

T.C
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELMA VE PORTAKAL KABUĞU ÜZERİNE MALAŞİT
YEŞİLİNİN SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU**

Leyla KULE

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN, 2014

KİLİS

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmanlığında, Leyla KULE tarafından hazırlanan “Elma ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu” adlı tez çalışması 16.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Üyeler	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
--------	-----------------------------	------

Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya ABD)	
---------------	---	--

Üye	Doç.. Dr. Kani ARICI (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik ABD)	
------------	--	--

Üye	Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya ABD)	
------------	--	--

Bu tezin kabulü, Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2011 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELMA VE PORTAKAL KABUĞU ÜZERİNE MALAŞİT YEŞİLİNİN SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU

Leyla KULE

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl : 2014

Sayfa :107

Bu çalışmada, elma ve portakal kabuğu malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Elma ve portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Malaşit yeşilinin adsorpsiyonu artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve çözelti pH'sı ile artmıştır.

Adsorpsiyon üzerine iyonik kuvvetin etkisi incelenmiştir ve ayrıca desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İyonik kuvvet, 0.05 M'lık tuz konsantrasyonu varlığında adsorpsiyonda azalmaya neden olmuştur. Desorpsiyon çalışmaları, boya molekülü ve adsorbentler arasında kimyasal bir aktivasyonun meydana gelebileceğini göstermiştir.

Adsorpsiyon denge verileri Freundlich ve Langmuir, izoterm modellerine göre analiz edildi. Adsorpsiyonun, portakal kabuğu için en iyi Langmuir izoterm modeline, elma kabuğu için ise Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir.

Kinetik incelemeler, adsorpsiyonun her iki adsorbent için yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uyduğunu göstermiştir. Ayrıca, termodinamik incelemeler, malaşit yeşilinin adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elma kabuğu, Portakal kabuğu, Malaşit yeşili, adsorpsiyon, desorpsiyon, iyonik gc.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF MALACHITE GREEN FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO APPLE AND ORANGE SHELLS

Leyla KULE

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year: 2014

pages:107

In this study, apple shell and orange peel were used as adsorbents for the adsorption of dye malachite green dye from aqueous solution. Effects of initial dye concentration, solution pH and temperature on the adsorption were studied as a function of contact time. The adsorption of malachite green on both adsorbents increased with increasing initial dye concentration, solution pH and temperature.

The effect of ionic strength on adsorption was investigated, and desorption studies were performed, also. Ionic strength caused a decrease in adsorption in the presence of 0.05 M salt in medium. Desorption studies indicated that a chemical activation would be occurred between dye molecule and adsorbents.

The data of the adsorption were analyzed to the Langmuir and the Freundlich isotherm models. It was seen that the adsorption was in best consistent with the Langmuir isotherm for orange peel and the Freundlich isotherm for apple shell, respectively. Adsorption kinetics obeyed the pseudo-second order and intraparticle diffusion models in case of the adsorption on both adsorbents. Moreover, thermodynamic studies showed that the adsorption was spontaneous and endothermic nature.

Key Words: Apple shell, orange peel, Malachite green, adsorption, desorption, ionic strength

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren hocam ve danıőmanım Sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOğLU'na,

Tez çalıőmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum her alanda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ ve Arő. Gör. Evrim BARAN'a

Yüksek lisans çalıőmalarımın tamamında desteğini ve sabrını eksik etmeden yanımda oldukları için sevgili eőim ve kızıma sonsuz teőekkürlerimi sunar,

Çalıőmalarım sırasında kaybettiğim anneciğimi rahmetle anarım.

Bu tez alıőması 2019/1/LTP01 nolu BAP tarafından desteklenmiőtir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine teőekkürlerimi sunarım.

Leyla KULE
Kilis, Haziran 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
1. 1. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri	2
1. 1. 1. Kimyasal Yöntemler.....	2
1. 1. 1. 1. Oksidasyon.....	3
1. 1. 1. 2. Kimyasal çöktürme.....	4
1. 1. 2. Biyolojik Yöntemler.....	4
1. 1. 2. 1. Aerobik arıtma.....	4
1. 1. 2. 2. Anaerobik arıtım.....	5
1. 1. 3. Fiziksel Yöntemler	5
1. 1. 3. 1. Membran filtre.....	5
1. 1. 3. 2. Adsorpsiyon yöntemi.....	6
2. TEORİK BİLGİ	8
2. 1. Boyar Madde	8
2. 1. 1. Çözünürlüğe Göre Boyar Maddeler.....	8
2. 1. 1. 1. Suda çözünen boyar maddeler.....	8
2. 1. 1. 2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	9
2. 1. 2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	10
2. 1. 2. 1. Bazik boyar maddeler.....	10
2. 1. 2. 2. Asit boyar maddeler.....	11
2. 1. 2. 3. Direkt boyar maddeler	11
2. 1. 2. 4. Mordan boyar maddeler.....	11
2. 1. 2. 5. Küpe boyar maddeler	11
2. 1. 2. 6. İnkişaf boyar maddeler.....	12

2. 1. 2. 7. Metal-Kompleks boyar maddeler.....	12
2. 1. 2. 8. Dispers boyar maddeler	12
2. 1. 2. 9. Pigment boyar maddeler.....	12
2. 1. 2. 10. Reaktif boyar maddeler	13
2. 1. 3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler.....	13
2. 1. 3. 1. Azo boyar maddeleri	13
2. 1. 3. 2. Nitro ve Nitrozo boyar maddeleri.....	14
2. 1. 3. 3. Arilmetin boyar maddeleri	14
2. 1. 3. 4. Karbonil boyar maddeleri.....	14
2. 1. 3. 5. Kükürt boyar maddeleri	14
2. 2. Adsorpsiyon.....	16
2. 2. 1. Adsorpsiyon Kuvvetleri	16
2. 2. 2. Adsorpsiyon Türleri.....	17
2. 2. 3. Adsorpsiyon Denge Kuramları.....	19
2. 2. 3. 1. Langmuir izotermi.....	24
2. 2. 3. 2. Freundlich izotermi.....	25
2. 2. 4. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler.....	26
2. 2. 4. 1. Adsorbent yüzey alanı.....	26
2. 2. 4. 2. Adsorbent çözünürlüğü.....	27
2. 2. 4. 3. Adsorbent tanecik boyutu.....	27
2. 2. 4. 4. Temas Süresi.....	27
2. 2. 4. 5. pH.....	28
2. 2. 4. 6. Sıcaklık.....	28
2. 2. 5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	29
2. 2. 6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	29
2. 2. 6. 1. Yalancı birinci dereceden hız eşitliği.....	29
2. 2. 6. 2. Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği.....	30
2. 2. 6. 3. Molekül içi difüzyon modeli.....	31
2. 3. Portakal Kabuğu.....	31
2. 4. Elma Kabuğu.....	33
2. 5. Kaynak Özeti.....	35
3. MATERYAL VE METOT	
3. 1. Materyal.....	40
3. 1. 1. Portakal Kabuğu.....	40

3. 1. 2. Elma Kabuğu.....	40
3. 1. 3. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3. 1. 4. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri.....	40
3. 1. 5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	42
3. 1. 6. Deneylerde Kullanılan Aletler.....	43
3. 2. Metot.....	43
3. 2. 1. Portakal Kabuğunun Hazırlanması.....	43
3. 2. 2. Portakal Kabuğunun Modifiye Edilmesi.....	43
3. 2. 3. Elma Kabuğunun Hazırlanması.....	44
3. 2. 4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri	44
3. 2. 5. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarının Hesaplanması.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4. 1. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi.....	46
4.2. Adsorplanan Boya Miktarı Üzerine pH'nın Etkisi.....	51
4.3. Adsorplanan Boya Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	53
4.4. Desorpsiyon Deneylerinden Elde Edilen Bulgular.....	55
4.5. Adsorplanan Boya Miktarı Üzerine İyonik Şiddetin Etkisi.....	57
4.6. İzoterm İncelemeleri.....	58
4.6.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	60
4.6.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	62
4.7. SEM Analizi.....	65
4.8. FT-IR İncelemeleri.....	67
4.9. Kinetik İncelemeler.....	70
4.9.1. Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Model.....	70
4.9.2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Model.....	73
4.9.3. Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion).....	76
4.10. Termodinamik İncelemeler.....	79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
6.KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGELER DİZİNİ

- τ : %50 Adsorpsiyonunun gerçekleştiği süre (dk)'dir.
- θ : Lineer akış hızı (mLdk^{-1}),
- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.
- C : Metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)
- C_e : Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu
- C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1}),
- k : Hız sabiti (Ldk^{-1})
- k : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti
- m : Adsorban miktarı (g),
- n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir
- q : adsorbanın birim ağırlığına tutulan metal iyonu miktarı (mol/g)
- Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı
- q_e : Denge, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı
- q_m : adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/g)
- q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1}),
- R : Evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol.K})$)
- t : Numune alma zamanı (dk)
- T : sıcaklık (K)
- x : Tutulan metal miktarı (mmol),

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ozon ile bazı boyar maddelerinin % giderimi.....	3
Çizelge 1.2 Koagülasyon ile bazı boyar maddelerin % giderimi.....	4
Çizelge 1.3. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin % giderimi.....	6
Çizelge 1.4. Aktif karbon ile bazı boyar maddelerin % giderimi.....	7
Çizelge 2.1. Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal tipler	15
Çizelge 2.2 Yapılarına göre kromofor gruplar.....	15
Çizelge 2. 3. Portakal kabuğunun yüzde bileşimi.....	32
Çizelge 3.1. Malaşit yeşilinin özellikleri.....	42
Çizelge 4.1. Modifiyeli ve modifiyesiz portakal kabuğu üzerine elde edilen maksimum adsorpsiyon değerleri.....	48
Çizelge 4.2. Malaşit yeşili'nin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	62
Çizelge 4.3. Malaşit yeşilinin elma ve modifiyeli portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.....	64
Çizelge 4.4. Malaşit yeşili için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	64
Çizelge 4.5. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşilinin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin parametreleri.....	73
Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'in elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri.....	76
Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri.....	79
Çizelge 4.8. Malaşit yeşili'nin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	79
Çizelge 4.9. Malaşit yeşili'nin portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi.....	18
Şekil 2. 2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	21
Şekil 2. 3. (a) Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.....	32
Şekil 2. 3. (b) Pektin molekülünün kimyasal yapısı.....	32
Şekil 2. 4. (a) Prosiyanidin molekülünün kimyasal yapısı.....	35
Şekil 2. 4. (b) Katesin molekülünün kimyasal yapısı.....	35
Şekil 2. 4. (c) Epikatesin molekülünün kimyasal yapısı.....	35
Şekil 3. 1. Malaşit yeşili'in karbinol ve lökomalaşit yeşili formunun kimyasal yapısı..	41
Şekil 4.1. Elma kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	47
Şekil 4.2. Modifiyesiz portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunda denge anındaki % Adsorpsiyon ve q_e değişimi.....	48
Şekil 4.3. Modifiyeli portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunda denge anındaki % Adsorpsiyon ve q_e değişimi.....	49
Şekil 4.4. Modiyeli portakal kabuğu yüzeyine MG'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	50
Şekil 4.5. Elma kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	51
Şekil 4.6. Modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi.....	52
Şekil 4.7. Elma Kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	53
Şekil 4.8. Modifiye edilmiş portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 4.9. Elma kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu.....	55
Şekil 4.10. Modifiye edilmiş portakal kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu.....	56
Şekil 4.11. Elma kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna tuzun etkisi....	57
Şekil 4.12. Elma kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	58
4.13. Portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna tuzun etkisi.....	59
Şekil 4.14. Portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi.....	59
Şekil 4.15. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	61

Şekil 4.16. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	61
Şekil 4.17. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	63
Şekil 4.18. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	63
Şekil 4.19. Elma kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.19. Elma kabuğunun (b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.20. Modifiye edilmiş portakal kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.20. Modifiye edilmiş portakal kabuğunun (b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.21. (a) Modifiyesiz portakal kabuğunun (b) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon öncesi, (c) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon sonrası FTIR görüntüleri.....	67
Şekil 4.22. Elma kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri.....	69
Şekil 4.23. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	71
Şekil 4.24. Malachite yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	72
Şekil 4.25. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği.....	74
Şekil 4.26. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği.....	75
Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlarda malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği.....	77
Şekil 4.28. Farklı konsantrasyonlarda malaşit yeşilinin portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği.....	78

1.GİRİŞ

Çevre kirliliği, bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, çevredeki cansız varlıklar üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak ta tanımlanır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Başlıca kirlilik çeşitleri: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirliliktir. Yerkürenin yüzde yetmişini oluşturan su kütlesi (hidrosfer) göz önüne alındığında ise su kirliliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği çeşitli boyar maddeler ve bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal iyonlarından dolayı ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksin etki yaptığı bilinmektedir (Serin, 2010) .

Tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan atık sular sınıfına girmektedir (Kahyaoğlu, 2007). Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı suyun en önemli fiziksel parametreleridir. Atık suyun içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksin maddeler (ağır metaller ve fenol türü bileşikler), azotlu ve fosforlu maddeler ise suyun kimyasal özelliğini etkileyen maddelerdir. Özellikle tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri, gıda, plastik gibi bir çok endüstriyel atık suların neden olduğu organik (proteinler, karbonhidratlar, yağ, gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), inorganik (krom, çinko, kurşun, nikel, bakır, arsenik, civa, antimon, kadmiyum vb.) ve çeşitli boyar madde kirlilikleri insan sağlığını

ve ekolojik dengeyi tehdit etmektedir. Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında 7×10^5 ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir. Bu renkli atıklar, akarsu, göl ve denizlere özellikle de yüzey sularında yer altı su sistemlerine karışarak içme sularını kirletebilir. Temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik durumların meydana gelmesine neden olur (Acemioğlu, 2004). Bu nedenle endüstriyel atıklardan bu tür boyar madde kirliliklerinin uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Bunun için aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, ters osmoz, koagülasyon, flokülasyon, ve biyolojik işlemler gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Her bir tekniğin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu yöntemlerden aktif karbon adsorpsiyonu ise organik ve inorganik boyar madde kirliliklerinin giderilmesinde oldukça etkilidir. Ancak aktif karbon kullanımı yüksek maliyet gerektirdiğinden, kil, zeolit, uçucu kül, perlit, ağaç ve meyve kabukları gibi daha ucuz adsorbentlerin kullanımı tercih edilmektedir (Eren, 2007).

1. 1. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan etkili tek bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir.

1. 1. 1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni, şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca halledilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir.

1. 1. 1. 1. Oksidasyon

Kolay uygulanabilirliği açısından kimyasal yöntemler arasında en çok kullanılan yöntem oksidasyon yöntemidir ve bu amaçla bu amaçla birçok farklı oksidant kullanılabilir. Örneğin H₂O₂, oksidasyon işleminde kullanılan oksitleyicilerden biridir. Fakat H₂O₂ saf halde stabil olmasından dolayı kullanılmadan önce aktifleştirilmesi gerekir (Slokar, 1998). H₂O₂ kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri ise organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır (Zepp, 1992). Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. nemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ,ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır (Wu ve Wang, 2001). Boyar madde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemle Cl⁻ boya molekülünün amino grubuna etki etmesi neticesinde azo bağının kırılmasını sağlar (Slokar, 1998).

Ozon kullanılarak bazı boyar maddelerin giderimini gösteren değerler izelge 1.1 de verilmiştir (Marmagne, 1996).

Çizelge 1. 1. Ozon ile bazı boyar maddelerinin % giderimi

Boya	Boya yapısı	Ozon Dozajı(mg/l)	%giderim
Asit Blue 113	Azo	54,8	87,8
		117,5	98,2
Basic Blue 41.1	Azo	44,5	97,6
		72,0	100
Vat Blue 4	Antrakünik	40,2	0
		84,6	19,8
Direct Red 89	Azo	44,9	94,4
		79,9	100
Reactive Red 184	Azo	40,7	83,2
		82,2	99,2

1. 1. 1. 2. Kimyasal çöktürme

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözülmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Kimyasal çöktürme, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşması gibi bir dezavantaja sahiptir (Lın, 1994).

Koagülasyon yöntemi kullanılarak bazı boyar maddelerin giderimi üzerine elde edilen değerler Çizelge 1.2 de verilmiştir (Marmagne, 1996).

Çizelge 1. 2 Koagülasyon ile bazı boyar maddelerin % giderim değerleri

Boya	Boya Yapısı	% Giderim
Asit Blue 113	Azo	97,2
Bazik Blue 41.1	Azo	100
Vat Blue 4	Antrakünik	49,1
Direct Red 89	Azo	90,3
Reactive Red 184	Azo	22,6

1. 1. 2. Biyolojik Yöntemler

1. 1. 2. 1. Aerobik arıtma

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan geleneksel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Atık suda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir, ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının

nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindedir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır (Willmott, 1998).

1. 1. 2. 2. Anaerobik arıtım

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson, 2001).

1. 1. 3. Fiziksel Yöntemler

1. 1. 3. 1. Membran filtre

Membran filtrasyonu ile atık sulardan boyar maddeleri gidermek mümkündür. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre avantajı sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç göstermesidir. Bu durum bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ters osmoz membranları % 90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır (Machenbach, 1998).

Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin giderimini gösteren değerler Çizelge 1.3 te verilmiştir (Marmagne, 1996).

Çizelge 1. 3. Membran Filtrasyon Yöntemi ile Bazı Boyar Maddelerin % Giderimi

Boya	Boya Yapısı	Mikro Filtrasyon ile % Giderim	Ultra Filtrasyon ile % Giderim	Nano Filtrasyon ile % Giderim
Asit Blue 113	Azo	5.0	98.1	99.1
Bazik Blue 41.1	Azo	11.0	98.0	99.5
Vat Blue 4	Antrakünik	80.5	95.6	98.2
Direct Red 89	Azo	1.7	96	97.7
Reaktive Red 184	Azo	6.7	96.2	98.3

1. 1. 3. 2. Aktif karbon yöntemi

Adsorpsiyon işleminde en etkili olan adsorbent günümüzde aktif karbon olarak bilinmektedir (Gurusamy, 2002). Aktif karbon, karbon içeriği yüksek ham materyallerin belirli kimyasal tuzlar ile yüksek sıcaklıklarda aktive edilmesiyle elde edilir. Aktif karbon büyük yüzey alanına sahip olup bir çok adsorbente göre yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir ve ekonomik olarak oldukça pahalıdır (Rajeshwarisivaraj, 2001). Aktif karbon karbon kökenli bir çok farklı materyalin (kömür, odun, linyit, hindistan cevizi kabuğu gibi) yüksek sıcaklıklarda (315-925°C) oksitleyici gazlara poroz yapının yapısı kazandırılması ile elde edilir. Ticari olarak kullanılan aktif karbonlarda yüzey alanları 600-1600 m²/g arasında değişmektedir (Droste, 1997). Aktif karbon adsorpsiyonu ile boya giderimi katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir verim sergiler. Adsorpsiyon kapasitesi kullanılan karbona ve atık suyun özelliklerine göre değişiklik gösterir. Karbonun rejenerasyonu, verimde düşüğe neden olur. Bu durumda daha fazla karbon kullanılması gerekebilir ve bu da maliyet açısından önemli bir dezavantajdır (Robinson, 2001).

Aktif karbon kullanılarak bazı boyar maddelerin giderimi üzerine elde edilen değerler, Çizelge 1.4 ile verilmiştir (Marmagne, 1996).

Çizelge 1. 4. Aktif karbon ile bazı boyar maddelerin % giderimi

Boya	Boya Yapısı	% Giderim
Asit Blue 113	Azo	95,5
Bazik Blue 41.1	Azo	100
Vat Blue 4	Antrakünik	10,1
Direct Red 89	Azo	59,0
Reactive Red 184	Azo	77,6

2. TEORİK BİLGİ

2. 1. Boyar Madde

Cisimleri renkli hale getirmek için kullanılan organik maddelere boyar madde denir. Boyar maddeler çözelti veya süspansiyon şeklinde kullanılırlar. Boyar maddeler cismin yüzeyi ile kimyasal etkileşmeye girerler, kazıma, silme veya yıkamayla uzaklaşmazlar (Wu ve Wang, 2001). Genel olarak boyar maddeler, temel özelliklerine göre 4 grupta sınıflandırılırlar (Doğan, 2009). Bunlar:

- Çözünürlük
- Boyama özellikleri
- Kimyasal yapı
- Kullanım alanları

2. 1. 1. Çözünürlüğe göre boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre iki sınıfa ayrılırlar.

- a) Suda çözünen boyar maddeler
- b) Suda çözünmeyen boyar maddeler

2. 1. 1. 1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde bünyesinde tuz oluşturabilen en az bir grup bulunur. Boyar maddelerin oluşumu esnasında kullanılan başlatıcılar eğer suda çözünen grup içermiyorlarsa, bu grup boyar madde moleküllerine daha sonraki safhalarda ilave edilerek çözünürlük özelliği kazandırılabilir. Başlatıcıların iyonik gruba sahip olmaları tercih edilen yöntemdir (Browski, 2001)

Sahip oldukları tuz oluşturabilme yapısına göre

- Anyonik suda çözünen boyar madde

- Katyonik suda çözünen boyar madde
- Zwitter iyon karakterli suda çözünen boyar madde olarak üçe ayrılırlar.

Anyonik Suda Çözünen Boyar maddeler: Suda çözünebilen grup olarak en çok sülfonik (-SO₃) kısmen de karboksilik (-COOH) asitlerin sodyum tuzlarına sahiptirler. Asit ve direkt boyar maddeler anyonik suda çözünen boyar maddelerdir.

