

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN
FINDIK KABUĞU YÜZEYİNE ADSORPSİYON VE
ADSORPSİYON KİNETİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Harun ABAK

Balıkesir, Temmuz 2008

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN
FINDIK KABUĞU YÜZEYİNE ADSORPSİYON VE
ADSORPSİYON KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Harun ABAK

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Mehmet DOĞAN

:

Sınav Tarihi : 08.07.2008

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mahir ALKAN

Doç.Dr. Mehmet DOĞAN (Danışman)

Yrd.Doç.Dr. Gamze ARIKIL

Balıkesir, Temmuz 2008

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN FINDIK KABUĞU YÜZEYİNE ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Harun ABAK

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN)
Balıkesir, 2008

Bu çalışmada sulu çözeltilerden atık boyarmaddelerin giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olan fındık kabuğu yüzeyinde metilen mavisinin (MM) adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği incelenmektedir. Adsorpsiyon deneyleri, farklı başlangıç MM konsantrasyonlarında, pH'larda (3-9), iyon şiddetlerinde (0.0-0.1 mol/L), tane boyutlarında (0-200 µm) ve sıcaklıklarda (25-55 °C); adsorpsiyon kinetiği deneyleri ise farklı karıştırma hızlarında (200-400 rpm), başlangıç MM konsantrasyonlarında (1×10^{-4} - 3×10^{-4} mol/L), pH'larda (3-9), iyon şiddetlerinde (0.0-0.1 mol/L), tane boyutlarında (0-200 µm) ve sıcaklıklarda (30-60 °C) incelendi.

Adsorpsiyon dengesine erişmek için 24 saatlik sürenin yeterli olduğuna karar verildi. MM'nin giderim derecesi, çözelti pH'sı, iyon şiddeti ve sıcaklıktaki artma ve tane boyutundaki azalma ile arttı. Denge verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edildi ve izoterm parametreleri hesaplandı. Sonuçlar Langmuir izotermine, denge verileri ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterdi. MM için fındık kabuğunun 25, 35, 45 ve 55 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 2.14×10^{-4} , 2.17×10^{-4} , 2.20×10^{-4} ve 2.31×10^{-4} mol/g olduğu belirlendi. Adsorpsiyon ısısı değerinden adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğu bulundu. Sonuçlar MM ile fındık kabuğu yüzeyinde güçlü bir etkileşimin olduğunu gösterdi.

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızı ve kinetiği, Lagergren birinci derece, yalancı ikinci mertebe, kütle transfer katsayısı ve intra-partikül difüzyon modelleri kullanılarak incelendi. Kinetik analizler deneysel verilerin yalancı ikinci mertebe kinetik modelle oldukça iyi bir uyum içinde olduğunu ortaya çıkardı. Başlangıç adsorpsiyon hızındaki en fazla artış, sıcaklıktaki artmayla gözlemlendi ve bunu sırasıyla pH ve MM'nin konsantrasyonundaki artış izledi. İntra-partikül difüzyonun, adsorpsiyon prosesinde hız-belirleyici basamak olduğu belirlendi. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisinin değeri 45,6 kJ/mol olarak ve serbest enerji (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropi (ΔS^*) gibi termodinamik aktivasyon parametrelerinin değerleri ise sırasıyla 83.4 kJ/mol, 42,96 kJ/mol ve -133,45 J/mol K olarak hesaplandı.

ANAHTAR KELİMELELER: Fındık kabuğu, adsorpsiyon izotermi; metilen mavisini; adsorpsiyon kinetiği; boyar madde; tanecik içi difüzyon

ABSTRACT

ADSORPTION AND ADSORPTION KINETICS OF METHYLENE BLUE ONTO HAZELNUT SHELL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Harun ABAK

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis / Supervisor: Associate. Prof. Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2008

This paper presents a study on the adsorption and adsorption kinetics of a basic dye, methylene blue (MB), from aqueous solution onto ground hazelnut shell in order to explore its potential use as a low-cost adsorbent for wastewater dye removal. Batch adsorption studies were carried out by varying initial dye concentration, initial pH value (3-9), ionic strength (0.0-0.1 mol/L), particle size (0-200 μm) and temperature (25-55 $^{\circ}\text{C}$); adsorption kinetic works the contact time, stirring speed, initial dye concentration, pH, ionic strength, particle size and temperature.

A contact time of 24 h was required to reach equilibrium. The extent of the MB removal increased with increasing in the solution pH, ionic strength and temperature but decreased with increase in the particle size. The equilibrium data were analysed using the Langmuir and Freundlich isotherms. The characteristic parameters for each isotherm were determined. By considering the experimental results and adsorption models applied in this study, it can be concluded that equilibrium data were represented well by Langmuir isotherm equation. The maximum adsorption capacities for MB were 2.14×10^{-4} , 2.17×10^{-4} , 2.20×10^{-4} and 2.31×10^{-4} mol/g at temperature of 25, 35, 45 and 55 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Adsorption heat revealed that the adsorption of MB is an endothermic in nature. The results indicated that the MB strongly interacts with the hazelnut shell powder.

The rate and the transport/kinetic processes of MB adsorption were described by applying the first-order Lagergren model, the pseudo-second-order model, mass transfer coefficient model and the intraparticle diffusion model. Kinetic studies showed that the kinetic data were well described by the pseudo-second-order kinetic model. Significant increases in initial adsorption rate were observed with the increase in temperature followed by pH and initial MB concentration. The intraparticle diffusion was found to be the rate-limiting step in the adsorption process. Adsorption activation energy was calculated to be 45.6 kJ/mol. The values of thermodynamic parameters such as free energy (ΔG^*), enthalpy (ΔH^*) and entropy (ΔS^*) were also determined as 83.4 kJ/mol, 42,96 kJ/mol and -133,45 J/mol K, respectively.

KEY WORDS: Hazelnut shell; adsorption isotherm; methylene blue; kinetics of adsorption; dye; intra-particle diffusion.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Fındık ve Fındık Kabuğu	1
1.2 Boyarmaddeler	2
1.2.1 Metilen Mavisi (MM)	2
1.3 Adsorpsiyon	3
1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	3
1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon	4
1.4 Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri	5
1.5 Adsorpsiyon İzotermi	7
1.5.1 Henry İzotermi	7
1.5.2 Freundlich İzotermi	8
1.5.3 Langmuir İzotermi	8
1.6 Adsorpsiyon Kinetiği	11
1.7 Literatür Özeti	14
1.8 Çalışmanın Amacı	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17
2.1 Materyaller	17
2.1.1 Fındık Kabuğu	17
2.1.2 Metilen Mavisi (MM)	17
2.2 Yöntem	17
2.2.1 Adsorpsiyon Deneyleri	17
2.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri	18
3. BULGULAR	20
3.1 Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyonu	20
3.1.1 pH'nın Etkisi	20

3.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	22
3.1.3	Tane Boyutunun Etkisi	24
3.1.4	Sıcaklığın Etkisi	26
3.2	Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği	29
3.2.1	Karıştırma Hızının Etkisi	29
3.2.2	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	31
3.2.3	pH'ın Etkisi	33
3.2.4	İyon Şiddetinin Etkisi	36
3.2.5	Tane Boyutunun Etkisi	38
3.2.6	Sıcaklığın Etkisi	40
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	43
4.1	Adsorpsiyon Dengesi	43
4.1.1	pH'ın Etkisi	43
4.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	44
4.1.3	Tane Boyutunun Etkisi	45
4.1.4	Sıcaklığın Etkisi	45
4.2	İzoterm Analizleri	46
4.3	Adsorpsiyon Isısı	51
4.4	İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	53
4.5	Adsorpsiyon Hızı	55
4.5.1	Temas ve Denge Sürelerinin Etkisi	55
4.5.2	Karıştırma Hızının Etkisi	56
4.5.3	Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi	56
4.5.4	pH'ın Etkisi	57
4.5.5	İyon Şiddetinin Etkisi	57
4.5.6	Tane Boyutunun Etkisi	58
4.5.7	Sıcaklığın Etkisi	58
4.6	Adsorpsiyon Kinetiği Analizi	59
4.7	Adsorpsiyon Mekanizması	65
4.7.1	Kütle Transferi	65
4.7.2	İntra-Partikül Difüzyon Modeli	65
4.8	Aktivasyon Parametreleri	67
4.9	Sonuçlar	73
KAYNAKÇA		75

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
q_e	Adsorbentın gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol/g
R^2	Lineer regresyon katsayısı	
T	Zaman	S
T	Mutlak sıcaklık	K
M	Adsorbentın kütlesi	G
q_t	t anında adsorbentın birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı	mol/g
C_0	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol/L
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti	1/s
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti	gmol/dak
$t_{1/2}$	Boyar maddenin yarılanma süresi	S
k_i	Tanecik içi difüzyon hız sabiti	mol/s ^{1/2} g
β_L	Kütle transfer katsayısı	m/s
S_s	Adsorbentın yüzey alanı	m ² /g
C_t	Sulu çözelti içindeki boyar maddenin t anındaki derişimi	mol/L
E_a	Aktivasyon enerjisi	kJ /mol
R_g	Gaz sabiti	J/Kmol
ΔH^*	Aktivasyon entalpisi	kJ/mol
ΔS^*	Aktivasyon entropisi	J/molK
ΔG^*	Aktivasyon serbest enerjisi	kJ/mol
k_b	Boltzmann sabiti	J/K
H	Planck sabiti	J s
K_H	Henry sabiti	----
K_F	Freundlich sabiti	mol/g
N	Heterojenite faktörü	----
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	----
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	----
q_m	Adsorbentın tek tabaka kapasitesi	mol/g
Θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentın kütlesi	g
C_e	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol/L
TB	Tane boyutu	
KH	Karıştırma hızı	

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Metilen mavisinin yapısı	2
Şekil 1.2	Adsorpsiyon izoterm eğrileri	6
Şekil 2.1	Adsorpsiyon kinetiği düzeneği	19
Şekil 3.1	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	22
Şekil 3.2	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	24
Şekil 3.3	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi	26
Şekil 3.4	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	28
Şekil 3.5	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	31
Şekil 3.6	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	33
Şekil 3.7	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi	35
Şekil 3.8	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi	38
Şekil 3.9	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına tane boyutunun etkisi	40
Şekil 3.10	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	42
Şekil 4.1	Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.2	Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.3	Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.4	Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.5	Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi	52
Şekil 4.6	Kesikli çalışan reaktörün dizaynı	53
Şekil 4.7	MM'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütesine (W) karşı eğrisi	54
Şekil 4.8	Şekil 3.5'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	61
Şekil 4.9	Şekil 3.6'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	61
Şekil 4.10	Şekil 3.7'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	62
Şekil 4.11	Şekil 3.8'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	62
Şekil 4.12	Şekil 3.9'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	63
Şekil 4.13	Şekil 3.10'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri	63
Şekil 4.14	Farklı başlangıç MM konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri	69
Şekil 4.15	Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri	69
Şekil 4.16	Farklı iyon şiddetleri için intra-partikül difüzyon eğrileri	70
Şekil 4.17	Farklı tane boyutları için intra-partikül difüzyon eğrileri	70
Şekil 4.18	Farklı sıcaklıklar için intra-partikül difüzyon eğrileri	71

Şekil 4.19	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi	72
Şekil 4.20	MM'nin adsorpsiyon için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	73

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 25 °C; [I]: 0 mol/L; TB: 0-75 µm)	20
Çizelge 3.2	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 25 °C; pH: tabii; TB: 0-75 µm).	23
Çizelge 3.3	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun tane boyutu ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L; pH: tabii; Sıcaklık: 25 °C)	25
Çizelge 3.4	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L; pH: tabii; TB 0-75 µm)	27
Çizelge 3.5	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'ni adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler ($C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: tabii; TB:0-75µm).	29
Çizelge 3.6	Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler (KH:200 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: tabii; TB:0-75µm).	32
Çizelge 3.7	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (KH:200 rpm; $C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; T:30 °C; I: 0 mol/L; TB:0-75µm).	34
Çizelge 3.8	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (KH: 200 rpm; $C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; T:30 °C; pH: tabii; TB:0-75 µm)	36
Çizelge 3.9	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun tane boyutu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]:0 mol/L; pH:tabii; T:25 °C; $C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; KH:200 rpm)	39
Çizelge 3.10	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (KH:200 rpm; $C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; pH: tabii; [I]: 0 mol/L; TB:0-75µm).	41
Çizelge 4.1	Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanmış izoterm parametreleri	50
Çizelge 4.2	MM için farklı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri	51
Çizelge 4.3	MM içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	54
Çizelge 4.4	Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	64
Çizelge 4.5	Çeşitli adsorbent yüzeylerinde MM'nin adsorpsiyon dereceleri ve adsorpsiyon mekanizmaları	68

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar yürütülmesinde sağduyusu ve deneyimini kullanıp yönlendiren, Yüksek Lisans Tezimin hazırlanmasında büyük yardımlarını esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm, bana değerli zamanını ayıran, bilgi, kişilik ve tecrübelerini kendime rehber edindiğim Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a, Yrd. Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ'a, Arş.Gör. Yasemin TURHAN'a, Arş.Gör. Pınar BEYLİ ve Laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler...

Ayrıca her zaman yanımda olan, her konuda desteklerini ve sevgilerini hissettiren Babam Ahmet ABAK ve Annem Azize ABAK'a sonsuz minnettarım...

Balıkesir-2008

1. GİRİŞ

1.1 Fındık ve Fındık Kabuğu

Türkiye'deki üretimi çok eskilere dayanan fındık, geleneksel ihraç ürünü olma niteliğini devam ettirmekte ve ülkemiz ekonomisine oldukça önemli katkıda bulunmaktadır. Fındık (*Corylus* sp.) dünyanın en önemli kabuklu ürünlerinden olup IRTA'nın tarımsal üretim rakamlarına göre 1999'da dünya fındık üretimi 667.379 ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye bu miktarın % 79'unu karşılamakta olup, dünya pazarında üretici ve ihracatçı ülke olarak lider konumundadır. İtalya ikinci, İspanya üçüncü, Amerika dördüncü sırayı almaktadır [1,2]. Fındık ülkemizin gerek üretim, gerekse ihracat yönünden dünya piyasalarında hemen hemen tek başına hâkim olduğu nadir ürünlerimizden biridir.

Fındık kabuğu ülkemizde, özellikle fındık üretilen yörelerde çok değerli ve yüksek kalorili (4100-4400 cal/gr) bir yakacak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca fındık kabuğu çeşitli sanayi kollarında hammadde, odun yakacağı ve bazı kullanım eşyalarının yapımında, yaprak ve meyve zurufu ve organik gübre olarak da kullanılmaktadır. Fındık kabuğundan; İtalya, ABD ve Almanya gibi teknolojisi ileri ülkelerde, kontralit, muşamba yapılmakta ve boya sanayinde yararlanılmaktadır. Ayrıca petrokimyada bir ara ürün olan furfural ve furfural alkolün elde edildiği pentosan da fındık kabuğunda % 25 oranında bulunmaktadır. Fındık kabuğundan, kömürleştirme yolu ile briket kömürü, aktif kömür ve sınaî kömürü de elde edilmektedir [3].

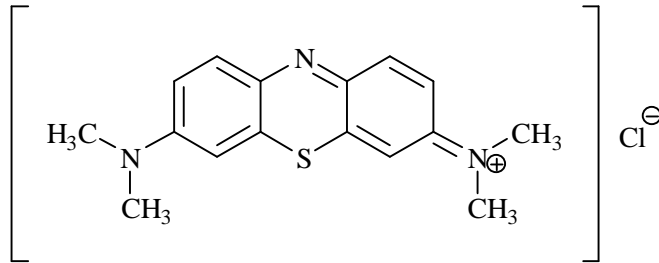
1.2 Boyarmaddeler

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi (arsenik, ağır metaller, kromik asit, organik ve anorganik boyarmaddeler, tekstil lifleri ve çeşitli organik maddeler) büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermesi olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Alıcı su kaynaklarında çok küçük derişimlerde boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır [4].

Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak kumaşa renk vermek için boyama işlemlerinde kullanılan boyarmaddelerin uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmektedir.

1.2.1 Metilen Mavisi (MM)

Katyonik (bazik) bir boyarmadde olan metilen mavisinin boyu 16 Å, eni 8.4 Å ve kalınlığı 4.7 Å olup, oldukça büyük bir moleküldür. Molekül formülü $C_{18}H_{18}ClN_3S$ olan metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 1.1’de verilmektedir [4,5].



Şekil 1.1 Metilen mavisinin yapısı

1.3 Adsorpsiyon

Bir katı ile bir atom, iyon yada molekül teması getirildiğinde atom, iyon yada moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu tutulma, gaz moleküllerinin katının iç tarafına girmesi halinde gerçekleşiyorsa absorpsiyon, katının yüzeyinde oluyorsa adsorpsiyon adını alır. Atom, iyon yada moleküllerin tutulduğu katıya adsorplayıcı, katının yüzeyine tutunan maddelere ise adsorplanan denir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olgusudur ve ara yüzeydeki ve komşu fazlardaki konsantrasyonların ölçülmesiyle belirlenir. Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır [6,7].

Adsorban madde katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir [6]. Bu iki tür adsorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi durumunda, bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Adsorplanan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir. Elektrostatik etkileşimlerin katkısı yalnızca adsorbanın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken van der Waals kuvvetleri daima etkilidir [8,9]. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol'ün altındadır. Ancak adsorbatın kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon kayda değerdir. Adsorbatın basıncı arttıkça adsorplanan miktar artar. Bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon miktarı adsorbandan çok adsorbatın bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon

prosesinin aktivasyon enerjisi dikkate değer değildir. Çoğunlukla çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonlar oldukça hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış gaz fazı sıcaklığının yükseltilip basıncının düşürülmesi ile kolaylıkla desorplanabilir [6,10]. Fiziksel adsorpsiyonda sorbat polarizasyonu olmasına rağmen herhangi bir elektron transferi gerçekleşmez. Hemen hemen adsorptif ayırma proseslerinin hepsi kemisorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyona dayanır. Gaz fazından fiziksel adsorpsiyon daima egzotermiktir [8].

1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

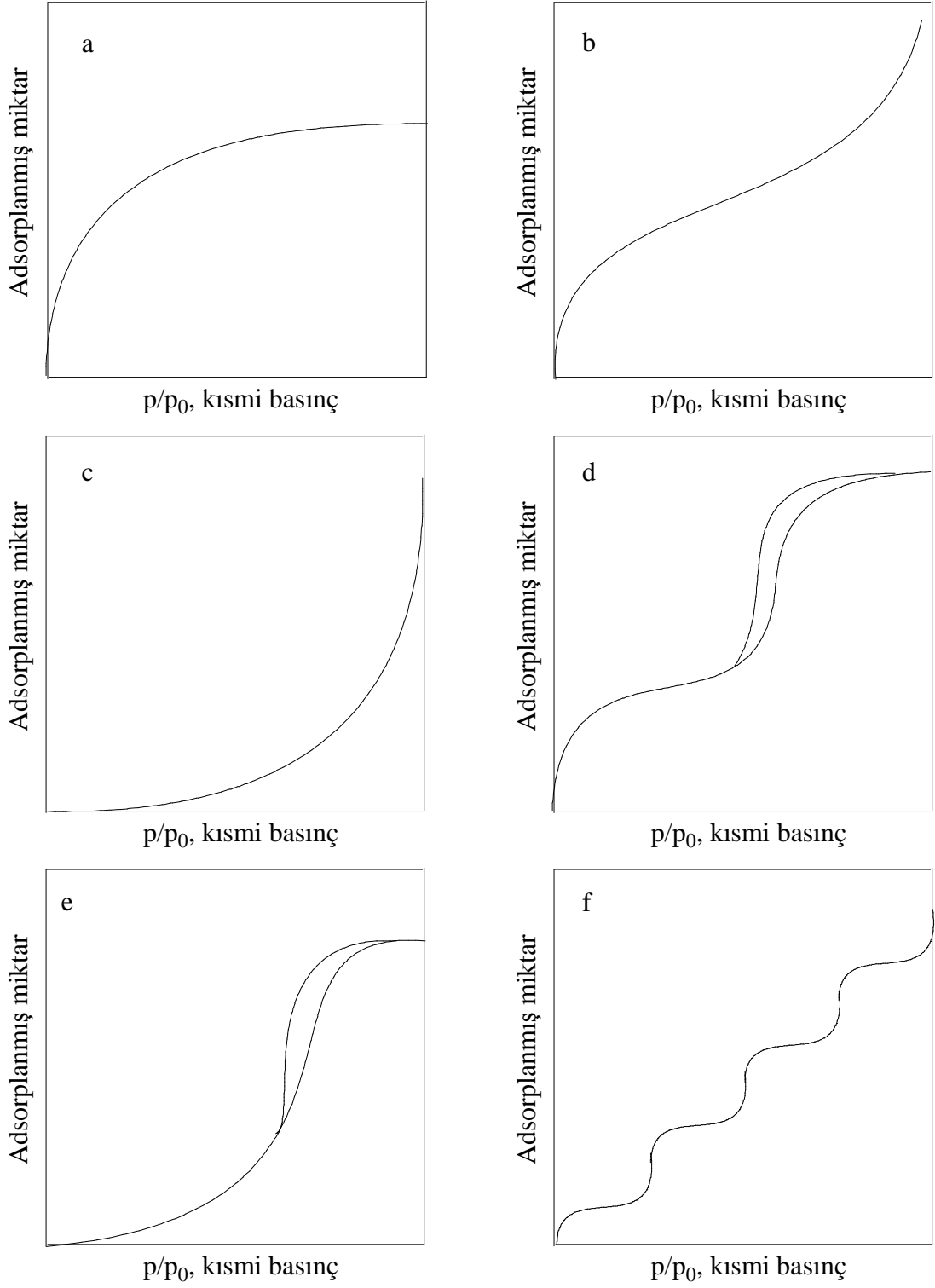
Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir [6,9-11].

1.4 Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri

Çözeltilerden adsorpsiyonlarda elde edilen izotermelerin çoğu aşağıdaki gibidir [12].

