

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YER FISTIĞI KABUĞUNDAN ÜRETİLEN POLİÜRETAN TİPİ  
KÖPÜK İLE SAFRANİN VE REMAZOL BRİLLANT BLUE R'NİN  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Melike Hilal BİLİR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman: Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU**

**KİLİS**  
**2009**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmalığında, Melike Hilal BİLİR tarafından hazırlanan “**Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük ile Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi**” adlı tez çalışması 12/08/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

<b>Jüri Üyeleri</b>	<b>Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)</b>	<b>İmza</b>
<b>Başkan</b>	Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (Siirt Üniv. Müh. Fak. Kimya Müh. ABD)	
<b>Üye</b>	Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edeb. Fak. Kimya ABD)	
<b>Üye</b>	Yrd. Doç. Dr. Halim AVCI (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edeb. Fak. Kimya ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../2009 tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:.....

**Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 107Y043)**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YER FISTIĞI KABUĞUNDAN ÜRETİLEN POLİÜRETAN TİPİ KÖPÜK İLE SAFRANİN VE REMAZOL BRİLLANT BLUE R'NİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Melike Hilal BİLİR

Kilis 7 Aralık Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2009 Sayfa: 83

Bu çalışmada öncelikle yer fıstığı kabuğundan poliüretan tipi köpük üretildi. Daha sonra, köpük üzerine sulu çözeltiden safranin ve remazol brilliant blue R boyalarının adsorpsiyonu çalışıldı. Adsorpsiyon kesikli ve kolon sisteminde gerçekleştirildi. Kesikli sistemde adsorpsiyon üzerine temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelendi. İncelenen şartlar altında, safranin ve remazol brilliant blue R'nin maksimum adsorpsiyonunun % 95 ve % 99 arasında olduğu belirlendi. Kolon sisteminde ise adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonunun ve çözelti akış hızının etkisi incelendi ve maksimum adsorpsiyonun safranin için % 93 ve % 99 arasında olduğu gözlemlendi. Remazol brilliant blue R için ise maksimum adsorpsiyonun, 10 ve 20 ppm'lik düşük konsantrasyonlar için % 96 ve % 100 arasında olduğu ve konsantrasyon arttıkça azaldığı gözlemlendi. Ayrıca, köpüğün deneysel adsorpsiyon kapasitesi ile yer fıstığı kabuğunki mukayese edildi. Her iki boyanın adsorpsiyonu için, köpüğün adsorpsiyon kapasitesinin yer fıstığı kabuğunkinden daha az olduğu belirlendi.

İzoterm incelemelerine göre, safranin ve remazol brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlendi.

Kinetik incelemelerden, safraninin ve Remazol brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden modele uyduğu tespit edildi.

Ayrıca, termodinamik parametrelerden standart Gibbs serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde yorumlandı.

**Anahtar kelimeler:** Yer fıstığı kabuğu, poliüretan tipi köpük, safranin, remazol brilliant blue R, adsorpsiyon, kolon, kinetik, izoterm, termodinamik.

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF THE SAFRANIN AND REMAZOL BRILLANT BLUE R WITH POLYURETHANE TYPE FOAM PRODUCED FROM PEANUT SHELL

Melike Hilal BİLİR

Kilis 7 Aralık University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year: 2009      Page: 83

In this study, the first it was produced polyurethane type foam from peanut shell. Then, it was studied the adsorption of dyes safranin and remazol brilliant blue R onto foam from aqueous solution. The adsorption was performed in batch and column systems. In batch system, it was studied effects of contact time, solution concentration, pH and temperature on adsorption. The maximum adsorption of safranin and remazol brilliant blue R were determined to be between 95% and 98% under conditions studied. In column system, it was studied the effects of solution flow rate and concentration on adsorption, and the maximum adsorption was seen to be between 93% and 99% for safranin. For the adsorption of remazol brilliant blue R, it was seen that the maximum adsorption was to be between 96 % and 100 % for low concentrations of 10 and 20 ppm and to be decreased with increasing concentration. Moreover, it was compressed the experimental adsorption capacity of foam to that of peanut shell. For the adsorption of both dyes, it was seen that adsorption capacity of foam was less than that of peanut shell.

According to the isotherm studies, it was determined that the adsorption of safranin and brilliant blue R on foam obeyed the best Langmuir isotherm model.

From the kinetics studies, it was determined that the adsorption of safranin and remazol brilliant blue R on foam obeyed the best pseudo second-order model.

Furthermore, from the thermodynamic parameters, the values of standard Gibbs free energy, standard enthalpy and standard entropy were estimated, and the results obtained were interpreted in detail.

**Keywords:** Peanut shell, polyurethane type foam, safranin, remazol brilliant blue R, adsorption, column, kinetics, isotherm, thermodynamic.

## TEŐEKKÜR

Bu tez alıŐmasının konusunun belirlenmesinde, deneysel ve teorik aŐamalarında ve yazımı esnasında yardım, öneri ve desteğini gördüğüm saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na,

Köpük üretimi için laboratuvar imkânlarını sunan, deneysel aŐamalarda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya,

Köpük üretiminin deneysel aŐamasında yardımlarını esirgemeyen ArŐ. Gör. Murat ERTAŐ'a,

Laboratuvar çalıŐmalarım esnasında yardımını esirgemeyen arkadaşım Neslihan ŞAKALAR'a,

Bu tez alıŐması 107Y043 nolu Tübitak Projesinin bir kısmını oluşturmaktadır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Ayrıca bütün hayatımda olduğu gibi çalıŐmalarım sırasında da yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen AİLEME teŐekkür ederim.

