

**T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN POSASI (PİRİNA) ÜZERİNE MALAŞİT YEŞİLİ'NİN SULU
ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU**

Oğuzhan KOÇER

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

TEMMUZ 2013

KİLİS

KABUL VE ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmanlığında, Oğuzhan KOÇER tarafından hazırlanan "Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili' nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu" adlı tez çalışması 08/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)	
Üye	Doç. Dr. Kani ARICI (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Fizik ABD)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2013 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİN POSASI (PİRİNA) ÜZERİNE MALAŞİT YEŞİLİ'NİN SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU

Oğuzhan KOÇER

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2013

Sayfa: 67

Bu çalışmada prina, sulu çözeltiden Malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu için bir adsorbent olarak kullanıldı. Prina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, adsorbent dozu ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. Ayrıca, iyonik şiddet, desorpsiyon, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar da gerçekleştirildi. Adsorpsiyon dengesine 120. dakikada ulaşıldı. Artan konsantrasyon, sıcaklık ve pH ile adsorplanan boya miktarının arttığı, iyonik şiddetin artması ile adsorpsiyonun azaldığı tespit edildi. Tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun %98,69 olduğu belirlendi. Diğer taraftan, pirinanın adsorpsiyon kapasitesini mukayese etmek için, çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonları için aktif karbon üzerine de adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Desorpsiyonun 0,1 N HCl ve pH=5-10 arasındaki alkali sular ile düşük, %50 aseton-su (v/v) ile daha yüksek olduğu görüldü. Kinetik incelemelerden adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlemlendi. İzoterm incelemelerine göre Adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) modellerine uyduğu görüldü. Termodinamik

incelemeler sonucunda ise adsorpsiyonun ΔG^0 değerlerinin negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin ise pozitif olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Pirina, Malaşit yeşili, aktif karbon, adsorpsiyon, desorpsiyon, iyonik şiddet, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF MALACHITE GREEN ONTO PIRINA FROM AQUEOUS SOLUTION

Oğuzhan KOÇER

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year: 2013

Pages:67

In this study, pirina was used an adsorbent for the adsorption of Malachite green dye from aqueous solution. Effect of initial dye concentration, solution pH, adsorbent dose and temperature on the adsorption of malachite green was studied as a function of contact time. Moreover, ionic strength, desorption, isotherm, kinetic and thermodynamic studies were also performed. It was seen that the adsorption equilibrium was reached in 120 min. While the adsorption increased with increasing concentration, temperature and pH, it was seen that the adsorption was decreased with increasing ionic strength. The maximum adsorption was determined to be 98.69 % under all experimental conditions. On the other hand, to compare the experimental adsorption capacity of the pirina, the adsorption studies onto activated carbon was also performed for various initial dye concentrations. In desorption studies, it was seen that the adsorption was low with 0.1 N HCl and alkali waters between pH=5-10 and higher with acetone-water %50. From the kinetics studies, it was seen that the adsorption obeyed to the pseudo second order kinetic model. According to the isotherm studies, it was seen that the adsorption obeyed the Langmuir, the Freundlich, the Temkin and the

Dubinin–Raduskhevich (D-R) models. In the result of the thermodynamic studies, it was determined that the adsorption have negative values of ΔG^0 , positive values of ΔH^0 and ΔS^0 .

Key words: Pirina, Malachite green, activated carbon, adsorption, desorption, ionic strength, adsorption isotherm, adsorption kinetics, adsorption thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, alıőmanın yrtlmesi ve yazım aőamasında büyük desteklerini gördüğüm, bilgi ve birikiminden istifade ettiğim danışman hocam sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOğLU'na

Tez çalıőmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ'a, Ar. Gör. Evrim BARAN'a, Yüksek Lisans arkadaőlarıma, Sütçü İmam niversitesi ğretim yelerinden Prof. Dr. Ahmet TUTUŐ'a, Yrd. Doç. Dr. Serhan URUŐ'a, Maden Mühendisi Fatih SÖKMEN'e, Biyoloji ğretmeni Kenan YILDIRIM'a, Fen Bilgisi ğretmeni İbrahim Halil GLGL'e, manevi desteklerinden dolayı eőim Ayőe KOÇER'e ve aileme teőekkürlerimi sunarım.

Oğuzhan KOÇER

Kilis, Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	2
1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	4
1.2.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	4
1.2.2. Adsorbentin Tanecik Boyutu	5
1.2.3. Adsorbentin Gözenek Boyutu	5
1.2.4. Adsorbentin Çözünürlüğü	5
1.2.5. Karıştırma Hızı.....	5
1.2.6. Çözelti pH' sı	6
1.2.7. Sıcaklık.....	6
1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
1.3.1. Freundlich İzotermi.....	9
1.3.2. Langmuir İzotermi	10
1.3.3. Temkin İzotermi.....	10
1.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	11
1.4. Adsorpsiyon Kinetiği	11
a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	12
b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	12
c) Partikül İçi Difüzyon Modeli	12
1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
1.5.1. Pirina	13
2. MATERYAL VE METOT	18

2.1. Materyal	18
2.1.1. Pirina	18
2.1.2. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
2.1.3. DeneYlerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri	18
2.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	21
2.1.5. DeneYlerde Kullanılan Aletler	21
2.2. Metot	22
2.2.1. Pirinanın hazırlanması.....	22
2.2.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon DeneYleri.....	22
2.2.3. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması ...	23
2.2.4. Pirinanın Kimyasal Analizi	23
2.2.4.1. Ekstraksiyon	23
2.2.4.2. Holoselüloz Tayini	23
2.2.4.3. Selüloz oranı.....	24
2.2.4.4. Lignin oranı	24
2.2.4.5. Alfa Selüloz Tayini	25
2.2.4.6. Kül Tayini	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
3.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi ...	27
3.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi.....	27
3.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi	28
3.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	30
3.5. Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Dozunun Etkisi	31
3.6. Adsorpsiyon Üzerine İyonik Şiddetin Etkisi.....	32
3.7. Pirina ve Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	33
3.8. Pirina ve Aktif karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Diğer Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Karşılaştırılması.....	34
3.9. Desorpsiyon	36
3.10. İzoterm İncelemeleri	37
3.11. SEM Analizi.....	41
3.12. FT-IR İncelemeleri.....	42
3.13. Kinetik İncelemeler.....	43

3.14. Termodinamik İncelemeler	47
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
5. KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Temkin izoterm sabiti
C_{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak ⁻¹)
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dak)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
M_a	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R^2	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözültü hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
λ_{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)
m	Adsorbentin miktarı (g)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi	3
Şekil 1.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	8
Şekil 2.1. Malaşit yeşili'nin karbinol ve lökoMalaşit yeşili formunun kimyasal yapısı.	19
Şekil 3.1. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi ..	28
Şekil 3.2. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	29
Şekil 3.3. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	30
Şekil 3.4. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	31
Şekil 3.5. Adsorplanan boyar madde miktarı ve adsorpsiyon yüzdesinin adsorbent dozuyla değişimi	32
Şekil 3.6. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi	33
Şekil 3.7. Pirina yüzeyine adsorplanmış Malaşit yeşili'nin desorpsiyonu	36
Şekil 3.8. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	37
Şekil 3.9. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	38
Şekil 3.10. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi	39
Şekil 3.11. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	39
Şekil 3.12. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.	41
Şekil 3.13. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri .	42
Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	43
Şekil 3.15. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	44

Şekil 3.16. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	45
Şekil 3.17. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Pirinanın elementel analiz sonuçları.....	18
Çizelge 2.2. Malaşit yeşili'nin fizikokimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 2. 3. Pirinanın kimyasal analiz sonuçları.....	26
Çizelge 3.1. Malaşit yeşili adsorpsiyonu için pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin bazı adsorbentlerin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılması.....	35
Çizelge 3.2. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich İzoterm sabitleri...	40
Çizelge 3.3. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri ...	46
Çizelge 3.4. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri	48

1.GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği; kaynakları farklı endüstriyel atıklardan oluşan kirliliklerin çoğalmasına paralel olarak artmıştır ve oldukça önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Çevre kanunu' nun 2872 sayılı 2/c maddesine göre çevre kirliliği; “Çevrede meydana gelen ve canlıların sağlığını, çevresel değerleri ve ekolojik dengeyi bozabilecek her türlü olumsuz etki” olarak ifade edilir (Resmi Gazete, 11 Ağustos 1983). Çevre kirliliğinin hava, su, toprak, gürültü ve görüntü kirlilikleri gibi birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan, su kirliliği, çevre kirliliğinin büyük kısmını oluşturmaktadır.

Su, insan vücudunda büyük oranda bulunur ve yaşamın devamlılığı için gerekli kimyasal tepkimelerde çok önemli rol oynar. Dünya yüzeyinin neredeyse dörtte üçünün sularla kaplı olmasına karşın bunun % 2,5 kadarı tatlı sudur. İçilebilecek nitelikteki su ise dünyadaki toplam suyun % 1'inden daha azdır. Kullanılabilir suların insanlar tarafından tüketilebilen kısmına içme suyu denir. Dünya nüfusundaki hızlı artış, yetersiz altyapı ve giderek artan çevre kirliliği kullanılabilir nitelikteki sağlıklı içme sularının yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Yeraltı suları, kaya katmanları arasından süzülerek yüzeye çıkan ve çoğunlukla doğrudan içilebilen kaliteli sulardır. Ancak içme suları olan yüzey sularının artırmadan tüketilmesi sakıncalı olabilmektedir. Akarsu kaynağına karışan kirletici miktarı ne kadar fazlaysa otobiyolojik temizlenme de o kadar zorlaşır. Suların kirlilik seviyesi farklı kaynaklardan gelen kirleticilerin miktar ve özelliğine göre değişir.

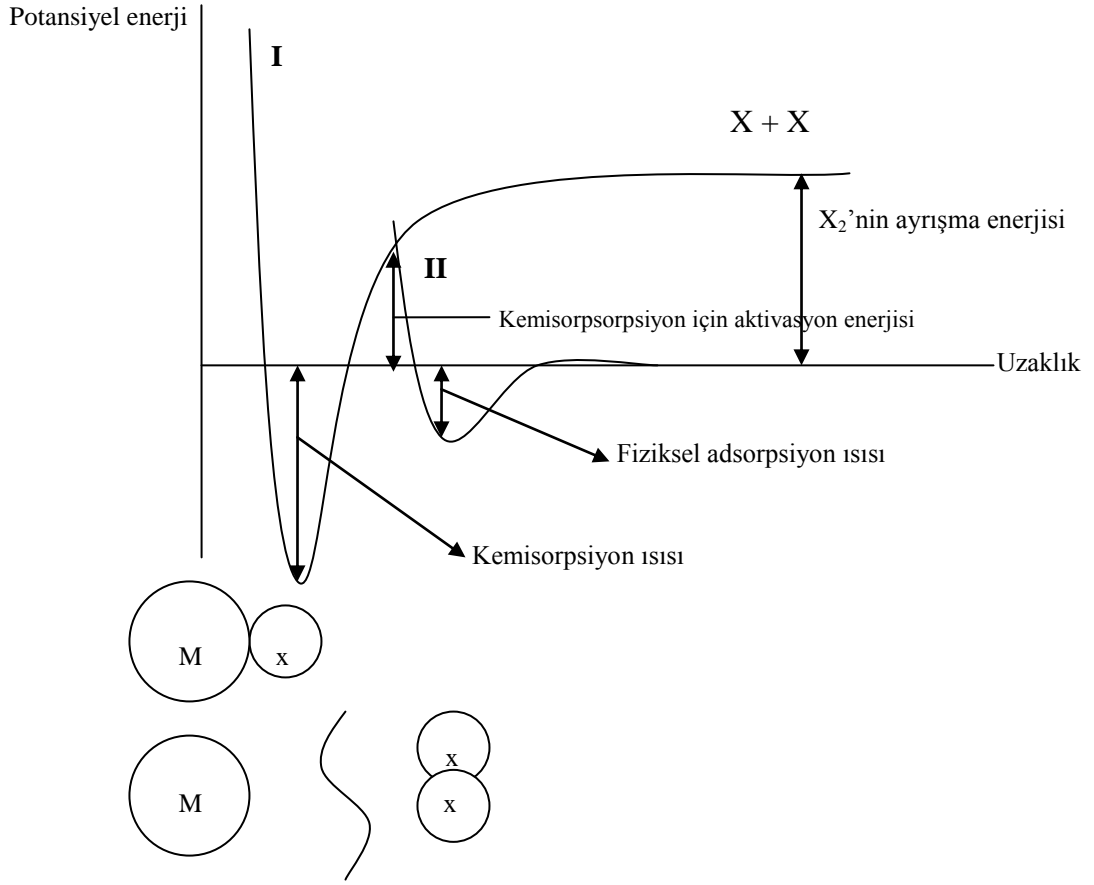
Havaya karışan kirleticilerin değişik yollarla sulara taşınması da suları kirletir. Havanın içinde bulunan kül, toz gibi tanecikler havadan çok ağır olduklarından aşağı doğru inerek sulara karışır. Ayrıca evsel ve endüstriyel atıkların arıtılmadan sulara boşaltılması, tarımda kullanılan gübre ve ilaçların sulara taşınması sonucunda su kirliliği meydana gelmektedir. Tüm bunlar da yaşanılabilir çevrenin sınırlarını her geçen gün biraz daha daraltmakta ve böylece suların temizliği ve temizlenebilirliğinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Endüstrileşmenin artması tekstil, deri, kâğıt, gıda ve kozmetik gibi birçok endüstri dalında kullanılan boyar madde, organik madde, ağır metal ve çözülmüş tuzların tüketimindeki artışa yol açmaktadır. Bunun sonucunda atık sularda

oluşan ve giderilmesi zor olan boyar maddeler ile renk değişimleri çevreye ve dolayısıyla canlılara zarar vermektedir. Örneğin bu tür sular insan ile temas ettiğinde kanser, mutasyon, cilt hastalıkları gibi çeşitli rahatsızlıklara yol açabilirler. Ayrıca atık sularda bulunan boyar maddeler ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltarak bitkilerin fotosentez yapmasını engeller ve sulardaki oksijen üretimini azaltır. Bu nedenle bu tür kirliliklerin giderilmesi ve su arıtımı insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