1. Yeterince düşük yüzey örtülmelerinde meydana gelen adsorpsiyon prosesleri Henry yasası ile lineer bir ilişki gösterir. Heterojen yüzeylerde bu lineer ilişki deneysel olarak ölçülebilen en düşük basınç değerinin altına düşebilir. Tersinir birinci tür izoterm, P/P_0 ekseninde konkav yani içbükeydir ve P/P_0 , 1'e yaklaştığında belli bir limit değere yaklaşır. Bu tür izotermeler nispeten küçük dış yüzeylere sahip olan mikrogözenekli katılarda gözlenir (Şekil 1.2a).
2. Tersinir ikinci tür izoterm gözeneksiz (nonporous) veya mikrogözenekli bir adsorbent ile elde edilmiş normal bir izoterm şeklindedir. İkinci tip izoterm sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. İzoterm hemen hemen lineer olan orta kısmının başlangıcı çoğu zaman tek tabaka örtülmesinin tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başladığı durumu göstermek için kullanılır (Şekil 1.2b).
3. Tersinir üçüncü tür izoterm P/P_0 ekseninde konveks (dışbükey)'dir. Böylece bu tür izoterm herhangi bir büküm noktası sergilemez. Bu tür izoterm yaygın değildir (Şekil 1.2c).
4. Dördüncü tür izotermelerin karakteristik özelliği, mezogözeneklerde meydana gelen kapiler kondenzasyon ile ilgili histerizedir. Bu tür izotermeler çoğu mezogözenekli endüstriyel adsorbentler için elde edilir (Şekil 1.2d).
5. Beşinci tür izoterm yaygın değildir. Bu tür izoterm, adsorbent-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğu üçüncü tür izoterm ile ilgilidir (Şekil 1.2e).

6. Altıncı tür izoterm, değişmez gözeneksiz bir yüzeyde çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. Basamakların yüksekliği, adsorplanmış her tabakanın tek tabaka kapasitesini gösterir (Şekil 1.2f).



Şekil 1.2 Adsorpsiyon izoterm eğrileri

1.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gazın miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$V = f(p, T)$$

(1.1)

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınçla, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir [9]. Varolan adsorpsiyon süreçlerine bağı olarak çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri önerilmiştir.

1.5.1 Henry İzotermi

Sabit sıcaklıkta gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez İngiliz kimyacı William Henry (1775-1836) tarafından incelenmiştir. Seyreltik çözültelerde mol kesri yerine molalite yada molarite alınarakta Henry yasası tanımlanmaktadır. Bu durumda adsorplanmış miktarın doğrudan denge çözültü konsantrasyonu ile değiştini gösteren en basit adsorpsiyon izotermi olan Henry yasası şu şekilde ifade edilebilir.

$$q_e = K_H C_e$$

(1.2)

Burada q_e , dengede katı yüzeyinde adsorplanmış madde miktarı (mol/g); C_e , dengede adsorbatın çözültü fazındaki miktarı (mol/L) ve K_H , Henry sabitidir [9,13].

1.5.2 Freundlich İzotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denklemi önerilmiştir. Freundlich izoterminin geçerliliği için adsorpsiyon olayının tamamen bir fiziksel proses olması yani adsorplanmış durumda moleküllerin konfigürasyonunda bir değişimin olmaması gereklidir. Freundlich izotermi şu şekilde yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(1.3)

Burada K_F , adsorban kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir. n (birimsiz), heterojenite faktörüdür. Yine K_F ve n , katı adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Burada n 'nin değeri 2 ile 10 aralığında değişir. Freundlich eşitliğine göre adsorplanmış miktar artan konsantrasyonla artar. Böylece bu eşitlik yüksek yüzey örtülmelerinde iyi sonuçlar vermez. Kesinliği dolayısıyla bu izoterm yaygın olarak kullanılır.

Eşitlik (1.3)'ün logaritması alınıp yeniden düzenlendiğinde:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

(1.4)

elde edilir. Çizilen $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğinde eğimden n ve kesimden K_F bulunur [14,15].

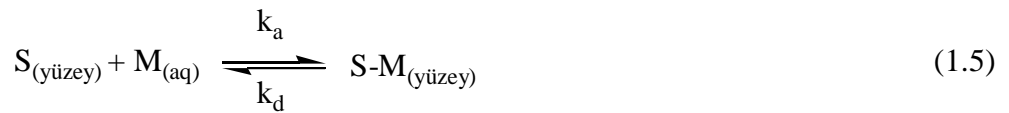
1.5.3 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir izotermidir. Yüzeysel kimyasındaki çalışmalardan dolayı 1932 yılında Nobel ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterm göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbantın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbant molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi türetilir.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbent yüzey alanı S_s ve adsorbant tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbant tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1-\theta)C_e \quad (1.6)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (1.7)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.8)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a / k_d \quad (1.9)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.10)$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.11)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.12)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir [7,14,16,17].

1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir [18]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir.

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan kinetik eşitlikler aşağıda verilmektedir.

Lagergren hız eşitliği bir sıvı çözeltilen çözünenin adsorpsiyonu için en sık kullanılan adsorpsiyon hız eşitliklerinden biridir. Lagergren'in birinci mertebeye kinetik modeli şu şekilde türetilebilir [19]:

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.13)$$

$$-\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t k_1 dt \quad (1.14)$$

$$-\ln(q_e - q_t) \Big|_0^{q_t} = k_1(t) \Big|_0^t \quad (1.15)$$

$$-\ln(q_e - q_t) + \ln q_e = k_1 t \quad (1.16)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.17)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}); q_t , herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g); ve t , zamandır (dak).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [20]:

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.18)$$

$$-\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t k_2 dt \quad (1.19)$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad (1.20)$$

$$\frac{q_t}{q_e(q_e - q_t)} = k_2 t \quad (1.21)$$

$$k_2 t q_e (q_e - q_t) = q_t \quad (1.22)$$

$$t k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t t = q_t \quad (1.23)$$

$$t k_2 q_e^2 = q_t (1 + k_2 q_e t) \quad (1.24)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.25)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dak). Yukarıdaki denklemlerde $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden, k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

1.7 Literatür Özeti

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Gerek boyarmadde gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyarmadde içeren endüstri atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyarmaddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Granül yada toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [21]. Bu nedenle son zamanlar da ucuz maliyetli ve iyi boyarmadde giderimi sağlaması açısından çeşitli adsorbentler kullanılmıştır.

McKay ve arkadaşları, şeker kamışı yüzeyine Basic Blue 69, Basic Red 22, Acid Blue 25, Acid Red 114'ün adsorpsiyonunu [22]; Nassar, Palmiye ağacı dal parçacıklarının tozları yüzeyine Basic Yellow ve Basic Red'in adsorpsiyonunu [23]; Sivaraj ve arkadaşları, portakal kabuğu tozları yüzeyine Acid Violet 17'nin adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğini [24]; Wang ve arkadaşları, çeşitli bitki kabukları yüzeyine Acid Red 18'in adsorpsiyonunu [25]; Namasivayam ve arkadaşları, muz kabukları yüzeyine Direct Red ve Acid Brill Blue'nun

adsorpsiyonunu [26]; Bouzaida ve arkadaşları, pamuk yüzeyine Acid Blue 25, Acid Yellow 99 ve Reactive Yellow 23'in adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğini incelediler [27].

1.8 Çalışmanın Amacı

Günümüzde çevrenin sanayi atıklarından ve kirleticilerden temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Tekstil atıklarının büyük bir kısmını oluşturan bazı organik maddelerin çevre kirliliğine önemli bir katkıda bulunduğu söylenebilir. Birçok endüstri alışıla gelmiş olarak ürünlerini renklendirmek için boyarmaddeleri kullanır. Çevre için tehlike oluşturan çok sayıdaki boyarmadde, sanayi kuruluşlarının atıkları halinde çevreye verilmektedir. Günümüzde boyarmaddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır.

Adsorpsiyon teknikleri fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Endüstrinin gelişmesiyle fabrika atıkları ve suda çözünen boyarmaddelerin kirlilik yaratması sonucu bu maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı da hız kazanmıştır. Sanayi atıklarının gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler alumina, magnetit, pyrolusit, rutil, zirconia, mangan oksit, silica, geothit, heamatit, amorf demir oksit, bentonit, aktif karbon, sphalerit, titanyum oksit, kırmızı çamur, mika, illit, kaolinit, kil, uçucu kül, lignit, oksitler, çeşitli polimerler, reçineler, jeller olmasına rağmen araştırmalar daha ucuz ve bol bulunan adsorbentler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Biyolojik kökene ve karakteristiğe sahip olan (fındık, ceviz, badem, muz kabuğu, mısır koçanı, tahta parçaları, ağaç yaprakları vb.) bitkisel kaynaklı adsorbentler son zamanlarda sulu çözeltilerden atıkların gideriminde rağbet görmeye başladı. Bu çalışmada fındık kabuğunun organik boyarmaddelerin gideriminin de kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla fındık kabuğu yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu tane boyutu, pH,

iyon Şiddeti ve sıcaklığın; adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon Şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir. Yapılan literatür araŐtırmaları sonucunda bu tür adsorbentin çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüŐtür.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyaller

2.1.1 Fındık Kabuğu

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan fındık kabuğu Karadeniz Bölgesinden (Giresun) temin edildi. Fındık kabukları bilyeli öğütücüde öğütüldükten sonra farklı tane boyutlarına ayrıldı. Elde edilen örnekler herhangi bir işleme tabii tutulmaksızın deneylerde kullanıldı.

2.1.2 Metilen Mavisi (MM)

373.9 g/mol molekül ağırlığına sahip olan metilen mavisi 663 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon gösterdi.

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Fluka ve Sigma'dan temin edildi.

2.2 Yöntem

2.2.1 Adsorpsiyon Deneyleri

Metilen mavisi, deneylerde kullanılmadan önce 110 °C' de iki saat kurutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri metilen mavisinin 50 mL sulu çözeltisinin 0.25 gram fındık kabuğu örneği ile farklı pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklıklarda çeşitli konsantrasyonlarda 24 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcı olarak çalkalamalı inkübatör kullanıldı. Deneyler metilen mavisinin 1×10^{-2} mol/L'lik stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. İyon şiddetinin etkisinin incelendiği deneylerde çözeltilerin iyon şiddeti NaCl ile ayarlandı. Fındık

kabuğu örnekleri için metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 4×10^{-4} - 3×10^{-3} mol/L aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 4100 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan metilen mavisi çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek derişimleri bir Perkin Elmer Lamda 25 model UV-Visible spektrofotometre kullanılarak tayin edildi. Ölçümler metilen mavisi için maksimum absorbansa karşılık gelen 663 nm dalga boyunda ölçüldü. Metilen mavisi çözeltilerinin bulunmadığı kör örnek her deney serisi için kullanıldı. Adsorplanmış metilen mavisi derişimi, adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltilerin derişimlerinden hesaplandı.

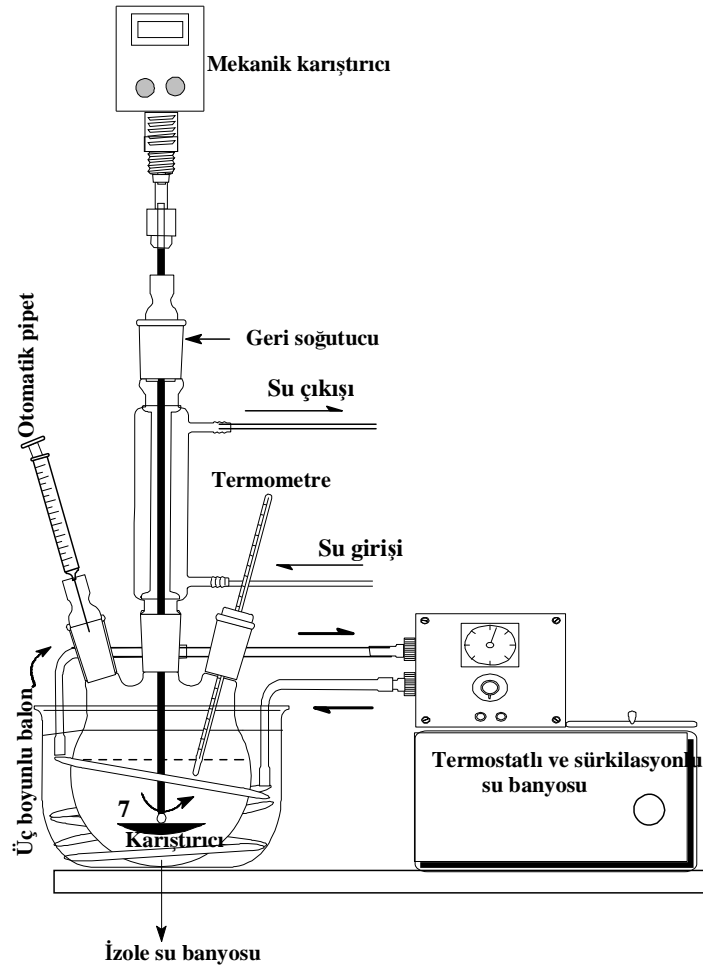
$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

Burada C_0 ve C_e , sırasıyla boyarmaddenin başlangıç ve denge sıvı faz konsantrasyonu (mol/L); V, boyar madde çözeltisinin hacmi (L); ve W, kullanılmış fındık kabuğu örneğinin kütlesidir (g). Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır [28].

2.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri

Tüm metilen mavisi çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Sistemde konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneyler dışında boyarmadde konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/L'de sabit tutuldu. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri farklı karıştırma hızlarında, başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde, tane boyutlarında ve sıcaklıklarda metilen mavisi çözeltilerinin 2 litresine 1 gram fındık kabuğu ilave edilerek gerçekleştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Ön denemeler yaklaşık 40 dakikalık bir zamanın adsorpsiyon prosesinin denge konsantrasyonuna erişmesi için yeterli olduğunu göstermiştir. Sistemde

sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışında karışım 30 °C ve 200 rpm’de 40 dakika boyunca sürekli olarak bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak için bir sabit sıcaklık su banyosu kullanılmıştır. 40 dakikalık zaman dilimi içinde çeşitli zaman aralıklarında 1 mL’lik örnekler otomatik pipetle alınmıştır. Alınan çözeltiler 15 dakika boyunca 4100 rpm’de santrifüj edildi. Herhangi bir t anında fındık kabuğu yüzeyinde adsorplanmış metilen mavisinin miktarları maksimum absorpsiyonun meydana geldiği dalga boyu olan 663 nm’de bir Perkin Elmer Lamda 25 model UV-Visible spektrofotometre kullanılarak tayin edildi. Adsorplanmış metilen mavisinin miktarları adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözelti konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmıştır. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır [29]. Adsorpsiyon kinetiği deneylerinde kullanılmış sistem, Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1 Adsorpsiyon kinetiği düzeneği

3. BULGULAR

3.1 Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyonu

Fındık kabuğu örnekleri yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

3.1.1 pH'nın Etkisi

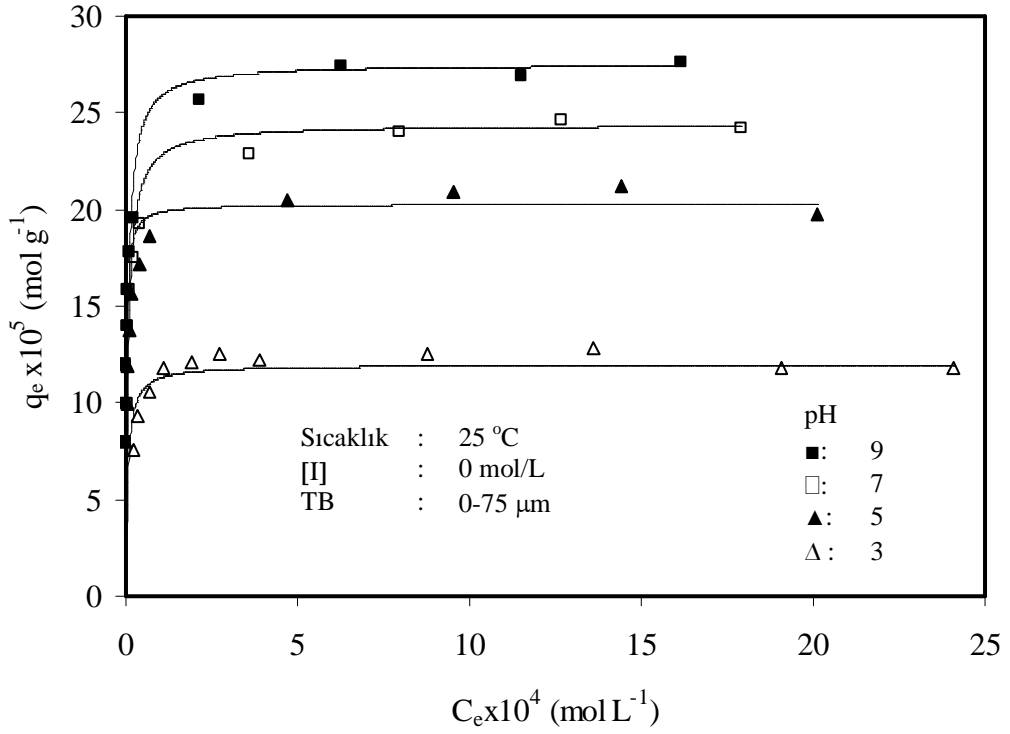
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonu 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında, 25 °C'de ve boyarmaddenin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.1'de verilmiş olup Şekil 3.1'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla boyarmadde adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.1 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 25 °C; [I]: 0 mol/L; TB: 0-75 µm)

C_o (mol/L) $\times 10^4$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^4$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_o/q_e (g/L)
4	3	0,21	7,58	0,27
5		0,35	9,31	0,38
6		0,71	10,59	0,66
7		1,11	11,78	0,94
8		1,94	12,12	1,62
9		2,72	12,55	2,17
10		3,88	12,24	3,16
15		8,75	12,49	7,01
20		13,61	12,78	10,64
25		19,09	11,82	16,15
30		24,09	11,82	20,41

Çizelge 3.1'in devamı

C_o (mol/L) $\times 10^4$	pH	C_e (mol/L) $\times 10^4$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_o/q_e (g/L)
4	5	0,02	7,95	0,03
5		0,04	9,21	0,04
6		0,05	11,89	0,46
7		0,10	13,79	0,07
8		0,19	15,61	0,12
9		0,41	17,19	0,23
10		0,68	18,65	0,36
15		4,73	20,52	2,31
20		9,54	20,91	4,56
25		14,40	21,19	6,79
30		20,14	19,71	10,22
4		7	0,02	7,96
5	0,03		9,94	0,03
6	0,02		14,97	0,01
7	0,03		13,94	0,02
8	0,10		15,79	0,06
9	0,25		17,49	0,14
10	0,39		19,22	0,20
15	3,58		22,82	1,57
20	7,99		24,01	3,33
25	12,69		24,65	5,16
30	17,90		24,19	7,40
4	9		0,02	7,96
5		0,02	9,95	0,02
6		0,02	11,91	0,02
7		0,04	13,91	0,03
8		0,06	15,86	0,04
9		0,11	17,77	0,06
10		0,20	19,58	0,10
15		2,15	25,69	0,83
20		6,29	27,40	2,29
25		11,53	26,93	4,28
30		16,19	27,61	5,86



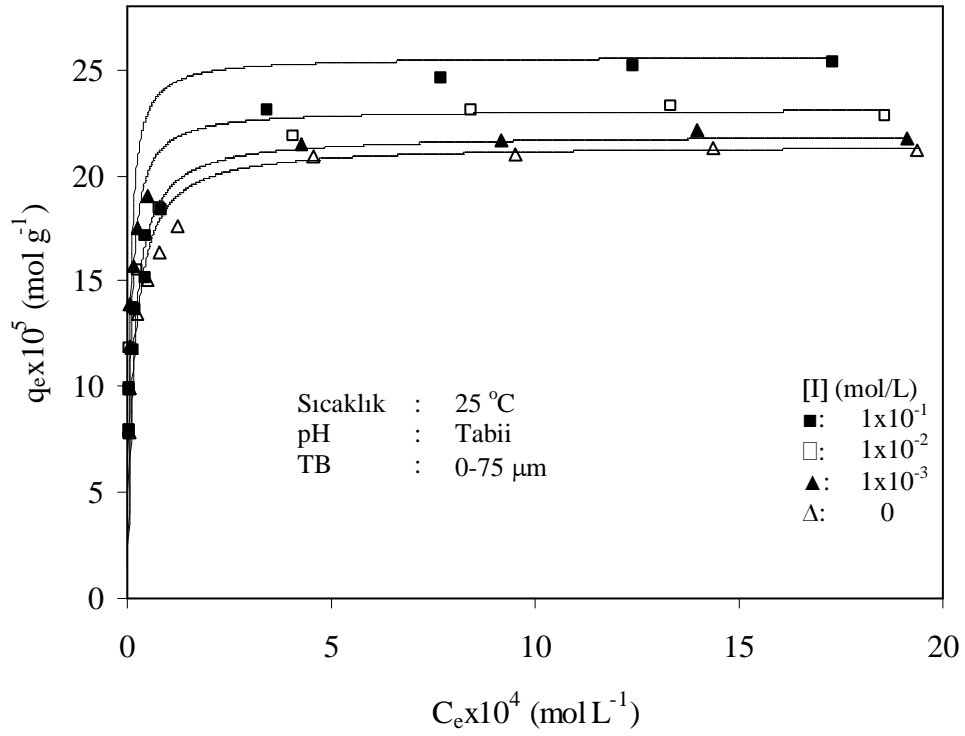
Şekil 3.1 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 25 °C'de, doğal pH'da ve boyarmaddelerin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L NaCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.2'de verilmiş olup Şekil 3.2'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorplanan miktarının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.2 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 25 °C; pH: tabii; TB: 0-75 µm).

