



**DOĞAL ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE MALAHİT
YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU**

Ali ÇİÇEKÇİ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ**

2019

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE MALAHİT
YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU**

Ali ÇİÇEKÇİ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

DOĞAL ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE MALAHİT
YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU

Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ'in danışmanlığında Ali ÇİÇEKÇİ tarafından hazırlanan bu çalışma 18./03./2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı – Kimyasal Teknolojiler Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği (...../.....) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Erbil KAUCI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 28.03.2019 tarih ve 14./.../31..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYONU

Ali ÇİÇEKÇİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ

Tekstil endüstrisinin faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atık suların alıcı ortama deşarj edilmesi, başta insan sağlığı olmak üzere diğere canlı türlerinde sağlığını tehdit eden çevre kirliliğı problemleri içerisinde ilk sıralarda yer almaktadır.

Buldukları ortamlarda depo edilen veya dış ortamda biriken tekstil boya ları, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir. Ülkemizde tekstil sanayi başta olmak üzere yaygın olarak kullanılan Malahit Yeşili, trifenil metan boya larının grubuna dâhildir ve canlı hücreleri ile yaşayan dokular için sitotoksik (hücreye toksik şekilde etki edip hücreyi öldüren ya da fonksiyonunu durduran) bir maddedir.

Bu çalışmada, Antalya Korkuteli İlçesinde doğal olarak yetiştirilen ve ekonomik kullanımı nadir olan şeftali çekirdeğinin, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliğinin belirlenmesinde referans olarak kabul edilen Malahit Yeşili boyasının sulu ortamdan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu incelemek için TG-TGA-DSC, XRD, SEM, BET analizleri yapılmıştır. Şeftali çekirdeğinin adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon deney verileri yardımıyla, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğı modeline ve modelin Freundlich izotermine uygun olduğı bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° , ΔS° ve aktivasyon enerjisi gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır.

2019, 103 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, kinetik, malahit yeşili, şeftali çekirdeğı

ABSTRACT

Master Thesis

THE STUDY OF 'MALACHITE GREEN' ABSORPTION ON NATURAL PEACH STONE

Ali ÇİÇEKÇİ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Area of Interest Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof.Dr. Bünyamin DÖNMEZ

Discharging to the receiving environment of wastewater resulting from the activities of the textile industry is at the top of the environmental pollution problems which threaten the health of other living species, especially human health.

Textile dyes that are stored in their environment or accumulated in the outside environment can show toxic effects for living organisms. Malachite Green, which is widely used in textile industry in our country, is included in the group of triphenyl methane dyes and is cytotoxic (kills the cell or stops its function causing toxic effect) for living cells and living tissues.

In this study, the usability of peach seed, which is grown naturally in Korkuteli district of Antalya and which is rarely used as economic income, as adsorbent for removal of malachite green dye which is accepted as a reference in determining the pollution of textile industry wastewater in aqueous medium has been investigated. Effects of peach seed on adsorption; using contact time, pH, adsorbent amount and temperature parameters were examined. TG, TGA, DSC, SEM, BET analyzes were performed to examine the characterization of adsorbents. On the adsorption of peach stone; The effects of contact time, pH, adsorbent, amount and temperature parameters were investigated.

The adsorption isotherms drawn with the help of adsorption test data for adsorption systems were examined and it was found to be suitable for Freundlich model. In addition, thermodynamic quantities such as ΔG° , ΔH° ve ΔS° were calculated by means of adsorption data. As a result, the adsorption ability of peach seed was observed to be quite high.

2019, 103 pages

Keywords: Adsorption, adsorption isotherm, kinetic, malachite green, peach stone

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Ömer LAÇİN'e, Sayın Dr.Öğr. üyesi Erbil KAVCI'ya tez süreci içerisinde benden hiçbir yardımı esirgemeyen Sayın Müdürüm Ahmet AKTEPE'ye Sayın Barış KUZKUN'a değerli dostum Fatih MEDETALİBEYOĞLU'na ve emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim her zaman yanımda olan kıymetli ailem; annem Sevim ÇİÇEKÇİ ve babam Fermani ÇİÇEKÇİ'ye ablalarım Serpil EROL ve Serap BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali ÇİÇEKÇİ

Mart, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Taraması	3
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. Boyarmaddeler	11
2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	12
2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri.....	15
2.1.3. Reaktif boyarmaddeler	16
2.1.3.a. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı	16
2.1.3.b. Malahit yeşili	17
2.1.4. Tekstil atık su arıtım yöntemleri	19
2.1.4.a. Kimyasal yöntemler.....	20
2.1.4.b. Fiziksel yöntemler	22
2.1.4.c. Biyolojik yöntemler	23
2.3. Adsorpsiyon.....	24
2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi	25
2.3.2. Adsorpsiyon oluşum mekanizması.....	25
2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler.....	26
2.3.3.a. Ortam sıcaklığı	27
2.3.3.b. Adsorbanın yüzey alanı	27
2.3.3.c. Ortamın pH' sı	27
2.3.3.d. Adsorbatın yapısı ve konsantrasyon etkisi	28
2.3.3.e. Polarite.....	28
2.3.3.f. Karıştırma hızı.....	28

2.3.3.g. Adsorbanın gözenek boyutu	28
2.3.3.h. Adsorbatın molekül büyüklüğü	29
2.3.3.l. Adsorbanın yapısı	29
2.3.4. Adsorpsiyon çeşitleri	30
2.3.4.a. Fiziksel adsorpsiyon	30
2.3.4.b. Kimyasal adsorpsiyon	30
2.3.4.c. İyonik adsorpsiyon	31
2.3.4.d. Biyolojik adsorpsiyon	31
2.3.4.e. Elektrostatik adsorpsiyon	32
2.3.5. Adsorpsiyon izotermi	32
2.3.5.a. Freundlich izotermi	34
2.3.5.b. Langmuir izotermi	36
2.3.5.c. Temkin izotermi	37
2.3.5.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	38
2.3.5.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi	39
2.3.6. Diğer İzotermi	41
2.3.7. İzoterm Denklemlerinin Kullanımı	41
2.3.8. Adsorpsiyon kinetiği	42
2.3.8.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetics model) ..	43
2.3.8.b. Yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetics model)....	43
2.3.8.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)	44
2.3.8.d. Elovich kinetik modeli	45
2.3.9. Adsorpsiyon termodinamiği	45
2.3.10. Aktivasyon enerjisi	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	48
3.1. Kullanılan Reaktifler	48
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı	49
3.2.2. Santrifüj cihazı	49
3.2.3. pH metre	50
3.2.4. UV-Spektrofotometre	50
3.2.5. Hassas terazi	51

3.2.6. Etüv	52
3.3. Deneysel Yöntemler	52
3.3.1. Temas süresinin incelenmesi	53
3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi	54
3.3.3. Adsorban miktarının etkisi	55
3.3.4. Ortam sıcaklığının etkisi	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	57
4.1. Şeftali çekirdeğinin karakterizasyon davranışı.....	57
4.1.1 TG-DSC analizi	57
4.1.2. SEM analizi	60
4.2. XRD Analizi.....	62
4.4. MY'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği.....	64
4.5. Konsantrasyon Etkisi ve Denge Süresinin Belirlenmesi	65
4.6. Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisi	67
4.7. Adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi.....	68
4.8. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi	70
4.9. İzoterm Çalışmaları	71
4.9.1. Langmuir izotermi	71
4.9.2. Freundlich izotermi	72
4.9.3. Temkin izotermi	73
4.9.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	74
4.10. Kinetik Çalışmalar.....	76
4.10.1. Yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli	78
4.10.2. Partikül içi difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli	81
4.11. Termodinamik Çalışmalar	84
5. SONUÇ	86
KAYNAKLAR	89
EKLER.....	99
EK 1.	99
EK 2.	101
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstroms
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Temkin izoterm sabiti
B _T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
C _{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C _e	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k ₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak ⁻¹)
k ₂	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dak)
K _d	Adsorpsiyon denge sabiti
K _F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K _L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	Adsorbentın miktarı (g)
Ma	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
q _e	Adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q ₀	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R ₂	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözülti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
β	Dubinin Radoshevich izoterm sabiti
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ε	Polanyi potansiyeli
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

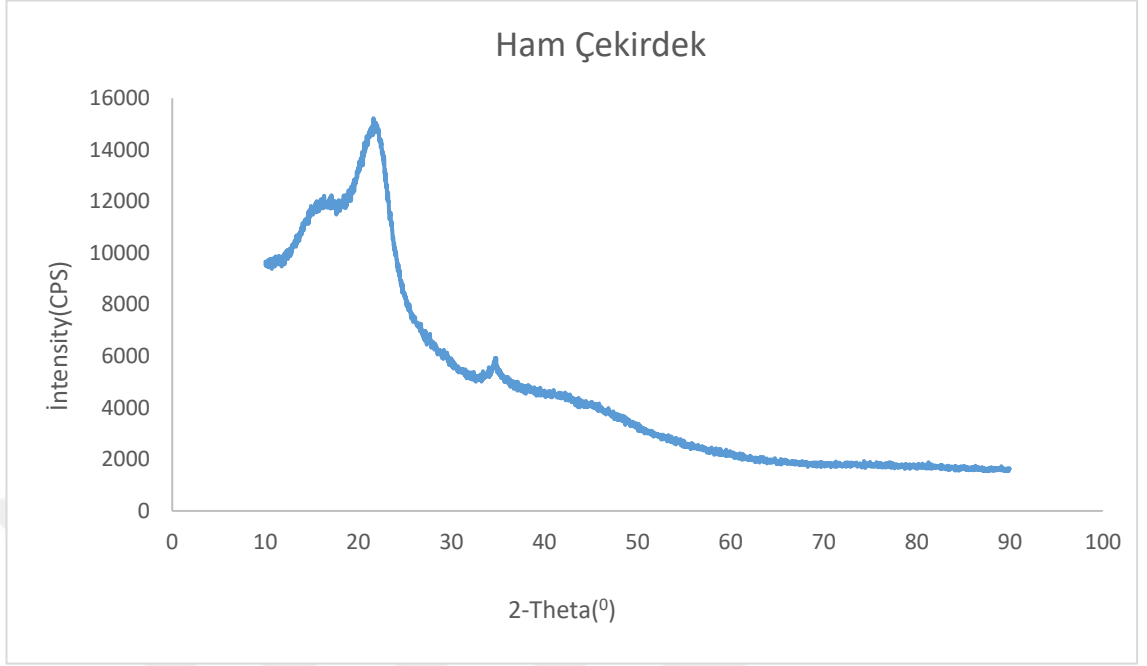
Kısaltmalar

BM	Boyarmadde renkli kısmı
D-R	Dubinin-Radushevich
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
MY	Malahit Yeşili
UV	Ultraviöle
XRD	X Işınları Difraksiyonu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre



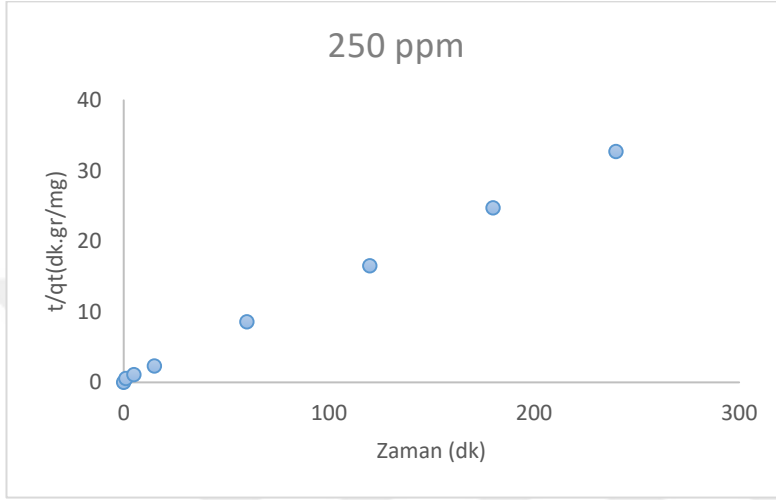
ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Genel boyar madde yapısı	16
Şekil 2.2. Reaktif boyaların liflere tutturulması (Cell = selüloz; R = kromofor)	17
Şekil 2.3. Malahit yeşilinin farklı kimyasal yapı gösterimleri.....	18
Şekil 2.4. Malahit Yeşili açık formülü.....	19
Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması.....	26
Şekil 2.6. Adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik tipleri.....	33
Şekil 2.7. BET adsorpsiyon izotermi	40
Şekil 3.1. Isıtıcı çalkalayıcı cihaz	49
Şekil 3.2. Santrifüj cihazı.....	50
Şekil 3.3. pH metre cihazı.....	50
Şekil 3.4. UV-Spektrofotometre cihazı.....	51
Şekil 3.5. Hassas terazi	51
Şekil 3.6. Etüv cihazı	52
Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresi için akış şeması.....	54
Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisinin ölçümü için akış şeması.....	55
Şekil 3.9. Adsorban miktarı etkisi için akış şeması	55
Şekil 3.10. Ortam sıcaklığı etkisi için akış şeması	56
Şekil 4.1. Doğal Şeftali çekirdeği numunesinin TG-DSC analizi	57
Şekil 4.2. Doğal Şeftali Çekirdeği numunesinin TG-DSC analizi	58
Şekil 4.3. Doğal Şeftali Çekirdeği numunesinin DTG – Sıcaklık(T^0) grafiği	58
Şekil 4.4. Adsorpsiyon öncesi doğal Şeftali Çekirdeği SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.5. Adsorpsiyon sonrası doğal Şeftali Çekirdekleri SEM görüntüleri	62



.....	63
Şekil 4.6. Ham XRD Grafiği	63
Şekil 4.7. Adsorplanmış XRD Grafiği	64
Şekil 4.8 Konsantrasyon-adsorbans kalibrasyon eğrisi	65
Şekil 4.9. % adsorpsiyon verimi-konsantrasyon grafiği (50,100,150,200,250 ppm Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 25°C)	66
Şekil 4.10. Adsorplanan madde miktarı – başlangıç konsantrasyonu grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 25°C)	67
Şekil 4.11. % adsorpsiyon verimi- pH grafiği (25°C, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm)	68
Şekil 4.12. % adsorpsiyon verimi- adsorbent miktarı eğrisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 100 ppm)	69
Şekil 4.13. % adsorpsiyon kapasitesi- adsorbent miktarı eğrisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 100 ppm)	69
Şekil 4.14. % Adsorpsiyon verimi - sıcaklık grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm, 240 dakika)	70
Şekil 4.15. Adsorpsiyon kapasitesi - sıcaklık grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm, 240 dakika)	71
Şekil 4.16. Langmuir izoterm grafiği	72

Şekil 4.17. Freundlich izoterm grafiği	73
Şekil 4.18. Temkin izoterm grafiği	74
Şekil 4.19. Azot adsorpsiyon izoterm grafiği	75
Şekil 4.20. Adsorpsiyon için yalancı birinci merteye kinetiği eğrileri	78



.....	80
Şekil 4.21. Adsorpsiyon için yalancı ikinci merteye kinetik modeli	80
Şekil 4.22. Adsorpsiyona ait partikül içi difüzyon kinetiği modeli	82
Şekil 4.23. $\ln K_D - 1/T$ grafiği	84
Şekil 5.1. $\ln K_{ad} - 1/T$ grafiği	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Şeftali çekirdeğinin bileşimi	2
Çizelge 2.1. Kimyasal türlerine göre kromojen gruplar (Zollinger 1991).....	11
Çizelge 2.2. Malahit yeşilinin birtakım özellikleri	18
Çizelge 2.3. Karakteristik tekstil atık suyunun analiz değerleri	20
Çizelge 2.4. Por büyüklüğü.....	29
Çizelge 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	31
Çizelge 3.1. Doğal şeftali çekirdeğinin yağ asiti içeriği	48
Çizelge 3.2. Doğal şeftali çekirdeğinin elementel analizi.....	48
Çizelge 3.3 denemelerde kullanılan parameter ve değerleri.....	53
Çizelge 4.1. Konsatrasyona karşı adsorbans değerleri.....	65
Çizelge 4.2. Langmuir izotermi için veriler.....	72
Çizelge 4.3. Freundlich izotermi veriler	73
Çizelge 4.4. Temkin izoterm veriler	74
Çizelge 4.5. Doğal şeftali çekirdeğine ait BET yüzey analiz sonuçları.....	74
Çizelge 4.6. Yalancı birinci mertebe kinetik verileri.....	78
Çizelge 4.7. Yalancı ikinci mertebe kinetik verileri	81
Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon kinetik verileri.....	83
Çizelge 4.9. Adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri	83
Çizelge 4.10. Adsorpsiyon termodinamiği parametreleri	85
Çizelge 5.1. $\ln K_{ad} - 1/T$	87

1. GİRİŞ

İnsanların birbirleri ve diğer canlı türleri ile etkileşim içinde olarak hayatlarını devam ettirdiği dış ortamın genel ismi çevre olarak tanımlanır. Çevre kirliliği, teknolojiyle birlikte sanayi gelişiminden sonra ivmeli bir şekilde artmış ve hassas problemlerden birisi olmuştur. Doğanın atık arıtma kapasitesi ve aşırı tüketim, çevre kirliliğinin artmasını oldukça hızlandırmıştır. Dünya nüfusunun hızla artması ve sanayiden gelen çevre kirliliği, temiz su kaynaklarının kirlenmesi, dünyada büyük bir problem haline gelmiştir. Temiz içme suları ve diğer kaynak sularında meydana gelen kirliliğin bir diğer sebebi de suya karışan endüstri boyalarıdır. Tekstil atıklarındaki kirlilik, özellikle kullanılabilir su için oldukça büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu kirlilik probleminin en önemli kaynaklarından birisi depolanamayan ve kontrolsüzce doğaya bırakılan boyar madde içeren tekstil endüstrisindeki atık sulardır.

Bir kısım gelişmiş ülkelerde Malahit yeşili boyasının kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen, düşük maliyete sahip ve kolay kullanılabilir olması, etkinliği ve alternatifinin kısıtlı olması sonucu, hala dünyanın bir çok ülkesinde kullanılmaktadır (Pan *et al.* 2009).

Atık suların arıtılması için kullanılan adsorbanların yüksek maliyetli olması, atık suların arıtılmasında gerekli önemin gösterilmesine en büyük engeldir. Bu yüzden arıtma işlemlerinde kullanılacak maddelerin maliyetinin düşük ve temininin kolay olması bu problemin çözümünü kolaylaştıracaktır (Tekir 2006).

Adsorpsiyon, atık suların arıtımında sıkça kullanılan adsorpsiyon, maliyetinin düşük olması, yoğun işçilik gerektirmemesi, verimli ve çevreci olması sebebiyle tercih edilen bir arıtma yöntemidir (Özacar 2002).

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve iyi bir soğurma kapasitesine sahip olduğu için adsorpsiyon prosesinin en fazla tercih edileni ve en etkili adsorbanları arasındadır. Ama

yüksek maliyeti, düşük seçiciliği ve rejenerasyon dezavantajlarından dolayı, daha verimli ve çevre için daha az zararlı adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır (Alver and Metin 2012).

Şeftali (*Prunus persica*), gülgiller (*Rosaceae*) familyasına ait bir yaz meyvesidir. Dünyaya Çin'den yayıldığı düşünülen şeftali, uzun yaşam ve ölümsüzlük sembolü olarak bilinir. Bol sulu ve tatlıdır. Şeftali çekirdeğinin, kabuğu yakıt olarak kullanılabilir.

Şeftali, kayısı gibi meyvelerin atıklarının farklı bir değerlendirme alanı ise fermantasyon teknolojisidir. Şeftali çekirdeği gibi yumuşak çekirdekli pektin ve tüketilebilir selüloz üretiminde de kullanılır. Şeftali çekirdeği aynı zamanda yumuşak yapısı ve çekirdeği oluşturan bileşenleri sayesinde iyi bir adsorban madde görevi de yapar.

Şeftali çekirdeğinin gıda maddesi olarak kullanılamamasının temel nedeni, bünyesinde “amigdalin” adlı zehirli bir glikozidi bulundurmasıdır. Bir şeftali çekirdeğinin % bileşimi Çizelge 1.1’de verilmiştir (Anonim 2019).

Çizelge 1.1. Şeftali çekirdeğinin bileşimi

	Bileşimi (%)
Nem	4.72
Protein	23.86
Yağ	34.14
Selüloz	18.60
Kül	3.74
Azotsuz Ekstrakt	14.94

Bu çalışmada, Antalya Korkuteli ilçesinden temin edilen şeftali çekirdeği ile, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliğinin belirlenmesinde referans olarak kabul edilen Malahit Yeşili boyasının sulu ortamdan giderilmesi üzerine bir araştırma yapılmıştır. Araştırma sonunda, adsorpsiyon prosesinin kinetiği ve ilgili izoterm çalışmalarına ilaveten termodinamik parametreler belirlenmiş ve prosesin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

1.1. Literatür Taraması

Meyve atıkları, cüruf, kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, bentonit kili, mısır koçanı, fıstık kabukları, pamuk kabukları, pirinç artıkları ve diğer tarımsal atıklardan (Al-Degs *et al.* 2000; Yoo *et al.* 2001; Aksu 2005; Can ve Yıldız 2005; Chen *et al.* 2005; Yener *et al.* 2006; Gürkan ve Çoruh 2012) elde edilen farklı ürünler kullanılmış ve çözeltilerdeki farklı renklerin giderilmesinde nispeten başarılı olunmuştur.

Zeferino *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada adsorban olarak hindistan cevizi tercih edilmiştir. Bu araştırmada ana ürün; hindistan cevizi iç yağı, hindistan cevizi sütü, laurik asit, un, elyaf ve hindistan cevizi suyudur. Bu ana ürünler; kompozit uygulamalar, bazı içecekler, sabun, hayvan yemi, deterjan ve kozmetik gibi farklı alanlarda da kullanılmıştır (Silva *et al.* 2006).

Alternatif düşük maliyetli biyosorbanlar, atık suda bulunan metal iyonları, boyalar ve diğer organik ve inorganik madde gibi kirleticilerin giderilmesi için kullanılabilir. Ayrıca, sulu çözeltide bulunan farklı metal iyonlarını tutmak için, adsorban olarak hindistan cevizi de kullanılabilir (Sousa *et al.* 2007).

Bir adsorpsiyon sisteminde kimyasal olarak modifiye edilmiş ağaç ürünleri (çam kozalağı, çam kabuğu ve meşe talaşı) adsorban olarak kullanılmış ve Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının giderimi incelenmiştir (Argun 2007). Yine benzer bazı adsorbanlar, arıtım amacı ile bir çok adsorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. Örneğin, modifiye hindistan cevizi kabuğu ve kil (Nalçak 2012), pirina (Koçer 2013), vermikülit (Uysal 2012), perlit (GP) ve mangan oksit ile modifiye edilmiş GP (Mn-MGP) (Şahinoğlu 2013), sepiyolit (Küncek 2007) gibi daha birçok farklı adsorban denenmiştir.

Yılmaz (2007) tarafından yapılan çalışmada, düşük maliyetli toz bentonit kili kullanılarak sulu çözeltiden bazik özellikteki Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7 GLL boyar maddelerinin adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Yapılan kinetik çalışmasında, farklı pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin önemli bir farklılık

göstermediği belirlenmiştir. Denemeler; 25oC sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızı, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L boya konsantrasyonu ve 0.05, 0.1, 0.5 ve 1 g/L adsorban miktarı parametreleri üzerinde yapılmıştır. 100 mg/L başlangıç boya derişimi ve 5 dk'lık temas süresinde, denge adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderimi sırasıyla, Astrazon blue BG için 97.21 mg/g ve % 94.34, Astrazon Red 6B için 194.01 mg/g ve % 97.40, Astrazon Yellow 7GLL için ise 94.4 mg/g ve % 94.40 olarak belirlenmiştir (Yılmaz 2007).

Olgun ve Atar (2009) tarafından Basic Blue 41 (BB 41) ve Acid Blue 225 (AB 225) boyar maddelerinin bor zenginleştirme tesisinin atığından elde edilen bor atığı ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Parametre olarak; başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve adsorban miktarı tespit edilmiştir. Her iki boya adsorpsiyonu çalışması sonucunda, kinetiğin, yalancı ikinci merteye modeline uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tekstil atık sularından boyarmadde giderimi konusunda uygun bir biyosorban geliştirmek amacı ile Vijayaraghavan ve arkadaşları tarafından (2008) bir çalışma yapılmıştır. Mayalanma atığı olan *Corynebacterium glutamicum* biyokütlesi dekarboksile edilip, polisülfon matriksi içerisine hapsedilmiş ve dört farklı boyarmadde kullanılmıştır. Polisülfona hapsedilmiş *Corynebacterium glutamicum*, 0,01 M NaOH ile başarılı bir şekilde rejenere edilmiştir. 14 saat kolon işleminden sonra numunelerde hemen hemen rengin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Kolon biyosorpsiyonu sonucunda, suda çözünen toplam katı miktarı 55,84 mg L⁻¹'den 33,48 mg L⁻¹ 'e kadar düşürülmüştür. Geri kazanım deneyleri ile, biyosorbanın 10 çevrim sonucunda % 90,6'dan daha fazla renk giderim etkinliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların oluşturduğu problemleri gidermek için Özacar ve Şengil (2003), Reaktif Mavi 114, Reaktif Sarı 64 ve Reaktif Kırmızı 124'ün adsorpsiyonu için potansiyel adsorban olarak alüiniti kullanmıştır. Adsorpsiyon verimine kalsinasyon sıcaklığı ve zamanı, tane boyutu, karıştırma zamanı, pH ve boyarmadde konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Düşük pH'nın Reaktif Mavi 114'ün adsorpsiyonu için uygun olduğunu, Reaktif Sarı 64 ve Reaktif Kırmızı 124'ün her ikisi için ise, yüksek pH'nın daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır (Özacar and Sengil 2003).

Won *et al.* (2008), protonlanmış *C. glutamicum* atık biyokütlesine Reaktif Mavi 4, Reaktif Turuncu 16 ve Reaktif Sarı 2 boyar maddelerinin adsorpsiyonunu etkileyen mekanizmaları incelemiştir. Sorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon mekanizmaları üzerine çözelti pH'sının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Biyokütlenin sorpsiyon kapasitesinin pH 1 ve pH 2'de sırasıyla 178,5 ve 154,3 mg g-1 olduğu gözlenmiştir. Çalışmalarda pH'ın artmasıyla boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesinin hızlı bir şekilde düştüğü ve nötr koşullarda ihmal edilebilir düzeye ulaştığı gözlenmiştir. Biyokütlenin liç edilmesinin, pH 7 ve üzerindeki değerlerde biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır.

Bulut ve Aydın (2006), Buğday kabuğu kullanılarak Metilen mavinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, farklı etkileşim süresi, pH, sıcaklık, adsorbent miktarı ile başlangıç boya konsantrasyonu gibi etkenleri araştırmışlardır. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanmıştır. Langmuir izotermi, Freundlich izoteminden daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Buğday kabuğunun diğer adsorbentlere göre daha ekonomik olduğu ve adsorbent yeteneği olarak sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılması için diğer adsorbentlerden daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

Özer (2007), zirai yan ürün olan fıstık kabuğunu sülfürik asit ile dehidrate ederek Methylene Blue boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırma konusunda bir çalışma yapmıştır.

Nigam *et al.* (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, odun talaşı, buğday samanı, mısır koçanı parçalarının tek ve karışık boya adsorplama yeteneği araştırılmıştır. Boya ile adsorplamış atıklar, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Coriolus versicolor* gibi iki beyaz çürükçül fungusun katı fermentasyonu için substrat olarak seçilmiştir. Buğday samanı ve mısır koçanı ile oda sıcaklığında 500 ppm boya solüsyonunda bile %75 oranında boya giderimi olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada yüksek sıcaklığın, bu tarımsal atıkların boya tutma kapasitesini etkilemediği de görülmüştür.

Robinson *et al.* (2001), sentetik dokumacılık boyası atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon yöntemi ile boyaların giderilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. 10-200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralığında yürütülen deneylerde, beş dokumacılık boyasının eşit miktarda karışımı ile oluşturulan sentetik atık su kullanılmıştır. Çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent tane boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonunu etkilediği ve elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına göre daha hızlı gerçekleştiği ortaya konmuştur.

300°C'de, konsantrasyon ve pH etkisi dikkate alınarak, kamış talaşı üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonu ve kinetiği araştırılmıştır. Çalışmalarda, artan konsantrasyon ve pH ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğunu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci mertebeden kinetiğe uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyonun kısa sürelerde film difüzyonu ile uzun sürelerde ise por difüzyonu ile kontrol edildiği belirlenmiştir (Hameed and El-Khaiary 2008).