Katyonik Suda Çözünen Boyar maddeler: Suda çözünebilen katyonik boyar maddeler kağıt, modifiye edilmiş naylon ve poliestere uygulanır. Moleküldeki çözünürlüğü bazik grup sağlar. Tıpta antiseptik olarak kullanılırlar.

Zwitter İyon Karakterli Boyar maddeler: Zwitter iyon karakterli boyar maddeler yapılarında hem asit hem de bazik grup bulundururlar.

2. 1. 1. 2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstil başta olmak üzere pek çok sahada kullanılan suda çözünmeyen boyar maddeleri farklı gruplara ayırabiliriz. Bunlar; substratta ve organik çözücülerde çözünen, çözünürlüğü geçici olan boyar maddelerdir.

- Substratta çözünen boyar maddeler: Substratta çözünen boyar maddeler genellikle elyaf üzerine uygulanan boyar maddelerdir. Suda süspansiyonlar halinde dağıtılarak kullanılırlar.
- Organik çözücüde çözünen boyar maddeler: Organik çözücüde çözünen boyar maddeler bütün organik çözücülerde çözünebilen boyar maddeler olarak bilinmektedirler. Bunlar petrol ve matbaa mürekkebi renklendirilmesinde kullanılırlar.
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, farklı indirgenme maddeleri ile suda çözünebilme özelliği kazandırıldıktan sonra elyafa uygulanırlar. Daha sonra elyaf içindeyken tekrardan yükseltgenerek suda çözünmeyen forma gelirler.

2. 1. 2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler için önemli olan boyama işleminin hangi yöntemle yapıldığıdır. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler şu şekilde sınıflandırılabilir (Wu ve Wang, 2001).

- Bazik boyar maddeler
- Asit boyar maddeler
- Direkt boyar maddeler
- Mordan boyar maddeler
- Küpe boyar maddeler
- İnkişaf boyar maddeler
- Metal-Kompleks boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Pigment boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler

2. 1. 2. 1. Bazik boyar maddeler

Katyonic grubu renkli kısımda taşıyan bazik boyar maddeler organik bazların hidrürleri şeklinde olurlar. Bazik boyar maddeler bazik özelliklerinden dolayı anyonik grup içeren liflere bağlanırlar (Doğan, 2009).

2. 1. 2. 2. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeler genel olarak şu formülle ifade edilirler: $Bm^-SO_3^-Na^+$ Burada Bm; boyar maddeyi göstermektedir. Asit boyar maddeler yapılarında, birden fazla sülfonik grubu ($-SO_3$) veya karboksil asit ($-COOH$) grubu bulundurlar. Asit boyar maddeler yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin gibi maddelerin boyanmasında kullanılırlar. Asit boyalarında hazırlanan bu boyar maddeler organik asit tuzları olarak da bilinirler.

2. 1. 2. 3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bunların renkli kısımları anyon şeklindedir ve elyafın iç kısımlarında hiçbir kimyasal bağ oluşturmadan tutunurlar. Sulu çözeltilerde zwitter iyon şeklinde bulunan bu boyar maddelerin suya dayanımları sınırlıdır (Browski, 2001).

2. 1. 2. 4. Mordan boyar maddeler

Mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu boyar maddeler hayvansal/bitkisel elyaf ile kararsız yapı oluştururlar. Bu yüzden hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren mordan, başlangıçta elyafa yerleştirilir, sonra elyafı boyar madde suda çözünmeyen bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Bu şekilde boyar maddelerin elyaf üzerinde kalması sağlanır.

2. 1. 2. 5. Küpe boyar maddeler

Karboksil grubu içerdiklerinden dolayı suda çözünmeyen küpe boyar maddeler yalnızca indirgenme ile suda çözünür hale getirilerek boyama işleminde kullanılırlar. Küpe boyar maddeleri sodyum hidroksil, sodyumhidrosülfid ve sodyumsülfat gibi bir indirgen ilave edilmesiyle suda çözünebilir bileşiklere dönüşürler. Küpe boyar maddeler oksidasyon işlemine maruz bırakıldıklarında tekrardan suda çözünmez olurlar. Bu işlem için hava

kullanılır ve küpe boyar maddeler selüloz, protein ve elyaf boyanmasında tercih edilirler.

2. 1. 2. 6. İnkişaf boyar maddeler

Azoik boyar maddeler olarak bilinen inkişaf boyar maddeler ftalosiyenin boyar maddeleri ile aynı sınıftandır. İnkişaf boyar maddeleri elyafa yatkınlığı fazla olan bileşen ile işleme tabi tutulur, sonra farklı bir bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşebilirler.

2. 1. 2. 7. Metal-Kompleks boyar maddeler

Metal-Kompleks boyar maddeleri bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonların kompleks oluşturmasıyla meydana gelirler. Metal-Kompleks boyar maddelerin metal katyonu olarak Co^{+2} , Kr^{+3} , Ni^{+2} gibi iyonlar tercih edilir. Metal-Kompleks boyar maddeler yün, poliamid, pamuk ve deri boyanmasında kullanılırlar (Browski, 2001).

2. 1. 2. 8. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeleri suda eser miktarda çözünebilirler. Bu yüzden boyama işlemi, sudaki dispersiyonları halinde hidrofolik elyaf üzerine diffüzyon ile gerçekleşir. Dispers boyar maddeleri özellikle poliester elyafın boyanmasında kullanılır.

2. 1. 2. 9. Pigment boyar maddeler

Pigment boyar maddeleri tekstilde; elyaf, anorganik ve organik pigmentlerle boyanabilir. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmayan pigment boyar maddeleri için bağlayıcı madde, sentetik reçineler ile elyaf üzerine bağlanarak boyama işleminde kullanılırlar.

2. 1. 2. 10. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeleri selüloz ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdıklarından dolayı yıkamaya karşı dayanıklıdır. Soğuk çözeltilerde bile boyama yapabildiklerinden enerjiden tasarruf etmeyi sağlarlar. Küçük molekülü olan reaktif boyar maddelerinin difüzyon hızları büyüktür. Böylece boyama işlemleri kısa sürede gerçekleşir (Doğan, 2009).

2. 1. 3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler yapılarına göre sınıflandırılırken, molekülün temel yapısı, kromofor ve renk verici özellikleri dikkate alınır. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler çeşitli şekillerde gruplanırlar.

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri

2. 1. 3. 1. Azo boyar maddeleri

Azo boyar maddeler yapılarında bulunan kromofor grup ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesiyle karbon atomlarına bağlanırlar. Azo gruplarına bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise alifatik zincire bağlanarak bir grup oluştururlar. Böylece; molekülde en az bir aril grup bulunur. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubu bulunmaz. Molekülde bulunan azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis- , azoboyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Üç ve daha fazla sayıda azo grubu içeren azo boyar maddelerine poliazo boyar maddesi de denilir.

2. 1. 3. 2. Nitro ve Nitrozo boyar maddeleri

Yapılarında nitro veya nitrozo grubu taşıyan ve bununla beraber –OH, -NR₂ gibi elektron verici grup bulunduran boyar maddelere Nitro ve Nitrozo boyar maddeleri denir (Browski, 2001).

2. 1. 3. 3. Arilmetin boyar maddeleri

Arilmetin boyar maddelerinin genel formülleri Ar-X-Ar (X: -CH₂ ve –NH₂) şeklinde gösterilir.

2. 1. 3. 4. Karbonil boyar maddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge halde en az iki karbonil grup içeren bileşiklere karbonil boyar maddeleri denir.

2. 1. 3. 5. Kükürt boyar maddeleri

Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonu sonucu oluşan, suda çözünmeyen renkli organik bileşiklere kükürt boyar maddeleri denir.

Çizelge 2.1 ve 2.2’de boyanın yapılarına göre kromofom grupları ile boyanın sınıflandırılması ve uygulama metotları verilmiştir (Karakuş, 2011).

Çizelge 2.1. Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal türler

Sınıf	Kimyasal Tipler	Uygulandığı Materyal	Uygulama Metodu
Bazik	Diazokarbosiyanin, siyanin, azo, azin, oksazin,	Kâğıt, poliakrilonitril, poliester ve mürekkep	Asidik boya havuzları
Asit	Azo yarı metali, azin, nitro ve nitrozo	Naylon, kâğıt, ipek, mürekkep ve deri	Asidik boya havuzları
Direkt	Azo, ftalosiyenin, oksazin	Kâğıt, pamuk, deri ve naylon	Alkalin havuzları
Mordan	Azo, antrakinon	Yün, deri ve kürk ve pamuk	Cr tuzları bağlanma şelat şeklinde
Dispers	Azo, antrokinon, sitiril, nitro ve benzodifuranon	Poliester, poliamid, asetat, akrilik plastik	Çok küçük süspanse partikül yüksek sıcaklık basınç veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı olarak
Pigmentler	Azo ve bazik	Boya ve mürekkep	Lif üzerine reçine ile yazma
Reaktif	Azo, antrakinon, ftalosiyenin, formazan	İpek, pamuk, yün, ve naylon	Boyadaki reaktif kısım fonksiyonel grupla life uygulama

Çizelge 2.2 Yapılarına göre kromojen gruplar

Yapıdaki Kimyasal Grup	Bağlar
Azo	N=N
Nitro	-NO ₂
Nitrozo	-NO
Etilen	=C=C=
Karbonil	=CO
Kükürt	=C=S
Karbon-Azot	=C=NH

2. 2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tüm katı yüzeyler üzerinde mevcut doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece katı bir yüzey, bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, katı ile sıvı veya gazın yüzey kuvvet alanları arasında bir etkileşim oluşur. Katı yüzey molekülleri; gaz ya da sıvının atomları ya da iyonlarını çekip yüzeyinde tutar. İşte, bir katı yüzeyinde atom, iyon yada gaz moleküllerinin tutunmasına adsorpsiyon denir. Katı yüzeyine adsorban ya da adsorbent, adsorplanan maddeye de adsorbat denir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon, bir katı yüzeyinde konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanabilir.

2. 2. 1. Adsorpsiyon Kuvvetleri

Adsorpsiyon kuvvetleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşittir: Fiziksel kuvvetler, dipol momentleri, kutuplaşma kuvvetleri, dispersif kuvvetler ya da kısa mesafeli itici etkileşimler şeklinde olabilir; kimyasal kuvvetler ise, katı yüzey ve adsorbe atomlar arasında değerlik elektronlarının yeniden dağılmasından doğan kuvvetlerdir. Adsorpsiyon oluştuğunda, adsorbat ve adsorbent arasında kısa mesafeli (itici) ve uzun mesafeli (çekici) kuvvetler dengeye gelmiştir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir ve ısı, her zaman adsorpsiyon oluştuğunda açığa çıkar. Herhangi bir kendiliğinden işlem gerçekleştiğinde (gözenekli yüzeyde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu bunun bir örneğidir) Gibbs serbest enerjinde bir azalma görülür ($\Delta G < 0$). Gaz molekülleri adsorbe olup ΔH düştüğünde gaz moleküllerinin entropisinde de bir düşüş olur. Bunun termodinamik ifadesi aşağıdaki gibidir (Zahoor, 2011).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.1)$$

Burada ΔG^0 , standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 standart adsorpsiyon entalpisi, ΔS^0 standart adsorpsiyon entropisidir.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkilidir ve bu iki molekül arasında elektron alış verişi veya elektron ortaklaşması söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon da ise adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında elektron alış verişi veya ortaklaşması ile

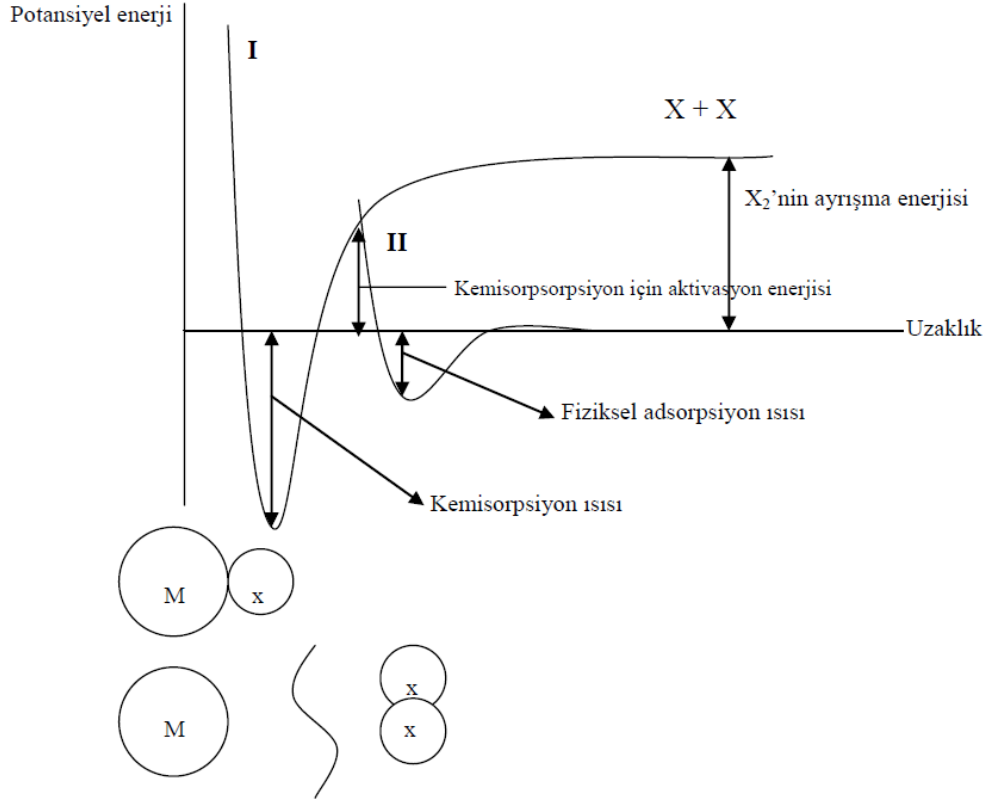
fiziksel adsorpsiyondakine göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, desorpsiyon söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde belirli yerlerde sabit değildir, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kkal/mol' ün altında olmasına karşılık kimyasal adsorpsiyonda 40 kkal/mol' den büyüktür (Smith,, 1981). Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez, kimyasal adsorpsiyon da ise gerekir.

2. 2. 2. Adsorpsiyon Türleri

Etkin kuvvetlerin doğasına bağlı olarak, adsorpsiyon iki türdür: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, zayıf van der Waals kuvvetleriyle yüzeye bağlıdır. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile kimyasal reaksiyona neden olan adsorbent yüzeyi arasında elektron değişimini ve paylaşımını içerir. Adsorbat ve adsorbent arasında oluşan bağ kimyasal bağ olup bu nedenle fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bir diğer fark adsorpsiyon ısılarının farklı oluşudur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısı 40 – 400 kJ/mol kadarken fiziksel adsorpsiyon da adsorpsiyon ısı, yoğuşma ısı kadardır ve genellikle 10 – 20 kJ/mol'ü geçmez. Ancak, bazı durumlarda kimyasal adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyon ısından önemli ölçüde farklı olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyon herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez, böylece düşük sıcaklıklarda bile, adsorpsiyon oranı çok yüksektir. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisi gerektirir; adsorpsiyon oranı düşüktür ve adsorpsiyon sıcaklığa bağlıdır. Ancak, temiz karbon yüzeylerde olduğu gibi, adsorbent yüzeyi çok reaktif olduğunda kimyasal adsorpsiyon oranı düşük sıcaklıklarda bile çok yüksek olabilir (Bansal, 1970 ve 1971).

Benzer şekilde, mikroporoz adsorbanda fiziksel adsorpsiyon, ince gözenekler içinde adsorbatın yavaş difüzyonu nedeniyle fazlaca engellenmiş olabilir ve aktivasyon enerjisi gerektirebilir. Kimyasal adsorpsiyon spesifik iken, fiziksel adsorpsiyon spesifiktir değildir ve herhangi adsorbat-adsorbent sistemi arasında gerçekleşir. Örneğin, karbon monoksit 450°C de demir bir katalizör tarafından kimyasal adsorpsiyona uğramaz, oysa azot yaklaşık %50 yüzey kapama ile kimyasal adsorpsiyona uğrayabilir. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bir başka farklı nokta, adsorbe fazın kalınlığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda kalınlık multimoleküler iken, kimyasal adsorpsiyonda monomolekülerdir. Bir adsorbat-adsorbent sisteminde yer alan adsorpsiyon türü yüzey reaktivitesi, adsorbat doğası, adsorbant doğası ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır. Örneğin, aktif karbon üzerinde oksijen adsorpsiyonu, -100°C altındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde fiziksel, oda sıcaklığında ve üstünde ise kimyasal adsorpsiyon şeklinde olur.

Şekil 2.1 de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi verilmiştir.



Şekil 2. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Şekil 2.1' de diatomik yapıdaki bir M_2 gazının metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona maruz kaldığı görülmektedir. I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyona işaret etmektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktaları ise kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini göstermektedir. Bu noktada molekül fiziksel adsorpsiyondan kimyasala veya kimyasal adsorpsiyondan fiziksele enerjide bir farklılık olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gaz ayrışmaktadır. Bundan dolayı uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Fiziksel adsorpsiyon meydana gelmemesi durumunda ise kimyasal adsorpsiyonun, adsorpsiyon enerjisi adsorplanmış gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir (Hazırbulan, 2006). Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıda sıralanmıştır.

2. 2. 3. Adsorpsiyon Denge Kuramları

Katı bir yüzey bir gaza maruz kaldığında, gaz molekülleri katı yüzeye çarpar. Çarpan bu moleküllerin bazıları katı yüzeye tutunarak adsorbe olurken, bazıları geri seker. Başlangıçta tüm yüzey açık olduğundan adsorpsiyon oranı büyüktür fakat adsorbat molekülleri katı yüzeyi kapladıkça adsorpsiyon hızı sürekli azalır. Ancak, adsorplanan moleküllerin yüzeyden geri gelme oranı olan desorpsiyon oranı artar çünkü desorpsiyon kapalı yüzeyde oluşur. Zamanla adsorpsiyon oranı ile desorpsiyon oranının eşit olduğu dengeye ulaşılan kadar desorpsiyon oranı artmaya devam ederken adsorpsiyon oranı azalmaya devam eder. Bu noktada adsorpsiyondaki katı, gaz ile denge içindedir. Bu bir dinamik denge olduğundan yüzeye yapışan moleküllerin sayısı yüzeyden geri gelen molekül sayısına eşittir. Belirli bir adsorbat-adsorbent sistemi için dengedeki adsorplanan miktarının gaz basıncına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olması gibi; adsorpsiyon denge hali, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi, sabit basınçta adsorpsiyon izobarı ve sabit denge halinde adsorpsiyon izosteri olarak temsil edilebilir. Belirli bir adsorbat-adsorbent sistemi için, x / m adsorbe denge miktarı, basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Burada x / m denge halinde birim kütle başına adsorplanan miktar, p basınç ve T adsorpsiyon sıcaklığıdır. Adsorpsiyon dengesine üç farklı şekilde yaklaşılabılır

- Adsorpsiyon İzotermi
- Adsorpsiyon İzobarı
- Adsorpsiyon İzosteri

Belirli bir adsorbent-adsorbat sistemi için, sıcaklık sabit tutulursa, x/m denge basıncına bağlı olarak,

$$x / m = f(P) \quad [T \text{ sabit }]$$

Şeklinde ifade edilen denkleme adsorpsiyon izotermi denir.

Basınç sabit tutulup T değişken olduğu zaman adsorpsiyon izobarı elde edilir.