Atık suların arıtılması; suların sanayide, tarımda ve evlerde kullanılmaları sonucu atık su haline gelerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazanabilme yöntemidir. Atık su arıtımı genel olarak, kimyasal, fizikokimyasal, elektrokimyasal, mikrobiyolojik ve enzimatik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sanayi ve endüstriden kaynaklı atık sulardan renk giderilmesinde kullanılan bu yöntemlerin kapsamında yer alan ve en etkin olanları, ozon, ultrafiltrasyon, anaerobik biyoteknoloji, kimyasal indirgeme, koagülasyon, flokülasyon, membran prosesler ve adsorpsiyondur (Yılmaz, 2007). Bu yöntemler arasında ise adsorpsiyon işlemi maliyeti düşük ve verimi yüksek olduğu için genellikle araştırmacılar tarafından tercih edilen bir yöntem olmuştur. Adsorpsiyon ile ilgili bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.1. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı madde yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak ta tanımlanır. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir. Yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait potansiyel enerji diyagramı Şekil 1.1'de gösterilmiş olup bunlarla ilgili bilgiler aşağıda açıklanmıştır (Smith, 1981) .



Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Şekil 1.1' de diatomik yapıdaki olan 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 eşitsizlik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda di atomik gaz ayrılmaktadır. 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.

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.

1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyon sıcaklığı, pH, adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir.

1.2.1. 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.

1.2.2. Adsorbentin Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon olayında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediği için çok önemlidir. Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Çünkü daha küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyüktür ve adsorbat madde ile teması daha fazla olacağından böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşir.

1.2.3. Adsorbentin Gözenek Boyutu

Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. 0,8- 2 nm arasında olan adsorbentler mikropor, 2-50 nm arasında olan adsorbentler mezopor, 50 nm nin üzerindeki ise makropor yapıdadırlar. Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

1.2.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Genellikle; bir maddenin adsorpsiyonu bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü ile oldukça alakadardır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbent çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon da o kadar fazla olur. Ayrıca; adsorpsiyon olayında adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder.

1.2.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak etkilenmektedir. Genellikle adsorpsiyon artan karıştırma hızıyla artış göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim artmakta ve daha fazla adsorpsiyon söz konusu olmaktadır. Ancak belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar söz konusu olabilir. Yani maksimum adsorpsiyon için limit bir karıştırma hızının belirlenmesi önem arz eder.

1.2.6. Çözelti pH' sı

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri de pH'dır. Çünkü ortamın pH'sı hem adsorbent yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Örneğin, yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Ayrıca ortamın pH'sı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar.

1.2.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon için sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir.

1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbent kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

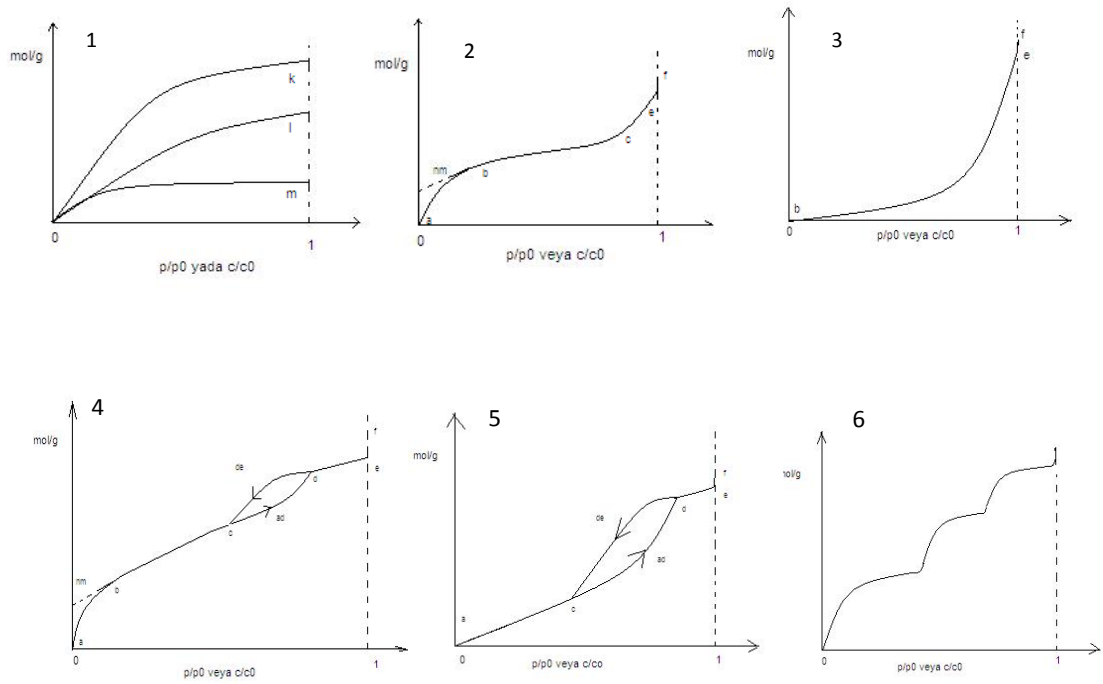
Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2.'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazılarının çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygun buhar basıncını c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak

yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

Şekil 1.2'deki 1 eğrisi; Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermleri k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri 1 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 izotermleri yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri 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 izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m 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 izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

4 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi 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 mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermeleri 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.

Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur 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 değerler Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanmıştır. Ayrıca Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine göre de incelemeler yapılmıştır. Bu izotermi ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorpsiyona işaret eder. Aynı zamanda bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilir. Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3.1)$$

Bu denklemde, C_e : Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g), K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, n : Adsorpsiyon şiddeti'dir.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1-10 aralığında olmalıdır. Denklem 1.3.1 in lineer hali ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.3.2)$$

Burada, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden n değeri, kesiminden K_F değeri hesaplanır.

1.3.2. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorbent yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde oluşur.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
4. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3.3)$$

Bu denklemin lineer hali

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1.3.4)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Burada; C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), b : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_o : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)'dir.

C_e/q_e nin, C_e değerine karşı çizilen lineer grafiğin eğimi $1/Q_o$, kesişimi ise $1/bQ_o$ 'a eşittir. Q_o değeri eğimden, b değeri ise kesişimden hesaplanır.

1.3.3. Temkin İzotermi

Bu izotermde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (1.3.5)$$

b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J \cdot mol^{-1}$) ve $B=RT/b_T$ şeklinde ifade edilir. b_T Temkin izoterm sabitidir. A_T denge bağlanma sabitidir ($L \cdot g^{-1}$). T mutlak sıcaklıktır (K). R ideal gaz sabitidir ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$). B ve A_T değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln C_e$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uyması boyar maddenin pirina yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret eder. Yani yüzey boyar maddeyle örtündükçe adsorpsiyon ısısında azalma gösterir.

1.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad (1.3.6)$$

bura da ε polanyi potansiyeli olup, $RT \ln (1+1/C_e)$ ' ye eşittir. X'_m adsorpsiyon kapasitesidir ($mg \cdot g^{-1}$). K' desorpsiyon enerjisinin sabitidir ($mol^2 \cdot J^{-2}$). Adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi $E= 1/(2K')^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. K' ve X'_m değerleri sırasıyla $\ln q_e$ ye karşı ε^2 nin çizilen lineer grafiğinin eğim ve kesişiminden hesaplanır. D-R izotermi adsorbentın poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbentın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri $8 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir.

1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesi ni karakterize eden yani, boyar maddenin 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 kinetik model), yalancı ikinci derecen kinetik model (pseudo-second order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu, 2004b).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.4.1)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mackay,1999). Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4.2)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti (g/mg. dk) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

c) Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Webwr,1972; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1.4.3)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²), C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden C ise kesim noktasından hesaplanır.

1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon proses'i için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Acemioğlu, 2004b).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.5.1)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.5.2)$$

Burada, ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 standart entalpi ve ΔS^0 standart entropidir. ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (1.5.3)$$

şeklinde ifade edilir (Acemioğlu ve Alma, 2001). Burada, C_{ads} denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

1.5.1. Pirina

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan katı üründür. Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Pirina düşük maliyetle oldukça büyük miktarlarda elde edilebilir. Bitkisel yağlar ve pirina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Eski Roma zamanlarında yabani otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyük baş hayvanlar için yem, yol yapımında katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım

alanı yüksek enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımınıdır Örneğin, Ürdün’de preslenen pirina, evlerde ve güç fırınlarında yakıt olarak kullanılırken diğer taraftan ticari olarak satılan mangal kömürleri de kuru pirina içerir (Demirtepe, 2008). Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere de bağlı olmak üzere pirinanın ısı değeri değişse de pirinanın yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır (Güneysu, 2003).

Bu ürünlerin içeriklerinde kükürt oranının çok az bulunması sebebiyle çevre dostu yakıtlardır. Geçmişte çok fazla değerlendirilmeyen bu ürünler enerji fiyatlarındaki hızlı artışa ve çevresel sorunların artmasına paralel olarak giderek daha fazla kullanılması beklenmektedir.

Pirina % 10-35 nem, % 6-15 yağ, % 7-13 protein, % 32-42 karbonhidrat, % 27-42 selüloz ve % 3-8 külden oluşmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip olan pirina, bir miktar da yağ içermektedir. Pirinadan çözücü ekstraksiyon ile yağ elde edilmeden önce içeriğindeki nemin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kurutma işleminden sonra içermiş olduğu nem %5-8 değerindedir (Doymaz ve ark., 2004).

Malaşit yeşili ve pirina ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Güneysu S. (2003), pirinanın piroliz koşullarında ve değişen sıcaklıklarda (500-800 °C) karbonizasyonunu sağlamıştır. Yüzey alanını arttırmak için %5 ile %25 arasında değişen oranlarda ZnCl₂ eklemiştir. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (BET) ölçülmüş ve en yüksek 437 m²/g yüzey alanına 700 °C sıcaklıkta ve %10 ZnCl₂ ilavesiyle ulaşılmıştır. Elde edilen aktif karbonla uçucu yağ asidi olan asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asitin giderim verimleri araştırılmıştır. Çalışmada, Freundlich ve Langmuir izotermine uyum incelenmiştir ve bu üç asidin pirinadan üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyondan elde edilen verilerin Freundlich izotermine uyum gösterdiği bulunmuştur.

Aziza ve arkadaşları (2009), pirina üzerine kadmiyum (Cd²⁺) ve safraninin adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorplanan miktar üzerine pH, temas süresi ve konsantrasyonun etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun 15. dakikada dengeye ulaştığı ve pH’ dan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. İzoterm incelemelerine göre, pirina

üzerine safranin ve kadmiyum adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu ileri sürmüşlerdir.