Sartape *et al.* (2014), ekonomik bir adsorban olan ağaç elması kabuğunu (*limonia acidissima*) kullanarak sulu çözeltilerden malahit yeşilinin giderilmesini incelemişlerdir. Adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiş, aynı zamana optimum deneysel koşulları da tespit edilmiştir. Sartape ve arkadaşları, Langmuir izoterm modelinin 299 K'de 8.645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile, Freundlich modeline kıyasla daha uyumlu olduğunu gözlemişlerdir. Karakterizasyon çalışması için FTIR ve SEM analizleri yapılmış ve termodinamik sonuçlara göre adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği kanaatine varılmıştır.

Guo *et al.* (2005), pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonunu üzerine temas süresi, pH, sıcaklık, adsorbat konsantrasyonu ve iyon şiddetinin etkilerini incelemişlerdir. Denemeler sonucunda, adsorpsiyonun yaklaşık 90

dakikada dengeye ulaştığını, artan konsantrasyon, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık ile adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Wang *et al.* (2011), ortofosforik asit, potasyum hidroksit, nitrik asit ve çinko klorür ile aktive edilmiş bambu aktif karbonları üzerine, çözeltideki sarı 161 boyanın giderilmesi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu 24,62 mg/L, pH 1,0, temas süresi 21 saat ve sıcaklığın 298 K olduğu optimal koşullardaki adsorpsiyon çalışmasında, boyar madde için adsorpsiyon kapasitesi, ortofosforik asit ve potasyum hidroksit ile aktive edilmiş bambu aktif karbonlar için sırasıyla 2,401 mg/g ve 1,705 mg/g olarak tespit edilmiştir. Wang ve arkadaşları, Avrami kinetik modelinin; Elovich, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine kıyasla deneysel verileri daha iyi sağladığı sonucuna varmıştır. Adsorpsiyon denge verilerine ait Koble-Corrigan modelinin; Langmuir, Freundlich, Jovanovic ve Khan izoterm modellerine göre daha iyi olduğunu ve üç parametrelili modelin iki parametrelili modellere göre daha iyi uyum sağladığı vurgulanmıştır.

Katı gıda atıklarından olan avokado çekirdeği tozu ile sulu çözeltilerden kristal menekşe boyasının adsorpsiyonu çalışmasında, çözeltinin pH değeri, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi farklı deneysel koşullarının etkileri incelenmiştir. 100 mg avokado çekirdeği tozu başına 55°C'de ve pH 7,0' de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 95.9 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, kinetik verilerin genelderece kinetik modeline daha çok uyduğu tespit edilmiştir. İzotermal veri analizinde ise, Liu denge modelinin, kristal menekşe adsorpsiyonu verileri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Bazzo *et al.* 2015).

Asitle muamele edilmiş buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden bir anyonik boya olan Asit Turuncu 10'un adsorpsiyonu çalışması, Banerjee ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin 30 dakika içinde dengeye ulaştığını ve boya giderim yüzdesinin, adsorban miktarı, temas süresi ve iyonik kuvvet ile arttığı gözlemlenmiştir. Düşük pH ortamlarında Asit Turuncu 10 boyar maddesinin adsorpsiyonu artmıştır. Kinetik çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik modeline

uyduğu ve adsorpsiyon davranışının ise yüksek korelasyon katsayısı ve düşük R2 değerleri ile Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31,25 mg/g olarak belirlenmiş olup termodinamik yönden, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir proses olduğu ortaya konulmuştur.

Banerjee *et al.* (2015), bir tarımsal atık olan yulaf kabuğunun, sulu çözeltilerden malahit yeşilinin (MY) giderim potansiyeli üzerine çalışmışlardır. Araştırma, FTIR, XRD, SEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, adsorban tane boyutu, çözelti pH'sı, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık parametreleri üzerinden yürütülmüştür. Optimum koşullar; sıcaklık 313 K, tane boyutu ~ 150 µm; ortam pH'ı 8,0; temas süresi 80 dakika olarak belirlenmiştir. Kinetiğin yalancı ikinci derece model ile yürüdüğü ve film difüzyon mekanizmasının hız sınırlayıcı adım olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, adsorbat-adsorban etkileşimi değerlendirilmiş ve verilerin Freundlich modeline daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 313K'de 83mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar, MY'nin uzaklaştırılma prosesinin kendiliğinden olduğunu ortaya konmuştur.

Ghasemi *et al.* (2015), tetraetilenpentamin ile aktifleştirilmiş Rosa canina-L aktif karbonu ile çözeltideki malahit yeşilinin (MY) uzaklaştırılması üzerine mikrodalga yönteminin etkisini incelemişlerdir. Geliştirilen adsorbanın karakterizasyonu, FTIR ve SEM gibi analitik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon süresi (1-60 dk), başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (25-65 mg/L), sıcaklık (298-333K), adsorban miktarı (0,001-0,025 g) ve ortam pH'sı (1.0-8,0) gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin, yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine ($R^2 > 0,99$) uyduğu ve maksimum kapasitenin (298 K sıcaklığında) 333,3 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Başka bir araştırma, su numunelerinden malahit yeşilinin(MY) ultrason etkisi yardımıyla uzaklaştırılması için aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür-bakır nanoparçacık sentezi üzerine yapılmıştır. Çinko sülfür bakır nanoparçacık SEM ve FTIR kullanılarak

karakterize edilmiş ve FE-SEM, nano boyutlu parçacıkların oluşumu incelenmiştir. Optimum koşullar; pH 6,0; adsorban miktarı 0,02 g; sonikasyon süresi 3 dakika ve MY konsantrasyonu 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, adsorban üzerindeki MY'nin adsorpsiyonunun, adsorban miktarına etkin bir şekilde bağımlı olduğunu göstermiştir. Aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür bakar nanoparçacık tarafından MY giderimi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleriyle değerlendirilmiştir. Çalışmaların sonucunda Langmuir izoterminin (R²-0,992) daha iyi korelasyon sağladığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 168,1 mg/g olduğu bulunmuştur (Dastkhon *et al.* 2015).

Kooh *et al.* (2016), çalışmalarında, Asya'daki pirinç tarlalarında bulunan ve biyolojik azot temini için yetiştirilen su eğreltiotu olan *Azolla pinnata*'yı, malahit yeşilini gidermek için potansiyel bir adsorban olarak tercih etmişlerdir. Ham, H₃PO₄ ile ve NaOH ile muamele edilmiş *Azolla pinnata*'nın kullanıldığı bu araştırmada, parametre olarak; adsorban miktarı, iyonik kuvvet, pH ve temas süresi incelenmiştir. Ayrıca, proses kinetiği ve termodinamiği, aktivasyon enerjisinin tahmini ve rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır., 25°C'de, üç ayrı *Azolla pinnata*'nın, sırasıyla 87,0; 292,1; 109,6 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine (qm) sahip olduğu ve Langmuir modeli'nin de en uygun izoterm olduğu tespit edilmiştir. Kinetik açıdan, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Weber-Morris'in partikül içi difüzyon ve Boyd modelleri ayrı ayrı çalışılmıştır. Prosesin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği gözlenmiş olup, her üç adsorbent de 0,1 mol/L NaOH ile rejenere edilmiştir.

Farklı bir çalışmada, maliyeti düşük bir tarımsal yan ürün olan *Simarouba glauca* tohum kabuğu tozu formaldehit ile muamele edilmiş ve katyonik boya olan malahit yeşilinin (MY) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban, FTIR, SEM, BET, XRD ve CHNS analizleriyle karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, karıştırma süresi, boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi farklı deneysel parametreler incelenmiştir. Optimum MY'nin adsorpsiyonu için değerler; pH 8,0, adsorban miktarı 0,15 g, süre 60 dakika olarak elde edilmiştir. Deneysel veriler üzerinden; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri

ayrı ayrı incelenmiştir. Verilerin, 125 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip Langmuir modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Prosesin kinetiğinin yalancı ikinci dereceden model ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Jeyagowri *et al.* 2016).

Tahir and Rauf (2006), sulu çözeltilerdeki katyonik boyanın bentonit ile giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. pH, sıcaklık, çalkalama süresi, adsorbat konsantrasyonları ve adsorban miktarı üzerine malahit yeşili'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. 0,005 g bentonit ile pH = 9'da, % 90'ın üzerinde bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 298, 308, 318 ve 328 K de yapılan adsorpsiyonun analiz sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür.

Derriche *et al.* (2005), çeşitli kimyasallarla muamele edilmiş killer kullanılarak sulu çözeltilerden asit boyasının adsorpsiyonunu incelenmişlerdir. Sodyum (BNa⁺), Alüminyum (BP) ve surfactant-Al(BPS) ile değiştirilmiş killer kullanılarak supranol yellow 4GL boya adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu incelenmiş ve boyanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi ve termodinamik parametreler ayrı ayrı hesaplanmıştır. İzotermal çalışmalar, 100 mL çözelti hacmi ve 0,1 g kil ile farklı konsantrasyonlar üzerinde yapılmıştır. Sorbent miktarının etkisi, sabit boya derişiminde 0,1 – 0,5 g aralığında incelenmiş ve tüm çözeltilerin pH'sı 4 olarak ayarlanmıştır. BNa⁺ ile boya adsorpsiyonunun minimum olduğunu görülmüş, fakat BP ve BPS ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (Yani, 10-100 mg/L konsantrasyon bölgesinde sırasıyla % 66 ve % 99'dur). BNa⁺'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması; farklı hidrofilik özelliklerine, doğal kilin yüzey alanının düşük olmasına ve diğer killerde adsorpsiyonun interlamelar tabakalar arasında gerçekleşmesine atfedilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, farklı ortamlarda kalıcı renk oluşturan, görünür ışığı absorbe edebilen renkli görünümlü maddelerdir. Renklendiriciler, boyalar veya pigmentlerdir. Pigmentler sulu ortamda çözünmemeleriyle karakterize edilip sınıflandırılabilirler.

Boyalar iki temel bileşenden oluşan mikro moleküllerdir. Bu bileşenlerden biri, boyaya rengini veren ve boyanın kumaş üzerinde kalıcılığını sağlayan kromofor grup, diğerleri ise, boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel (işlevsel) gruptur. (Correia *et al.* 1994).

Hidrokarbonların tamamı renksizdir. Lakin bunlar kromofor olarak isimlendirilen doymamış gruplarla bağlandığında işlevsel değişikliğe uğrar renkli olarak görünürler. Kromofor grubun bağlandığı hidrokarbonlar da kromojen olarak isimlendirilir. Ayrıca, boyarmadde yapısında yer alan ve kromofor içeren halkalı bileşiklere de kromoje adı verilir (Zollinger 1991). Kromoforlar, kimyasal yapılarına göre yedi farklı grupta toplanmışlardır. Bunlar çoğunlukla hidroksil (-OH), amino (-NH₂), sülfon (-SO₃H) veya karboksil (-COOH) gruplarıdır. Ayrıca, bu işlevsel gruplar da oksokrom gibi tekstil sanayinde, kumaş içerisine boyanın difüze olmasını temin ederler (Shreve and Brink 1993).

Çizelge 2.1. Kimyasal türlerine göre kromojen gruplar (Zollinger 1991)

Kimyasal Yapı Grubu	İçerdikleri Bağlar
Azo	-N=N
Etilen	=C=C=
Karboksil	=C=O
Karbon-Azot	=C=NH ve -CH=N
Kükürt	=C=S ve ≡ C-S-S-
Nitro	-NO ₂
Nitroso	-NO (veya =N-OH)

2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Çeşitli kimyasal yapılarda bulunan, farklı amaçlar için kullanılan boyar maddeler yapısal özellik ve kullanım amaçlarına göre çeşitlendirilerek sınıflandırılmıştır. Boyarmaddeler iki temel grupta sınıflandırılırlar;

- Organik Boyarmaddeler
- İnorganik Boyarmaddeler

Organik boyar maddeler; Çoğunluğu bitkisel kaynaklı olup doğal kaynaklardan çeşitli yöntemler kullanarak elde edilir. Bitkisel kaynaklı boyaların yanı sıra hayvansal kaynaklı boyar maddeler de bulunmaktadır. Fıstık, sumak, safran ve alizarin gibi bitkiler, bitkisel boya kaynağı olarak kullanılır. Kırmızı böcek, mürekkep balığı, laka gibi boyar madde kaynakları ise hayvansal boyar madde kaynağı olarak gösterilebilir (İçoğlu 2006).

İnorganik boyarmaddeler; organik ham maddelerden elde edilmiş boyar maddelerdir. İnorganik boya üretimi ilk defa 1856 yılında kömür katranından yapılmıştır. İnorganik boyama kullanımı gün geçtikçe artan ve ihtiyaç duyulan hal almıştır. Bunun sebebi inorganik boyanın renk kalıcılığı, renk çeşitliliği ve kendine özgü spesifik yapısının olmasıdır (İçoğlu 2006).

Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (Seventekin 1988):

- Asit Boyarmaddeleri
- Bazik Boyarmaddeler
- Diazolama Boyarmaddeleri
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Ftalogen Boyarmaddeleri
- İndigosoller (Suda Çözünen Küp Boya maddesi)
- Mordan Boyarmaddeler

- Kükürt Boya maddesi
- Küp Boya maddesi
- İnkişaf (Naftol) Boya maddesi
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Reaktif Boyar Maddeler
- Pigment Boya maddesi
- Substantif (Direkt) Boyarmaddeler

Asit boyarmaddelerinin genel formülü $Bm-SO_3^-Na^+$ şeklinde yazılabilir. Asit boyarmaddenin molekülünde bir ya da birden çok $-SO_3H$ sülfonik asit grubu ya da $COOH$ karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Bu tür boyarmaddeler ağırlıklı olarak ipek, yün, poliamid, kâğıt, katyonik modifiye akrilonitril elyafı, deri ve gıda maddelerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Başer ve İnancı 1990).

Bazik boyarmaddeler, renkli katyon ve renksiz anyondan meydana gelen katyonik boyalar olarak adlandırılırlar. Bu boyar maddeler pozitif yük taşıyıcı olarak azot ve kükürt atomunu içerir. Yapılarının bazik olması sebebiyle anyonik grup lifleriyle bağlanırlar. Pamuk elyafı, yün ve poliakrilonitrilin boyanmasında kullanılırlar (Seventekin 1988).

Diazolama Boyarmaddelerinin molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu bulunan bazı substantif boyar maddeler lifler üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeniyle molekülü büyütürken yüzey alanı arttırabilmektedir. Bu tip boyarmaddeler diazolama boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Seventekin 1988).

Ftalogen boyarmaddeleri, İsoindol türevlerinin metal tuzlarıyla ya da metallerle ihtiva etmiş olduğu boyarmaddelerdir. Ftalosiyanimler suda çözünmezler, baskılamada ve sentetik liflerin lif çekimleri esnasında boyama işleminde pigment boyar maddesi olarak kullanılırlar (Seventekin 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyarmaddelerinin H_2SO_4 ile oluşturdukları esterlerin suda çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelerle boyama sonrası oksidasyon ve

sabunlaştırma yapılarak çözünmez küp boya maddesi elde edilmektedir (Seventekin 1988).

İnkişaf boyarmaddeleri, boyar maddelerin elyaf üzerinde oluşturularak elyafa sabitlendiği boyar maddelerdir. Elyaf afinitesi olan bileşen madde, önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşen madde ile tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmesi sağlanır (Yılmaz 2018).

Kükürt boyarmaddeleri, kükürt içeren ve Selülozik malzemelerin boyanmasında kullanılan karmaşık yapıya sahip organik maddelerdir (Karaoğlu 2007).

Mordan boyarmaddeler, Mordan, boyarmaddeyle elyaf arasında gerekli bağlantıyı sağlayan bir bağdır. Bu grup, doğal ve sentetik birçok boyarmaddeyi bünyesinde bulunduran asidik ya da bazik işlevsel gruplar içeren kararsız yapılardır. Mordan boyalarında, sudaki çözünürlüğü çok az olan ve hidroksit meydana getiren Sn, Al, Cr ve Fe tuzları bulunmaktadır (Fakı 2007).

Reaktif boya maddeleri, bazı selülozik fiberlerinin boyanması için uygulanan renkli kimyasallardır. Bunlar, kimyasal yapısı ve molekül büyüklüğünden dolayı indirgenmelere karşı dayanıklı yapıdadırlar. Biyolojik bakımdan kolayca indirgenmeye maruz kalmayan reaktif boyalar, tekstil atık sularında bir takım problemler çıkaran boyalar olarak bilinmektedirler (Al-Degs *et al.* 2000).

Substantif (direkt) boyarmaddeler, yapısal olarak bakıldığında asit boyar maddeler ile direkt boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur, farkı oluşturan faktör boyama yöntemleridir. Direkt boyar maddeleri, öncesinde bir işlem olmaksızın selüloz ya da yüne doğrudan boyar madde çözeltisinden çekilir ve bir kimyasal bağ yapmadan elyaf içine hapsolarak boyanmayı sağlarlar (Yılmaz 2018).

2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri

Çevre kirliliği, bütün canlı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyerek, bazen telafisi olmayacak düzeyde varlıklara yapısal zararlar veren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir ifadeyle çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak da tanımlanabilir. Günümüzde insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin biriside çevre kirliliğidir. Endüstriyel proseslerle birlikte oluşan kirleticilerin miktarı artmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Tüm tabiatın hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak, günümüz sanayilerinde üretim prosesi sonucu ciddi bir atık su birikimi söz konusudur. Özellikle tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle tabiata geri dönüşü olmayan bir zarar görmekte, suların renkli olmaları nedeniyle de çevre estetiğide bozulmaktadır.

Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiki çeşitli boyar maddeler ve içerisinde bulunan bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal iyonlarından dolayı depolama yapılan bölge ve çevresi ciddi bir zarar görmektedir. Atık sular sebebiyle oluşan bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksin etki yaptığı ortaya konulmuştur (Serin 2010).

Atık sulardan boyar madde giderimi için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Maliyetleri yüksek olsa da, ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reaktifi; UV/ H_2O_2 , ultrafiltrasyon, klorinasyon, elektrokimyasal gibi metotlar ile uygun bir renk giderimi yapılabilir. Çoğu zaman, biyolojik yöntemler, renk giderimi konusunda yeterli değildir (Al-Degs *et al.* 2000; Chern 1998; Kapdan 2010; Yoo *et al.* 2001). Tekstil atık suları, içerdikleri farklı kimyasallardan ve özellikle yoğun içerikli boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan atık sular sınıfına girmektedir (Kahyaoğlu ve Kıvanç 2007).

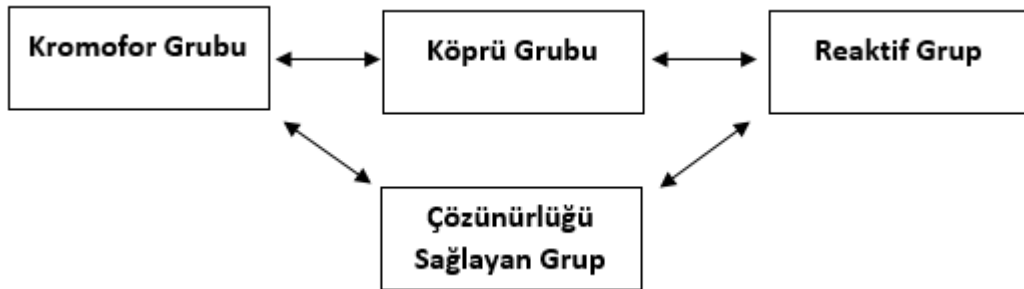
Etkili bir metot olmakla birlikte, maliyetinin yüksek olmasından dolayı, tekstil atıklarının renk giderimi için, aktif karbon son zamanlarda çok fazla tavsiye olunmamaktadır. Bu açıdan, maliyeti düşük ve üstün özellikli yapılar tercih edilmektedir. Atık sulardan farklı boya türlerinin giderilmesinde, şeker kamışı, meyve çekirdekleri, vinil sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar (Juang *et al.* 2007), doğal kil/bazik ve asidik boyalar (EL-Geundi 1991), montmorillonit ve sepiyolit/ metilgreen (Rytwo *et al.* 2000), doğal zeolit/bazik boya (Meskho *et al.* 2001) üzerine yapılan farklı araştırmalar vardır. Bu çalışmalardan ayrı atık portakal kabuğu (Navasıvayam *et al.* 1996) ve hurma salkımı (Nasar *et al.* 1995), için kullanılan adsorbanlardır.

2.1.3. Reaktif boyarmaddeler

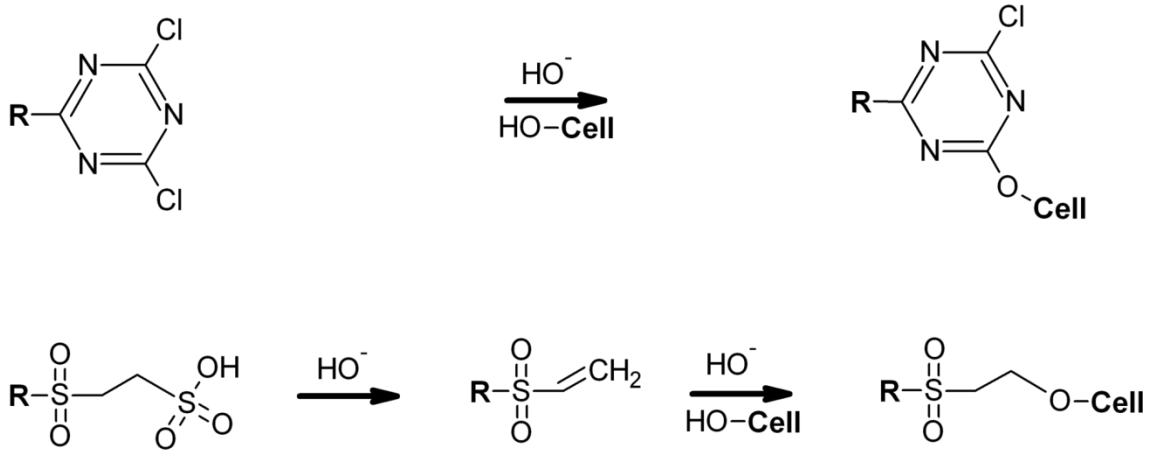
Reaktif boyalar, yaklaşık 1950 yılında keşfedilmesine karşın, tüketimleri 1970 yıllarda başlamış olup uygun koşullar altında, selüloz ve yündeki hidroksil grupları, amino grupları gibi kumaş üzerindeki aktif bölgelerle kovalent bağ teşkil etme özelliğine sahip işlevsel gruplar içeren boyarmaddelerdir (Özgürses 2003; Ölmez 1999).

2.1.3.a. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyarmaddelerin tamamı kimyasal yapılarına göre üç temel gruptan meydana gelmektedir. Bunlar; çözünürlük sağlayan grup, tepkimeye giren grup ve kromofor taşıyan renkli grup olarak adlandırılırlar (Waring and Hallas 2013).



Şekil 2.1. Genel boyar madde yapısı



Şekil 2.2. Reaktif boyaların liflere tutturulması (Cell = selüloz; R = kromofor)

2.1.3.b. Malahit yeşili

Malahit Yeşili suda iyi çözünebilen bir trifenilmetan familyasına ait boyar maddedir. Kapalı formülü C₂₃H₂₅N₂ olarak gösterilir. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da adlandırılır. Malahit yeşili, kromatik form olarak isimlendirilir ve yeşil renkli şekilde mevcuttur. Vücuda girdiği esnada vücut tarafından iki farklı ürüne metabolize edilir. Birinci ürün karbinol olarak bilinir ve hücre membranından hızlı bir şekilde geçme özelliğindedir. İntraselüler ortama girdiğinde ise leuco-malahit yeşili olarak adlandırılan forma dönüşür. Leuco-malahit yeşili toksik olmasına karşın vücutta diğer formlarda uzun süre kalır. Sanayide yün, ipek, deri veya pamuğu mordanlamak için boyama işlemlerinde kullanılır (Sun *et al.* 2008).

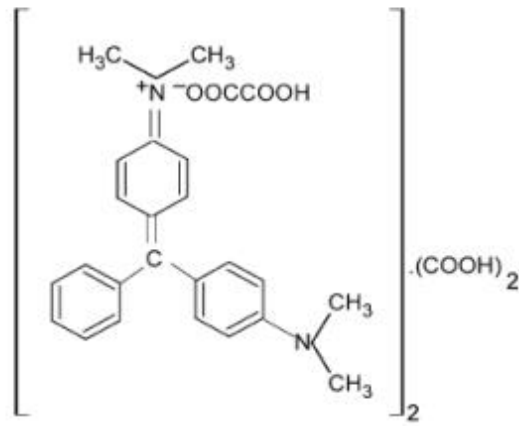
MY, konsantre sülfürik asit ya da çinko klorür varlığında diemetilanilin ve benzaldehit ile yoğunlaştırılarak hazırlanan kristal bir katıdır ve koyu yeşildir. Malahit yeşili, oksalat ya da hidroklorür tuzu gibi birçok formda bulunur.

Malahit yeşili; genellikle tekstil endüstrisi olmak üzere kâğıt üretimi, gıda teknolojisi, saç boyama kozmetik ürünleri gibi çeşitli endüstriyel atıklarla sularda kirlilik meydana getirir. Malahit yeşilinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Malahit yeşilinin farklı gösterimleri Şekil 2.3-2.4’de verilmiştir. Ayrıca zirai ilaç endüstrisinde su ürünleri

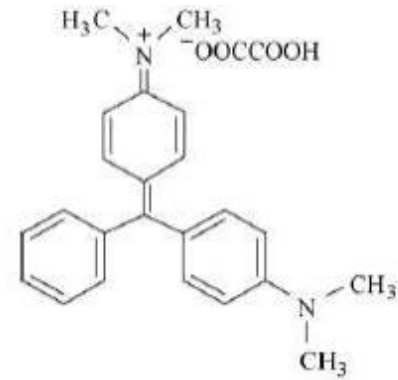
hastalıklarının denetim altında tutmak ve engellemek için bir antiseptik olarak da kullanılmaktadır. (Khatti and Singh 1999; Papinutti *et al.* 2006).

Çizelge 2.2. Malahit yeşilinin birtakım özellikleri

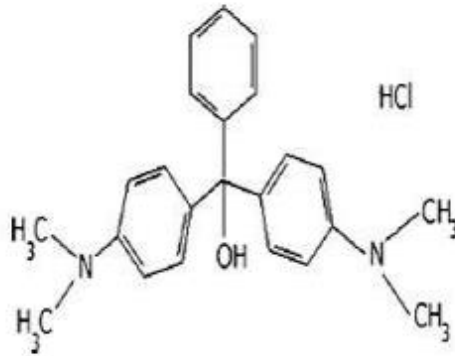
Alkolde çözünürlük	Çok iyi
Suda çözünürlük	Çok iyi
Sınıflandırma numarası	42000
Boya grubu	Trifenilmetan
Molekül ağırlığı, g/mol	329,46
$\lambda_{max} A^0$	617
İyonizasyon	Asidik



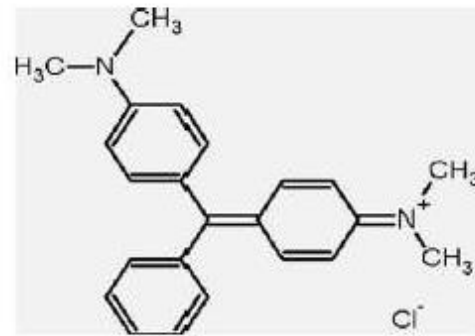
(a) Mittal, 2006



(b) Baek ve ark., 2010

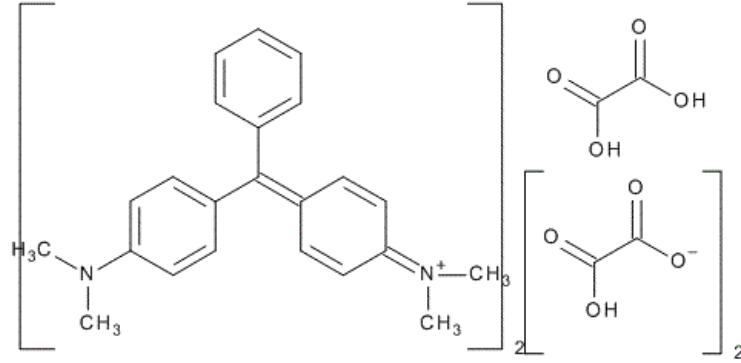


(c) Chowdhury ve ark., 2011



(d) Chowdhury ve Saha, 2010

Şekil 2.3. Malahit yeşilinin farklı kimyasal yapı gösterimleri



Şekil 2.4. Malahit Yeşili açık formülü

2.1.4. Tekstil atık su arıtım yöntemleri

Farklı kullanımlar neticesinde atık suya dönüşerek, kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik yönden tekrar bazı özellikleri kazandırabilmek için uygulanan arıtım eylemlerine, atık su arıtımı adı verilmektedir (Hai *et al.* 2007). Boyaların zehirleyici özellikleri ve kronik etkilerinin incelenmesi amacıyla boya sanayinde çalışan işçiler üzerinde araştırma yapılmış ve boyaların metabolizma üzerinde kanserojenik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Boyar maddelerin içerdiği kanserojen maddeler nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve bunların türevleri, canlılar için çok büyük tehlike oluşturarak ekolojik dengeyi de olumsuz yönde etkilemektedir.

