Red (LR) G boyar maddesinin ceviz kabuğu ile sulu ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu kapsamda;

- LR G boyasının sulu ortamdan ceviz kabuğu yardımıyla farklı parçacık b y kl ğu, adsorbent miktarı, başlangıç pH düzeyi, başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve sıcaklık gibi çeşitli çevresel koşullarda arıtılması,
- Adsorpsiyon  alışmaları için en uygun boya giderim koşullarının tespit edilmesi,
- LR G adsorpsiyonunun kinetik ve denge modellemesi yapılması,
- Hata analizlerinin yapılması ve
- Daha etkili ve ucuz bir yöntemin Türkiye ekonomisine kazandırılması hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

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; Rafatullah vd., 2010).

Polman ve Breckenridge (1996) tarafından farklı reaktif boyaların (Reactive Black 5, Reactive Blue 19) ve Sulphur Black 1 filamentli mantarlar, maya mantarları ve bakteriler ile ortamdan uzaklaştırılması çalışılmıştır.

Mittal ve Gupta (1996) çalışmalarında, katyonik boyaların arıtımında farklı pH düzeyinde *Fomitopsis carnea* (mantar) türü ile ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmışlardır.

Reactive Blue, Reactive Red, Reactive Violet ve Reactive Yellow boyar maddelerinin, Gram-negatif bakterilerden *Aeromonas sp.*, *Pseudomonas luteola* ve *Escherichia coli* ve gram pozitif bakterilerden *Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus* ile arıtım potansiyelleri araştırılmıştır. Adsorbent ile yapılan farklı ön işlemler ve farklı adsorpsiyon koşulları reaktif boyaların arıtım miktarını önemli derecede etkilemiştir. *Aeromonas sp.* türü başlangıç boya konsantrasyonlarının artması ile maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi (200 mg/g) artmıştır (Hu, 1996).

Kluyveromyces marxianus IMB3 (maya) ile farklı remazol boyaların ortamdan uzaklaştırılma kapasiteleri Bustard vd. (1998) tarafından araştırılmıştır. Ayrıca, Remazol Turquoise Blue boyasında bulunan bakır iyonunun boya ve biyosorbent arasındaki etkileşimde rol aldığı ve bu yüzden maya tarafından bu boyanın daha çok tutulduğu açıklanmıştır.

Aksu ve Tezer (2000) *Rhizopus arrhizus* (fungus) ile reaktif anyonik bir boya olan Remazol Black B boyasını arıtmışlardır. Mantar hücre yüzeyinde bulunan kitin, asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasit gibi aktif grupların anyonik boyalardaki vinil sülfan reaktif gruplarıyla etkileşimi adsorpsiyon olayında önemli rol oynamıştır. Ayrıca yüksek ve düşük sıcaklığın biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği belirtilmiştir.

Adsorpsiyon olayında bakterinin hücre duvarında bulunan asidik polisakkaritler, lipitler, aminoasitler ve diğer hücre komponentlerinin sorumlu olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında, bakteri ve protozoa içeren çamur ile Reactive Blue 2 ve Reactive Yellow 2 boyaalarının arıtımında bu komponentleri kullanmıştır. Aktif çamurun, organik kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak için geniş bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Aksu, 2001).

O'Mahony vd. 2002 yılında yaptıkları çalışmada, adsorbent pH sıfır yük noktasının (pH_{syn}) önemine değinerek kullandıkları adsorbentin pH_{syn} altındaki çözeltinin başlangıç pH değerlerinde biyokütlenin pozitif yüklenmesine ve dolayısıyla anyonik reaktif boyaların ortamdaki daha fazla uzaklaştırılmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında, *R. arrhizus* ile Reactive Red, Reactive Blue 9 ve Reactive Orange 16 boyaalarının arıtımını araştırılmış ve maksimum boya adsorpsiyonu pH 2'de elde edilmiştir.

Aksu ve Dönmez (2003) tarafından yapılan çalışmada farklı maya türleri kullanılarak (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida sp.*, *Candida tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) Remazol Blue Reactive boyasını ortamdaki uzaklaştırılması çalışılmıştır. Boya adsorpsiyon kapasitelerinde türden türe önemli farklılıklar olduğu görülmüş ve bu farklılığın her türün hücre yapılarındaki farklılıklardan kaynaklandığı ifade edilmiştir. Hücre duvarlarının iyon değişim özelliklerine sahip polisakkaritleri, proteinleri ve lipitleri içerdiği belirtilmiştir. Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların (amino, karboksilik, sülfat, fosfat, tiyol vd.) boyaalarının bağlanmasından sorumlu olup, adsorbent boya arıtım kapasitesinde önemli rol oynadığı rapor edilmiştir.

Yeşil bir alg olan *Enteromorpha prolifera* türü, Acid Red 274 boyasının arıtımında kullanılmıştır (Özer vd., 2005).

Yeşil bir alg olan *Spirogyra rhizopus*'un Acid Blue 290 ve Acid Blue 324 boya boyalarının adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada; adsorbent miktarı, ortam sıcaklığı, başlangıç pH ve boya konsantrasyonlarının alglerin boya adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri çalışılmıştır (Özer vd., 2006).

Farah vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada Astrazon Blue bazik boyasının ortamdaki uzaklaştırılması için kurutulmuş maya (*Saccharomyces cerevisiae*) biyosorbent olarak kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı, sıcaklık ve pH değişkenlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak sonuçları karşılaştırılmıştır.

Lentinus sajor-caju (fungus) ile Reactive Red 120 boyasının adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. En fazla boya adsorpsiyonu pH 3'te olmuştur. Ayrıca, uzaklaştırılan boya miktarını, adsorbent miktarı, sıcaklık ve iyon miktarının önemli düzeyde etkilediği ifade edilmiştir (Arıca ve Bayramoğlu, 2007).

Direct Red 80 boyasının adsorpsiyonunda düşük maliyetli olan badem kabuğu, kullanılmıştır. Çalışmada, kabuk türü (iç kısım, dış kısım ve bunların karışımı), başlangıç pH ve boya konsantrasyonunun adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkilediği belirtilmiştir (Ardejani vd., 2008).

Tarımsal bir atık olan fasulye yapraklarının katyonik bir boya olan Methylene Blue sulu ortamdaki uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir. Ayrıca, çalışmada denge ve kinetik modeller ile çalışılan boyanın adsorpsiyonu açıklanmıştır (Hameed ve El-Khaiary, 2008a).

Tarımsal katı bir atık olan yağlı palmye gövdesi elyafı ile Malachite Green boyasının sulu ortamlardan adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışma kapsamında etkileşim zamanı, başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma verileri Freundlich, Langmuir ve çok yüzeyli adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir (Hameed ve El-Khaiary, 2008b).

Petrol yağlarının arıtımı için ceviz kabuğunun önemli bir adsorbent olduğu ifade edilmiştir (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010).

Malezya'da çok yoğun olarak bulunan ananas gövdesinin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmada bazik bir boya olan Methylene Blue adsorpsiyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon düzeyi, başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve pH'nın etkileri çalışılmıştır (Hameed vd., 2009).

Çelekli vd. (2009) çalışmalarında doğada bol miktarda bulunan, yeşil bir alg olan *Spirogyra majuscula* ile Reactive Red 120 boyar maddesinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorbent yüzeyindeki boyar maddeyi tutmakta sorumlu olan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile ortaya konulmuştur.

Fas kili ile Basic Red 46 boyasını sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi araştırılmıştır. Kullanılan adsorbentin pH_{syn} 9,5 olarak belirlenmiş ve yüksek pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Bu boyanın tek tabaka maksimum adsorpsiyonu 54 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süresi olarak 20 dakikanın yeterli olduğunu rapor etmişlerdir (Karim vd., 2009).

Zabihi vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada civanın sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun potansiyelini araştırmışlardır. Adsorpsiyon işleminde adsorbent ve metal konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi faktörlerin etkileri araştırılmıştır.

Ceviz kabuğu ile sulu ortamdan krom uzaklaştırılmasında etkileşim zamanı, adsorbent ve adsorbat konsantrasyonu, sıcaklık, elektrolit düzeyi ve pH rejiminin etkileri araştırılmıştır. Ceviz kabuğunun krom giderimi için iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir (Wang vd., 2009).

Fıstık kabuğu ile Reactive Red 120'nin sulu ortamdan uzaklaştırma kapasitesi çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu, etkileşim zamanı ve başlangıç pH rejimi adsorbent üzerinde tutulan boya miktarını önemli miktarda etkilemiştir. Adsorbentin pH_{syn} 8,5 olarak belirlenmiş ve düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Boya adsorpsiyon çalışmalarında ilk defa Logistic gelişim modeli uygulanmış ve bu boyanın kinetik adsorpsiyonu hakkında daha fazla bilgi sağlanmıştır (Çelekli vd., 2010b).

Buğday samanı ile Acid Red 73 ve Reactive Red 24 boyalarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Maksimum boya adsorpsiyonu Acid Red 73 için 714,3 mg/g ve Reactive Red 24 için 285,7 mg/g şeklinde bulunmuştur. Denge verilerini Langmuir modeli daha iyi açıklamıştır (Xu vd., 2010).

Gupta vd., (2010) hindistan cevizi kabuğu ile siyanosin adsorpsiyon işleminde adsorbent miktarı, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi faktörleri önemli rol oynamıştır. Çalışmada çözelti sıcaklığının artması adsorpsiyon düzeyini arttırmıştır.