**Melike Hilal BİLİR**

**Kilis, Ağustos 2009**

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Boyar Madde İçeren Atık Sularının Arıtımında Kullanılan Bazı Yöntemler .....	1
1.1.1. Ozonofikasyon .....	1
1.1.2. Membran Filtrasyonu .....	1
1.1.3. Elektrokimyasal Yöntem .....	2
1.1.4. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme (Koagülasyon) Yöntemi .....	2
1.1.5. Fotokimyasal Yöntem .....	2
1.1.6. Kimyasal Arıtma Yöntemleri (Oksidasyon ve İndirgeme) .....	2
1.1.7. Biyolojik Yöntemler .....	3
1.1.8. Adsorpsiyon .....	3
1.2. Yer Fıstığı Kabuğu.....	4
1.3. Köpük .....	5
1.3.1. Poliüretan Köpük Çeşitleri .....	5
1.3.1.1. Sert Köpük Poliüretanlar .....	5
1.3.1.2. Sünger Köpük Poliüretanlar .....	6
1.3.1.3. Yarı Sert Poliüretanlar .....	6
1.3.1.4. Elastomer Poliüretanlar .....	6
1.3.1.5. Tam Elastomer Poliüretanlar .....	6
1.3.1.6. Sert Kabuklu Poliüretanlar .....	6
1.3.1.7. Esnek Kabuklu Poliüretanlar .....	6
1.3.1.8. Tam Kabuklu Poliüretanlar .....	6
1.3.1.9. Endüstriyel Zemin Kaplaması Poliüretanlar .....	6
1.3.1.10. Spor Zemin Kaplaması Poliüretanları .....	7
1.3.2. Poliüretan Köpük Ana Maddeleri .....	7

1.4. Poliüretan Köpük Tipleri .....	7
1.4.1. Polieter Bazlı Poliüretan Köpükler.....	7
1.4.2. Poliester Bazlı Poliüretan Köpükler .....	7
1.5. Adsorpsiyon .....	8
1.5.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler.....	9
1.5.1.1. Adsorbentın Yapısı .....	9
1.5.1.2. Adsorbentın Partikül Boyutu .....	9
1.5.1.3. Adsorbentın Gözenekliliği .....	9
1.5.1.4. Adsorbentın Çözünürlüğü .....	9
1.5.1.5. Adsorbentın Dozu .....	10
1.5.1.6. Adsorbentın Çözünürlüğü ve İyonlaşması .....	10
1.5.1.7. pH .....	10
1.5.1.8. Sıcaklık .....	10
1.5.1.9. Konsantrasyon .....	11
1.5.1.10. Karıştırma Hızı .....	11
1.6. Adsorpsiyon İzotermi .....	11
1.7. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri .....	12
1.8. Adsorpsiyon Kinetiği .....	15
1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	16
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>18</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. MATERYAL .....</b>	<b>22</b>
3.1.1. Yer fıstığı Kabuğu.....	22
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.1.3. Deneyde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri .....	22
3.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması .....	24
3.1.5. Deneylerde Kullanılan Aletler .....	24
<b>3.2. METOT .....</b>	<b>25</b>
3.2.1. Yer fıstığı Kabuğundan Poliüretan Tipi Köpük Üretimi.....	25
3.2.1.1. Yer fıstığı Kabuğunun Sıvılaştırılması.....	25
3.2.1.2. Sıvılaştırılan ve Sıvılaşmayan Yer fıstığı Kabuğunun Miktarının Belirlenmesi.....	25
3.2.1.3. Asit ve Hidroksil Değerlerinin Belirlenmesi .....	26

3.2.1.4. Poliüretan Tipi Köpüğün Hazırlanması .....	27
3.2.2. Safranin ve Remazol Brilliant Blue Boyaları için Modifiye İşlemleri .....	28
3.2.2.1. Yer fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Köpüğün Safranin Boyası için Modifiye İşlemi .....	28
3.2.2.2. Yer fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Köpüğün Remazol Brilliant Blue Boyası için Modifiye İşlemi .....	28
3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri .....	28
3.2.4.Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması ...	30
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>31</b>
4.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi ...	31
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi .....	31
4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi .....	37
4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....	41
4.5. Yer Fıstığı Kabuğu Köpüğü ile Yer Fıstığı Kabuğunun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	47
4.6. Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları .....	53
4.6.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Safranin ve Remazol Brilliant Blue'nun Kolon Değerleri .....	53
4.7. Kinetik İncelemeler .....	58
4.8. İzoterm İncelemeleri .....	69
4.9. Termodinamik İncelemeler .....	74
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>76</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>84</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

b:	Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti ( L/mg )
d/d:	1 dakikada karıştırma hızını gösteren birim
C <sub>ads</sub> :	Adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu
C <sub>e</sub> :	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C <sub>0</sub> :	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
k <sub>1</sub> :	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub> :	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg.min)
k <sub>i</sub> :	Partikül içi difüzyon kinetik modelinde hız sabiti (mg/g.min <sup>2</sup> )
k:	Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (mg/g)
L:	Litre
m:	Adsorbentin kütlesi (g)
M:	Molarite (mol/L)
M <sub>A</sub> :	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg:	Miligram
ml:	Mililitre
N:	Normalite
n:	Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti (g/L)
nm:	Nanometre
Q <sub>0</sub> :	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) dır.
q <sub>e</sub> :	Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)
ppi:	İnç başına düşen sayfa sayısı
ppm:	Litredeki miligram miktarı
psi:	Basınç birimi ( Pa veya N/m <sup>2</sup> ) dır.
R <sup>2</sup> :	Korelasyon katsayısı
v:	Çalışılan çözelti hacmi (Litre)
x:	Adsorplanan madde miktarı (mg)
λ <sub>max</sub> :	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)
w:	Adsorbentin miktarı (g)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çözeltilerden katı adsorpsiyonu için izotermelerin sınıflandırılması .....	12
Şekil 3.1. Safranin'in molekül formülü .....	22
Şekil 3.2. Remazol brilliant blue R'nin molekül formülü .....	23
Şekil 3.3. Doğal veya sentetik poliüretan köpüğün fotoğrafları .....	27
Şekil 3.4. Doğal veya sentetik poliüretan köpük polimerinin yapısı .....	28
Şekil 4.1. Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi .....	34
Şekil 4.2. Modifiye köpük tarafından remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi .....	36
Şekil 4.3. Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi..	38
Şekil 4.4. Modifiye köpük tarafından remazol rillant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi .....	40
Şekil 4.5. Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi .....	44
Şekil 4.6. Modifiye köpük tarafından remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi .....	46
Şekil 4.7. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı konsantrasyonlardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	47
Şekil 4.8. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı pH'lardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	48
Şekil 4.9. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı sıcaklıklardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	49
Şekil 4.10. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı konsantrasyonlardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	50
Şekil 4. 11. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı pH'lardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	51
Şekil 4.12. Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı sıcaklıklardaki maksimum $q_e$ değerleri .....	52