Boya atık sularında problem teşkil eden bu renk, suların rengini ve boya konsantrasyonunu kademeli olarak artırır ve ışık geçirgenliğini ve fotosentetik aktiviteyi azaltırlar. Boya atık suyunun arıtılmasında kimyasal koagülasyon yöntemi kullanıldığında, konsantrasyonu yüksek kimyasal maddelerden dolayı ikincil bir kirlilik oluşabilmektedir (Doğar 2000; Chen 2000).

Tekstil endüstrisinin neden olduğu temel çevresel sorunların başında suya ve havaya olan emisyonlar ve enerji tüketimi gelmektedir. Atık su boşaltımı ve temiz su tüketimi endüstrinin en önemli çevre sorunudur. Tekstil sanayisinde su, kirleticilerin uzaklaştırılmasında, boyama ve kimyasal apre uygulamalarında ve buhar üretiminde

kullanılmaktadır. Üretim prosesinde ürün tarafından tutulan ve kurutma sırasında buharlaşan su miktarı ihmal edilebilir düzeyde olup kullanılan suyun büyük kısmı atık su olarak deşarj edilir. Atık suyun miktarı ve taşıdığı kirletici yükü bu sektöre ilişkin önemli çevresel sorunlardır.

Ülkemizde tekstil sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde yer almaktadır. İzlenen parametreler arasında kimyasal oksijen ihtiyacı, pH, askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam klor, sülfür, sülfid, zehirlilik seyreltme faktörü, yağ, gres, fenol yer almaktadır. Su kirliliğinin kontrolü ve azaltılması için yapılan diğer bir çalışma da 14 Aralık 2011 tarihinde yayımlanan Tekstil Sektöründe Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Tebliği olup bu kapsamda mevcut tesislerin temiz üretim planlarını hazırlayarak yetkili mercie sunmaları istenmiştir (Anonim 2012). Atık suyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir (Hai *et al.* 2007).

Karakteristik tekstil atık su bileşimi Çizelge 2.3'de verilmiştir (Upadhye and Joshi 2012).

Çizelge 2.3. Karakteristik tekstil atık suyunun analiz değerleri

pH	6 – 10
Sıcaklık, (oC)	35 – 45
BOD, (mg/L)	100 – 4000
COD, (mg/L)	150 – 10000
TSS, (mg/L)	100 – 5000
TDS, (mg/L)	1800 – 6000
Toplam alkalinite, (mg/L)	500 – 800
Total Kjeldahl Azot, (mg/L)	70 – 80

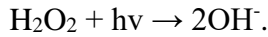
2.1.4.a. Kimyasal yöntemler

Kimyasal metotlar ile tekstil atık sularındaki kirliliğin giderilmesi eskiden beri kullanılagelen bir yöntemdir. Kullanılan bu kimyasal yöntemlerin bazıları aşağıda sıralanmıştır;

Oksidasyon: Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde günümüzde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun sebebi ise uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu, boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir (Kocaer ve Alkan 2002).

H₂O₂ – Fe (II) tuzları: Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit (Fenton ayırıcı), toksik atık suların yükseltgenmesinde biyolojik arıtıma yönelik uygun bir yöntemdir. Bu arıtım, koagülasyon ve ön oksidasyon olmak üzere iki basamakta yapılmaktadır. Renk ve KOİ giderimine yönelik yapılan uygulamanın önemli bir aşamasının oksidasyon basamağında gerçekleştiği görülmüştür (Kang and Chang 1997).

Fotokimyasal yöntem: Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Proses sürecinde çamur atıklarının meydana gelmemesi ve organik yapıların önemli ölçüde azalması, bu yöntemin çok önemli bir avantajıdır.



Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth *et al.* (1997) tarafından yapılan çalışmalarda civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım ortaya konulmuştur.

Sodyum hipoklorür (NaOCl): Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu, klorlu bileşiklerle de yapılmaktadır. Burada, Cl⁺, boya molekülünün amino grubunu etkiler ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorür ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için oldukça verimli sonuçlar sunmaktadır. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun süreye ihtiyaç vardır. Metalkompleksli boya çözeltileri, arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998).

Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımını yok sayılabilecek kadar azaltılmıştır.

Elektrokimyasal yöntem: Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük ile elektrod ve iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde geçişler gözlenmektedir. Elektrokimyasal bir reaktör, anot, katot, bir iletken elektrolit ve bir güç kaynağından meydana gelmektedir. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya sebep olmaktadır. Anotta ise tam tersi olarak yük, reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Oksidasyon durumundaki değişimler, türlerin kimyasal özelliklerinin değişmesinde de rol alır (Vlissides *et al.* 1995).

Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Metodu: Bu yöntemde, atık suya ilave edilen kimyasal reaktifler, çözülmüş kolloitlerin oluşumunu engel olur. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Tünay vd 1996). Yapılan çalışmada, asit boya içeren bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde, belirli kimyasal dozlarda orta düzeyden yüksek düzeylere kadar renk giderimi sağlandığı aynı zamanda, kullanılan kimyasallar içinde alüminyumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür.

2.1.4.b. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyonu: Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması sağlanmaktadır. Diğer yöntemlere göre bilinen üstünlüğü, sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı fazla bir değişim göstermemesidir. Membranların karakteristik özelliklerinden dolayı boya içeren atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Machenbach 1998). Yapılan deneyler, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde kullanılan suyun tesise geri kazandırılabilceğini göstermektedir (Rozzi *et al.* 1999).

İyon değişimi: bu yöntem, boya ihtiva eden atık suların arıtımında çok fazla uygulanan bir yöntem değildir. Bu metotta; mevcut atık su, bir iyon değiştirici reğineler üzerinden geğirilmesi sonucu, atık sulardaki kirlilikler katyonik ve anyonik olarak giderilmektedir. Çözücünün tekrar kazanılabilmesi ve adsorbent kaybının çok az olması, bu yöntemin en önemli avantajları olup yüksek maliyetli olması ise en önemli dezavantajdır. Fakat, dispers boyalar için, iyon değişimi metodu, uygun bir yöntem olarak görülmemektedir (Robinson *et al.* 2001).

2.1.4.c. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemlerle atık suyun arıtımı, endüstri proseslerinden alıcı sistemlere gönderilen organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları arıtımı için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyeti nedeniyle ve bütün boya çeşitleri için kullanılamaması, arıtım uygulanmalarının sınırlı olmasına sebep olmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini algılamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Safa and Bhatti 2010).

Canlı hücrelerin ürediği ortamdaki belirli bileşenlerin hücre içine geğmesi, hücre içi ve dışı deşişim farkından dolayı oluşan itici güç ile bu maddelerin hücre zarından geçerek, hücre içinde birikmesi şeklinde olmaktadır. Hücre içirisine giren bu maddelerin bir kısmının yüklerine ve stoplazmanın izoelektrik noktasına göre stoplazmada yer alan bazı proteinlere veya yağ asitlerine bağlandığı varsayılmaktadır. Hücre içirisinde madde biyobirikimini etkileyen en önemli faktör, o maddenin sudaki çözünürlüğüyle ilgilidir.

Biyobirikim oldukça kompleks bir süreçtir ve bugüne kadar mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır (Gülşah 2010).

2.3. Adsorpsiyon

Gaz fazında veya sıvı fazda herhangi bir çözültide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir katının yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Gregg and Sing 1982).

Yüzeyde tutunan maddelerin yüzeyi terketmesine desorpsiyon; katı yüzeyinde adsorplanan maddeye ise adsorbat ismi verilmektedir (Çiçek 2005; Alacabey 2014; Gregg and Sing 1982).

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

Adsorpsiyon prosesi, ara yüzeyindeki molekülleri tutan kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır ve sonuçta, ara yüzeyde bir birikim olur. Konsantrasyon artarsa bu pozitif, azalırsa negatif adsorpsiyon meydana gelir. Adsorpsiyon tanecikleri yüzeylerde ve kenar çizgilerinde gerçekleşmesi halinde yüzey dolmaktadır. Gazlar için bu, durum yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda görülür. Belirli bir madde adsorpsiyonundan sonra, ortalama bir denge değerine ulaşılır (Aygün 2002).

2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi

Adsorpsiyon ilk kez 1773 yılında Scheele ve Abbe Fontana tarafından ortaya konulmuştur (Schele and Abbe 1773). Bu konudaki ilk sistematik çalışmayı 1814 yılında Saussure başlatmıştır. Adsorpsiyon olgusu üzerine yapılan çalışmalar ve gelişen bu olgunun teknolojik süreçlere aktarılması yirminci yüzyılda hızla gelişmiştir. Adsorpsiyon üzerine yapılan çalışmalar çok yönlü olarak günümüzde hızla ve sistematik olarak sürdürülmektedir.

Hemen hemen tüm katılar, azda olsa gazları adsorbe ederler ve en iyi adsorbanlar yoğun gözenekli geniş yüzeye sahip olan katılardır (Aygün 2002).

2.3.2. Adsorpsiyon oluşum mekanizması

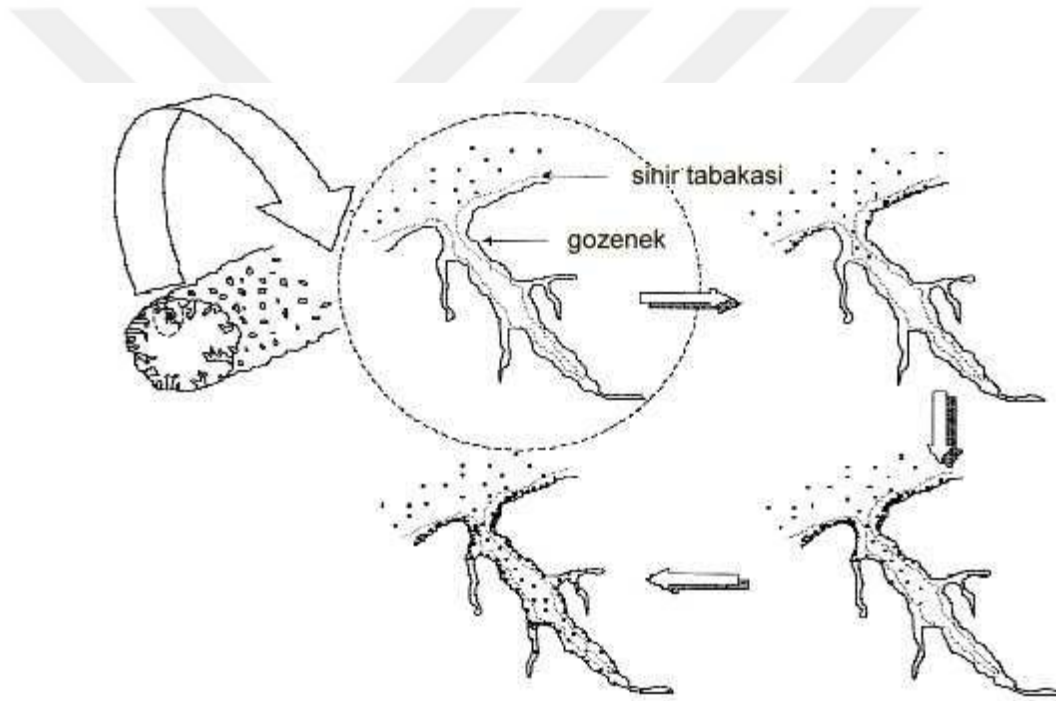
Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon kavramalarını karıştırmamak gerekir. Adsorpsiyon olayında, sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru nüfuz eder. Cl_2 gazının suda çözünmesi veya su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyondur. Adsorpsiyon tam olarak örneklerde de olduğu gibi maddenin cismin içine nüfuz etmesi, yayılmasıdır. Adsorpsiyon ise katını yüzeyinde madde tutunmasıdır. Adsorpsiyon tipi, absorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır:

Coulomb kuvvetleri ve Van der Waals ile gerçekleşen adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. Fiziksel adsorpsiyon iki yönlüdür (tersinir) ve çok hızlı gerçekleşen bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşük olmakla birlikte, birçok gazda sıvılaştırma ısısı mertebesinde olup adsorpsiyon ısı değeri mol başına 10 kkal/mol'den daha azdır. Artan sıcaklığa karşılık fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir olarak azalmaktadır (Kara 1999).

Kimyasal adsorpsiyon ise, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Kimyasal reaksiyonlar tersinir

değildir bunun yanı sıra reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısı vardır (Berkem ve Baykut 1980; Erkut ve Tüzün 1984).

Adsorpsiyon üç basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, adsorbat, ana bulk çözeltiden adsorbanın dış yüzeyine difüzyonudur. İkinci basamak, adsorbatın dış yüzeyinden uygun bir gözeneğe difüzyonudur. Adsorpsiyon işlemi, yüzey alanının büyük bir kısmını teşkil eden bu gözeneklerde oluşur. Son basamak ise, adsorbat molekülünün, gözenek içerisinde yüzeyde tutunmasıdır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması

2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Adsorpsiyon üzerine etkileyen önemli parametreler aşağıda sıralanmıştır:

2.3.3.a. Ortam sıcaklığı

Adsorpsiyon prosesinde, sıcaklığın artmasıyla, adsorbat moleküllerinin adsorbent gözeneklerine olan difüzyon hızı da artar. Yine, sıcaklık etkisi ile, adsorpsiyon prosesinin denge kapasitesi değişmektedir (Wang and Li 2005). Çoğu zaman adsorpsiyon olayı ekzotermiktir ve sıcaklık azalması adsorpsiyon kapasitesi üzerine olumlu etki yapmaktadır.

2.3.3.b. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorplanma hızı ve kapasitesi üzerine adsorbent fizikokimyasal yapısının etkisi oldukça fazla olup, özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Genellikle adsorbanın parçacıklı veya gözenekli bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla olan adsorpsiyonu da sıcaklık, pH ve organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir (Yörükogulları, 2000). Adsorbent aktif yüzeyi arttıkça, yüzeye tutunan madde ile teması da artacaktır. Yani, alan arttıkça adsorpsiyon hızı da artar (Kayacan 2007; Etc 2008). Bir katının adsorplama kuvveti bu katının yapısına ilaveten özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına da bağlıdır (Sarıkaya, 1997).

2.3.3.c. Ortamın pH' sı

Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken en önemli kontrol parametresinden birisi çözeltinin pH değeridir. Hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-), adsorpsiyon ortamına katıldığı zaman adsorbat iyonları ile birlikte yüzeye bağlanma olayına dahil olmaktadır. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemektedir. Keza pH değeri, iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir (Çeşmeli 2011).

2.3.3.d. Adsorbatın yapısı ve konsantrasyon etkisi

Çözünen maddenin adsorpsiyonu, onun çözücü içindeki çözünürlüğü ile ters orantılı olup iyi bir çözünürlük, yani daha kuvvetli bir çözücü-çözünen bağı, adsorplanma hızının daha az olması anlamına gelir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile artmaktadır (Tasmakıran 2010).

2.3.3.e. Polarite

Adsorpsiyon işleminde polaritenin etkisini açıklayan genel kural şöyledir; polar bir çözünen daha polar olan bir adsorbantı tercih eder. Polar maddeler polar olmayan bir çözücüde daha çok adsorplanmaktadır (Çeşmeli 2011).

2.3.3.f. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük bir karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film tabakası kalınlığı fazla olacağı için film difüzyonu, hızı sınırlandıran faktör olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanması durumunda ise film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran faktör olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genel olarak por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Yılmaz 2007).

2.3.3.g. Adsorbantın gözenek boyutu

Adsorbent tane boyutu, yüzey alanı, ve gözenekliliği adsorpsiyon hızını önemli düzeyde etkiler. Daha fazla yüzey alanına sahip bir adsorbent, daha fazla molekülün yüzeyde tutunması demektir ki, bu da adsorplanma kapasitesinin artması anlamına gelmektedir (Weber 1972).

Adsorbentin por yapısı da adsorpsiyon prosesinde rol oynayan önemli faktörlerden birisidir. Adsorbentin por yapısı; gözenek boyutu dağılımı, por büyüklüğü ve adsorbent hacmi içerisindeki miktarı olarak bilinmektedir. Por yarıçapına göre Adsorbent olarak kullanılan kimyasalları dört kategoriye ayrılmaktadır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Por büyüklüğü

makro gözenekli : > 25 nm
mezo gözenekli : 1-25 nm arası
mikro gözenekli : 1 - 0,4 nm arası
submikro gözenekli : < 0,4 nm

2.3.3.h. Adsorbentin molekül büyüklüğü

Adsorplanacak tanecik boyutu ne kadar küçük olursa, adsorpsiyon hızı daha da fazla olacaktır (Tasmakıran 2010). Aynı zamanda moleküler büyüklük adsorbentin molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Molekül ağırlığı ise molekülün taşınabilme özelliğini ve bu gözeneklere olan difüzyonu etkiler. Molekül ağırlığı azaldıkça adsorpsiyon hızı artar (Çomakoğlu 1995).

2.3.3.i. Adsorbentin yapısı

Adsorbente uygulanacak ön hazırlık işlemleri adsorpsiyon hızını ve kapasitesini oldukça etkiler. Yani, birçok meyve kabuğu veya çekirdeği, doğal olarak iyi bir adsorbent olabilir. Fakat bunların farklı yöntemlerle aktifleştirilmesi ve iyileştirilmesi bu gibi yapıların fiziksel özelliklerini hem daha iyi geliştirir hem de daha iyi performans kazanmalarını sağlar (Tasmakıran 2010).

2.3.4. Adsorpsiyon çeşitleri

2.3.4.a. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon katı yüzeyi ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon çeşitidir. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkin olup işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucunda oluşan ısı yoğunlaşma enerjisinden biraz fazladır. Adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşmekle birlikte aktivasyon enerjisi de düşüktür (Oğuz 1986).

2.3.4.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyondaki yüzey kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Adsorpsiyon prosesinde salınan ısı miktarı, kimyasal reaksiyon ısısına eşdeğerdir. tek tabakalı olan adsorpsiyon, aynı zamanda tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyonun tek tabaka sonrası etkisinin azalması, adsorpsiyon yüzeyinde molekülleri bir arada tutan güçlerin mesafe ile azalmasındandır (Özer 1994).

Bu iki adsorpsiyon çeşidinin karşılaştırılması Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar
Yüzey örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Hız	Hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif (Düşük) Aktifleşmiş (Yüksek)
Bağ kuvvetleri	Van der Waals	Kimyasal bağlar
Entalpi	Her zaman ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik
Önem	Gözenek boyutları ve yüzey alanı tayini	Aktif merkez Alan tayini ve yüzey reaksiyon kinetik derecesi

2.3.4.c. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Bu adsorpsiyon mekanizmasında adsorban ve adsorbatın zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonların adsorplanma hızları daha yüksek olur. Bunun yanı sıra birçok adsorpsiyon prosesinde farklı adsorpsiyon çeşitleri, birlikte veya birbirini takip eden mekanizmalar şeklinde görülebilmektedir (Berkem ve Baykut 1984).

2.3.4.d. Biyolojik adsorpsiyon

Biyosorpsiyon, metal, boya ve koku oluşturan maddelerin canlı, ölü biyokütle veya biyokütle türevleri ile giderilmesi olarak ifade edilmektedir. Aynı zamanda biyokütlenin;

bakteri, alg, fungus, atıksu arıtım tesislerinden sağlanan çamur ya da fermentasyon endüstrilerinin yan ürünleri olabileceği belirtilmektedir (Maurya *et al.* 2006).

Biyosorpsiyonda, biyolojik yapılar adsorban olarak kullanılmakta ve giderim olayı ise “sorpsiyon” olarak ifade edilmektedir (Maurya *et al.* 2006). Bu yöntemin en önemli avantajı ise ucuz biyosorbentlerin boya derişimini düşük miktarlara kadar azaltabilmesidir (Crini 2006).

2.3.4.e. Elektrostatik adsorpsiyon

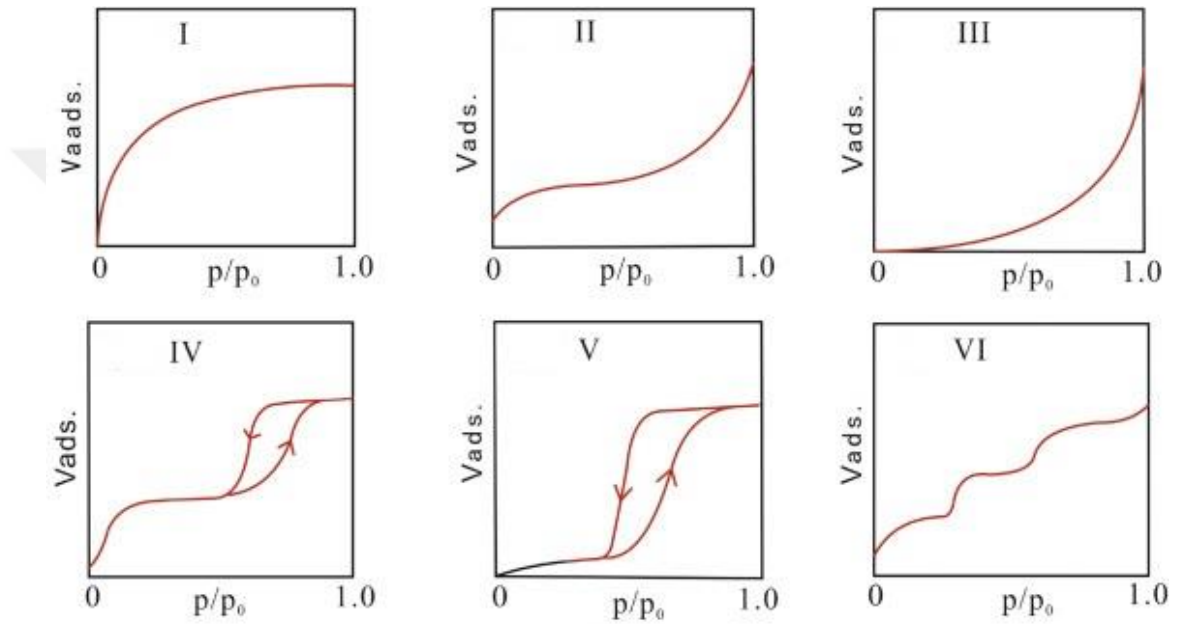
Elektroskopik adsorpsiyon, adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisinden kaynaklanan bir adsorpsiyon türüdür. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan iyonlar veya moleküller arasındaki elektriksel çekim, difüzyon esnasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve azalmanın etkisiyle de adsorpsiyon verimliliği artar.

2.3.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi genellikle adsorbent adsorbat ile nasıl etkileştiğini izah eden bir kavramdır. Adsorban ile dengedeki adsorbat madde miktarını, çözeltideki denge konsantrasyonu ya da basıncı ile ilişkilendiren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiği olarak da ifade edilebilir. Bir adsorpsiyon en açık şekilde izotermi anlaşıyor, fakat izoterm adsorpsiyon hızı hakkında bilgi vermez. Yine, bir adsorbent yüzey alanı ve gözenekliliğini ölçebilmek için adsorpsiyon izotermi yararlanabilir. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, konsantrasyon (C) ve sıcaklığı (T) birer fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

Deneysel sonuçlarla elde edilen verilerle çizilmiş olan 6 farklı adsorpsiyon izoterm eğrisi Şekil 2.6’da verilmektedir. Genel olarak buhar fazından adsorpsiyon için kullanılan bu izotermi bazıları çözelti içindeki adsorpsiyon için de geçerlidir. Eğrilerdeki p/p_0 ifadesi bağıl denge basıncını, c/c_0 ifadesi bağıl denge derişimini; p_0 , doymuş buhar

basıncını ve c_0 doygun çözeltinin derişimini, yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm eğrileri, p/p_0 yerine p denge basıncı ve c/c_0 yerine c denge derişimi alınarak da çizilebilmektedir. $p/p_0=1$ ya da $c/c_0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığı için izoterm eğrileri, Şekillerden görüldüğü gibi, dikey olarak yükselmeye başlamakta ve belli bir zaman sonra adsorpsiyon tamamlanmaktadır.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik tipleri

Tip I izotermde, gaz molekülleri yüzey üzerinde sadece bir veya iki katman olarak adsorbe olur. Genelde bu durum kimyasal sorpsiyonda görülür. Grafiğin belirli bir değerden sonra sabitlenerek ilerlemesi adsorban üzerindeki aktif merkezlerin hepsinin dolduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyonda ise bu izoterm, mikro gözenekli adsorbanın gözenek büyüklüğünün birkaç adsorbat molekülünün büyüklüğünden büyük olmadığı durumlarda gözlenebilir. Bir adsorbat molekülü adsorbanın gözenekleri içerisine girdiği sırada üst üste gelme durumu ile karşı karşıyadır ve bu da göreceli olarak daha düşük basınçlarda da gaz adsorpsiyonunu artırmaktadır. Basınç arttıkça gözeneklerin içleri adsorplanmış gaz ve yoğunlaşmış gaz molekülleri ile dolar, bu da eğrideki dönüm noktası kısmını göstermektedir. Son olarak eğri düzleşir ki bu, gözeneklerin dolduğunu ve adsorpsiyonun devam etmediğini gösterir (IUPAC 1985).

Tip II izotermi, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlarda genellikle gözlenir. Tip II izotermi sınırlandırılmamış tek tabaka - çok tabaka adsorpsiyonu gösterir ve de II tip adsorpsiyonda bir doygunluk noktası gözlenmez. Grafikte ortaya çıkan ilk dönüm noktası, tek tabaka adsorpsiyonu tamamlandığında oluşur, ardından adsorpsiyon ikinci ve daha sonraki katmanlarda devam eder (Thomas and Crittenden 1998).

Tip III izotermde, adsorbatın relatif basıncı 1'e ulaşıncaya kadar adsorplanan madde miktarı artışı gözlenir (Burchell 1999). III izoterm tipi pek yaygın olmamakla birlikte, bu tip adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşimi önemli rol oynar (IUPAC 1985).

Tip IV izotermi, Tip II'ye benzer farklı olarak relatif basınç 1'e yaklaştığında adsorpsiyon sonlanır (Thomas and Crittenden 1998). Mezo gözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşma nedeni ile histerisiz görülmesi bu izoterm tipinin karakteristik özelliğidir. Mezo gözenekli bir çok endüstriyel adsorbanda bu tip izoterm rastlanır (IUPAC 1985).

Tip V izotermine, düşük basınç bölgelerinde tip III izotermine benzerlik gösterir. Bu izoterm yaygın bir tipi değildir (IUPAC 1985). Tip VI izotermi, homojen ve gözeneksiz yüzeylerde çok tabakalı ve çok basamaklı adsorpsiyonu gösterir. Basamakların dönüm noktalarının keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Basamak yüksekliği her tabaka için tek tabaka kapasitesini gösterir, bu yükseklik iki ve üç tabakadan sonra sabit bir duruma yakın bir hal alır.

Tip VI izotermine ait bir uygulama, kripton veya argonun sıvı azot sıcaklığında karbon siyahına olan adsorpsiyondur (IUPAC 1985). Adsorbe olan madde miktarı dengedeki adsorbat konsantrasyonu ile katının birim kütlesi başına bir fonksiyonunu ifade eder.

2.3.5.a. Freundlich izotermi

Langmuir izoterminden sapmaların en önemli sebebi, yüzeyin çoğunlukla heterojen olması ve adsorbe olan yapılar arasındaki etkileşimlerdir. Non-ideal proseslerin bir çoğu ampirik izotermelere uygun olabilir. Freundlich adsorpsiyonu izotermi bu uygulamalardan

biridir. Genel olarak, Van der Waals adsorpsiyonunda deney sonuçlarının önemli bir kısmı, orta konsantrasyon aralığını orta düzeyde olması ve Freundlich izotermi ile rahatlıkla ifade edilebilmesidir. Freundlich izotermi, belli bir konsantrasyon düzeyinde adsorplanan miktar ile konsantrasyon arasındaki bağıntıyı ortaya koymaktadır.