RR 120'nin giderimi farklı sıcaklık, pH ve iyonik güç düzeylerinde çalışılmıştır. Çalışmada adsorbent olarak Bentonit kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre asidik ortamda ve düşük tuz konsantrasyonunda adsorpsiyon miktarının arttığı rapor edilmiştir (Tabak vd., 2010).

Ceviz kabuğundan yapılan aktif karbon Methylene Blue adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Doğal ceviz kabuğu ile oluşturulan aktif karbon üzerinde bulunan ve boya adsorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile ortaya çıkarılmıştır (Yang ve Qiu, 2010).

Naveen vd. (2011) *Hydrilla verticillata* biyokütlesi kullanarak RR 120'nin sulu ortamdan uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Adsorbent dozun, başlangıç pH ve boya konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın kinetik verileri Pseudo ikinci mertebe kinetik model ile daha iyi açıklanmıştır. Freundlich model denge verileri açıklayan en uygun model olmuştur. Düşük adsorbent miktarında ve asidik ortamda adsorpsiyon işlemi daha iyi gerçekleşmiştir.

Bacillus lentus BI377 ile RR 120 boya çözeltisinin renk giderimi ve boyanın yıkımı çalışılmıştır. Sıcaklık, tuzluluk, pH, karbon kaynağı ve boya konsantrasyonu işlemi etkileyen çevresel faktörler olmuştur. Organizmanın biyokütle miktarı arttıkça yüzde renk gideriminin arttığı rapor edilmiştir (Oturkar vd., 2011).

LR G'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent madde ceviz kabuğu ile partikül büyüklüğü, adsorbent miktarı, başlangıç pH düzeyi, boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkileri araştırılmıştır. Ceviz kabuğunun boya giderimi için iyi bir adsorbent olduğu rapor edilmiştir (Çelekli vd., 2012a).

Chara contraria ile RR 120 boyasının adsorpsiyonunun adsorbentin parçacığına, adsorbent miktarına, pH'ya, ortam sıcaklığına, iyonik düzeye, boya konsantrasyonuna ve etkileşim zamanına bağlı olduğu ifade edilmiştir (Çelekli vd., 2012b).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METODLAR

3.1. Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada adsorbent olarak ceviz (*Juglans regia* L.) kabuğu kullanılmıştır.

Ceviz (*J. regia*) kabuğu Gaziantep ilinde bulunan Burç Köyü mevkiinden toplanmıştır (Şekil 3.1). Ceviz (*J. regia*) kabukları Gaziantep Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Hidrobiyoloji Laboratuvarı'na getirilerek iki defa musluk suyu ile yıkanmış ve istenmeyen maddelerin uzaklaşması sağlanmıştır. Yıkanmış numuneler etüvde 80 °C'de 24 saat bekletilerek kuru biyokütle elde edilmiştir. Elde edilen kuru biyokütle demir havanda ezildikten sonra, farklı göz açıklıklarına sahip eleklerden geçirilerek farklı toz parçacıklarına (125–250, 250–500 ve >500 µm) sahip adsorbentler elde edilmiştir. Adsorbentler ağzı sıkıca kapanabilen plastik örnekleme kaplarında muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi öncesi adsorbentlere herhangi bir kimyasal işlem uygulanmamıştır.



Şekil 3.1. Adsorbent olarak kullanılan ceviz (*Juglans regia* L.) kabuğu

3.2. Ceviz Kabuğunun Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan ceviz kabuğunun pH sıfır yük noktası (pH_{syn} ; pH zero point charge) biyokütle ekleme metoduna göre belirlenmiştir (Li vd., 2008; Çelekli vd., 2010b). 0,5 g ceviz kabuğu ile 50 ml NaCl çözeltisi 100 ml'lik erlen içerisinde karıştırılmıştır. İki serilik deneyler 0,1 M ve 0,01 M NaCl çözeltilerinde yürütülmüştür. Kesikli deney çözeltilerinin başlangıç pH'ları (pH_i) 0,1 M HCl ve 1,0 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Erlenler çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak.'da 24 saat bekletilmiştir. Çözeltiler dengeye ulaştığında final pH'ları (pH_f) ölçülmüştür. pH_{syn} düzeyi pH_i 'ye karşı pH_f eğrisinden belirlenmiştir.

3.3. Adsorbentin Karakterizasyonu

Adsorbent olan ceviz kabuğunun yüzey yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR; Frourier Transform Infrared) Spektroskopisi (Perkin Emler Spectrum 100 FTIR Spectrometre) analizi sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Adsorbentin doğal yapısı ve boya adsorpsiyonundan sonraki yapılarının FTIR analizi belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda boya adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

3.4. Lanaset Red G Çözeltisinin Hazırlanması

Stok Lanaset Red (LR) G boya çözeltisi 1 g/l olacak şekilde distile su ile hazırlanmıştır. Boya derişimleri stok boya çözeltisinden alınan belirli miktarlar ile ayarlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH'ları, adsorbent ile karıştırılmadan önce, 1,0 M NaOH ve 0,1 M HCl asit çözeltileri ile ayarlanmıştır. Boya ve adsorbent çözeltilerin pH'ları ayarlandıktan sonra karıştırılmış ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

LR G boyasının ceviz kabuğu ile uzaklaştırılmasında başlangıç pH'larının (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), adsorbentin parçacık büyüklüğünün (125–250, 250–500 ve >500 μm), adsorbent miktarının (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 3,0 g/l), başlangıç boya konsantrasyonlarının (50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l) ve etkileşim zamanının ($t=360$ dak.) etkileri araştırılmıştır.

Adsorbsiyon çalışmaları 100 ml adsorpsiyon çözeltisi ile 250 ml'lik erlenler içerisinde sürdürülmüştür. Erlenler orbital çalkalayıcı üzerinde 150 devir/dak

döngüde 360 dak. bekletilmiştir. Boya çözeltilerinden 5 ml alınarak 6000 devir/dak'da (RCF 2696g) 5 dakika santrifüjleme yapılarak adsorbentin uzaklaştırılması sağlanmış ve süpernatanttan alınan çözeltilerle spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. İlk boya konsantrasyonu ve belirli zaman aralıklarında alınan numunelerden (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 ve 360 dak.) çözeltide kalan boya konsantrasyonu spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Spektrofotometrede maksimum absorbands değeri 475 nm'de okunmuştur. Tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Boya miktarı, standart eğrinin eğilimine göre mg/l olarak hesaplanmıştır.

3.6. Verilerin Değerlendirilmesi

Deney ölçüm zamanları süresince adsorbent ile adsorplanan boya miktarları (q_t , mg/g) ve q_{eq} (mg/g) aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (1) \quad q_{eq} = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

C_o başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)

C_t t zamanda çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)

C_e dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/l)

V çözelti hacmi (litre)

M adsorbent kütlesi (g/l).

3.7. Kinetik Modelleme

Çalışmada, LR G'nin kinetik adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılan pseudo birinci ve ikinci derece kinetik ve intra-partikül modelleri (Tablo 3.1) tercih edilmiştir.

Tablo 3.1. Kinetik model eşitlikleri

Kinetik Model	Eşitlik ve Numarası	Kaynakça
Pseudo birinci derece kinetik model	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} t\right)$ (3)	Lagergren, 1898
Pseudo ikinci derece kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (4)	Ho ve McKay, 1999
Intra-partikül difüzyon modeli	$q_t = k_t t^{0.5} + I$ (5)	Weber ve Morris, 1963

3.8. Denge Modelleme

Çalışmada, Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Modellerin eşitlikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Langmuir modeli (Langmuir, 1918), katı yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgeler bulunduğunu farz etmektedir. Freundlich modeli, ne homojen bölgeler ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeyinin olmadığını farz etmektedir (Freundlich, 1906). Bu model heterojen adsorpsiyonu olabileceğini ifade etmektedir.

Tablo 3.2. Denge model eşitlikleri

Denge Modelleri	Eşitlik ve Numarası	Kaynakça
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$ (6)	Langmuir, 1918
Langmuir	$R_L = \frac{1}{1 + bC_o}$ (7)	Foo ve Hameed, 2010
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ (8)	Freundlich, 1906

3.9. Hata Analizi

Ceviz kabuğu ile LR G'nin adsorpsiyonunu açıklayan en uygun modeli bulmak için hata fonksiyonları uygulanmıştır (Çelekli vd., 2012a). Çalışmada, hataların karelerinin toplamı fonksiyonu kullanılmıştır. Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{N}} \quad (9)$$

SSE Hataların kareleri toplamı (Sum of Squares Errors),

q_{exp} Deneysel birim biyokütle başına tutulan boya miktarı (mg/g),

q_{cal} Hesaplanan birim biyokütle başına tutulan boya miktarı (mg/g),

N Veri sayısıdır.

3.10. İstatistiksel Yöntemler

Yapılan çalışma kapsamında çeşitli adsorpsiyon çalışma koşullarında ceviz kabuğu tarafından adsorbe edilen boya miktarları arasında farklılığın belirlenmesinde Varyans Analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Ayrıca, 2'den fazla çoklu değişkenlerin kıyasında ANOVA Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) çoklu testten yararlanılmıştır.

İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ile modellerden tahmin edilen değerler arasındaki uyum ilişkisi SigmaPlot sürüm 15 (SystatSoftware, Inc., California, USA) bilgisayar programı Marquardt-Levenberg algoritması yardımı ile hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma bulguları aşağıdaki basamaklar doğrultusunda yapılmıştır. Bunlar;

- i. Ceviz kabuğunun karakterizasyonu,
- ii. Başlangıç pH'nın etkisi,
- iii. Adsorbent miktarının etkisi,
- iv. Adsorbent parçacık büyüklüğünün etkisi,
- v. Başlangıç boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanının etkisi,
- vi. Adsorpsiyonun kinetik modellemesi ve
- vii. Adsorpsiyonun denge modellemesi şeklindedir.