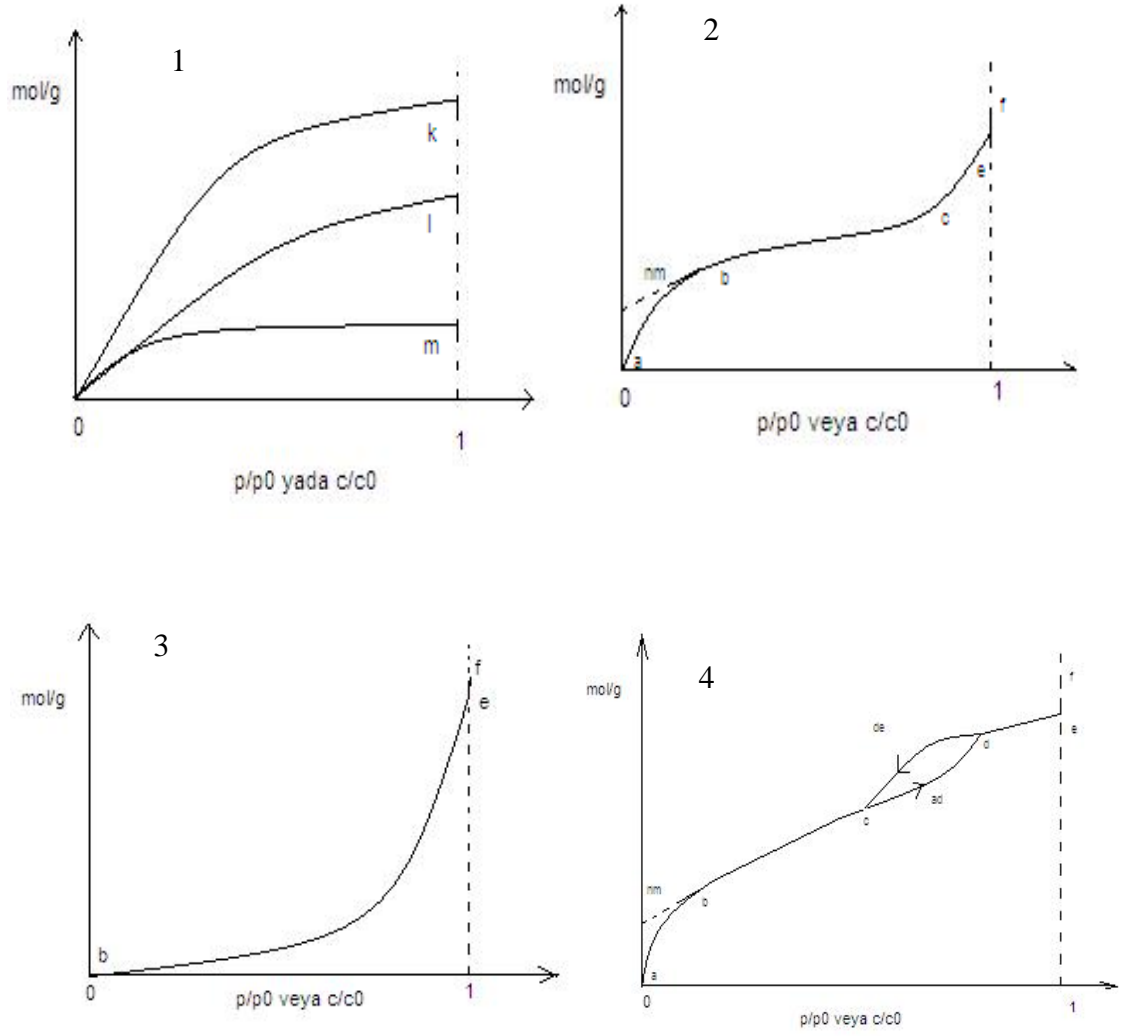
$$x / m = f(T) \quad [P \text{ sabit}]$$

Adsorplanan denge miktarı sabit, sıcaklık değişken ve basınç x/m i sabit tutacak şekilde sıcaklığının bir fonksiyonu olduğunda bir izoster elde edilir:

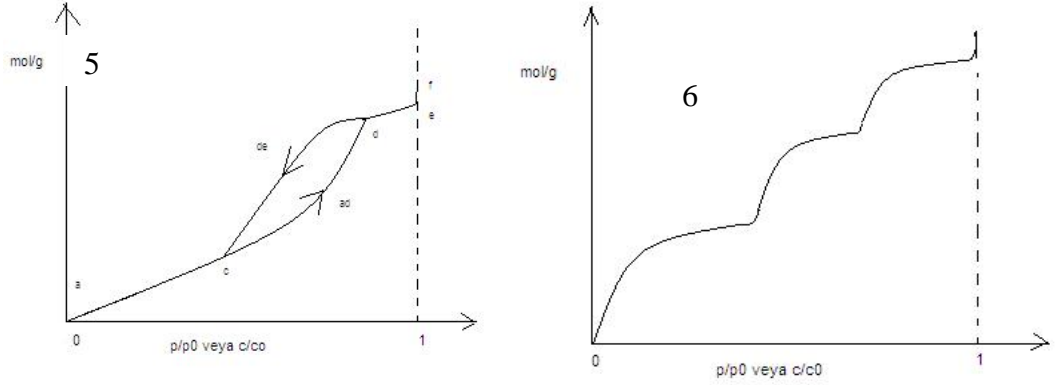
$$P = f(T) \quad [x/m \text{ sabit}]$$

Gerçek uygulamada sabit sıcaklık şartı, adsorpsiyon prosesinin tanımlanmasında en uygun yoldur ve bu nedenle, adsorpsiyon izotermi bir adsorpsiyon sisteminin denge durumlarını temsil için en yaygın kullanılan yöntemdir. Adsorpsiyon izotermi adsorbat, adsorban ve adsorpsiyon prosesi ile ilgili faydalı bilgiler verir. Adsorban yüzey alanı, gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımının belirlenmesinde yardımcı olur. Seçilmiş standartlara göre adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğü ve bir gaz veya buharın göreceli adsorplanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlar. Adsorpsiyon basıncı daha az sıklıkla belirlenir; doğrudan izoster ölçümü nadirdir. Adsorpsiyon izobarları bazen adsorpsiyonun birden fazla türde olup olmadığına karar vermek için belirli bir sistem içinde adsorpsiyon mekanizmasını belirlemekte yararlıdır. Diğer taraftan, adsorpsiyon izosterleri sık sık Clasius-Clapeyron denklemi kullanarak, iki veya daha fazla sıcaklıkta adsorpsiyon ölçümünden adsorpsiyon ısısı hesaplamak için kullanılır. Adsorpsiyon verileri genellikle izoterm denklemleri ile ifade edilir; bunlardan yaygın kullanılanları Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bu izoterm denklemleri fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon için de aynı biçimde uygulanabilmektedir (Acemioğlu, 2013).

Diğer taraftan çeşitli izoterm tipleri Şekil 2. 2’de gösterilmiştir (Sarıkaya, 1997) . Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden olan adsorpsiyon için de geçerlidir; C/C_0 bağıl denge derişimini, x/m birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarını göstermektedir.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi



Şekil 2.2.(Devam) Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

Şekil 2.2'deki 1 eğrisi; monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilere benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermeleri yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermeleri k, l, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir.

Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

6 eğrisi; basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Atkins,1998).

Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modeli geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Brunauer Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi gibi sıralanabilir. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerlerin Langmuir ve Freundlich izotermine uyumu incelenmiştir.

2. 2. 3. 1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi olarak ifade edilir .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$$

Denklemden;

q_e : Denge, adsorbent gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg adsorbat/g adsorbent),

C_e : Denge, adsorplanmadan çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg adsorbat /L çözültü),

Q_0 ve b Langmuir sabitleridir. Q_0 , Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg adsorbat/g adsorbent)

b ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir.

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q_0 b$, eğimi $1/Q_0$ 'yi verir. Q_0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise Q_0 büyüktür (Sarıkaya, 1997).

Langmuir izoterm denklemini, adsorbent üzerinde sabit sayıda eş enerjili merkezler bulunduğunu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin adsorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır.

Bu modele göre:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eş enerjili ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür. Yani adsorbent yüzeyi homojendir.
3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır (Cooney, 1999).

2. 2. 3. 2. Freundlich izotermi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, van der Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu, 2010).

$$\left(\frac{x}{m}\right) = q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

Freundlich izoterm denkleminin doğrusal şekli;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$

Denklemden;

x : Adsorplanan boyar madde miktarı (mg),

m : Adsorbentin miktarı (g),

q_e : Denge anında adsorbentin birim gramı başına adsorplanan maksimum boyar madde miktarı

C_e : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mol/L),

K_f : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),(mg/g)

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi) (Göde, 2002).

Denklemdaki sabitler q_e 'e karşı C_e 'nin logaritmik grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından $\log k$ bulunur. k 'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekte seyretmesi ile, n 'nin büyük olması ise izotermin düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Tabakcı, 2006).

2. 2. 4. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Bir adsorpsiyon işleminde, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, tanecik büyüklüğü, adsorbentin konsantrasyonu, temas süresi, çözelti pH'sı, sıcaklığı ve konsantrasyonu gibi parametreler adsorpsiyonu etkilerler.

2. 2. 4. 1. Adsorbentin yüzey alanı

Bir adsorpsiyon işleminde adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına "spesifik yüzey alanı" denir. Belli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olması ile artar. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır (Koçer, 2013).

2. 2. 4. 2. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşüktür (Sencan, 2001). Ayrıca, hidrofobik grupların (-CH₂-) moleküle bağlanması ile adsorbatın su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbanın gözenekleri içerisine adsorplanması artmaktadır. Fakat çözünürlük azalsa bile molekül büyüklüğünün artması ile bazı moleküller, adsorbentın gözenek boyutundan büyük olduklarında adsorpsiyonda azalma gözlenecektir. Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural da, Traube's kuralı olarak bilinmektedir (Sencan, 2001).

2. 2. 4. 3. Adsorbentın tanecik boyutu

Bir adsorbentın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Eş boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve adsorplama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentın adsorplama hızından daha büyüktür (Keskinler, 1994).

2. 2. 4. 4. Temas süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplanan miktarda bir artış

beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentün gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu, 2000).

2. 2. 4. 5. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de pH'dır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorplanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbent yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorplanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Baran, 2012).

2. 2. 4. 6. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi denge adsorpsiyon kapasitesini değiştirecektir (Wang, 2007). Adsorpsiyon prosesi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibarıyla sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir.

Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon hızını ve miktarını etkilemektedir (Baran, 2012).

2. 2. 5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, adsorbatın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-second order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelemişlerdir.

2. 2. 6. Adsorpsiyon Kinetik Eşitlikleri

2. 2. 6. 1. Yalancı birinci dereceden hız eşitliği

1898'de Lagargren tarafından ortaya konulan yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Lagargren, 1898),

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.3)$$

denklemleri ile verilmektedir. Eşitliğin $t = 0$ iken $q = 0$ ve $t = t$ iken $q = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alındığında,

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilir. $t - \log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğiminden " k_1 " hız sabiti elde edilebilir. Kesişim noktasından teorik q_e değeri hesaplanır.

Bu denklemde,

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (L.dk⁻¹)

t: Temas süresi (dk)

2. 2. 6. 2. Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği

Ho ve McKay tarafından sunulan yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Ho, 2000);

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitliğin t = 0 iken q = 0 ve t = t iken q = q_t sınır koşullarına göre integrali alındığında,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.6)$$

elde edilir. Eşitlik doğrusal hale getirildiğinde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

elde edilir. t-t/q_t eğrisinin eğiminden “q_e” ve kaymasından “k₂” değeri hesaplanabilir.

Burada,

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti(L.dk⁻¹)

h : Adsorpsiyon başlangıç hızı (g/mg.dk⁻¹)

t : Temas süresi (dk).

2. 2. 6. 3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris (1963) tarafından ortaya konulan “Partikül İçi Difüzyon Modeli”

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.8)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir (Weber ve Morris,1963).

Bu model kullanılarak adsorpsiyon difüzyon hız sabiti, sınır tabaka kalınlığı ve adsorpsiyonun kütle kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir. Burada,

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

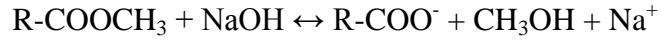
k_i : molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{-1/2})

C: adsorpsiyon tabaka kalınlığını ifade etmektedir (mg/g).

2. 3. Portakal Kabuğu

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü'ne (BATEM) göre, anavatanı Çin kıyıları (Güney Doğu Çin ile Çin'in güney kıyıları ve Sarı Irmak Vadisi içleri), yani Güney Doğu Asya olan ve bugün elmadan sonra dünyanın en çok tüketilen meyvesi olduğu bilinen portakallar; turunçgil üretimlerinin yaklaşık % 50'sini oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre dünya 2010 yılı turunçgil üretimi 123.755.750 ton (FAO) iken bu üretimin % 56'sını portakallar oluşturmuştur. Dünya portakal üretiminde önde gelen ülkeler sırası ile Brezilya, ABD, Meksika, Hindistan, Çin, İspanya ve Endonezya şeklindedir. Bunların hemen ardından Türkiye gelmektedir. Nitekim Türkiye'nin de 2011 yılı toplam 3 milyon 613 bin 766 tonluk narenciye üretiminin 1 milyon 730 bin tonunu portakal üretimi oluşturmaktadır. Esasında orta derecede dona dayanıklı olması, geniş iklim şartlarına uyum sağlayabilmesi ve pek çok çeşide sahip olması portakalın birçok yetiştirme bölgesine yayılmasını sağlamıştır (www.batem.gov.tr).

Portakal kabuğundaki temel bileşenler selüloz, pektin, hemiselüloz ve lignindir (Şekil 2. 3. de pektin ve selülozun kimyasal yapıları gösterilmektedir). Ayrıca yapısında metil esterler de mevcuttur. Bu metil esterlerin metal iyonunu bağlama kapasitesi yoktur. Bunlar NaOH ile modifiye edilerek karboksilat iyonlarına dönüştürülerek metal bağlama kapasitesi arttırılabilir.

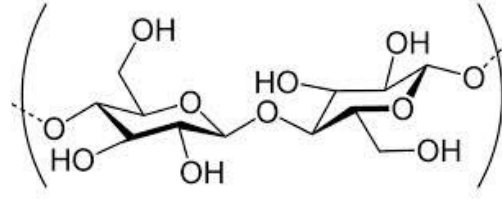


İki değerlikli metal katyonu olan Ca^{+2} , pektin gibi karboksil grubu içeren polisakkaritler üzerinde çöktürme etkisine sahiptir. $CaCl_2$ eklenmesi pektik asitin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu pektik asit portakal kabuğunun çözelti içerisindeki çözünürlüğünü düşürmektedir. Dolayısıyla NaOH ile $CaCl_2$ eklenmesi portakal kabuğunun bağlama yeterliliğini arttıran karboksilat ligantlarının sayısını artırmaktadır (Feng, 2012). Adsorpsiyon için uygun kimyasal yapıya sahip olan portakal kabuğu bol miktarda bulunan zirai bir atıktır (Lugo-Lugo, 2012).

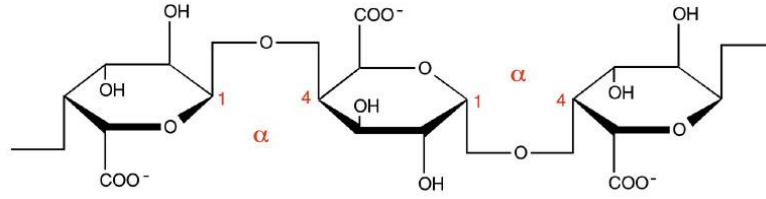
Portakal kabuğunun bileşimini belirlemek amacıyla daha önce yapılan analiz sonuçları aşağıdaki gibidir (Kar,1998).

Çizelge 2. 3. Portakal kabuğunun yüzde bileşimi

Bileşen	%
Kül	2,68
Protein	6,08
Yağ	2,24
Azotsuz Ekstrakt	71,40
Ham Lif	17,60



(a)



(b)

Şekil 2. 3. (a) Selüloz molekülünün ve (b) Pektin molekülünün kimyasal yapısı

2. 4. Elma Kabuğu

Elma, dünya üzerinde çok geniş yayılma alanı gösteren ve değişik ekolojilerde üretimi yapılabilen bir türdür. Elmanın anavatanı Anadolu'yu da içine alan Güney Kafkaslardır. Ekolojik şartların uygunluğu ve gen merkezi olması nedeniyle elma, yurdumuzun hemen her yerinde çok eski yıllardan beri yetiştirilmektedir. Fakat en uygun kültür merkezleri yabanisinin yayılma alanlarına paralel olarak Kuzey Anadolu'da bulunmaktadır. Kuzey Anadolu, Karadeniz kıyı bölgesi ile İç Anadolu ve Doğu Anadolu yayları arasındaki geçit bölgeleri ve son yıllarda güneyde göller bölgesi elmanın önemli yetiştiricilik alanlarını oluşturmaktadır (Karaçayır, 2009).

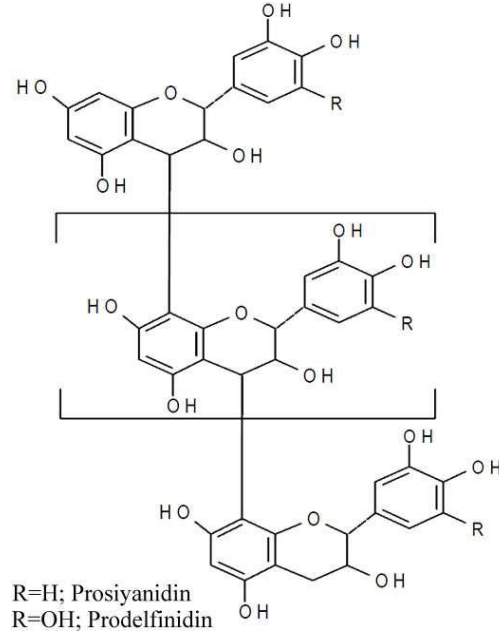
Dünya'da elma çeşitlerinin sayısı 6500'ü aşmaktadır. Türkiye'de ise bu sayı 460'ı bulmaktadır. Bunlar arasında kalite ve verim yönünden yüksek ve ticari anlamda ye-

tiştiriciliği yapılanların sayısı çok azdır. En verimli elma çeşitleri Starking, Golden, Starkrimson, Grany Smith, Starkspur, Beacon, Jonathan, Black Stoyman İmproved ve Amasya elmasıdır. Ülkemizde en fazla üretilen elma çeşitleri ise Starking, Golden, Starkrimson ve Amasya elmasıdır.

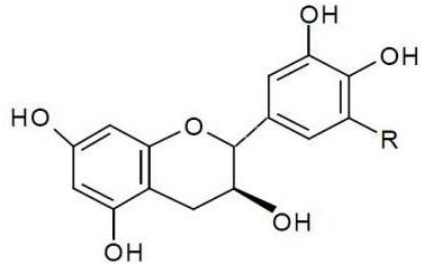
Dünya elma üretiminin % 72'si on ülke tarafından gerçekleştirilmektedir. Çin ve ABD elma üretiminde ilk sırayı alırken, İran üçüncü, Türkiye ise 2,5 milyon tonla dördüncü sırada yer almaktadır. Verim bakımından dünyada önde gelen ülkelerin başında Fransa (34,2 ton/ha), İran (33,6 ton/ha) gelmekte bu ülkeleri ABD, Almanya, Türkiye izlemektedir. Türkiye verim bakımından beşinci sırada yer almaktadır (Karaçayır, 2009).

Elmalardaki antioksidanlar elmanın kabuk ve etinde çeşit ve miktar açısından da farklılık göstermektedir (Lee, 2003). Elma kabuğunda bulunanlar; prosiyanidinler, katesin, epikatesin (Şekil 2.4'te kimyasal yapıları verilmektedir), klorojenik asit, floridzin ve kuersetin konjugatlarıdır. Elma etinde ise kabuğa göre daha az oranda katesin, prosiyanidin, epikatesin ve floridzin bulunmuştur. Ancak klorojenik asit miktarı kabuğa oranla ette daha fazla belirlenmiştir. Kuersetin konjugatları ise sadece elma kabuğunda tayin edilmiştir (Escarpa, 1998).

Chinnici ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; altın lezzet elmasının organik ve organik olmayan koşullarda yetiştirilmiş türlerinin kabuk ve etli kısmındaki polifenolik bileşenlerin tanımlanması ve bunların neden olduğu radikal giderme aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için elmalar ağaçtan toplanarak analiz edilmiştir. Öncelikle elmanın etli ve kabuk kısmı birbirinden ayrılıp, homojenize edilip liyofilize edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan elma et ve kabuğu % 95 metanolla ekstrakte edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elmanın kabuk kısmında flavonoller, flavanoller, prosiyanidinler, dihidrokalkonlar ve hidroksisinnamik asitler tanımlanmıştır. Bunlardan prosiyanidinler, ve kuersetin glikozitleri kabukta bulunan başlıca türler olarak ifade edilmiştir. Elmanın etli kısmının polifenolik bileşenler açısından kabuk kısmına göre oldukça fakir olduğu ve prosiyanidinler, hidroksisinnamik asitler ve floridzinin et kısmındaki başlıca bileşenlerden olduğu belirlenmiş ve elmanın kabuk kısmının antioksidan aktivitesinin etli kısmına göre çok daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır.

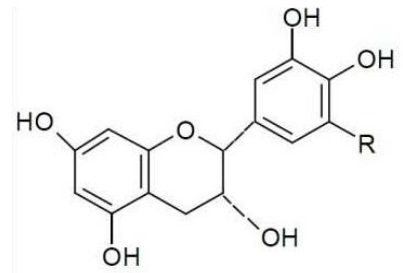


(a)



(+)-Katesin: (R= H)
(+)-Gallokatesin: (R= OH)

(b)



(-)-Epikatesin: (R= H)
(-)-Epigallokatesin: (R= OH)

(c)

Şekil 2. 4. (a) Prosiyanidin, (b) Katesin, (c) Epikatesin molekülünün kimyasal yapısı

2. 5. Kaynak Özeti

Bu kısımda portakal ve elma kabukları üzerine yapılan boyar madde adsorpsiyonu ile Malaşit yeşilinin lignoselülozik adsorbentler üzerine adsorpsiyonu hakkında yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Sivanaj ve arkadaşları (2000), sulu çözeltiden asit violet-17 boyasının gideriminde adsorbent olarak portakal kabuğunun kullanımını incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine,

çözelti pH'sı, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent miktarının etkisi temas süresinin fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Denge süresi 20, 30, 40 mg/L lik başlangıç boya konsantrasyonları için 80 dk olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Q_0 , pH=6, 3 te 19, 88 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Nemr ve arkadaşları (2009), sulu çözülden direct blue-86 boyasının, portakal kabuğundan üretilen aktif karbon tarafından giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, adsorbent miktarı arttığında boya gideriminin yüzdesinin arttığını göstermiştir. Boya adsorpsiyonu için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler için başlangıçtan itibaren 30 dk içinde maksimum boya giderimi sağlanmıştır. Boyanın maksimum giderimi pH=2 de 6g/L adsorbent dozajı ve 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için % 92 olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında ise verilen Langmuir, Temkin, Dubinin-Raduskevich eşitliklerine Freundlich ve Redlich-Peterson eşitliklerinden daha iyi uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Robinson, Chandran ve Nigam (2002), sentetik tekstil boya atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon ile boyaların giderimini çalışmışlardır. Yürütülen çalışmada tekstil boyar maddelerinin giderimi için ucuz, kolay ulaşılabilen, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının etkinliği detaylı olarak incelenmiştir. 10 - 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında yürütülen deneyler, beş tekstil boyasının eşit miktarda birleşimi ile oluşturulan sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent partikül boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. 2×4 mm partikül boyutunda 1g elma posasının, sentetik atık sudan %81'lik boya giderimi ve 600 µm partikül boyutunda % 91 giderim ile daha iyi bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir. Elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına kıyasla daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelenmiş ve her iki izotermin de elma posası kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonunda uygulanabileceği belirlenmiştir.