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi şöyledir (Freundlich 1906);

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.1)$$

Burada;

q_e = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F = Sıcaklığa bağlı Freundlich adsorpsiyon kapasite sabiti

n = Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon şiddetini temsil eden bir sabit

C = Çözeltideki, denge anında kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde:

$$\log (X / M) = \log K_F + 1 / n \log C \quad (2.2)$$

elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur.

X/M 'ye karşı çizilen C_e 'nin logaritmik eğim değerinden $1/n$ ve y eksenindeki kayma değerinden ise $\log K_F$ hesaplanır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Pekin 1996; Sarıkaya 1997; Humphrey and Milis 1973; Cooney 1999).

2.3.5.b. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm, tümü eşit enerjili, adsorbent yüzeyindeki belirli alanlar ve tersinir adsorpsiyonun dizayn edildiği ve bunun üzerine kurulmuş bir denklem sistemidir. Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemine göre adsorplayıcı, yüzey adsorplama kapasitesi değerlendirildiğinde homojendir (Dursun 2006). Adsorpsiyon prosesi şu parametrelere bağlı olarak değişebilir; belli bir konsantrasyondaki adsorbat miktarı ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvet. Bunlar, aşağıdaki adımlar izlenerek ifade edilebilir;

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzdür.
3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka kimyasal sorpsiyonu ve fiziksel sorpsiyonu bir arada ifade etmemizi sağlayabilir. Bu adsorpsiyon kuramında, birbirine zıt iki faktör devreye girmektedir; maddenin yüzeye tutunması ve yüzeye adsorplanan kimyasalın yüzeyden dışa doğru desorpsiyonu tersinir bir mekanizma ile çalışır. İki ayrı prosesin hızının eşit olduğu anda adsorpsiyon dengesi tesis edilir (Tasmakıran 2010).

Bu izoterm aşağıdaki şekilde ifade edilir (Langmuir 1918):

$$q_e = C_e \cdot b \cdot \frac{Q}{1+b \cdot C_e} \quad (2.3)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

Q = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b = Enerji ile ilgili sabit

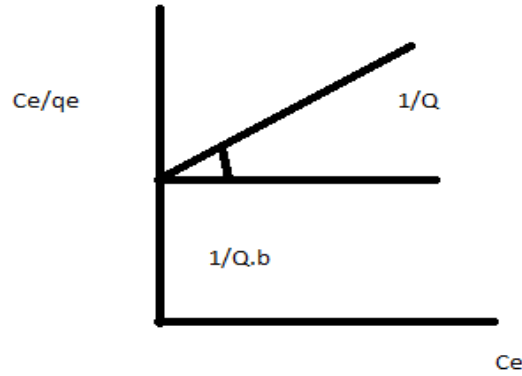
C_e = Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize ifadesi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (2.4)$$

veya

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (2.5)$$



2.3.5.c. Temkin izotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterme göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır (Temkin 1940).

Temkin izotermi, sorpsiyon ısısındaki azalmanın logaritmik değil lineer olarak azalma ile ifade edilebilen sistemler için kullanılmaktadır (Ho *et al.* 2002).

Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Temkin 1940):

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.6)$$

Burada;

B = Adsorpsiyon enerjisine ait bir sabit ($J \cdot mol^{-1}$) olup $B = RT/b_T$ olarak tanımlanır.

b_T = Temkin izoterm sabitidir (J/mol).

K_T = denge bağlanma sabitidir (L/g).

T = mutlak sıcaklıktır (K).

R = ideal gaz sabitidir ($J/mol K$).

B ve K_T değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln(C_e)$ nin çizilen lineer grafiğin, eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır.

2.3.5.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi, gözenek doldurma mekanizmasıyla mikrogözenekli katılar üzerine subkritik buharların adsorpsiyonu için tasarlanmış deneysel bir modeldir. Modelin en iyi uygulamaları, çözünen aktivitesinin yüksek olduğu ve orta konsantrasyonlarda ki verilerdir. DR izotermi özellikle metal iyonlarının kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonunu ayırmak için uygulanmıştır (Foo and Hameed 2010).

Dubinin-Radushkevich denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Dubinin and Radushkevich 1947):

$$q_e = q_s e^{B\epsilon^2} \quad (2.7)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\epsilon^2 \quad (2.8)$$

Burada;

q_s = izoterm doyum kapasitesi (mg/g)

B = adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/kJ^2)

q_e = birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

ε = Polonyi izoterm sabiti olarak bilinir.

Adsorban molekül başına E eşitliği:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.9)$$

Burada;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.10)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiği çizildiğinde elde edilen bu doğrunun kayması ve eğimi q_s ve B sabitlerini vermektedir.

2.3.5.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET izotermi gaz-katı denge sistemlerine en çok uygulanan teorik denklemdir. BET izotermi aynı zamanda çok tabakalı adsorpsiyon sistemlerini elde etmek için de uygulanan en iyi izotermilerden biridir (Foo and Hameed 2010).

BET adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C_S - C) [1 + (B - 1) (C/C_S)] \quad (2.11)$$

Burada;

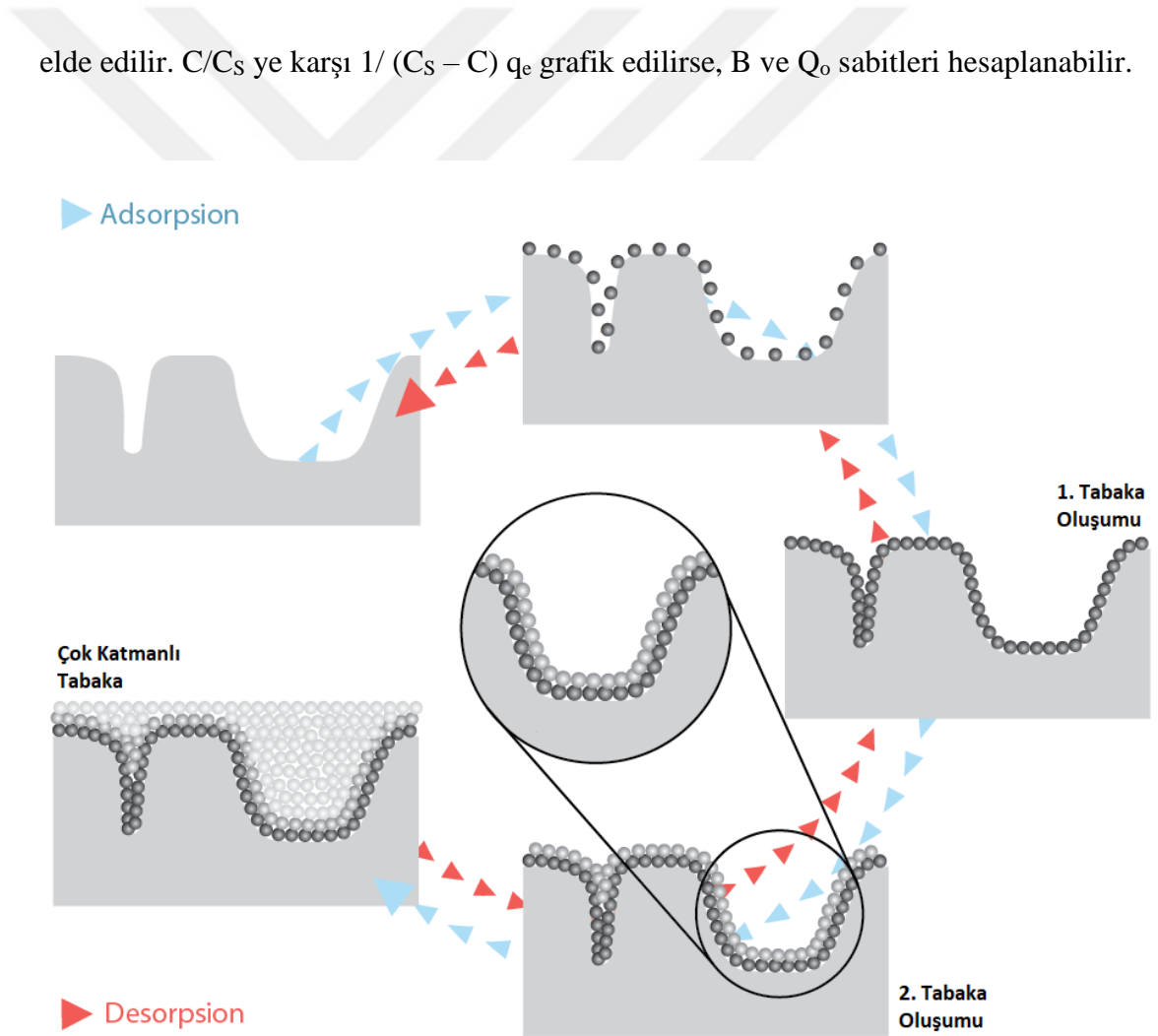
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey enerji alış verişi ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_s - C) q_e = 1 / BQ_0 + [(B - 1) / BQ_0] (C/C_s) \quad (2.12)$$

elde edilir. C/C_s ye karşı $1 / (C_s - C) q_e$ grafik edilirse, B ve Q_0 sabitleri hesaplanabilir.



Şekil 2.7. BET adsorpsiyon izotermi

2.3.6. Diğer İzotermeler

Langmuir, Freundlich ve B.E.T izotermeleri oldukça sık kullanımı olan izotermelerdir, bu izotermeler dışında özel durumlar için türetilmiş izotermeler de bulunmaktadır. Bunlardan bazıları;

- Toth: Adsorbent yüzeyinin homojen olmadığı durumlarda uygulanan izotermdir.
- Sips: Adsorbe olan taneciklerin çok fazla yüzeyi kapladığı sistemlerde tercih edilebilen izotermdir.
- Redlich-Peterson: Langmuir ve Freundlich izotermelerinin özelliklerini bir denklemde birleştiren çoğu sistemi çözmek için kolaylık sağlayan izotermdir (Erdoğan 2010).

2.3.7. İzoterm Denklemlerinin Kullanımı

İncelemelerden üretilen veriler, geçerli olan bir çok izoterm sisteme uygulanmakta ve farklı grafikler elde edilebilmektedir. Bu grafikler göz önüne alınarak adsorpsiyon prosesinin en iyi hangi izoterme uyduğu bulunabilir. En uygun izoterm türü, verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşididir. Adsorpsiyon izotermeleri, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesi yazılırsa:

$$V (C_0 - C_e) = m (q_e - q_0) = m q_e \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

V : çözeltinin hacmi (L)

C₀ : çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m adsorban miktarı (g)

q₀ : adsorpsiyon öncesi birim adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanmış dengedeki adsorbat miktarı (mg/g)

(2.14) eşitliği düzenlenip, q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin değeri yazılırsa:

$$\frac{m}{v} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{\frac{q_m k C_e}{1 + K_F C_e}} = \frac{C_0 - C_e}{K_F C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (2.14)$$

Denklemine ulaşılır. Bu ifade ile belli bir miktar atık suda bulunan kirletici unsurunun, arzu edilen konsantrasyona kadar azaltılması için gerekli adsorbent miktarı, bu denklem ile hesaplanabilir. Deneysel veriler üzerine ön tahminler yapılarak, uygun bir tasarım yapılmasını sağlanabilir (McKay 1996; Sarıkaya 2000; Al-Degs *et al.* 2006; Filiz, 2007)

2.3.8. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinde, sistem tasarımına yönelik adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının belirlenmesi çok önemlidir. Adsorbent yapısı ve kimyasal özellikleri, süre sıcaklık, karıştırma hızı, pH ve gibi faktörlere bağlı olarak, kinetik modeller ile adsorpsiyon mekanizması ortaya konur (Li *et al.* 2008; Özcan vd 2009). Adsorpsiyon kinetiğinin tam olarak anlaşılması için etkin adsorbat-adsorban temas süresi (alıkonma) süresi bulunması gerekir. Temas süresinin belirlenmesi, adsorpsiyon olayında etkili olan kademelerin anlaşılabilmesi konusunda önemli adımlardan birisidir. Adsorpsiyon prosesinde, bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamakta incelenebilir:

1. Sıvı veya gaz fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbani saran bir film tabakasına difüze olur. Bu adım, adsorpsiyon sırasında belirli bir hareketlilik olduğu için ihmal edilebilir.
2. Film tabakasına ulaşan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.

3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon)

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaştır ve bu basamak aynı zamanda adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Akışkan hareketli halde ise, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olursa adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır.

2.3.8.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetics model)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.15)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), q_t herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), k_1 (dk^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. t değerlerine karşılık $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_1) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur.

2.3.8.b. Yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetics model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho and McKay 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.16)$$

Burada k_2 adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}) ve q_t ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}) dir. t değerlerine karşılık t/q_t degerleri grafiğe geçirildiğinde ise elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) bulunur

2.3.8.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

Çözeltideki adsorbatın uzaklaştırılma mekanizması 3 basamak ile karakterize edilebilir. Bunlar;1) sınır tabaka difüzyonu 2) parçacık içi difüzyon 3) her iki yöntemi kullanarak. Adsorpsiyon prosesi, genellikle aşağıdaki kademeler üzerinden yürümektedir.

1. Taneciğin yığın çözeltiliden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıklarının çevreleyen sıvı film boyunca difüzyonu (sınır tabaka difüzyonu)
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki şekilde ifade edilir (Weber-Morris 1963).

$$q_t = K_i\sqrt{t} + C \quad (2.17)$$

Burada;

K_i = partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dak}^{-2}$)

C = adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir (mg/g)

Hız sabiti K_i , q_t 'nin \sqrt{t} karşı grafiğinin kesim noktasından C değeri hesaplanmaktadır

2.3.8.d. Elovich kinetik modeli

Heterojen katı yüzeylerde gazların kimyasal adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilen Elovich kinetik modeli Denklem 2.21 ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta qt} \quad (2.18)$$

Eşitlikte α ; başlangıç sorpsiyon hızını ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$), β ; kimyasal sorpsiyon için gerekli yüzey aktivasyon enerjisini (g mg^{-1}) temsil etmektedir. q_t : t süresindeki adsorbat miktarı (mg/g).

Bu ifade de $t = 0$ olduğunda $q_t = 0$ ve

t zamanında $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre düzenlenirse;

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.19)$$

Eğer q_t 'ye karşı $\ln t$ liner grafik çizilirse, α ve β sabitleri grafiğin eğimi ve kesişim noktasından hesaplanmaktadır.

2.3.9. Adsorpsiyon termodinamiği

İstemli olan kimyasal tepkimelerde ve diğer bazı fizikokimyasal olaylarda ΔG negatif olur, yani serbest enerji azalır. Denge hali ve tersinir işlemlerde ise serbest enerjide herhangi bir değişiklik olmaz, yani ΔG sıfırdır. ΔG 'nin pozitif olmasıda, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu durum reaksiyonun zıt yönde ilerlediğini gösterir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.20)$$

Burada;

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

K_c : Denge sabiti

D

$$K_d = q_e / C_e \quad (2.21)$$

K_d : Görünür denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengedeki çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

(2.20), (2.21) veya (2.22) denkliklerini kullanarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2.22)$$

Pozitif ΔH^0 değeri, adsorpsiyon prosesinin endotermik ve ΔG^0 'nin negatif olması ise adsorpsiyonun istemli hareket ettiğini ortaya koymaktadır. Farklı bir ifadeyle, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon işleminin yürütülebilir olacağı anlamına gelmektedir. ΔS 'in pozitif olması ise, adsorbet-adsorbat arayüzeyinin düzensizliğindeki artmayı temsil etmektedir (Bouزيد *et al.* 2008; Ateş 2006).

2.3.10. Aktivasyon enerjisi

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı,

$$k_{ad} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.23)$$

Arrhenius ifadesi olarak bilinmektedir. Burada, k_{ad} adsorpsiyon hız sabitini, k_0 Arrhenius faktörünü, E_A aktivasyon enerjisini (J/mol), T, mutlak sıcaklığı, R gaz sabitini (8,314 J/mol.K) temsil etmektedir. Aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun başlatılabilmesi için gerekli olan minimum enerjidir (Fogler 1999). Yukarıdaki denklem, denklem (2.24) şeklinde lineerleştirilebilir;

$$\ln k_{ad} = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (2.24)$$

Bu doğru denklemde, farklı sıcaklık değerleri için hesaplanan adsorpsiyon hız sabitlerinin logaritmik değerinin $1/T$ 'ye göre grafik edilmesi ile aktivasyon enerjisi hesaplanır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Reaktifler

Bu çalışmada, adsorban olarak Antalya'nın Korkuteli İlçesinden temin edilen ham şeftali çekirdeği ve adsorbat olarak da Malahit Yeşili boyası ile hazırlanan sulu çözeltiler kullanılmıştır. MY, yapısındaki pozitif azot iyonu yüzünden katyonik bir boya maddesidir. Şeftali çekirdeğinin yağ asiti içeriği ve elementel analizi kabaca Çizelge 3.1-3.2'de verilmiştir (Anonim 2019; Küçük 2019).

Çizelge 3.1. Doğal şeftali çekirdeğinin yağ asiti içeriği

Yağ asiti oranı	(%)
Palmitik asit	8.02
Stearik asit	0.31
Oleik asit	55.14
Linoleik asit	36.53

Çizelge 3.2. Doğal şeftali çekirdeğinin elementel analizi

Şeftali Çekirdeği	Bileşim %
C	50.50
H	5.683
N ₂	0.072
S	-
O*	43.75

MY çözeltilerinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. Sülfürik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında %95'lik H₂SO₄ çözeltisi seyreltilerek 1N çözelti hazırlanıp kullanılmıştır. Sodyum Hidroksit Çözeltisi:

Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında 1N NaOH kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı

Bu tez çalışmasında çözeltilerin çalkalanması ve ısıtılması Edmund Bühler marka GmbH KS-15 model cihaz vasıtasıyla yapılmıştır (Şekil 3.1). Bu cihaz çalkalama hızı dakika ki devir sayısı 30-420 rpm (devir/dk) çalkalama hızına sahiptir. Deneyler 225 rpm ve 25-30-35-40-45°C sıcaklıklarda yapılmıştır.



Şekil 3.1. Isıtıcı çalkalayıcı cihaz

3.2.2. Santrifüj cihazı

Çözeltilerin santrifüjlenme işlemi 2000-5000 rpm çalışma aralığına sahip Nüve NF 1215 cihazı kullanılarak yapıldı (Şekil 3.2). Yapılan her bir deneme sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm'de santrifüjlenerek ayrıştırılmıştır



Şekil 3.2. Santrifüj cihazı

3.2.3. pH metre

Deney çözeltilerin pH ölçümü Şekil 3.3'te verilen Thermo Orion 3 Star cihazı ile yapılmıştır



Şekil 3.3. pH metre cihazı

3.2.4. UV-Spektrofotometre

Deneylerde elde edilen çözeltilerin adsorbansa karşılık konsantrasyonları hesaplamak için Mapada v-1100 Spektrofotometre cihazı kullanmıştır. Ayrıca boyarmaddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taraması yine bu cihaz kullanılmasıyla belirlenmiştir (Şeki 3.4).



Şekil 3.4. UV-Spektrofotometre cihazı

3.2.5. Hassas terazi

Deneylede adsorban ve adsorbat miktarının hassas bir şekilde tartılması için maksimum 200g kütle ölçebilen 0.0001g hassasiyete sahip Denver Instrument hassas cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Hassas terazi

3.2.6. Etüv

Çalışmalarda kullanılan balon joje, erlen, pipet, mezur, santrifüj tüpü gibi laboratuvar araç-gereçlerinin saf suyla yıkanıp temizlendikten sonra nem uzaklaştırma ve kurutma işlemleri Memmert etüv cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Etüv cihazı

3.3. Deneysel Yöntemler

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 1g MY 1000ml saf suda çözdürülmüştür. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanarak 617 nm dalga boyunda UV-spektrofotometresinden absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri ile standart çözelti konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi (Şekil 4.8) çizilmiş ve kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında göz önüne alınan parametreler; temas süresi, ortam pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve ortam sıcaklığıdır.

Adsorpsiyon deneyleri 250 ml'lik kapaklı şilifli erlenler içerisinde yapılmıştır. Malahit yeşili katısından 1000 ppm lik stok çözelti hazırlanmış ve bu çözeltden farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak deneyde kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 50 ml alınarak 1 gram adsorbent ilave edilmiş ve 0-240 dakika çalkalama

süresi aralığında kesikli olarak denemeler yapılmıştır. Denemelerde ortam sıcaklığı, çalkalama hızı ve pH değerleri sabit tutulmuş olup her deney sonunda ortamdaki çekilen 5 ml lik numune santrifüjlenerek UV spektrofotometresinde adsorbe olmayan adsorbat miktarı tayin edilmiştir.

Deney sistemine ait ilgili parametreler ve değerleri Çizelge 3.3'te verilmektedir.

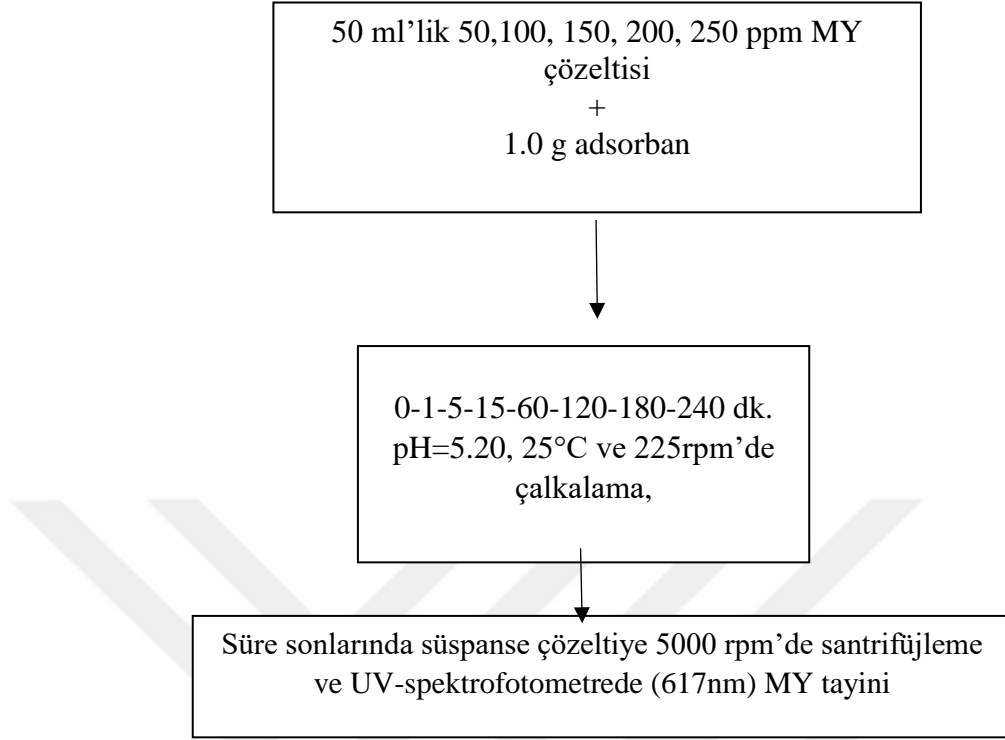
Çizelge 3.3 denemelerde kullanılan parametre ve değerleri

Parametre	Değeri						
Konsantrasyon (ppm)	50	100*	150	200	250		
Temas Süresi (dk)	1	5	15	60	120*	180	240
Sıcaklık (°C)	25*	30	35	40	45		
pH	2	4*	6	8	10		
Adsorban Miktarı (g)	1*	2	3	4	5		

*Sabit seçilen parametreler

3.3.1. Temas süresinin incelenmesi

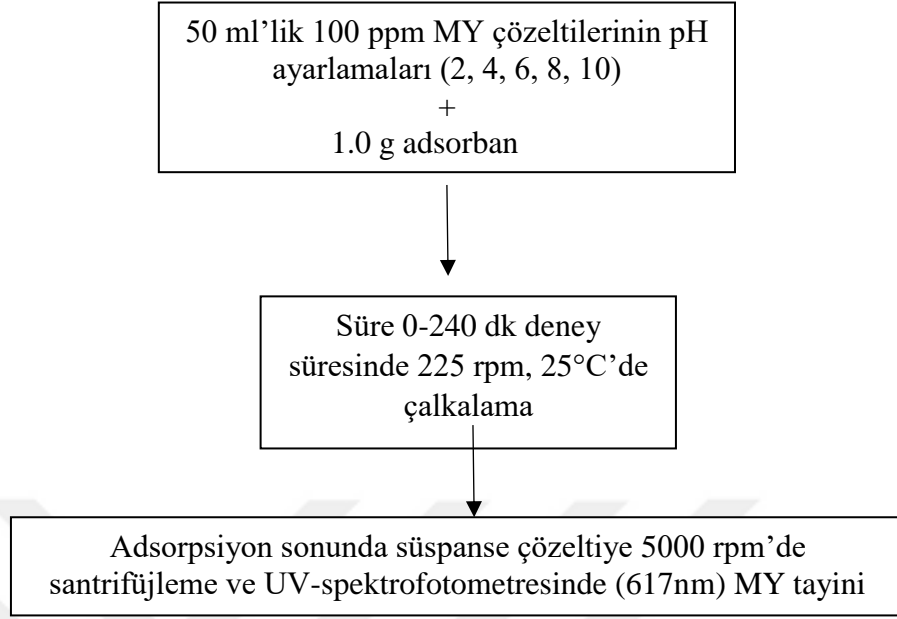
Farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmiş ve bu deneylere ait akım şeması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresi için akış şeması

3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi

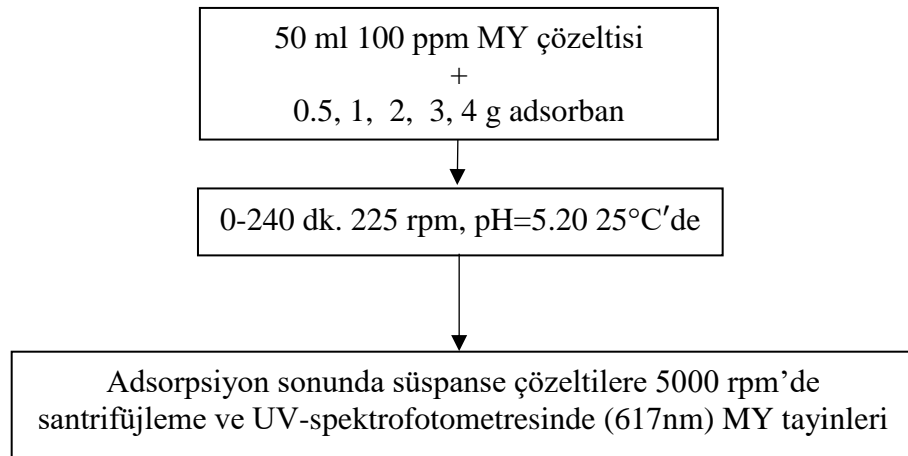
Adsorpsiyon verimi üzerine ortamın pH etkisini incelemek için; 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri ile pH 2–10 aralığında 5 farklı pH değerine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorban miktarı 1.0 g alınarak, ortam sıcaklığı ve temas süreleri sabit tutulmuştur. Çözeltinin 100 ppm deki serbest pH'ı 5.20 olarak tespit edilmiştir. Yapılan deneylerin akış şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisinin ölçümü için akış şeması

3.3.3. Adsorban miktarının etkisi

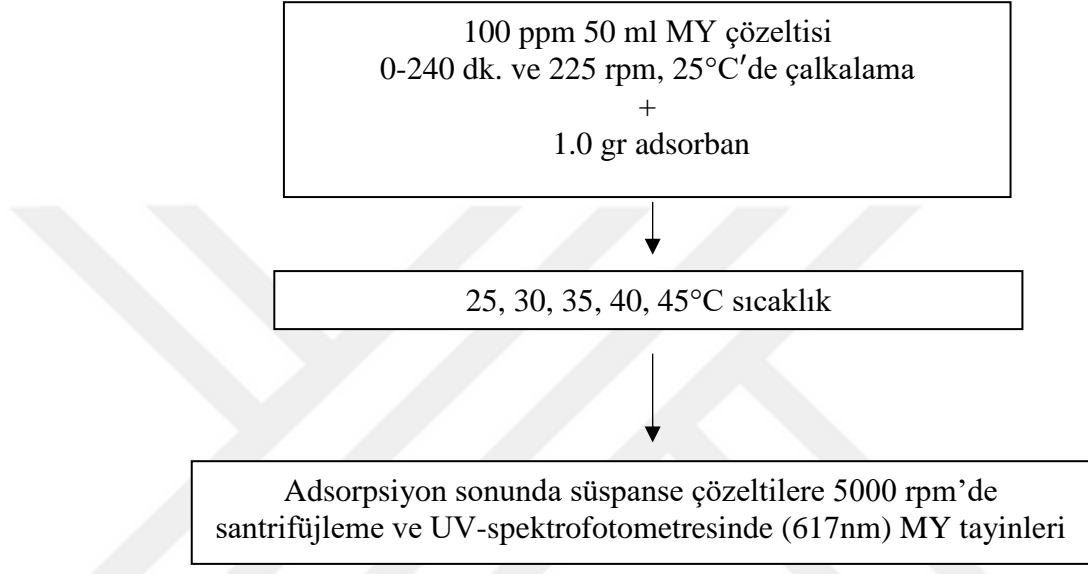
Deneyleerde, beş farklı adsorban miktarının etkisi incelenmiştir ve bu işlem esnasında pH, temas süresi ve ortam sıcaklığı sabit tutulmuştur. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Adsorban miktarı etkisi için akış şeması

3.3.4. Ortam sıcaklığının etkisi

Farklı konsantrasyonlardaki MY boya çözeltileri 1 g adsorban kullanımı ile serbest pH'ta deneyler yapılmıştır. Yapılan incelemenin akış şeması Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Ortam sıcaklığı etkisi için akış şeması

Denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar “Araştırma Bulguları ve Tartışma” kısmında detaylı olarak verilmiştir.