4.1. LR G Boyasının Giderimi

LR G boyasının ceviz kabuğu kullanılarak uzaklaştırılmasında başlangıç pH'ların (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), adsorbent miktarının (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 3,0 g/l), adsorbentin parçacık büyüklüğünün (125–250, 250–500 ve >500 μm), boya konsantrasyonlarının (50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l) ve etkileşim zamanının ($t=360$ dak.) etkileri araştırılmıştır.

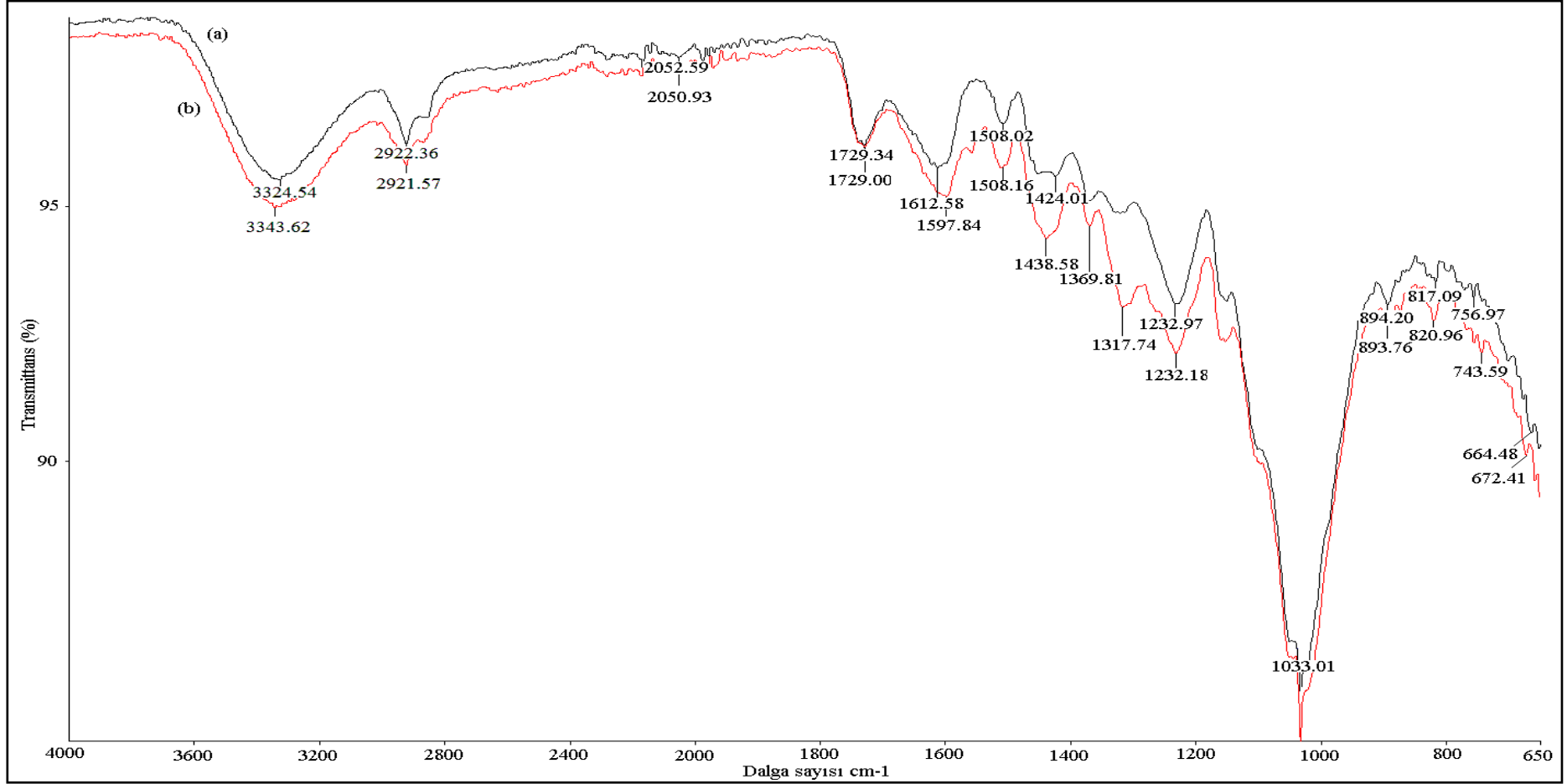
4.2. Adsorbentin Karakterizasyonu

Ceviz kabuğu adsorpsiyon öncesi ve sonrasında yüzey yapıları FTIR-ATR spektrometre ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.1 a ve b).

Adsorpsiyon öncesinde, doğal ceviz kabuğunun FTIR spektrumunda bazı önemli bantlar görülmüştür. Bu bantlar; 3324, 2922, 1729, 1612, 1508, 1424, 1232, 1033,

894 ve 817 1/cm dalga sayısıdır (Şekil 4.1.a). Analiz sonuçlarına göre 3324 1/cm'deki pik –OH ve –NH₂ gruplarını işaret etmektedir (Arief vd., 2008; Mahmoodi vd., 2010; Çelekli vd., 2011). Metil ve metilen grupları 2922 1/cm'deki piki (Çelekli vd., 2009; Yang ve Qui, 2010) ve karboksil grubunun varlığı 1729 1/cm'deki piki göstermektedir (Arief vd., 2008). 1612 ve 1508 1/cm'deki pikler C=C ve 1424 1/cm'deki pik –OH ve –C-O grupları işaret etmektedir (Yang ve Qui, 2010). 1232 ve 1033 1/cm'deki bantlar C-O gruplarını göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009).

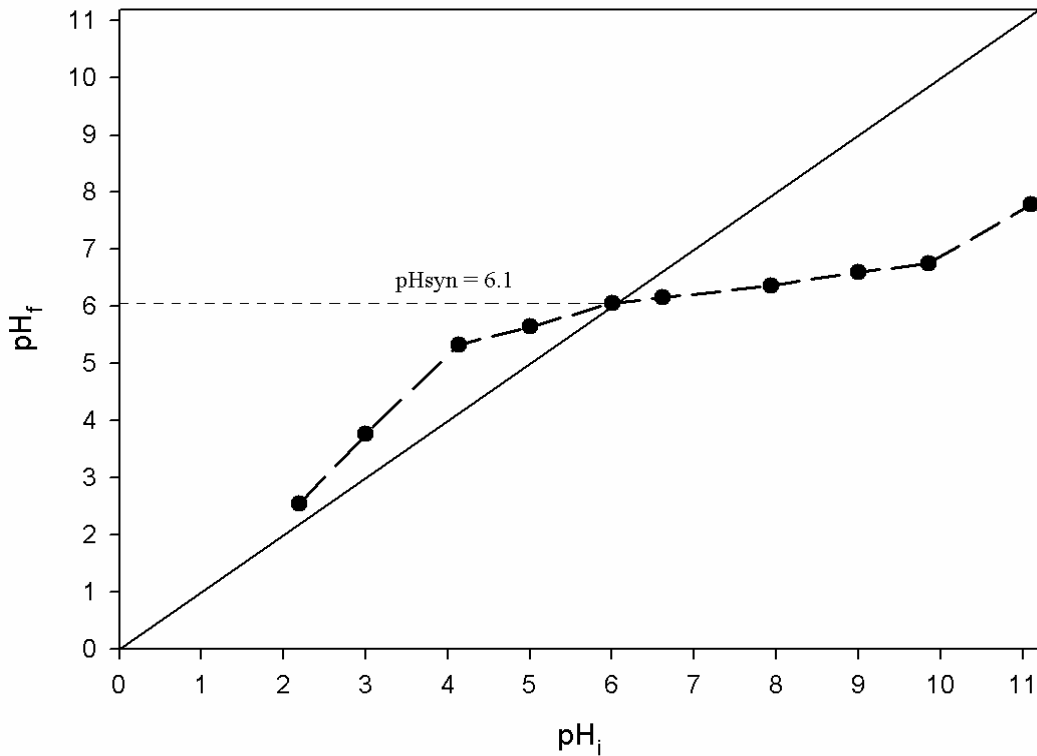
Ceviz kabuğunun LR G adsorpsiyonu sonrasındaki FTIR analiz sonuçları Şekil 4.1.b'de verilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında ceviz kabuğu üzerinde 3343, 2921, 1729, 1598, 1508, 1438, 1232, 894 ve 820 1/cm dalga sayılarıdır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrum üzerindeki pikler kıyaslandığında adsorbent üzerinde mevcut bazı bantların aynı kaldığı, bazılarının değiştiği ve yeni bantların ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 4.1). Bu sonuca göre adsorbent üzerinde LR G'nin tutulduğunu görülmüştür. Benzer sonuçlar, *Lentinussajor-caju* ile Reactive Red 120'nin (Arıca ve Bayramoğlu, 2007), *Chara contraria* ile Reactive Red 120'nin (Çelekli vd., 2012b) ve mercimek samanı ile LR G'nin (Çelekli vd., 2012c) adsorpsiyonlarında rapor edilmiştir.



Şekil 4.1. Ceviz kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi ve (b) sonrası FTIR analizi.