C_o (mol/L) $\times 10^4$	[I] (mol/L)	C_e (mol/L) 10^4	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
4	0	0,06	7,88	0,03
5		0,04	9,91	0,04
6		0,11	11,78	0,06
7		0,27	13,46	0,10
8		0,47	15,07	0,16
9		0,80	16,41	0,26
10		1,22	17,55	0,43
15		4,54	20,93	1,87
20		9,49	21,03	3,65
25		14,35	21,31	5,72
30	19,38	21,23	8,15	
4	0,001	0,02	7,96	0,02
5		0,04	9,93	0,04
6		0,05	11,91	0,04
7		0,05	13,90	0,04
8		0,16	15,67	0,10
9		0,24	17,51	0,14
10		0,49	19,03	0,26
15		4,27	21,45	1,99
20		9,16	21,69	4,22
25		13,95	22,10	6,31
30	19,12	21,77	8,78	
4	0,010	0,03	7,95	0,03
5		0,04	9,92	0,04
6		0,07	11,86	0,06
7		0,13	13,74	0,10
8		0,25	15,49	0,16
9		0,45	17,10	0,26
10		0,79	18,41	0,43
15		4,08	21,84	1,87
20		8,44	23,13	3,65
25		13,34	23,31	5,72
30	18,59	22,82	8,15	
4	0,100	0,05	7,90	0,06
5		0,07	9,85	0,07
6		0,14	11,72	0,12
7		0,21	13,58	0,16
8		0,42	15,16	0,28
9		0,44	17,12	0,26
10		0,82	18,36	0,45
15		3,45	23,09	1,50
20		7,72	24,56	3,14
25		12,40	25,20	4,92
30	17,31	25,38	6,82	



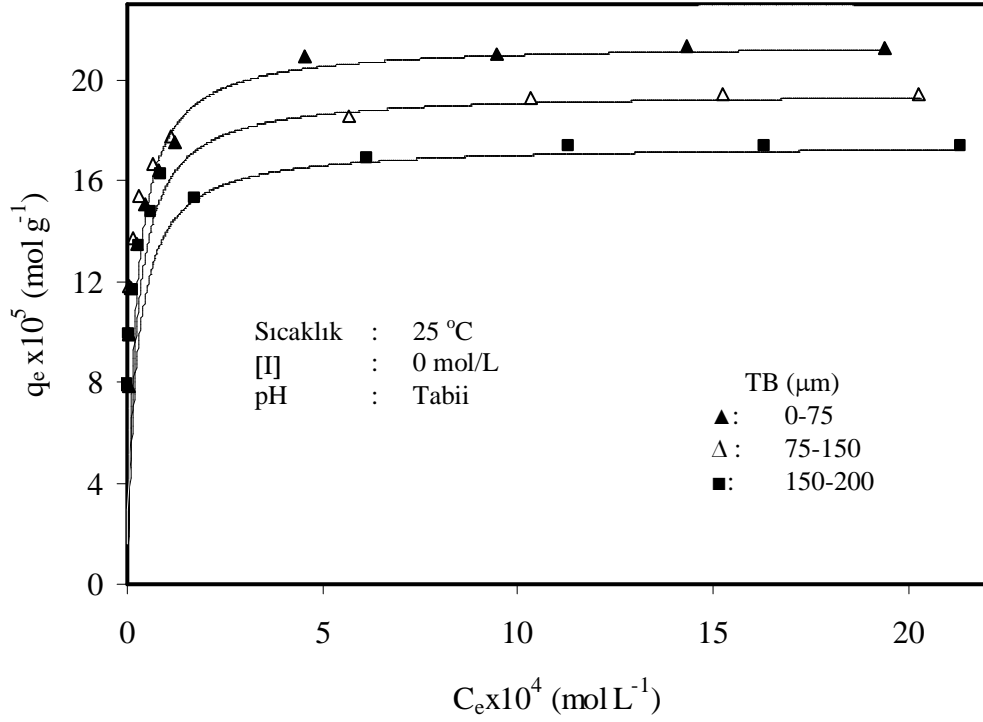
Şekil 3.2 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.1.3 Tane Boyutunun Etkisi

MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi 0-75, 75-150 ve 150-200 μm 'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.3'de verilmiş olup Şekil 3.3'de grafik edilmiştir. Artan tane boyutu ile MM'nin adsorpsiyonunun azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.3 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun tane boyutu ile değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L; pH: tabii; Sıcaklık: 25 °C)

C_o (mol/L) $\times 10^4$	TB (μm)	C_e (mol/L) $\times 10^4$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
4	0-75	0,06	7,88	0,08
5		0,05	9,91	0,05
6		0,11	11,78	0,09
7		0,27	13,46	0,20
8		0,47	15,07	0,31
9		0,80	16,41	0,49
10		1,22	17,55	0,70
15		4,54	20,93	2,17
20		9,49	21,03	4,51
25		14,35	21,31	6,73
30		19,38	21,23	9,13
4	75-150	0,02	7,97	0,02
5		0,03	9,94	0,03
6		0,07	11,85	0,06
7		0,15	13,70	0,11
8		0,31	15,39	0,20
9		0,66	16,69	0,39
10		1,11	17,77	0,63
15		5,70	18,60	3,07
20		10,35	19,30	5,36
25		15,27	19,46	7,84
30		20,28	19,45	10,43
4	150-200	0,02	7,96	0,03
5		0,05	9,89	0,05
6		0,16	11,68	0,14
7		0,29	13,42	0,22
8		0,61	14,78	0,41
9		0,86	16,29	0,53
10		1,74	16,52	1,05
15		6,13	17,74	3,45
20		11,31	17,37	6,51
25		16,32	17,35	9,41
30		21,33	17,34	12,30



Şekil 3.3 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi

3.1.4 Sıcaklığın Etkisi

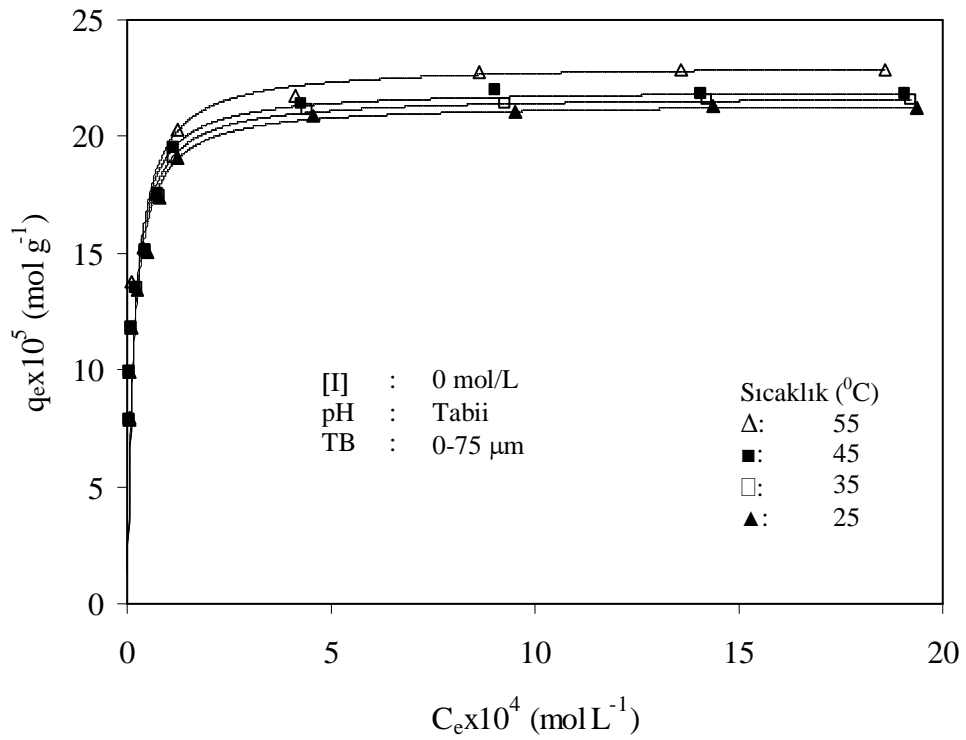
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 55 °C'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.4'de verilmiş olup Şekil 3.4'de grafik edilmiştir. Artan sıcaklıkla MM'nin adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.4 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L; pH: tabii; TB 0-75 µm)

C_o (mol/L) $\times 10^4$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^4$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
4	25	0,06	7,88	0,08
5		0,05	9,91	0,05
6		0,11	11,78	0,09
7		0,27	13,46	0,20
8		0,47	15,07	0,31
9		0,80	16,41	0,49
10		1,22	17,55	0,70
15		4,54	20,93	2,17
20		9,49	21,03	4,51
25		14,35	21,31	6,73
30		19,38	21,23	9,13
4		35	0,06	7,88
5	0,05		9,91	0,05
6	0,11		11,78	0,09
7	0,24		13,51	0,18
8	0,45		15,09	0,30
9	0,76		16,47	0,46
10	1,14		17,71	0,65
15	4,41		21,19	2,08
20	9,28		21,44	4,33
25	14,21		21,57	6,59
30	19,22		21,56	8,92
4	45		0,06	7,88
5		0,04	9,91	0,04
6		0,11	11,78	0,09
7		0,22	13,56	0,16
8		0,43	15,14	0,29
9		0,74	16,52	0,45
10		1,11	17,78	0,62
15		4,29	21,43	2,00
20		9,02	21,96	4,11
25		14,09	21,83	6,45
30		19,09	21,82	8,75

Çizelge 3.4'ün devamı

C_o (mol/L) $\times 10^4$	T (°C)	C_e (mol/L) $\times 10^4$	q_e (mol/g) $\times 10^5$	C_e/q_e (g/L)
4	55	0,03	7,94	0,04
5		0,04	9,92	0,04
6		0,10	11,79	0,09
7		0,12	13,77	0,08
8		0,39	15,22	0,26
9		0,71	16,59	0,43
10		1,24	17,51	0,71
15		4,14	21,72	1,91
20		8,62	22,75	3,79
25		13,56	22,89	5,92
30		18,56	22,87	8,12



Şekil 3.4 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.2 Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

MM'nin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon hızı, farklı karıştırma hızlarında, başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde, tane boyutlarında ve sıcaklıklarda incelenmiştir.

3.2.1 Karıştırma Hızının Etkisi

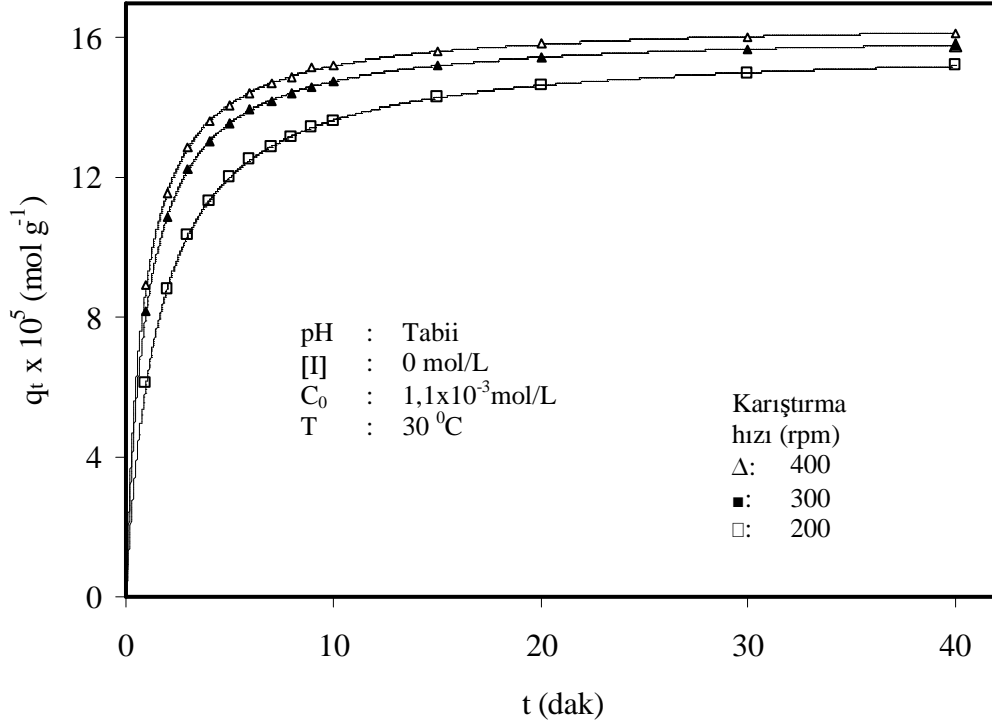
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi doğal başlangıç çözelti pH'sında, 30 °C'de ve 1×10^{-4} mol/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.5'de verilmiş olup Şekil 3.5'de grafik edilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızında önemli bir artışın meydana gelmediği söylenebilir.

Çizelge 3.5 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'ni adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler ($C_0: 1 \times 10^{-4}$ mol/L; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: tabii; TB:0-75 μ m).

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
1	200	6,13	1,63
2		8,83	2,27
3		10,35	2,90
4		11,33	3,53
5		12,01	4,16
6		12,51	4,80
7		12,89	5,43
8		13,19	6,07
9		13,44	6,70
10		13,64	7,33
15		14,29	10,50
20		14,64	13,66
30		15,01	19,99
40		15,20	26,32

Çizelge 3.5'in devamı

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^4$
1	300	8,21	1,22
2		10,90	1,83
3		12,23	2,45
4		13,03	3,07
5		13,56	3,69
6		13,94	4,30
7		14,22	4,92
8		14,44	5,54
9		14,62	6,16
10		14,76	6,78
15		15,21	9,86
20		15,44	12,95
30		15,69	19,12
40		15,81	25,30
1	400	8,91	1,12
2		11,57	1,73
3		12,86	2,33
4		13,60	2,94
5		14,10	3,55
6		14,45	4,15
7		14,72	4,76
8		14,91	5,37
9		15,17	5,93
10		15,20	6,58
15		15,61	9,61
20		15,83	12,63
30		16,04	18,70
40		16,16	24,75



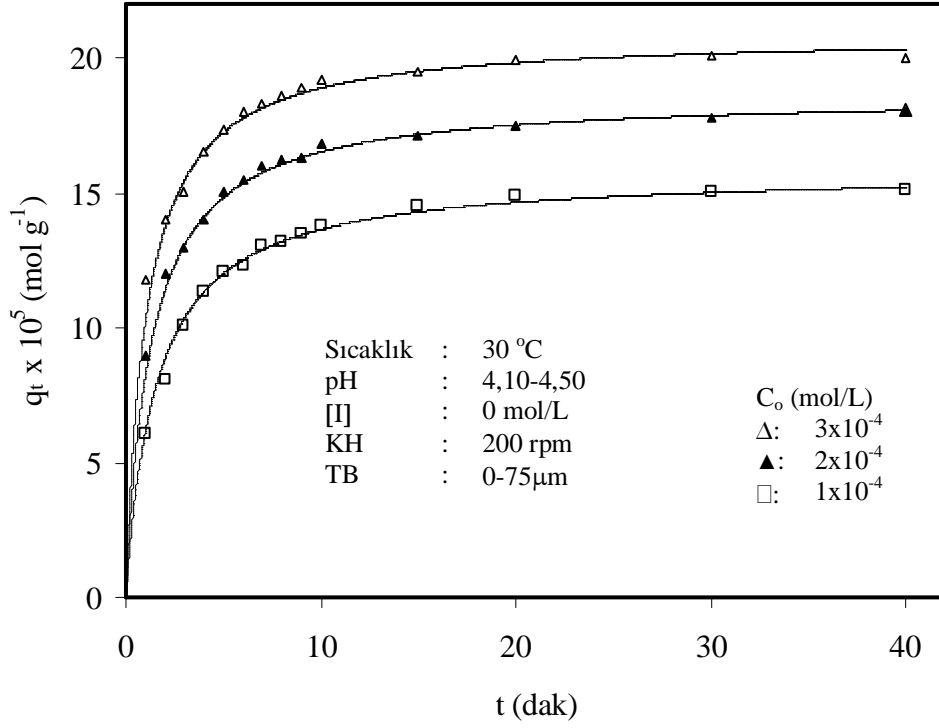
Şekil 3.5 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

3.2.2 Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi, 30 °C'de ve doğal pH'da 1×10^{-4} , 2×10^{-4} ve 3×10^{-4} mol/L'lik boyarmadde çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.6'da verilmiş olup Şekil 3.6'da grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi fındık kabuğu örnekleri yüzeyinde artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.6 Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler (KH:200 rpm; T: 30 °C; [I]: 0 mol/L; pH: tabii; TB:0-75µm).

Zaman (dakika)	C _o (mol/L) x10 ⁴	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁴
1	1	6,13	1,63
2		8,83	2,27
3		10,35	2,90
4		11,33	3,53
5		12,01	4,16
6		12,51	4,80
7		12,89	5,43
8		13,19	6,07
9		13,44	6,70
10		13,64	7,33
15		14,29	10,50
20		14,64	13,66
30		15,01	19,99
40		15,20	26,32
1		2	9,02
2	12,02		1,66
3	13,10		2,29
4	14,00		2,86
5	15,03		3,33
6	15,50		3,87
7	16,02		4,37
8	16,20		4,94
9	16,30		5,52
10	16,80		5,95
15	17,10		8,77
20	17,50		11,43
30	17,80		16,85
40	18,03		22,19
1	3		11,80
2		14,03	1,43
3		15,03	2,00
4		16,50	2,42
5		17,30	2,89
6		18,00	3,33
7		18,30	3,83
8		18,60	4,30
9		18,90	4,76
10		19,20	5,21
15		19,45	7,71
20		19,90	10,05
30		20,10	14,93
40		20,03	19,97



Şekil 3.6 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

3.2.3 pH'm Etkisi

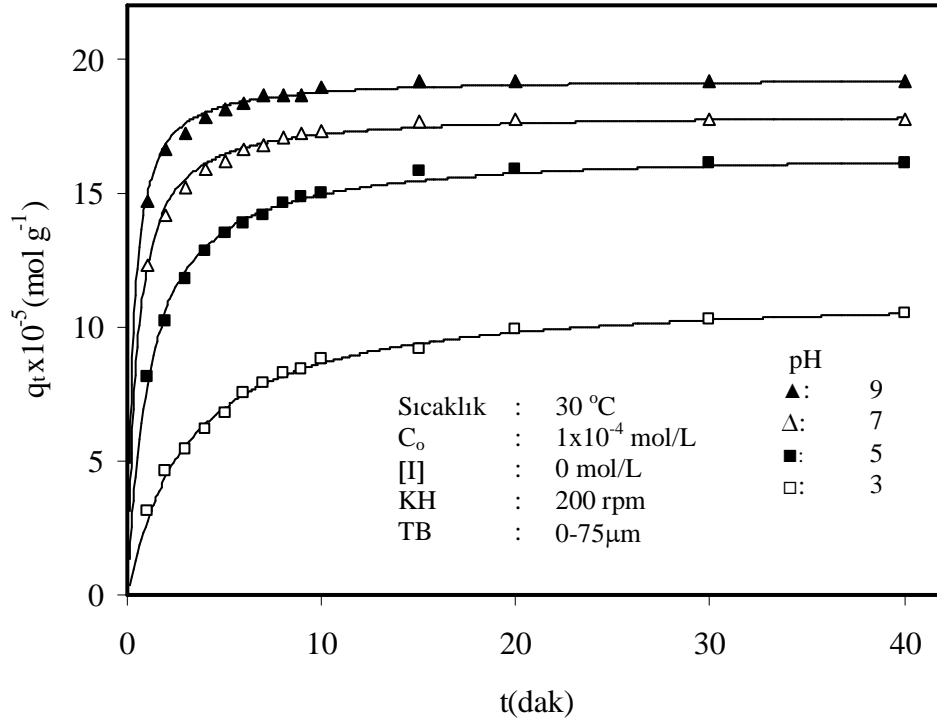
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına pH'ın etkisi 30 °C ve pH 3, 5, 7 ve 9'da incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.7'de verilmiş olup Şekil 3.7'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan pH ile fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.7 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (KH:200 rpm; C₀:1x10⁻⁴ mol/L; T:30 °C; I: 0 mol/L; TB:0-75µm).