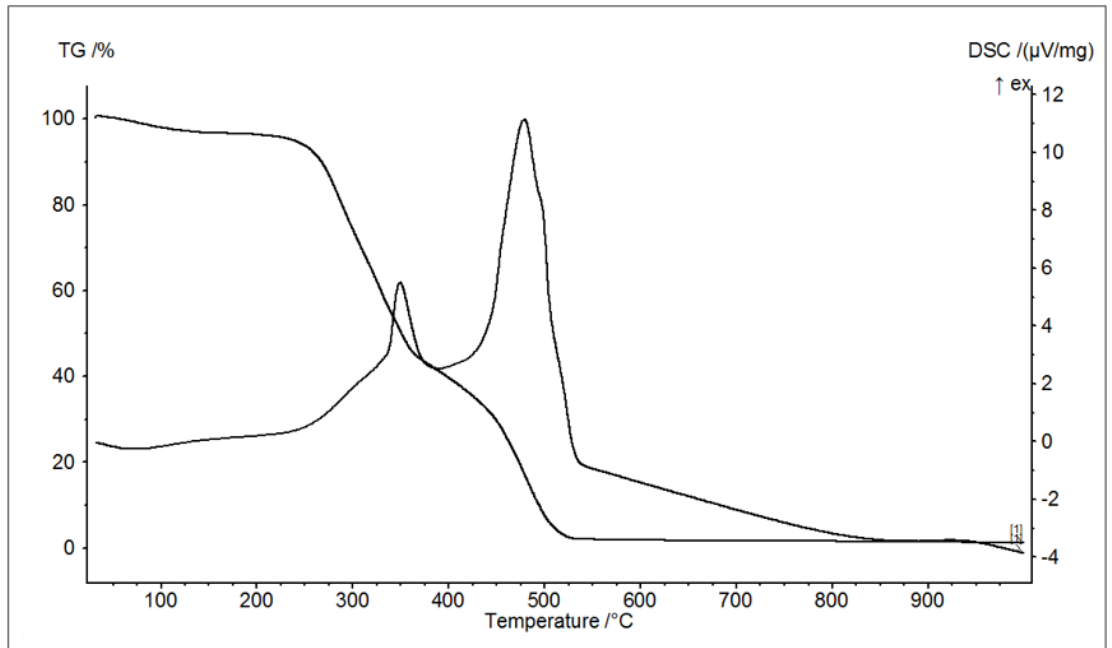
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Antalya Korkuteli İlçesinden temin edilen şeftali çekirdeği ile sulu ortamdan Malahit Yeşili boyasının uzaklaştırılması amacı ile yapılan bu çalışmada, önce adsorbanın karakterizasyonu incelemek için TG-TGA-DSC, XRD, SEM, BET analizleri yapılmıştır. Şeftali çekirdeğinin adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için farklı kinetiği modeller denenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° , ΔS° ve aktivasyon enerjisi gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır.

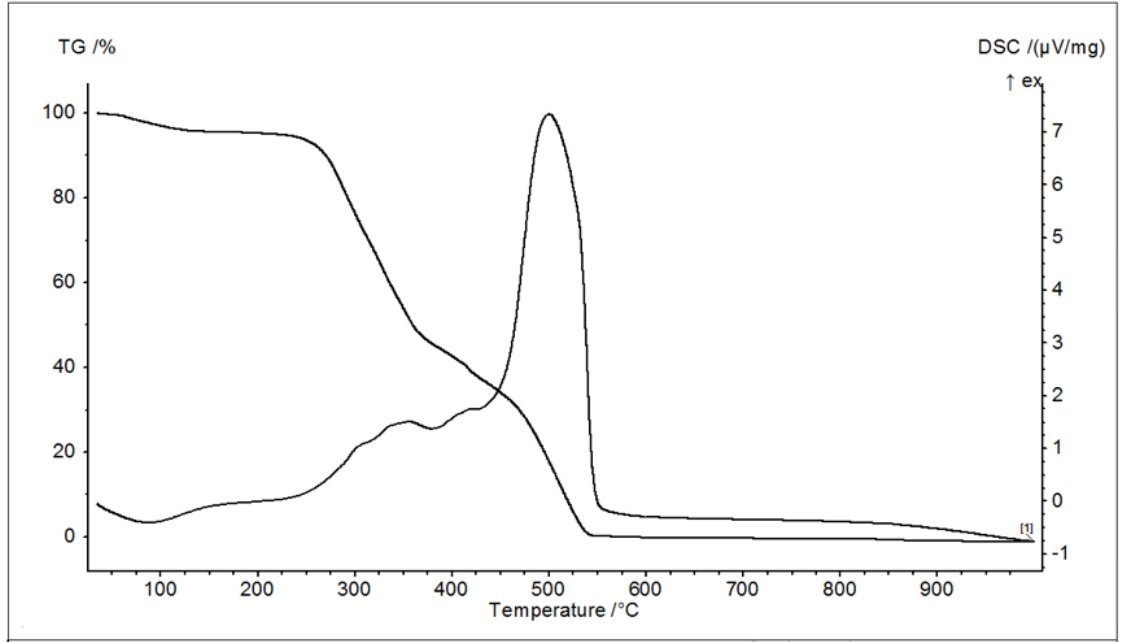
4.1. Şeftali çekirdeğinin karakterizasyon davranışı

4.1.1 TG-DSC analizi

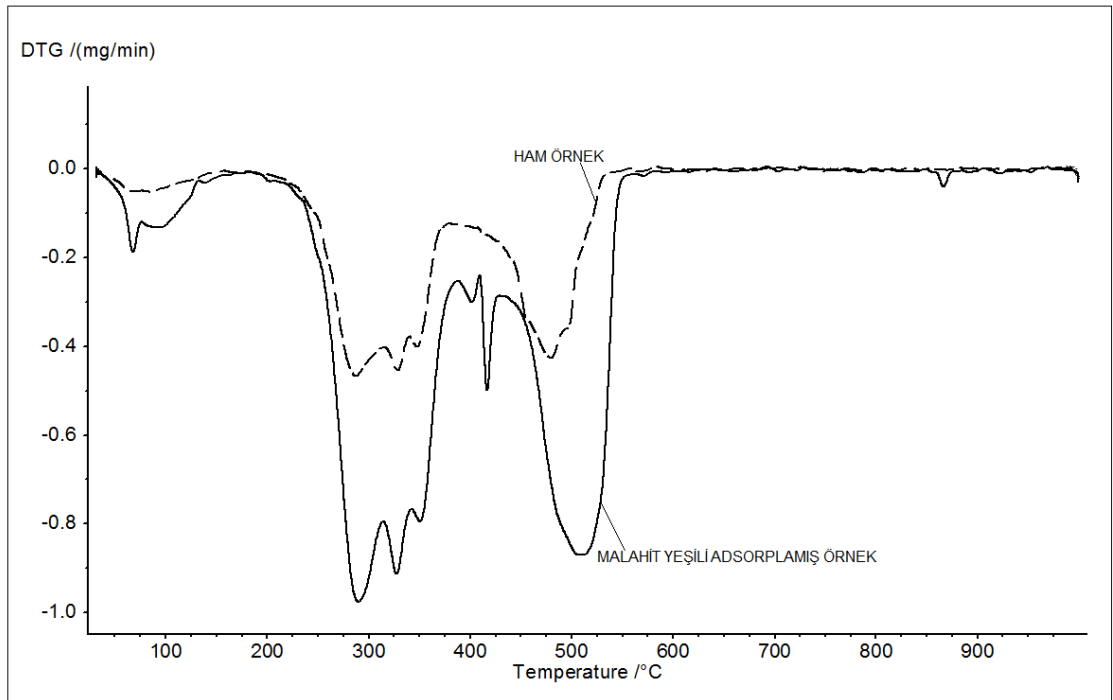
Doğal şeftali çekirdeğine ait TG ve DSC analizleri, Şekil 4.1 ve 4.2’de ve DTG analizi ise Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Doğal Şeftali çekirdeği numunesinin TG-DSC analizi



Şekil 4.2. Doğal Şeftali Çekirdeği numunesinin TG-DSC analizi



Şekil 4.3. Doğal Şeftali Çekirdeği numunesinin DTG – Sıcaklık(T^0) grafiği

Termal analiz için NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihaz kullanılmıştır. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi, 0.001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık değişimini tam olarak ölçebilmektedir. Standart referans madde olarak kalsine edilmiş α -Al₂O₃ tozu kullanılmaktadır. Örnekler (yaklaşık 20 mg) pan içine yerleştirilerek ve hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak'lık ısıtma hızında ısıtılmıştır. Deneyle eş zamanlı TG-DTG/DSC aparatıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bozunma eğrilerinden, şeftali çekirdeğinin yüksek sıcaklıkta bozunma prosesi için kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıklar (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) elde edilebilir.

TG-DTG/DSC analizi için şeftali çekirdeği ve malahit yeşili adsorplamış olan şeftali çekirdeğinin hava ortamında yüksek sıcaklık bozunma eğrileri TG-DSC analizinden faydalanılarak yapılmıştır. Örneklerin oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen termogravimetrik eğrileri şekillerden görülmektedir.

TG-DSC analizine göre şeftali çekirdeğinin bozunma prosesi üç adımda gerçekleşmektedir. Bu adımlar sırasıyla 25-150°C, 200-380°C ve 380-580°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmektedir.

25-150°C aralığı adımı: Nemin uzaklaştığı bu bölgede, hem ham örnek için hem de malahit yeşili adsorplamış örnek için ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 6'dır. Bu bölge için DSC eğrisinde özellikle malahit yeşili adsorplamış örnek için endotermik bir pik olduğu görülmektedir (Uzun ve Yaman 2014).

200-380°C aralığı adımı: Ham ve malahit yeşili adsorplamış çekirdek için ise % 48'lik bir kütle kaybının görüldüğü, DSC eğrisinde özellikle ham örnek için daha belirgin olan ekzotermik bir pik oluşmuştur.

Lignoselülozik biokütleler üç ana bileşene sahiptirler. Bunlar hemiselüloz, selüloz ve lignindir. Literatürde bu bileşenlerin bozunma sıcaklık aralıkları hemiselülozlar için 220-315°C, selülozlar için 315-400°C ve lignin için 160-900°C arasında olduğu

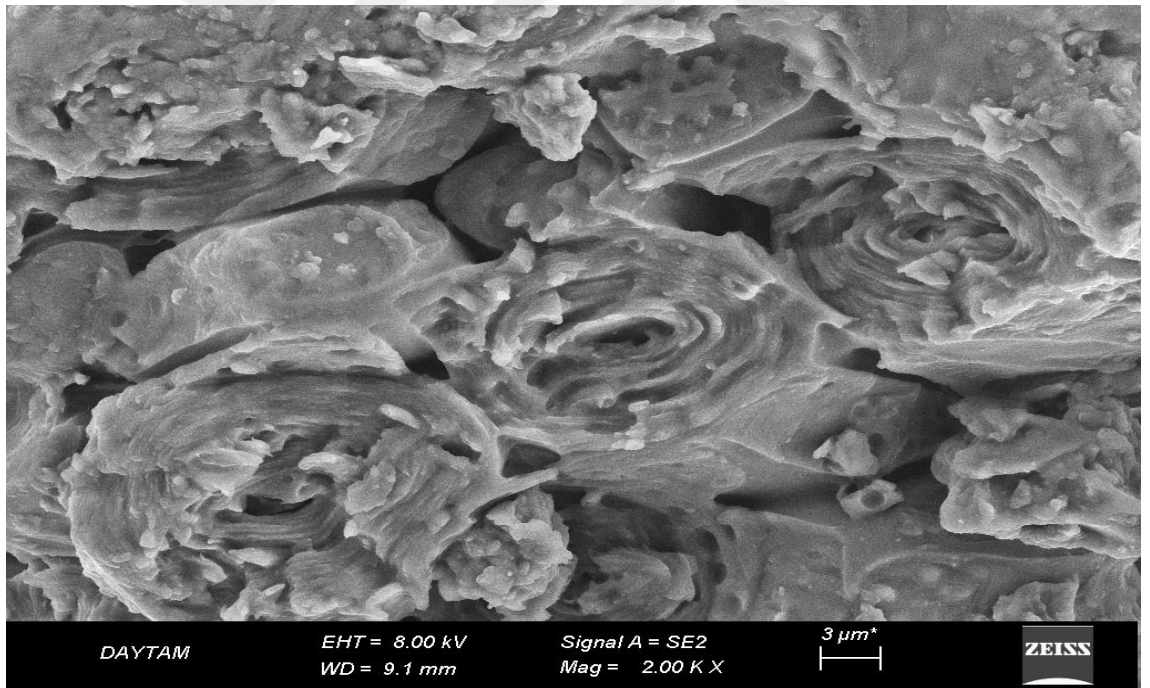
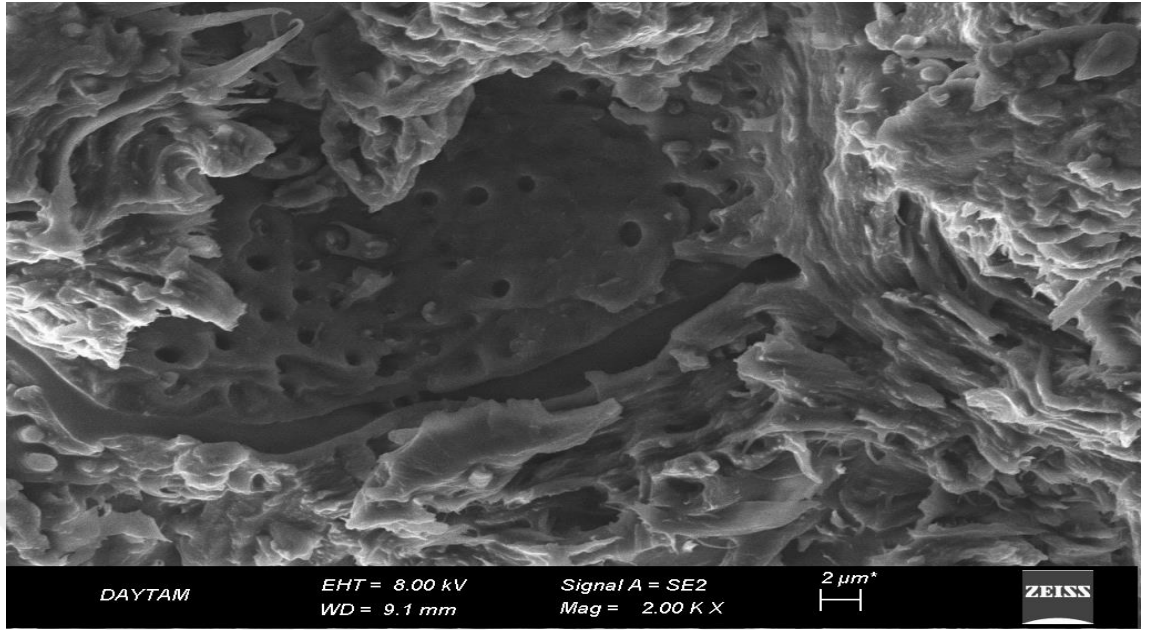
belirtilmektedir (Yang *et al.* 2007). TG ve DSC eğrilerinden de görüleceği gibi 200-380°C arasındaki bozunma, hemiselülozik bileşenlerin ve selülozik kısımların bozunduğunu ortaya koymaktadır.

380-580°C aralığı: Ligninin bozunması geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır. TG-DSC verilerinden anlaşılacağı gibi ligninin ana bozunma bölgesi bu bölgedir. 10°C/dak'lık ısıtma hızında ligninin maksimum bozunma sıcaklığı ise yaklaşık olarak 490°C'dir. Bu bölgeye karşılık gelen kütle kaybı ise yaklaşık olarak % 44'tür. Bu bölgeye ait DSC eğrisinde ise oldukça belirgin bir ekzotermik pik elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir (Ceylan 2015).

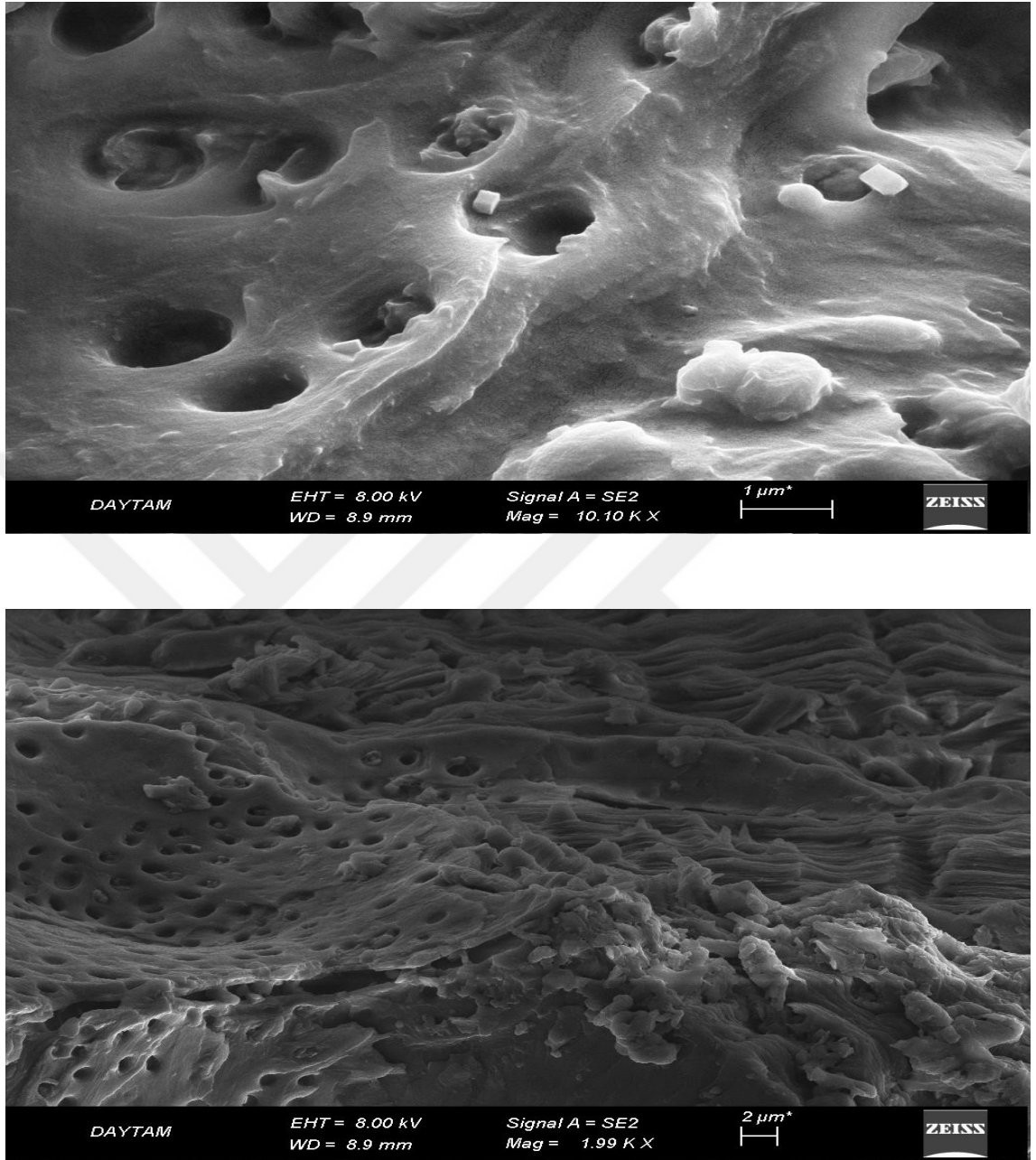
4.1.2. SEM analizi

Ham şeftali çekirdeği ve adsorbe şeftali çekirdeğinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM analizi sonuçlarının görüntüleri farklı boyutlar için Şekil 4.4 ve 4.5 de sunulmuştur. Verilen bu görüntüler, A ZEISS SIGMA 300 analiz cihazında doğal şeftali çekirdeğinin üzerine kaplanması sonucu çekilen sonuçları içermektedir. Adsorpsiyon öncesine ait görüntüler incelendiğinde, yapıların kısmen küresel anlamda gözenekler içerdiği, çoğunlukla da silindirik ve kompakt oluşumlarla birlikte heterojen bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyon sonrası farklı boyutlu grafikler (Şekil 4.5) incelendiğinde ise, adsorpsiyon öncesi görüntülere göre biraz daha homojen yapıya sahip olmakla birlikte bazı gözeneklerin malahit yeşili ile aglomera olduğu ve heterojenliğin kısmi anlamda korunduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon öncesi doğal Şeftali Çekirdeği SEM görüntüleri

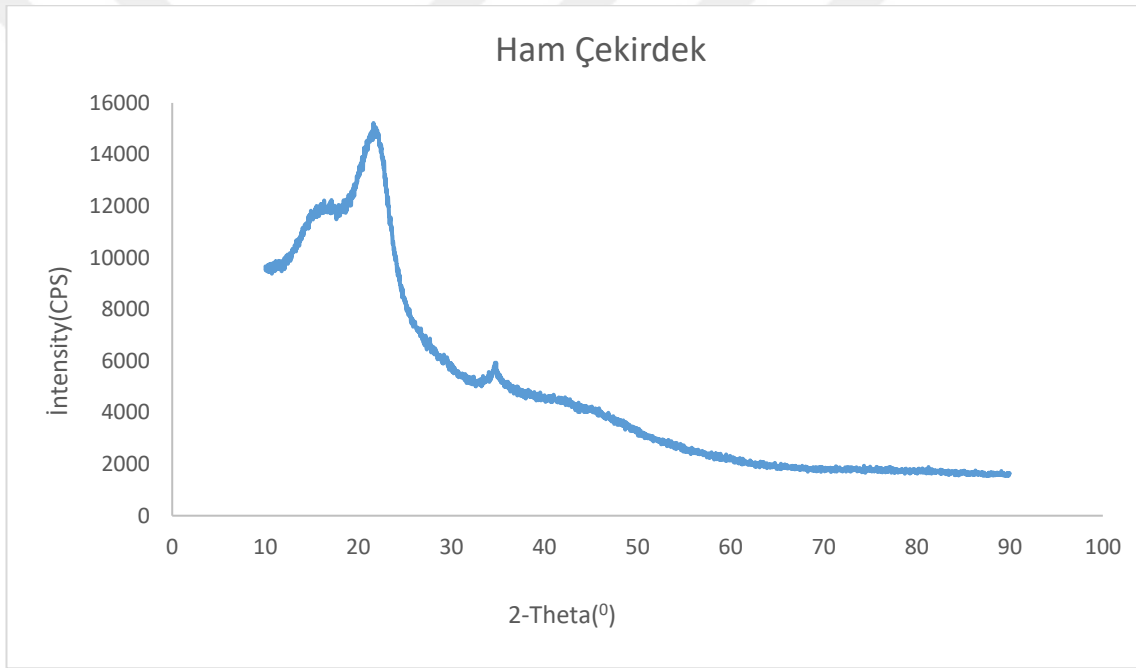


Şekil 4.5. Adsorpsiyon sonrası doğal Şeftali Çekirdekleri SEM görüntüleri

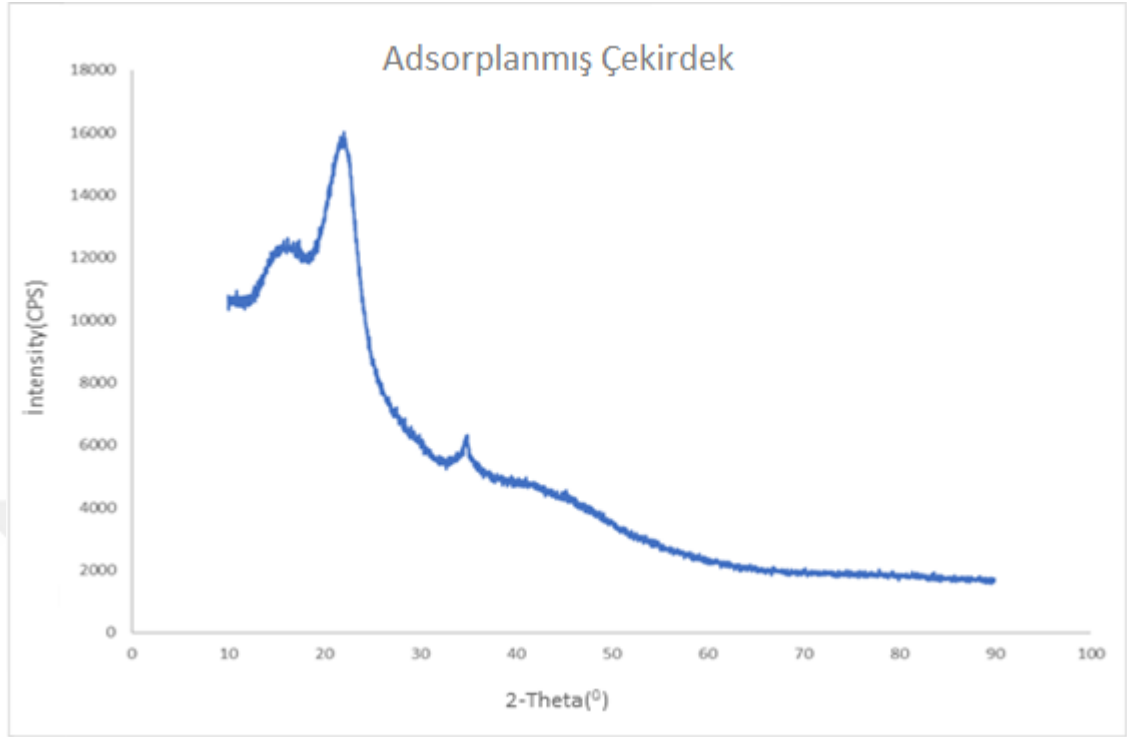
4.2. XRD Analizi

Adsorbent olarak kullanılan ham şeftali çekirdeği ve adsorpsiyon sonrası şeftali çekirdeğinin XRD analizi sonuçlarının görüntüleri Şekil 4.6-4.7’de verilmiştir. XRD yöntemi katı haldeki yapıların karakterizasyon çalışmaları için önemli bir analiz olup, katıyı oluşturarak tabakalar arasındaki uzaklığın ölçümüne yapı analizi sonuçlarını

vermektedir. Bu analiz için, PAN-alytical Empryrean cihazı kullanılmıştır. Cihaz $2\Theta = 0-90^\circ$ aralığında Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu şartlarında ölçüm almaktadır. Grafıklere bakıldığında her iki doğal şeftali yapısının $2\Theta = 22^\circ$ ve kısmen 33° değerlerinde karakteristik piklerine karşılık geldiği, yapının da genelde amorf bir karakterde olduğu söylenebilir. Bazı uçucu bileşenlerin yanısıra, önemli ölçüde lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi yapılarının da mevcudiyeti çekirdek yapının amorf bir yapıda olmasını desteklemektedir. Benzer sonuçlar literatürde elde edilen sonuçlarla da örtüşmektedir (Küçük 2019; Gülbayır ve Dilek 2008).