<b>Şekil 4.13.</b> Modifiye köpük tarafından safranin'in kolon adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi .....	55
<b>Şekil 4.14.</b> Modifiye köpük tarafından remazol brilliant blue R'nin kolon adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi .....	57
<b>Şekil 4.15.</b> Farklı konsantrasyonlarda safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği .....	59
<b>Şekil 4.16.</b> Farklı konsantrasyonlarda safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	60
<b>Şekil 4.17.</b> Farklı konsantrasyonlarda safranin'in yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetik grafiği .....	61
<b>Şekil 4.18.</b> Farklı konsantrasyonlarda remazol brilliant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği .....	64
<b>Şekil 4.19.</b> Farklı konsantrasyonlarda remazol brilliant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	65
<b>Şekil 4.20.</b> Farklı konsantrasyonlarda remazol brilliant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetik grafiği .....	66
<b>Şekil 4.21.</b> Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi .....	69
<b>Şekil 4.22.</b> Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi .....	70
<b>Şekil 4.23.</b> Remazol brilant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi .....	71
<b>Şekil 4.24.</b> Remazol brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi .....	72
<b>Şekil 4.25.</b> Köpük üzerine adsorplanan safranin ve remazol brilliant blue R'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki $R_L$ değerleri .....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Yer fıstığı kabuğunun kimyasal yapısı .....	5
<b>Çizelge 1.2.</b> Yer fıstığı kabuğunun elementel analiz sonuçları.....	5
<b>Çizelge 1.3.</b> Poliester ve polieter bazlı poliüretan köpüklerin özellikleri .....	8
<b>Çizelge 3.1.</b> Safranin'in fiziksel özellikleri .....	23
<b>Çizelge 3.2.</b> Remazol Brilliant Blue R'nin fiziksel özellikleri .....	23
<b>Çizelge 4.1.</b> Farklı başlangıç konsantrasyonlarında safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	32
<b>Çizelge 4.2.</b> Farklı başlangıç konsantrasyonlarında remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	35
<b>Çizelge 4.3.</b> Farklı pH'larda safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	37
<b>Çizelge 4.4.</b> Farklı pH'larda remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	39
<b>Çizelge 4.5.</b> Farklı sıcaklıklarda safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	42
<b>Çizelge 4.6.</b> Farklı sıcaklıklarda remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	45
<b>Çizelge 4.7.</b> Farklı başlangıç konsantrasyonlarında safranin'in modifiye köpük üzerine kolon adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	53
<b>Çizelge 4.8.</b> Farklı başlangıç konsantrasyonlarında remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük üzerine kolon adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler .....	56
<b>Çizelge 4.9.</b> Safranin'in yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri .....	63
<b>Çizelge 4.10.</b> Remazol brilliant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri .....	68
<b>Çizelge 4.11.</b> Safranin ve Remazol Brilliant Blue R için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .....	73
<b>Çizelge 4.12.</b> Safranin'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	74

<b>Çizelge 4.13.</b> Remazol brillant blue R'nin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri .....	74
--	----

## **1. GİRİŞ**

Tekstil, kozmetik, boya, kağıt ve otomotiv fabrikaları gibi endüstriyel atıkların neden oldukları atık sular içerdikleri organik, inorganik ve boyar maddeler ile kirlilik oluşturmaktadır. Bu atıklar, yüzey sularına, yeraltı su sistemlerine karışabilir ve dolayısıyla içme sularına transfer olabilir ve insan ile temas ettiğinde kanser, mutasyon ve cilt hastalıkları oluşturabilirler. İnsan sağlığını tehdit eden bu tür atık suların arıtılması, insan sağlığı ve ekolojik dengenin korunması açısından oldukça önemlidir. Bu maksatla, organik, inorganik ve boyar madde ihtiva eden atık suların arıtılmasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

### **1.1. Boyar Madde İçeren Atık Sularının Arıtımında Kullanılan Bazı Yöntemler**

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir metot yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem değişmektedir (Robinson ve ark., 2001).

#### **1.1.1. Ozonifikasyon**

Ozonifikasyon, tekstil atık sularının arıtılmasında ozonun kullanılmasıyla meydana gelen kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi giderilebilir. Çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi arıtım tesisi için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır (Perkins ve ark., 1995).

#### **1.1.2. Membran Filtrasyonu**

Bu yöntem boyaların atık sulardan arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir (Kocaer ve Alkan, 2002). Membran filtrasyonunun, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır (Cing, 2001). Bu yöntemin, diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır (Cing, 2001).

### **1.1.3. Elektrokimyasal Yöntem**

Asidik boyaların gideriminde kullanılan bu yöntem alüminyum ya da demir bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendiliğinden çökebilir ve bu çökeltme, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltmeden daha iyi bir şekilde meydana gelebilir (Cing, 2001). Bu yöntem, renk, KOİ, toplam organik karbon, askıda katı madde ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak, bu teknoloji, elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olmasına neden olma gibi dezavantajlara sahiptir (Naumczyk ve ark., 1996).

### **1.1.4. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme (Koagülasyon) Yöntemi**

Bu yöntemde floklaştırma ve çökeltme, kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu amaçla en çok kullanılan kimyasallar arasında  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Mg$  ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyalarda ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

### **1.1.5. Fotokimyasal Yöntem**

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

### **1.1.6. Kimyasal Arıtma Yöntemleri (Oksidasyon ve İndirgeme)**

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu için klor, klordioksit ( $ClO_2$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve azot kullanılır. Klorla yapılan renk giderim çalışmalarında sodyum hipoklorit ( $NaClO$ ) kullanılarak boya molekülünün amino grubuna etki edilir ve azo bağının

kırılması ile parçalanması sağlanır. Bu metot asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir.