Arami ve arkadaşları (2005), portakal kabuğunu adsorbent olarak kullanarak renkli tekstil atık suyundan boyaların giderilmesi için denge ve kinetik incelemeler yapmışlardır. Bu çalışmada, İran'ın kuzeyindeki portakal ağaçlarından biriktirilen portakal kabuğu ucuz bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Boyar madde olarak direct red-23 (DR-23) ve direct red-80 (DR-80) kullanılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonunun (50-125 mg/L), pH, karıştırma hızı, temas süresi ve portakal kabuğunun miktarının etkisi 25⁰C de çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Q_0 , başlangıç pH'sı 2' de sırası ile 10,72 (DR-23) ve 21,05 (DR-80) mg/g olarak belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich modeline uyum incelenmiştir. Deneysel sonuçları Langmuir eşitliğinin Freundlich eşitliğinden daha iyi uyum sağladığını ve adsorbent üzerinde her iki boyar maddenin adsorpsiyonunda asidik pH'ın daha etkin olduğunu göstermiştir. 4 g/L lik konsantrasyon ile portakal kabuğunun adsorpsiyon verimi DR 23 için %92, DR 80 için %91 olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Diğer taraftan adsorbent yüzeyi SEM ile analiz edilmiştir.

Kumar (2007), limon kabuğu ile malaşit yeşilinin adsorpsiyonu için lineer ve nonlineer metotlar kullanarak optimum adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması konusunda çalışmıştır. Denge çalışmaları limon kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu için 305 K' de gerçekleştirilmiştir. Denge verileri Freundlich, Langmuir ve Redlich-Peterson izotermelerine lineer ve nonlineer metotlar kullanarak uyum incelenmiştir. Adsorpsiyonun nonlineer izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Redlich-Peterson izotermelerine yüksek uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Baek ve ark. (2010), yağdan arındırılmış kahve tohumu kullanarak sulu çözeltiden malaşit yeşilinin giderimini çalışmışlardır. Yağ alma prosesinden sonra, bu çalışmada kullanılan ham kahve tohumunun porozitesi, spesifik yüzey alanı ve iyot değerinin arttığı belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak malaşit yeşilinin adsorpsiyonu önemli ölçüde artmıştır. Yağı alınmış ve alınmamış adsorbent üzerine adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon üzerine dozajın, başlangıç boya konsantrasyonunun, sıcaklığın ve pH'ın etkisi çalışılmıştır. Adsorplanan boya miktarı, artan yağ alınmış kahve tohumu dozajı

ile ve başlangıç malaşit yeşili konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich ve Langmuir modellerine uyum sağladığı belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Sartape ve ark. (2014), ucuz bir adsorbent olan ağaç elması kabuğu (*limonia acidissima*) kullanarak adsorpsiyon tekniği ile sulu çözeltilerden malaşit yeşilinin giderimini çalışmışlardır. Adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı değişkenlerin etkisi araştırılmış ve optimum deneysel şartlar tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modelinin 299 K de 8,645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyon değişimi gösteren FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Termodinamik sonuçlar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Guo ve ark. (2005), pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon üzerine sulu çözeltilerden Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'ın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş ve artan konsantrasyon, pH ve sıcaklık değerleriyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun artan iyonik şiddetin etkisiyle arttığı belirlenmiştir.

Garg ve ark. (2003), formaldehit ve sülfürik asit muameleli talaşları kullanarak Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada adsorpsiyon üzerine temas süresi, boyar madde konsantrasyonu, pH ve adsorbent dozunun etkisi incelemiştir. Benzer deneyleri, sonuçları karşılaştırmak için aktif karbonla yürütmüşlerdir. Sülfürik asit muameleli talaşın adsorpsiyon verimliliğini formaldehit muameleli talaştan daha yüksek bulmuşlardır. Adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden hız denkleminde uyduğu belirlenmiştir. Her iki adsorbent içinde adsorpsiyonun pH 6-9 aralığında yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorplanan boyanın miktarının boyanın başlangıç konsantrasyonundaki artış ile arttığını gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı olduğu ve boyanın toplam miktarının büyük bir kısmının birkaç dakika içinde giderildiği bulunmuştur. Sülfürik asit ve formaldehit muameleli talaş dozajının artmasıyla

adsorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise bu iki adsorbentin adsorpsiyon verimliliğinin, aktif karbonunkine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Hameed ve El- Khaiary (2008), kamış talaşı üzerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu 30⁰C' de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve ayrıca adsorpsiyon izotermini ve kinetiğini de araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması da incelenmiş ve adsorpsiyonun kısa sürede film difüzyonu tarafından kontrol edildiği ve uzun sürede ise por difüzyonu ile kontrol edildiği görülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Portakal Kabuğu

DeneYlerde kullanılan portakal kabuğu Akdeniz bölgesinde ticari amaçlı yetiştirilen portakallardan elde edilmiştir.

3. 1. 2. Elma Kabuğu

DeneYlerde kullanılan elma kabuğu Akdeniz bölgesinde ticari amaçlı yetiştirilen Golden tipi sarı elmalardan elde edilmiştir.

3. 1. 3. DeneYde Kullanılan Kimyasal Maddeler

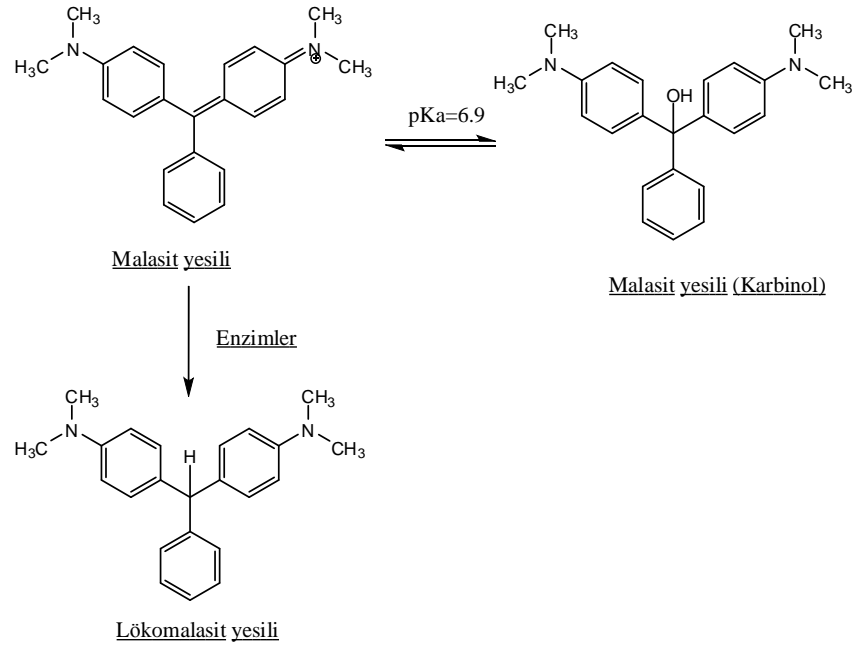
DeneYlerde kullanılan etil alkol (C_2H_5OH), sodyum hidroksit ($NaOH$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), hidroklorik asit (HCl), potasyum klorür (KCl), sodyum klorür ($NaCl$), malaşit yeşili, aseton (C_3H_6O) analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir.

3. 1. 4. DeneYlerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

DeneYlerde Merck marka Malaşit yeşili boyar maddesi kullanılmıştır. Malaşit yeşilinin IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenilmetil]-N,Ndimetil-anilin'dir. Bu boya diğer pek çok boya türlerinde olduğu gibi farklı ticari isimlerle piyasaya sunulmaktadır. Victoria green B, yeni Victoria green ekstra, Diamond green B, BX katı green, light green ve astra malaşit yeşili bunlardan bazılarıdır. Malaşit yeşilinin renk indeks numarası CI.42000 ve tür CI basic green 4 olarak bilinir. Malaşit yeşili tekstil sanayinde deri ve akrilik elyaf boyanmasında, su ürünlerinde ve kağıt sanayinde kullanılmaktadır. Kullanılan Malaşit yeşilinin çeşitlilik göstermesi Malaşit yeşilin farklı tuzlar şeklinde bulunmasındandır. Malaşit yeşilinin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu

ile enzim ortamdaki lökomalachite formu Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Lugo-Lugo, 2012).

Malaşit yeşilinin asitlik sabiti $pK_a = 6,9$ ’dur. Malaşit yeşili $pH = 4,0$ ’de % 100, $pH = 6,9$ ’da % 50, $pH = 7,4$ ’de % 25 ve $pH = 10,1$ ’de % 0 iyonize olur. Malaşit yeşili alkali sularda aktif yapısını kaybederek renksiz ve daha az çözünen karbinol formuna dönüşür (Jain ve Jayaram,2010).



Şekil 3. 1. Malaşit yeşili’in karbinol ve lökomalaşit yeşili formunun kimyasal yapısı

Malaşit yeşili karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür (0,5 mg/L konsantrasyonda doyumluğa ulaşmaktadır). Doygunluk seviyesinin üzerindeki miktar yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökeltme meydana getirmektedir

Malaşit yeşili, 1930’ların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştiriciliği faaliyetlerinde antifungal ve antiprotozoal tedavi amaçlı balık, balık yumurtası ve kabuklularda kullanılmıştır. Günümüzde de bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında kullanılmaktadır. İnsan gıdası olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına müsaade edilmemektedir.

Malaşit yeşili memeli hücrelerine sitotoksik etkisi yüksek olan ve tümör ilerletici ajan olarak görev yapan bir maddedir. Bu boya besin zincirine girebilir ve insanlarda kanserojenik, mutajenik (DNA üzerinde kalıcı yapı değişikliği) ve taratojenik (plasenta yoluyla yavruya oluşan bozukluk) etkilere sebep olabilir.

Malaşit yeşilinin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1. Malaşit yeşili'nin özellikleri

Yaygın Adı	Malaşit yeşili
Diğer adları	Aniline green; Basic green 4; Diamond green B; Victoria green B
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]- <i>N,N</i> -dimetilanilin
Molekül Formülü	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Molekül ağırlığı	364,91 [g/mol]
Sudaki Çözünürlüğü	25°C'de $4 \cdot 10^4$ mg/L
Etanoldeki çözünürlüğü	Oldukça fazla
Renk	Yeşil
pH'a göre Rengi (indikatör özelliği)	Suda çözüldüğünde yeşil-mavi pH 2'nin altında sarı pH 2'de yeşil pH 14'de renksiz
λ_{max}	617 nm

3. 1. 5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 500 mg/L (ppm)' lik stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3. 1. 6. Deneyleerde Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Visible spektrofotometre); Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbandsını okumak için kullanıldı.

pH metre (CPC-501); Boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Santrifüj (Nüve NF 200); Numunelerdeki adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı.

Analitik Terazı (Precisa, Series XB); Maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Mikropipet (Microlit); Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; Çeşitli ebatlarda erlenmayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

Otomatik sarsak elek; (Retch, AS200); Kabukların istenilen tanecik boyutunda elde edilmesi için kullanıldı.

3. 2. Metot

3. 2. 1. Portakal Kabuğunun Hazırlanması

Ticari amaçla satılan portakallar yıkandı, soyuldu ve küçük parçalara ayrılarak 60 C° de 24 saat etüvde kurutuldu. Tekrar saf su ile renkliliği giderilene kadar yıkandı ve kurutuldu. Metal bıçaklı öğütücüde öğütölüp 100 mesh'lik elekte elendi.

3. 2. 2. Portakal Kabuğunun Modifiye Edilmesi

Elenmiş portakal kabuğundan 10 g alındı, 50 ml etanol, 25 ml 0,8 M NaOH ve 25 ml 0,8 M CaCl₂ çözeltisi ile 20 saat muamele edildi. Süzölüp saf su ile pH=7 olana kadar yıkandı. 60 C° de 24 saat etüvde kurutuldu. Metal bıçaklı öğütücüde öğütölüp <100 µm olacak şekilde elendi (Feng, 2012).

3. 2. 3. Elma Kabuğunun Hazırlanması

Piyasadan elde edilen elmalar yıkandı ve soyuldu. 60 C° de 24 saat etüvde kurutuldu. Saf su ile renkliliği giderilene kadar yıkandı. 60 C° de 24 saat etüvde tekrar kurutuldu. Metal bıçaklı öğütücüde öğütölüp <100 µm olacak şekilde elendi .

3. 2. 4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 0,125 g elma kabuğu ve 0,200 g portakal kabuğu üzerine 100 ml boya çözeltileri ilave edilerek 400 rpm karıştırma hızında, sıcaklık kontrollü karıştırıcılarda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 2'şer mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4200 rpm'de 10 dk santrifüjlendi. Bu numunelerin absorbansları, UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}) malaşit yeşili için 617 nm'de ölçüldü. Elma ve portakal kabuğu üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH, sıcaklık , temas süresi, ve iyonik şiddet gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Malaşit yeşilinin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonu her bir derişim için 20°C'de doğal pH=5' de gerçekleştirildi.

Malaşit yeşilinin elma ve modifiyeli portakal kabuğu tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi 20°C ve 40 mg/L boyar madde derişimi için 3, 5, 7 ve 9 'lük çalışıldı.

Malaşit yeşilinin elma ve modifiyeli portakal kabuğu tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ise pH = 5 ve 40 mg/L'lik konsantrasyon için 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda çalışıldı.

Adsorpsiyon üzerine iyonik şiddetin etkisinin incelenmesinde 0,05, 0,1, 0,2, M'lık NaCl, KCl ve CaCl₂ tuzları kullanılarak hazırlanan Malaşit yeşili çözeltileri kullanıldı.

Desorpsiyon çalışmaları, % 50'lik aseton-su (v/v), 0,1 N HCl ve pH = 3, 7, 9 olan çözeltilerin 100'er ml'sine, elma kabuğu için 0,125 g portakal kabuğu için 0,200 g malaşit yeşili adsorplamış kabuk eklenerek, elma için 90 dakika portakal için 120 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirildi.

3. 2. 5. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e(x/m) = \frac{(C_0 - C_e).V}{W} \quad (3.1)$$

Burada; q_e : adsorbentin birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), x : adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m : adsorbentin kütlesi (g), C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V : kullanılan çözelti hacmi (L), W : kullanılan adsorbentin kütlesidir (g).

Denge anında $q_t = q_e$ ve $C_t = C_e$ olarak ifade edilir. Bu durumda q_e : denge anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan maksimum boyar madde miktarı (mg/g), C_e :denge anında çözelti ortamında adsorplanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

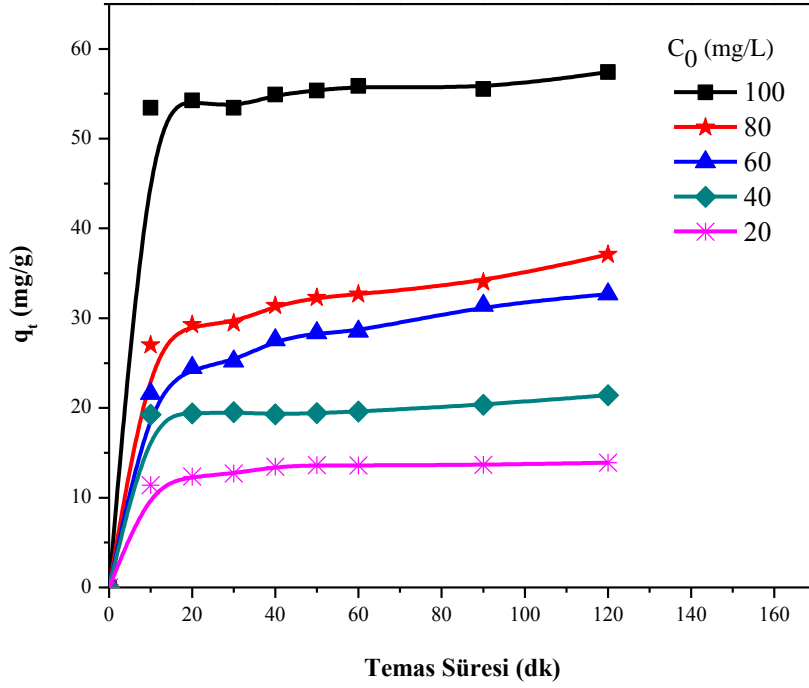
Bu çalışmada, sulu ortamda malaşit yeşilinin adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması için elma ve portakal kabukları adsorbent olarak kullanıldı. Boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve iyonik gücün etkileri deneysel olarak incelendi. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirildi. Malaşit yeşili için denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumu incelendi. Ayrıca, adsorpsiyon prosesi kinetik ve termodinamik açıdan incelendi.

4. 1. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi

Elma ve portakal kabuğu tarafından Malaşit yeşilinin sulu ortamdan adsorpsiyon metodu ile uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve pH gibi bütün deneysel parametreler çeşitli zaman aralıklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 ve 120 dk.) incelendi. İncelenen şartlar altında maksimum adsorpsiyonun portakal kabuğu üzerine yaklaşık 90. dakikada elma kabuğu üzerine ise yaklaşık 120. dakikada meydana geldiği görüldü.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek için malaşit yeşilinin 20, 40, 60, 80 ve 100, mg/L'lik konsantrasyonları çalışılmıştır.

Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Elma kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T: 20°C, doğal pH: 5, w/V: 0,125 g/ 100 mL)

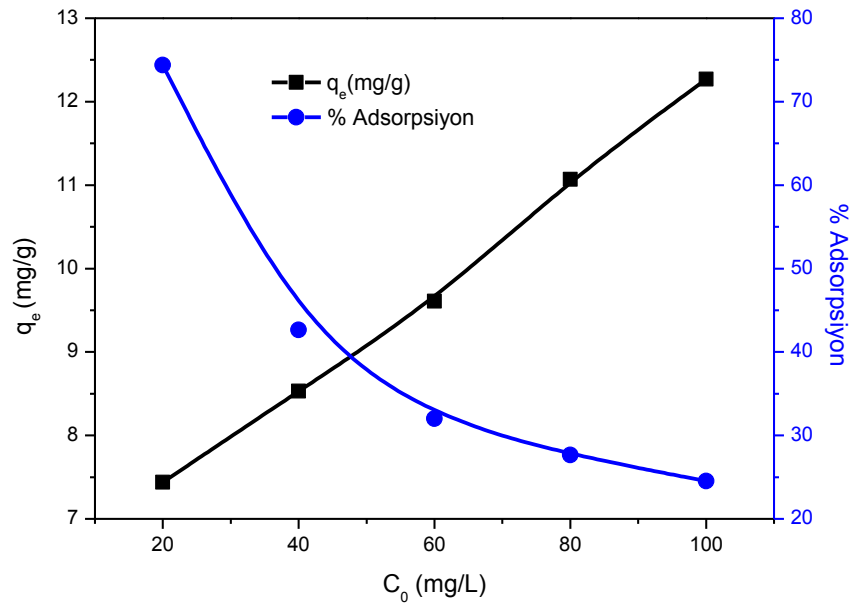
Şekil 4.1’ de malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonu sonucu elde edilen q_t değerlerinin zamana karşı değişimi incelendiğinde; adsorplanan boya miktarının ilk 10 dakikaya kadar önemli ölçüde arttığı ve daha sonra hemen hemen sabit kaldığı ve tüm konsantrasyonlar için yaklaşık 120. dakikada maksimum değere ulaştığı görülmektedir. 10. dakikada 20 mg/L lık boyar madde çözeltisinin adsorplanan miktarı 11, 40 mg/g (% 71, 22) iken, 120. dakikada 13, 90 mg/g (% 86, 85) olarak belirlenmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda malaşit yeşilinin portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonuna yönelik deneylerden elde edilen giderim yüzdelerinin düşük olması nedeniyle modifikasyon işlemi yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1. , Şekil 4.2. ve 4.3.’de sunulmuştur.