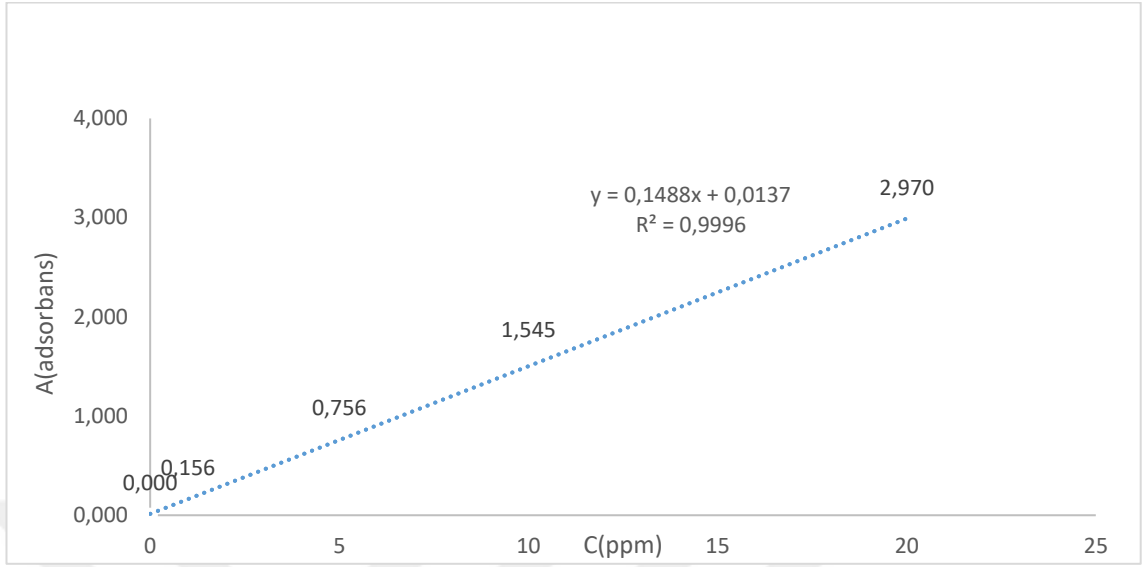
Şekil 4.6. Ham XRD Grafiği



şekil 4.7. Adsorplanmış XRD Grafiği

4.4. MY'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi şekil 4.8'te verilmiştir. MY 1, 5, 10, 20, ppm, 100 ml'lik balon jojelerde hazırlanarak UV-spektrofotometre cihazıyla (617nm) adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'te bu değerler gösterilmiştir.



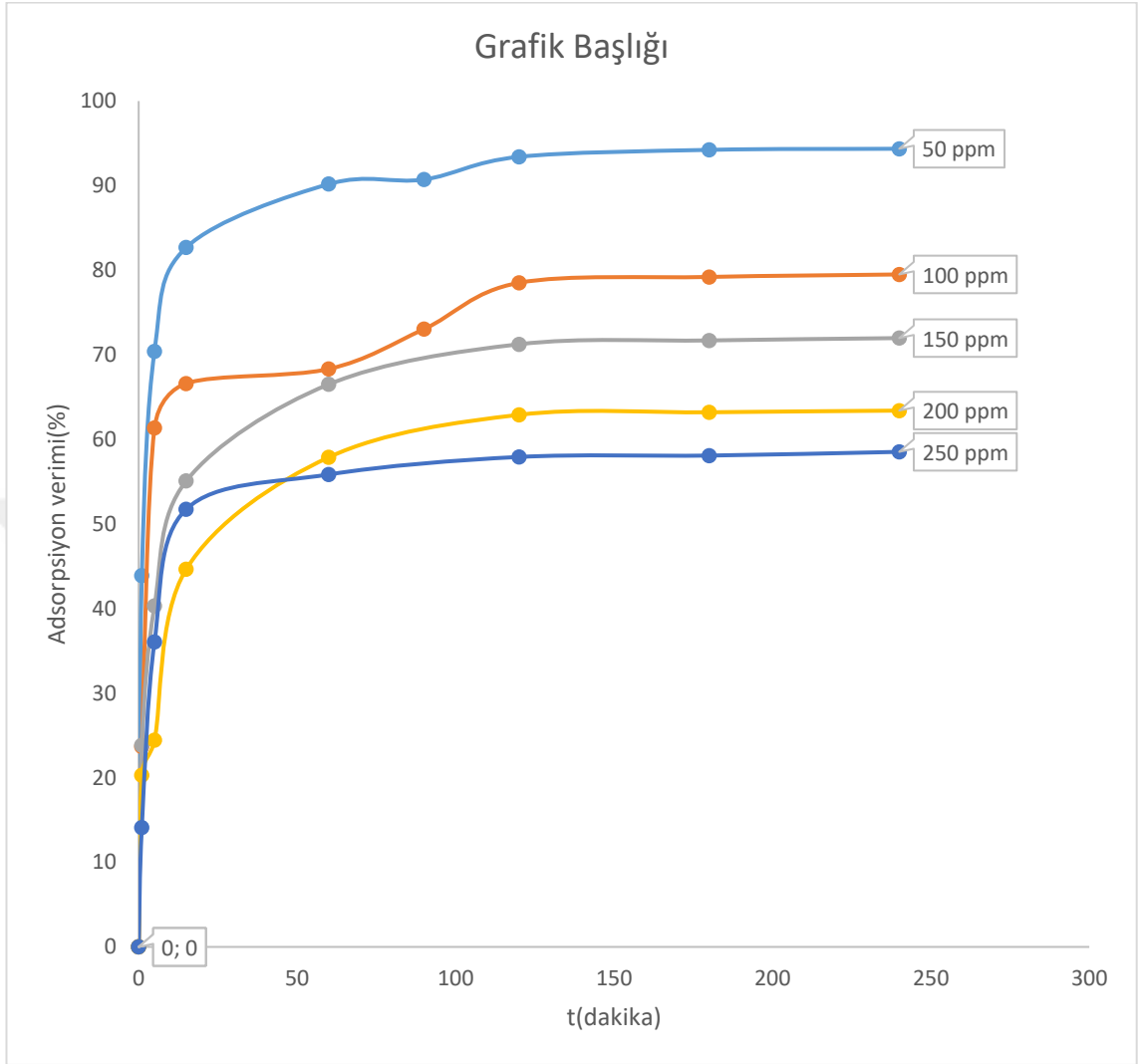
Şekil 4.8 Konsantrasyon-adsorbans kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.1. Konsantrasyona karşı adsorbans değerleri

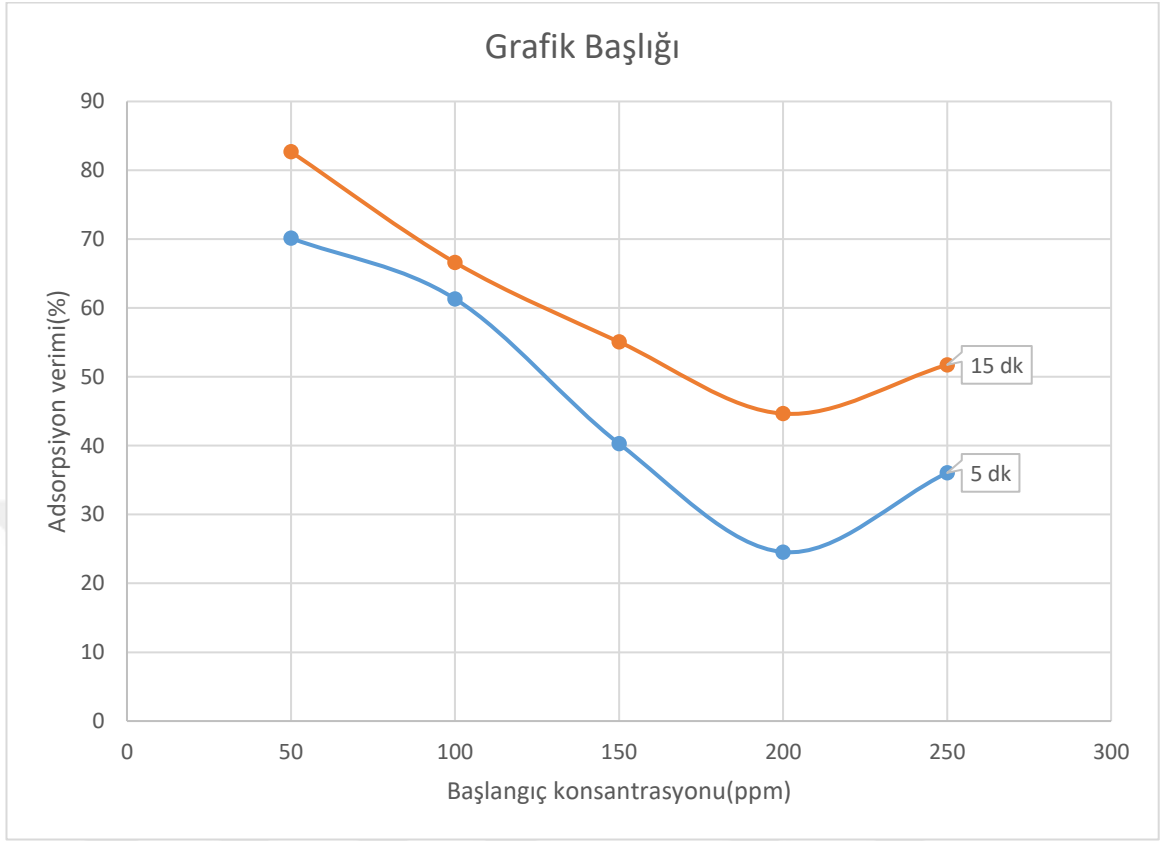
C (ppm)	A
0	0,000
1	0,156
5	0,756
10	1,545
20	2,970

4.5. Konsantrasyon Etkisi ve Denge Süresinin Belirlenmesi

MY stok çözeltisinden hazırlanan 50, 100, 150, 200, 250 ppm'lik 50 ml çözelti içeren 250 ml'lik erlene 1 gr adsorbent eklenmiş ve 0-240 sürelerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde ortamın pH ve sıcaklığı sabit tutulmuştur. Kesikli sistemde, çözeltiler her bir zaman aralığı için ayrı çalkalayıcıya konulmuştur. Belirlenmiş süre sonunda çalkalayıcıdan alınan çözeltiler santrifüjlenerek UV-spektrofotometre cihazında konsantrasyon tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, çizilen eğriler Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9. % adsorpsiyon verimi-konsatrasyon grafiği (50,100,150,200,250 ppm Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 25°C)

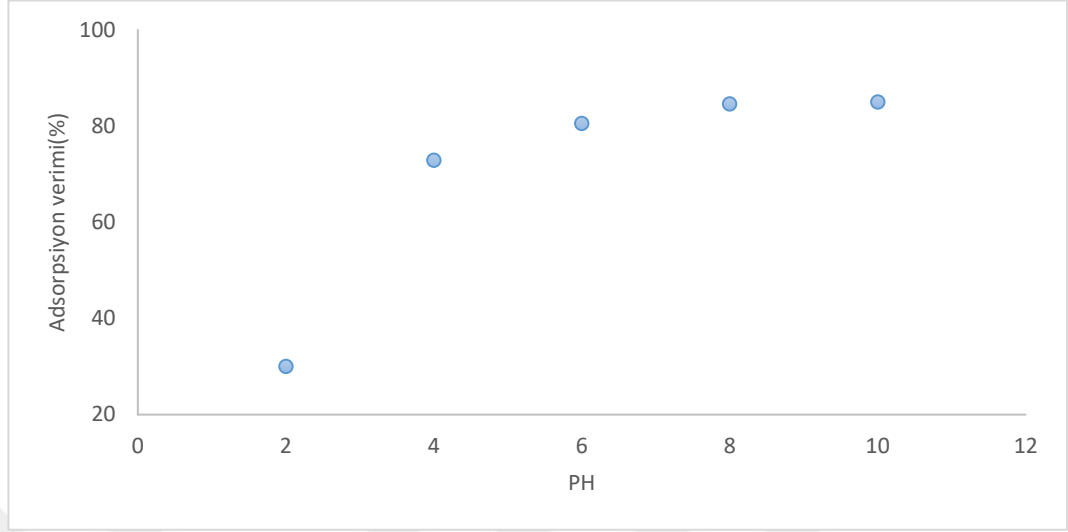


Şekil 4.10. Adsorplanan madde miktarı – başlangıç konsantrasyonu grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 25°C)

Bu grafikler incelendiğinde, şeftali çekirdeği adsorbanı üzerine MY'nin adsorpsiyonunun önemli bir kısmı 50 dakika içerisinde gerçekleştiği ve adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık 120 dakika olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tüm adsorpsiyon deneylerinde denge süresi 120 dakika olarak alınmıştır

4.6. Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisi

Antalya Korkuteli bölgesinden temin edilen ve adsorban olarak kullanılan ham şeftali çekirdekleri üzerine MY boyasının adsorpsiyonunda; pH etkisi incelenirken adsorban miktarı (1 g), çalkalama süresi (240 dakika) ve boya konsantrasyonu (100 ppm) olarak sabit tutulmuştur. Deneysel sonuçlardan elde edilen eğriler Şekil 4.11'de verilmiştir.

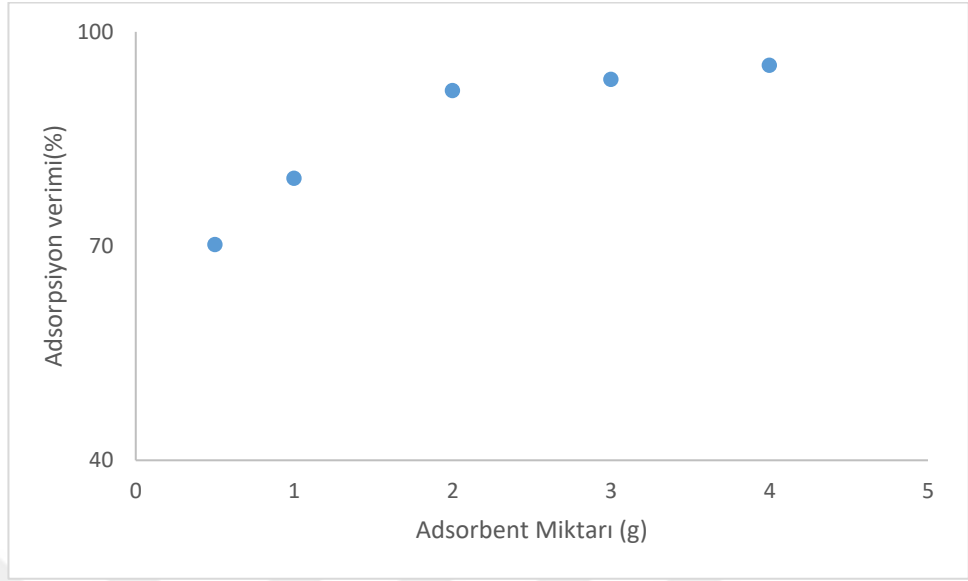


Şekil 4.11. % adsorpsiyon verimi- pH grafiği (25°C, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm)

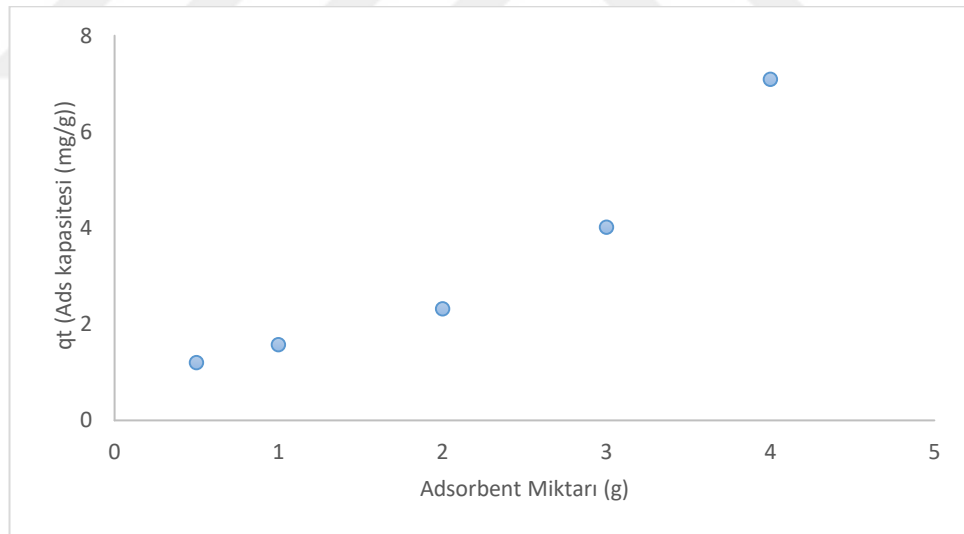
MY 'nin sulu çözeltilerinin serbest pH değeri 5.20 civarındadır. Şekil 4.11 grafiği incelendiğinde, pH düzeyi arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır. pH 6'dan sonra pek fazla değişim göstermemektedir. Yani adsorpsiyon prosesinin hızı verimi; bazik ortamlarda asidik ortamlara göre daha fazla olmaktadır. pH =10 değerinde adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek düzeyde olduğu görülmüştür.

4.7. Adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi

Bu denemelerde 0,5, 1, 2, 3 ve 4 gr miktarlarında alınan adsorbentler, 100 ppm 50 mL MY çözeltilerine ilave edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde; pH değeri, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimi ve kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12. % adsorpsiyon verimi- adsorbent miktarı eğrisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 100 ppm)



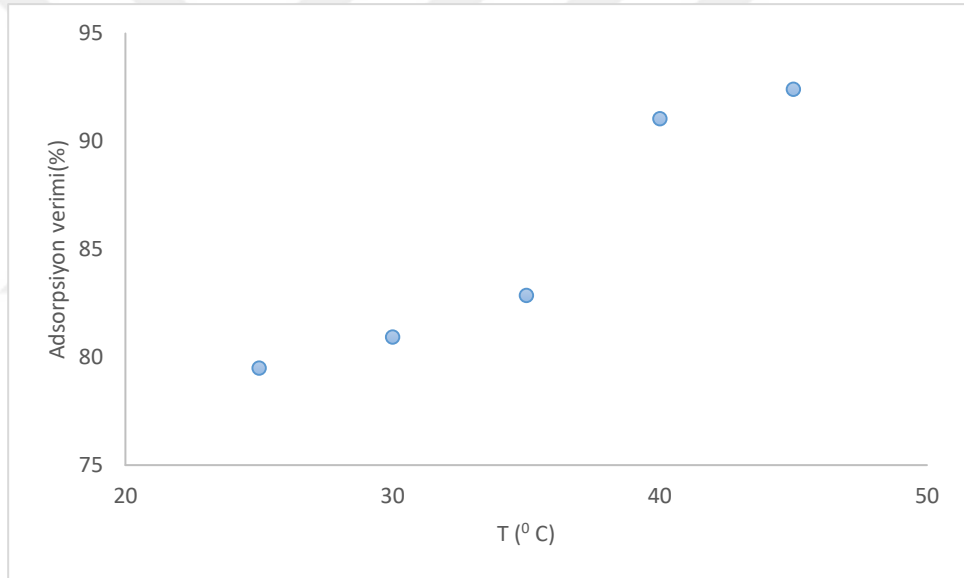
Şekil 4.13. % adsorpsiyon kapasitesi- adsorbent miktarı eğrisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 100 ppm)

MY'nin adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.12-13'da belirtilmiştir. Adsorbent miktarı 0.5 g' dan 4 g'a çıkarıldığında, adsorpsiyon yüzdesi % 70,9'dan % 95,3'e çıkmıştır. Aynı konsantrasyondaki çözeltiler için adsorbent yüzey alanını artması

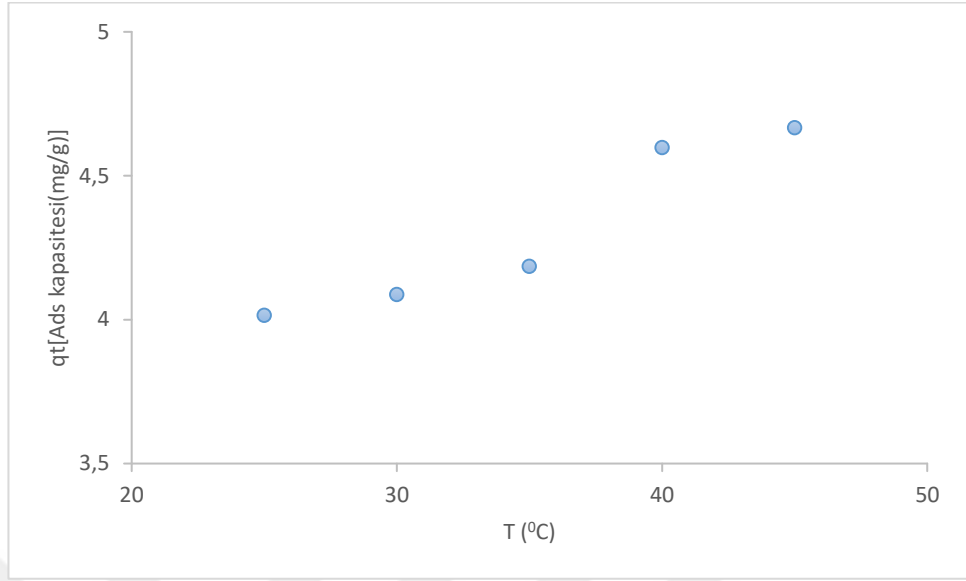
ve dolayısıyla yüzeydeki aktif site sayısını artırmakta, bu da adsorpsiyon % veriminin ve kapasitenin artmasına sebebiyet vermiştir.

4.8. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi

Farklı sıcaklıklar için (25, 30, 35, 40, 45°C); % adsorpsiyon verimi ve kapasite miktarı Şekil 4.14 ve 4.15’da verilmiştir. Denemelerde; pH, adsorban miktarı, temas süresi ve konsantrasyon değeri sabit tutulmuştur. Grafiklere bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon hızının artışı gözlenmiştir.



Şekil 4.14. % Adsorpsiyon verimi - sıcaklık grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm, 240 dakika)



Şekil 4.15. Adsorpsiyon kapasitesi - sıcaklık grafiği (Serbest pH, 1 g adsorban, 225 rpm, 100 ppm, 240 dakika)

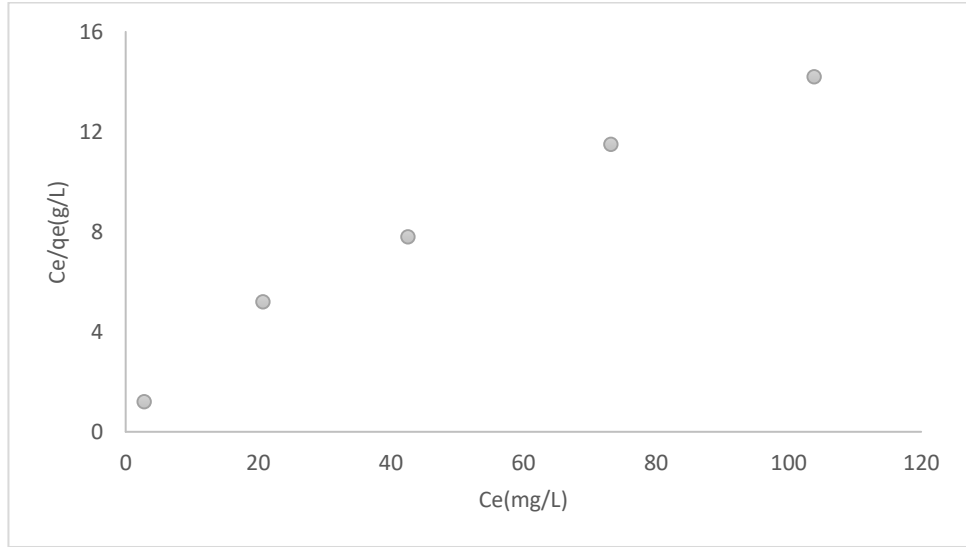
4.14 eğrisinden, adsorpsiyon veriminin 45°C’de % 92,4 olduğu görülmektedir. Yani sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin çok az bir artış gösterdiği söylenebilir.

4.9. İzoterm Çalışmaları

Bu çalışmalardan elde edilmek istenen amaç, deneysel verileri kullanarak en uygun adsorpsiyon izotermine belirlenmesidir. Literatürde adsorpsiyon çalışmalarını belirli bir modelle tanımlayabilmek için birçok model denenmiştir. MY’nin adsorpsiyonu üzerine göre en yaygın modellerden olan; Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm ve BET modelleri bu tez çalışması için denenmiştir.

4.9.1. Langmuir izotermi

Doğal şeftali çekirdeği üzerine MY’ nin adsorpsiyonu için yapılan incelemelerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.19’da ve verileri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Langmuir izoterm grafiği

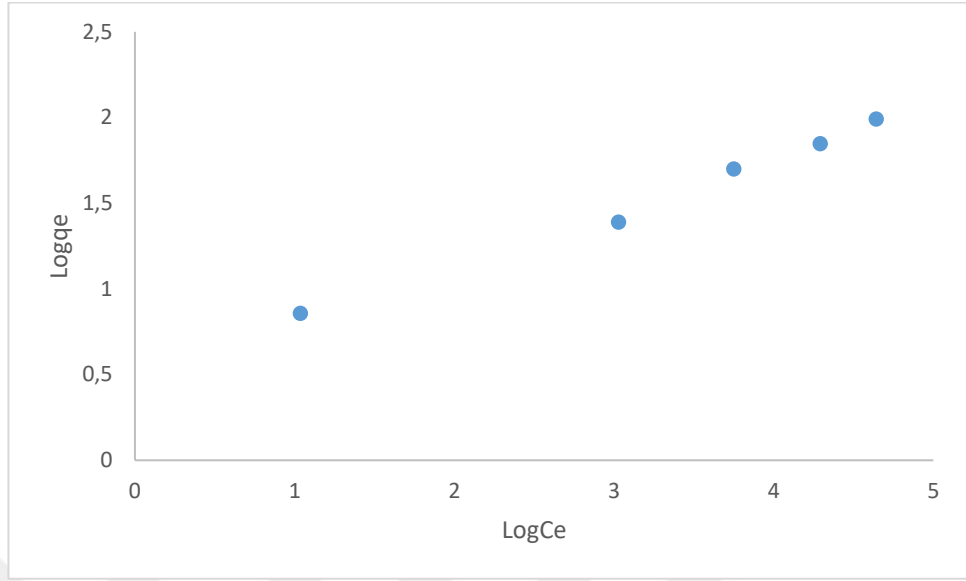
Çizelge 4.2. Langmuir izotermi için veriler

Langmuir İzoterm Sabiti	q_m (mg/g)	R^2	K_L (L/mg)	R_L
Konsantrasyon 100 ppm (25°C)	8,019	0,97	0,065	0,133

Çizelge 4.2 MY adsorbenti için kapasite, (Q) 8,02 mg/g bulunmuştur. Langmuir izotermi için kolerasyon katsayısı 0,97 ve karakteristik denge faktörü ise 0,133 olarak bulunmuştur. Bu değerin 0-1 arasında olması kullanılan şeftali çekirdeğinin uygun bir adsorbent olduğunu ortaya koymaktadır (Bulut 2008)

4.9.2. Freundlich izotermi

Doğal şeftali çekirdeği üzerine MY' nin adsorpsiyonu için yapılan incelemelerden elde edilen Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.20'de ve verileri Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Freundlich izoterm grafiği

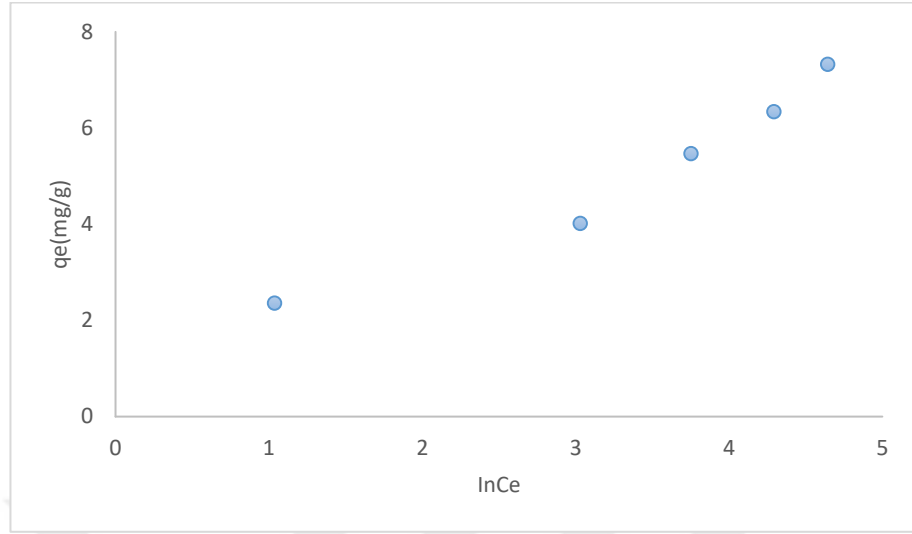
Çizelge 4.3. Freundlich izotermi veriler

Freundlich Izoterm Sabitleri Sıcaklık	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n (g/L)	R^2
25°C	1,66	3,19	0,99

Freundlich izotermi için korelasyon sayısı 0,99 ve heterojenlik faktörü 3,19 g/L olarak bulunmuştur. Bu faktörün sınır değerlerinin 1-10 aralığında olması, yüzeyin nispeten heterojen olduğu ve kullanılan adsorbentın uygun bir adsorbent olduğunu ortaya koymaktadır (Bozkurt 2018).