Zaman (dakika)	pH	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁴
1	3	3,11	3,22
2		4,60	4,35
3		5,45	5,50
4		6,20	6,45
5		6,80	7,35
6		7,50	8,00
7		7,90	8,86
8		8,30	9,64
9		8,40	10,71
10		8,80	11,36
15		9,20	16,30
20		9,90	20,20
30		10,31	29,10
40		10,53	37,99
1	5	8,12	1,23
2		10,20	1,96
3		11,80	2,54
4		12,80	3,13
5		13,50	3,70
6		13,90	4,32
7		14,20	4,93
8		14,60	5,48
9		14,85	6,06
10		15,01	6,66
15		15,80	9,49
20		15,90	12,58
30		16,09	18,65
40		16,09	24,86
1	7	12,34	0,81
2		14,20	1,41
3		15,20	1,97
4		15,90	2,52
5		16,20	3,09
6		16,60	3,61
7		16,80	4,17
8		17,10	4,68
9		17,20	5,23
10		17,31	5,78
15		17,64	8,50
20		17,78	11,25
30		17,73	16,92
40		17,76	22,52

Çizelge 3.7'nin devamı

Zaman (dakika)	pH	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^4$
1	9	14,83	0,67
2		16,60	1,20
3		17,20	1,74
4		17,80	2,25
5		18,10	2,76
6		18,35	3,27
7		18,62	3,76
8		18,63	4,29
9		18,65	4,83
10		18,95	5,28
15		19,19	7,82
20		19,20	10,42
30		19,14	15,67
40		19,13	20,91



Şekil 3.7 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

3.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

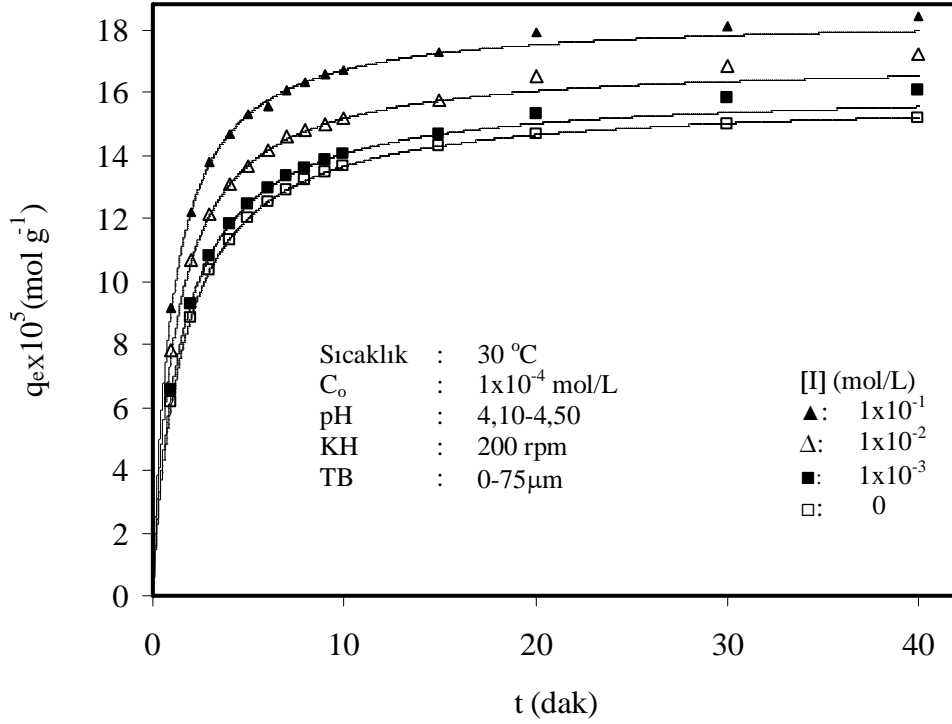
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de ve doğal pH'da 1×10^{-1} , 1×10^{-2} ve 1×10^{-3} mol/L NaCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.8'de verilmiş olup Şekil 3.8'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.8 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (KH: 200 rpm; $C_0: 1 \times 10^{-4}$ mol/L; T: 30 °C; pH: tabii; TB: 0-75 µm)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
1	0	6,13	1,63
2		8,83	2,27
3		10,35	2,90
4		11,33	3,53
5		12,01	4,16
6		12,51	4,80
7		12,89	5,43
8		13,19	6,07
9		13,44	6,70
10		13,64	7,33
15		14,29	10,50
20		14,64	13,66
30		15,01	19,99
40		15,20	26,32
1	0,001	6,52	1,53
2		9,30	2,15
3		10,81	2,78
4		11,80	3,39
5		12,46	4,01
6		12,95	4,63
7		13,32	5,26
8		13,62	5,87
9		13,85	6,50
10		14,06	7,11
15		14,69	10,21
20		15,30	13,07
30		15,80	18,99
40		16,10	24,84

Çizelge 3.8'in devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
1	0,010	7,80	1,28
2		10,70	1,87
3		12,15	2,47
4		13,08	3,06
5		13,68	3,65
6		14,18	4,23
7		14,60	4,79
8		14,79	5,41
9		15,01	6,00
10		15,19	6,58
15		15,74	9,53
20		16,50	12,12
30		16,80	17,86
40		17,20	23,26
1	0,100	9,14	1,09
2		12,22	1,64
3		13,77	2,18
4		14,69	2,72
5		15,31	3,27
6		15,56	3,86
7		16,08	4,35
8		16,35	4,89
9		16,55	5,44
10		16,71	5,98
15		17,29	8,68
20		17,90	11,17
30		18,10	16,57
40		18,40	21,74



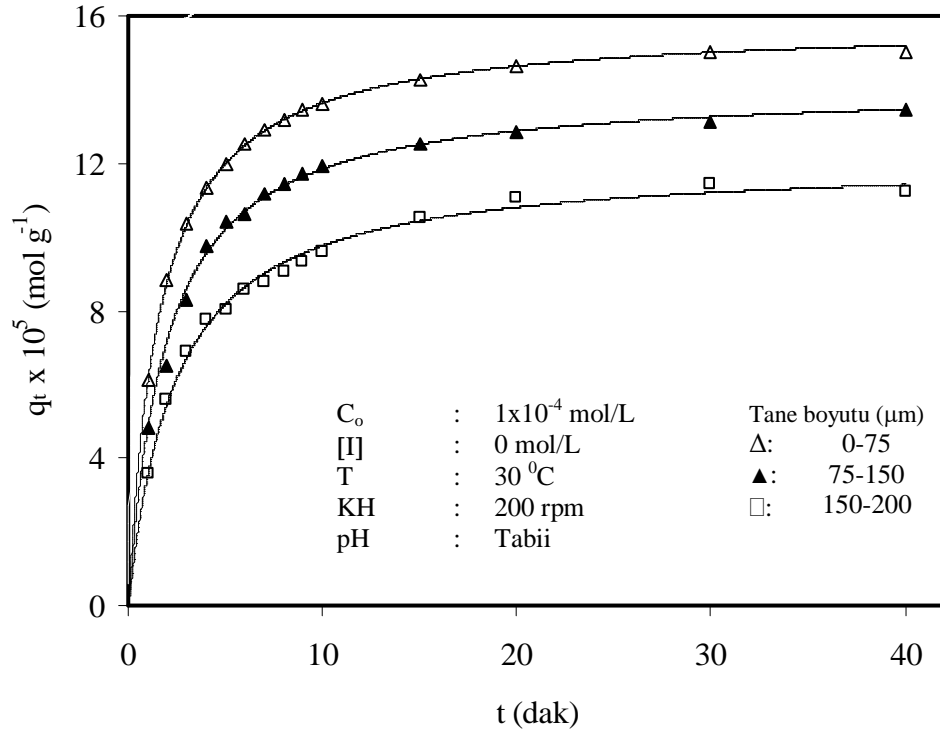
Şekil 3.8 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi

3.2.5 Tane Boyutunun Etkisi

MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi 0-75, 75-150 ve 150-200 µm'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.9'da verilmiş olup Şekil 3.9'da grafik edilmiştir. Artan tane boyutu ile MM'nin adsorpsiyon hızının azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.9 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonun tane boyutu ile değişimine ait deneysel veriler ([I]:0 mol/L; pH:tabii; T:25 °C; C₀:1x10⁻⁴ mol/L; KH:200 rpm)

Zaman (dakika)	TB (µm)	q _t (mol/g) x10 ⁵	t/q _t (dak g/mol) x10 ⁻⁴
1	0-75	6,13	1,63
2		8,83	2,27
3		10,35	2,90
4		11,33	3,53
5		12,01	4,16
6		12,51	4,80
7		12,89	5,43
8		13,19	6,07
9		13,44	6,70
10		13,64	7,33
15		14,29	10,50
20		14,64	13,66
30		15,01	19,99
40		15,20	26,32
1		75-150	4,84
2	6,50		3,08
3	8,30		3,61
4	9,75		4,10
5	10,39		4,81
6	10,63		5,64
7	11,19		6,26
8	11,43		7,00
9	11,71		7,69
10	11,95		8,37
15	12,55		11,95
20	12,85		15,56
30	13,11		22,88
40	13,43		29,78
1	150-200		3,58
2		5,60	3,57
3		6,89	4,35
4		7,76	5,15
5		8,02	6,23
6		8,55	7,02
7		8,81	7,95
8		9,08	8,81
9		9,34	9,64
10		9,61	10,41
15		10,50	14,29
20		11,09	18,03
30		11,43	26,25
40		11,22	35,65



Şekil 3.9 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına tane boyutunun etkisi

3.2.6 Sıcaklığın Etkisi

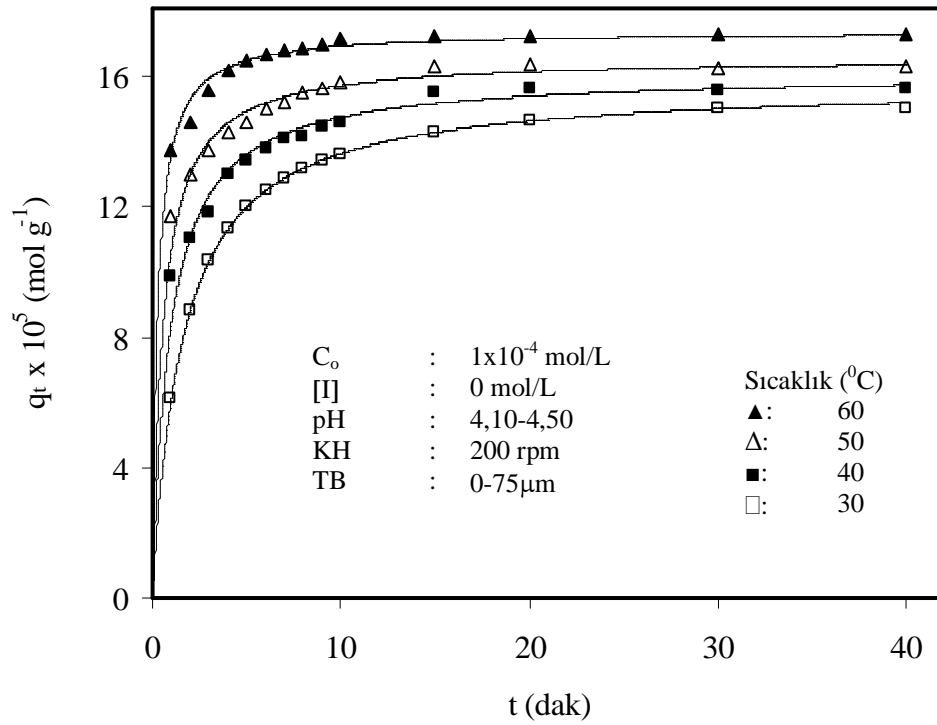
MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi doğal çözelti pH'sında, 200 rpm karıştırma hızında ve 1×10^{-4} mol/L başlangıç çözelti konsantrasyonunda 30, 40, 50 ve 60°C 'lerde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.10'da verilmiş olup Şekil 3.10'da grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile fındık kabuğu yüzeyinde boyarmaddelerin adsorpsiyon hızının da arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.10 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (KH:200 rpm; $C_0:1 \times 10^{-4}$ mol/L; pH: tabii; [I]: 0 mol/L; TB:0-75 μ m).

Zaman (dakika)	T ($^{\circ}$ C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
1	30	6,13	1,63
2		8,83	2,27
3		10,35	2,90
4		11,33	3,53
5		12,01	4,16
6		12,51	4,80
7		12,89	5,43
8		13,19	6,07
9		13,44	6,70
10		13,64	7,33
15		14,29	10,50
20		14,64	13,66
30		15,01	19,99
40		15,20	26,32
1	40	9,87	1,01
2		11,05	1,81
3		11,85	2,53
4		13,01	3,07
5		13,43	3,72
6		13,80	4,35
7		14,14	4,95
8		14,19	5,64
9		14,45	6,23
10		14,59	6,85
15		15,51	9,67
20		15,62	12,80
30		15,59	19,24
40		15,66	25,54
1	50	11,72	0,85
2		13,03	1,53
3		13,77	2,18
4		14,27	2,80
5		14,58	3,43
6		15,06	3,98
7		15,20	4,61
8		15,51	5,16
9		15,62	5,76
10		15,85	6,31
15		16,34	9,18
20		16,39	12,20
30		16,29	18,42
40		16,34	24,48

Çizelge 3.10'un devamı

Zaman (dakika)	T (°C)	q_t (mol/g) $\times 10^5$	t/q_t (dak g/mol) $\times 10^4$
1	60	13,74	0,73
2		14,59	1,37
3		15,60	1,92
4		16,20	2,47
5		16,50	3,03
6		16,70	3,59
7		16,80	4,17
8		16,90	4,73
9		17,02	5,29
10		17,17	5,82
15		17,26	8,69
20		17,24	11,60
30		17,28	17,36
40		17,29	23,13



Şekil 3.10 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin denge anında adsorplanmış miktarları pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın; adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Aşağıda elde edilen sonuçlar tartışılmaktadır.

4.1 Adsorpsiyon Dengesi

4.1.1 pH'nın Etkisi

Boyarmadde çözeltisinin pH'sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar [30-32]. Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşim, sulu ortamın pH'sını iki şekilde etkiler. Birincisi boyarmaddeler, farklı fonksiyonel gruplara ve doymamış bağlara sahip kompleks aromatik organik bileşikler oldukları için farklı pH'larda farklı iyonlaşma potansiyellerine sahiptirler. İkincisi adsorbent yüzeyi, farklı fonksiyonel gruplu biyopolimerler gibi hareket eder. Böylece zeta potansiyeli formunda ölçülebilen adsorbent üzerindeki net yük de pH'ya bağlıdır. Bu durumda boyarmadde ve adsorbent arasındaki etkileşim esas olarak boyarmadde molekülü ve adsorbent yüzeyindeki yüklerin kombinasyonunun bir sonucu olacaktır [33]. Çeşitli adsorbentler yüzeyinde boyarmaddelerin adsorpsiyon davranışı üzerine pH'nın etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [33-40]. Adsorpsiyon ortamına kuvvetli asit yada bazların ilavesi, boyarmaddelerin iyonik karakteri kadar adsorbentin yüzey özelliklerini de değiştirmektedir.

Bu çalışmada fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu 25 °C'de pH 3-9 aralığında incelendi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi artan pH ile MM'nin adsorplanan miktarı artmaktadır. Benzer sonuçlar çeşitli adsorbentler üzerinde farklı araştırmacılar tarafından bulunmuştur [41,42]. pH'daki artma ile adsorbentin net elektronegativitesi, farklı fonksiyonel grupların deprotonasyonundan dolayı artar

[43-45]. Böylece negatif yüklü adsorbent tanecikleri ile pozitif yüklü MM boyarmaddesi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri de artar. Summers ve Roberts, toz halindeki aktif karbon için adsorbent yüzeyinin kimyasal yapısının sulu çözülden adsorbatların adsorpsiyonunda önemli bir rol oynayan çözelti pH'sı ile etkilendiğini belirtmiştir [46]. Doğal selüloz ürünü olan fındık kabuğu yapısında -COOH grupları kadar çok sayıda fenolik -OH grupları da içerir. Asidik ortamda boyarmaddelerin düşük adsorpsiyonu, adsorbent yüzeyinde pozitif yükün oluşma olasılığını da göstermektedir ($-OH_2^+$). Bununla birlikte asidik bölgeden bazik bölgeye doğru hareket edildiğinde boyarmadde giderimi, adsorbent çevresinde elektriksel çift tabakanın oluşması ile boyarmaddenin polaritesini değiştirerek adsorpsiyon miktarının artmasına neden olur [47]. Artan pH ile fındık kabuğunun yüzeyi daha negatif hale geleceğinden MM'nin adsorplanan miktarı daha fazla artacaktır [30].

4.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Tekstil imalatı veya boya üretim endüstrisinden açığa çıkan atıksular, boyarmaddelerden başka boyarmadde giderim prosesinde kirlilik olarak nitelendirilen çeşitli tiplerde süspanse olmuş ve çözünmüş kirlilikleri de içerirler. Bu kirlilikler asitler, alkaliler, tuzlar veya metal iyonları olabilir [33]. Çözeltinin iyonik şiddeti, adsorbent ve adsorbat yüzeyi arasındaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimleri kontrol eden faktörlerden biridir [48]. Adsorpsiyon entalpisini, sadece elektron verme kapasitesi olan pH değeri ile değil aynı zamanda boyarmadde ve yüzeyin fonksiyonel noktaları arasındaki elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerdeki tuz konsantrasyonundan da etkilenir [49]. Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi, 0,0-0,1 mol/L konsantrasyon aralığında NaCl çözeltileri kullanılarak araştırıldı. Çözeltide NaCl'nin varlığı birbirine zıt iki etkiye neden olur. Birincisi tuz, adsorbent yüzeyi ve boyarmadde moleküllerinin zıt değişimlerinin elektrostatik etkileşimlerini engellediği için adsorplanmış miktar NaCl konsantrasyonunun artmasıyla azalır. İkincisi tuz, boyarmadde moleküllerinin protonlanmasını kolaylaştırarak ayrışma derecesinde bir artışa neden olur [35]. Denge adsorpsiyon miktarı üzerine iyon şiddetinin etkisini

gösteren Şekil 3.2'den görüldüğü gibi ortamın iyon şiddetinin arttırılması MM'nin adsorplanan miktarı üzerinde pozitif bir etkide bulunmaktadır. Artan iyon şiddeti fındık kabuğu yüzeyinde iyonlaşmış yeni aktif merkezler oluşturabileceğinden ve ayrıca boyarmadde moleküllerinin ayrışma derecesini arttırabileceğinden dolayı artan iyon şiddeti ile adsorplanmış miktarın artacağı söylenebilir. Benzer sonuçlar farklı adsorbentler ve boyarmaddeler için Narine ve Guy [50], German-Heins ve Flury [51], Guo ve arkadaşları [52] ve Doğan ve arkadaşları [35] tarafından da bulunmuştur. Bu sonuç, tuzlu sulardan MM'nin giderimi için fındık kabuğunun kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.1.3 Tane Boyutunun Etkisi

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu, üç farklı tane boyutunda (0-75, 75-150, 150-200 µm) incelendi. Adsorplanan miktarın tane boyutu ile değişimi Şekil 3.3'de verildi. Tane boyutu azaldıkça adsorplanmış boyarmadde miktarının arttığı bulundu. Bunun sebebi azalan tane boyutu ile fındık kabuğu taneciklerinin yüzey alanlarında meydana gelen artış olabilir. Büyük taneciklerde kütle transferi için difüzyon direnci daha yüksektir ve çoğu taneciklerin yüzey ve/veya ara yüzeyleri adsorpsiyon için uygun olmayabilir. Bunun sonucunda adsorplanan miktar artan tane boyutu ile azalır. Benzer sonuç Annadurai tarafından da gözlenmiştir [53].

4.1.4 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılığının incelenmesi, adsorpsiyon sırasındaki entalpi ve entropi değişimleri hakkında faydalı bilgiler verir [54]. Adsorpsiyon prosesi, 25-55 °C arasında 10 °C aralıklarla değişen dört farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. Şekil 3.4, sıcaklık artışıyla adsorplanan miktarın sürekli olarak arttığını göstermektedir. Bu artış, boyarmadde moleküllerinin kinetik enerjisinin ve yüzey aktivitesinin artması nedeniyle olabilir. Sıcaklık arttığında adsorplanan miktarın artması prosesin endotermik olduğunu da göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde verilmektedir. Örnek olarak Aksu ve Tezer, yeşil alg

Chlorella Vulgarisin adsorpsiyon kapasitesinin Ramazol Black B için artan sıcaklıkla arttığını bulmuştur [55]. Ayrıca çeşitli adsorbentler üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için benzer endotermik prosesler Guyava yaprakları [56], kaolen [57] ve sepiyolit [35] için belirlenmiştir.

4.2 İzoterm Analizleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat molekülünün adsorbent yüzeyi ile nasıl etkileştiğini tanımlamak için önemlidir ve aynı zamanda fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanımının optimizasyonunda kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle, teorik veya deneysel eşitliklerden herhangi birinin kullanılması ile elde edilen denge verileri arasındaki ilişki, adsorpsiyon miktarının belirlenmesi ve yorumu için gereklidir [58]. Adsorpsiyon verileri genellikle bir denge izotermi ile ifade edilir. Bu izoterm adsorbent üzerine tutunmuş adsorbat miktarı ile q_e (sorbatın katı faz konsantrasyonu), sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonu C_e (sorbatın dengedeki sıvı faz konsantrasyonu) arasındaki grafikdir. Denge, iki faz arasındaki adsorbat konsantrasyonunda bir dinamik denge oluşur. Bu nedenle, denge eğrileri için en yakın korelasyon değerinin hesaplanması önemlidir. Adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için kullanılacak birkaç izoterm eşitliği vardır. Çözelti içindeki adsorpsiyonu tanımlayan izoterm modellerinin çoğu yarı deneysel eşitliklere dayanır. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi olarak bilinen iki adsorpsiyon izoterm modeli kullanılmaktadır.

Langmuir izotermi, metallerin ve camın homojen yüzeyine gaz fazı adsorpsiyonu için türetilmiş bir analitik modeldir ve sulu çözeltiler için bu izoterm için eşitlik daha önce Bölüm 1.5.3'de (1.12) eşitliği ile verilmişti [33].