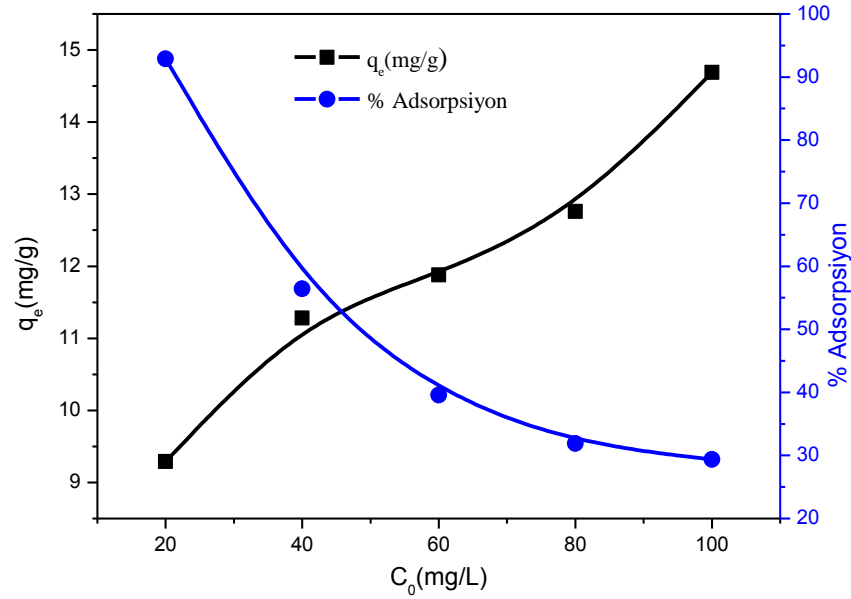
Çizelge 4.1. Modifiyeli ve modifiyesiz portakal kabuğu üzerine elde edilen maksimum adsorpsiyon değerleri (t:90dk)

C_0 (mg/L)	Portakal kabuğu		Modifiye edilmiş portakal kabuğu	
	q_e (mg/g)	% Ads.	q_e (mg/g)	% Ads.
20	7,44	74,39	9,29	92,90
40	8,53	42,65	11,28	56,40
60	9,61	32,02	11,88	39,59
80	11,07	27,66	12,76	31,89
100	12,27	24,53	14,69	29,37

Çizelge 4.1 deki değerlerle çizilen grafikler Şekil 4.2 ve 4.3 de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Malaşit yeşilinin portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunda denge anındaki % adsorpsiyon ve q_e değişimi (T: 20 °C, doğal pH: 5, w/V: 0,125 g/100 mL)

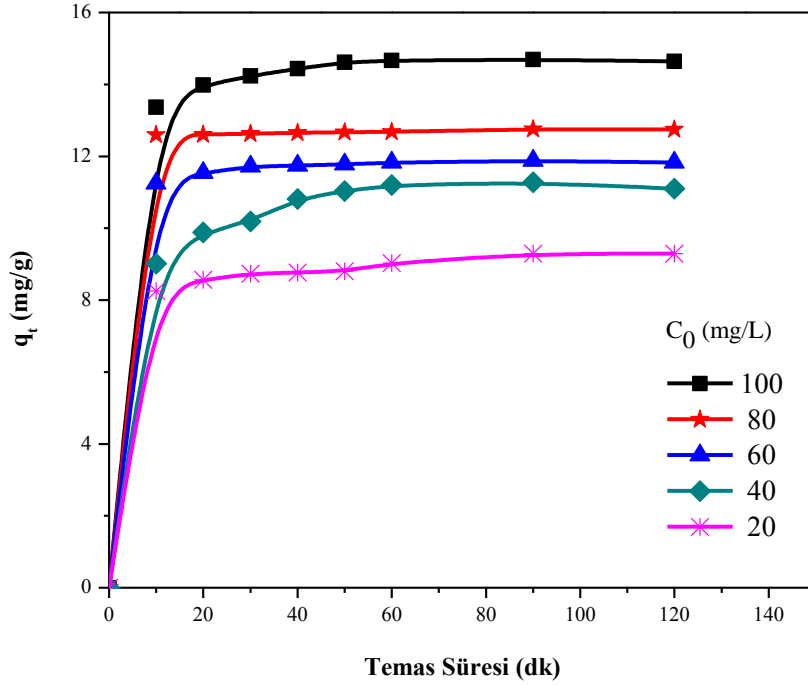


Şekil 4.3. Modifiyeli portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunda denge anındaki % Adsorpsiyon ve q_e değişimi (T: 20°C, doğal pH: 5, w/V: 0,125 g/ 100 mL)

Şekil 4.2 ve 4.3'den görüldüğü üzere ham portakal kabuğu üzerine adsorplanan malaşit yeşili miktarının 20 ve 100 mg/L 'lik başlangıç boya konsantrasyonları arasında 7,44 mg/g (% 74,39) ve 12,27 mg/g (% 24,53) olduğu şekil 4.2. ve şekil 4.3.'den görülmektedir. Modifikasyon işlemi sonucu portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyon değerleri ise 20 ve 100 mg/L 'lik konsantrasyonlar arasında 9,29 mg/g (% 92,90) ve 14,69 mg/g (% 29,37) olarak bulunmuştur. Bu değerlere dikkat edilirse modifiyeli portakal kabuğunun düşük konsantrasyon olan 20 mg/L'lik boyar madde için % 92,90 oranında bir adsorpsiyon gösterdiği, oysa modifiyesiz durumunun adsorpsiyonunun % 74,39 olduğu görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda ise örneğin 100 mg/L'lik boyar madde için modifiyesiz durumda adsorpsiyon % 24,53 iken modifiyeli durumda % 29,37 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2., Şekil 4.2. ve 4.3.'de sunulan diğer başlangıç konsantrasyonları içinde benzer durum söz konusudur. Modifikasyon işleminin hem adsorplanan boya miktarında hem de adsorplama yüzdesinde önemli artışlara yola açması nedeniyle sonraki deneyler modifiye edilmiş portakal kabuğu örnekleriyle yürütülmüştür.

Modifiye edilmiş portakal kabuğunun kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun adsorplanan malaşit yeşili miktarına etkisi Şekil 4. 4.'de sunulmuştur.



Şekil 4.4. Modiyeli portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T: 20°C, doğal pH: 5,w/V: 0,2g/100mL)

Şekil 4.4. incelendiğinde, adsorplanan boya miktarının artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile beklendiği gibi arttığı görülmektedir. Hemen hemen tüm konsantrasyonlar için adsorplanan boya miktarının ilk 10 dakikada hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra önemli ölçüde değişmeyerek yaklaşık 90. dakikada maksimum seviyeye ulaştığı gözlemlendi.

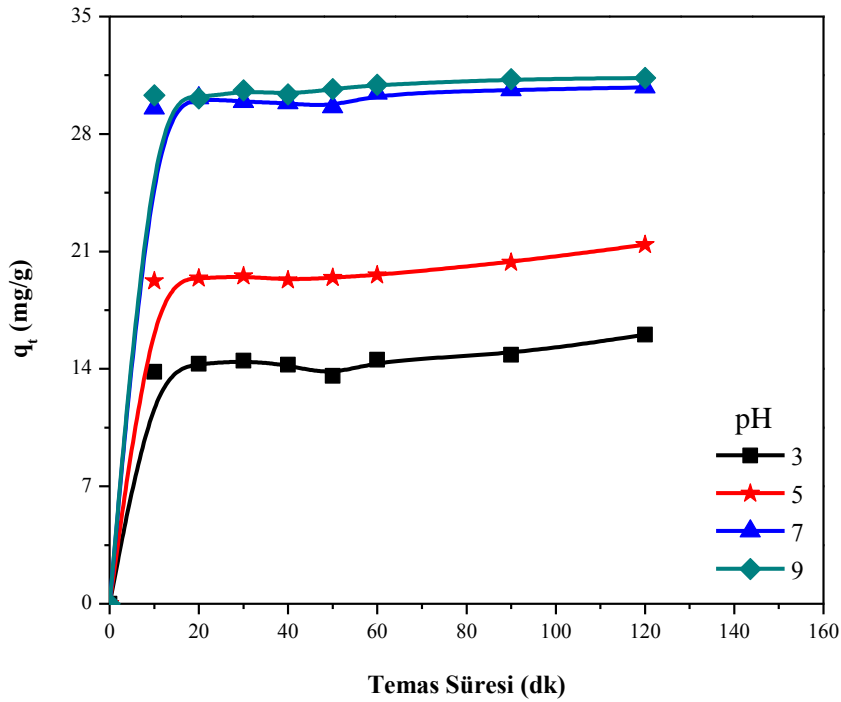
Adsorpsiyonun daha düşük konsantrasyonda daha yüksek oranda, daha yüksek konsantrasyonda daha düşük oranda meydana geldiği görüldü. Örneğin, 20 mg/L'lik boyar maddenin 90. dakikadaki maksimum adsorpsiyonu 9,29 mg/g (% 92,90) iken 100 mg/L'lik boyar maddenin maksimum adsorpsiyonu 14,69 mg/g (%29,37) olarak belirlenmiştir.

Kısa sürede dengeye erişilmesi adsorpsiyon prosesinin adsorbent ve boya molekülleri arasındaki güçlü fiziksel etkileşimlere dayalı olmasıyla açıklanabilir.

4.2. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH'ları hem adsorbent hem de boyar maddenin kimyasal davranışını etkiler ve bu da adsorplanan boya miktarında değişmelere neden olur. Bu nedenle yapılan deneysel incelemede; malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi 3, 5, 7 ve 9 olmak üzere 4 farklı pH'da gerçekleştirilmiştir.

Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine pH=3, 5, 7 ve 9 için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

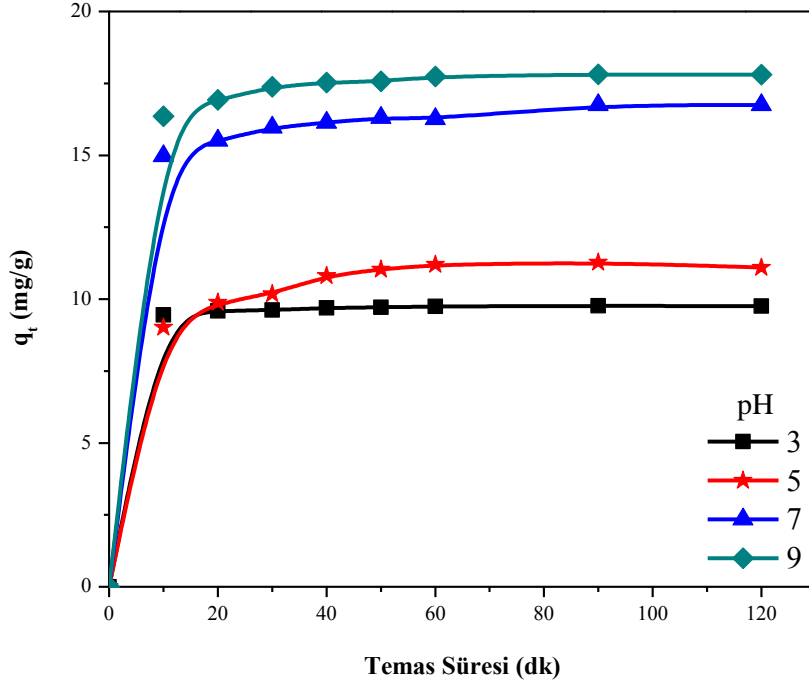


Şekil 4.5. Elma kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T: 20°C, C₀:40 mg/L ,w/V: 0,125g/100mL)

Şekil 4.5 incelendiğinde; elma kabuğunun bazik ortamda çok daha yüksek adsorpsiyon gösterdiği görülmektedir. pH=9 da maksimum adsorpsiyon 31,35 mg/g (% 97) iken pH=3 de maksimum adsorpsiyon 16,03 mg/g (% 50,10) dır. Yüksek pH larda adsorpsiyonun yüksek olması, elma kabuğunun yapısında bulunan hidroksil ve karboksilik grupların iyonlaşması sonucu daha negatif yükle yüklenmesiyle pozitif yüklü boyar maddenin elektrostatik etkileşimlerle yüzeyde daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir. Düşük pH larda daha düşük adsorpsiyonun meydana gelmesi ise asidik ortamda çokça bulunan H⁺ iyonlarının elma kabuğunun aktif merkezleri ile etkileşime

girerek yüzeyin daha pozitif hale gelmesinden ve bu nedenle de artı yüklü malaşit yeşili ile itmelerin söz konusu olabileceğine işaret eder.

Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine pH=3, 5, 7 ve 9 için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

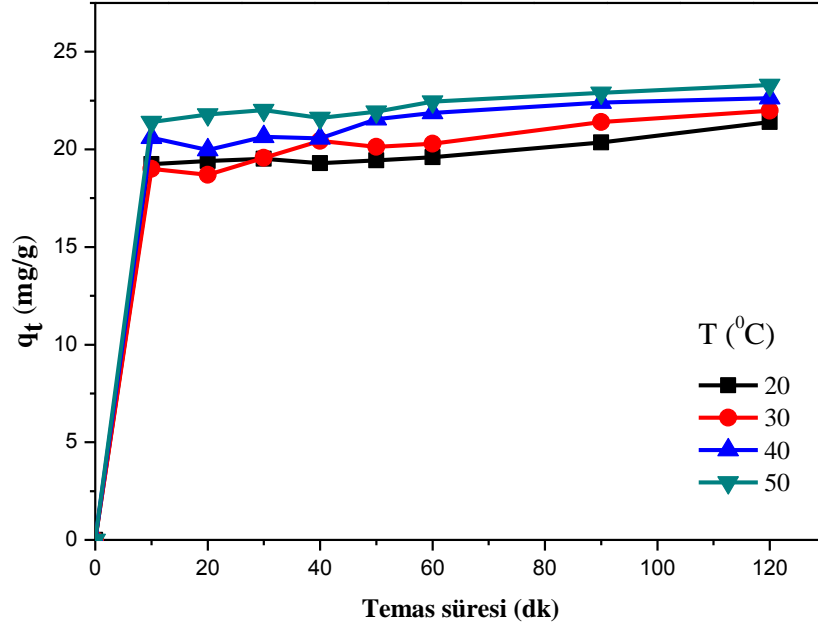


Şekil 4.6. Modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C_0 :40mg/L, T:40°C)

Şekil 4.6'den de görüldüğü üzere, artan pH ile malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu tarafından adsorpsiyonu önemli ölçüde artmaktadır. En düşük adsorpsiyon pH 3'de 10. dakikada 9,45 mg/g (% 47,23) iken, 90. dakikada maksimum adsorpsiyon 9,77 mg/g (% 48,83) olarak gözlemlendi. En fazla adsorpsiyon ise pH 9'da 10. dakikada 16,36 mg/g (%81,80) iken 90. dakikada da maksimum adsorpsiyon 17,81 mg/g (%89,05) olarak gözlemlendi. pH'nın yükselmesi ile adsorpsiyonun artmasının nedeni, adsorbent yüzeyinin daha negatif hale gelmesi ve artı yüklü malaşit yeşili ile yüzeyde daha fazla etkileşimde bulunmasına işaret eder. Benzer sonuçlar, Wang ve ark. (2005) tarafından yapılan doğal zeolit tarafından malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonunda ve Jin ve ark. (2008) tarafından yapılan modifiye ve modifiyesiz zeolit üzerine metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir.

4.3. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

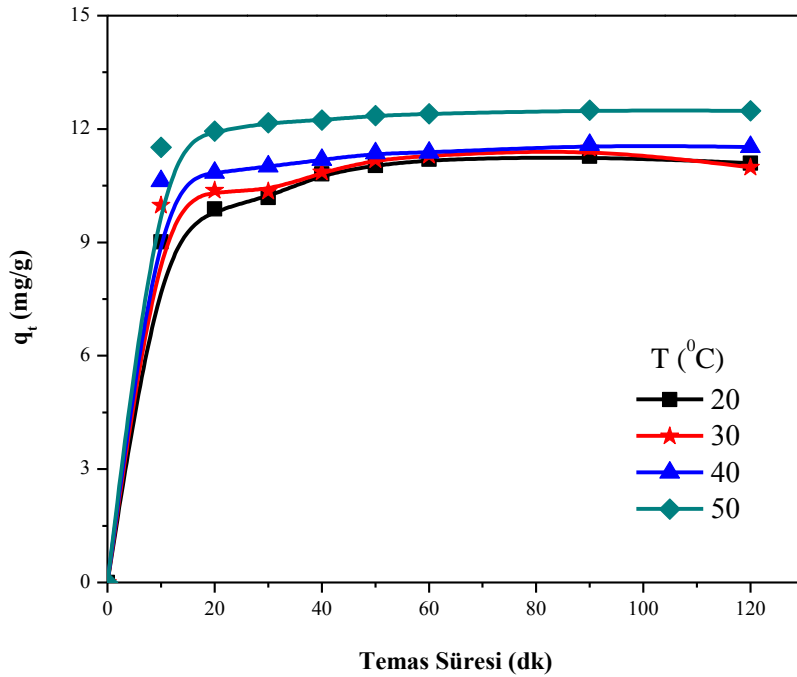
Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine 20, 30, 40 ve 50 °C'de dört farklı sıcaklıkta zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Elma Kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (Doğal pH: 5, C_0 : 40 mg/L, w/V: 0,125g/100 mL)

Şekil 4.7.' de görüldüğü gibi malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonu sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Konsantrasyon ve pH etkisinde olduğu gibi burada da ilk 10 dakikada yüksek oranda bir adsorpsiyon gözlenmiş ve zamanın ilerlemesiyle adsorpsiyon 120. dakikada maksimum düzeye ulaşmıştır. 120. dakikada maksimum adsorpsiyon 20°C'de 21, 41 mg/g (% 66, 90), 30°C'de 21, 98 mg/g (% 68, 70), 40°C'de 22, 62 mg/g (% 70, 70) ve 50°C'de 23, 29 mg/g (% 72, 79) olarak belirlenmiştir.

Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine 20 - 50 °C sıcaklık aralığında zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



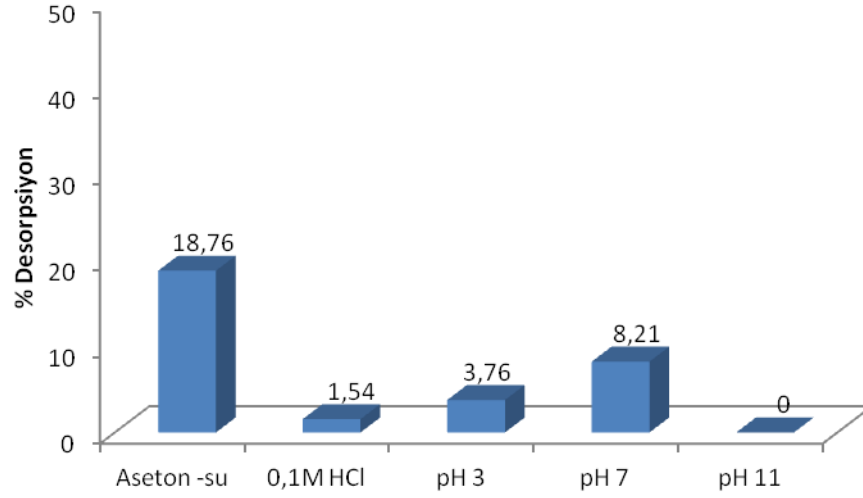
Şekil 4.8. Modifiye edilmiş portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (Doğal pH: 5, C_0 : 40 mg/L, w/V: 0,125g/100mL)

Şekil 4.8 incelendiğinde ilk 10 dakikada hızlı bir adsorpsiyon olduğu daha sonra 90. dakika içinde maksimum değerlere ulaşıldığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun hafif bir şekilde arttığı görülmüştür. Örneğin 20 °C' de adsorpsiyon 11,28 mg/g (% 56,40) iken 50 °C' de 12,50 mg/g (% 62,50) olarak bulunmuştur. Hem elma hem de portakal kabukları için sıcaklıklara göre adsorplanan miktarlar birbirine çok yakın olduğundan dolayı sıcaklığın etkisi azdır. Artan sıcaklık ile adsorplanan boya miktarındaki artış adsorpsiyon olayının endotermik olduğuna işaret etmektedir. Wang ve ark. (2005) metilen mavisi, rodamin B ve kristal viyoletin gideriminde zeolit MCM-22 tarafından adsorpsiyonunda benzer bir sıcaklık etkisi gözlemlemişlerdir.

4.4. Desorpsiyon DeneYlerinden Elde Edilen Bulgular

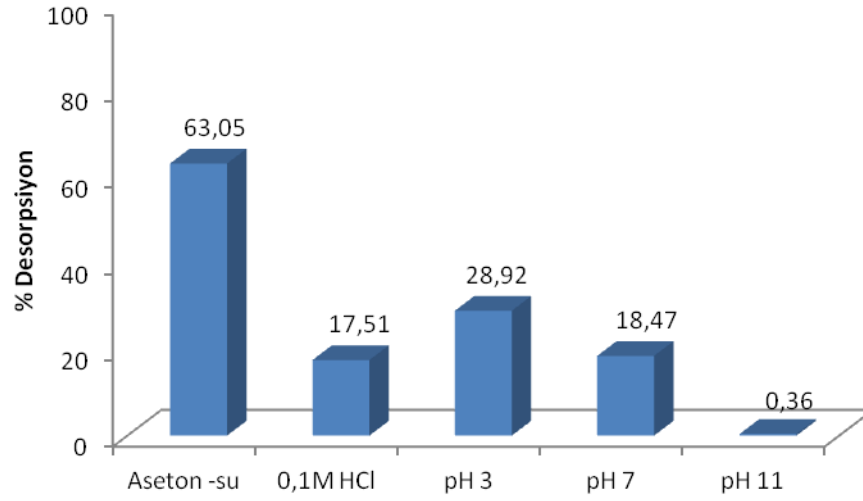
Elma ve portakal kabuğu yzzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonunu incelemek için % 50' lik aseton-su (V/V), 0,1 N HCl ve pH= 3, 7 ve 9 olan zeltiYer hazırlandı. Bu zeltiYerlerden 100'er ml alınıp, oda sıcaklığında 0,125 g malaşit yeşili adsorplamış elma kabuğu eklenerek 120 dakika, ve 0,200 g malaşit yeşili adsorplamış portakal kabuğu eklenerek 90 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Desorpsiyon deneYlerinden elde edilen bulgular Şekil 4.9. ve 4.10.' da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Elma kabuğu yzzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu (Doğal pH: 5,

T: 20 C, m/V: 0,125g/100mL)



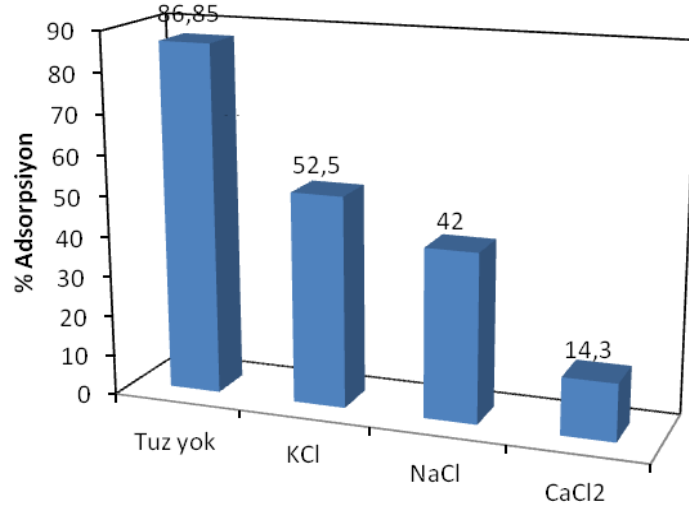
Şekil 4.10. Modifiye edilmiş portakal kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu (Doğal pH: 5, T: 20 °C, m/V: 0,125g/100mL)

Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde en fazla desorpsiyonun % 50' lik aseton-su (v/v) varlığında elma kabuğu için % 18,76 ve portakal kabuğu için % 63,05 olarak meydana geldiği görülmüştür. pH = 3- 9 aralığında ise özellikle elma kabuğu için desorpsiyonun çok çok düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde bir mineral asit olan HCl ile desorpsiyonun elma kabuğu için % 1,54 , portakal kabuğu için % 17,51 gibi düşük bir değere sahip olması malaşit yeşili ile elma ve portakal kabuğu arasında bir iyon değişim mekanizmasının söz konusu olmadığı söylenebilir. Ayrıca farklı pH'ya sahip alkali sular ile desorpsiyonun düşük görülmesi malaşit yeşili ile elma ve portakal kabuğu arasında muhtemelen kimyasal bir aktivasyonun olabileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan % 50' lik aseton-su (V/V) varlığında elma kabuğu için % 18,76 ve portakal kabuğu için % 63,05 olarak meydana gelmiş olması yüzeyde kimyasal bir aktivasyonun olabileceğini teyit etmektedir (Acemioğlu, 2004).