4.9.3. Temkin izotermi

Doğal şeftali çekirdeği adsorbantı üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.21’de ve verileri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:



Şekil 4.18. Temkin izoterm grafiği

Çizelge 4.4. Temkin izoterm verileri

Temkin izoterm sabitleri	Sıcaklık	b_T (kJ/mol)	K_T (L/g)	B_T	R^2
	25°C	18,35	1,6	1,3315	0,94

Adsorpsiyon prosesi için, adsorpsiyon ısısı ile alakalı olan B değeri 1.332 ve denge bağlanma sabiti ise 1.6 olarak hesaplanmıştır. B' nin değerinin de pozitif olması adsorpsiyon sürecinin endotermik olmasını güçlendirmektedir (Bozkurt, 2018)

4.9.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.9'da ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Yüzey analizleri BET Micromeritics 3 Flex cihazında azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile yapılmıştır ve detaylı analiz sonuçları **EK 1**'de verilmiştir.

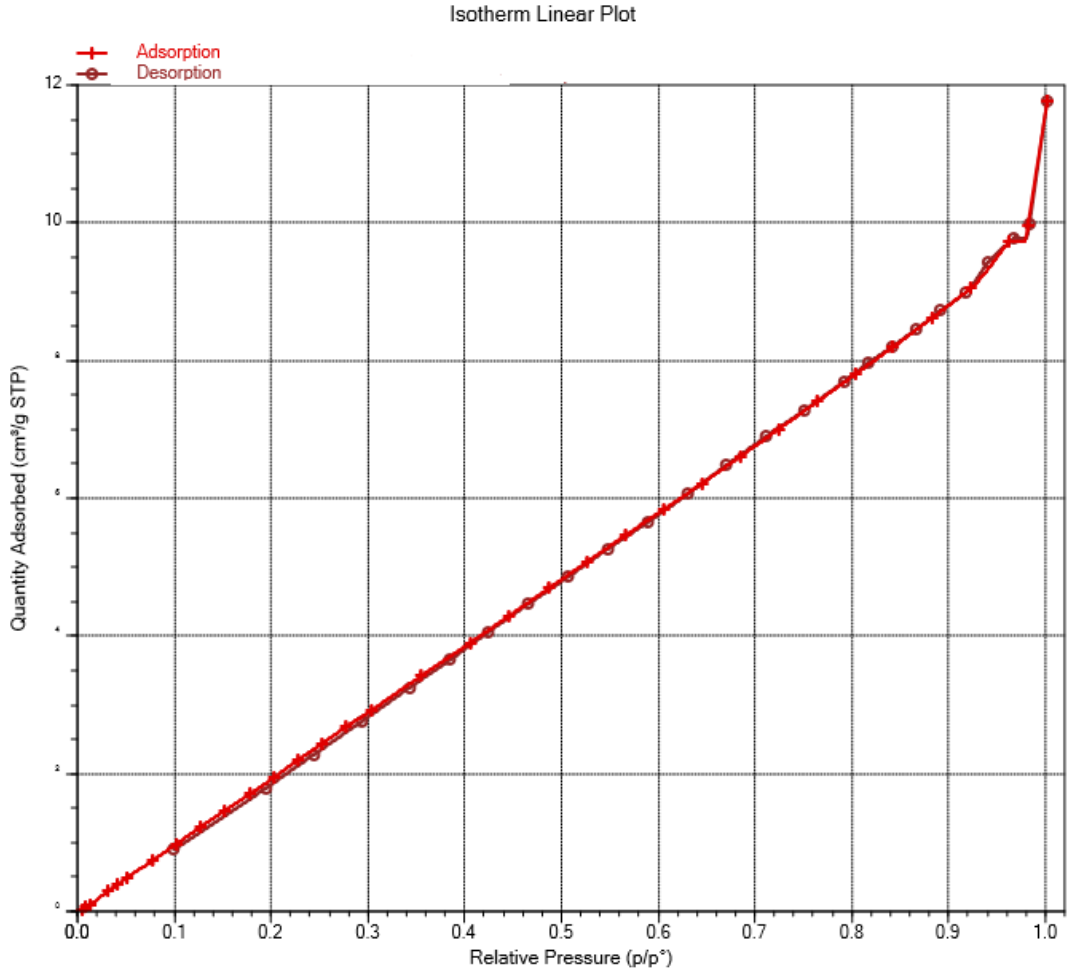
Çizelge 4.5. Doğal şeftali çekirdeğine ait BET yüzey analiz sonuçları

Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)
S	V	dp
17.36	0.016	3.37

BET analiz sonucuna göre $p/p^\circ = 0.27$ olarak hesaplanmıştır.

Yüzey alanı Brunauer-Emmett Teller (BET) azot adsorbsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbentin yüzey alanı, $17.36 \text{ m}^2/\text{g}$, por hacmi $0.016 \text{ g}/\text{cm}^3$ ve ortalama por çapı 3.37 nm olarak bulunmuştur.

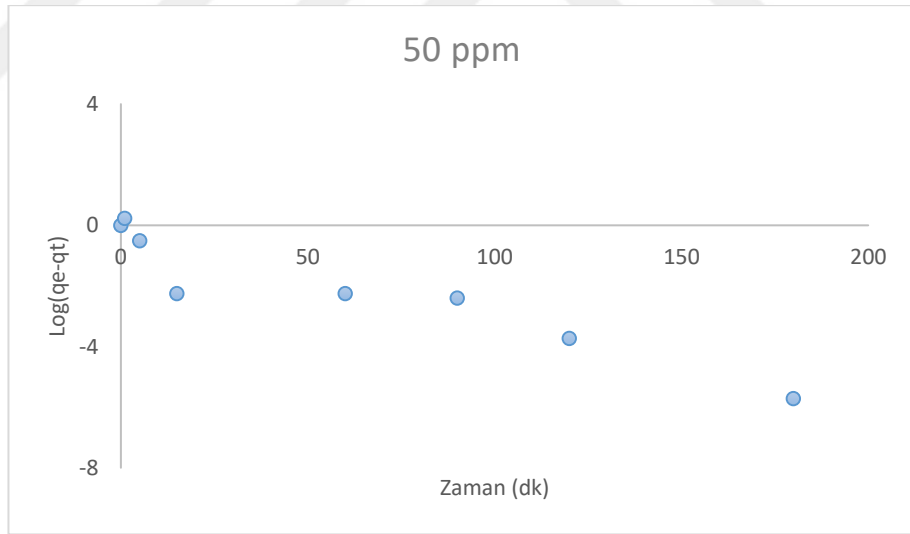
Şeftali çekirdeği adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi Şekil 4.25'de verilmiştir. İzoterm incelendiğinde II. tip izoterme benzemekte olduğu için fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İlâveten ortalama gözenek çapının değerinin 20 nm altında olduğu için mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir.



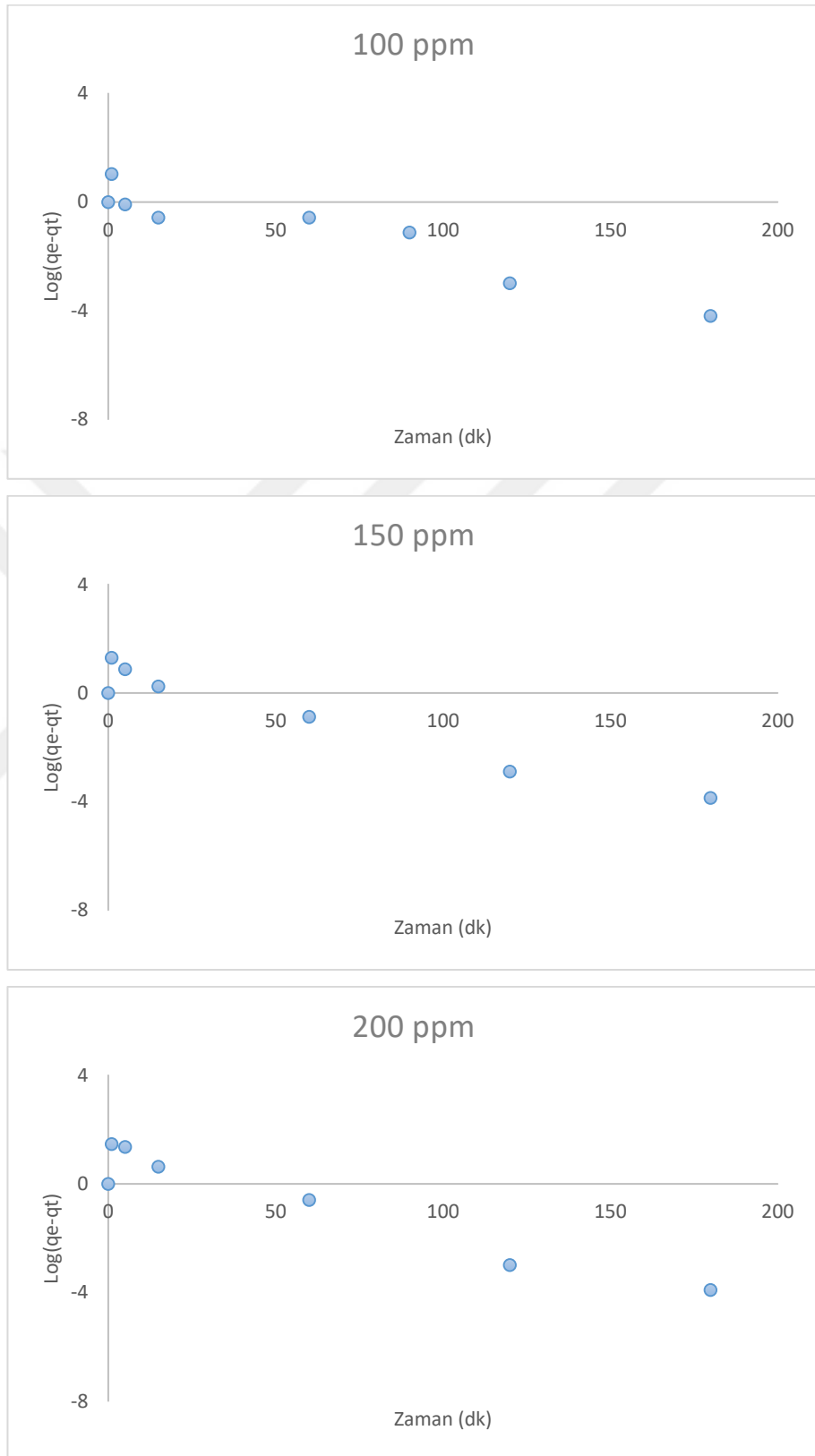
Şekil 4.19. Azot adsorpsiyon izoterm grafiği

4.10. Kinetik Çalışmalar

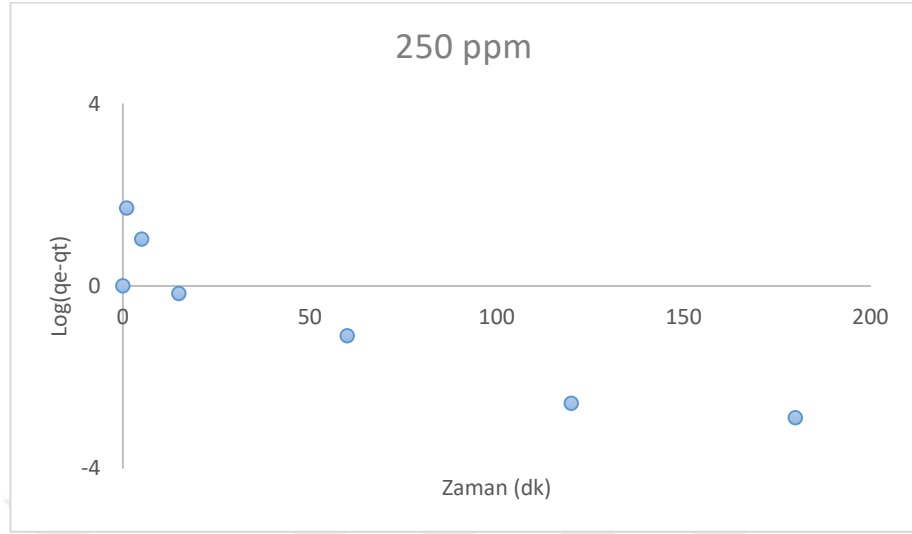
MY'nin doğal şeftali çekirdeği üzerine adsorplanmasına yönelik yapılan kinetik çalışmasında, adsorpsiyon prosesini kontrol eden basamağın tespiti araştırılmıştır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için literatürde bulunana kinetik modellerden yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon'u modelleri göz önüne alınmıştır. Bu kinetik çalışma sonunda, adsorpsiyon hızını etkileyen kinetik sabitler, aktivasyon enerjisi ve ilgili modele ait korelasyon katsayıları hesabı yapılmış, prosesinin kinetiğinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Kinetik incelemede, önceden bahsedilen parametreler ve değerlerine ait deneysel sonuçlar kullanılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışması sonucu deneysel verilerden elde edilen değerler denklem 2.15 e göre hesaplamalar yapılmıştır. Bu modele ait sonuçlardan elde edilen grafikler her bir konsantrasyon değeri için Şekil 4.16 ve Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.20. (devam)



Şekil 4.20. (devam)



Şekil 4.20. Adsorpsiyon için yalancı birinci merteye kinetiği eğrileri

Çizelge 4.6. Yalancı birinci merteye kinetik verileri

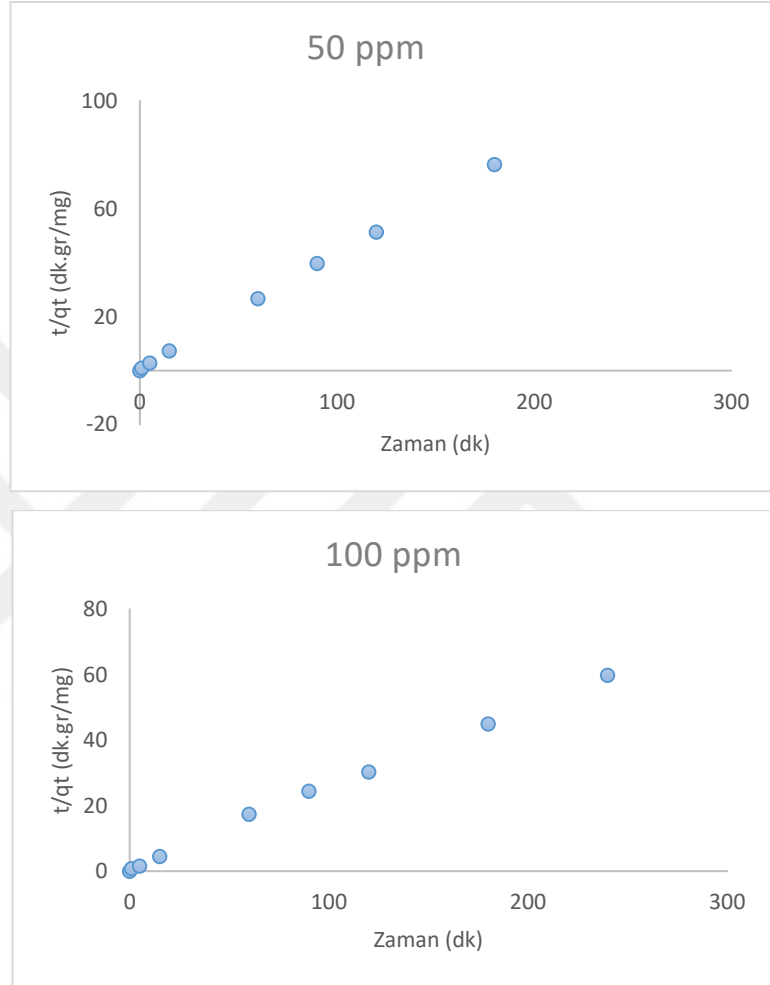
Yalancı Birinci Derece model sabitleri	k_1 (g/mgdk)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
Konsantrasyon				
50 ppm	0,071	0,18	0,86	2,3591
100 ppm	0,056	2,36	0,90	4,015
150 ppm	0,061	5,19	0,94	5,469
200 ppm	0,066	9,7	0,92	6,3421
250 ppm	0,052	4,6	0,85	7,3284

Çizelge 4.2'ye bakıldığında, korelasyon katsayıları 1 değerinden uzak ve de deneysel ve hesaplanan denge kapasite değerleri biraz farklıdır.

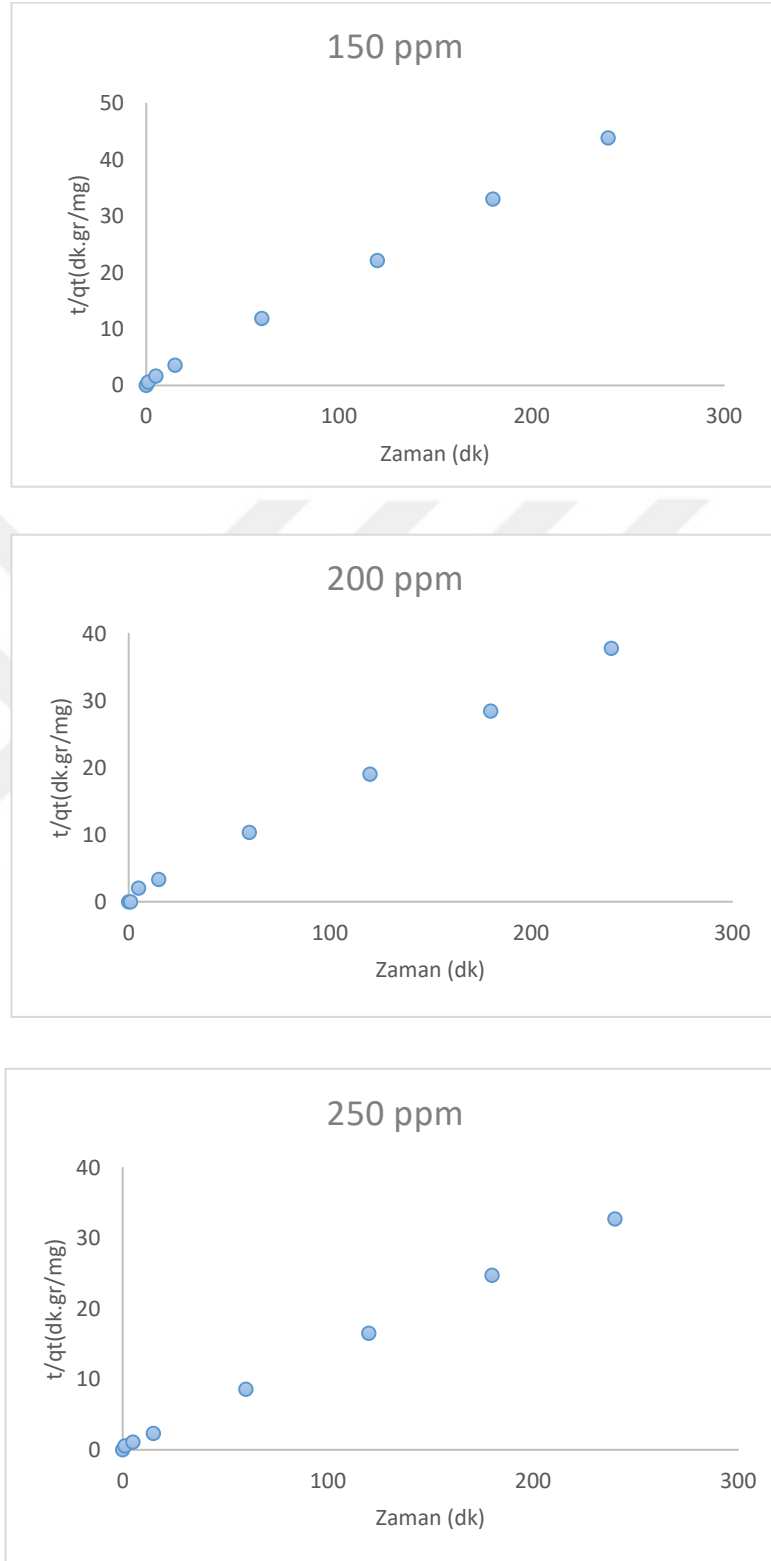
4.10.1. Yalancı ikinci merteye kinetik modeli

Yapılan adsorpsiyon çalışması sonucu deneysel verilerden elde edilen değerler yalancı ikinci merteye kinetik için de değerlendirilmiştir. İlgili model incelenirken, denklem

2.16'a göre hesaplamalar yapılmıştır. Bu modele ait sonuçlardan elde edilen grafikler her bir konsantrasyon değeri için Şekil 4.17 ve Çizelge 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.21. (devam)



Şekil 4.21. Adsorpsiyon için yalancı ikinci merteye kinetik modeli

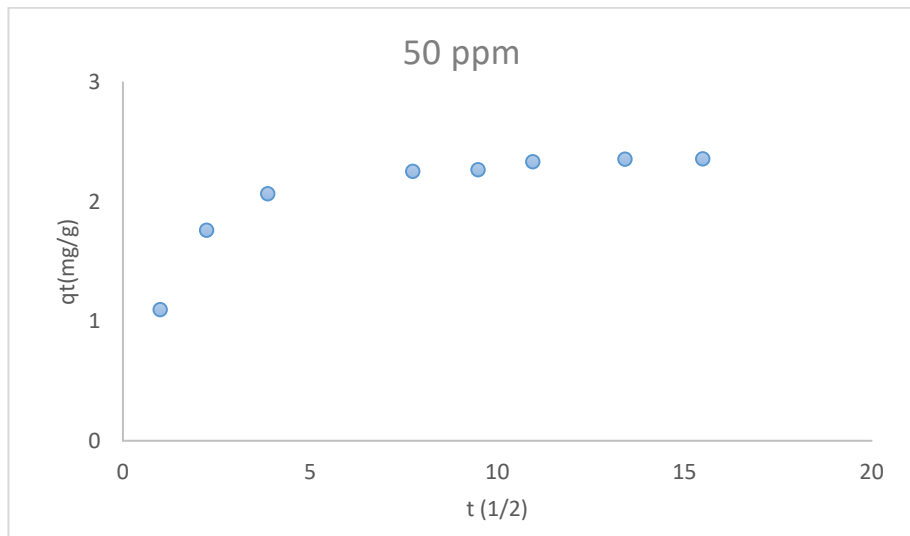
Çizelge 4.7. Yalancı ikinci mertebe kinetik verileri

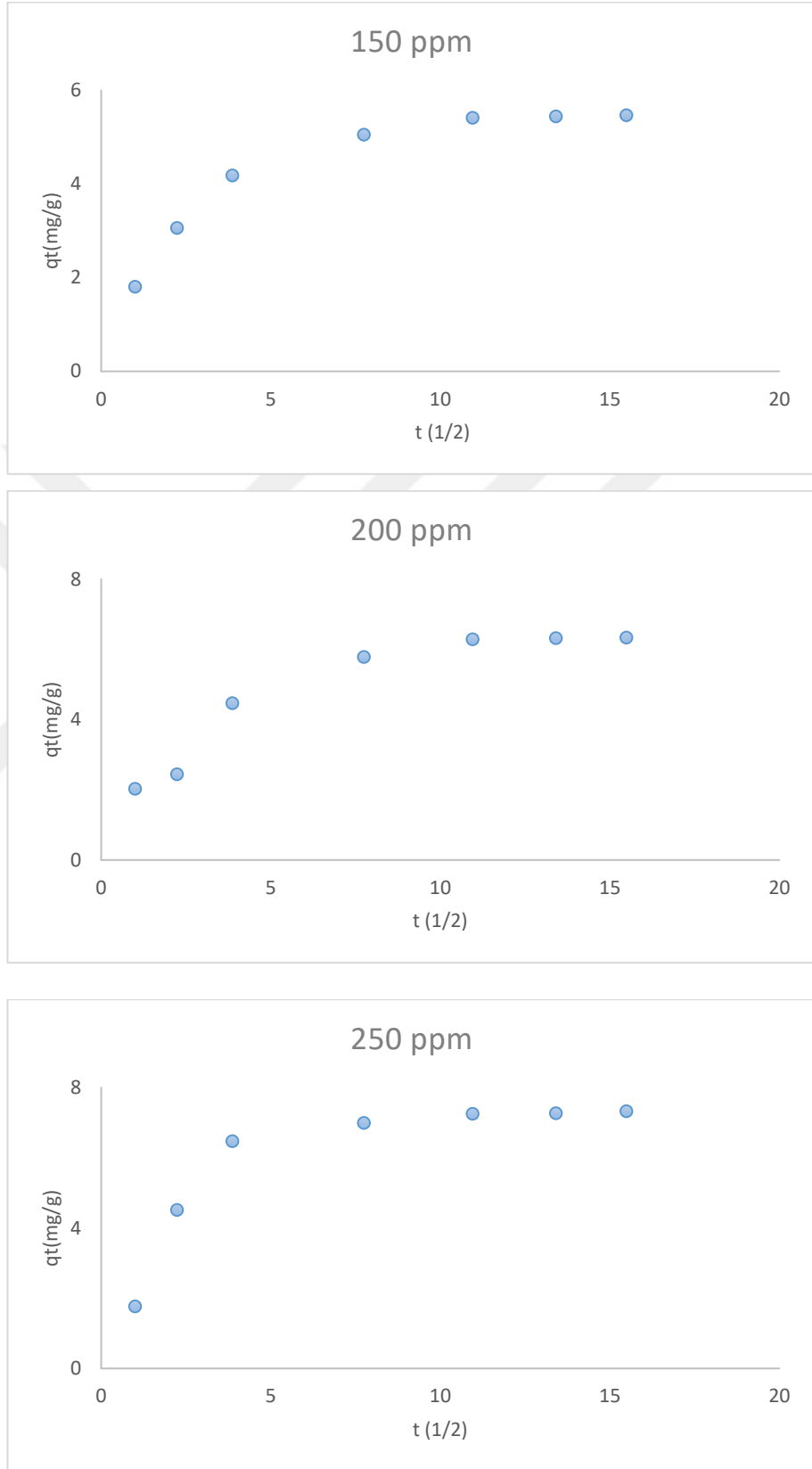
Yalancı ikinci mertebe model sabitleri Konsantrasyon	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)	q_e (mg/g) hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) deneysel
50 ppm	0,24	2,370	0,999	2,359
100 ppm	0,07	4,045	0,998	4,015
150 ppm	0,06	5,534	0,999	5,469
200 ppm	0,04	6,439	0,999	6,342
250 ppm	0,06	7,384	0,999	7,328

Çizelge 4.3 incelendiğinde, korelasyon katsayısı değerlerinin 1'e çok yakın olduğu ve deneysel ve hesaplanan denge kapasite değerlerinin oldukça yakın olduğu gözlenmektedir.

4.10.2. Partikül içi difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli

Doğal şeftali çekirdeğinin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar denlem 2.17 göre hesaplanmıştır. Sonuçlardan elde edilen grafikler Şekil 4.18 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Şekil 4.22.** (devam)



Şekil 4.22. Adsorpsiyona ait partikül içi difüzyon kinetiği modeli

Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon kinetik verileri

Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri	Konsantrasyon	K_i (mg/g.dk ²)	C (mg/g)	R^2
		50 ppm	0,068	1,5148
100 ppm	0,13	2,2287	0,626	
150 ppm	0,22	2,6028	0,7891	
200 ppm	0,3	2,4546	0,8287	
250 ppm	0,29	3,6617	0,6273	

Yapılan adsorpsiyon çalışması sonucu, kinetik modellere ait parametreler Çizelge 4.4’de verilmiştir. Bu çizelgeler ayrı ayrı karşılaştırıldığında, elde edilen grafiklerin linerliği incelendiğinde, en uygun linerliğe sahip ve korelasyon katsayısı en yüksek ve 1’e en yakın olan model yalancı ikinci mertebe model olarak görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışma sonucu elde edilen kinetik modelin de yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu söylenebilir.