4.3. Başlangıç pH'nın Etkisi

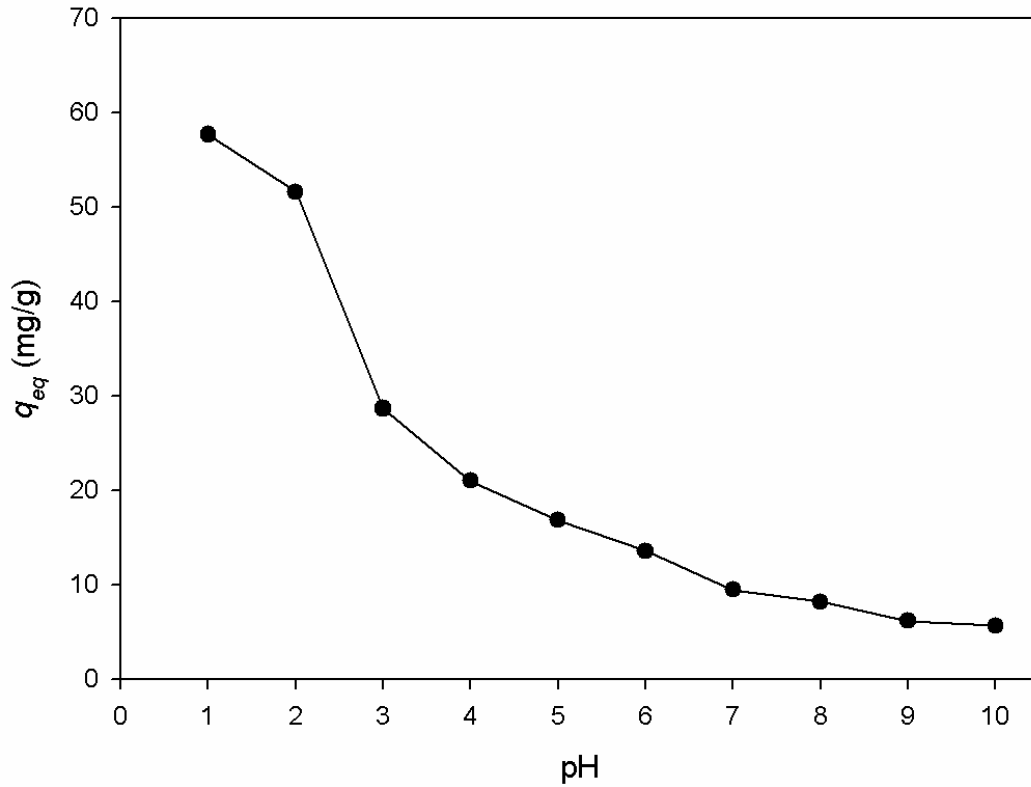
Adsorpsiyon çalışmalarında, pH önemli bir çevresel faktör olup çözelti pH'sı boyaların kimyasını ve ayrışmalarını etkilediği gibi çözeltilerin oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, çökelme ve hidroliz gibi özelliklerini de etkilemektedir. Başlangıç pH'sı adsorbent üzerindeki yüklü grupların değişmesinde rol oynamaktadır. Bu nedenle pH düzeyi sadece boyaların özelleştirilmesini ve adsorpsiyon mevcudiyetlerini değiştirmekle kalmamakta aynı zamanda adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini de etkilemektedir (Crini, 2006; Aravindhan vd., 2007; Çelekli vd., 2010a). Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için adsorbentin pH sıfır yük noktasının belirlenmesi (pH_{syn}) (zero point charge, pH_{zpc}) gerekmektedir. Deneysel sonuçlarına göre ceviz kabuğunun pH_{syn} 6,1 olduğu Şekil 4.2 de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Ceviz kabuğunun sıfır yük noktası (pH_{syn}), pH_i ve pH_f sırasıyla çözeltilerin başlangıç ve son pH'sını göstermektedir.

LR G'nin ceviz kabuğu ile adsorpsiyonu pH_i 1 ile 10 arasında çalışılmıştır. Şekil 4.3'de başlangıç pH rejiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisi verilmiştir. Şekilde

görüldüğü üzere adsorpsiyon miktarı bazik çözeltilerde önemli derecede ($p < 0,001$) azalmıştır. En fazla adsorpsiyon miktarı pH_i 1’de elde edilmiştir. Adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç pH’sı pH_{syn}’dan daha düşük olduğu zaman adsorbent proton yüklenir. Elektrostatik çekim kuvvetinin artması nedeniyle LR G boyasının ceviz kabuğu ile adsorpsiyonunu desteklemiştir. Çözelti pH > pH_{syn} olduğu zaman elektrostatik itme gücünün artması nedeniyle LR G’nin ceviz kabuğu ile adsorpsiyonunu sınırlamıştır (Kumar vd., 2010; Naven vd., 2011; Cardoso vd., 2011; Çelekli vd., 2012a). LR G’nin ceviz kabuğu üzerinde en fazla adsorpsiyonu pH 1’de olduğu için daha sonra yapılan deneyler pH 1’de yürütülmüştür.

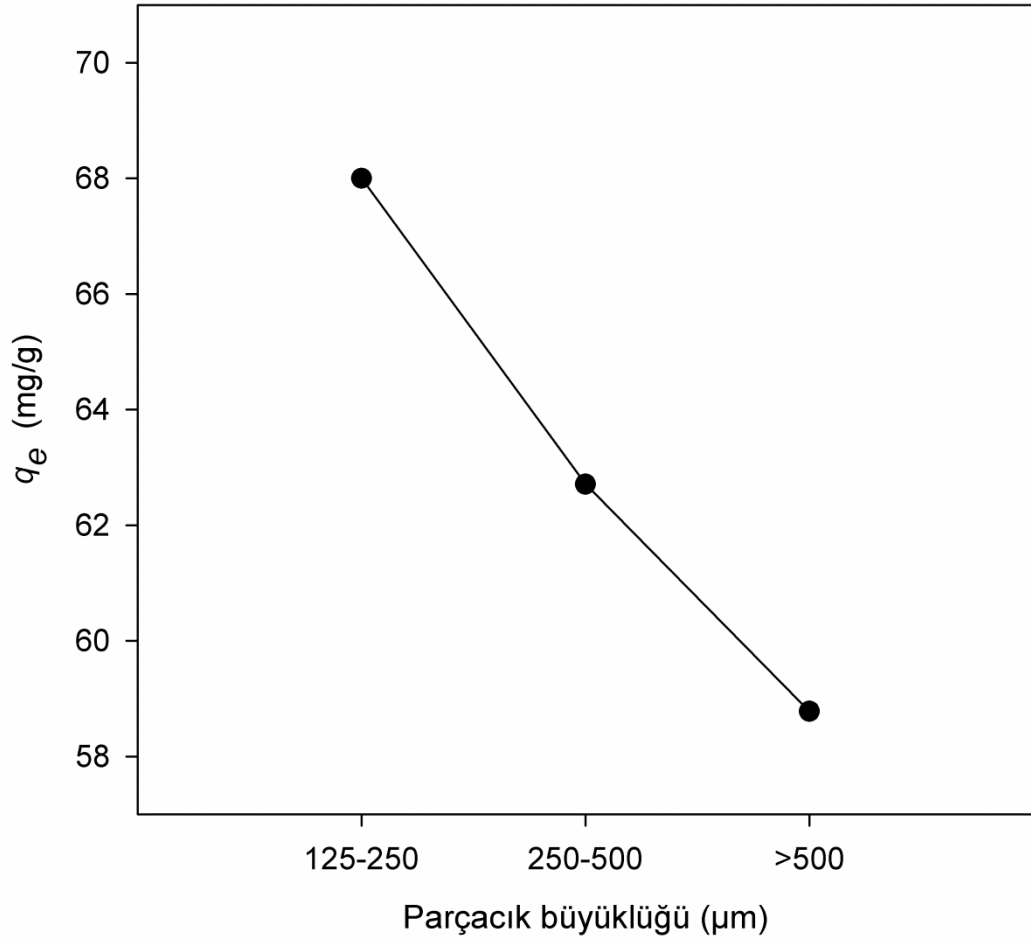


Şekil 4.3. Başlangıç pH_i düzeyinin ceviz kabuğunun LR G’yi adsorpsiyonu üzerine etkisi (C_o 100 mg/l ve 150 devir/dak.).

4.4. Parçacık Büyüklüğünün Etkisi

Adsorbentin parçacık büyüklüğünün adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile 125–250 µm, 250–500 µm ve >500 µm olmak üzere üç farklı parçacık büyüklüğü çalışılmıştır. Parçacık büyüklüğü >500 µm’den 125–250 µm’e küçüldüğü zaman adsorpsiyon miktarının önemli derecede ($p < 0,01$) arttığı

gözlemlenmiştir. Parçacık büyüklüğünün küçük olması boya moleküllerinin ceviz kabuğu gözeneklerine girişinin kolaylaşmasına ve yüzey alanının artmasına neden olmuştur. Böylece adsorpsiyon miktarında artış meydana gelmiştir. Literatürde de benzer sonuçlara rastlanılmıştır (Chowdhury ve Saha, 2010; Mui vd., 2010). Bu nedenle yapılan sonraki çalışmalarda 125–250 μm parçacık büyüklüğüne sahip adsorbent kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Parçacık büyüklüğünün etkisi.