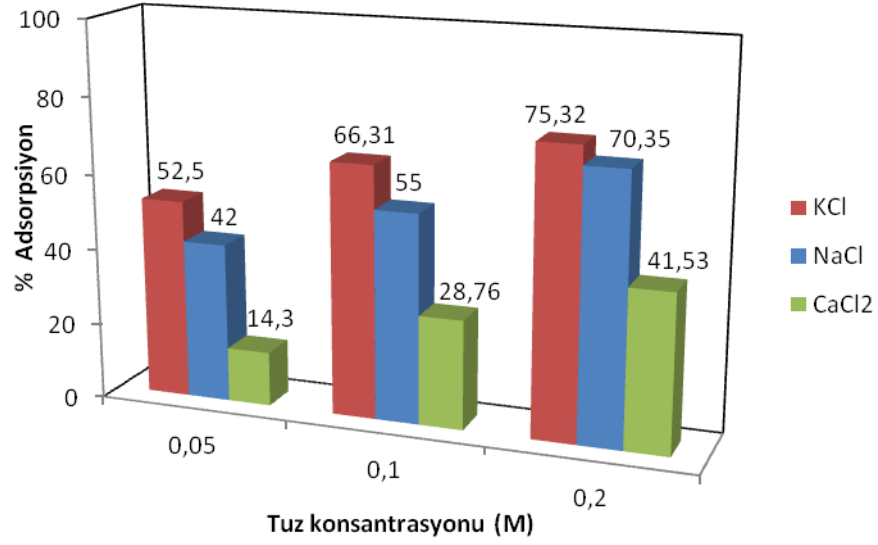
4.5. Adsorpsiyon Üzerine İyonik Şiddetin Etkisi

Elma ve portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda NaCl, KCl, ve CaCl₂ tuz çözeltileri kullanılmıştır. Tuz çözeltilerinin konsantrasyonu, 0,05, 0,10, 0,20, olarak çalışılmıştır. Burada başlangıç boyar madde konsantrasyonu 20 mg/L, pH=5, sıcaklık 20 °C, temas süresi 120 dakika olarak alınmıştır.

Elma kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisi Şekil 4.11 ve 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Elma kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna tuzun etkisi (Doğal pH: 5, T: 20 °C, m/V: 0,125g/100mL, C_{tuz}:0,05 M)

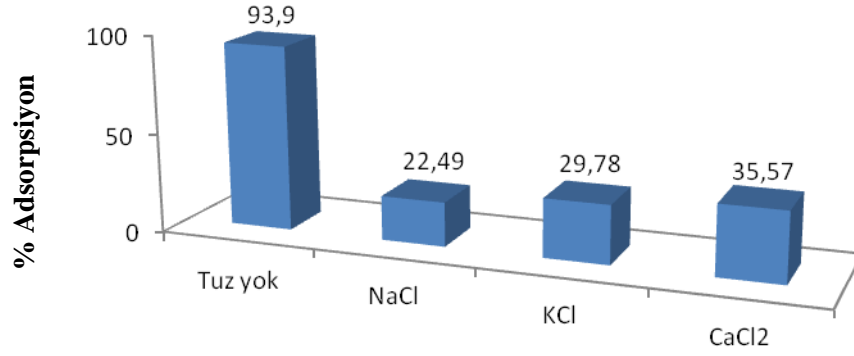


Şekil 4.12. Elma kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (Doğal pH: 5, T: 20 °C, m/V: 0,125g/100mL)

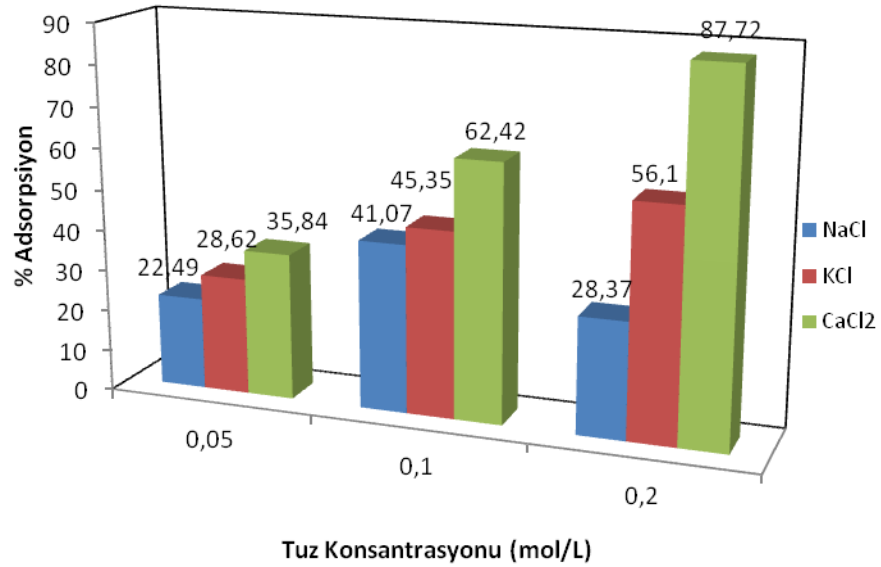
Şekil 4.11. incelendiğinde ortamda tuz yokken adsorpsiyonun % 86,85 olduğu, ortama NaCl, KCl ve CaCl₂ ilavesi ile adsorpsiyonda bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Bunun nedeni sulu ortamda bulunan Na⁺, K⁺ ve Ca⁺² iyonlarının pozitif yüklü malaşit yeşili boyası ile etkileşmesi ve bu iyonların adsorbent yüzeyine adsorplanma eğiliminde olmasından dolayı malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu engellemesidir. Adsorpsiyondaki bu azalma Ca⁺² iyonunun varlığında yüksek iyonik şiddetten dolayı daha fazla gözlenmiştir.

Şekil 4.12. görüldüğü gibi, tuz konsantrasyonu arttıkça boyanın adsorbent yüzeyine yüzde adsorpsiyonu artmaktadır. NaCl, KCl ve CaCl₂ 'ün konsantrasyonu 0,05 M'dan 0,2 M' a artırılmasıyla % adsorpsiyon sırasıyla % 42'den % 70,35'e, % 52,5'dan % 75,32'ye, % 14,3'den % 41,53'e yükselmiştir. Bunun nedeni, tuz konsantrasyonunun artışıyla boya moleküllerinin agregasyonu artmakta, dolayısıyla bu etki adsorbent yüzeyine adsorplanan boya miktarının artışına yol açmasıyla açıklanabilir.

Modifiye edilmiş portakal kabuğu yüzeyinden malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisi Şekil 4.13 ve 4.14' de gösterilmiştir.



4.13. Portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna tuzun etkisi (Doğal pH: 5, T: 20 °C, m/V: 0,125g/100mL, C_{tuz}:0,05 M)



Şekil 4.14. Portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (Doğal pH: 5, T: 20 °C, m/V: 0,125g/100mL)

Şekil 4.14 incelendiğinde, portakal kabuğu yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunda ortamda tuz yokken % 93,9 olduğu görülmektedir. Ortama eklenen iyonlar sonrasında adsorpsiyonda azalma olduğu belirlenmiştir. NaCl, KCl ve CaCl₂ ilaveleri yapıldığında, adsorpsiyonun % 22,49'a kadar düştüğü, en yüksek etkiyi de NaCl iyonunun yaptığı

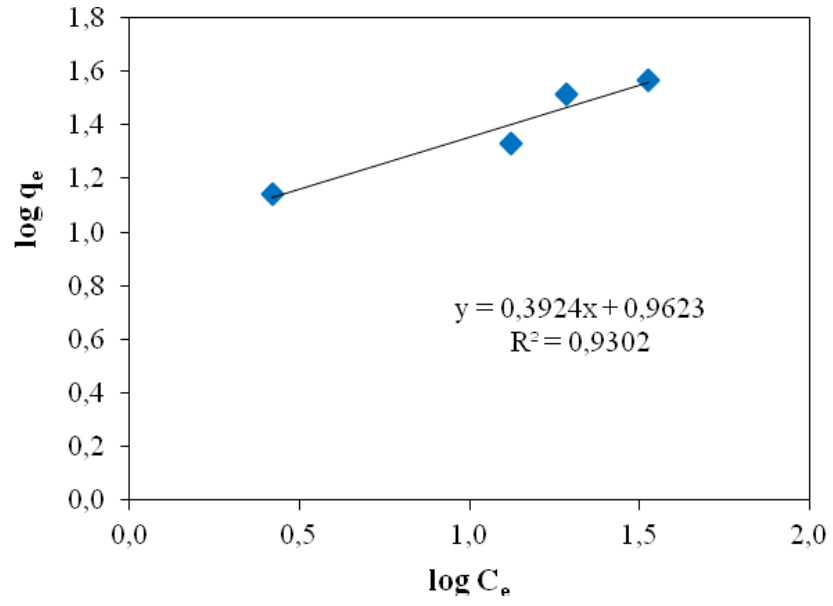
gözlemlendi. NaCl, KCl ve CaCl₂ 'ün konsantrasyonu 0,05 M'dan 0,2 M' a artırılmasıyla % adsorpsiyon sırasıyla % 22,49'den % 28,37'e, % 28,62'den % 56,1'e, % 35,84'den % 87,72'e yükselmiştir. . Bunun nedeni, tuz konsantrasyonunun artışıyla boya moleküllerinin agregasyonu artmakta, dolayısıyla bu etki adsorbent yüzeyine adsorplanan boya miktarının artışına yol açmasıyla açıklanabilir.

4.6. İzoterm İncelemeleri

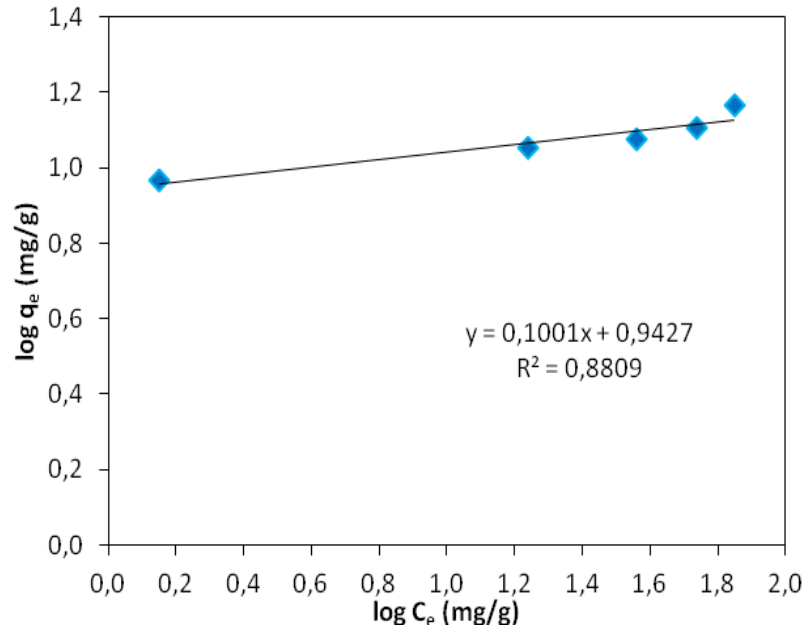
Bu bölümde, malaşit yeşili boyasının elma ve modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelenmiştir. 20 °C'de ve doğal pH'da malaşit yeşilinin elma ve modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Freundlich ve Langmuir izoterm modeline uyumu sırasıyla Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18' de sunulmuştur. İncelenen izoterm modeline ait sabitler Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

4.6.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Elma kabuğu ve modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine malaşit yeşili adsorpsiyonu için 20 °C'de ve doğal pH'da elde edilen Freundlich izotermi Şekil 4.15 ve 4.16'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 4.16. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Her iki adsorbente ait hesaplanan karakteristik Freundlich sabitleri (K_F ve n değerleri) korelasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

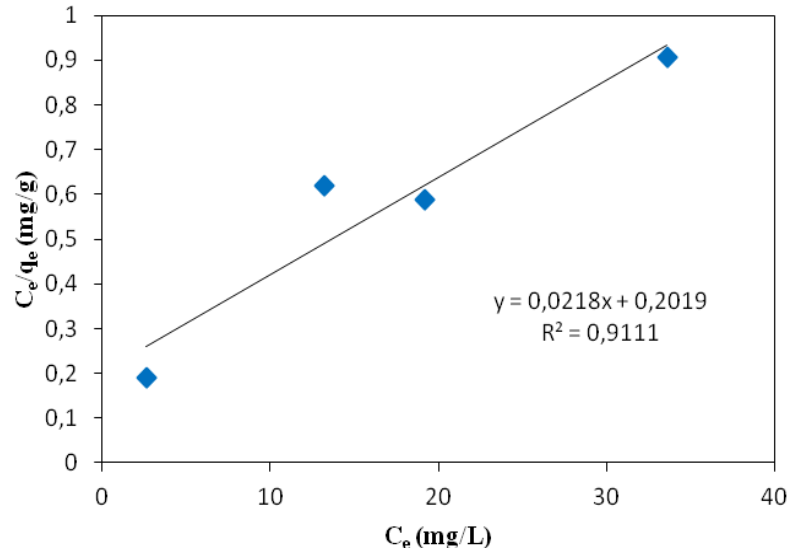
Çizelge 4.2. Malaşit yeşili'nin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

	Elma kabuğu	Mod. Portakal kabuğu
Sıcaklık (°C)	20	20
K_F (mg/g)	9,170	5,190
1/n	0,390	0,175
n	2,548	5,714
R^2	0,930	0,880

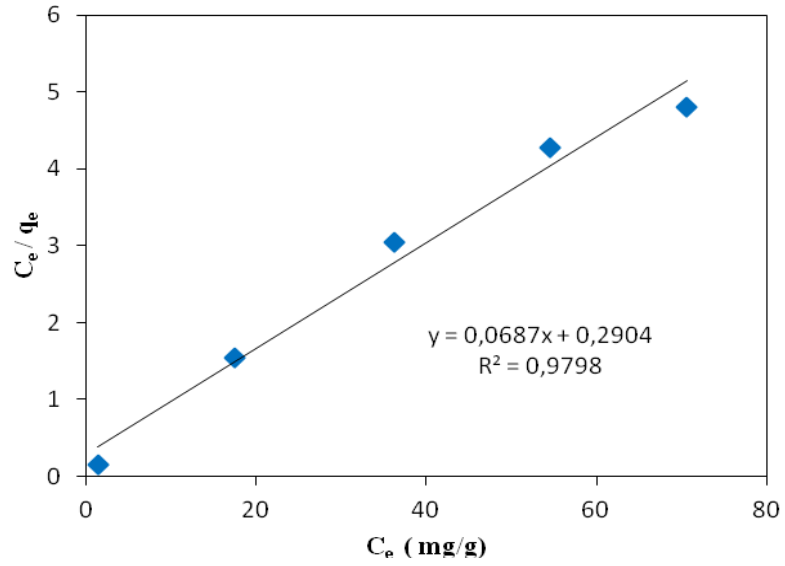
Benzer bir izoterm sonucu, Wang ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışma sonucunda malaşit yeşilinin tekli sistemde Freundlich izoterm modeli için 0,875'lik bir korelasyon ile K_F değerini $7,99 \cdot 10^{-4}$ mg/g ve 1/n değerinin ise 0,249 olduğunu hesaplamışlardır.

4.6.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşili adsorpsiyonu için 20 °C'de ve doğal pH'da elde edilen Langmuir izotermi Şekil 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 4.18. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Her iki adsorbente ait hesaplanan Langmuir parametreleri (Q_0 ve b değerleri) ile çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.3’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Malaşit yeşilinin elma ve modifiyeli portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

	Elma kabuğu	Modifiyeli portakal kabuğu
Sıcaklık (°C)	20	20
b (L/mg)	0,090	0,237
Q ₀ (mg/g)	46,08	14,55
R ²	0,911	0,980

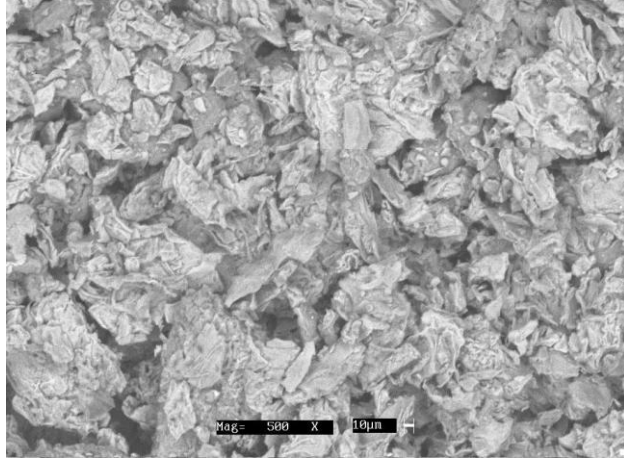
Ayrıca malaşit yeşilinin giderimi için kullanılan farklı adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (Q₀) karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4. 'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Malaşit yeşili için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

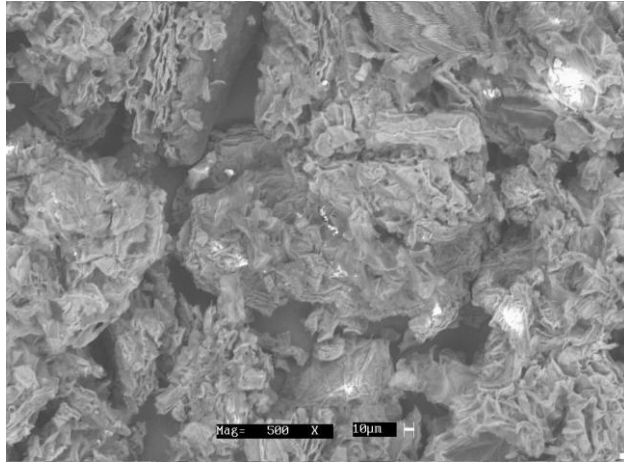
Adsorbent	Q₀ (mg/g)	Referans
Prinç hasırı kömürü	148,74	Hameed, 2008
Aktive edilmiş kömür	0,179	Iqbal, 2007
Bentonit kili	7,72	Tahir, 2006
Atık kayısı	116,27	Başar, 2006
Aktive edilmiş karbon	149	Önal, 2007
Üzüm posası külü	170,33	Mall, 2005
Laboratuar saflıktaki aktif karbon	42,18	Mall, 2005
Elma Kabuğu	46,08	Bu çalışmada
Modifiyeli portakal kabuğu	14,55	Bu çalışmada

4.7. SEM Analizi

Elma ve portakal kabuğunun adsorpsiyondan önce ve sonra Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri aşağıda Şekil 4.19 ve 4.20 'de gösterilmiştir.