Klordioksit klordan daha az etkili olup, oluşan reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddelerin parçalanmasında hayli etkilidir (Cing, 2001).

Hidrojen peroksit, asidik ortamda demir ve fenton reaktifini oluşturmaktadır. Burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyar maddenin rengini gidermektedir. Pek çok boyar maddenin gideriminde kullanılan fenton yöntemi oldukça yüksek bir maliyete sahiptir (Robinson ve ark., 2001).

#### **1.1.7. Biyolojik Yöntemler**

Biyolojik yöntemler tekstil endüstrisi için önerilen ve daha önce bahsettiğimiz fiziksel ve kimyasal yöntemlere karşın daha az çamur üretmesi, maliyetinin düşük olması veya alıcı ortamlar için daha az zararlı yan ürünlerin oluşması gibi özelliklerinden dolayı atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Genel olarak tekstil atık sularının arıtımında aktif çamur kullanılmaktadır. Aktif çamur çözünen bazik ve direkt boyaların önemli bir kısmının rengini giderir. Fakat geniş oranda kullanılan reaktif ve asit boyar maddeleri çok az uzaklaştırılabilir. Ayrıca atık sularının sürekli değişken bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır (Başbüyük ve ark., 1998).

#### **1.1.8. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon teknikleri ucuz ve etkili bir metot olduklarından dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi; boya/çözücü etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002).



Organik, inorganik ve boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça yaygınlaşmıştır. Son zamanlarda ise bu tür kirliliklerin daha ekonomik olarak giderilmesi amacıyla selüloz ve lignin gibi doğal polimerleri içeren lignoselülozik atıklar kullanılarak ve alternatif başka materyaller hazırlanarak yapılan çalışmalar literatürde yer almaktadır. Bu tür ucuz maliyetli adsorbentlere kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, uçucu kül, perlite, organik toprak (peat), odun tozu, ağaç kabuğu, kitin ve bataklık kömürü örnek verilebilir. Bu çalışmada; yer fıstığı kabuğundan üretilen doğal organik esaslı poliüretan tipi köpüğün bazı boyar maddeleri adsorplayabilmesi ve bir adsorbent olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür. Bu nedenle yer fıstığı kabuğu ve köpük hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

## **1.2. Yer Fıstığı Kabuğu**

Yer fıstığının dünyada üretilen miktarı 18.54 milyon ton dur. Dünya üretiminin % 33'n Hindistan tek başına karşılarken, in % 26'sını, Afrika % 24'n, Kuzey Amerika % 10'unu ve Güney Amerika % 7'sini karşılamaktadır. Türkiye de ise en çok % 95 oranında Akdeniz bölgesinde yetişmekte olup, ortalama 70 bin ton ürün elde edilmektedir Yer fıstığı bitkisinin % 35'ini kabuğu oluşturmaktadır. Dolayısıyla yer fıstığı kabuğunun ortalama olarak dünyadaki potansiyeli 6,49 milyon ton ve Türkiye' deki potansiyeli ise 24,50 bin ton dur (iek, 1998).

Dünyada ve Türkiye'de önemli bir potansiyele sahip olan yer fıstığı kabuğunun kullanım alanları, son zamanlarda yapılan araştırmalar neticesinde genişlemiştir. Bu kullanım alanları; aktif karbon, sunta, kontraplak, kompozit materyal, plastik levha üretimi şeklinde sıralanabilir. Ayrıca yer fıstığı kabuğu atık olarak, yem dolgu maddesi, imento ve gübre katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Yer fıstığı kabuğunun kimyasal yapısı (Wartelle ve ark., 2000) izelge 1.1'de ve Elementel analiz sonuçları ise izelge 1.2' de verilmiştir.

**Çizelge 1. 1.** Yer fıstığı kabuğunun kimyasal yapısı

Tanımlanan Madde	Miktar (%)
Lignin	32,8
Selüloz	45,3
Hemiselüloz	8,1
Protein	4,9
Kül	2,3

**Çizelge 1. 2.** Yer fıstığı kabuğunun elementel analiz sonuçları

Madde	Miktar (%)
C	41, 53
H	5,55
N	2,13
S	0, 24

### **1.3. Köpük**

Poliüretan köpük; sertlik, esneklik, yüzey dokusu v.s. gibi özellikleri birbirinden çok farklı yüzlerce çeşidi bulunan geniş bir ailenin genel adıdır. İstenilen form ve boyutlarda pratik olarak üretilebilmesi çok geniş bir uygulama alanı bulmasını sağlamıştır.

Poliüretan köpüğün kalitesi kullanılan hammaddelerin kalitesi ve kimyasal özellikleri ile doğru orantılıdır. Kaliteli bir poliüretandan beklenen düşük tozuma oranı, yük taşıma kapasitesi gibi temel mekanik dayanımlarının yüksek olması, düşük ısı iletkenlik katsayısı değerine sahip olmasıdır. Tüm bu özellikler poliüretan köpüğü oluşturan hammaddelerin yapısal özelliklerinde gizlidir.

#### **1.3.1. Poliüretan Köpük Çeşitleri**

##### **1.3.1.1. Sert Köpük Poliüretanlar**

Isı yalıtımı malzemesi olarak kullanılır. Döküm veya püskürtme tekniği ile tatbik edilebilir. Poliüretan tabaka, poliüretanlı sandviç panel örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.2. Sünger Köpük Poliüretanlar**

Koltuk, mobilya vs. üretiminde kullanılır.