4.5. Adsorbent Miktarının Etkisi

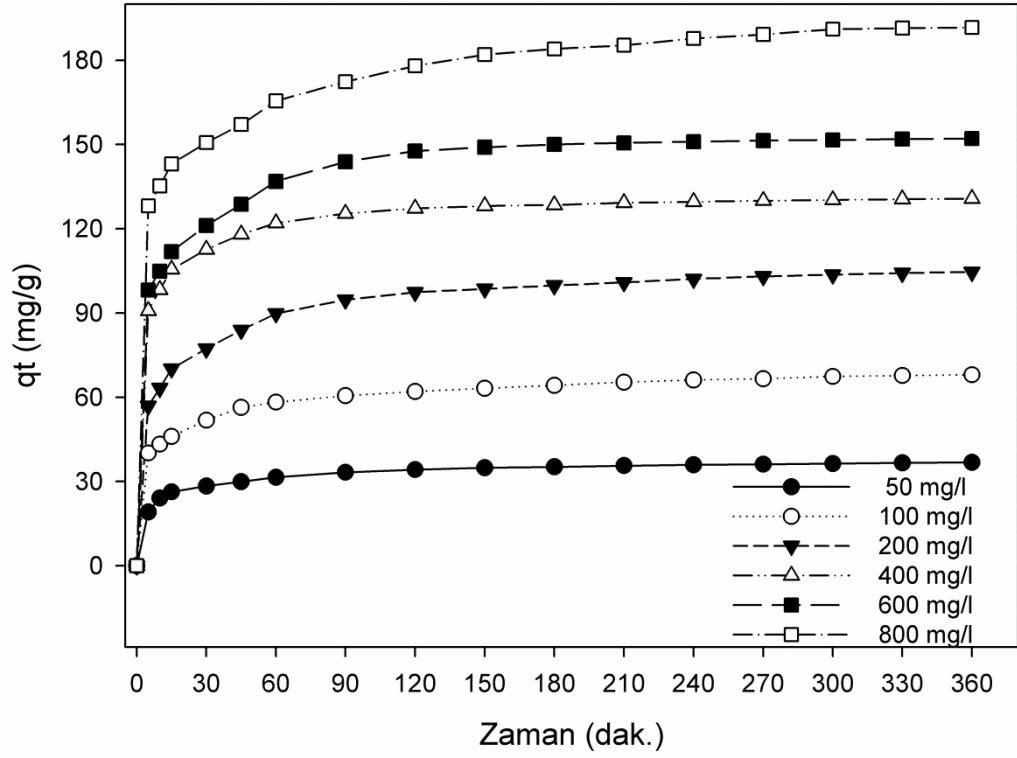
Çalışmada 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 3,0 g/l olmak üzere beş farklı adsorbent miktarı kullanılarak adsorbentin 100 mg/l LR G boyası ile etkileşimi çalışılmıştır. Denemeler 125-250 μm adsorbent parçacığında ve pH 1’de yapılmıştır.

Adsorpsiyon düzeyi en fazla 1 g/l adsorbent miktarlarında ($p<0,01$) bulunmuş ve adsorbent miktarı arttıkça azalmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon düzeyi azalmıştır. Biyokütle miktarının yüksek olduğu çalışmadaki adsorpsiyon miktarının azalmasına adsorbentin üst üste yığılması nedeniyle efektif yüzey alanlarının kullanılmaması olabilmektedir. Kupuassu kabuğu ile Reactive 194 ve Direct Blue 53 boyaalarının uzaklaştırmasında da adsorbent konsantrasyonunun azalması ile boya giderimi artmıştır (Cardoso vd., 2011). Benzer sonuçlar mercimek samanı ile Lanaset Red G'nin arıtımında da görülmüştür (Çelekli vd., 2012c). Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda 1 g/l adsorbent dozu kullanılmıştır.

4.6. Başlangıç LR G ve Etkileşim Zamanının Etkisi

Çalışma kapsamında 50, 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/l başlangıç LR G konsantrasyonlarında ceviz kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi çalışılmıştır. Şekil 4.5'te başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorpsiyon etkileşim zamanının birim adsorbent kütle başına tutulan boya miktarına (q_t , mg/g) etkisi gösterilmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/l'den 800 mg/l'ye kadar yükseltilmesi sonucunda adsorbent tarafından tutulan LR G miktarında önemli bir artış ($p<0,01$) görülmüştür. En fazla boya adsorpsiyonu 191,63 mg/g ile 800 mg/l başlangıç LR G konsantrasyonunda elde edilmiştir. Daha önce yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, *Rhizopus arrhizus* ile Remazol Black B'nin (Aksu ve Tezer, 2000), *Caulerpa scalpelliformis* ile Basic Yellow (Aravindhan vd., 2007) ve Antep fıstığı kabuğu ile Reactive Red 120'nin (Çelekli vd., 2010b) arıtılmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek başlangıç boya konsantrasyonunda, sulu faz ile katı faz arasında boyanın transferi üzerinde önemli bir güç sağlanmaktadır (Demirbaş, 2009; Doğan vd., 2009; Çelekli vd., 2010b). Başlangıç konsantrasyonunun artmasının difüzyon mekanizması üzerinde önemli etkiye sahip olduğu ifade edilmektedir (Chowdhury ve Saha, 2010; Khataee vd., 2010; Wang vd., 2010).



Şekil 4.5. Başlangıç boya konsantrasyonlarının pH_i 1'deki ceviz kabuğunun LR G'yi tutma kapasitesi üzerine etkisi.

Çalışmanın ilk 90 dakikasında LR G boyası adsorbent tarafından hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırmıştır. Daha sonra boya uzaklaştırma oranı gittikçe azalmıştır ve statik denge durumuna gelinceye kadar devam etmiştir. Düşük boya konsantrasyonlarında ortamdan boya uzaklaştırılması için gereken zamanın yüksek boya konsantrasyonlarına göre daha az olduğu görülmüştür. *Chlorella vulgaris* ile reaktif boyaların (Aksu ve Tezer, 2005), *Caulerpa lentillifera* ile bazik boya (Marungrueng ve Pavasant, 2006) ve *Pithophora sp.* (Kumar vd., 2006) ile Malachite Green uzaklaştırılmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.7. Kinetik Modelleme

Biyokütle aracılığıyla sıvı çözeltilerdeki kirleticilerin (örneğin; boya, ağır metal, besin tuzları) pasif olarak uzaklaştırılması olayına adsorpsiyon denilmektedir (Aksu, 2005; Mehta ve Gaur, 2005). Bu mekanizma zaman gerektiren bir süreçtir. Adsorpsiyon sisteminin dizaynı için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi çok önemli bilgiler sağlamaktadır (Aksu, 2005). Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan

çevresel koşullarda deney verilerini iyi temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Aravindhana vd., 2007; Bekçi vd., 2009).

Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan çevresel koşullarda deneysel verileri iyi temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Plazinski vd., 2009).

LR G boyasının kinetik adsorpsiyonunu tanımlamak için literatürde yaygın olarak kullanılan pseudo birinci (Lagergren, 1898) ve ikinci derece kinetik (Ho ve McKay, 1999) modeller tercih edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının iyi anlaşılması için intra-partikül difüzyon modeli (Weber ve Morris, 1963) çalışmanın kinetik verilerine uygulanmıştır.

Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modellerin parametreleri başlangıç LR G konsantrasyonunun pH 1'deki değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. LR G boyasının etkileşim zamanı süresince LR G adsorpsiyon kinetik verilerine pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece eşitlikleri uygulanarak parametrelerin değerleri hesaplanmıştır.

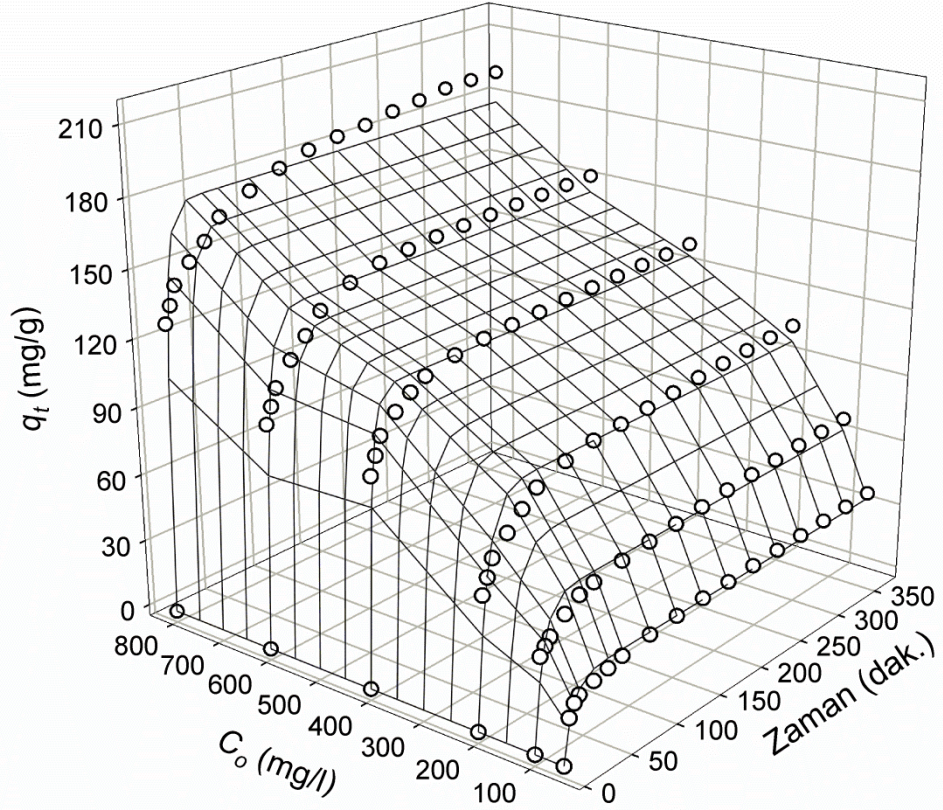
Pseudo birinci derece kinetik modelleme sonucunda k_1 değeri 0,1057 ile 0,1929 arasında değişmiştir. Modelin k_1 sabitinin değerleri ceviz kabuğu ile LR G boyasını hızlı bir şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir. Benzer sonuçlar *Chara contraria* ile Lanaset Red G'nin adsorpsiyonunda da görülmüştür (Tanrıverdi, 2010; Çelekli vd., 2011).