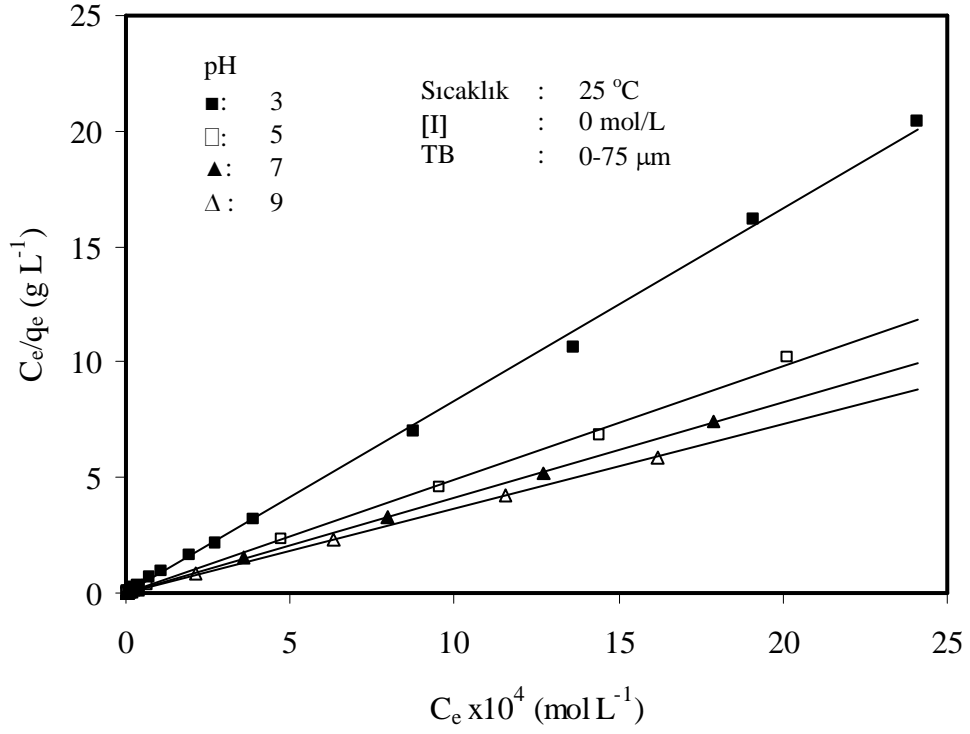
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.12)$$

Freundlich izotermi, yüzey heterojenliğini, bölgelerin üstel dağılımını ve enerjilerini ihtiva eden deneysel bir eşitliktir. Freundlich eşitliği daha önce Bölüm 1.5.2’de (1.4) eşitliği ile verilmişti [59]:

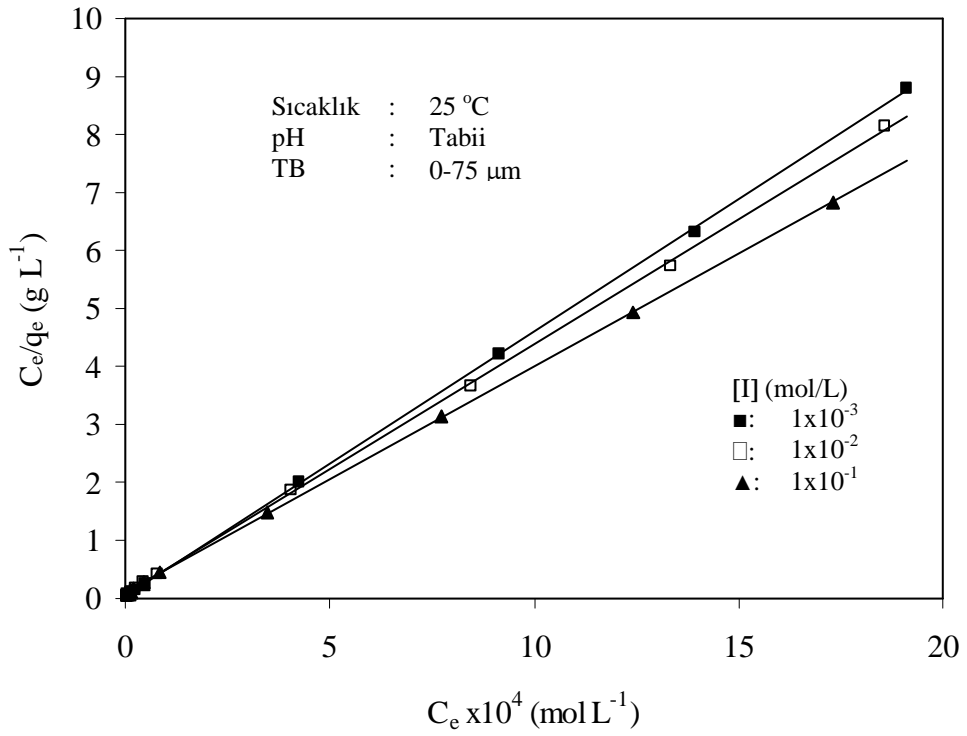
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.4)$$

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri, (1.12) ve (1.4) eşitlikleri kullanılarak belirlendi. Langmuir modeli için doğrunun eğimi $1/q_m$ ve kesim noktası $1/q_m K$; Freundlich izotermi için ise $1/n$ ve $\ln K_F$ ’dir. Fındık kabuğu yüzeyinde MM’nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın etkilerini gösteren Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 grafikleri için çizilen Langmuir izotermi sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmektedir. Çizelge 4.1, fındık kabuğu yüzeyinde MM’nin adsorpsiyonu için hesaplanmış izoterm sabitlerini ve ilgili korelasyon katsayılarını göstermektedir. Elde edilmiş lineer korelasyon katsayıları, deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermi için korelasyon katsayıları, R^2 (Çizelge 4.1) 0,9983-0,9999 aralığında değişirken; Freundlich izotermi için 0,5885-0,9279 aralığında değişmektedir. Her iki eşitliğin korelasyon katsayılarını karşılaştırdığımızda, deneysel denge adsorpsiyon verileri için Langmuir modelinin, Freundlich modelinden daha iyi uyum gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu, MM molekülleri tarafından fındık kabuğu yüzeyinin tek tabaka ile kaplandığını ve fındık kabuğu yüzeyinde ki aktif noktaların homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir [58].

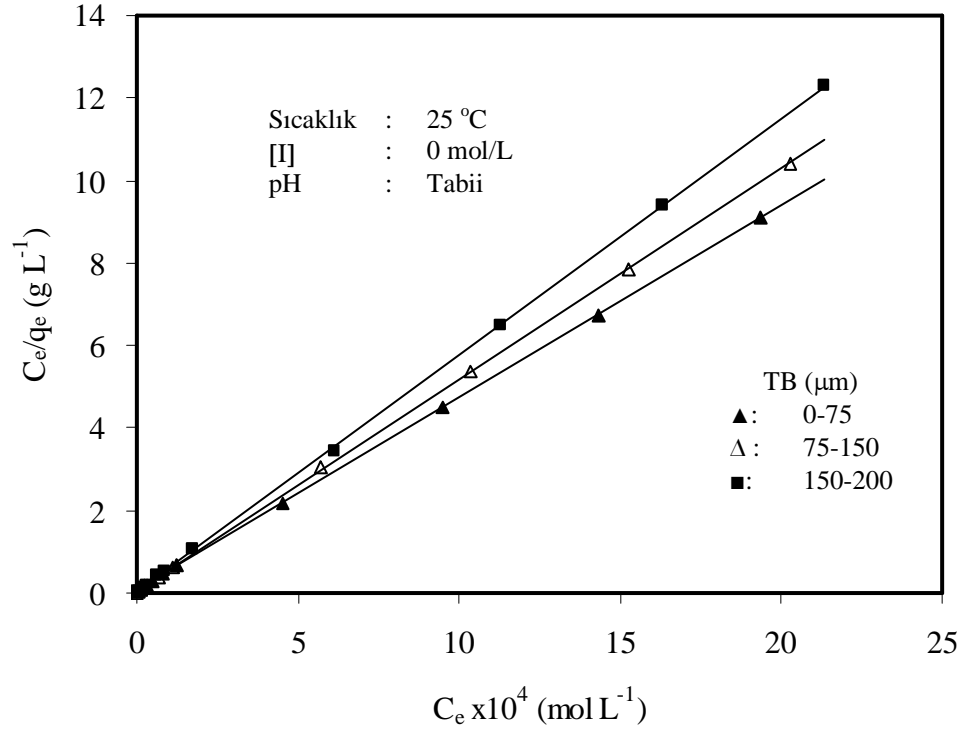
Benzer şartlar altında fındık kabuğu ve diğer adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki karşılaştırma Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çizelge 4.2’deki q_m değerlerinden görüldüğü gibi fındık kabuğunun sulu çözeltilerden boyarmaddelerin giderimi için diğer adsorbentler kadar etkili bir şekilde kullanılabilmesi söylenebilir. Fındık kabuğunun üretim maliyeti, aktif karbon gibi diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında, bu adsorbentin önemli bir avantajını da ortaya koymaktadır.



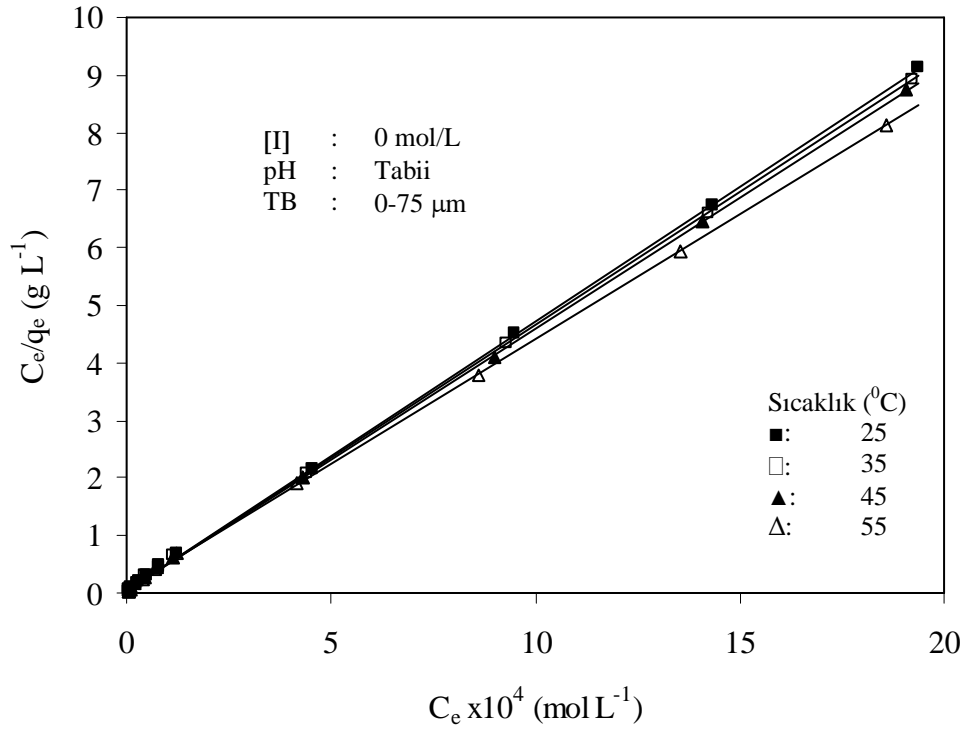
Şekil 4.1 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.2 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.3 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.4 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.1 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanmış izoterm parametreleri

Parametreler			Langmuir izotermi					Freundlich izotermi
Sıcaklık (°C)	pH	[I] (mol/L)	TB (µm)	q _m (mol/g) x10 ⁵	K (L/mol) x10 ⁻⁵	R ²	R _L	R ²
25	Tabii	0	0-75	21,44	0,65	0,9999	0,75-0,007	0,8904
35	Tabii	0	0-75	21,75	0,66	0,9999	0,80-0,008	0,8911
45	Tabii	0	0-75	22,04	0,69	0,9999	0,80-0,008	0,8918
55	Tabii	0	0-75	23,10	0,72	0,9997	0,90-0,009	0,9278
25	Tabii	0,001	0-75	21,92	1,95	0,9999	0,80-0,002	0,8043
25	Tabii	0,010	0-75	23,14	0,95	0,9997	0,90-0,005	0,9069
25	Tabii	0,100	0-75	25,62	0,44	0,9998	0,90-0,010	0,9279
25	3	0	0-75	11,95	1,63	0,9985	0,30-0,002	0,5885
25	5	0	0-75	20,28	44,82	0,9983	0,99-0,001	0,8084
25	7	0	0-75	24,38	1,39	0,9998	0,80-0,004	0,8313
25	9	0	0-75	27,51	1,52	0,9998	0,80-0,004	0,8500
25	Tabii	0	75-150	19,50	1,17	0,9999	0,90-0,003	0,8749
25	Tabii	0	150-200	17,42	1,93	0,9999	0,50-0,004	0,8501

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını tahmin etmek için kullanılabilir. Langmuir izoterminin asıl karakteristik özelliği, boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi R_L 'ye göre ifade edilebilir [70]:

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.1)$$

R_L 'nin değeri, izotermin türünün $R_L > 1$ ise uygun olmadığını; $R_L = 1$ ise lineer olduğunu; $0 < R_L < 1$ ise uygun olduğunu; veya $R_L = 0$ ise tersinmez olduğunu gösterir. Çizelge 4.1'de verilen R_L değerleri, $0 < R_L < 1,0$ şartını sağladığından, MM adsorpsiyonu için fındık kabuğunun uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2 MM için farklı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbentler	q_m (mol/g)x10 ⁵	Kaynaklar
Çürümüş mantar	54.7-62.2*	[33]
Biyotatik külü	0.35-0.73	[60]
Karbon	1.57*	[61]
Neem yaprağı tozu	2.34*	[49]
Sedir ağacı talaşı	38.1*	[62]
Ufatılmış tuğla	25.8*	[62]
Buğday kabuğu	4.43*	[30]
Gül talaşı	3.16-13.7*	[63]
Pirinç	10.9*	[64]
Hintkeneviri atığı	6.01*	[65]
Aluminyum silikat	18.8*	[66]
Yumurta kabuğu	0.21-0.06*	[67]
Uçucu kül	3.59*	[68]
Aktif karbon	116.3*	[69]
Ham perlit	18.04-71.18	[28]
Genleşmiş perlit	4.65-8.21	[28]
Sepiyolit	1.81-2.69	[35]
Fındık kabuğu	11.95-27.51	Bu çalışma

*Birimler mg/g'dan mol/g'a dönüştürüldü.

4.3 Adsorpsiyon Isısı

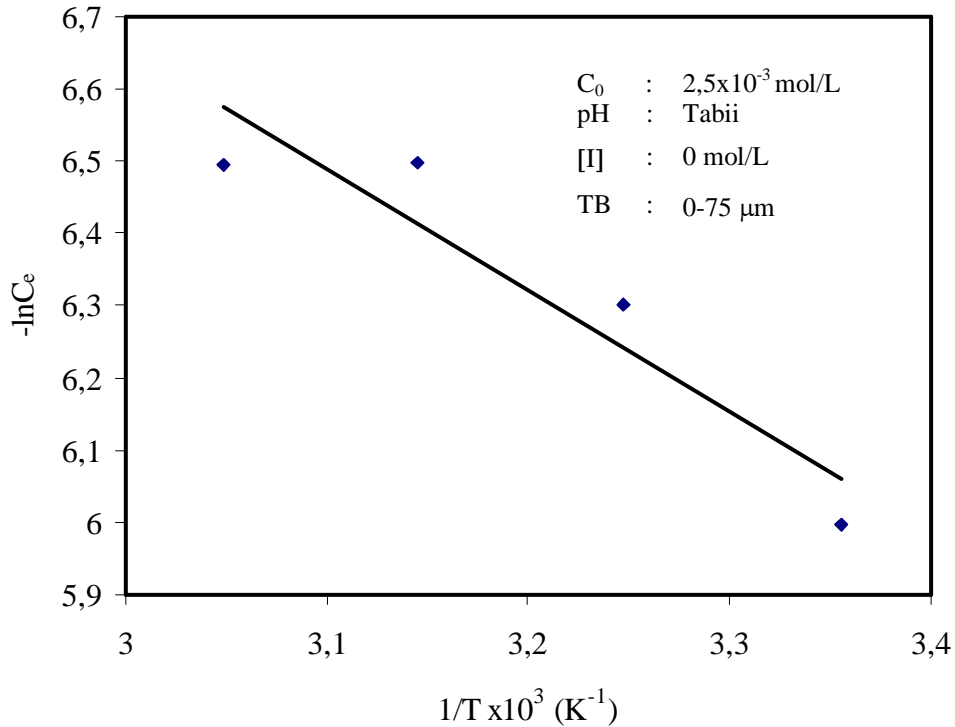
Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş deneysel verilerden, MM'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonu için entalpi değişimi van't Hoff denkleminde hesaplanabilir [71,72]:

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right]_{\theta} = - \frac{\Delta H_{ads}^0}{R_g} \quad (4.2)$$

Burada θ indisi, bu sıcaklıklardaki denge sabitinin sabit bir örtülme kesrinde hesaplandığı anlamına gelir. Bu şartlar altında $\theta = 0,5$ iken Langmuir eşitliğinden $K=1/C_e$ değeri elde edilir. Bu durumda,

$$\left[\frac{\partial \ln C_e}{\partial (1/T)} \right]_{\theta=0.5} = \frac{\Delta H_{ads}^0}{R_g} \quad (4.3)$$

yazılabilir. R_g , gaz sabiti ve T ise sıcaklıktır (K). ΔH_{ads}^0 'ın değerine, adsorpsiyon izosterik ısıdır denir. Langmuir modeli ΔH_{ads}^0 'ın sabit olması gerektiğini, fakat daha çok örtülme kesrinin bir fonksiyonu ($\theta = q_e/q_m$) olduğunu belirtir. ΔH_{ads}^0 'ın değeri (4.3) nolu eşitliğe göre Şekil 4.5'de verilen grafikten 13,59 kJ/mol olarak hesaplandı. Sonuçlar, adsorbat molekülüyle yüzey arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler ve prosesin, endotermik bir proses olduğunu göstermektedir [28].

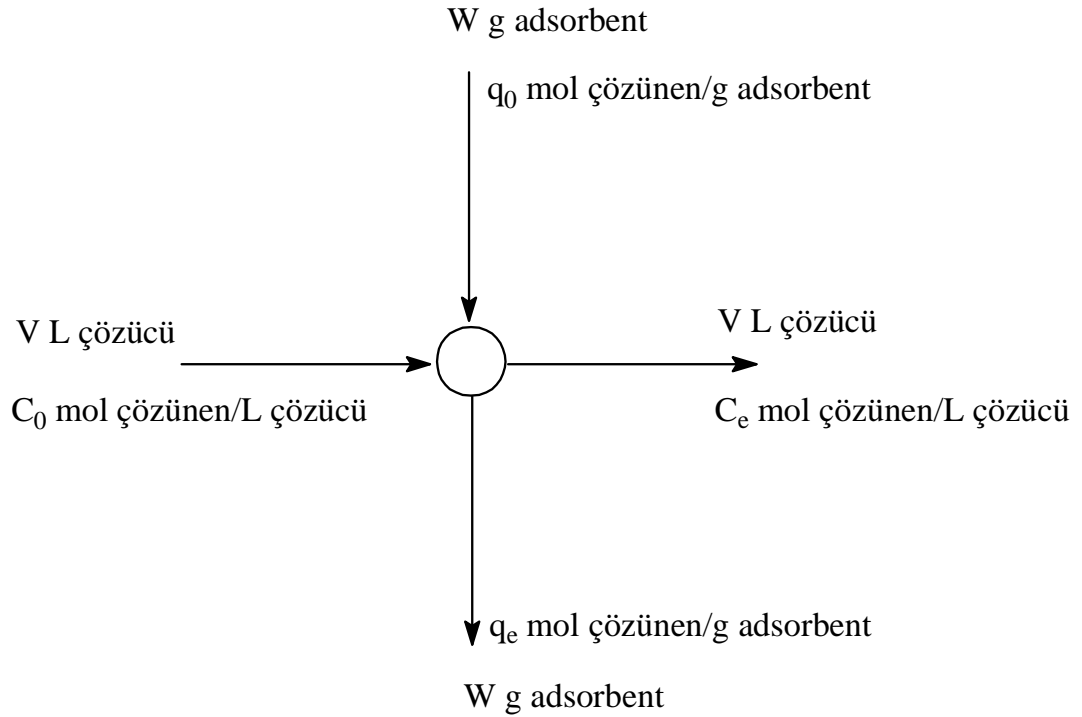


Şekil 4.5 Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi

4.4 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır [73] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.6'da verilmektedir. Çözelti hacmi V ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu C_0 ise işlem sırasında, W g fındık kabuğu çözeltiye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu C_0 'dan C_e 'ye azalacaktır. Sıvı çözümden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(q_e - q_0) = Wq_e \quad (4.4)$$



Şekil 4.6 Kesikli çalışan reaktörün dizaynı

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için Langmuir izotermi uygun olduğu Bölüm 4.2'de ifade edildi. Sonuç olarak (1.12) eşitliğindeki q_e 'nin değerinin (4.4) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

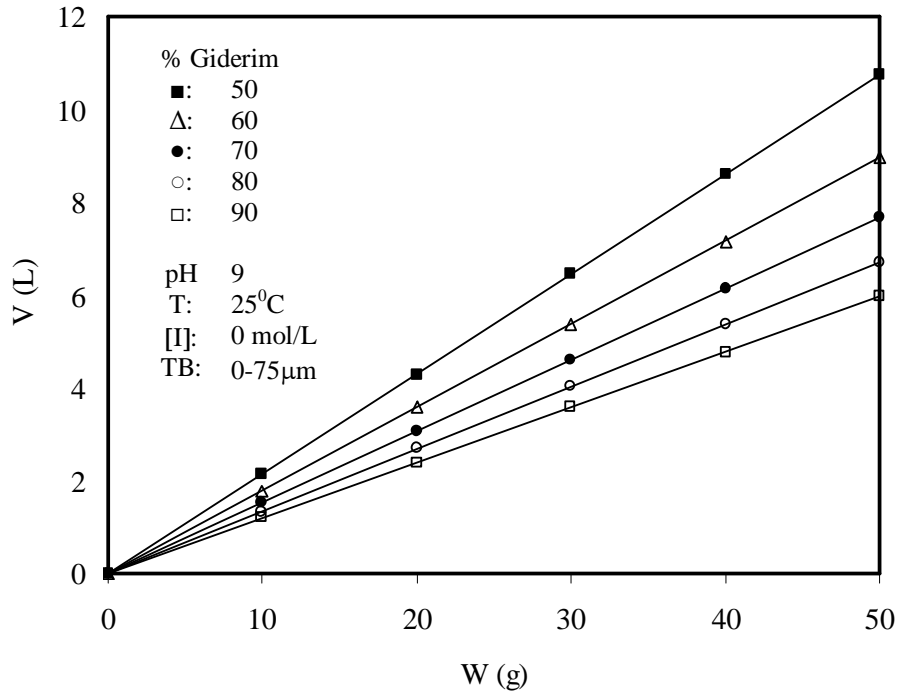
$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.5)$$

eşitliği elde edilir.