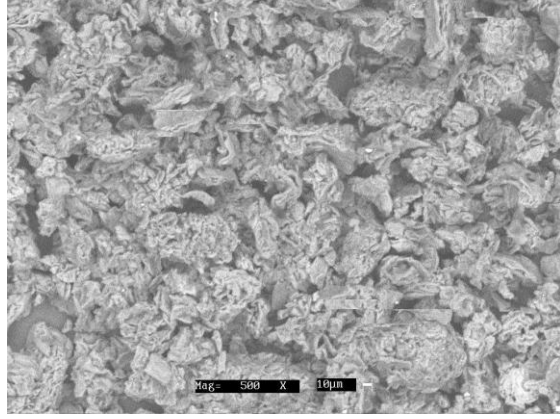


(a)

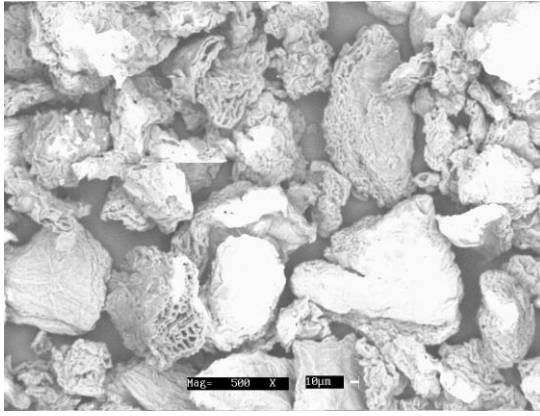


(b)

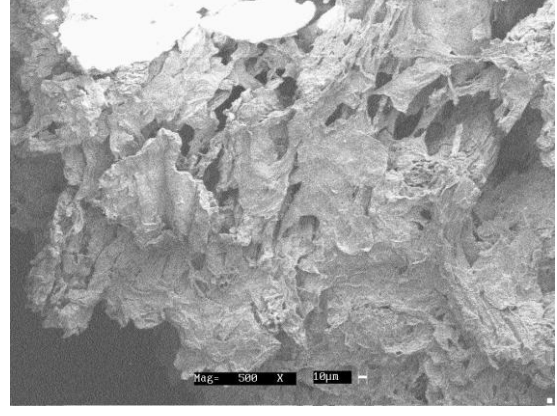
Şekil 4.19. Elma kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri



(a)



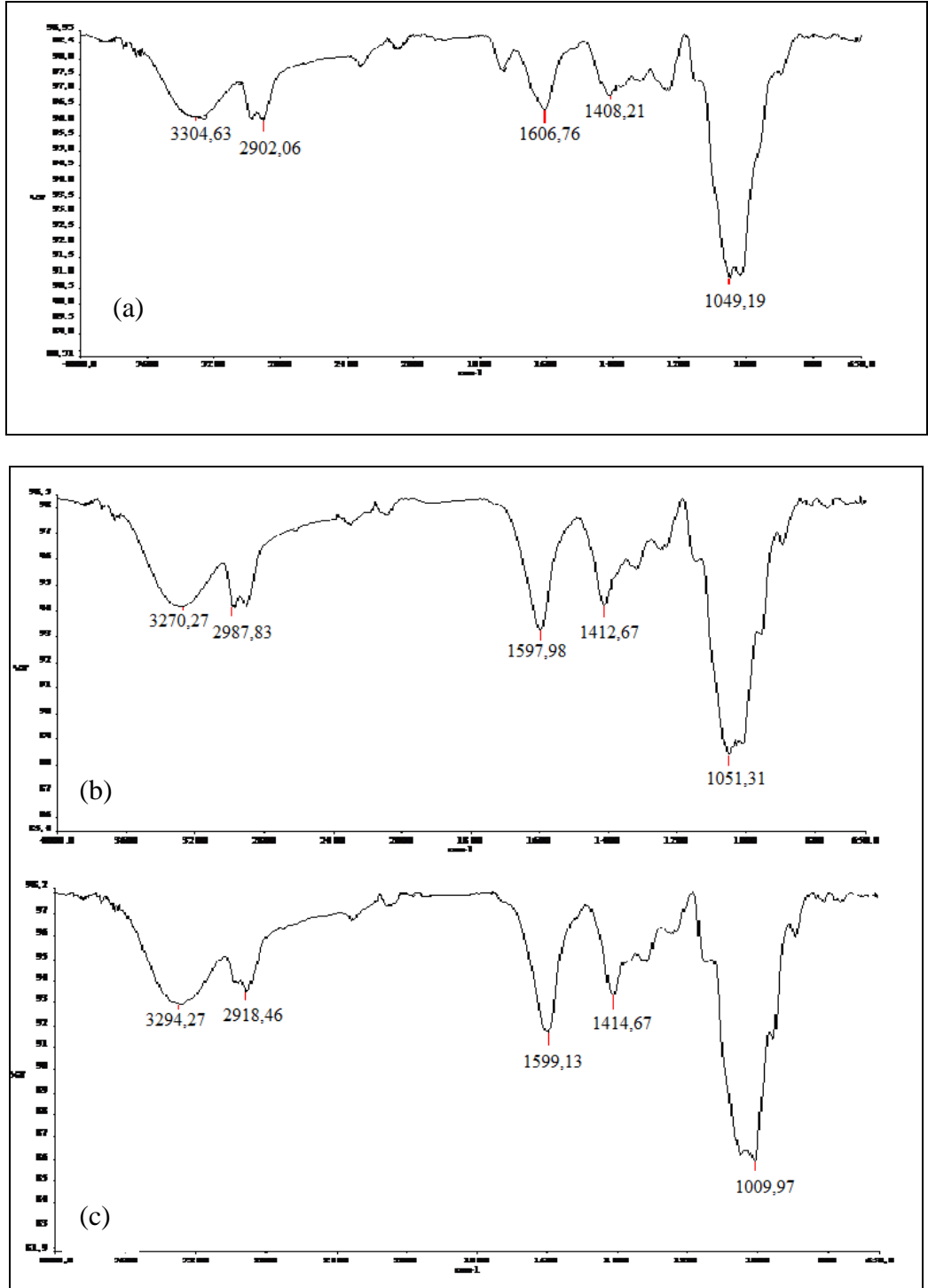
(b)



(c)

Şekil 4.20.,(a) Modifiyesiz portakal kabuğunun (b) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon öncesi, (c) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Şekil 4.19 ve 4.20' deki SEM fotoğrafları incelendiğinde; elma ve portakal kabuğunun gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili çıkıntılı olduğu ve birçok oyuktan oluştuğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, malaşit yeşilinin hem partikül içlerine nüfuz ettiği, hem de yüzeyde adsorplandığı görülmektedir.



Şekil 4.21. (a) Modifiyesiz portakal kabuğunun (b) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon öncesi, (c) Modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon sonrası FTIR görüntüleri

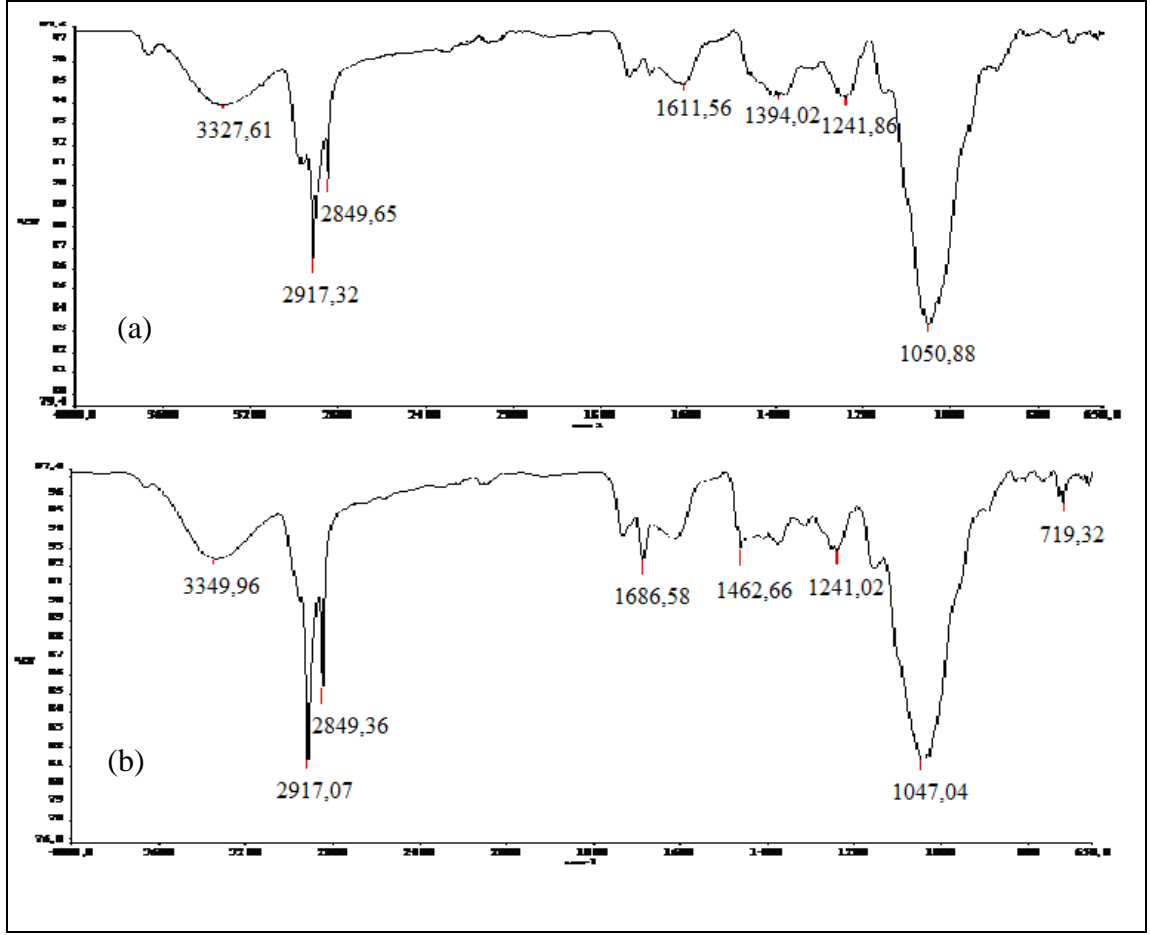
3304,63 cm^{-1} 'deki pik selüloz, lignin, hemiselüloz veya amin gruplarının, veya adsorplanmış suya ait O-H gruplarının gerilme titreşimine işaret eder. Portakal kabuğunun modifikasyonundan sonra bu pik 3270,27 cm^{-1} 'e kaymış ve boyar maddenin adsorpsiyonundan sonra ise 3294,27 cm^{-1} 'e kaymıştır.

2902,06 cm^{-1} 'deki pik ise alifatik C-H grubunun gerilme titreşimine işaret eder. Modifikasyondan sonra bu pik 2987,83 cm^{-1} 'e kaymıştır.

1606,76 cm^{-1} 'deki pik COO^- grubunun gerilmesine işaret eder. Modifikasyondan sonra bu pik çok hafif uzamış ve adsorpsiyondan sonra ise 1599,13 cm^{-1} 'e kayarak önemli ölçüde pik şiddetinde uzama olmuştur.

1408,21 cm^{-1} 'deki pik ise aromatik halkadaki C=C gerilmesine işaret eder . Bu pikte modifikasyondan sonra biraz uzamış ve adsorpsiyondan sonrada 1414,67 cm^{-1} 'e kayarak pik şiddeti oldukça azalmıştır.

Gözlenen bu spektral değişimler malaşit yeşili ile portakal kabuğu arasında kuvvetli bir etkileşime işaret eder. Ayrıca, 1049,19 cm^{-1} 'deki pik ise C-O gerilme titreşimine işaret eder. Modifikasyon ve adsorpsiyondan sonra pik pek değişmemiştir.



Şekil 4.22. Elma kabuğunun (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri

3327,61 cm^{-1} 'de görülen pik selüloz, lignin, hemiselüloz gibi grupların veya adsorplanmış suya ait O-H gruplarının ve ayrıca N-H gruplarının da gerilme titreşimlerine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu pik 3349,96 cm^{-1} 'e kaymıştır.

2917,32 ve 2849,65 cm^{-1} 'deki pikler ise alifatik C-H etkileşimlerine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu piklerde herhangi bir değişim olmamıştır.

1611,56 cm^{-1} ve 1394,02 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla simetrik COO^- gruplarının gerilmesine ve aromatik halkadaki C=C grubunun gerilme titreşimlerine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu pikler önemli ölçüde değişmiştir. Adsorpsiyondan

sonra 1611,56 cm⁻¹ 'deki pik 1686,58 cm⁻¹'e kaymış ve uzamıştır. 1394,02 cm⁻¹ 'deki pik ise 1462,66 cm⁻¹' e kaymış ve uzamıştır.

1050,88 ve 1241,86 cm⁻¹ 'de gözlenen pikler ise simetrik C-O ve asimetrik C-O-C bağının gerilme titreşimine işaret eder. 1050,88 cm⁻¹ piki adsorpsiyondan sonra 1047,04 cm⁻¹'e hafif bir kayma ve pik boyunda biraz kısalma meydana gelmiştir. 1241,86 cm⁻¹'deki pikte ise herhangi bir değişme olmamıştır.

Gözlenen bu spektral değişimler artı yüklü malaşit yeşili boyası ile elma kabuğu yüzeyinde kuvvetli bir etkileşimin olduğuna işaret etmektedir.

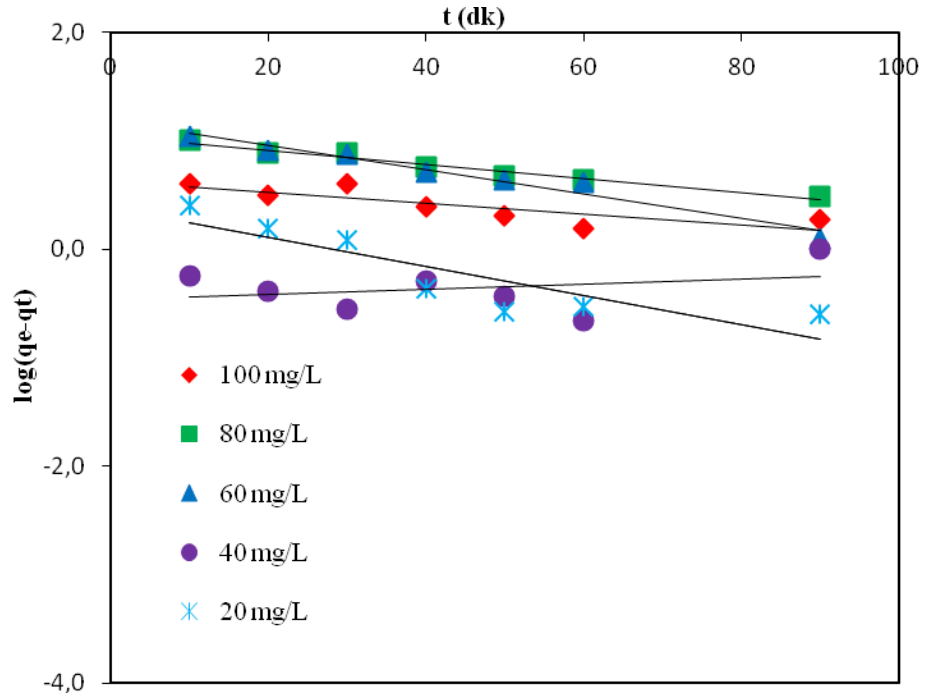
4.9. Kinetik İncelemeler

Elma ve portakal kabuğu üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonunun kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

Malaşit yeşili için kinetik grafikler doğal pH'larda 20°C'de ve 20, 40, 60, 80, 100 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları kullanılarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda gösterildi.

4.9.1. Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Model

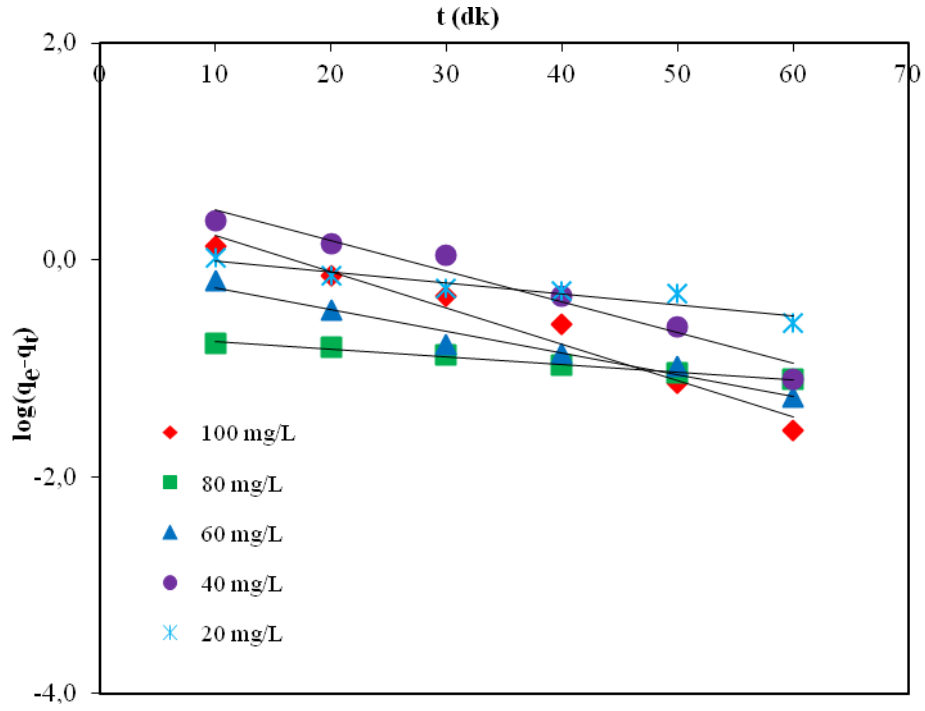
Elma ve portakal kabuğu üzerine Malaşit yeşilinin yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de gösterildi.



Şekil 4.23. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.23. 'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = -0,0122x + 0,3428$	$R^2 = 0,696$
40 mg/L için;	$y = -0,0041x - 0,2759$	$R^2 = 0,484$
60 mg/L için;	$y = -0,0112x + 1,1778$	$R^2 = 0,964$
80 mg/L için;	$y = -0,0064x + 1,0402$	$R^2 = 0,971$
100 mg/L için;	$y = -0,0050x + 0,6225$	$R^2 = 0,680$



Şekil 4.24. Malachite yeşilininin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4. 24. 'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için; $y = -0,0101x + 0,0920$ $R^2 = 0,897$

40 mg/L için; $y = -0,0283x + 0,7399$ $R^2 = 0,959$

60 mg/L için; $y = -0,0200x - 0,0607$ $R^2 = 0,964$

80 mg/L için; $y = -0,0071x - 0,6832$ $R^2 = 0,988$

100 mg/L için; $y = -0,0334x + 0,5566$ $R^2 = 0,965$

Her iki boyar madde için hesaplanan kinetik parametreler çizelge 4.5' de gösterildi.

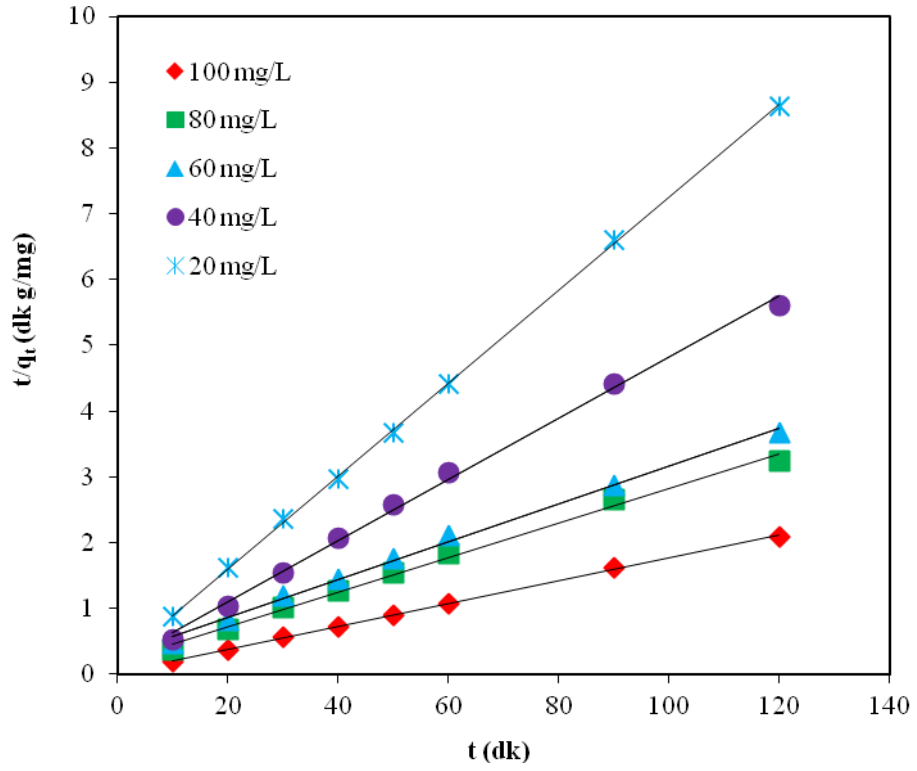
Çizelge 4.5. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'in elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin parametreleri

C_0 (mg/L)	Elma Kabuğu					Portakal Kabuğu				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
k_1 (dk ⁻¹)	0,0115	0,0147	0,0257	0,0944	0,0280	0,0769	0,0163	0,046	0,0651	0,0230
q_e (mg/g)	4,193	10,970	15,060	1,888	2,202	3,602	4,822	1,150	5,494	1,236
R^2	0,680	0,971	0,964	0,484	0,696	0,965	0,988	0,964	0,959	0,897
Deneysel q_e (mg/g)	57,40	37,10	32,66	21,41	13,90	14,69	12,76	11,88	11,28	9,29

Çizelge 4.5'deki korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, korelasyon değerlerinin düşük olmasından dolayı adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı söylenebilir. Ayrıca yalancı birinci dereceden kinetik modele ait grafiklerin korelasyon değerleri yüksek dahi olsa, bu modele uygunluktan bahsedebilmek için denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e ile aynı veya birbirine çok yakın olması gerekir. Burada, q_e değerlerinde herhangi bir uyum görülmemiştir.