Tablo 4.1. Başlangıç boya konsantrasyonlarında, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik model sabitlerinin değerleri (parçacık büyüklüğü; 125-250 μm , M=1 g/l, pH 1).

C_o	q_{exp}	Pseudo birinci mertebe				Pseudo ikinci mertebe			
		k_1	$q_{predict1}$	R^2	SSE	k_2	$q_{predict2}$	R^2	SSE
50	36.76	0.1190	34.30	0.931	2.367	0,0051	36.08	0.984	1.138
100	67.35	0.1250	62.86	0.904	5.058	0,0030	65.95	0.970	2.837
200	100.89	0.1057	97.42	0.910	7.790	0,0016	102.77	0.974	4.129
400	129.58	0.1929	125.43	0.951	6.813	0,0028	129.59	0.990	3.026
600	151.38	0.1497	144.50	0.915	10.745	0,0017	150.72	0.974	5.861
800	187.74	0.1777	177.68	0.901	14.134	0,0016	185.07	0.963	8.669

Pseudo birinci mertebe kinetik model yüksek korelasyon katsayısına ($R^2 > 0,90$) sahip olmasına rağmen LR G adsorpsiyonunun kinetik deneysel veriler ile modelleme sonucunda hesaplanan veriler arasında farklılıklar görülmüştür (Şekil 4.6). Bundan dolayı ceviz kabuğu ile LR G adsorpsiyon zamanı ilişkisi için pseudo birinci derece kinetik modeli yeterli bulunmamıştır. Benzer sonuçlar *Spirogyra majuscula* ile RR 120'nin ortamdan gideriminde (Çelekli vd., 2009), buğday samanı ile asit ve reaktif boyaların sulu ortamdan uzaklaştırmasında da (Xu vd., 2010) görülmüştür.

Pseudo birinci derece kinetik modelleme sonucunda bulunan q_t değerleri ile deneysel veriler arasında düşük bir uyum görülmüştür (Şekil 4.6). Şekilde de açıkça görüldüğü üzere 60, 80 ve 100 mg/l başlangıç boya konsantrasyonlarında 60 dakikadan sonra deneysel veriler ile modellemeden hesaplanan veriler arasındaki fark artmıştır.

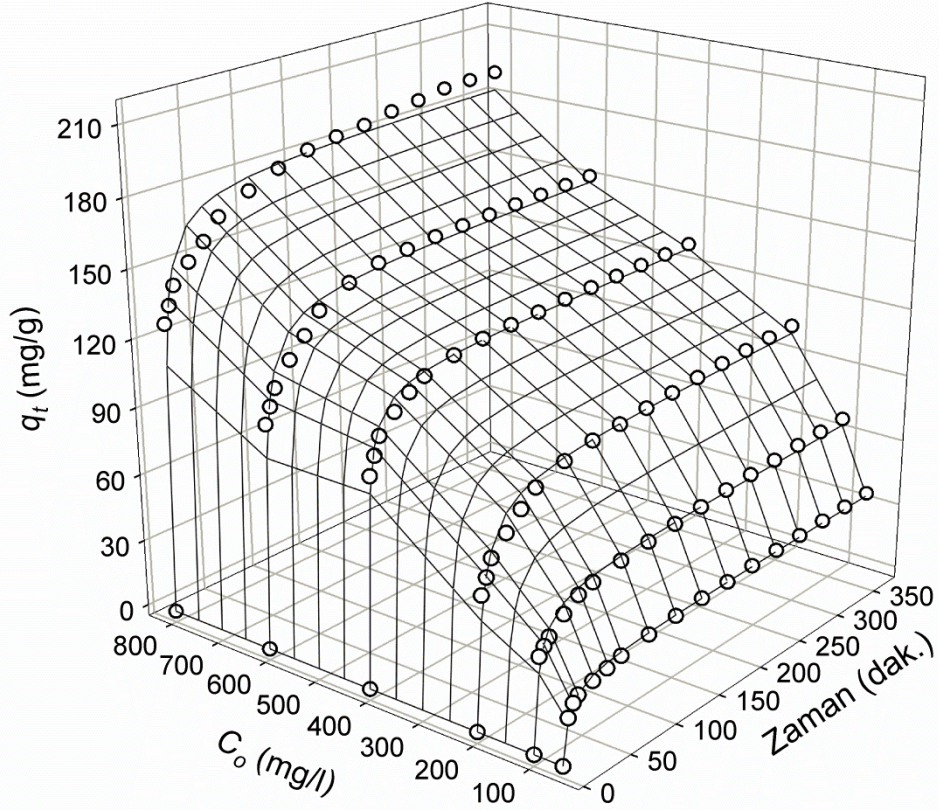


Şekil 4.6. Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo birinci derece eşitliği ile modellenmesi. Daire sembolü deneysel verileri, çizgiler ise pseudo birinci derece modelden hesaplanan değerleri göstermektedir.

Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti olan k_2 değeri 0,0016 ile 0,0051 arasında değişmiştir. Modelleme sonucunda hesaplanan $q_{predict2}$ değerleri 36,08 ile 185,07 mg/g arasında değişmiştir. Bu model ($R^2 > 0,962$) pseudo birinci derece kinetik modele ($R^2 > 0,90$) göre hesaplanan değerleri yüksek güvenilirlikle açıklamıştır. Ayrıca modelin hata miktarı ($SSE: 1,138-8,669$) pseudo birinci derece kinetik modeline göre çok düşük olmuştur (Tablo 4.1).

Diğer taraftan, pseudo ikinci derece kinetik model ile hesaplanan birim adsorbent başına tutulan boya miktarı ($q_{predict2}$) ile deneysel veriler (q_{exp}) arasında iyi bir uyum sağlamıştır (Şekil 4.7). Dolayısıyla, pseudo ikinci derece kinetik model, ceviz kabuğu ile LR G'nin adsorpsiyonunu tanımlamak için yeterli olmuştur. Literatürde de benzer

sonuçlar elde edilmiştir (Marungrueng ve Pavasant, 2006; Aravindhan vd., 2007; Xu vd., 2010).

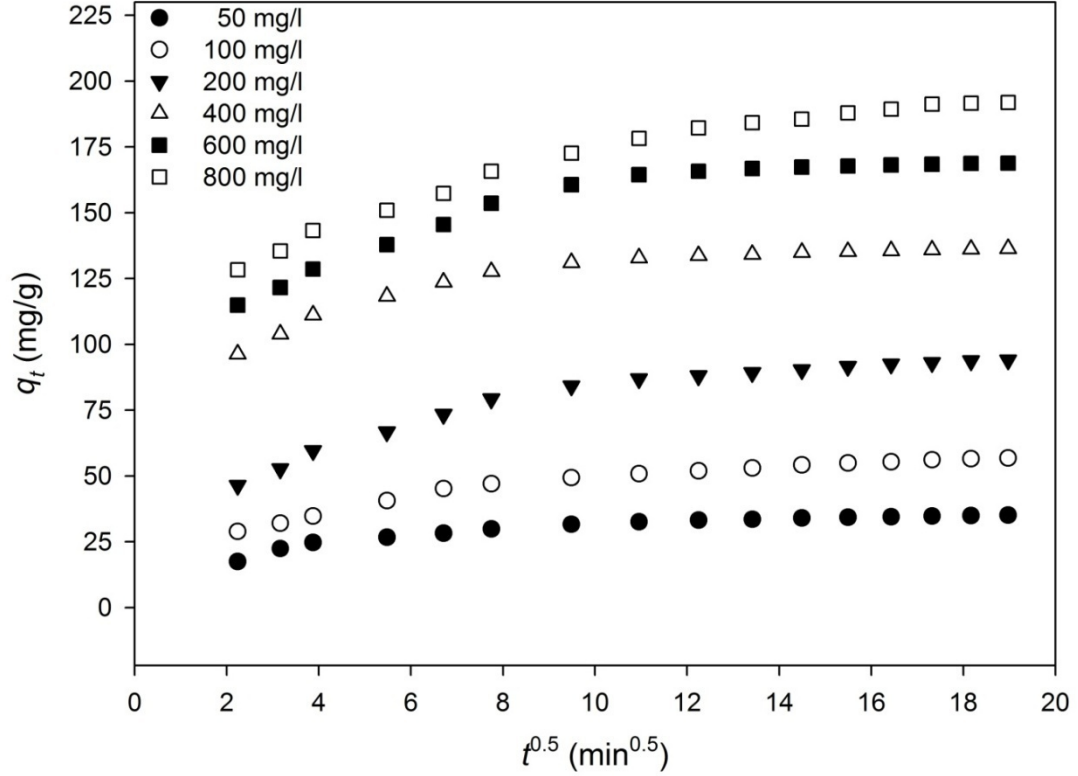


Şekil 4.7. Lanaset Red G adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece eşitliği ile modellenmesi. Daire sembolü deneysel verileri, çizgiler ise pseudo ikinci derece modelden hesaplanan değerleri göstermektedir.

Boyar maddenin çözültüden adsorbent parçacıkların üzerine geçmesi birkaç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar; film veya yüzeysel difüzyon, por difüzyon, yüzey difüzyonu ve yüzey porlarındaki adsorpsiyondur (Weber ve Morris, 1963).