Dağdelen (2012), çalışmalarında zeytin atığı olan pirinayı sulu çözeltiden Remazol Brilliant Blue boyasının adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmışlardır. Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin bir fonksiyonu olarak çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile arttığı, artan çözelti pH sı ile azaldığı görülmüştür. Optimum adsorpsiyonun 50 °C'de ve pH=3'te meydana geldiği belirlenmiştir. İncelenen tüm deneysel şartlar altında adsorpsiyonun % 98,15 ile %100 arasında gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Kinetik incelemelere göre, Remazol Brilliant Blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyona uyduğu, yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı gözlenmiştir. İzoterm incelemelerine göre, Remazol Brilliant Blue'nin pirina üzerine adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik incelemelerine göre; Remazol Brilliant Blue'nin pirina üzerine adsorpsiyon standart serbest Gibbs enerjisi ΔG^0 değerlerinin negatif, standart entalpi değişimi ΔH^0 ve standart entropi değişimi ΔS^0 değerlerinin ise pozitif olduğu tespit edilmiştir.

Öncel ve arkadaşları (2011), sulu çözeltideki metil violet boyasının adsorpsiyonu için prinayı adsorbent olarak kullanmışlardır. Prinayı adsorpsiyon öncesi 100 meshlik elekten geçirip saf suyla yıkadıktan sonra hidroklorik asit ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH ile arttığı, artan sıcaklık ile azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon üzerine partikül boyutu incelenmiş, partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Kinetik incelemelerden adsorpsiyonun partikül içi difüzyon modeline uyduğu, izoterm incelemelerden ise adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik incelemeler yapılmış ve sonuçta ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif olduğu tespit edilmiştir.

Uğurlu ve arkadaşları (2008), pirinayı $ZnCl_2$ ile muamele ederek $650\text{ }^{\circ}C$ ' de aktif karbon elde etmişler ve pirinadan elde edilen aktif karbon üzerine remazol red B boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. En iyi adsorpsiyonun pH 3-4'te olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyonun 60. dakikada dengeye ulaştığını ve Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlemişlerdir. Ayrıca kinetik incelemelere göre adsorpsiyonun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu tespit etmişlerdir.

Guo ve Arkadaşları (2002), pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon (RHCs) üzerine sulu çözeltiden Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın, 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 Arkadaşları (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 (SDC) adsorpsiyon verimliliğini formaldehit muameleli talaştan (SD) daha yüksek bulmuşlardır. Adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden hız denkleminde uyduğunu belirlenmiştir. Her iki adsorbent üzerine adsorpsiyonun pH 6-9 aralığında yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorplanan boyanın miktarının boyanın konsantrasyonundaki artış ile arttığını gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı olduğu ve boyanın toplam miktarının büyük bir kısmının birkaç dakika içinde giderildiği bulunmuştur. SDC ve SD adsorbentlerinin dozunun artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise SDC ve SD nin adsorpsiyon verimliliğinin, aktif karbonunkine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Han ve arkadaşları (2010), kesikli metod ile sulu çözeltiden Malaşit yeşili'nin giderimi için doğal zeolitin kullanımını araştırmışlar ve ayrıca mikrodalga ile zeolit yenileme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan izotermine göre incelenmiş ve Adsorpsiyonun

en iyi Koble-Corrigan izotermine uyduğu belirlenmiştir. Kinetik alışmalar sonucu adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar sonucu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik bir proses olduğu tespit edilmiştir.

Hameed ve El- Khaiary (2008), kamyş talaşı zerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu 30 °C' de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve ayrıca adsorpsiyon izotermini ve kinetiğini de araştıymışlardır. 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 grlmştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Pirina

Deneyleerde kullanılan pirina Kilis ilinde bulunan özel bir zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir.

Pirinanın elementel analiz sonuçları Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Pirinanın elementel analiz sonuçları

Element	Miktar (%)
C	53,230
O	37,389
H	7,132
N	2,249

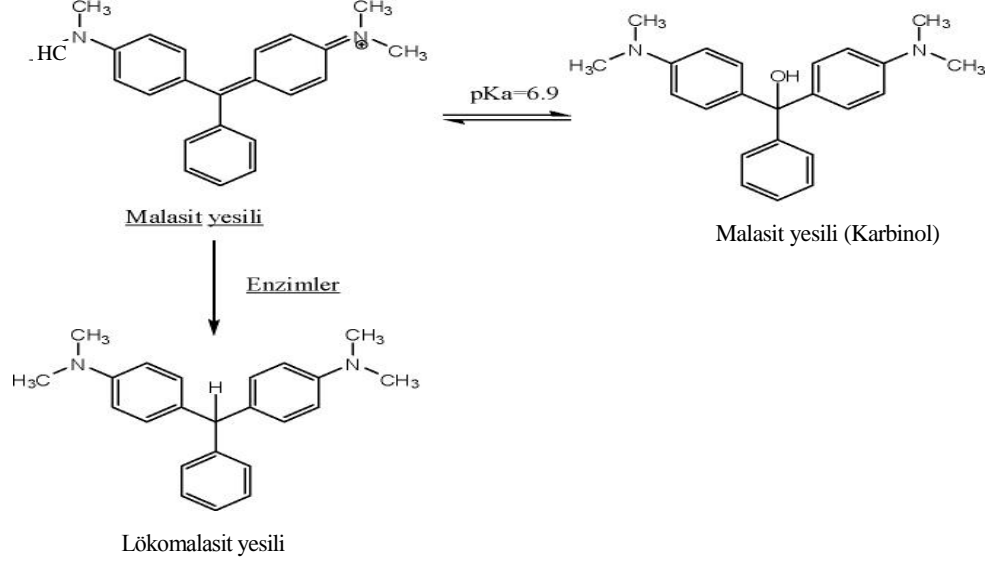
2.1.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), Malaşit yeşili, nitrik asit (HNO₃), asetik asit (CH₃COOH), etil alkol (C₂H₅OH), sodyum klorit (NaClO₂), benzen (C₆H₆).

2.1.3. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

Malaşit yeşili'nin IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,Ndimetil-anilin'dir. Bu boya diğer pek çok boya türünde 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 Cl.42000 ve tür Cl 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 yeşilin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamdaki lökomalachite formu aşağıda Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Alderman,1985). Malaşit yeşilin bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Malaşit yeşili'nin karbinol ve Lökomalasit yeşili formunun kimyasal yapısı

Malaşit yeşili'nin asitlik sabiti $pK_a=6,9$ ' dur. Malaşit yeşili pH 4,0'lük ortamda %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 (Alderman,1985). Malaşit yeşili karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür (0,5 mg/L konsantrasyonda doyumluğa ulaşmaktadır). Doygunluk seviyesinin üzerinde yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökeltme meydana getirmektedir.

Çizelge 2.2. Malaşit yeşili'nin fizikokimyasal 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]- N,Ndimetilanilin
Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molekül ağırlığı(g/mol)	364,91
Sudaki Çözünürlüğü(mg/L)	25°C'de 4.10 ⁴
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} (nm)	617

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 ve taratojenik etkilere sebep olabilir.

2.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

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

2.1.5. Deneylerde Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (PG Instruments, T80 UV-Visiblespektrofotometre); Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (WiseTis); Belirli bir sıcaklık ve karıştırma hızında adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.

pH Metre (CPC-501); Boya çözeltilerin pH'ının ayarlanmasında kullanıldı.

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

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

Otomatik Sarsak Elek (Retch, AS200); Pirinanın istenilen tanecik boyutunda elde edilmesi için kullanıldı.

Cam Malzemeler; Deneylerde çeşitli ebatlarda erlen mayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Pirinanın hazırlanması

Pirina 100 mesh'lik elekten elendi. Saf suyla yıkandı ve kurutuldu tekrar saf suyla yıkandı süzöldü. Etüvde 100 °C'de 5 saat kurutuldu. Pirina deney için kullanıma hazır hale getirildi.

2.2.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, pirina/boyar madde çözeltisi oranı (m/V); 0,50 g/100 mL olarak çalışıldı. Deneyler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 2'şer mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 3000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Bu numunelerin absorbansları, UV-Visible spektrofotometrede 617 nm'de ölçöldü.

Adsorpsiyonun üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı incelendi. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler değişik konsantrasyonlarda 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için 25 °C'de ve doğal pH'sı olan pH=4,5'te gerçekleştirildi. Boyar maddelerin pirina tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, pH 3, 5, 7 ve 9'da çalışıldı. pH çalışmaları 25 °C'de ve 100 mg/L konsantrasyonda gerçekleştirildi. Boyar maddelerin pirina tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ise pH=4,5 ve 100 mg/L baz alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C'de çalışıldı. Ayrıca, adsorpsiyon üzerine iyonik şiddetin etkisi incelendi. İyonik şiddet çalışmalarında 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,3 M NaCl, KCl ve CaCl₂ tuzları kullanıldı.

Desorpsiyon çalışmaları, % 50'lik aseton-su (v/v), 0,1 N HCl ve pH= 5, 7, 9 ve 10 olan çözeltilerin 100'er mL'sine ile 0,5' er gram Malaşit yeşili adsorplamış pirina eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirildi.

2.2.3. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_t (x / m) = (C_0 - C_t). V/m \quad (2.2.1)$$

Burada; x: Adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m: Adsorbentin kütlesi (g), C₀: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_t: Herhangi bir zamanda adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L). Denge durumunda C_t, C_e olarak ifade edilir. V: Kullanılan çözelti hacmi (L), W: Kullanılan adsorbentin miktarı (g) dır. Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g). Denge durumunda q_t, q_e olarak ifade edilir.

2.2.4. Prinanın Kimyasal Analizi

Kimyasal analizlerde kullanılacak olan örnek, ana kütleyi yani örneğin alındığı materyalin tamamını temsil edecek şekilde alındı. Alınan örnekler değirmeninde öğütülüp 40 ve 60 mesh'lik eleklerden elendi. 60 mesh'lik elek üzerinde kalan örnekler ağız kapalı cam kavanozlarda saklanarak kimyasal analizlere tabi tutuldu.

2.2.4.1. Ekstraksiyon

Prina bir sokslet aygıtı içerisine yerleştirildi. %95 lik etil alkol ile 4 saat süre ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Bu sürenin sonunda çözültinin uzaklaştırılması için vakum uygulandı ve 50 mL alkol ile yıkama gerçekleştirildi. Fazla alkol uzaklaştırıldıktan sonra bir su banyosunda yaklaşık 100°C da 3 saat bekletildi, sonra süzülüp 100 mL sıcak su ile yıkandı ve ardından tekrar 50 mL alkol ile yıkanarak prina örneğinin ekstraksiyona uğratılması ile tamamlanmış oldu ve prina örneği açık havada kurumaya bırakıldı.

2.2.4.2. Holoselüloz Tayini

Ekstraksiyon işleminden geçirilen örnekler (W₁) fırın kurusu hale getirildikten sonra her bir deneme için 5'er g alınarak ve 250 mL'lik erlenlere eklendi. Her birinin içine 80 ml saf

su, 1,875 g NaClO₂ (sodyum klorit) ve 10 damla derişik CH₃COOH (asetik asit) ilave edilerek 1 saat 70-80 °C’de aralıklarda karıştırılarak su banyosunda bekletildi. Bu işlem saf su konulmadan 1 saat aralıklarla iki kez daha tekrarlanıp ve 1 saat daha hiçbir şey ekmeden su banyosunda bekletildi. İşlem sonrasında sıcak karışım buzlu ortamda soğutularak krozeden süzöldü. Süzöntü beyazlaşmıcaaya kadar saf su ve asetonla süzme işlemi uygulanmaya devam edilerek süzöntü 105 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletildi. Son ağırlığı (W₂) tartılıp ilk ağırlığıyla farkları alınarak örnek içerisindeki yüzde holoselöloz miktarı (Formöl 2.2.2.)’den hesaplandı.

$$\text{Holoselöloz (\%)} = (W_1 / W_2) \times 100 \quad (2.2.2)$$

W₁: Örneğin işlem öncesi ağırlıkları

W₂: Örneğin işlem sonrası ağırlıkları

2.2.4.3. Selöloz oranı

Önce bir beher içine 10 mL % 40 lık HNO₃ ile % 96 lık 40 mL etil alkol ilave edildi. Elde edilen bu karışım hızlı bir şekilde içine test örneğinin konulduğı balon içine dököldü ve geri soğutucu bağılı bir ısıtıcıda yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. HNO₃ in etkisiyle yağlı maddeler çözünmekte, hemiselölozlar hidroliz olmakta ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşerek çözüner hale gelmektedir. Burada kullanmış olduğumuz etil alkol selölozu HNO₃ den korumaya yaramaktadır. Bir saatlik kaynamadan sonra kroze yardımı ile balondaki sıvı süzöldü ve 10 mL HNO₃ ile 40 mL etil alkolden oluşun 50 mL lik yeni karışım kroze üzerinde kalan test örnekleri de yıkanarak balona konuldu. Tekrar bir saat süreyle kaynatmaya uğratıldı ve aynı işlem 3 defa tekrarlandı. Bu tekrarlardan sonra krozeden süzme yapılıp, sıcak su ile kroze üzerinde kalan test örnekleri yıkanıp 105±3°C da sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Bir desikatör yardımı ile soğutulduktan sonra tartıldı. Elde edilen sonuç tam kuru ekstrakte edilmiş prina örneğinin ağırlığına oranla % olarak belirtildi.