### **1.3.1.3. Yarı Sert Poliüretanlar**

Darbe ve enerji absorbe etme özelliği ile geniş uygulama alanları bulan malzemelerdir. Otomobillerin komple ön panelleri, kask, teknelerin dış kaplamaları örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.4. Elastomer Poliüretanlar**

Çok sert ve büyük darbeleri alabilen malzemelerdir. Araba tamponu örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.5. Tam Elastomer Poliüretanlar**

Aşınmaya ve darbelere çok dayanıklı malzemelerdir. Aşınabilecek makine parçaları, tekerlek ve silindirler örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.6. Sert Kabuklu Poliüretanlar**

Yüksek derecede sert, dayanıklı ve hafif olan malzemelerdir. Masa, Pencere Profilleri, makine parçaları, kaynak ekipmanları örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.7. Esnek Kabuklu Poliüretanlar**

El ile temasta esneyebilen fakat dayanıklı malzemelerdir. Direksiyon simidi, sandalye kol yeri örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.8. Tam Kabuklu Poliüretanlar**

Esnek ve dayanıklı malzemelerdir. Ayakkabı, ayakkabı tabanı örnek olarak verilebilir.

### **1.3.1.9. Endüstriyel Zemin Kaplaması Poliüretanlar**

Aşınmaya, darbelere, kimyasallara dayanıklı malzemelerdir. Sanayi tesislerinde zemin kaplaması, dayanıklı mobilya parçaları örnek olarak verilebilir.

#### **1.3.1.10. Spor Zemin Kaplaması Poliüretanları**

Spor zemininde yüzey kaplama malzemelerdir. Tenis kortu, atletizm pisti örnek olarak verilebilir.

#### **1.3.2. Poliüretan Köpük Ana Maddeleri**

Poliüretan köpük 4 ham maddenin karışımı ile oluşturulmaktadır. Bu maddeler; polyol, isosiyanat, şişiricigaz ve kataliz'dir.

Bu dört hammadde ayrı ayrı olarak alınıp belli bir formulasyonda karıştırılabilir. Diğer alternatif ise poliüretan köpük hammaddesini karışım halinde almaktır.

#### **1.4. Poliüretan Köpük Tipleri**

Poliüretan köpük, polieter ve poliester polyol bazlı poliüretan köpükler olmak üzere iki tip olarak sınıflandırılabilir.

##### **1.4.1. Polieter Bazlı Poliüretan Köpükler**

Güçlü hidroliz dayanımları olup ve formulasyonuna eklenecek katkı maddeleri ile uyumluluk göstermektedir. Bununla birlikte yangın dayanımları ve mekaniksel özellikleri düşüktür.

##### **1.4.2. Poliester Bazlı Poliüretan Köpükler**

Polieter polyol bazlı poliüretan köpüklere alternatif olarak geliştirilen poliester polyol bazlı poliüretan köpükler çok daha iyi yanmazlık ve termal stabilite sağlamaktadır. Poliester polyol bazlı poliüretan köpükler DIN 4102 sınıf B2 gerekliliklerini karşılamaktadır. Tozuma oranları düşük olup, kırılğan bir yapıya sahip değildirler. Isı etkisiyle meydana gelen genleşmelere nihai ürünün uyum göstermesine katkıda bulunurlar. Polieter ve poliester bazlı poliüretan rijit (PUR) köpüklerin bazı özellikleri aşağıda çizelgede gösterilmiştir (<http://www.nuhpanel.com.tr>)

**Çizelge 1.3.** Polieter ve poliester bazlı poliüretan köpüklerin özellikleri

Özellikler	Polieter PUR	Poliester PUR
Yük Taşıma	0,2-0,45 psi	0,4-0,8 psi
Gerilme Kuvveti	14-20 psi	18-25 psi
Ses Yalıtımı (2,5cm)	0,6-0,7	0,6-0,7
Yırtılma Dayanımı	1,5-3,0 ppi	2-4 ppi
Uzama	% 150-250	% 150-350

Bu çalışmada, boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan köpük poliüretan tipi olup; köpük üretimi ise ayrıntılı bir şekilde tezin materyal ve metot kısmında anlatılmıştır.

### **1.5. Adsorpsiyon**

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilir (Sarıkaya, 2000). Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak ta tanımlanır (Choy ve ark.1999). Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri söz konusu ise bu tür adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon aynı zamanda tersinidir. Eğer adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa bu tür adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir. Adsorpsiyon ısı genellikle yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı (multimoleküler) olabilir (Sarıkaya,2000). Adsorpsiyon olayı hem katı hem sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları incelenmektedir (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

### **1.5.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler**

Adsorpsiyon olayı, adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin sonucu olarak meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için adsorbent ve adsorbat moleküllerinin yapısı ve özelliği adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorbentin dozu, partikül boyutu, gözenek yapısı ile adsorbatın çözünürlüğü ve iyonlaşması da adsorpsiyonu etkileyen etmenlerdendir. Diğer taraftan, çözelti ortamının pH'sı, sıcaklığı ve konsantrasyon da adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenler arasında sayılabilir. Adsorpsiyonu etkileyen bu etmenler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### **1.5.1.1. Adsorbentin Yapısı**

Adsorbentin yapısında, adsorbat moleküllerini adsorplayacak aktif fonksiyonel grupların veya artı ve eksi yüklerin bulunması gerekir. Negatif yüke sahip bir adsorbentin yüzeyinde pozitif moleküller adsorplanırken, pozitif yüzeye sahip bir adsorbentin yüzeyinde negatif yüklü moleküller kolaylıkla adsorplanır.

#### **1.5.1.2. Adsorbentin Partikül Boyutu**

Adsorbentin partikül boyutu da adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenlerdendir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon genellikle artar, partikül boyutu büyüdükçe adsorpsiyon azalır. Çünkü partikül boyutunun küçülmesiyle temas yüzeyi artacak ve daha fazla adsorpsiyon gerçekleşecektir.

#### **1.5.1.3. Adsorbentin Gözenekliliği**

Gözenek boyutu genellikle mikro, mezo ve makro gözenek olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Gözenek genişliği büyük olursa, adsorbat molekülleri gözeneklere kolayca nüfus eder ve adsorpsiyon daha kolay meydana gelir. Çok sık gözenekli yüzeylerde ise adsorpsiyon daha az meydana gelir.

#### **1.5.1.4. Adsorbentin Çözünürlüğü**

Adsorpsiyon işleminde, adsorbentin çözünmeme özelliğine sahip olması istenir.