4. 9. 2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Model

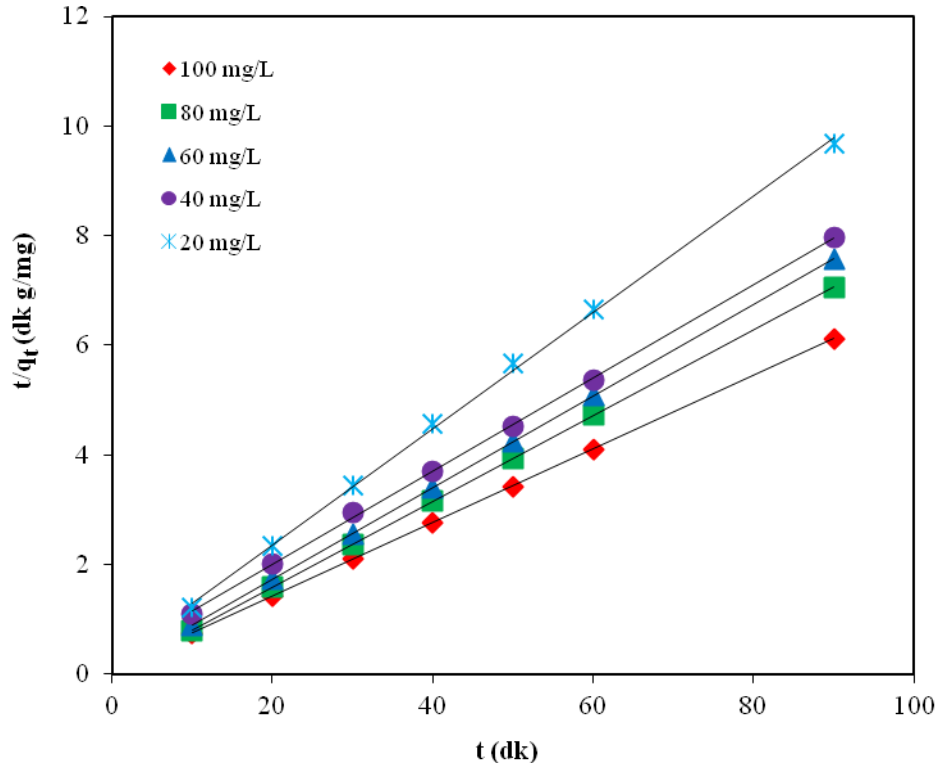
Elma ve modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine Malachite yeşilinin yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 4.25 ve 4.26'de gösterildi.



Şekil 4.25. Malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği

Şekil 4.25 'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,0706x + 0,1878$	$R^2 = 0,999$
40 mg/L için;	$y = 0,0466x + 0,1583$	$R^2 = 0,997$
60 mg/L için;	$y = 0,0289x + 0,2759$	$R^2 = 0,996$
80 mg/L için;	$y = 0,0262x + 0,1982$	$R^2 = 0,994$
100 mg/L için;	$y = 0,0174x + 0,0292$	$R^2 = 0,999$



Şekil 4.26. Malaşit yeşilinin modifiye edilmiş portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği

Şekil 4.26' deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,1061x + 0,2452$	$R^2 = 0,999$
40 mg/L için;	$y = 0,0850x + 0,3056$	$R^2 = 0,999$
60 mg/L için;	$y = 0,0836x + 0,0584$	$R^2 = 1,000$
80 mg/L için;	$y = 0,0783x + 0,024$	$R^2 = 1,000$
100 mg/L için;	$y = 0,0670x + 0,0834$	$R^2 = 1,000$

Elma ve portakal kabuğu için elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.6'de gösterildi.

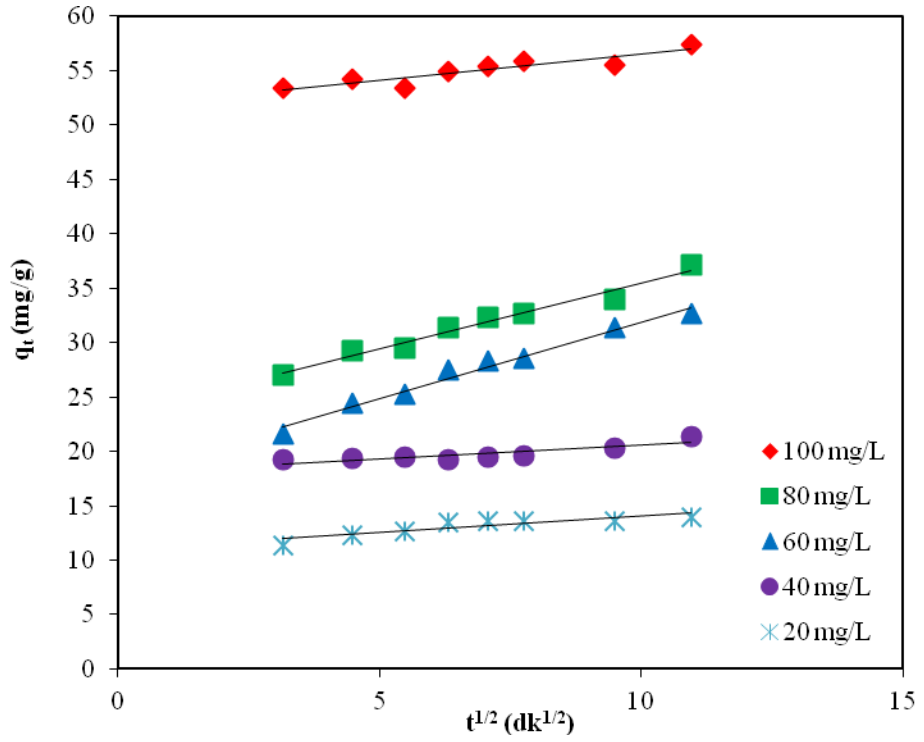
Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'in elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri

C_0 (mg/L)	Elma kabuğu					Portakal kabuğu				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	0,0103	0,0034	0,0030	0,0137	0,0265	0,0538	0,2550	0,1197	0,0236	0,0459
q_e (mg/g)	57,471	38,167	34,602	21,459	14,164	14,925	12,771	11,961	11,765	9,425
R^2	0,999	0,994	0,996	0,997	0,999	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999
DeneySEL q_e (mg/g)	57,40	37,10	32,66	21,41	13,90	14,69	12,76	11,88	11,28	9,29

Çizelge 4.6'e dikkat edilirse, her iki boyar madde için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri 0,99'dan daha büyük oldukları görülür. Ayrıca denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olmasından dolayı adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Bu durum Malaşit yeşili boyar maddesinin elma ve portakal kabuğu ile arasında kimyasal bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir.

4. 9. 3. Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion)

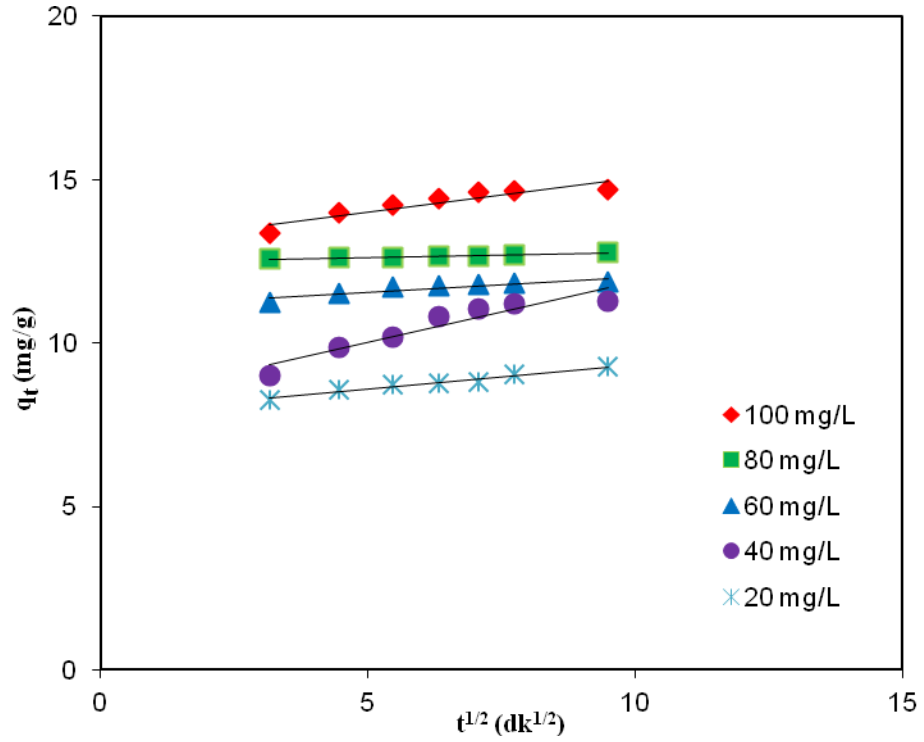
Her adsorbent için çizilen partikül içi difüzyon kinetiğini gösteren grafikler Şekil 4.27. ve 4.28.'de gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan değerler ve korelasyon değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Farklı konsantrasyonlarda malaşit yeşilinin elma kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği

Şekil 4.27'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,4758x + 51,769$	$R^2 = 0,835$
40 mg/L için;	$y = 0,2484x + 18,083$	$R^2 = 0,736$
60 mg/L için;	$y = 1,4041x + 17,865$	$R^2 = 0,977$
80 mg/L için;	$y = 1,2064x + 23,409$	$R^2 = 0,974$
100 mg/L için;	$y = 0,4758x + 51,769$	$R^2 = 0,835$



Şekil 4.28. Farklı konsantrasyonlarda malaşit yeşilinin portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği

Şekil 4.28 'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için; $y = 0,1525x + 7,8262$ $R^2 = 0,961$

40 mg/L için; $y = 0,3730x + 8,1572$ $R^2 = 0,892$

60 mg/L için; $y = 0,0944x + 11,084$ $R^2 = 0,828$

80 mg/L için; $y = 0,0258x + 12,494$ $R^2 = 0,952$

100 mg/L için; $y = 0,2091x + 12,977$ $R^2 = 0,842$

Elde edilen korelasyon değerlerine dikkat edildiğinde R^2 değerlerinin elma kabuğu için 0,736 ile 0,977 arasında olduğu, portakal kabuğu için ise 0,828 ile 0,916 arasında olduğu görülmektedir. Nispeten yüksek olan bu korelasyon değerleri her iki adsorbent üzerinde adsorpsiyonun partikül içi difüzyona biraz uyduğuna işaret etmektedir. Yani partikül içi difüzyonun yanı sıra başka mekanizmalarında olabileceği anlaşılmaktadır. Bu durumu elde edilen doğrunun orjinden geçmiş olması teyid etmektedir. Ve aynı

zamanda yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyumda başka bir mekanizmanın olabileceğine işaret etmektedir.

Ayrıca, artan konsantrasyon ile adsorplanan malaşit yeşili ile adsorbentlerin yüzeyinde sınır tabaka kalınlığında artışlar olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri

C_0 (mg/L)	Elma kabuğu					Portakal kabuğu				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
$k_{i,1}$ (mg/g.dk ²)	0,476	1,206	1,404	0,248	0,475	0,209	0,026	0,094	0,373	0,153
R^2	0,835	0,974	0,977	0,736	0,835	0,842	0,952	0,828	0,892	0,961
C	51,77	23,41	17,87	18,08	51,76	12,98	12,49	11,08	8,16	7,83

4.10. Termodinamik İncelemeler

Malaşit yeşili boyar maddelesinin elma ve portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun termodinamik hesaplamaları 40 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda, doğal pH 'da ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50°C) gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri Çizelge 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Malaşit yeşili'nin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C_0 : 40 mg/L, pH: doğal)

Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)
20	2,02	-1,71		
30	2,19	-1,98	8,84	35,83
40	2,41	-2,29		
50	2,85	-2,81		

Çizelge 4.9. Malaşit yeşili'nin portakal kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C_0 : 40 mg/L, pH: doğal)

Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol.K)
20	1,29	-6,27		
30	1,35	-7,56	6,04	22,52
40	1,37	-8,26		
50	1,66	-1,37		

Çizelge 4.8 ve 4.9'de de görüldüğü üzere Malaşit yeşili boyar maddesinin her ikisi içinde standart gibbs serbest enerji değişimi ΔG° değerleri negatif olarak bulundu. Buna göre, hem elma hem de portakal kabuğunun malaşit yeşilini adsorplanma işlemlerinin kendiliğinden (spontaneous) gerçekleşen bir proses olduğunu söylenebilir. Sıcaklık arttıkça, spontan eğilimin arttığı görülmektedir.

Hem elma hem de portakal kabuğunun Malaşit yeşili'ni adsorplanma işlemlerinin standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Pozitif ΔH° değeri adsorpsiyonun endotermik olarak meydana geldiğine, pozitif ΔS° değeri ise adsorbent yüzeyinde bazı yapısal değişimlerin olabileceğine işaret etmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, malaşit yeşili boyar maddesinin elma ve portakal kabuğu yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir. Malaşit yeşilinin elma ve portakal kabuğu yüzeyine adsorpsiyonunda çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Deneyle sonucunda, malaşit yeşili için ilk dakikalarda hızlı bir adsorpsiyonun meydana geldiği görülmüştür. Elma kabuğu için adsorpsiyonun 120. dakikada dengeye ulaştığı ve en yüksek adsorpsiyonun 20 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda % 86,85 olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde modifiye edilmiş portakal kabuğu ile yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun 90. dakikada dengeye ulaştığı ve en yüksek adsorpsiyonun 20 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda % 92,90 olduğu belirlenmiştir.

Elma ve portakal kabuğu üzerine Malaşit yeşili adsorpsiyonunun artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile arttığı, çözelti sıcaklığı ve artan çözelti pH'sı ile arttığı görülmüştür.

İzoterm incelemelerine göre, Elma kabuğu üzerine Malaşit yeşili adsorpsiyonunun en iyi Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Freundlich adsorpsiyon kapasitesinin 9,17 mg/g olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı ve Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin 14,55 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Kinetik incelemelere göre Malaşit yeşili'nin elma kabuğu ve portakal kabuğu yüzeyine adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu, bunun yanında parçacık içi difüzyon modeli ile de uyum gösterdiği tespit edilmiştir.

Termodinamik incelemelere göre, elma kabuğu üzerine Malaşit yeşili adsorpsiyonunda, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklar için negatif olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri ise pozitif olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunda, serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklar için negatif olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri ise pozitif olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada Malaşit yeşilinin adsorpsiyonu için kullanılan elma ve portakal kabuğunun uygun bir adsorbent olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilceği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of Congo Red From Aqueous Solution Ontocalcium-Rich Fly Ash. *Journal Of Colloid And Interface Science* 274, 371-379.
- Acemioğlu, B., 2004. Batch Kinetic Study of Sorption of Methlene Blue By Perlite. *Chemical Engineering Journal* 106, 73-81.
- Acemioğlu, B., ve Ark., 2013, Sorption of Remazol Brilliant Blue R Onto Polyurethane-Type Foam Prepared From Peanut Shell, 127, 6, 4340-4351
- Alkan, M., Karadas, M., Dogan, M., Demirbas, Ö., 2005. Adsorption of CTAB Onto Perlite Samples From Aqueous Solutions, *J. Coll. Inter. Sci.* , 291, 309–318
- Arami, M. ve Ark., 2005. Removal of Dyes From Colored Textile Wastewater By Orange Peel Adsorbent: Equilibrium And Kinetic Studies. *Journal of Colloid And Interface Science* 288, 371–376.
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry, Sixth Edition*, Oxford Univ. Press, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
- Baek, M., ve Ark., 2010. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean. *Journal of Hazardous Materials* 176, 820–828
- Bansal, R.C., Vastola, F.J., Walker, P.L., 1970, *Studies On Ultraclean Carbon Surfaces : II. Kinetics of Chemisorption of Oxygen on Graphon*, *Colloid and Interface Sci.*, 32, 187-194 .
- Bansal, R.C., Vastola, F.J., Walker, P.L., 1971, *Studies on Ultra-Clean Carbon Surfaces III. Kinetics of Chemisorption of Hydrogen on Graphon*. *Carbon*, 9, 185-192.
- Baran, E., “Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B’nin Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012
- Browski, A. D, 2001, *Adsorption - From Theory To Practice*, *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 1-3, 135-224.
- Cooney, O. D., 1999, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M., 2009, Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism And Activation Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 164,172-181.

- Droste R., L.,1997. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. John Wiley & Sons Inc. 799s.
- Eren E., Kevser D., Nevzat Ö., Mehmet K. ve Özer Ç. Tekstil Boyar Maddelerinin Arıtımını Gerçekleştirilen Karışık Mikroorganizmaların Anaerobik ve Aerobik Stabilitelerinin Belirlenmesi, 7.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir, 359-366, 2007.
- Escarpa, A., Gonzalez, M. C., 1998, High-Performance Liquid Chromatography With Diode- Array Detection For The Determination Of Phenolic Compounds In Peel And Pulp From Different Apple Varieties, Journal Of Chromatography A, 823, 331-337.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., 2012. Enhanced Cu(II) Adsorption By Orange Peel Modified With Sodium Hydroxide. Trans. Nonferrous Met.Soc.China. 22:1224-1231
- Göde, F., “Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atıksulara Uygulanması”, Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2002
- Guo, Y.P., Zhao, J.Z., Zhang, H., Yang, S.F., Wang, Z.C., 2005. The Adsorption of Colored Dyes By Rice Husk-Based Porous Carbons. Dyes Pigments 51, 25-40.
- Gurusamy A., 2002. Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer: Batch Kinetics Studies. Iranian PolynterJournal, 1: 237-244
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F., 2008. Kinetics And Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char. Journal of Hazardous Materials 153, 701-708.
- Hazırbulan, S., “Zeytin Kara suyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Ho, Y.S., McKay, G., Waseda, J., Foster, J C.F., 2000. Study of The Sorption of Divalent Metal İons on To Peat. Adsorp. Sci. Technol., 18, 639-650.
- Jain, S. Ve Jayaram, R. V., 2010. Removal of Basic Dyes From Aqueous Solution By Low-Cost Adsorbent: Wood Apple Shell (*Feronia Acidissima*). Desalination 250, 921-927
- Jin, X., Jiang, M., Shan, X., Pei, Z., Chen, Z., 2008. Adsorption of Methylene Blue and Orange II Unmodified And Surfactant-Modified Zeolite. Journal Of Colloid and Interface Science 328, 243-247.

- Kahyaoğlu M., Kıvanç M. Endüstriyel Atık Maddelerden Mikrobiyal Yolla Beta Karoten Üretimi, 100. Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 61–66, 2007.
- Kar, F., "Portakal Kabuğu Pektininin Fizikokimyasal Özellikleri ve Pektin Ekstraktının Sabit Basınç Filtrasyonu", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998
- Karaçayır, F., Oğuz, C., Türkiye’de Elma Üretimi, Tüketimi, Pazar Yapısı ve Dış Ticareti, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi 2 (1):41-49, 2009
- Karakuş, S., 2011 "Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin Ve Termodinamiğinin İncelenmesi." Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı,
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No, 35, Erzurum, 1994: s. 148-175.
- Koçer, O., " Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili’nin Sulu Çözeltide Adsorpsiyonu ", Yüksek Lisans Tezi , Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013
- Kumar, K. V., 2007. Optimum Sorption Isotherm By Linear and Non-Linear Methods For Malachite Green Onto Lemon Peel. Dyes and Pigments 74, 595-597
- Lagargren S., 1898. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlinga, 24 , 1–39.
- Lee, K., Kim, Y., Kim, D., Lee, H., Lee, C., 2003, Major Phenolics In Apple and Their Contribution To The Total Antioxidant Capacity, Journal of Agricultural And Food Chemistry, 51, 516-6520.<azsx
- Lin, S.H., Liu, W., Y., 1994. Continuos Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation. J. of Environ. Engin. ASCE, 120: 437-446
- Lugo-Lugo, V., Barrera, C., Urena- Nunez, F., Bilyeu, B., Linares, I., 2012. Journal of Environmental Management, 112: 120-127
- Machenbach, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, Membrane Technology, 96, 7-11.
- Marmagne, O., Coste, C., 1996. Color Removal From Textile Plant Effluents. American Dyestuff Reporter

- Nemr ve Ark., 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 161, 102–110.
- Rajeshwarisivaraj, Sivakumar, S., Senthilkumar, P. and Subburam, V., 2001. Carbon from Cassava Peel, and Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, 80, 233-248
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., ve Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Robinson, T. , Chandran, B., Nigam P.,2002. Removal of Dyes From A Synthetic Textile Dye Effluent By Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. *Water Research* 36, 2824–2830.
- Sarıkaya, Y., 1997, “Fizikokimya”, Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, s:633-650, Ankara.
- Sartape, A. S., ve Ark., 2014. Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution with Adsorption Technique Using Limonia Acidissima (Wood Apple) Shell As Low Cost Adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press.
- Sencan, S., "Düşük Maliyetli Adsorbentler İle Nikel İyonu Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- Serin, D., S., 2010. Supranol Yellow 4GL Boyarmaddesi Ve Nikel(II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Mersin
- Sivanaj ve Ark., 2000. Orange Peel As An Adsorbent In The Removal Of Acid Violet 17 (Acid Dye) From Aqueous Solutions. *Waste Management* 21, 105-110.
- Slokar, Y. M., ve Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
- Smith, J.M, 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. Mcgrow-Hill International Book, London
- Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- Tabakçı, M., "Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi", Doktora Tezi , Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006

- Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive Adsorption Of Malachite Green And Pb^{+2} İons On Natural Zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25–31.
- Wang, S., Li, H., Xu, L., 2005. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 71–78.
- Weber, W.J., and Morris, J.C., 1963. Kinetics Of Adsorption On Carbon From Solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 ,31–60.
- Willmott, N., Guthrie, J., ve Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114: 38-41.
- Wu, J., ve Wang, T., 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099.
- www.batem.gov.tr/urunler/meyvelerimiz/portakal (Erişim tarihi: mayıs 2014)
- www.megep.meb.gov.tr (Erişim tarihi:mayıs,2014)
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials* 80, 33-42.
- Zahoor, M., "Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon Ve adsorpsiyon-membran Hibrid Sistemleri İle Sulardan Uzaklaştırılması", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011
- Zepp, RG., 1992. Hydroxyl Radical Formation İn Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hidrojen Peroksit: The Phot-Fenton Reaction. *Trans II Environ Sci Technol.* 26, 313-319.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Leyla KULE

Doğum Yeri : Rize

Doğum Tarihi : 13/06/1978

E posta : leylakm@hotmail.com.tr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Lisans : Anadolu Üniversitesi, 1995-1999, Eskişehir.

Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2011-2014, Kilis.