2.2.4.4. Lignin oranı

Önceden ekstraksiyona uğratılmış hava kurusu prina örneğinden yaklaşık bir gram alınarak bir behere aktarılıp yavaşça 12-15°C deki 15mL %72 lik H₂SO₄ ilave edilip

zaman zaman karıştırılarak 18-20°C da iki saat bekletildi. Bu süre içerisinde sıcaklığı sabit tutmak için bir su banyosu kullanıldı. Bu süre sonunda beherdeki materyal yıkanarak bir litrelik erlenmayer içine konuldu. Asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar yani erlendeki sıvı miktarı 560 mL olana kadar destile su ile seyreltildi. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı. Çözünmeyen maddeyi süzildükten sonra ağırlığı 105±3°C da belirlenmiş gotck krozesinde süzüldü. Serbest asit artıkları 500 mL sıcak su ile yıkanıp kroze 105±3°C da kurutulup ve bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Lignin ağırlığı ekstrakte edilmemiş tam kuru prina ağırlığının yüzdesi olarak hesaplandı.

2.2.4.5. Alfa Selüloz Tayini

Bu işlem holoselüloz tayininde elde edilen örnekten fırın kurusu 2 g (S₁) örnek alınarak yapıldı. Her bir örnek 200 mL'lik behere aktarılıp ve 10 mL % 17,5' luk sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilerek 20 °C'de su banyosuna konuldu. Bu işlem 5 dakikalık aralıklarla karıştırılarak ekleme işlemi ile yapıldı ve ekleme sonrası örnek 30 dakika süreyle bekletilerek, bu süre sonunda karışıma 33 mL saf su eklenerek 1 saat bekletildi.

Karışımlar krozeden süzülerek ve süzüntü 100 mL % 8,3' lük NaOH çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra % 10' luk CH₃COOH'de 3 dakika vakum yapıp en sonunda 250 mL saf su ile yıkandı ve örnek 105 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar etüvde bekletildi. Fırın kurusu örnek (S₂) tartılarak ve ilk ağırlığıyla farkı alınıp % alfa selüloz miktarı (Formül 2.2.3)'den hesaplandı.

$$\text{Alfa selüloz (\%)} = (S_1/S_2) \times 100 \quad (2.2.3)$$

S₁ : Örneklerin işlem öncesi fırın kurusu ağırlıkları

S₂ : Örneklerin işlem sonrası fırın kurusu ağırlıkları

2.2.4.6. Kül Tayini

2 g tam kuru örnek daha önce 600 °C sıcaklıktaki fırında tam kuru hale getirilip darası alınmış porselen kaba konulup tüm karbon uzaklaşmaya kadar yakıldı. Daha sonra örnek 575±25 °C'deki fırına yerleştirilerek tamamen beyazlaşmaya ve siyah partiküller

kayboluncaya kadar (3–10 saat) bekletildi. Bu sürenin sonunda porselen kaptaki numune fırından çıkarılarak desikatörde soğutuldu ve numunenin kül oranı (Formül 2.2.3)'den yararlanılarak hesaplandı.

Çizelge 2. 3. Pirinanın kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	%
Selüloz	37,06
Hemiselüloz	29,39
Lignin	33,65
Holonselüloz	66,45
Ekstraktif maddeler (alkol-benzen)	21,30
Kül	3,58

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

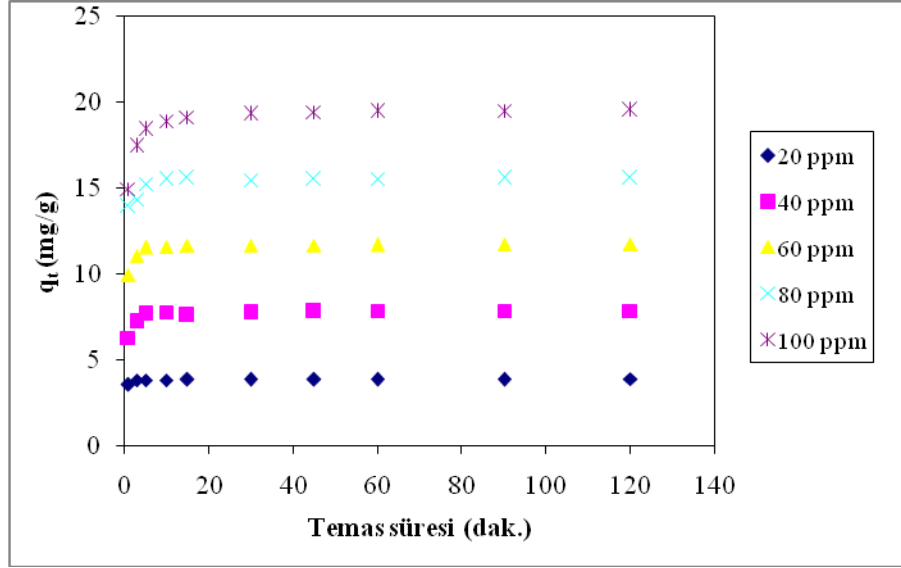
Bu çalışmada, sulu çözeltiden Malaşit yeşili'nin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için pirina adsorbent olarak kullanıldı. Bu boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve iyonik şiddetin etkileri deneysel olarak incelendi. Diğer taraftan, adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik incelemeler gerçekleştirildi. SEM ve FTIR incelemeleri yapılarak sonuçlar yorumlandı. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirildi.

3.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Pirina kullanılarak Malaşit yeşili'nin sulu ortamdan adsorpsiyon ile uzaklaştırılması; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıkların da (1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 ve 120. dak) incelendi. Elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda şekillerde gösterildi.

3.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 25 °C'de ve doğal pH'da (pH=4,5'te) gerçekleştirildi. Adsorbentin gramı başına adsorplanan Malaşit yeşili'nin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

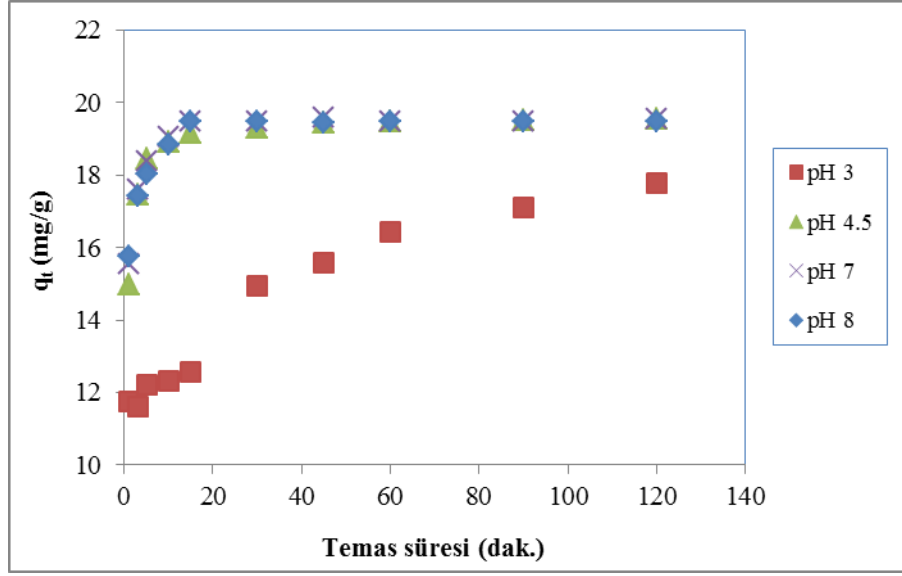


Şekil 3.1. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi
(T:25⁰C, pH:4,5, m/V: 0,5 g/100 mL)

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş ve zaman ilerledikçe adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120. dakikada adsorplanan boya miktarı en yüksek değerine ulaşmıştır. Örneğin birinci dakikada 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin miktarları sırasıyla, 3,54 mg/g (% 88,43), 6,26 mg/g (% 78,24), 9,96 mg/g (%83), 13,94 mg/g (%87,10), 14,97 mg/g (% 74,87) olarak belirlenmiştir. 120. dakikadaki 20, 40 ,60, 80 ve 100 ppm lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin maksimum miktarlarının ise sırasıyla, 3,88 mg/g (% 96,90), 7,84 mg/g (% 98), 11,23 mg/g (%97,74), 15,58 mg/g (%97,43), 19,55 mg/g (% 97,75) olduğu belirlenmiştir

3.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Pirina kullanılarak Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonunda pH' nın etkisi, 100 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve 25 ⁰C baz alınarak incelendi. Malaşit yeşili'nin zamana bağlı olarak farklı pH değerlerindeki adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



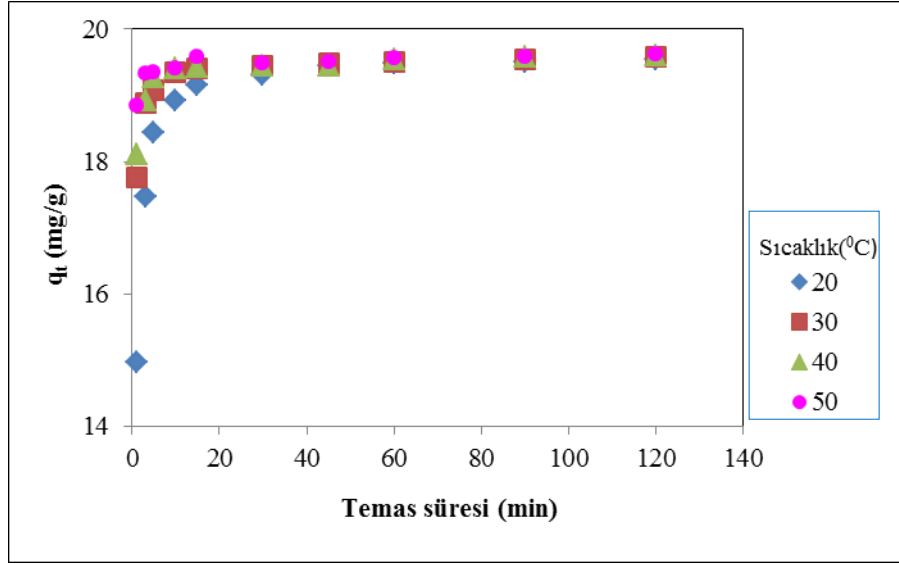
Şekil 3.2. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi

(T:25⁰C, m/V: 0,5 g/100 mL)

Şekil 3.2' de görüldüğü gibi pH'nın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Şekle dikkat edilirse pH=3 te adsorpsiyonun daha az, daha yüksek pH larda ise adsorpsiyonun daha fazla olduğu görülmüştür. Tüm pH lar için ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiş ve daha sonra adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120. dakikada maksimum adsorpsiyonun elde edildiği görülmüştür. Örneğin 1. dakikada pH 3, 4,5, 7 ve 8' de adsorbent gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarının sırasıyla 11,76 mg/g (% 58,79), 14,97 mg/g (% 74,87), 15,53mg/g (%77,65), ve 15,74 mg/g (%78,72) olduğu bulunmuştur. 120. Dakikadaki maksimum değerler ise pH 3, 4,5, 7 ve 8 için sırasıyla 17,78 mg/g (% 88,92), 19,55 mg/g (% 97,75), 19,54 mg/g (%97,69), ve 19,48 mg/g (%97,41) olarak belirlenmiştir. Bu değerlere dikkat edilirse pH=3 te adsorpsiyonun diğer pH lara göre daha az olmasının nedeni düşük pH da ortama salınan fazlaca H⁺ iyonlarından dolayı adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelmekte ve pozitif yüklü Malaşit yeşili'nin molekülleri ile arasında itmeler söz konusu olabilmektedir. Bu da adsorplanan boya miktarının azalmasına neden olmaktadır.