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için (4.5) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.3'de verilmiş ve Şekil 4.7'de grafik edilmiştir. Grafikler, pH 9 ve 25 °C'de başlangıç MM konsantrasyonunun 3×10^{-3} mol/L olması durumunda, adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla boyarmadde içeriklerini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltilerin miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.3 MM içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

MM	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	4,65	5,58	6,51	7,44	9,03



Şekil 4.7 MM'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrisi

4.5 Adsorpsiyon Hızı

Etkili ve kullanışlı bir adsorpsiyon modeli tasarlamak için kinetik bakış açısı ile adsorpsiyon prosesini değerlendirmek gereklidir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında MM'nin fındık kabuğu ile sulu çözeltilerden giderim hızı üzerine temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç MM konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'sı, iyon şiddeti, tane büyüklüğü ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

4.5.1 Temas ve Denge Sürelerinin Etkisi

Denge konsantrasyonu ve zamanını belirlemek için katyonik MM boyarmaddesinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyonu temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelendi. Adsorbat ve adsorbent arasındaki temas süresi adsorpsiyon yolu ile sulu çözeltilerden atıkların gideriminde büyük bir öneme sahiptir. Denge için temas süresinin gerekliliği, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonuyla artan adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Adsorbatların hızlı adsorplanması ve adsorpsiyon prosesinin kısa sürede dengeye ulaşması, atıksu uygulamalarında adsorbentin seçiminde büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle fındık kabuğu yüzeyinde MM boyarmaddesinin dengeye erişmesi için gerekli olan temas süresi deneyi 1×10^{-4} mol/L sabit başlangıç konsantrasyonunda, 0-75 μ m tane boyutunda, nötral çözelti pH'sında, 303 K'de ve 200 rpm sabit karıştırma hızında incelendi. Zamanın bir fonksiyonu olarak fındık kabuğu yüzeyinde adsorbe olmuş MM'nin miktarları Şekil 3.5'de gösterilmektedir. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin dengeye ulaşması için gereken temas süresinin 40 dakika olduğunu bulduk. Temas süresi eğrisi, boyarmadde giderim hızının ilk 10 dakikada hızlı olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu eğriler, fındık kabuğu yüzeyinde boyarmaddenin tek tabaka şeklinde adsorplandığını da göstermektedir [31,74]. Benzer sonuçlar literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından da bulunmuştur. Örneğin, Jain ve arkadaşları, yaklaşık 25 dakikalık temas süresinin, karbon esaslı çeşitli adsorbentler yüzeyinde boyar maddelerin dengeye erişmesi için yeterli olduğunu buldular [75]. Doğan ve Alkan [31], Doğan ve arkadaşları [76] ve Alkan ve Doğan [54], perlit yüzeyinde sırasıyla

metil viyole, metilen mavisi ve viktoria mavisinin dengeye erişmesi için gerekli olan sürenin 30 dakika olduğunu buldular.

4.5.2 Karıştırma Hızının Etkisi

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında 1×10^{-4} mol/L sabit boyarmadde konsantrasyonunda 30 °C'de ve çözelti pH'sında incelendi. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi sonuçlar, karıştırma hızının adsorplanan madde miktarında ve adsorpsiyon hızında önemli bir değişmenin olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon kinetiği deneylerinde karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit tutulmuştur.

4.5.3 Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu, sulu ve katı fazlar arasındaki bütün moleküllerin kütle transfer direncini yenmek için önemli bir yürütücü kuvvet sağlar [77,78]. Deneylere, MM çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek fındık kabuğu yüzeyinde hiç adsorbat adsorpsiyonu meydana gelmeyinceye kadar devam edilmiştir. Şekil 3.6, farklı başlangıç MM konsantrasyonlarında temas süresinin bir fonksiyonu olarak fındık kabuğu tarafından adsorplanan MM'nin miktarlarını göstermektedir. Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi adsorplanan miktar artan başlangıç MM konsantrasyonuyla artmaktadır. Zamanın bir fonksiyonu olarak fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonunun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği ve daha sonra yavaşlayarak dengeye eriştiği görülmektedir. Bunun nedeni, boyarmadde molekülü ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetleri olabilir. Boyarmadde iyonlarıyla adsorbentin yüklenme kapasitesindeki artış muhtemelen kütle transferi için olan yürütücü kuvvetten kaynaklanmaktadır [30]. Gerçekte çözelti ne kadar konsantre ise adsorpsiyon o kadar fazladır. Diğer bir değişle yüzey yüklenmesindeki artış adsorpsiyon hızında azalmaya yol açar. Genel olarak, adsorpsiyon bir yüzey reaksiyon prosesini içeriğinden, başlangıç adsorpsiyonu hızlıdır. Daha sonra mevcut

adsorpsiyon noktaları kademeli olarak azaldığı için bunu daha yavaş boyarmadde adsorpsiyonu izler [60].

4.5.4 pH'nın Etkisi

Süspanse tanecikler yüzeyinde boyarmaddelerin adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Çözeltinin pH'sı adsorbent yüzey yükü kadar değişik kirleticilerin iyonlaşma derecelerini de etkiler. Hidrojen ve hidroksil iyonları oldukça kuvvetli bir şekilde adsorbent yüzeyine adsorbe oldukları için diğer iyonların adsorpsiyonu da çözelti pH'sından etkilenir. pH'nın değişimi, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerde bulunan fonksiyonel grupların ayrışması ile de adsorpsiyon prosesini etkiler. Bu adsorpsiyon prosesinin reaksiyon kinetiğinde ve denge karakteristiğinde bir kaymaya neden olur. Genelde pH'nın artmasıyla adsorpsiyonun da artacağı beklenir [76]. Adsorplanmış boyarmadde miktarı üzerine çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi sabit proses parametrelerinde farklı pH'larda incelenmiştir (Şekil 3.7). Sonuçlar, 30 °C'de artan pH ile MM'nin giderim hızının arttığını göstermektedir. Adsorplanan miktar ve hızdaki artış, negatif yüklü fındık kabuğu yüzeyi ve katyonik MM arasındaki elektrostatik etkileşimlerle açıklanabilir. Fındık kabuğu yüzeyiyle boyarmadde arasındaki elektrostatik çekim gücünün artan pH ile artma eğiliminde olduğu söylenebilir [79].

4.5.5 İyon Şiddetinin Etkisi

Boyarmadde adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, giderim derecesinin ortama ilave edilen elektrolit türü ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir [5]. Şekil 3.8, fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına NaCl'nin etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi tuzun varlığı MM'nin adsorpsiyonunu önemli bir şekilde etkilemektedir. Sonuçlar artan tuz konsantrasyonu ile MM'nin adsorplanmış miktarının ve dolayısıyla adsorpsiyon hızının arttığını göstermektedir. Bulmuş olduğumuz bu sonuç, Janos ve arkadaşları tarafından bulunmuş sonuçtan farklıdır [80]. Onlar bazı asidik ve bazik boyarmaddelerin

adsorpsiyonu üzerine inorganik tuzların (NaCl ve CaCl₂) etkisini araştırdılar ve boyarmadde adsorpsiyonun bu tuzların varlığından etkilenmediğini buldular. Fakat onların çalışmalarında kullandıkları tuzun en yüksek konsantrasyonu sadece 2 mM'dı. Bu konsantrasyon çalışmamızda kullandığımız tuz konsantrasyonundan oldukça farklıdır. Sonuçlarımız, yüksek tuz konsantrasyonlarında fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir. zzeltide NaCl'nin varlığı iki zıt etkiye neden olabilir. Bunlardan birincisi, tuz, boyarmadde molekülü ve adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimleri perdeleyerek, artan NaCl konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın azalmasına neden olur. İkincisi ise, tuz protonlanmayı kolaylaştırarak boyarmadde moleküllerinin ayrışma derecesinin artmasına sebep olur. İkinci etkinin adsorpsiyon prosesinde daha baskın olduğu söylenebilir. Toprakla BBF ve aktif karbon ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu için, adsorpsiyonun artan iyon şiddeti ile arttığı bulunmuştur [52,81].

4.5.6 Tane Boyutunun Etkisi

MM'nin adsorpsiyonu, fındık kabuğunun üç farklı tane boyutunda (0-75, 75-150, 150-200 μm) diğer parametreler sabit tutularak incelenmiştir. şekil 3.9, fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına tane boyutunun etkisini göstermektedir. Sonuçlardan tane boyutunun azalması ile boyarmadde adsorpsiyonunun arttığını bulduk. Bunun nedeni azalan tane boyut ile taneciklerin yüzey alanlarında meydana gelen artış olabilir. Büyük taneciklerde kötü transferi için difüzyon direnci daha yüksektir ve çoğu partikülün ara yüzeyi adsorpsiyon için uygun olmayabilir. Bu nedenle adsorbe olmuş boyarmadde miktarı azalır. Aynı zamanda, tane büyüklüğü azaldıkça, taneciklere adsorbe olmuş boyarmadde miktarı yani boyarmadde gideriminin artacağı söylenebilir [82].

4.5.7 Sıcaklığın Etkisi

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}C$ 'de incelendi. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine iki önemli etkisi

vardır. Sıcaklıktaki artma, dış sınır tabakaya karşı ve çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerinde adsorbat moleküllerinin difüzyon hızını arttırır. Ayrıca sıcaklıktaki değişme, belirli bir adsorbat için adsorbentin denge kapasitesini de değiştirir [83]. Şekil 3.10, fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini göstermektedir. Sıcaklık artışı ile adsorbe olmuş boyarmadde miktarının artması, prosesin endotermik olduğunu gösterir. MM'nin adsorbe olmuş miktarının bu tür sıcaklığa bağıllığı geniş difüzyon katsayısından dolayı boyarmaddenin fındık kabuğunun iç kısımlarına difüzyonunda artışın olmasına bağlanabilir. Bir diğer olası mekanizma ise fındık kabuğunun alkolik, karboksilik ve fenolik gibi kromofor grupları ve MM'nin katyonik grubu arasındaki reaksiyondur. Böyle bir reaksiyon artan sıcaklıkla etkileşimin artmasına neden olur ve sonuçta adsorplanan miktar artar [78].

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği Analizi

Adsorpsiyon, adsorbatın sıvı fazdan adsorbent yüzeyine kütle transferini içeren bir fizikokimyasal işlemdir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, prosesin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. Bu çalışmada zamana bağlı olarak sulu çözeltilerden fındık kabuğu yüzeyine MM'nin adsorpsiyonu için farklı şartlar altında elde edilen deneysel verilerin Lagergren birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellere uygulanabilirliği test edilmektedir. En uygun model lineer korelasyon katsayısı, R^2 değerleri esas alınarak seçilmiştir.

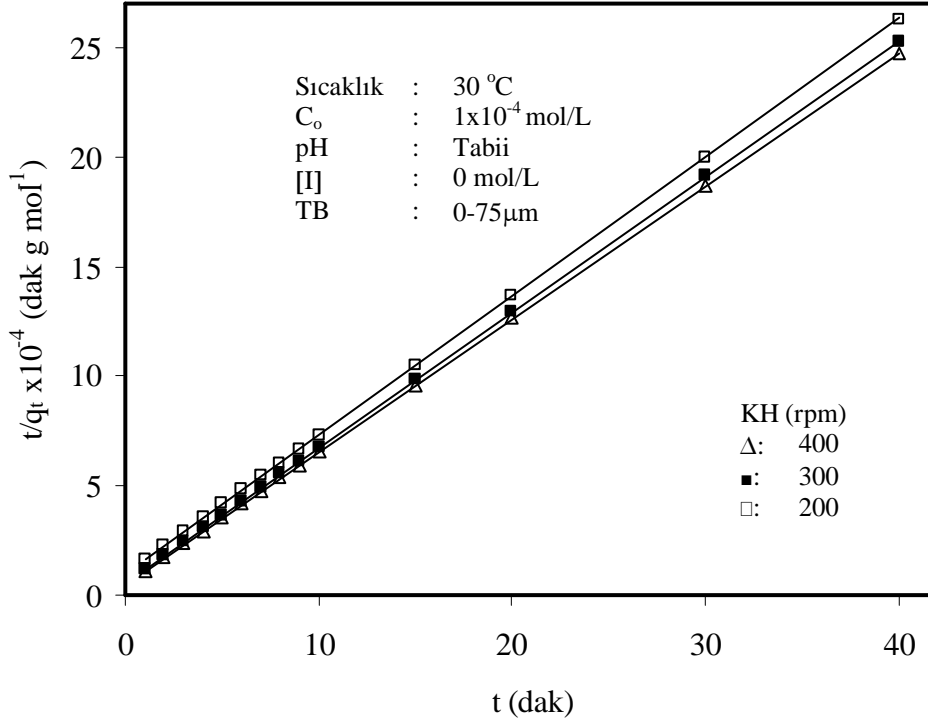
Daha önce belirtildiği gibi Lagergren ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelin geçerliliği, her bir model için çizilen eğrilerin lineer korelasyon katsayıları yardımıyla belirlenebilir. Şekil 4.8-4.13, adsorpsiyon hızı üzerine karıştırma hızı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın etkileri için elde edilen deneysel verilerin kinetik modellere fit sonuçlarını göstermektedir. İkinci mertebe kinetik model uygulanabilir ise, t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği lineer bir ilişki vermelidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı lineer eğrilerinden hesaplanarak Çizelge 4.4'de verilen deneysel ($q_{e(den)}$) ve hesaplanmış ($q_{e(hes)}$) boyarmadde

miktarları arasında iyi bir uyumun olduğu görülmektedir. İkinci mertebe kinetik model için korelasyon katsayılarının (R^2) 0,999'dan daha yüksek olması, fındık kabuğu üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Benzer sonuçlar Hindistan çevizi esaslı karbon [61], sedir talaşı ve ufaltılmış tuğla [62], perlit [76], sepiyolit [35] ve buğday kabuğu [30] üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için de elde edilmiştir.

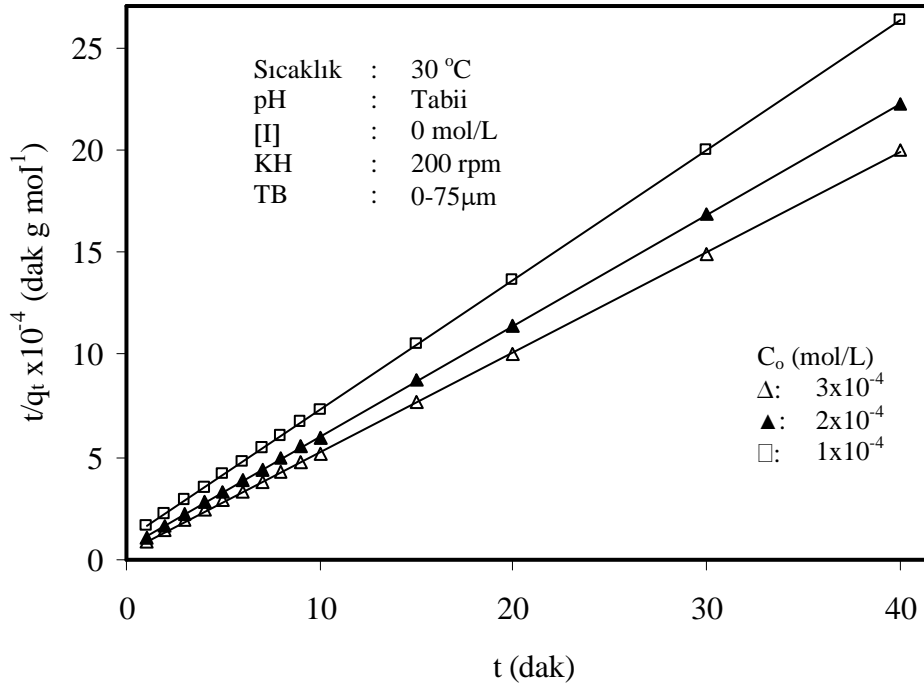
Adsorpsiyonun yarılanma süresi, $t_{1/2}$, fındık kabuğu yüzeyinde denge anında adsorplanmış boyarmadde miktarının yarısına erişmek için gerekli olan zaman olarak tarif edilir. Bu zaman genellikle adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak kullanılır.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.6)$$

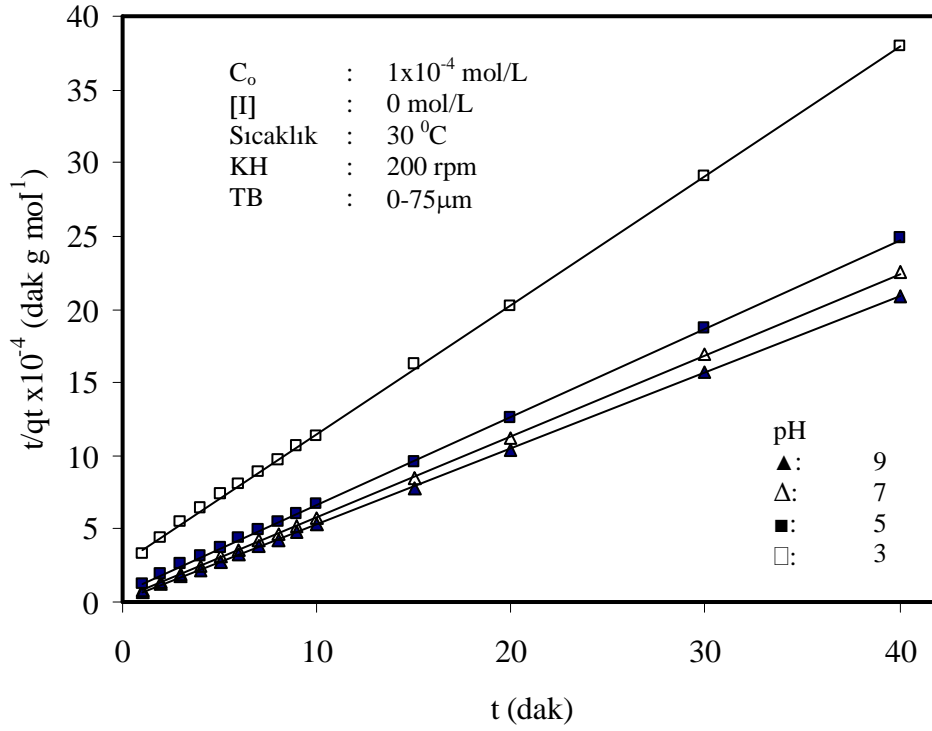
Test edilmiş parametreler için $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin endotermik doğasının daha fazla kontrolü, prosesin her bir sıcaklıktaki yarılanma süresinin hesaplanması ile yapıldı. Yarılanma süresinin artan sıcaklıkla azaldığı bulundu.



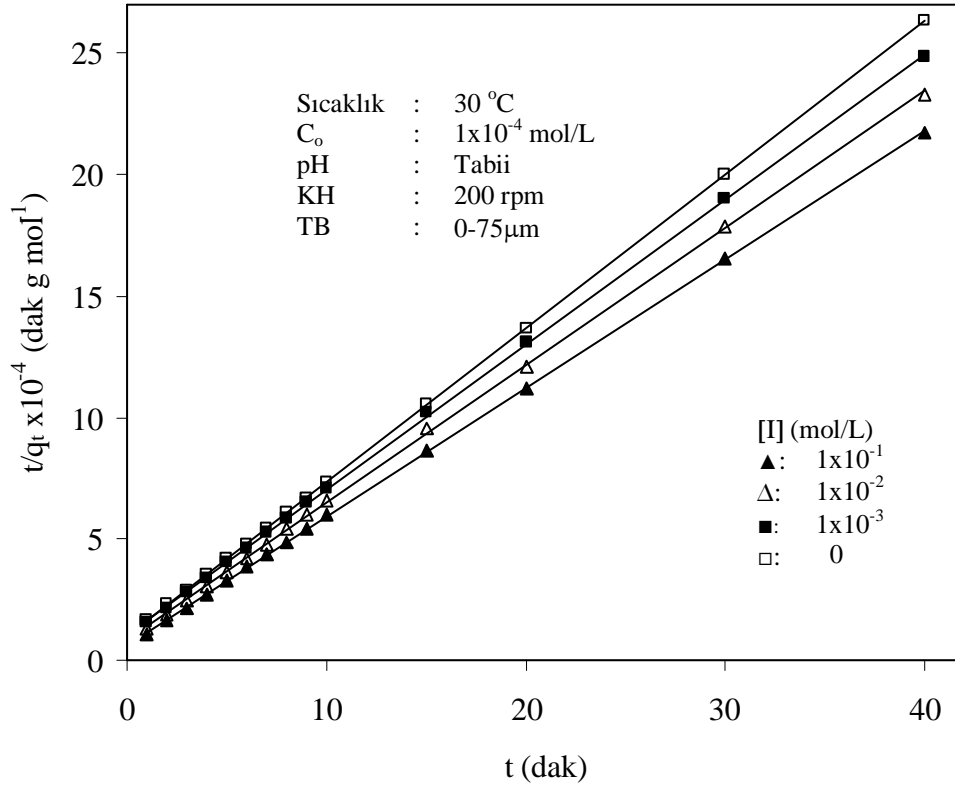
Şekil 4.8 Şekil 3.5'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



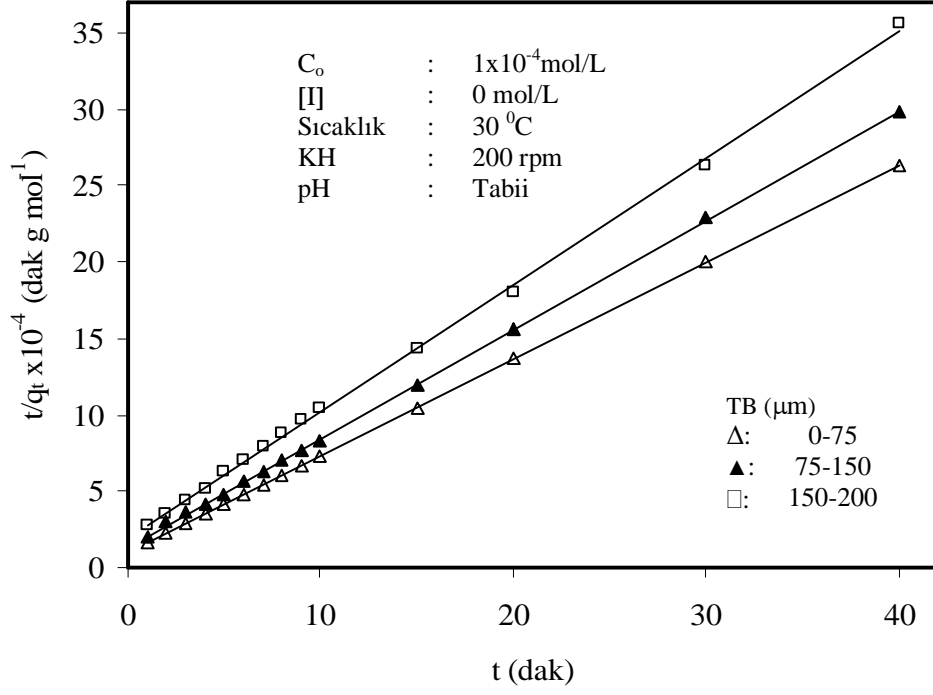
Şekil 4.9 Şekil 3.6'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