#### **1.5.1.5. Adsorbentin Dozu**

Adsorbent dozu arttıkça, adsorbat molekülleri ile temas edecek aktif merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı ve dolayısıyla adsorpsiyon yüzdesi artar. Ancak, adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı hesaplandığında ters orantı görülür.

#### **1.5.1.6. Adsorbatın Çözünürlüğü ve İyonlaşması**

Adsorbat molekülünün genellikle sulu ortamda kolaylıkla çözünebilir özellikte olması gerekir. Bu çözünme iyonlaşarak meydana gelebildiği gibi molekül halde de meydana gelebilir. Ancak adsorpsiyon işleminde aktif yüzeylerle etkileşecek negatif ve pozitif yüklü adsorbat moleküllerinin bulunması arzu edildiğinden adsorbatın iyonlaşarak çözünmesi önemlidir.

#### **1.5.1.7. pH**

Çözelti pH'sı hem adsorbent hem de adsorbatın kimyasını etkileyen önemli bir parametredir. Örneğin, asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların veya boyar maddelerin adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise yüzeyin negatif yüklenme ihtimali arttığından, pozitif yüklü iyon veya maddelerin adsorpsiyonu için yüzey daha uygun hale gelmektedir. Ayrıca, adsorbat moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıkları vardır. Örneğin, metal çözeltilerinde pH'ya bağlı olarak metal tuzları meydana gelebilir. Boyar maddelerde ise pH'ya bağlı olarak renk değişimleri görülebilir. Dolayısıyla metallerde tuz oluşumunun, boyar maddelerde ise renk değişiminin olmadığı pH değerlerinin adsorpsiyon çalışmalarında dikkate alınması gerekir. Ayrıca, farklı pH'larda farklı iyonlaşmalar da oluşabilir. Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun elde edileceği pH'nın belirlenmesi önemlidir.

#### **1.5.1.8. Sıcaklık**

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzoterm veya endoterm oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon sıcaklıkla azalıyorsa ekzotermik, artıyorsa endotermik olarak gerçekleşir.

### **1.5.1.9. Konsantrasyon**

Çözelti konsantrasyonu da adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdendir. Adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda daha kısa sürelerde, daha yüksek konsantrasyonlarda ise daha uzun sürede maksimum seviyeye ulaşabilir. Bazen de adsorpsiyonun, adsorplanma süresinden bağımsız olarak belirli sürede maksimum seviyeye ulaştığı görülür.

### **1.5.1.10. Karıştırma Hızı**

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyon hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir.

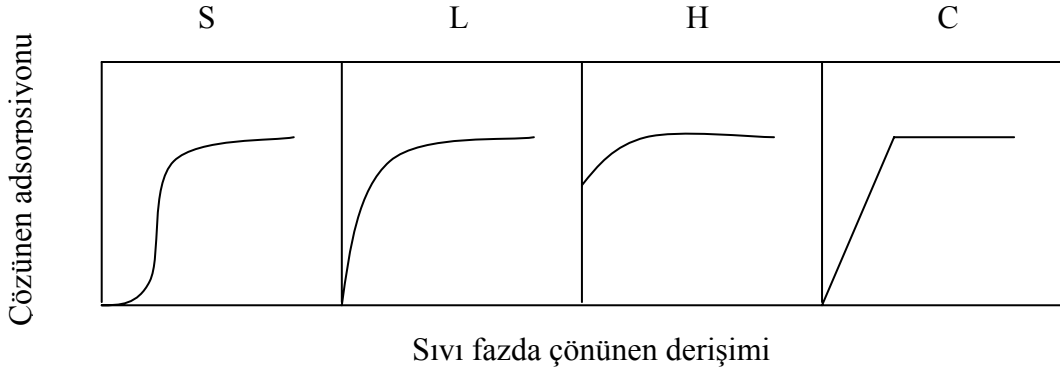
## **1.6. Adsorpsiyon İzotermi**

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

Adsorpsiyon izotermi gaz fazından ve sıvı fazdan adsorpsiyon olmak üzere değişik şekillerde gerçekleşebilir. Gaz fazı adsorpsiyon Branauer, Deming ve Teller tarafından sınıflandırılmış ve bu izotermi BDDT sınıflandırılması olarak ifade edilmiştir (Albayrak, 1990). Bu izotermi genellikle gaz fazı adsorpsiyonu için geçerli olup, bazen de çözelti fazından adsorpsiyon için uyumlu olabilmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon durumunda ise; genellikle aşağıdaki izotermi şekilleri görülür (Giles, 1998).





**Şekil 1.1.** Çözümlerden katı adsorpsiyonu için izotermelerin sınıflandırılması

Bu izoterm şekilleri Giles ve çalışma arkadaşları tarafından çözümlerden adsorpsiyon durumunda, dört ana sınıfa ayrılmıştır.

S tipi izoterm, çözücünün kuvvetle adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ve adsorplanan moleküllerin tek tabakalı olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izoterm (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olduğu hallerde rastlanır.

H tipi izoterm, adsorbat ile adsorbent arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterm çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde elde edilir ve kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izoterm ise, çözelti ile adsorbent arasında adsorbatın sabit paylaşımını gösterir (Şahin, 1998).

### 1.7. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Bilim adamları adsorpsiyonla ilgili olarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Harkins-Jura, Halsey ve Henderson izotermi gibi birçok izoterm eşitliği ortaya sürmüşlerdir (Anjos ve ark.,2002). Ancak bulardan en sık

kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izotermine göre yorumlanmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e (x/m) = Q_0 \cdot b C_e / (1 + b C_e) \quad (1.1)$$

eşitlik düzenlenirse

$$C_e / q_e = 1 / Q_0 + b C_e / Q_0 \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $q_e$  = Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $x$  = Adsorplanan madde miktarı (mg),  $m$  = Adsorbentin kütlesi (g),  $C_e$  = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),  $b$  = Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),  $Q_0$  = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sahibi (mg/g) dır.

Burada,  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla  $Q_0$  ve  $b$  sabitleri bulunur (Gündoğan ve ark. 2004, Acemioğlu ve Alma 2004).  $Q_0$  grafiğin eğiminden,  $b$  ise y eksenini kestiği noktasından hesaplanır.