Ceviz kabuğu ile LR G adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Eğer q_t ile $t^{0.5}$ verileri arasında orjinden doğrusal olarak geçerse, adsorpsiyon işlemi yalnızca intra-partikül difüzyon tarafından kontrol edilmektedir (Weber ve Morris, 1963). Şekil 4.7'de görüldüğü üzere, bütün boya konsantrasyonları için çizilen eğriler orjinden geçmemiştir. Dolayısıyla, ceviz

kabuğu ile LR G boyar maddesi adsorpsiyon difüzyon işleminin iki aşama olduğunu göstermiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun intra-partikül difüzyon modellemesi.

Doğrusal olan ilk bölümünde, adsorbentin yüzeyine LR G moleküllerinin difüzyonu ifade edilmektedir. İkinci bölümde, adsorpsiyon çözeltisinde boya konsantrasyonunun azalması nedeniyle difüzyonun oranı azalarak dengeye ulaşmıştır. Laksmi vd. (2009) pirinç kabuğu tozu ile Indigo Carmin boyasının adsorpsiyonunda 2 farklı aşama olduğunu rapor etmişlerdir. *Scirpus tabernaemontani* ile Methylene Blue ortamdaki uzaklaştırılmasında intra-partikül difüzyon modelleme sonucunda 3 farklı aşama görülmüştür (Li vd., 2008). Benzer adsorpsiyon davranışları önceki çalışmalarda da görülmüştür (Mane vd., 2007; Tanrıverdi, 2010; Çelekli vd., 2010a, Çelekli vd., 2012c).

4.8. Denge Modelleme

Dengedeki verilerin modelleme çalışmaları adsorbentin boya uzaklaştırma kapasitesi ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ile ilgili bilgiler atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için gereklidir. Denge, çözültide kalan istenmeyen madde (C_e , mg/l) ile birim kütle adsorbent ile adsorplanan boya miktarı (q_e , mg/g) arasındaki durumu tanımlamada literatürde iki ve üç parametrelili modellerin kullanıldığı göze çarpmaktadır (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009). Sıklıkla kullanılan modeller Langmuir, Freundlich, ve Redlich-Peterson'dur (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2010b).

Çalışmada, ceviz kabuğu ile LR G'nin denge adsorpsiyonunu açıklamak için Langmuir ve Freundlich modelleri tercih edilmiştir. Denge modellerinin parametreleri, korelasyon katsayıları ve hata fonksiyon değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun denge modellemesi (parçacık büyüklüğü; 125 – 250 μm , M= 1 g/l).

	pH	1	2	3	4
Langmuir	q_m	200.07	167.86	150.06	113.40
	b_o	0.0131	0.0007	0.0005	0.0006
	R_L	0.279	0.404	0.445	0.435
	R^2	0.975	0.970	0.966	0.960
	SSE	0.17756	0.24267	0.29658	0.44074
Freunlich	K_F	19.3631	7.1593	4.9771	4.8086
	N	2.833	2.159	2.024	2.202
	R^2	0.998	0.997	0.997	0.996
	SSE	0.01073	0.01380	0.01401	0.01395

Langmuir modellemesi sonucunda, dengedeki boyanın tutma verileri 0,960 ile 0,975 korelasyon katsayısı (R^2) arasında açıklanabilmiştir. Bu modelleme sonuçlarına göre, maksimum boya miktarı (q_m) değeri 200,07 mg/g olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). En

yüksek q_m değeri pH 1’de elde edilmiş ve pH düzeyinin artması ile bu parametrenin değeri azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, *L.sajor-caju* ile Reactive Red 120 boyasının tutulmasında q_m değeri 182,9 mg/g (Arıca ve Bayramoğlu, 2007), *Scenedesmus quadricauda* ile Remazol Brilliant Blue R için q_m değeri 95,2 mg/g (Ergene vd., 2009) ve fıstık kabuğu ile Methylene Blue için q_m değeri 72,13 mg/g (Ergene vd., 2009) olarak bulunmuştur.

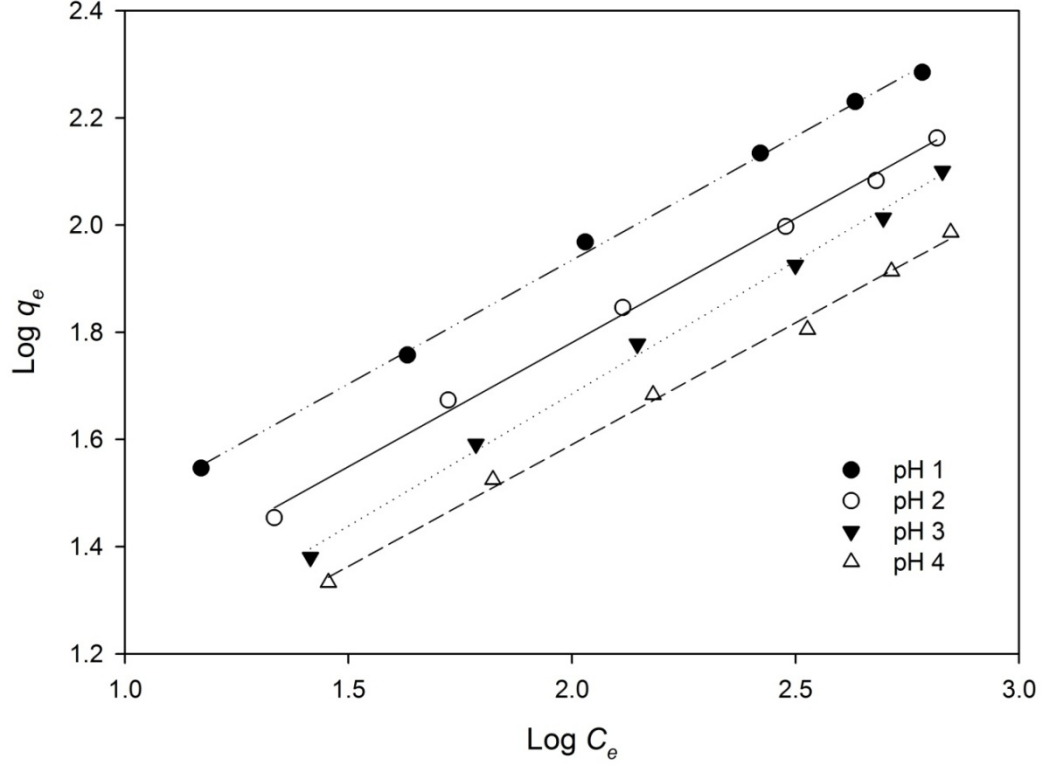
Literatür incelendiğinde çalışılan adsorbentin boyarmadde arıtım potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelinin uygunluğunun belirlenmesinde R_L değeri belirleyici olmaktadır. R_L değeri 0 ile 1 arasında olduğunda Langmuir modelin uygunluğunu desteklemektedir (Akar vd., 2008; Leechart vd., 2009;). Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi, R_L değeri 0,279 ile 0,445 arasında değişmiştir. Bu R_L değerleri Langmuir modelinin ceviz kabuğu ile LR G’nin adsorpsiyonuna uygunluğunu desteklemiştir.

Freundlich model sabitlerinden K_F adsorpsiyon kapasitesi ve n ise adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. K_F değeri 4,8086 ile 19,3631 arasında değişirken, n değeri ise 2,024 ile 2,833 arasında bulunmuştur (Tablo 4.2). Freundlich modelinin parametre değerlerinin büyüklüğü sulu ortamdan LR G’nin kolay uzaklaştırıldığını göstermektedir. Dolayısıyla, ceviz kabuğunun LR G’nin adsorpsiyonu için yüksek kapasiteye sahip olduğunu söylemek mümkündür. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmuştur (Mane vd., 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009; Han vd., 2008).

Ceviz kabuğu ile LR G’nin denge modellemesi sonucunda, Langmuir modeli R^2 değerleri 0,960 ile 0,975 ve SSE değerleri 0,17756 ile 0,44074 arasında değişmiştir. Freundlich modeli ise R^2 0,996 ile 0,998 ve SSE değeri 0,01073 ile 0,01401 arasında bulunmuştur (Tablo 4.2). Hem R^2 değeri yüksek olması hem de SSE değeri küçük olması nedeniyle LR G’nin adsorpsiyonu için Freundlich modelinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmasının $\log C_e$ verilerine karşı $\log q_e$ verileri arasındaki ilişki Şekil 4.9.’da gösterilmiştir. Şekilde açıkça görüldüğü üzere denge verilerini açıklamak için bu model iyi uyum göstermiştir. Dolayısıyla, seçilen

boyanın ceviz kabuğu ile adsorpsiyonunun heterojen olabileceğini göstermektedir (Freundlich, 1906).



Şekil 4.9. Ceviz kabuğu ile Lanaset Red G adsorpsiyonunun Freundlich modellemesi.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Çalışma kapsamında ceviz kabuğu adsorbent olarak seçilmiş ve tekstil sektöründe kullanılan bir boyar madde olan Lanaset Red G'nin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan ceviz kabuğu çok bulunabilen, elde edilmesi kolay ve yaygın bir madde olduğu için arıtım potansiyelinin belirlenmesi oldukça önemlidir.