3.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 100 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunun da ve pH= 4,5'te incelendi. Malaşit yeşili'nin zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki adsorbentın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

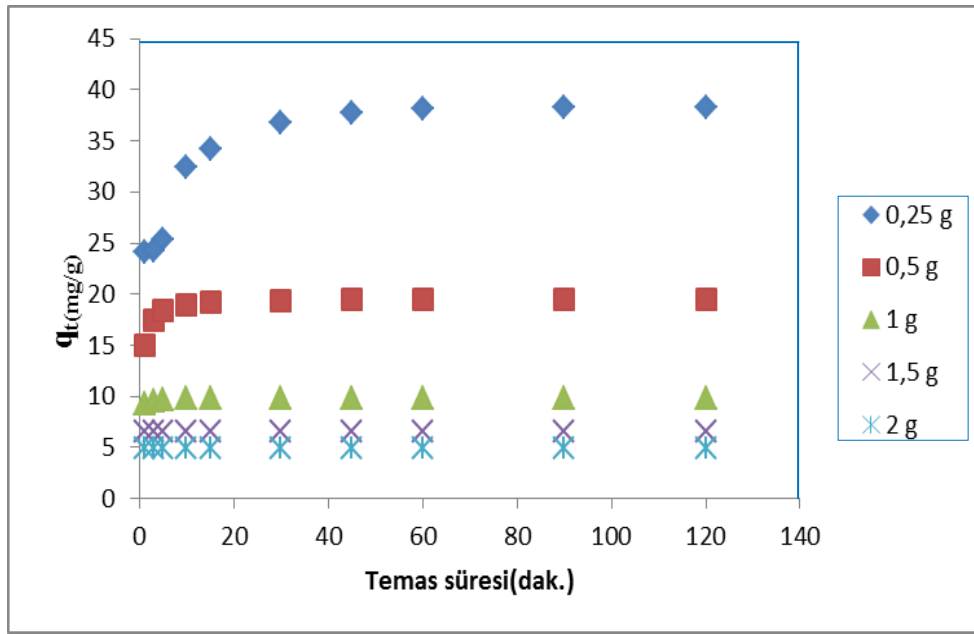
(pH:4,5, m/V: 0,5 g/100 mL)

Şekil 3.3. pirina üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Konsantrasyon ve pH etkisinde olduğu gibi tüm sıcaklıklar için ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. Daha sonra zamanın ilerlemesi ile adsorpsiyonun tedrici olarak devam ettiği ve 120. dakikada maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür. Örneğin 1. dakikada 20, 30, 40 ve 50 °C' de adsorbentın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları sırasıyla 14,97 mg/g (% 74,87), 17,75 mg/g (% 88,77), 18,11 mg/g (%90,54), ve 18,83 mg/g (%94,18) olarak belirlenmiştir. 120. dakikadaki maksimum değerlerin ise 20, 30, 40 ve 50 °C' için sırasıyla 19,55 mg/g (% 97,75), 19,58 mg/g (% 97,90), 19,59 mg/g (%97,96), ve 19,61 mg/g (%98,10) olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere dikkat edilirse sıcaklıklar arasında

adsorplanan miktarların birbirine yakın olduğu fakat sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azda olsa arttığı gözlenmiştir.

3.5. Adsorpsiyon Üzerine Adsorbent Dozunun Etkisi

Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi 100 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, pH= 4,5'te ve 25 °C'de incelendi. Adsorbent dozu sırasıyla 0,25, 0,50, 1,0, 1,50 ve 2,0 g alınarak çalışıldı. Adsorpsiyon üzerine adsorbent dozunun etkisi Şekil 3.4.'de gösterilmiştir

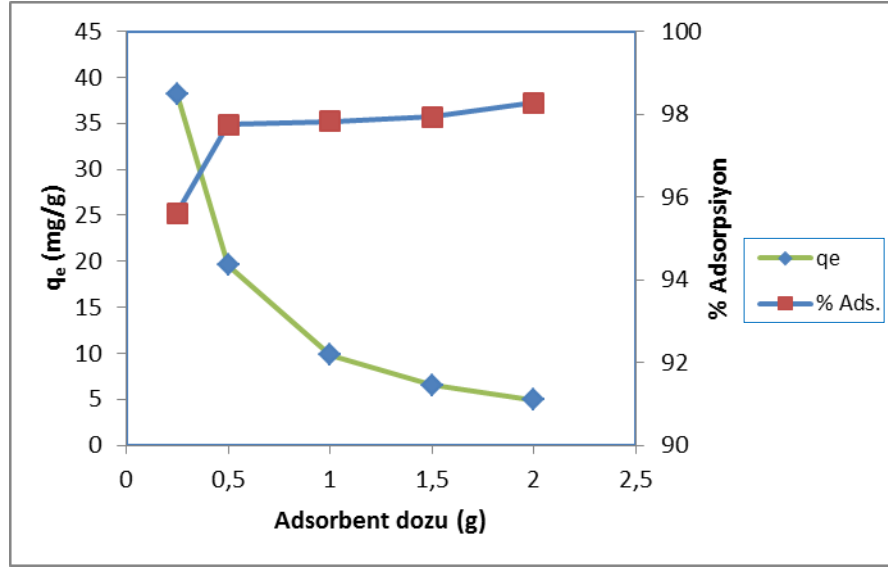


Şekil 3.4. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna adsorbent dozunun etkisi

(T:25°C, pH:4,5, V:100 mL)

Şekil 3.4. pirina üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine adsorbent dozunun etkisini göstermektedir. Şekle dikkat edilirse adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları düşük adsorpsiyon dozunda daha yüksek, yüksek adsorpsiyon dozunda daha düşük çıkmıştır. Yine bu şekilden özellikle yüksek adsorbent dozajlarında adsorplanan boya miktarının süreyle önemli ölçüde değişmediği, ancak düşük adsorbent dozajlarında ise adsorplanan boya miktarının zamanla arttığı ve 120. dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir.

Ayrıca adsorbent dozlarına göre adsorbentin gramı başına adsorplanan maksimum boyar madde miktarları ile % adsorpsiyon değerleri Şekil 3.5.' de verilmiştir.

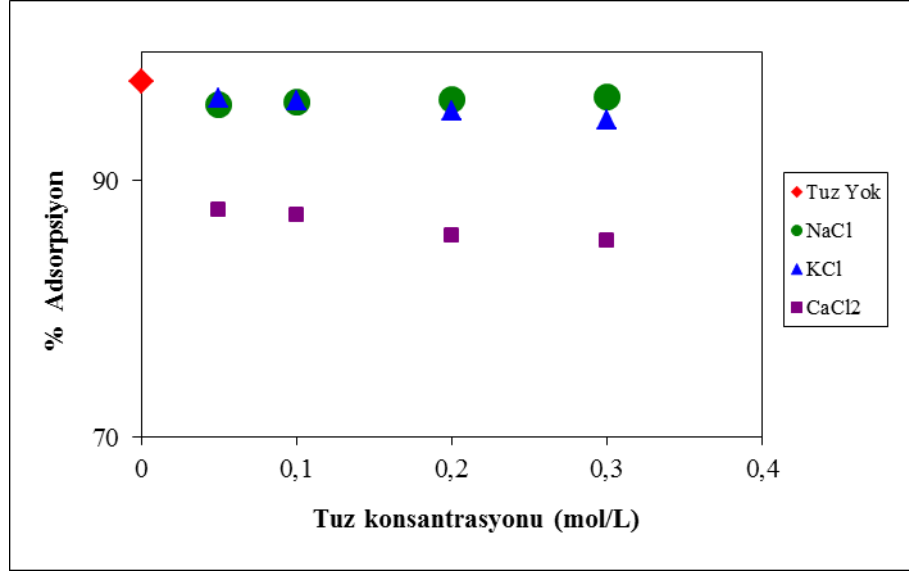


Şekil 3.5. Adsorplanan boyar madde miktarı ve adsorpsiyon yüzdesinin adsorbent dozuyla değişimi (T:25⁰C, pH:4,5, V:100 mL)

Şekil 3.5'e dikkat edilirse adsorbent dozunun artmasıyla adsorbentin gramı başına adsorplanan maksimum boyar madde miktarı azalmış ve % adsorpsiyon artmıştır. Artan adsorbent dozu ile adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının (q_e) azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boyar madde miktarı artmakta fakat adsorbentin birimi başına hesaplandığı zaman q_e değeri yani birim adsorpsiyon daha az çıkmaktadır.

3.6. Adsorpsiyon Üzerine İyonik Şiddetin Etkisi

Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisini incelemek için NaCl, KCl ve CaCl₂ tuz çözeltileri kullanılmıştır. Tuz çözeltilerinin konsantrasyonu, 0,05, 0,10, 0,20 ve 0,30 olarak çalışılmıştır. Burada başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L, pH= 4,5 ve sıcaklık 25 ⁰C olarak alınmıştır. Adsorpsiyon üzerine iyonik şiddetin etkisi Şekil 3.6'da gösterilmiştir



Şekil 3.6. Pirina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

(T:25⁰C, pH:4,5, m/V: 0,5 g/100 mL)

Şekil 3.6.'ya dikkat edilirse ortamda tuz yokken adsorpsiyonun %97,75 olduğu görülmektedir. Ortama NaCl, KCl ve CaCl₂ ilavesi ile adsorpsiyonda bir azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Bunun nedeni sulu ortamda iyonlaşan 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 engellemesinden kaynaklanabilir. Adsorpsiyondaki bu azalma Ca⁺² iyonunun varlığında daha yüksek iyonik şiddetten dolayı daha fazla gözlenmiştir.

3.7. Pirina ve Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Malaşit yeşilinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, pH=4,5 ve 25 ⁰C de zamanın bir fonksiyonu olarak 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonları için, aktif karbon/Malaşit yeşilinin oranı sırasıyla 0,05 g/100 mL, 0,10 g/100 mL, 0,25 g/100 mL, 0,5 g/100 mL, 1,0 g/100 mL, 1,5 g/100 mL ve 2,0 g/100 mL olacak şekilde çalışıldı. Bütün bu şartlarda birinci dakikada aktif karbon üzerine adsorpsiyonun %100 olarak gerçekleştiği ve Malaşit yeşilinin renginin tamamen kaybolarak çözeltinin renksizleştiği görüldü. Pirina üzerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonu durumunda ise 100 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonu baz alınarak, pirina/Malaşit yeşili oranı 0,25 g/100 mL, 0,5 g/100 mL, 1,0 g/100 mL, 1,5 g/100 mL ve 2,0 g/100 mL olacak şekilde

çalışılmıştır. Birinci dakikadaki adsorpsiyon değerlerinin 0,25 g, 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g ve 2,0 g için sırasıyla %60,13, % 74,86, % 97,42 ve % 98,74 olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon değerlerine ise 0,25 g, 0,5 g, 1,0 g için 45. dakikada sırasıyla %95, %97,25 ve % 98,70 olarak ulaşıldığı, 1,5 ve 2,0 g için ise 10. dakikada % 99 olarak ulaşıldığı görülmüştür.