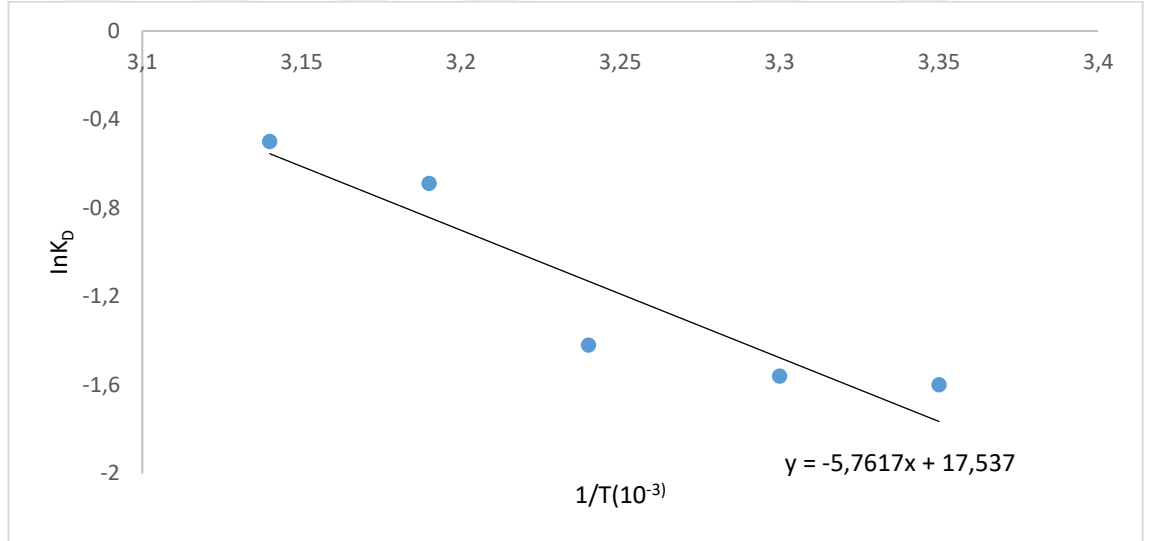
Çizelge 4.9. Adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri

Kinetik model	Parametre	Konsantrasyon (ppm)				
		50	100	150	200	250
Yalancı birinci mertebe	k_1	0,071	0,056	0,061	0,066	0,052
	q_e	0,18	2,36	5,19	9,7	4,6
	R^2	0,86	0,90	0,94	0,92	0,85
Yalancı ikinci mertebe	k_2	0,24	0,07	0,06	0,04	0,06
	q_e	2,370	4,045	5,534	6,439	7,384
	R^2	0,999	0,998	0,999	0,999	0,999
Partikül içi difüzyon	k_i	0,068	0,13	0,22	0,3	0,29
	C	1,5148	2,2287	2,6028	2,4546	3,6617
	R^2	0,6746	0,626	0,7891	0,8278	0,6273

4.11. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon prosesi için termodinamik özelliklerin tespitinde 5 farklı sıcaklık (25, 30, 35, 40, 45°C) uygulanmıştır. Denemelerde adsorban miktarı, P_h , konsantrasyon, zaman parametreleri sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile ΔH° , ΔS° ve ΔG° nicelikleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, katı-sıvı ara yüzeyi üzerine çözültiden 1 mol çözünenin transferinden dolayı, adsorpsiyon işlemlerinde standart entalpi ΔH° , standart entropi ΔS° ve standart gibbs enerjisi ΔG° değişimleri bulunmaktadır. Bu parametreler için (2.20), (2.21) ve (2.22) eşitlikleri kullanılmıştır.

Deneysel verilerin kullanılması sonucu farklı sıcaklıklar için hesaplanan $\ln K_D$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafik edilip Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen grafiğin eğiminden ΔH° , kayma noktasından ΔS° değerleri elde edilmiştir. Sonuçta her bir sıcaklık için ΔG° değerleri hesaplanmıştır. (Çizelge 4.10)



Şekil 4.23. $\ln K_D - 1/T$ grafiği

Çizelge 4.10. Adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)	K_D	$\ln K_D$
298	0.05	0.15	-44.6	0.19	-1.6
303	0.05	0.15	-45.4	0.21	-1.56
308	0.05	0.15	-46.2	0.24	-1.42
313	0.05	0.15	-49.6	0.5	-0.69
323	0.05	0.15	-48.4	0.6	-0.5

ΔH° değeri pozitif ve de değerinin çok küçük olması, adsorpsiyon prosesinin endotermik ve fiziksel olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Yine bu proses için hesaplanan ΔS° değerinin pozitif olması adsorpsiyon esnasında katı- sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığı görülmüş ve adsorpsiyon prosesi için, önemli termodinamik niceliklerden olan standart ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri de hesaplamıştır. Bu sonuçlara göre, serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimi pozitif olarak bulunmuştur. ΔH° ın pozitif vede değerinin çok küçük olması, adsorpsiyon prosesinin endotermik ve fiziksel olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bulunan serbest entalpi değerlerinin -44,6 olması, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir (Şahan and Öztürk 2014).

5. SONUÇ

Genelde tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan Malahit yeşili, kullanım sonrası insan sağlığı ve çevre üzerinde oldukça olumsuz etkiler bırakmaktadır. Yapılan bu çalışma, bir gıda atığı olan ve Antalya Korkuteli İlçesinden temin edilen doğal şeftali çekirdeği üzerine Malahit yeşilinin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesini hedeflemektedir.

Yapısal olarak bünyesinde genellikle lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi yapıları bulunduran şeftali çekirdeğinin karakterizasyonunu incelemek amacıyla, SEM, BET, XRD, TG-DSC ve DTG analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. SEM analizinden, yapının kısmen küresel gözenekler içerdiği, çoğunlukla da silindirik ve kompakt oluşumlarla birlikte heterojen bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

TG-DTG analizine göre, şeftali çekirdeğine ait bozunmanın sırasıyla 25-150°C, 200-380°C ve 380-580°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmektedir. XRD sonuçlarına bakıldığında ise, yapının da genelde amorf bir karakterde olduğu söylenebilir. Ayrıca, BET analizi sonrasında, adsorbanın yüzey alanını 17.36 m²/g, por hacminin 0.016 cm³/g ve ortalama por çapının ise 3.37 nm boyutunda olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyona prosesine etki eden parametreler; adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve çözelti konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için denge temas süresi 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi için, 5.20 serbest pH değeri, 45°C sıcaklık, 1 g'lık adsorban miktarı, 240 dakika temas süresi ve 50 ppm konsantrasyon değerinde adsorpsiyon veriminin % 94,3 civarında olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon izotermini belirlemek için deneysel verilerin analiz edilmiş, akabinde ise Freundlich izoterminin en uyumlu izoterm modeli olduğu tespit edilmiş ve korelasyon katsayısı 0.99 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk, adsorban

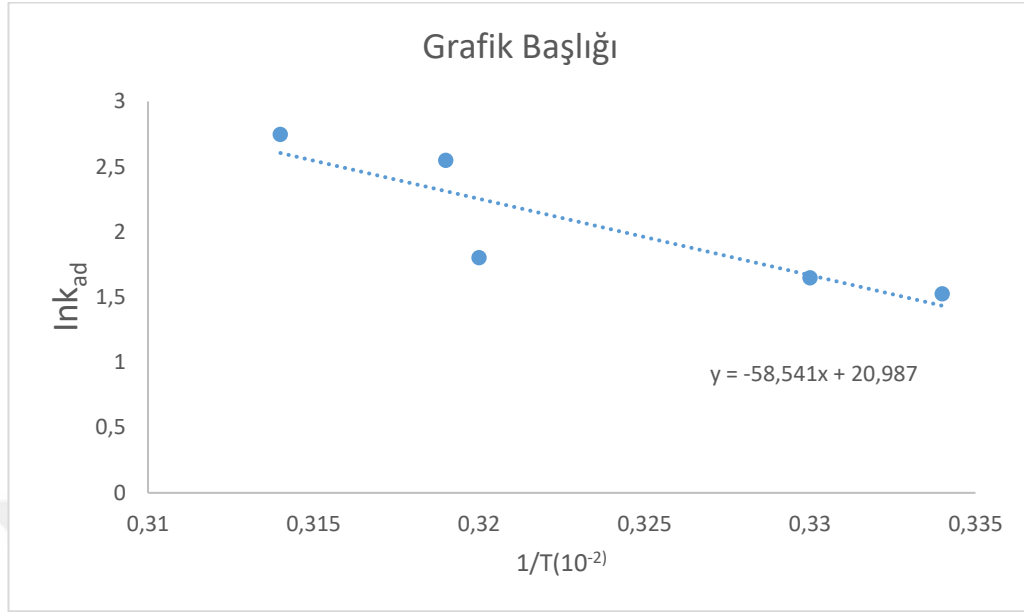
yüzeyinin heterojenliğini ifade etmekle birlikte adsorpsiyonun tek tabaka halinde gerçekleştiği de öngörülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinde, kinetik modeli belirlemek için; Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri için denenmiş ve korelasyon katsayıları da değerlendirilmiştir. İlgili hesaplamalar sonucu, kinetik modelin, Yalancı ikinci mertebeye kinetik model ile uyum içerisinde olduğu kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon prosesi için, önemli termodinamik niceliklerden olan standart ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri de hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimi pozitif olarak bulunmuştur. Bulunan serbest entalpi değerlerinin -44,6 olması, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği ve entalpi değişiminin pozitif ve küçük bir değere sahip olması ise, hem endotermik hem de fiziksel bir proses olmasına işaret etmektedir. Benzer şekilde, entropi değişiminin pozitif ve küçük bir değere sahip olması ise, adsorpsiyon esnasında düzensizliğin artması ve de heterojenliğin çok fazla görülmemesine atfedilebilir. Araştırmada kullanılan adsorbanın doğal ve ekonomik bir atık olması, pratik açısından önemli bir avantajdır. Doğal halde veya cüzi bir maliyete sebep olan bazı modifikasyonlar sonucu elde edilen bu adsorbanın, atık sulardan boya veya organik kirleticilerin gideriminde rahatlıkla kullanılabileceği düşünülmektedir. Aktivasyon enerjisi Şekil (5.1) kullanılarak 486,70 J/mol bulunmuştur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. $\ln K_{ad} - 1/T$

1/T	$\ln K_{ad}$	k_{ad}
0,0034	1,526056	4,6
0,0033	1,648659	5,2
0,0032	1,80171	6,06
0,0032	2,549445	12,8
0,0031	2,747271	15,6



Şekil 5.1. lnK_{ad} - 1/T grafiği

CR literatüründe rapor edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg / g olarak Q₀) (Bulut *et al.* 2007).

Pirinç kabuğu karbonu	237.8
Yer fıstığı kabuğu karbonu	110.8
Pirinç kabuğu külü	171.0
Pirinç kabuğu külü / kaolinit / nişasta	21.00
Portakal kabuğu	14.00
Aktif kırmızı çamur	7.080
Hindistan cevizi özü	6.720
Uçucu kül	4.125
Aktif karbon (Laboratuar sınıfı)	1.875
Aktif karbon (Ticari kalite)	0.635

KAYNAKLAR

- Abak, H..Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN) Balıkesir, 2008
- Akbulut, S., Gürses, A., Arasan, S., Ejder Korucu, M., Kurt, Z., 2011. Kıl Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi Proje No: 107Y295, 36-38, Erzurum.
- Akıncı Ö., 1968. Seramik Killeri ve Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 71, 63-73.
- Aksoy, O., 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu. In: Refrakter Killer ve Şiferton Magnezit Disten, Andaluzit, Sillimanit, Dolomit, Olivin (Eds. Seramik-,R.-C. H. Ç. Grubu). Ankara.
- Aksu, Z., 1988, Atık Sulardaki Ağır metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzende Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 38(1), 89-99.
- Alacabey, İ., 2014. Doğal ve Aktive edilmiş Van Gölü Sediment (dip çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Al-Asheh, S., Banat, F., and Abu-Aitah, L., 2003. The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Adsorption Science & Technology*, 21(5), 451-462.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. And Walker, G. M., 2006. Sorption of zn(II), pb(II), and co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, Article in Press, *Water Research*, vol. 40, no. 14, pp. 2645–2658.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. and Ahmad, M. N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3), 927-935.
- Alp, T., 2007. Ağır Metal İçeren Atık Sularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alver, E. and A. Ü. Metin, 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200, 59-67.
- Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F. 2008. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, 337–346, 0304–3894.
- Anonim, 2012. ARTIBEL System certification. http://www.artibel.com.tr/ISO_9001_belgesi/ISO9001-C70/kalitebelgesi-P1.html

- Anonim, 2019. <http://foodwaste-fruit.tripod.com/id1.html>, 20.01.2019
- Arıkan, N., 1991. Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi. Yüksek lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 110.
- Asfour, H. M., Nassar, M. M., Fadalli, O. A., and El-Geundi, M. S., 1985. Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an absorbent. *Chemical Technology and Biotechnology*, 35(1), 28-35.
- Aygün A, 2002, Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Tez (Yüksek Lisans) -- İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Banat, I. B., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227.
- Banerjee, S., Gautam, R. K., Jaiswal, A., Gautam, P. K. and Chattopadhyaya, M. C., 2015. Study on adsorption behavior of Acid Orange 10 onto modified wheat husk. *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12302-12315.
- Banerjee, S., Sharma, G. C., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Upadhyay, S. N. and Sharma, Y. C., 2015. Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 162-172.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları No:482, 214s, İstanbul.
- Bazzo, A., Adebayo, M. A., Dias, S. L., Lima, E. C., Vaghetti, J. C., de Oliveira, E. R., Leite, A. J. B. and Pavan, F. A., 2015. Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(34), 15873-15888.
- Benfield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice Hall Inc., 521.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. 1984. Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bouزيد, J. 2008, *Journal of Hazardous Materials* Volume 156, Issues 1–3, 15 August 2008, Pages 412-420
- Bozkurt, K, 2018 Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı 2018, Erzurum
- Brindley, G.W. and Nakahira M., 1957. The Role of Water Vapour in The Dehydroxylation Of Clay Minerals. *Clay Minerals. Bulletin*, 3(17), 114-119.
- Bulut et al. 2007, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite Department of Chemistry, Science & Arts Faculty, Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey b Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey
- Burchell, T.D., (1999), *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon, Amsterdam.
- C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigments* 54 (2002) 47–58.
- Chen, L.C. "Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone". *Wat. Res.* (2000) 34 (3), 974.

- Chen, Y.-M., Tsao, T. M. and Wang, M. K., 2011. Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays. International conference on environment science and engineering, IPCBEE, 8 ,252-254.
- Chien, S.H. and Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. Soil Science Society of America Journal, 44, 265-268.
- Choi, Y. S. and Cho, J. H., 1996. Color Removal from Dye Wastewater Using Vermiculite. Environmental Technology, 17(11), 1169-1180.
- Cooney, O. D., 1999, Adsorption Design for Wastewater Treatment”, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- Correia, V. M., Stephenson, T. and Judd, S. J., 1994. Characterization of Textile Wastewaters-a review. Environmental Technology, 15, 917-929.
- Crini, 2006, Dyes and Pigments Volume 70, Issue 3, 2006, Pages 204-211
- Çeşmeli, Ç., 2011. Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çiçek, H., 2005. Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Çolak F., N. Atar, A. Olgun, “Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies”, Chemical Engineering Journal, 150, pp. 122-130, 2009.
- Çomakoğlu, B., (1995) Atıksulardan Bakır ve Kadmiyum’un Kompost ile Adsorplanarak Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption—from theory to practice. Advances in colloid and interface science, 93(1), 135-224.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in environmental research, 6(4), 533-540.
- Dastkhon, M., Ghaedi, M., Asfaram, A., Goudarzi, A., Langroodi, S. M., Tyagi, I., Agarwal, S. and Gupta, V. K., 2015. Ultrasound assisted adsorption of malachite green dye onto ZnS: Cu-NP-AC: equilibrium isotherms and kinetic studies—response surface optimization. Separation and purification Technology, 156, 780-788.
- de Castro Dantas, T. N., Beltrame, L. T. C., Neto, A. A. D. and de Alencar Moura, M. C. P., 2004. Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79(6), 645-650.
- Demirbas, E., Kobya, M. and Sulak, M. T., 2008. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. Bioresource technology, 99(13), 5368-5373.
- Derriche, Z., Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., and Elmaleh, S., 2005. Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. Journal of Hazardous Materials, 119(1), 117-124.
- Doğan, F. "Uygulamalı Çevre Bilimi ve Çevre Epidemiyolojisi". Ege Üniversitesi Ödemiş Sağlık Yüksek Okulu Yayınları, Ödemiş, (1998), 35-55.
- Doğar, Ç. "Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2000).

- Dubinin, M.M., and Radushkevich, L.V. 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55: 331–333.
- Duranoğlu Gülbayır, Dilek, 2008, Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi Tez (Doktora) - Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008
- Durmaz F., 2008, Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.
- Dursun, Y. A. 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. Biochem. Eng. J., 28: 187-195.
- Erdoğan S. İ., 2010, Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin İle Adsorpsiyonu, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Denizli
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F. and Morvan, G., 2011. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. Desalination, 275(1), 74-81.
- Eser, E., 2013. Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Etcı, Ö., 2008, Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Çevre Mühendisliği, Gebze
- Fakı, A., 2007 . *Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Freundlich, H. M. F., 1906. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem, 57(385471), 1100-1107.
- Ghasemi, M., Khosroshahy, M. Z., Abbasabadi, A. B., Ghasemi, N., Javadian, H. and Fattahi, M., 2015. Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni (II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Powder Technology, 274, 362-371.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982. Adsorption, surface area, and porosity. 2. Auflage, Academic Press, Vol:86(10), 957 p., London.
- Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Qi, J., Wang, Z. and Xu, H., 2005. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. Dyes and Pigments, 66(2), 123-128.
- Gülşah, M., 2010. Maya Türü Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Lipaz Aktivitesinin Karşılaştırmalı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 26-27.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. and Karaca, S., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials, 131(1), 217-228.
- Hai, F. I., Yamamoto, K. and Fukushi, K., 2007. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. Faculty of Science, 37 (4), 315-377.
- Hameed, B. H. and El-Khaiary, M. I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. Journal of Hazardous Materials, 153(1), 701-708.

- Ho, Y. S. and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Ho, Y. S., and McKay, G., 2002. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797-815.
- Humphrey, A.G., and Milis, N.F., 1973, *Adsorption, Biochemical Engineering*, 2nd ed, Academic Press, Tokyo, 434.
- IUPAC, (1985), "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to The Determination of Surface Area And Porosity", *Pure & Applied Chemistry*, 57(4):603-619.
- İçoğlu, H.İ., 2006. Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Jeyagowri, B. and Yamuna, R. T., 2016. Potential efficacy of a mesoporous biosorbent *Simarouba glauca* seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11326-11336.
- Juang B.-H., Chou, W. And .Lee, C.H., 1997. Minimum Classification Error Rate Methods for Speech Recognition. *IEEE Transaction on Speech and Processing*, 5(3), 257-265.
- Kabak, H., 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kahyaoğlu M.,Kıvanç M. 2007. Endüstriyel Atık Maddelerden Mikrobiyal Yolla BetaKaroten Üretimi. 100. Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 61-66.
- Kang&Chang, 1997, Intracellular Ca²⁺ Release Mediates Ursolic Acid-Induced Apoptosis In Human Leukemic HL-60 Cells, *Int. J. Cancer:73,725-728*
- Kapdan, İ. K. ve Kargı, F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 24, 162-172.
- Kara M., 1999, Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Tez (Doktora) - İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Karaoğlu, M.H., "Sulu Çözeltilerde Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden boyar maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khatti, S.D. and Singh M.K., 1999. Colour Removal From Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust As An Adsorbent, *Adsorp. Sci. Technol.* 17, 269- 282.
- Kocaer F. Olcay , Alkan Ufuk, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002
- Konta, J., 1995. *Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man*. *Applied Clay Science* 10, 275-353.
- Kooh, M. R., Lim, L. B., Lim, L. H. and Dhari, M. K., 2016. Phytoremediation capability of *Azolla pinnata* for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Environment & Biotechnology Research*, 5(1), 10-17.

- Koparal, S.A. "Sudaki boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi". Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1991).
- Kumar, K. V., 2006. Comments on "Adsorption of acid dye onto organobentonite". *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 638-639.
- Küçük ,2019. farklı biyokütleden karbondioksit kullanarak karbon moleküler eleközelliğinde aktif karbonüretimi ve uygulamaları Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya (2019).
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28, 294-302.
- Maurya, R.M., Agarwal, S., Bader, C., Ebelb, M. and Rehder, D. (2005). Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazonatovanadium(V) model complexes with [VO]₃ + and [VO]₂ + cores. *Dalton Transactions*, 537-544.
- McKay, G., 1996, Use of asorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC Press, USA.
- Mckay, G., Porter, J. F. and Prasad, G.R., 1999. The Removal of dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials, *Water Air Soil Pollut.* 114, 423–438.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R. and Smyth, W. F., 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied microbiology and biotechnology*, 56(1-2), 81-87.
- Moore, D. M., and Reynolds, R. C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford: Oxford university press, 378, 155.
- Murray, H. H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5), 207-221.
- Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M. and Hameed, B. H., 2014. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 250, 198-204.
- Nollet, H., *et al.* 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.
- Noyan H., Önal M. ve Sarıkaya Y., 2008. Thermal Deformation Thermodynamics Of A Smectite Mineral, *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 91,299-303.
- Oğuz, H., 1986. The influence of suspended inert particles on gas-liquid mass transfer in a stirred reactor with organic liquids. *Actes Eur. Conf. Mixing*, 4-20
- Orbak, İ., 2002. Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemiyle Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ölmez, Özcan, Y., 1978. *Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*. İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, 460s, İstanbul.
- Önalp, A., 2002. *Geoteknik Bilgisi I Çözümlü Problemlerle Zeminler ve Mekaniği*, Birsen Yayınevi, İstanbul.

- Özacar, M., Yılmaz, G., ve Şengil, İ.A., 2002, Kalsine alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyonu, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(1), 40-44.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç. and Özcan A. S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials, 140(1), 173-179.
- Özer N., 1994, *Askorbik Asit'in Serbest Oksijen Radikal Temizleyici Olarak Açık Kalp Cerrahisinde Kullanımı*, SSK Ankara Hastanesi Kalp Damar Cerrahisi Kliniği, AnkaraÖzert
- Özer, A. 2007. Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
- Özer, A., 1995. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizobus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özer, A., Ekiz, H. İ., Özer, D., Kutsal, T., ve Çağlar, A., 1995. Kurşun (II) iyonlarının kesikli reaktörde Rhizopus arrhizus'a adsorpsiyonu. Ekoloji, 21, 27-31.
- Özgürses, M. T., 2003. Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Özpınar, Y., Hançer, M., Semiz, B., 2006, Belevi (Çal) Kil Yatakları, Çal Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 188-99.
- Pan X., and Zhang D., 2009. Removal Of Malachite Green From Water By Firmiana Simplex Wood Fiber. Electronic Journal Of Biototechnology, 12(4), 1-10.
- Papinutti, L., Mouso, N. and Forchiassin, F., 2006. Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–Fomes sclerodermeus. Enzyme and microbial technology, 39(4), 848-853.
- Ponnusami, V., Vikram, S., and Srivastava, S. N., 2008. Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, 152(1), 276-286.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247-255.
- Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. (1999) Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, Water Science and Technology, 40(4-5), 409-416.
- S Ceylan, Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method, Waste Management & Research 2015, Vol. 33(4) 345– 352.
- Safa Y, Bhatti, H. N., 2010. Factors affecting biosorption of direct dyes from aqueous solution; A review. Asian Journal of Chemical Education, 22(9), 6625-6639.
- Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, 633-650, Ankara.
- Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A. and Kolekar, S. S., 2017. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. Arabian Journal of Chemistry, 10, 3229-3238.
- Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Serin, D. 2010. Supranol Yellow 4 GL Boyarmaddesi Ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Seventekin, N., 1988. Boyar Madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, 129s, Bornova.
- Shreve, R.N. and Brink, J.A., 1977, Chemical Process Industries, McGraw-Hill Book Company, 867s.
- Silva, S., Gomes, L., Leitao, F., Coelho, A.V., Boas, L.V. 2006. Phenolic compounds and antioxidant activity of *Olea europaea* L. fruits and leaves. *Food Science and Technology International* 12(5): 385- 396.
- Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. (1998) *Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356
- Sousa, R., Freire, R., Rufino, M., Mendez, J., Gaspar, M., Antunes, C., Guilhermino, L. 2007. Genetic and shell morphological variability of the invasive bivalve *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) in two Portuguese estuaries, *Estuarine*, 166-174.
- Sönmez, M. F., Mısırlıoğlu, A., Onulay, B., Akbulut, C., Ergin, H. Ve Şaylan, N. 2001. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu. In: Refrakter Killer ve Şiferton (Ed. Ç. H. Ç. G. Raporu). Ankara.
- Şahan, T. and D. Öztürk, 2014. Investigation of Pb (II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(5): 819-831.
- Tahir, S. S. and Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63(11), 1842-1848.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of Basic Dye on High Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
- Tasmakıran, A. F. 2010. Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 74.
- Teker, M., Saltabaş, Ö., and İmamoğlu, M., 1997. Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(8), 2077-2086.
- Tekir O., 2006. Fındık curufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bil. Ens., Sakarya.
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim. URSS* 12: 217-222.
- Tezcan, İ., Çiçek, S., Demirhan, H., Ulu, E., Erçetin, Y., Aras, A., Kırıkoglu, M., Güngör, N., Sever, M., Karakaya, E., Bozdoğan, İ., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri In: Kaolen (Ed. S. K. Ç. G. Raporu). Ankara.
- Thomas, W.J. ve Crittenden, B., (1998), *Adsorption Technology and Design*, ButterworthHeinemann, USA.

- Tien, C., 1994. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 409–415.
- Upadhye, V.B., Joshi, S.S., 2012. Advances in waste water treatment – A review. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 3(2), 264-268.
- Uzun BB and Yaman E (2014) Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co-pyrolysis. *Waste Management & Research* 32: 961–970.
- Vijayaraghavan *et al.*, 2008, *Biotechnology Advances* Volume 26, Issue 3, May–June 2008, Pages 266-291
- Vlissides J. Gamma E, Helm R, Johnson R, 1995. *Design patterns: elements of reusable object-oriented software*. Addison-Wesley J, Reading, MA 1995.
- Wang, L. G. and Yan, G. B., 2011. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274(1), 81-90.
- Waring, D. R., and Hallas, G. eds, 2013. *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media, 1990 Plenum Press, 405p, New York, USA.
- Weber, W. J. (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.
- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. and McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39(6), 695-704.
- XIE W, Gao Z, Liu K, Pan W-P., Vaia R., Hunter D., and Singh A., 2001. Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite, *Thermochemical Acta*, 367-68, 339-50.
- Yang H, Yan R, Chen H, *et al.* (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86: 1781–1788.
- Yao, Y.J., Xu, F.F., Chen, M., Xu, Z.X., Zhu, Z.W. 2010. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresour Technol.* 101:3040– 3046.
- Yener, J. 1997. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 108.
- Yıldırım, E., 2003. Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle boyar madde Giderimi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 57.
- Yılmaz B. 2018, *Pamuklu Örme Kumaşların Reaktif Boyarmaddeler İle Boyanmasına Mikrodalga Enerjisi Yardımı İle Uygulanan Enzimatik Ön İşlemlerin Etkisi*, Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul
- Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B. and Uz, V., 2007. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement. *Building and Environment*, 42(11), 3808-3815.
- Yörükogulları E., 2000, Dogal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskisehir.

- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s.
- Zollinger, H., 1991. Color Chemistry VCH, Weinheim, Germany, 496s



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kars'ta dünyaya geldim. İlk ve orta öğrenimimi Kars'ta tamamladım. Lisans eğitimimi Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde tamamamalıktan sonra Yüksek Lisans eğitimime ve İnşaat Mühendisliği eğitimime hala Atatürk Üniversitesi'nde devam etmekteyim.