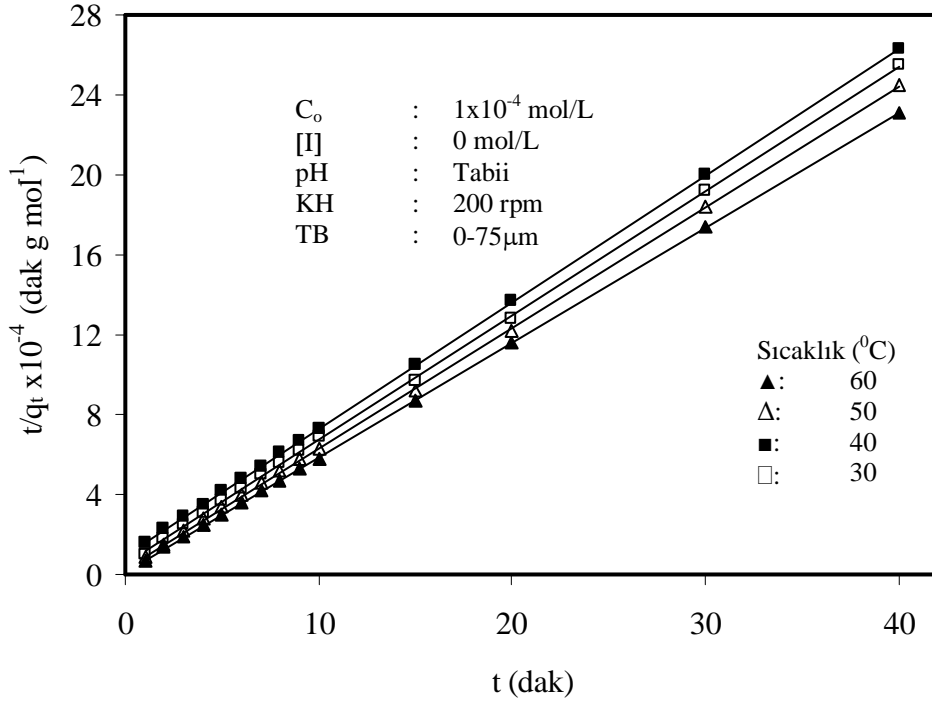
Şekil 4.10 Şekil 3.7'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.11 Şekil 3.8'deki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.12 Şekil 3.9'daki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.13 Şekil 3.10'daki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrileri

Çizelge 4.4 Fındık kabuğu yüzeyinde MM adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

Parametreler						Kinetik modeller					Adsorpsiyon mekanizması					$t_{1/2}$ (dak)	
T (°C)	[C ₀] (mol/L) x10 ⁴	pH	KH (rpm)	[I] (mol/L)	TB (µm)	Birinci derece R ²	İkinci derece				Kütle transfer R ²	İntra-partikül difüzyon					
							Q _{e(hes)} (mol/g) x10 ⁵	Q _{e(den)} (mol/g) x10 ⁵	k ₂ (g/mol.dak)	R ²		k _{i,1} x10 ⁵	R ²	k _{i,2} x10 ⁶	R ²		D (cm ² /s) x10 ⁶
30	1	Tabii	200	0	0-75	0,9637	15,8	15,2	4006	0,9999	0,7047	4,35	0,9655	6,18	0,9224	6,7	1,58
40	1	Tabii	200	0	0-75	0,8738	16,1	15,7	6856	0,9997	0,6634	2,82	0,9883	4,43	0,7588	11,6	0,91
50	1	Tabii	200	0	0-75	0,9935	16,6	16,3	10911	0,9997	0,6634	2,32	0,9755	3,18	0,6866	19,1	0,55
60	1	Tabii	200	0	0-75	0,8959	17,4	17,3	21082	0,9998	0,5018	2,52	0,9924	1,65	0,816	38,8	0,27
30	1	3	200	0	0-75	0,9833	11,3	10,5	2872	0,9999	0,7374	2,82	0,9952	6,31	0,9387	3,4	3,07
30	1	5	200	0	0-75	0,9814	16,6	16,1	5381	0,9998	0,6650	4,06	0,9787	4,90	0,8963	9,4	1,12
30	1	7	200	0	0-75	0,9947	18,0	17,8	11576	0,9999	0,6823	3,56	0,9866	3,29	0,6936	22,0	0,48
30	1	9	200	0	0-75	0,9594	19,3	19,1	17757	0,9999	0,9537	2,92	0,9609	2,22	0,8442	36,2	0,29
30	1	Tabii	300	0	0-75	0,9514	16,2	15,8	6354	0,9999	0,6450	3,87	0,9441	4,23	0,9666	10,9	0,97
30	1	Tabii	400	0	0-75	0,9394	16,5	16,2	7158	0,9999	0,6383	4,16	0,9531	4,42	0,9663	12,5	0,84
30	2	Tabii	200	0	0-75	0,9342	18,5	18,3	4660	0,9999	0,5435	4,93	0,9577	6,72	0,8677	9,1	1,16
30	3	Tabii	200	0	0-75	0,9733	20,6	20,0	5574	0,9997	0,4932	4,46	0,9804	7,15	0,7397	12,1	0,87
30	1	Tabii	200	0,001	0-75	0,9638	16,7	16,1	4161	0,9998	0,8023	4,38	0,9621	7,59	0,9598	7,3	1,44
30	1	Tabii	200	0,010	0-75	0,9397	17,7	17,2	4299	0,9998	0,8628	4,73	0,9663	7,61	0,9525	8,0	1,31
30	1	Tabii	200	0,100	0-75	0,9369	18,9	18,4	4439	0,9999	0,9817	5,57	0,9732	7,39	0,9064	8,8	1,19
30	1	Tabii	200	0	75-150	0,9188	14,1	13,4	3744	0,9998	0,6477	3,99	0,9655	5,42	0,9877	5,5	1,90
30	1	Tabii	200	0	150-200	0,9655	12,1	11,2	3466	0,9991	0,6929	2,72	0,9371	5,01	0,8686	4,4	2,38

4.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Fındık kabuğunun aktif noktalarında MM giderimi ya sıvı faz kütle transfer hızı ya da intrapartikül kütle transferi hızı ile yönetilir.

4.7.1 Kütle Transferi

Fındık kabuğu-çözelti ara yüzeyinde MM'nin kütle transfer katsayısı, β_L (m/s), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir [49].

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right)\beta_L S_s t \quad (4.7)$$

Burada K, Langmuir sabiti (L/g); m, adsorbentin kütlesi (g); ve S_s , adsorbentin yüzey alanıdır (m^2/g). $\ln[(C_t/C_0)-1/(1+mK)]$ 'nin t'ye karşı eğrisi lineer bir doğru vermelidir. Çizelge 4.4'de ki korelasyon katsayısı değerlerinden görüldüğü gibi R^2 değerleri oldukça düşüktür. Bu sonuç fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyon mekanizmasının kütle transferi şeklinde gerçekleşmediğini göstermektedir.

4.7.2 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Adsorbat türleri, birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici kademe olan intra-partikül difüzyon hızı ile çözelti fazından katı fazına taşınırlar. İntra-partikül difüzyon olasılığı, intrapartikül difüzyon modeli kullanılarak belirlenebilir [30]. Adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olan deneysel olarak bulunmuş fonksiyonel bir ilişki, giderimin, temas süresi t'den ziyade Weber-Morris eğrisi olarak bilinen $t^{1/2}$ ile orantılı olarak değiştiğini gösterir [84]:

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (4.8)$$

Burada k_i , intrapartikül difüzyon hızı sabitidir ($\text{mol/g min}^{1/2}$). Adsorpsiyon mekanizması intra-partikül difüzyon mekanizmasını izlediğinde, eşitlik (4.8)'e göre, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi, eğimi k_i ve kesim noktası C olan düz bir doğru vermelidir. Adsorpsiyon hızı üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın etkisi için çizilmiş intra-partikül difüzyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.14-4.18'de verilmektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi fındık kabuğu tarafından MM'nin gideriminde intrapartikül difüzyon mekanizmasının önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu grafikler aynı zamanda fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonunun, dış yüzeyde ki adsorpsiyonu ve iç kısımlardaki difüzyonu içeren çok basamaklı bir proses olduğunu göstermektedir. Basamaklar birbirinden bağımsız ise q_t 'nin $t^{0.5}$ 'e karşı eğrisi, tam mekanizmaya bağlı olarak çoğu zaman iki yada daha fazla kesişim çizgisi gösterir. Bu çizgilerden ilki yüzey adsorpsiyonunu ve ikincisi ise intra-partikül difüzyonu temsil eder [49]. Şekil 14-18'den görüldüğü gibi tüm şartlarda sorpsiyon prosesi birbiri ile kesişen ve eğimleri birbirinden farklı olan iki lineer doğru sergilemektedir. Başlangıçtaki doğrusal kısım düzleşen bir eğri ile sona ermekte ve bunu ikinci bir eğimi daha düşük doğru izlemektedir. İntrapartikül difüzyon grafiğindeki iki faz, sorpsiyon işleminin yüzey sorpsiyonu ve intrapartikül difüzyon ile birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. Grafiklerdeki birinci doğrusal kısım sınır tabaka etkisini gösterirken; ikinci doğrusal kısım ise intrapartikül veya gözenek difüzyonunun etkisini göstermektedir. Grafiğin ikinci lineer parçasının eğimi, intrapartikül difüzyon hız sabitini (k_{i2}) verir [85]. Çizelge 4.4, adsorpsiyon mekanizmasının intrapartikül difüzyon mekanizmasına göre gerçekleştiği durum için hesaplanmış model parametrelerini göstermektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi intrapartikül difüzyon hız sabiti (k_{i2}), 1.65×10^{-6} ile 7.61×10^{-6} $\text{mol/dak}^{1/2}$ g aralığında değişmektedir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında hesaplanmış intrapartikül difüzyon katsayısı (k_{i2}) değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. k_{i2} değerlerinin artan başlangıç MM konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur. Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon prosesi için çok önemlidir. Genel olarak yürütücü kuvvet çözelti bulkundaki adsorbat konsantrasyonu ile değişir. Adsorbat konsantrasyonunun artması, MM'nin difüzyon hızını arttıran yürütücü kuvvetin artmasıyla sonuçlanır [60]. Diğer taraftan, grafiğin kesim noktası sınır tabaka etkisini belirtir. Kesim noktası ne kadar büyükse hız-belirleyici basamağa yüzey sorpsiyonunun katkısı o kadar büyüktür. İntrapartikül difüzyon

grafiğinin ikili doğası hem film hem de gözenek difüzyonunun varlığını da belirtir [85].

Çizelge 4.5, sulu çözeltilerden çeşitli adsorbentler yüzeyine MM'nin adsorpsiyon derecesini ve mekanizmasını göstermektedir. Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi benzer sonuçlar aktif karbon, pith, perlit, odun talaşı, modifiye bataklık kömürü gibi adsorbentler üzerinde MM'nin adsorpsiyonu için de bulunmuştur.

4.8 Aktivasyon Parametreleri

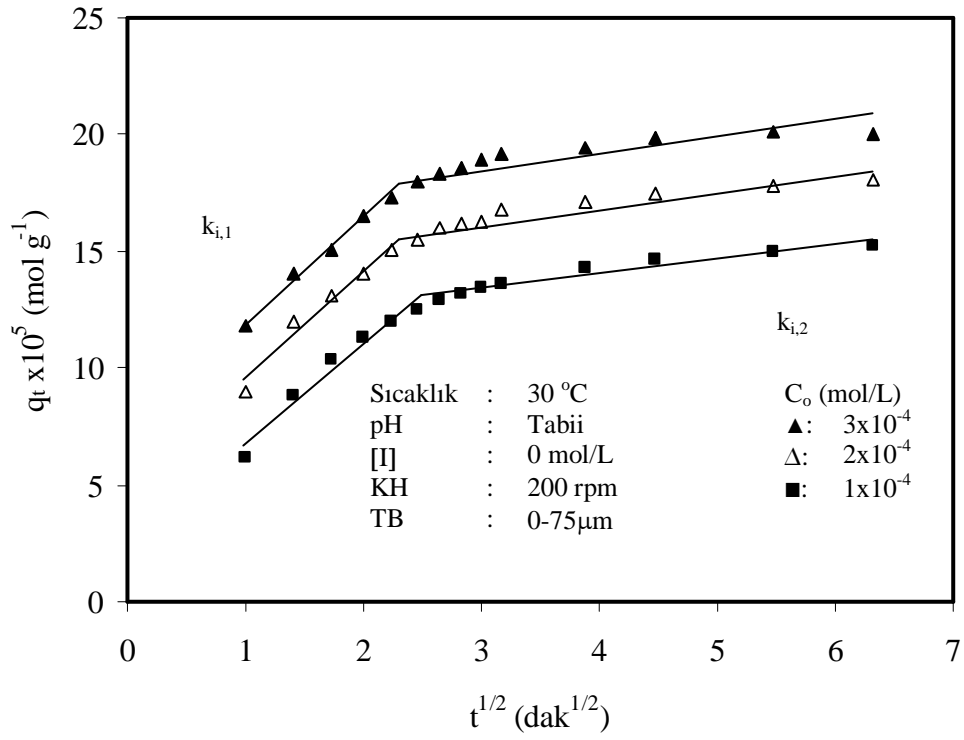
Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi, Arrhenius ilişkisi ile hesaplanabilir [86,88]:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (4.9)$$

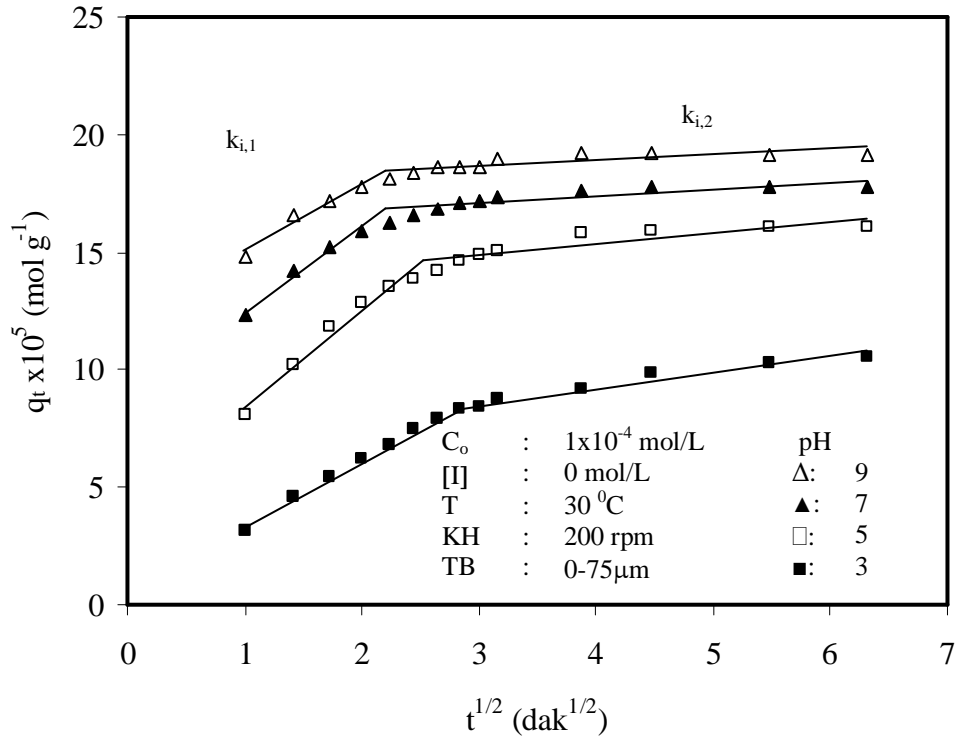
Burada E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol); k_0 , Arrhenius faktörü (g/mol dak); R_g , gaz sabiti (J/mol K); T , çözelti sıcaklığıdır (K). Eşitlik (4.9)'a göre $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-E_a/R_g$ ve kesim noktası, $\ln k_0$ olan düz bir doğru verir (Şekil 4.19). Eşitlik (4.9)'dan, aktivasyon enerjisinin değeri E_a , 45,6 kJ/mol olarak hesaplandı. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun türü hakkında önemli bilgi verir. 50 kJ/mol'den düşük aktivasyon enerjileri fiziksel adsorpsiyonu ve 60 kJ/mol'den büyük aktivasyon enerjileri (60-800 kJ/mol) kimyasal adsorpsiyonu işaret eder [89]. Fındık kabuğu yüzeyine MM'nin adsorpsiyonu için elde edilmiş sonuç, adsorpsiyon prosesinin fiziksel sorpsiyona karşılık gelen bir enerji bariyerine sahip olduğunu gösteriyor. Bu durumda fındık kabuğu ve MM arasındaki etkileşimlerin, boyarmadde ve adsorbent tanecikler arasındaki Van der Walls kuvvetleri, elektrostatik çekim kuvvetleri veya hidrojen bağlarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonuçlar, citosan üzerinde reaktif kırmızı 189'un adsorpsiyonu için bulunmuş 43,0 kJ/mol [90]; uçucu kül üzerinde poliklorlanmış bifenillerin adsorpsiyonu için bulunmuş 5,6-49,1 kJ/mol [91]; ve sepiyolit yüzeyinde maksilon blue GRL nin adsorpsiyonu için bulunmuş 33,96 kJ/mol [78] değerleri ile uyum içindedir.

Çizelge 4.5 Çeşitli adsorbent yüzeylerinde MM'nin adsorpsiyon dereceleri ve adsorpsiyon mekanizmaları

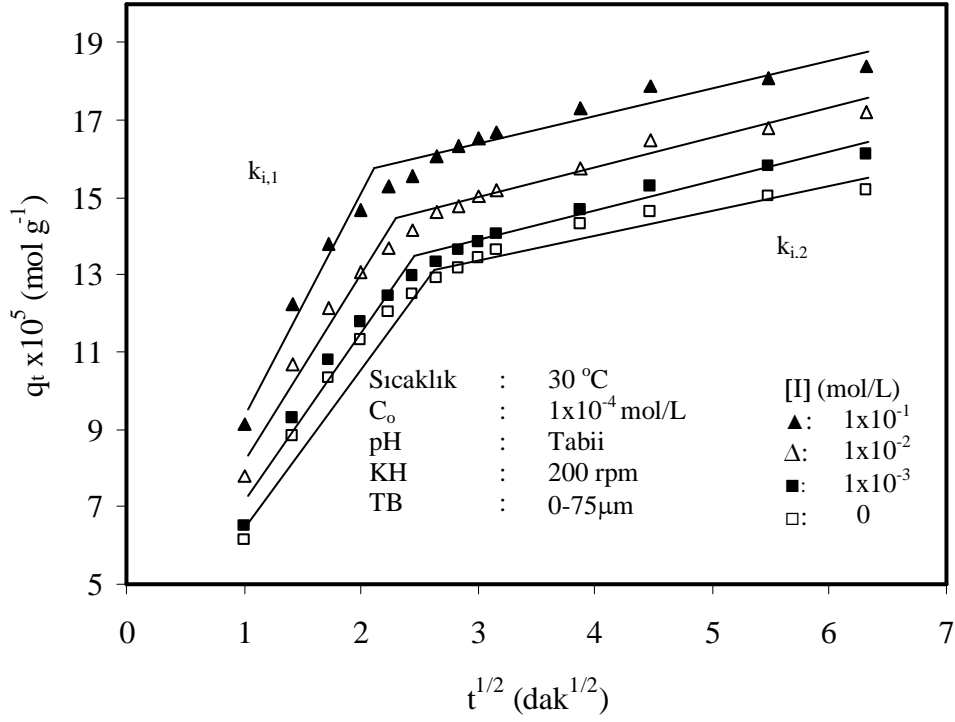
Adsorbentler	Adsorpsiyon derecesi	Adsorpsiyon mekanizması	Referanslar
Modifiye diatomit	Yalancı ikinci derece	İntra-partikül difüzyon	[86]
Citosan	Lagergren birinci derece	İntra-partikül difüzyon	[82]
Biyolojik atık klü	Modifiye Freundlich eşitliği	İntra-partikül difüzyon	[60]
Karbon	Yalancı ikinci derece	İntra-partikül difüzyon	[61]
Neem yaprağı tozu	Yalancı birinci derece	Yüzey adsorpsiyonu ve gözenek difüzyonu	[49]
Sedir ağacı talaşı	Yalancı ikinci derece	Film ve tanecik difüzyonu	[62]
Ezilmiş tuğla	Yalancı ikinci derece	Film ve tanecik difüzyonu	[62]
Buğday kabuğu	Yalancı ikinci derece	-----	[30]
Aktif karbon	Yalancı birinci derece	İntra-partikül difüzyon	[87]
Perlit	Yalancı ikinci derece	İntra-partikül difüzyon	[76]
Sepiyolit	Yalancı ikinci derece	Intraparticle diffusion	[35]
Fındık kabuğu	Yalancı ikinci derece	Intraparticle diffusion	Bu çalışma