3.8. Pirina ve Aktif karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Diğer Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Karşılaştırılması

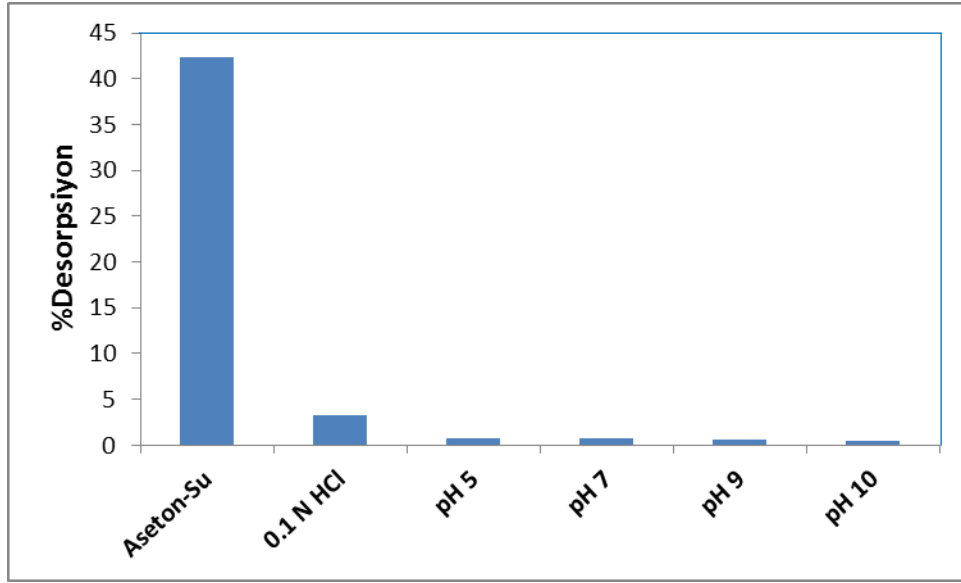
Malaşit yeşili' nin adsorpsiyonu için Pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin bazı adsorbentlerin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile mukayesesi Çizelge 3.1'de gösterildi.

Çizelge 3.1. Malaşit yeşili adsorpsiyonu için pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin bazı adsorbentlerin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılması

Deneysel adsorpsiyon	Deneysel şartlar	Adsorbent	Referans
19,55 (97,75)	$C_o= 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,5$, $V=100 \text{ ml}$, $m=0,5 \text{ g}$	Pirina	Bu çalışma
200 (100)	$C_o= 100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,5$, $V=100 \text{ ml}$, $m=0.05\text{g}$	Aktif karbon	Bu çalışma
12,25 (98,80)	$C_o= 50 \text{ mg/L}$, $T=26^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, $V=100 \text{ ml}$, $m=0,40 \text{ g}$	Formaldehit Odun talaşı	Gark ve ark., 2003
12,43 (99,50)	$C_o= 50 \text{ mg/L}$, $T=26^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, $V=100 \text{ ml}$, $m=0,40 \text{ g}$	Sülfiri asit muameleli Odun talaşı	Gark ve ark., 2003
41,81 (62,71)	$C_o= 100 \text{ mg/L}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10$ $V=200 \text{ ml}$, $m=0,30 \text{ g}$	Kamış talaşı	Hameed ve ark. 2008
9,35 (93,50)	$C_o= 50 \text{ mg/L}$, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=50 \text{ ml}$, $m=0,25 \text{ g}$	Pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon	Guo ve ark. 2002
42,30 (97,78)	$C_o= 100 \text{ mg/L}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $V=200 \text{ ml}$, $m=0,30 \text{ g}$	Palmiye atığı	Hameed ve Khairy 2008
99,20 (99,20)	$C_o=100 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $V=1000 \text{ ml}$, $m=1 \text{ g}$	Bentonit	Bulut ve ark. 2008
3,42 (71,25)	$C_o= 12 \text{ mg/L}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,2$, $V=50 \text{ ml}$, $m=0,25 \text{ g}$	Tesbih ağacı talaşı	Khatti ve Singh 2009

3.9. Desorpsiyon

Pirina yüzeyinden Malaşit yeşili'nin desorpsiyonunu incelemek için % 50'lik aseton-su (v/v), 0,1 N HCl ve pH= 3, 5, 7, 9 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden 100'er mL alınıp, 25 C⁰ sıcaklıkta 0,5' er gram Malaşit yeşili adsorplamış prina eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak desorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Desorpsiyona ait bulgular Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Pirina yüzeyinden Malaşit yeşili'nin desorpsiyonu

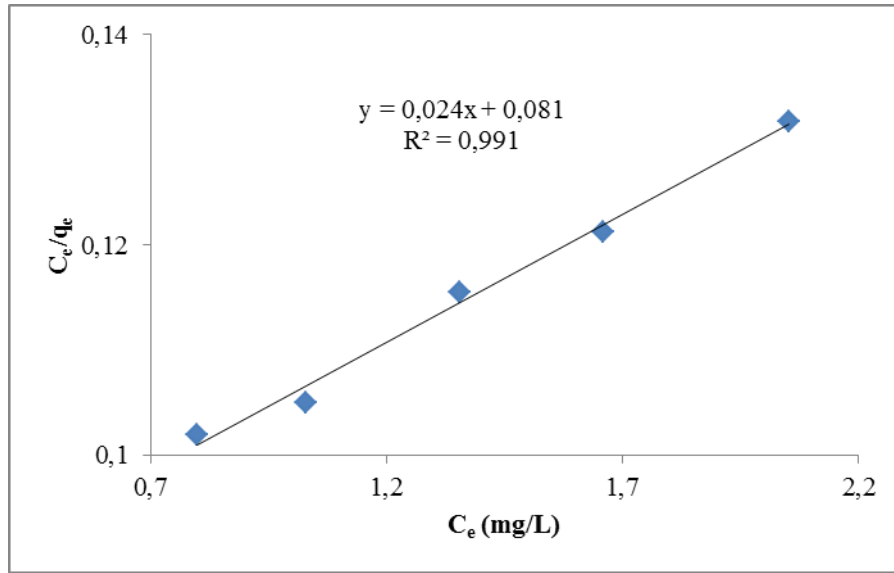
(T:25⁰C, m/V: 0,5 g/100 mL)

Şekil 3.7. incelendiğinde en fazla desorpsiyonun % 50'lik aseton-su(v/v) varlığında % 42,40 olarak meydana geldiği, 0,1 N HCl varlığında % 3,29 olarak meydana geldiği görülmüştür. pH=5-10 aralığında ise desorpsiyonun çok çok düşük olduğu, desorpsiyonun pH= 5, 7, 9 ve 10 da sırasıyla 0,813, 0,729, 0,614 ve 0,516 olarak meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara dikkat edilirse bir mineral asit olan HCl ile desorpsiyonun % 3,29 luk düşük bir değere sahip olması Malaşit yeşili ile pirina arasında bir iyon değişim mekanizmasının söz konusu olmadığı söylenebilir. Ayrıca değişik pH ya sahip alkali sular ile desorpsiyonun çok düşük görülmesi (% 0,51-0,81 arasında) Malaşit yeşili ile pirina arasında muhtemelen kimyasal bir aktivasyonun

olabileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan desorpsiyonun % 50'lik aseton-su(v/v) varlığında % 42,40 olarak meydana gelmiş olması yüzeyde kimyasal bir aktivasyonun olabileceğini teyit etmektedir (Acemioğlu, 2004a).

3.10. İzoterm İncelemeleri

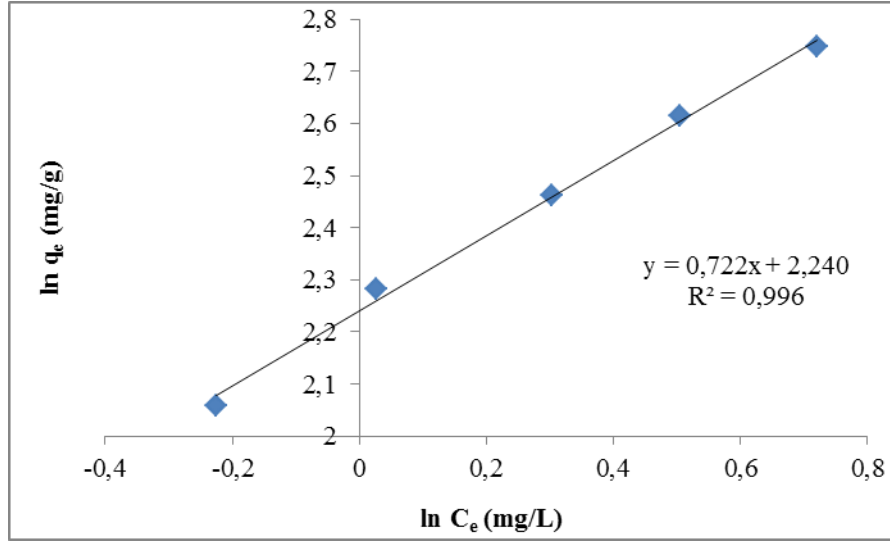
Pirina üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre incelendi. Pirina üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlar da (40, 50 60, 70 ve 80 mg/L) 25 °C'de ve pH=4,5'te incelendi. Elde edilen izoterm sırasıyla aşağıda gösterildi. Elde edilen izoterm aşağıda Şekil 3.8. - 3.11' de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

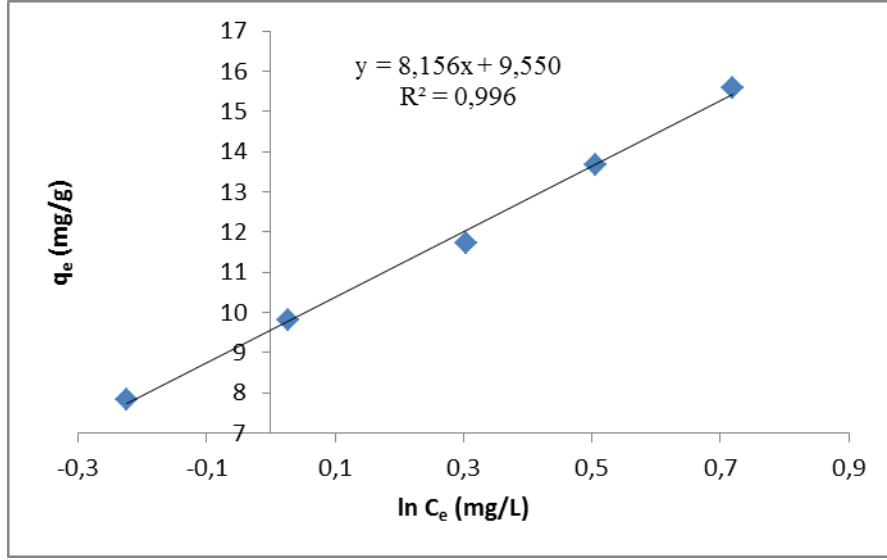
Şekil 3.8'de görüldüğü gibi Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için 0,991'lık bir korelasyon değeri elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyum olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uyum adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığına işaret eder. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değeri,

$Q_0=41,66$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,0019$ L/mg olarak bulundu.



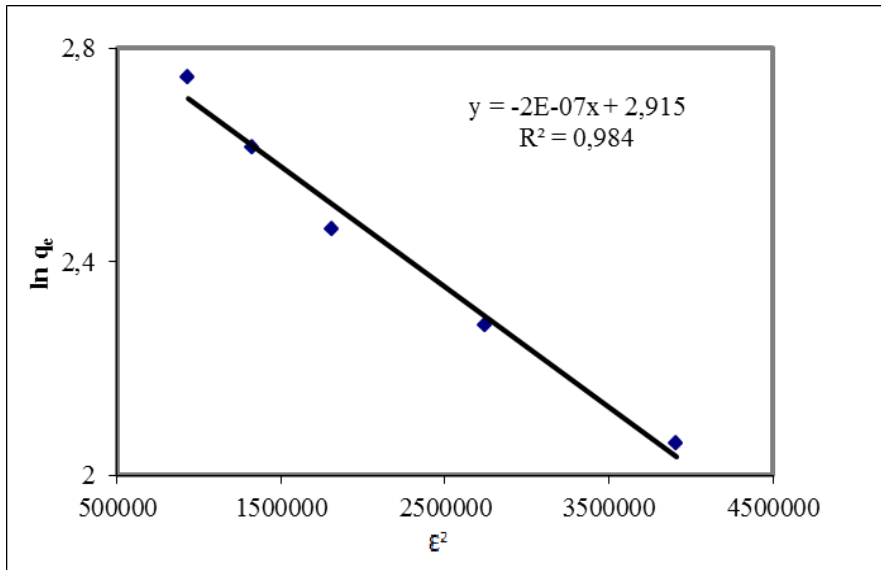
Şekil 3.9. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için 0,996'lık yüksek bir korelasyon değeri elde edildi. Bu korelasyon değeri adsorpsiyonun Freundlich izotermine de uyduğuna işaret eder. Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değeri, $k=9,39$ mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise, $n=1,385$ g/L olarak bulundu. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonu fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder.



Şekil 3.10. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi için 0,996'lık yüksek bir korelasyon değeri elde edildi. Adsorpsiyon ısıyla ilgili olan B değeri 8,156, denge bağlanma sabitini ifade eden A_t değeri ise 3,22 olarak bulundu. Adsorpsiyonun Temkin izotermine de uyması pirina yüzeyinin boyar madde ile örtüldüğüne ve örtünme arttıkça adsorpsiyon ısında bir azalmanın meydana geldiğine işaret eder.