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

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Sadece tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Adsorpsiyon ısısı yüzey örtünmesinden bağımsızdır.
4. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
5. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.

6. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur (Albayrak, 1990; Şahin, 1998).

Ayrıca, Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge parametresi olarak da adlandırılan boyutsuz ayırma faktörüdür ve  $R_L$  ile gösterilir. Boyutsuz ayırma faktörü

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $R_L$  boyutsuz ayırma faktörü sabiti,  $b$  adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),  $C_0$  ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir (Namasivayam ve Kavitha 2002).

Bulunan  $R_L$  değerine göre izotermin şekli aşağıdaki gibi açıklanabilir:

<u><math>R_L</math> değeri</u>	<u>Adsorpsiyon tipi</u>
$R > 1$	Uyumsuz
$R = 1$	Lineer
$0 < R < 1$	Uyumlu
$R = 0$	Tersinmez

Freundlich adsorpsiyon izoterminin aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e (x/m) = k.C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

bu denklemin lineerize hali

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $q_e$  adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $x$  adsorplanan madde miktarı (mg),  $m$  adsorbentin kütlesi (g),  $k$  adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit,  $n$  ise adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir.

Burada,  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla  $k$  ve  $n$  sabitleri bulunur (Gündoğan ve ark., 2004, Acemioğlu ve Alma 2004). Grafiğin eğiminden  $n$ ,  $y$  eksenini kestiği noktada  $k$  hesaplanır. Freundlich izotermi, heterojen yüzeydeki adsorpsiyona işaret eder. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk görülebilir. Ayrıca yüzeyde adsorbentin rastgele adsorplandığına işaret eder. Yani belli homojenliğin olmadığı durum söz konusudur (Anjos ve ark.,2002).

### **1.8. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon prosesini 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 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 inceleyebilir.

#### **a) Yalancı Birinci Derecen Kinetik Model**

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

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.6)$$

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 ( $\text{dak}^{-1}$ ),  $t$  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 kesişim noktasından hesaplanır.

### **b) Yalancı İkinci Derecen Kinetik Model**

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

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. min) 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 kesişim ve eğiminden hesaplanır.

### **c) Partikül İçi Difüzyon Modeli**

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber, 1963; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Burada,  $k_i$  partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. min<sup>2</sup>),  $C$  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 hesaplanır.  $C$  ise kesişim değerine eşittir.

## **1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği**

Adsorpsiyon esnasında oluşan entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Acemioğlu, 2004).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.9)$$

$$\ln K_c = - \Delta H^\circ /RT + \Delta S^\circ /R \quad (1.10)$$

Burada,  $\Delta G^\circ$  standart Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta H^\circ$  standart entalpi ve  $\Delta S^\circ$  standart entropidir.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  sırasıyla,  $\ln K_c$ 'ye karşı  $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = C_{ads} / C_e \quad (1.11)$$

şeklinde ifade edilir (Yadava ve ark., 1991; 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).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çeşitli adsorbentler ve boyar maddeler ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Gong ve arkadaşları (2005), yer fıstığı kabuğu üzerine bazı katyonik ve anyonik (Methylene blue, brillant cresyl blue, neutral red, amaranth, sunset yellow ve fast green) boyaların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Fıstık kabuğundaki fonksiyonel grupların (amino grup, karboksil ve hidroksil gruplar) adsorpsiyon kapasitesini artırmak için kimyasal modifikasyon yapmışlardır. Hidroksil gruplarını asitilasyon ile amino gruplarını metilasyon ile ve karboksil gruplarını esterifikasyon yöntemiyle modifiye etmişlerdir. Sonuç olarak; anyonik boyaların adsorpsiyonunu pH =2,0'de ve oda sıcaklığında % 90 - % 98 arasında bir verimle bulmuşlardır. Katyonik boyaların adsorpsiyon kapasitesini ise oda sıcaklığında, 100 ppm'de ve pH= 5,0'de % 85 - % 98 arasında tespit etmişlerdir.

Chamarthy ve arkadaşları (2001), çeşitli metal iyonlarının ( $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) giderimi üzerine zirai bir atık olan yer fıstığı kabuğunu (1.0 M) fosforik asitle ya da (0.6 M) sitrik asitle modifiye ederek bir çalışma yapmışlardır. Aynı zamanda bu çalışmalarında yer fıstığı kabuğundan başka, ticari reçineleri de modifiye ederek bu reçineleri metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarını normal oda sıcaklığında pH=4,6 ve 5,0 arasında gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, metal iyonlarının sitrik asit ya da fosforik asitle modifiye edilmiş yer fıstığı kabuğu tarafından çok iyi adsorplandığını görmüşlerdir.

Nigam ve arkadaşları (2000), buğday sapı, mısır midili, odun, gibi çeşitli zirai atıkları birer adsorbent olarak kullanarak, Cibacron red, Remazol navy blue, Remazol red, Cibacron orange, Remazol Golden yellow, Remazol blue, Remazol Turquoise ve Remazol Blac B boyalarının uzaklaştırılmasını incelemiştir. Giderim üzerine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 200–500 ppm'de deneyler yapmışlardır. Bu çalışmada, boya konsantrasyonunun artmasıyla yüzde boya gideriminin azaldığını ve en fazla giderimin düşük konsantrasyon olan 200 mg/l boya konsantrasyonunda elde edildiğini görmüşlerdir.

Sonuçta, boyar maddelerin pH=5–7 arasında % 50–80 civarında uzaklaştırıldığını belirlemişlerdir.

Annadurai ve arkadaşları (2002), methyl orange, methylene blue, congo red, Rhodamine B, methyl violet ve amido black 10B boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında selüloz içerikli muz kabuğu ve portakal kabuğunu birer adsorbent olarak kullanmışlar ve her boya için adsorbentlerin kapasitelerini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini 10–120 ppm ve 30 C°’de çalışmışlardır. Giderimin en iyi alkali pH’da gerçekleştiğini ve muz kabuğunun adsorplama özelliğinin portakal kabuğundan daha iyi olduğunu görmüşlerdir.