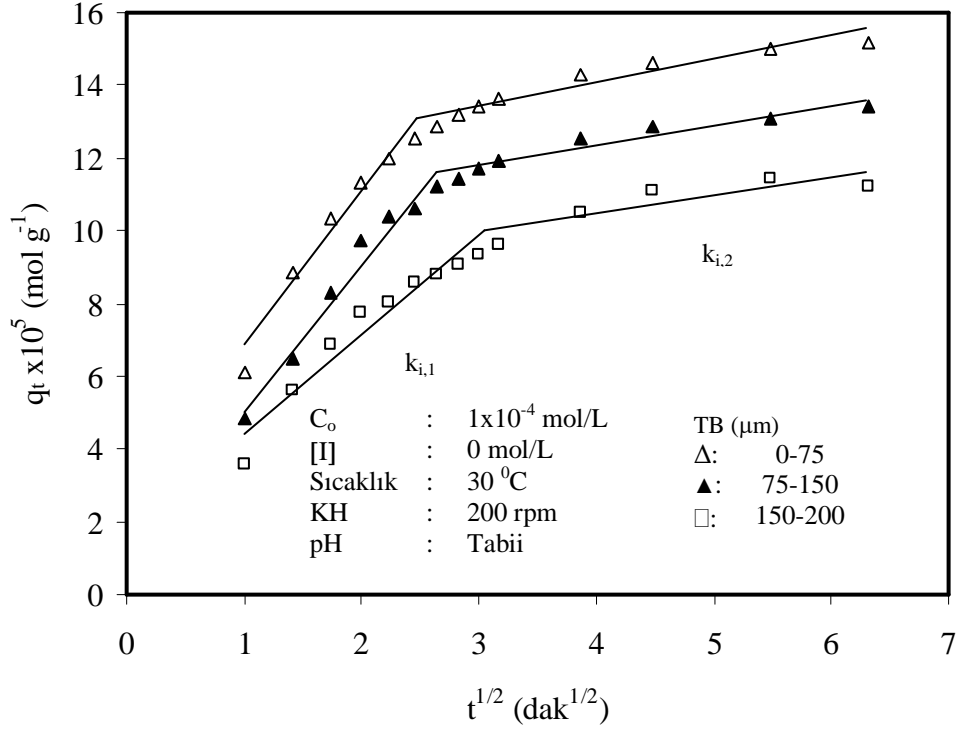
Şekil 4.14 Farklı başlangıç MM konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri



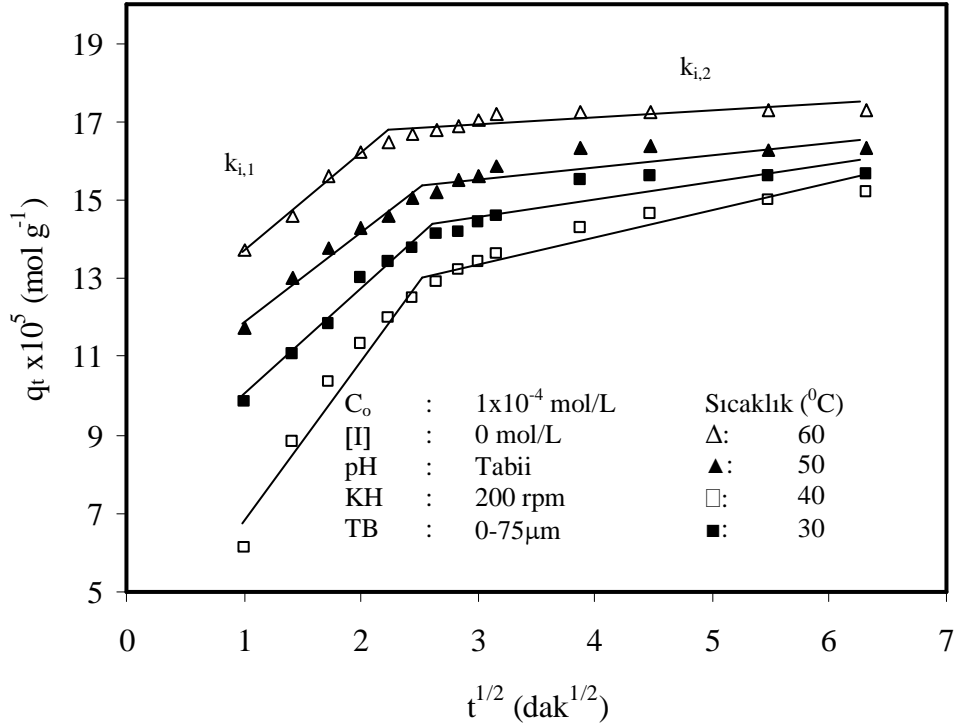
Şekil 4.15 Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.16 Farklı iyon şiddetleri için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.17 Farklı tane boyutları için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklar için intra-partikül difüzyon eğrileri

Entalpi (ΔH^*), entropi (ΔS^*) ve serbest enerji (ΔG^*) gibi termodinamik aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için Eyring eşitliği kullanıldı [92]:

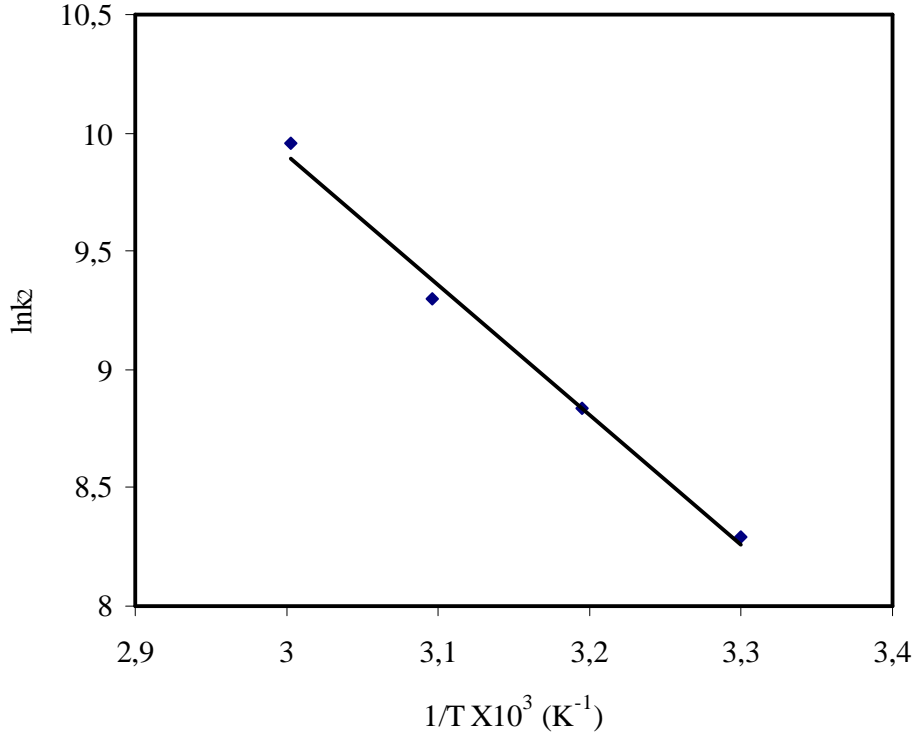
$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h_p}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (4.10)$$

Burada k_b ve h , sırasıyla Boltzmann ve Planck sabitleridir. (4.10) eşitliğine göre $\ln(k/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-(\Delta H^*/R_g)$ ve kesim noktası $[\ln(k_b/h) + (\Delta S^*/R_g)]$ olan düz bir doğru verecektir (Şekil 4.20). Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi ile entalpi ve entropi arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilebilir:

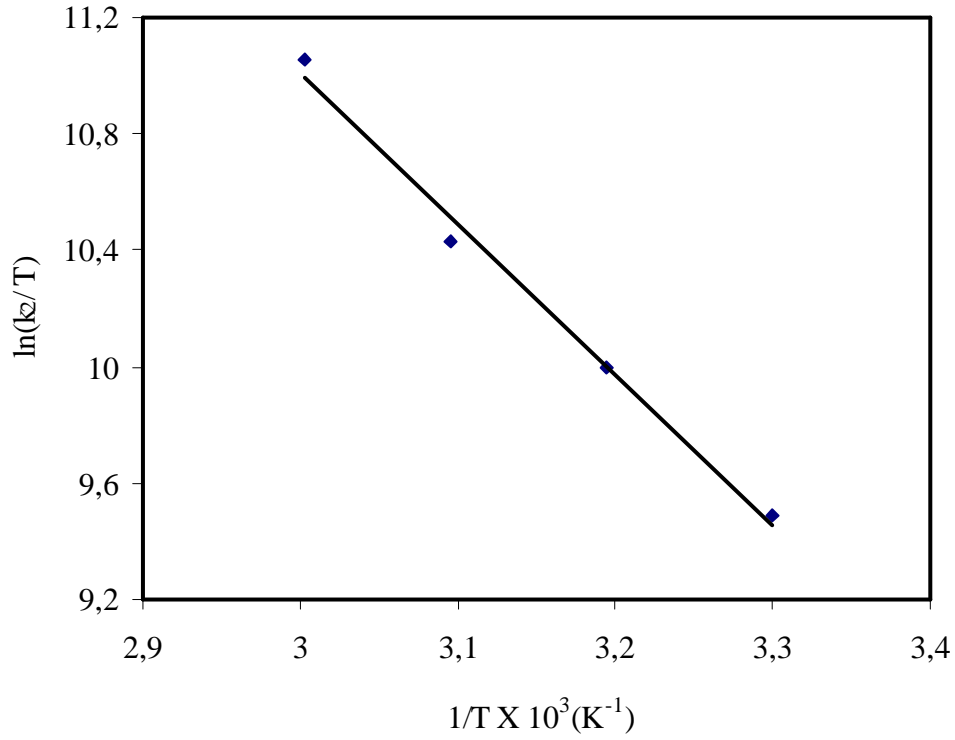
$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.11)$$

Gibbs enerji değişimi için 30 °C'de elde edilen sonuç 83.4 kJ/mol'dür. Standart entalpi değişiminin değeri (42,96 kJ/mol), etkileşimlerin zayıf kuvvetleri

içeren bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve aynı zamanda prosesin, endotermik olduğunu göstermektedir [93]. Standart entropi değişimi ΔS^* değeri (-133,45 J/K mol) elde edilmiştir.



Şekil 4.19 Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi



Şekil 4.20 MM'nin adsorpsiyon için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.9 Sonuçlar

Fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın; ve adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti, tane boyutu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

Asorpsiyon dengesi deneylerinde fındık kabuğu yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonunun artan pH, iyon şiddeti, sıcaklık ve azalan tanecik boyutuyla arttığını; adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu; deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğunu; adsorpsiyon ısısı değerinden, adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimlerin fiziksel kaynaklı olduğunu bulduk. Ayrıca boyutsuz ayırma faktörü sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminin de fındık kabuğunun kullanılabileceğini göstermiştir.

Adsorpsiyon kinetiği deneylerinde adsorpsiyon hızının artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık, ve azalan tane boyutuyla ile artığını; deneysel verilerin ikinci derece kinetik hız eşitliği ile uyum içinde olduğunu; adsorpsiyon mekanizmasının fındık kabuğu taneciklerinin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difizyon mekanizması olduğunu bulduk. Arrhenius eşitliğinden adsorpsiyon prosesi için aktivasyon enerjisinin değerini (E_a) 45,6 kJ/mol olarak belirledik. Adsorpsiyon prosesi için termodinamik aktivasyon entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerini sırasıyla 83.4 kJ/mol, -133.45 J/mol K ve 42.96 kJ/mol olarak hesapladık. Adsorpsiyon entalpi değişiminin pozitif değer, adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu gösterdi.

Sonuç olarak fındık kabuğu ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu, su ve atık su sistemlerinden kirliliklerin giderimi için basit, hızlı ve ekonomik bir metot olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mehlenbacher, S.A., Smith, D.C., “Heritability of ease of hazelnut pellicle removal”, Hort Science., (1992) **23**, 1053.
- [2] Marti, J.T., “World Hazelnut prduction”, Institute de recerca I. Tecnologia Agroalimentaries (IRTA) Annual Report, Spain, (2001).
- [3] Kulaç, A., Türk Fındık Piyasası Ve Türk Fındığının Dış Talebinin Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, (1997).
- [4] Günhan, G., Bazı boyarmaddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, (2006).
- [5] Özdemir, Y., Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [6] Yörükoğulları, E., Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (1997).
- [7] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [8] Ruthven, M.D., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, USA, (1984).
- [9] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, (2000).
- [10] Barrow, G.M., Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston, (1996).
- [11] Mayers, D., Surfaces, Interfaces and Colloids- Principles and Applications, Wiley-VCH, New York, (1999).
- [12] Douglas, M.R., Principles of adsorption and adsorption processes, A-Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, USA, (1984).
- [13] Alkan, M., Karadaş, M., Doğan M., and Demirbaş, Ö., “Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005) **281**, 240.
- [14] Attard, G., and Barnes, C., Surfaces, Oxford Science Publications, Oxford,

England, (1998).

- [15] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution.*, (1985) **24**, 307.
- [16] Rubin, A.J., and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces", (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 295-348, Ann Arbor, MI. (1981).
- [17] House, J.E., Principles of Chemical Kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA, (1997).
- [18] Mathews, A.P., Weber, W.J., *AIChE Symp. Ser.* **73**, 91-98 (1976).
- [19] Lagergren, S., and Svenska, B.K., *Veternskapsakad Handlingar.*, (1898) **24**(4), 1.
- [20] Ho, Y.S., and McKay, G., *Chem. Eng. J.*, (1998) **70**, 115.
- [21] Kumar, S., Upadhyay, S.N., and Upadhyay, Y.D., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, (1987) **37**, 281.
- [22] McKay, G., El-Geundi, M.S., Nassar, M.M., "Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith", *Water Res.*, (1987) **21**, 1513.
- [23] Nassar, M.M., "Intraparticle diffusion of Basic Red and Basic Yellow dyes on palm fruit bunch", *Water Science Technonology*, (1999) **40**, 7.
- [24] Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kardivelu, K., "Orange pell as an adsorbent in the removal of Acid Violat 17 (acid dye) from aqueous solutions", *Water Res.*, (1999) **33**, 8.
- [25] Wang, J., Huang, C.P., Allen, H.E., Cha, D.K., Kim, D.W., "Adsorption characteristics of dye on to sludge Particulates", *Journal of Colloid and Interface Science*, (1998) **208**, 518.
- [26] Namasivayam, C., Prabha, D., Kumutha M., "Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by adsorption on to Banama Pith", *Bioresource Technolgy*, (1998) **64**, 77.
- [27] Bouzaida, I., Rammah, MB., "Adsorption of acid dyes on treated cotton in a countinuous system", *Materials Science and Engineering*, (2002) **21**, 151.
- [28] Doğan, M., Alkan, M. and Onganer, Y. "Adsorption of methylene blue on perlite from aqueous solutions", *Water, Air and Soil Pollutio*, (2000) **120**, 229.
- [29] Doğan, M. and Alkan, M. "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite", *Chemospher*, (2003) **50**, 517.

- [30] Bulut, Y., Aydın, H., “A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells”, *Desalination*, (2006) **194**, 259.
- [31] Karaoğlu, H., Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir (2006)
- [32] Doğan, M., Alkan, M., “Removal of methyl violet from aqueous solutions by perlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2003) **267**, 32.
- [33] Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P., Rother, E., “Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH”, *Bioresource Technology*, (2006) **97**, 512.
- [34] Demirbaş, O., Alkan, M., Doğan, M., “The removal of victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material”, *Adsorption*, (2002) **8**, 341.
- [35] Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., “Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite”, *Dyes and Pigments*, (2007) **75(3)**, 701.
- [36] Namasivayam, C., Kumar, M.D., Begum, R.A., ”Waste coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters”, *Biomater. Bioenerg*, (2001) **21**, 477.
- [37] Ozacar, M., Sengil, I.A., “Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust”, *Biores. Technol.*, (2005) **96**, 791.
- [38] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., “Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption”, *Fresenius Environmental Bulletin*, (2004) **13(11a)**, 1112.
- [39] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., “Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, (2004) **B116**, 135.
- [40] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö. and Doğan, M., “Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite”, *Dyes and Pigments*, (2005) **65**, 251.
- [41] Gupta, V.K., Suhas, A.I., Saini, V.K., “Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2004) **43**, 1740.
- [42] Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G.S., Gosh, D., “Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2003) **42**, 1965.

- [43] Schiewer, S., Volesky, B., "Modelling of proton-metal ion exchange in biosorption", *Environmental Science and Technology*, (1995) **29(12)**, 3049.
- [44] Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., "Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*", *Bioresource Technology*, (1999) **70(1)**, 95.
- [45] Harris, O.P., Ramelow, G.J., "Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*", *Environmental Science and Technology*, (1990) **24(2)**, 220.
- [46] Summers, R.S., Roberts, P.V., "GAC adsorption of humic substances II. Size exclusion and electrostatic interactions", *J Colloid Interface Sci*, (1988) **122**, 382.
- [47] Mittal, A., "Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers", *Journal of Hazardous Materials*, (2006) **B133**, 196.
- [48] Ferrero, F., "Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, (2007) **142**, 144.
- [49] Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., "Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder", *Dyes Pigments*, (2005) **65**, 51.
- [50] Narine, D.R., Guy, R.D., "Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems", *Clays Clay Miner*, (1981) **29**, 205.
- [52] Guo, Y., Yang, S., Fu, W., Qi, J., Li, R., Wang, Z., Xu, H., "Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Dyes. Pigments*, (2003) **56**, 219.
- [53] Annadurai, G., "Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies", *Iranian Polynter Jourual*, (2002) **11(4)**, 237.
- [54] Alkan, M., Doğan, M., "Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite", *Fresenius Environ Bull.*, (2003) **12(5)**, 418.
- [55] Aksu, Z., Tezer, S., "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature", *Process Biochem.*, (2001) **36**, 431.
- [56] Singh, D.K., Srivastava ,B., "Removal of basic dyes from aqueous solutions by chemically treated Psidium Guyava leaves", *Indian J Environ Healt*, (1999) **41**, 333.

- [57] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., “Adsorption of methylene blue on kaolinite”, *Appl Clay Sci.*, (2002) **20**, 295.
- [58] Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G., “Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon”, *Dyes and Pigments*, (2007) **74**, 34.
- [59] You, L., Wu, Z., Kim, T., Lee, K., “Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl)hexane”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006) **300**, 526.
- [60] Weng, C.-H., Pan, Y.-F., “Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (2006) **274**, 154.
- [61] Kavitha, D., Namasivayam, C., “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon”, *Bioresource Technology*, (2007) **98(1)**, 14.
- [62] Hamdaoui, O., “Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick”, *Journal of Hazardous Materials*, (2006) **B135**, 264.
- [63] Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R., “Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste”, *Dyes Pigments* (2004) **63**, 243.
- [64] Vadivelan, V., Vasanth Kumar, K., “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *J. Colloid Interface Sci.*, (2005) **286**, 90.
- [65] Banerjee, S., Dastidar, M.G., “Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics”, *Bioresource Technol.*, (2005) **96(17)**, 1919.
- [66] Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S., Mazmancı, M.A., “Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions”, *J. Coll. Interface Sci.*, (2005) **286**, 53.
- [67] Tsai, W.T., Yang, J.M., Lai, C.W., Cheng, Y.H., Lin, C.C., Yeh, C.W., “Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane”, *Bioresource Technol.*, (2006) **97(3)**, 488.
- [68] Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., “A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods”, *Chemosphere*, (2005) **60(10)**, 1401.
- [69] Legrouiri, K., Khouyab, E., Ezzinea, M., Hannachea, H., Denoyelc, R.,

- Pallierd, R., Naslaid, R., "Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid", *J. Haz. Mat.*, (2005) **B118**, 259.
- [70] Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., "Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant conditions", *Ind. Engng. Chem. Fundam.*, (1966) **5**, 212.
- [71] Tokiwa, F., Surfactants, Tokyo, Japan, (1983).
- [72] Nasseem, R., Tahir, S., "Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", *Water Res.*, (2001) **35**, 3982.
- [73] McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., *Water Res.*, (1980) **14**, 21.
- [74] Malik, P.K., "Use of activated carbons prepared from sawdust and ricehusk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36", *Dyes Pigments*, (2003) **56**, 239.
- [75] Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., "A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes", *Sep Sci Technol.*, (2003) **38**, 463.
- [76] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite", *J. Haz. Mat.*, (2004) **B109**, 141.
- [77] Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M., "Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent", *Process Biochem.*, (2005) **40**, 119.
- [78] Doğan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Ozdemir, Y., Ozmetin, C., "Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions", *Chem Eng J.* (2006) **124**, 89.
- [79] Liu, R., Liu, X., Tang, H., Su, Y., "Sorption Behavior of Dye Compounds onto Natural Sediment of Qinghe River", *J Colloid Interf Sci.*, (2001) **239**, 475.
- [80] Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M., "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash", *Water Res.*, (2003) **37**, 4938.
- [81] German-Heins, J., Flury, M., "Sorption of brilliant blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength", *Geoderma*, (2000) **97**, 87.
- [82] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.*, (2002) **B92**, 263.
- [83] Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Demirbaş, Ö., Turan, P., "Adsorption

Kinetics and Mechanism of Maxilon Blue 5G Dye on Sepiolite from Aqueous Solutions”, *Chem Eng J.*, (2008) **139**, 213.

- [84] Weber, W.J., Morris. J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng.*, (1963) **89**, 31.
- [85] Kumar, K.V., Kumaran, A., “Removal of methylene blue by mango seed kernel powder”, *Biochem Eng J.* (2005) **27**, 83.
- [86] Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S., “Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study”, *J Colloid Interf Sci.*, (2005) **287**, 6.
- [87] Kanan, N., Sundaram, M.M., “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study”, *Dyes Pigments*, (2001) **51**, 25.
- [88] Thomas, W.J., Crittenden B. Adsorption Technology and Design, Reed Educational and Professional Publishing, Oxford, England, (1998).
- [89] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., “Removal of PCBs from wastewater using fly ash”, *Chemosphere*, (2003) **53**, 655.
- [90] Chiou, M.S., Li, H.Y., “Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads”, *Chemosphere*, (2003) **50**, 1095.
- [91] Sankar, M., Sekaran, G., Sadulla, S., Ramasami, T., “Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process”, *J Chem Technol Biotechnol*, (1999) **74**, 337.
- [92] Laidler, K.J., Meiser, J.M., Physical Chemistry, Houghton Mifflin, New York, (1999)
- [93] Singh, D., “Studies of the Adsorption Thermodynamics of Oxamyl on Fly Ash”, *Adsorp Sci Technol*, (2000) **18(8)**, 741.