Çalışma sonuçlarına göre;

- Adsorbentin pH sıfır yük noktası pH_{syn} değeri 6,1 olarak tespit edilmiştir
- LR G boyar maddesinin ceviz kabuğu ile adsorpsiyonu en fazla pH_i 1'de ($p<0,01$) gerçekleşmiştir.
- Adsorpsiyon işlemlerinde maksimum adsorpsiyon 1 g/l adsorbent miktarında gerçekleşmiştir.
- Adsorbentin partikül büyüklüğü küçüldükçe boyanın giderim miktarı artmıştır ($p<0,01$). Parçacık büyüklüğünün küçük olması boya moleküllerinin ceviz kabuğu gözeneklerine girişinin kolaylaşmasına ve yüzey alanının artmasına neden olmuştur. Böylece adsorpsiyon miktarında artış meydana gelmiştir.
- Çalışılan boya konsantrasyonlarının artması ile birim adsorbent başına tutulan boya miktarı da önemli oranda ($p<0,01$) artmıştır.
- Çalışmanın ilk 90 dakikasında ceviz kabuğunun LR G'nin büyük miktarını adsorbe ettiği belirlenmiştir.
- Kinetik veriler Pseudo ikinci derece kinetik model ile daha iyi açıklanmıştır.
- Freundlich izoterm yüksek güvenilirlikte çalışılan boyaların adsorpsiyonlarını açıklamak için yeterli olmuştur.

BÖLÜM 6

TAVSİYELER

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında elde edilen veriler doğrultusunda ceviz kabuğunun sulu ortamdan LR G'nin uzaklaştırılmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

Ceviz kabuğu ile yapılmış olan bu öncü çalışma tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bu boyaların yüksek kapasitede sulu ortamdan uzaklaştırıldığını göstermiştir. Daha sonra, yapılacak orta ve büyük ölçekteki çalışmalarda adsorbentın arıtım koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Böylece, düşük maliyette adsorbent ile atık suların arıtılması ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacaktır. Ayrıca, doğal bir maddenin arıtımda kullanılması ekolojik dengenin korunmasında önemli rol oynayacaktır.

Bölgemizde tekstil endüstrisinin yaygın olması ve ceviz kabuğundan fazla miktarda kuru biyokütle üretilebilmesi nedeniyle bu madde potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Akar T., Özcan A.S., Tunalı S., Özcan A. (2008). Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology*. **99**, 3057-3065.
- Aksu Z., Tezer S. (2000). Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*. **36**, 431-439.
- Aksu Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering*. **7**, 79-84.
- Aksu Z., Dönmez G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*. **50**, 1075-1083.
- Aksu Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. **40**, 997-1026.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*. **40**, 1347-1361.
- Aravindhan R., Rao J.R., Nai 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.
- Arıca M.Y. ve Bayramoğlu G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinussajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials*. **149**, 499-507.
- Ardejani F.D., Badii K., Limaee N.Y., Shafaei S.Z., and Mirhabibi A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution on to almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*. **151**, 730-737.
- Arief V.O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N. ve Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies: A review. *Clean Soil Air Water*. **36**, 937-962.
- Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 1454-1460.
- Bustard M., McMullan G., ve McHale A.P. (1998). Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering*. **19**, 427-30.
- Cardoso N.F., Lima E.C., Pinto I.S., Amavisca C.V., Royer B., Pinto R.B., Alencar W.S., Pereira S.F.P. 2011. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. **92**, 1237-1247.

- Chowdhury S., Mishra, R., Saha, P. ve Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*. **265**, 159–168.
- Chowdhury S. ve Saha P. (2010). Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. **164**, 168–177.
- Christie, R. (2007). Environmental aspects of textile dyeing. *Woodhead Textiles Series*, No. 66.
- Crini G. (2006). Non-convention allow-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*. **97**, 1061–1085.
- Çelekli A, Yavuzatmaca M. ve Bozkurt H. (2009). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirigra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. **152**, 139–145.
- Çelekli A, Yavuzatmaca M. ve Bozkurt H. (2010a). An eco friendly process: predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*. **173**, 123-129.
- Çelekli A, Yavuzatmaca M. ve Bozkurt H. (2010b). Modelling for removing of reactive red 120 on pistachio husk. *Clean Soil Air Water*. **38**, 173-180.
- Çelekli, A., Tanrıverdi, B., Bozkurt, H. (2011). Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. **169**, 166–172.
- Çelekli, A., Birecikligil, S.S., Geyik, F., Bozkurt, H. (2012a). Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource Technology*. **103**, 64–70.
- Çelekli, A., İlgün G., Bozkurt, H. (2012b). Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. *Chemical Engineering Journal*. **191**, 228– 235.
- Çelekli, A., Tanrıverdi, B., Bozkurt, H. (2012c). Lentil Straw: A Novel Adsorbent for Removing of Hazardous Dye – Sorption Behavior Studies. *Clean Soil Air Water*. **40**, 515-522
- Demirbaş A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **167**, 1-9.
- 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**, 1143-1152.
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S. ve Katircioğlu, H. (2009). Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination*. **249**, 1308-1314
- Farah J.Y., El-Gendy N.S., and Farahat L.A. (2007). Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials*. **148**, 402–408.

- Freundlich H. (1906) Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society*. **40**, 1361–1368.
- Foo K.Y. ve Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. **156**, 2-10
- Gupta V.K., Jain.R. ve Shrivastava M. (2010). Adsorptive removal of Cyanosine from waste water using coconut husks. *Journal of Colloid and Interface Science*. **347**, 309–314.
- Han R., Han P., Cai Z., Zhao Z. ve Tang M. (2008). Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk, *Journal of Environmental Science*. **20**, 1035-1041.
- Hameed B.H., and El-Khaiary M.I. (2008b). Batch removal of Malachite Green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **154**, 237–244.
- Hameed B.H.,and El-Khaiary M.I. (2008a). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*. **154**, 639–648.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R. ve Sata, S.A. (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **162**, 305-311.
- Haskınacı Ş. (2003). Ceviz Sektör Araştırması.
- Ho Y.S. ve Mckay G. (1999). Pseudo second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. **34**, 451–465.
- Hu TL. (1996). Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Science Technology*. **34**, 89–95.
- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. ve Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. **168**, 304–309.
- Khataee A.R., Dehghan G., Ebadi A., Zarei M., Pourhassan M., 2010. Biological treatment of a dye solution by macro algae *Chara* sp.: effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling. *Bioresource Technology*. **101**, 2252–2258.
- 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 A., Bisht, BS., Joshi, VD (2010). Biosorption of Heavy Metals by four acclimated microbial species, *Bacillus* spp., *Pseudomonas* spp., *Staphylococcus* spp. and *Aspergillus niger*. *Journal of Biological & Environmental Sciences*. **4** (12) 97-108.
- Lagergren, S. (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens. Handlingar*. **24**, 1–39.
- Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D. ve Lataye. D.H. (2009). Rice huskash 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.
- Leechart P., Nakbanpote W. ve Thiravetyan P. (2009). Application of wastewood-shaving bottomash for adsorption of azo reactive dye. *Journal of Environmental Management*. **90**, 912–920.
- Li Y., Zhang J., Zhang C., Wang L. ve Zhang B. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by soft stembul rush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel.). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **83**, 1639–1647.
- Mahmoodi N.M., Arami M., Bahrami H., Khorramfar S. (2010). Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removalability at different cationic dye concentrations. *Desalination*. **264**, 134–142.
- Mane V.S., Mall I.D. ve 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.
- Marungrueng K., Pavasant P. (2006). Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macro alga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management*. **78**, 268–274.
- Mehta, S.K. ve Gaur, J.P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*. **25**, 113–152.
- Mittal A. K., Gupta S. K. (1996). Biosorption of cationic dyes by dead macrofungus *Fomitopsis carnea*: batch studies. *Water Science Technology*. **34**, 157–81.
- Mui E.L.K., Cheung W.H., Valix M., McKay G. (2010). Dye adsorption onto char from bamboo. *Journal of Hazardous Materials*. **177**, 1001–1005.
- Muradoğlu F., Oğuz H. I., Yıldız K., Yılmaz H., (2010) Some chemical composition of walnut (*Juglans regia* L.) selections from Eastern Turkey. *African Journal of Agricultural Research*. **5** (17), 2 379-2385.
- Naveen N., Saravanan P., G. Baskar, S. Renganathan, (2011). Equilibrium and kinetic modeling on there moval of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata* .*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **42**, 463–469.
- O'Mahony T., Guibal E., Tobin J. M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microbial Technology*. **31**, 456–63.
- Oturkar C.C., Nemade H.N., Mulik P.M., Patole M.S., Hawaldar R.R., Gawai K.R. (2011). Mechanistic investigation of decolorization and degradation of Reactive Red 120 by *Bacillus lentus* BI377. *Bioresource Technology*. **102**, 758–764.
- Özer A., Akaya G. ve Turabik M. (2005). Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. *Journal of Hazardous Materials*. **126**, 119–127.
- Özer A., Akaya G. ve Turabik M. (2006). The removal of acid red 274 from waste water: combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*. *Dyes Pigments*. **71**, 83–89.

- Plazinski W., Rudzinski W. ve Plazinska A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **152**, 2–13.
- Polman J.K., and Breckenridge C.R. (1996). Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Textile Chemical Colour*. **28**, 31–5.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R. ve Ahmad A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **177**, 70–80.
- Song J., Zou W., Bian Y., Su F. ve Han R. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*. **265**, 119–125.
- Srinivasan A. ve Viraraghavan T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. **91**, 1915-1929.
- Tabak A., Baltas N., Afsin B., Emirik M., Çağlar B., Eren E. (2010). Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **85**, 1199-1207.
- Tanrıverdi B., *Chara contraria* Lanaset Red G'nin Arıtımı, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep, 2010
- Zabihi M., Ahmadpour A., Haghghi Asl A., (2010) Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*. **167**, 230–236.
- Wang, X.S., Li, Z.Z. ve Tao, S.R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*. **90**, 721–729.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y. ve Zhang, C. (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*. **254**, 68–74.
- Weber, W.J. ve 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.
- Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.Y. ve Zhong, Q.Q. (2010). Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **182**, 1–9.
- Yang, J. ve Qiu, K. (2010). Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*. **165**, 209–217.