Şekil 3.11 Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun D-R izotermi

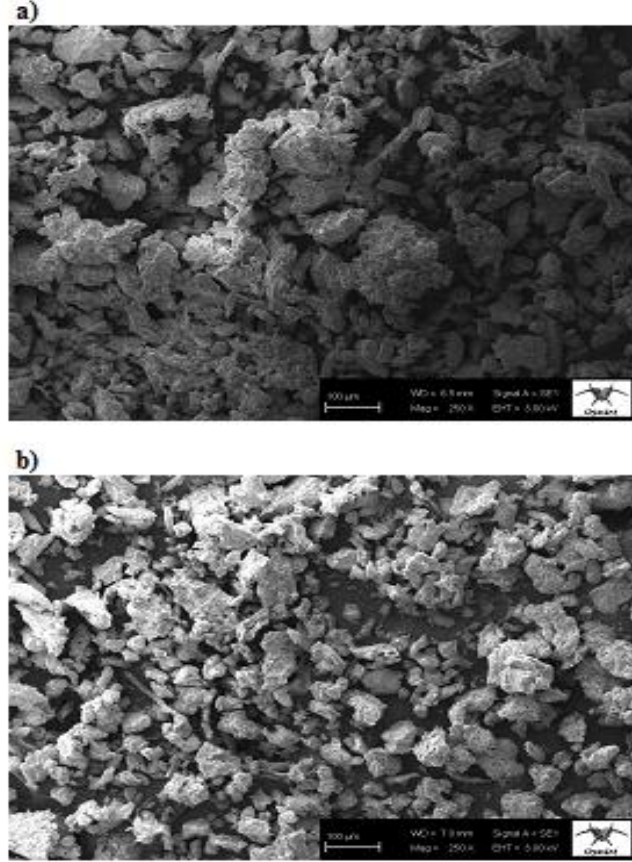
Şekil 3.11’ de görüldüğü gibi Malaşit yeşili’nin pirina üzerine adsorpsiyonunda D-R izotermi için 0,984’lük bir korelasyon değeri elde edildi. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden X_m değerini 18,45, adsorpsiyon enerjisini ifade eden K_1 sabitinin değerinin ise 2.10^{-7} olduğu bulunmuştur. Yüksek korelasyon değerinden dolayı D-R izoterminde uyum olduğu söylenebilir ve izotermin D-R izotermine uyması prina yüzeyinin tam olarak homojen özelliğe sahip olmadığını işaret eder (Dağdelen ,2012). Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı D-R izoterminde uyum olduğu söylenebilir. Langmuir izoterminde uyum adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığına işaret eder. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değeri, $Q_0=41,66$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=0,0019$ L/mg olarak bulundu.

Çizelge 3.2. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich İzoterm sabitleri

Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-Radushkevich
Q_0 (mg g ⁻¹) = 41,66	k (mg g ⁻¹) = 9,39	B (J mol ⁻¹) = 8,156	X'_m (mg g ⁻¹) = 18,488
b (L mg ⁻¹) = $1,94.10^{-3}$	n (g L ⁻¹) = 1,385	A_T (L g ⁻¹) = 3,22	K' (mol ² J ⁻²) = 2.10^{-7}
$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,996$	$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,984$

3.11. SEM Analizi

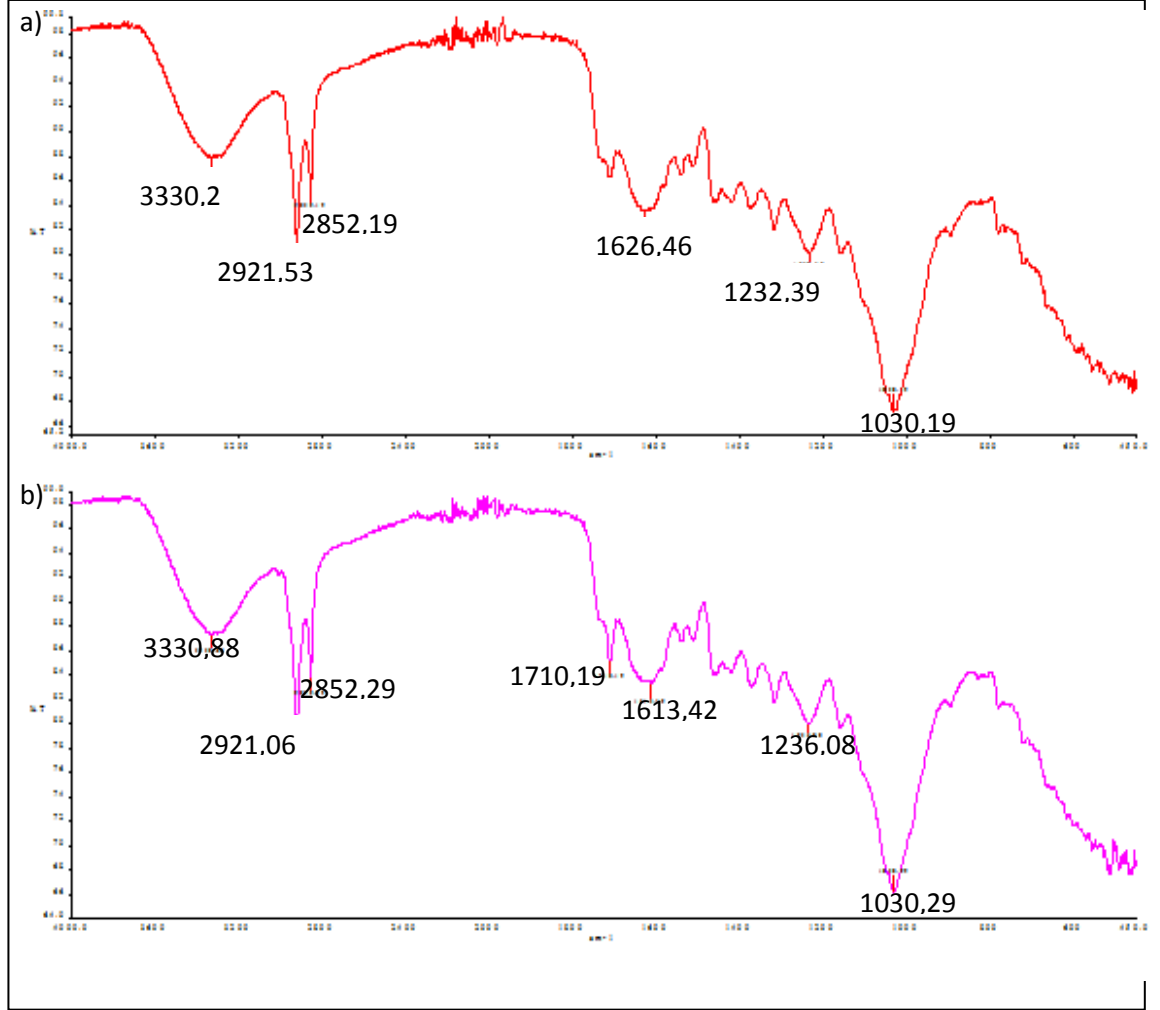
Pirinin adsorpsiyondan önce ve sonra Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri aşağıda Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Pirinin a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Şekil 3.12’ de pirinin adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelendiğinde; pirinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu görülmektedir. Pirinin adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, Malaşit yeşili’nin partikül içlerine pek nüfuz etmediği fakat pirinin yüzeyinde adsorplandığı görülmektedir.

3.12. FT-IR İncelemeleri



Şekil 3.13. Pirinanın a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri

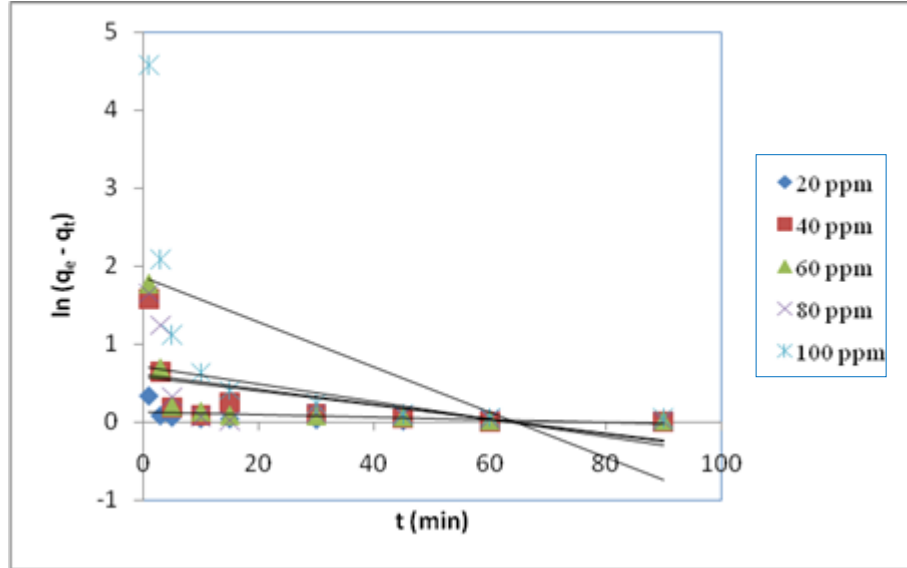
Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumları Şekil 3.13’de verilmektedir. Lignoselülöz yapısındaki –OH titreşim bandları 3330 cm⁻¹ de gözlenen geniş bant selülozun OH- guruplarının varlığına ve NH ve NH₂ guruplarının titreşimine işaret eder. 2921-2852 cm⁻¹ deki bandlar karboksilik gurupların –CH gerilmesine işaret etmektedir. 1030 cm⁻¹ deki güçlü bant ise fenolik ve karboksil guruplarının C-O titreşimine işaret eder. 1200-1400 cm⁻¹ aralığın da görülen bandlar C-C titreşimlerine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu bandlarda kayda değer bir değişim

gözlenmemiştir. 1710,19 ve 1626,46 cm^{-1} deki bandlar protein peptit bağlarına, amid I ve amid II bandlarına işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu bağlarda bir etkileşimin meydana geldiği ve 1626,46 cm^{-1} deki pikin 1613,42 cm^{-1} e kaydığı gözlenmiştir (Sakalar, 2010 ; Bilir, 2012).

3.13. Kinetik İncelemeler

Pirina 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.

Pirina üzerine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyon kinetiği farklı konsantrasyonlarda 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve pH 4,5'te incelendi. Elde edilen kinetik grafikler sırasıyla aşağıda Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16'da, kinetik parametreler ise Çizelge 3.3'de gösterildi.

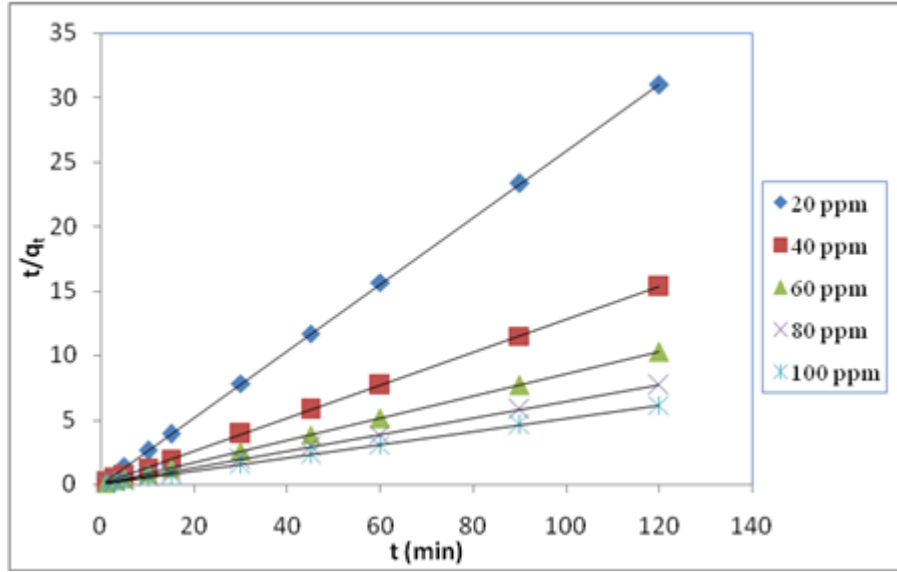


Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 3.14'deki her bir doğru için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = -0,001x + 0,123$	$R^2 = 0,236$
40 mg/L için;	$y = -0,009x + 0,584$	$R^2 = 0,300$
60 mg/L için;	$y = -0,009x + 0,613$	$R^2 = 0,264$
80 mg/L için;	$y = -0,110x + 0,713$	$R^2 = 0,310$
100 mg/L için;	$y = -0,028x + 1,858$	$R^2 = 0,357$

Denklemlere dikkat edildiğinde tüm konsantrasyonlar için korelasyon değerlerinin çok düşük olduğu ve bu değerlerin $R^2=0,236-0,357$ arasında yer aldığı belirlendi. Bu nedenle Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetiğe uymamaktadır.

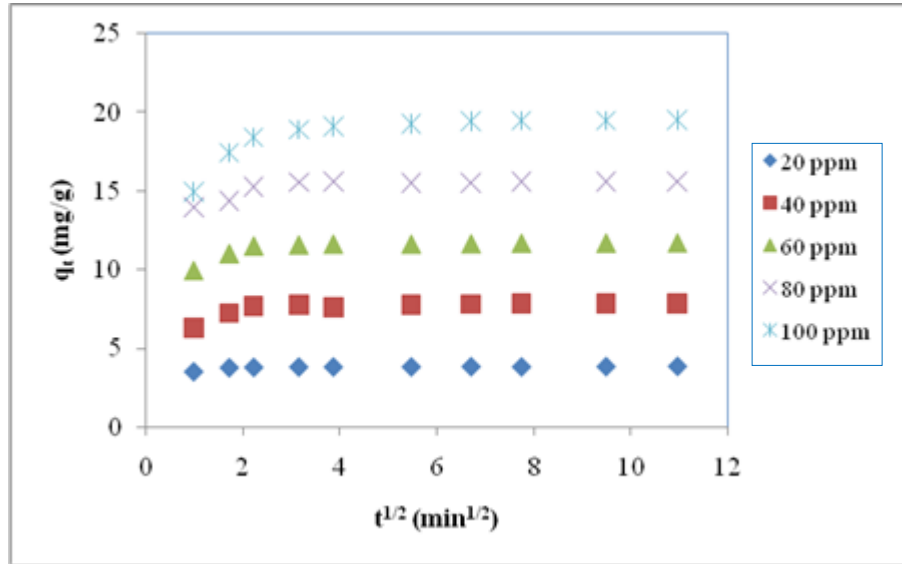


Şekil 3.15. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 3.15'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,258x + 0,042$	$R^2 = 1$
40 mg/L için;	$y = 0,127x + 0,036$	$R^2 = 1$
60 mg/L için;	$y = 0,085x + 0,014$	$R^2 = 1$
80 mg/L için;	$y = 0,064x + 0,009$	$R^2 = 1$
100 mg/L için;	$y = 0,051x + 0,018$	$R^2 = 1$

Denklemlerden de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için korelasyon değerlerinin $R^2=1$ olduğu görülmektedir. Çizelge 3.3'e dikkat edilirse deneysel q_t ile teorik q_t değerleri ise birbirine yakın olarak bulunmuştur ve bu nedenle Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyması, pirina ile Malaşit yeşili arasında kimyasal bir aktivasyon olabileceğine işaret eder.



Şekil 3.16. Farklı konsantrasyonlarda Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Şekil 3.16'daki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,017x + 3,712$	$R^2 = 0,393$
40 mg/L için;	$y = 0,094x + 7,054$	$R^2 = 0,429$
60 mg/L için;	$y = 0,101x + 10,89$	$R^2 = 0,394$
80 mg/L için;	$y = 0,116x + 14,62$	$R^2 = 0,451$
100 mg/L için;	$y = 0,299x + 17,06$	$R^2 = 0,503$

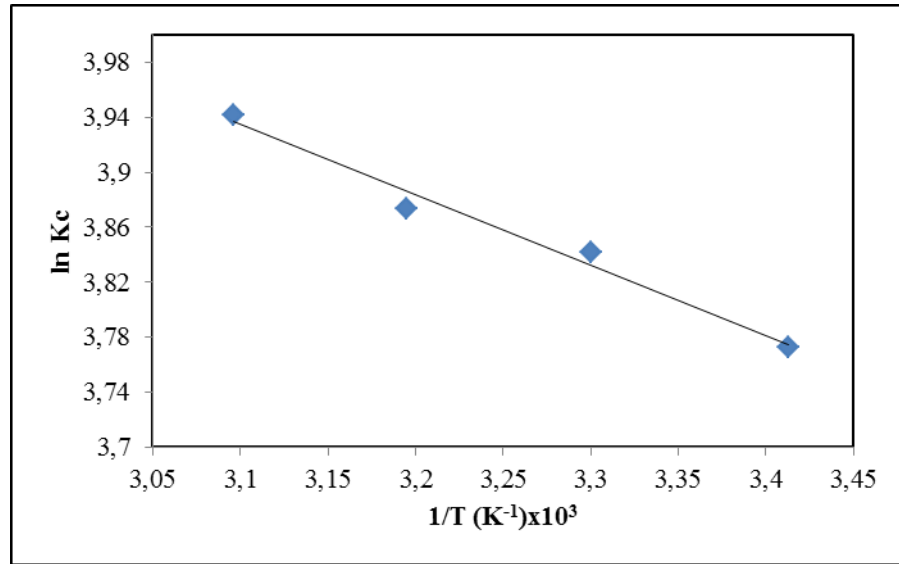
Denklemlere dikkat edildiğinde uyum olmadığı görülmektedir. Partikül içi difüzyona uyumun olabilmesi için elde edilen doğruların (plot) orjinden geçmesi gerekir. Şekle dikkat edilirse 120. dakikaya kadar tüm süreler için bütün konsantrasyonlarda lineer bir doğrunun elde edilmediği ve korelasyon değerlerinin çok düşük olduğu ve 0,393- 0,503 arasında yer aldığı görülmektedir. Ancak ilk beş dakikadaki korelasyon değerleri göz önüne alındığında korelasyon değerlerinin 0,90'dan daha büyük oldukları gözlenmiştir. Beşinci dakikadan sonraki tüm süreler için ise korelasyon değerlerinin 0,285 ile 0,90 arasında yer aldığı görülmüştür. Buna göre ilk beş dakika içerisinde adsorpsiyonun sulu fazdan prina yüzeyine hızlı bir şekilde yüzey adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiği, ilk beş dakikadan sonraki tüm süreler için ise elde edilen düşük korelasyon değerlerinden dolayı partikül içi difüzyonun meydana gelmediği söylenebilir.

Çizelge 3.3. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri

Yalancı birinci dereceden				Yalancı ikinci dereceden			Partikül içi difüzyon			Deneysel
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dak.)	R^2	K_i (mg/g dak ^{1/2})	C	R^2	q_e (mg/g)
20	1,13	0,001	0,236	3,875	1,585	1	0,017	3,712	0,393	3,87
40	1,79	0,009	0,300	7,874	0,448	1	0,094	7,054	0,429	7,84
60	1,85	0,009	0,264	11,764	0,516	1	0,101	10,89	0,394	11,729
80	2,04	0,110	0,310	15,625	0,455	1	0,116	14,62	0,451	15,589
100	6,41	0,028	0,357	19,607	0,144	1	0,299	17,06	0,503	19,550

3.14. Termodinamik İncelemeler

Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 1.5.1, 1.5.2 ve 1.5.3'e göre hesaplandı. Adsorpsiyon serbest Gibbs enerjisi değerleri eşitlik 1.5.1' den, adsorpsiyon denge sabiti değerleri eşitlik 1.5.3 den hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ise eşitlik 1.5.2'ye göre $\ln K_c$ 'nin $1/T$ ye göre çizilen grafiğinin eğiminden, adsorpsiyon entalpisi ise grafiğin kesişim noktasından hesaplandı. $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ ' nin çizilen grafiği Şekil 3.17' de verilmiştir.



Şekil 3.17. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Malaşit yeşili'nin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (j/mol K)
20	43,49	-9,19		
30	46,59	-9,67		
40	48,09	-10,07	4,243	04,58
50	51,52	-10,58		

Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi, pirina üzerine adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi değerleri (ΔH^0) pozitif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değerleri (ΔS^0) ise pozitif olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zeytin atığı olan pirina sulu çözeltiden Malaşit yeşili boyasının adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin bir fonksiyonu olarak çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorbent dozu ve iyonik gücün etkisi incelenmiştir. Ayrıca desorpsiyon, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.

Deneyle sonuçunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH sı ile arttığı, iyonik gücün ise adsorpsiyonda bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Desorpsiyon çalışmalarının sonucunda ise adsorplanan Malaşit yeşilinin 0,1 N HCl ile %3,29, pH=5-10 arasındaki alkali sular ile % 0,52-%0,81, %50 aseton-su (v/v) ortamında % 42,40 desorpsiyon meydana geldiği görülmüştür.

Kinetik incelemelere göre, Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu, partikül içi difüzyon ve yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı gözlenmiştir.

İzoterm incelemelerine göre, Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermlerine uyduğu gözlenmiştir.

Termodinamik incelemelerine göre; Malaşit yeşili'nin pirina üzerine adsorpsiyonu ΔG^0 değerlerinin negatif, ΔH^0 , ΔS^0 değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda pirinanın Malaşit yeşilinin adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olarak kullanılabilceği, ucuz ve bol bulunulabilen bir materyal olmasından dolayı tercih edilebileceği kanaatine varılmıştır

5. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2001. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243,81-84.
- Acemioğlu, B., 2004a. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 371-379.
- Acemioğlu, B., 2004b. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes. *Bioresource Technology* 93, 99-102.
- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2004. Removal of Cu (II) from Aqueous Solution by Calabrian Pine Bark Wastes. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 585-590.
- Acemioğlu, B., Alma, M.H., Bilir, M.H., Sakalar, N., 2010. Adsorption of Basic Red 2 onto Peanut Shell: Batch and Column Studies. *Asian Journal of Chemistry* 22, 5649-5662.
- Alderman, J.D., 1985. Malachite green: a review. *Journal of Fish Diseases* 8, 189-298.
- Aziza, A. Oualia, M.S., Elandaloussia, E.H., 2009. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163, 441-447.
- Bilir, M.H., Şakalar, N., Acemioğlu, B., Baran, E., Alma, M.H., 2012. Sorption of Remazol Brilliant Blue R onto polyurethane-type foam prepared from peanut Shell. *Journal of Applied Polymer* 6, 4340-4351.
- Dağdelen, S., "Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için zeytin posasının (Pirina) adsorbent olarak kullanımının araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 50(4), 517-528.
- Doymaz, I., Gorel, O., Akgün, N. A., 2004., Drying Characteristics of the Solid By-Product of Olive Oil Extraction. *Biosystems Engineering* 88, 213-219.

- Bulut, E., Ozacar, M., Şengil, İ.A., 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials* 115,234-246.
- 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.
- Güneysu, S., "Pirinanın Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- Han, R.P., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C., 2010. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 175, 1056–1061.
- 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.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F., 2008. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154, 237-244.
- Hazırbulan, S., "Zeytin Kara suyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Kertmen, M., "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Khattria, S.D., Singh, M.K., 2009. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 144, 227-234.
- Kılıç, M. "Kurşun(II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.

- Öncel, M., Güvenç, İ., Acemioğlu, B., 2012. Use of Pirina Pretreated with Hydrochloric Acid for the Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution. *Assian Journal of Chemistry* 24, 1698-1704.
- Resmi Gazete, 11 Ağustos 1983, Çevre Kanunu, Sayı: 18132, yayımlandığı düstur tertip 5, cilt 22, 499.
- Sakalar, N., Bilir, M.H., Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2010. Adsorption of Basic Red 2 onto Peanut Shell Batch and Column Studies. *Assian Journal of Chemistry* 7, 5649-5662.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. Mcgrow-Hill International Book, London
- Uğurlu, M., Gürses, A., Açıkıldız, M., 2008 Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Material* 111, 228-235.
- Weber, W., J, Jr., 1972. *Physicochemical Process For Water Quality Control*. Wiley, NewYork, 199-219.
- Yılmaz, N., Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin absorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Oğuzhan KOÇER

Doğum Yeri : Osmaniye

Doğum Tarihi : 02/12/191977

E posta : oguzhankocer@hotmail.com

Yabancı Dili : İngilizce

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

Lisans : Mustafa Kemal Üniversitesi, 1998-22003, Antakya

Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Matematik Alan Eğitimi, 2010,
Kilis.