Robinson ve arkadaşları (2002), yapay tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında mısır koçanı ve arpa kabuğunu kullanmışlardır. Deneyler 5 tekstil boyasının eşit karışımından oluşan 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında yapılmıştır. Konsantrasyonun, adsorbentin partikül büyüklüğünün, adsorbentin miktarının adsorpsiyona etki ettiğini görmüşlerdir. 100 mL’lik boya çözeltisinde 1 g mısır koçanı ve 1 g arpa kabuğunun 48 saatin sonunda % 92’lik bir verim gösterdiklerini belirlemişlerdir.

Ramsay ve Nguyen (2002), *T.versicolor* mantarının Congo red, Amaranth, Tropaeolin, Remazol blue 15, Remazol Black 5, Cibacron brilliant Red 36-P, Cibacron brilliant yellow 3B-A ve Remazol brilliant blue R boyaları üzerindeki renk giderimi etkisini araştırmışlardır. Bu çalışma 2 g/L glukoz ve 30-55 mg/L boya içeren sentetik besiyerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler sonucunda Amaranth, Tropaeolin O, Congo Red, Remazol blue 15 ve Remazol black 5’in sırasıyla 3,5; 24,8; 22; 20 ve 48 saat sonra tamamen renklerinin giderildiği tespit etmişlerdir. Fakat Cibacron brilliant red 36-P, Cibacron brilliant yellow 3B-A ve Remazol brilliant blue R boyalarının renklerinin kısmen giderildiğini belirlemişlerdir.

Alma ve arkadaşları (Alma ve ark., 2003), öğütülmüş pamuk sapı ve buğday kamışını sıvılaştırarak poliüretan tipi köpük üretmişlerdir. Öğütülen pamuk ve buğday saplarına



polietilen glikol 400, gliserin ve sülfürik asit ekleyerek 160 °C’de 2 saat ısıtmışlardır. Pamuk sapının buğday sapından daha fazla sıvılaştığını görmüşlerdir. Artan reaksiyon zamanı ve asit miktarıyla hidroksil değerlerinin ve sıvılaştıran biyomasın miktarının azaldığını görmüşlerdir. Her iki sıvılaştıran biyomasdan yapılan köpüğün sıkıştırma gücü 93-112 KPa, esneklik birimi 3-3,9 MPa ve yoğunluğu 0,029-0,03 g/cm<sup>3</sup> olarak bulmuşlar ve bu değerlerin ticari polyolden yapılan köpükle hemen hemen aynı olduğunu görmüşlerdir. Pamuk ve buğday sapından üretilen poliüretan tipi köpüğün biyolojik bozunmasının ticari olandan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Werbowsky ve arkadaşları (1996), 12 adet mono azo boyanın polieter ve poliester tipi köpük tarafından ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Ekstraksiyonun çözelti pH sına, boya konsantrasyonuna ve tuz konsantrasyonuna etkilerini araştırmışlardır. Boya ekstraksiyonunun nötr zwitter iyon türleri içerdiğini bulmuşlardır. Bu çalışmada asidik çözeltilerde ekstraksiyonda belirgin azalmalar olduğu görülmüş ve bu azalmanın nedeninin sülfü gruplarının protonlanmasından dolayı meydana geldiği düşünülmüştür. Sonuçlara göre, boyaların halkalı yapılarının fonksiyonel gruplarının görünüş ve konumlarından dolayı ekstraksiyonda büyük farklılıklar görülmüştür. Yayılma oranının ise sıvı-sıvı ekstraksiyonun sonuçlarını tanımlarken faydalı olduğunu, fakat poliüretan köpük kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda özellikle düşük konsantrasyonla ilgili olduğunda yeterli olmadığını görmüşlerdir.

Chow ve arkadaşları (1990), 59 tane organik boyanın poliester ve polieter tipi poliüretan köpük üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Poliester ve polieter tipi poliüretan köpük üzerine adsorpsiyonun karşılaştırılmasını, bazı boyalar için % 50 metanollü çözeltilerde, bazı boyalarda ise dietiler veya etilasetatlı solvent ekstraksiyonu ile yapmışlardır. Katyonik boyalarda poliester tip köpüğün polieter tip köpükten daha iyi adsorpladığını, anyonik boyalarda ise polieter tip köpüğün daha iyi adsorpladığını görmüşlerdir. Denemeleri 10, 30 ve 60 dakikada ve 3, 6, 12 ve 24 saate kadar yapmışlardır. Adsorpsiyonun bazı boyalar için 24 saate kadar arttığını görmelerine rağmen çoğu durumda 3 saatten sonra önemli bir değişim meydana gelmediğini görmüşlerdir. Boya çözeltilerinin adsorpsiyon sırasında pH’larında da kaydadeğer bir değişim gözlememişlerdir.

Fong ve arkadaşları (1992), salisilik asit, 8-hidroksiquinoline, 1-amino-2 naptol-4-sülfonik asit ve sinamik asit içeren bazı aromatik asitlerin ve fenollerin çeşitli protonlanmış alkali aminlerin ve alkali metal katyonlarının sulu çözeltilerden poliüretan köpük tarafından ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Bu bileşiklerin sadece doğal halde solvent ekstraksiyonu mekanizması tarafından ekstrakte edildiğini görmüşlerdir. Mekanizmayı tuzla çöktürme ve pH çalışmalarıyla doğrulamışlardır. 8-hidroksiquinoline haricinde bileşiklerin polieter köpük tarafından poliester köpüğe göre daha çok ekstrakte edildiğini ve hidrojen bağlarının polieter köpükte daha güçlü olduğunu görmüşlerdir.

Baldez ve arkadaşları (2008), metilen mavisinin polieter tip poliüretan köpük üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesinin katyonik boya ile dodesil sülfat iyonları arasında hidrofobik iyonik çift oluşumuna bağlı olduğunu görmüşlerdir. Denge, kinetik, termodinamik ve izoterm incelemeleri yapmışlardır. Elde edilen sonuçlarda sodyum dodesil sülfat ile metilen blue arasındaki oranın adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynadığını görmüşlerdir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimize şartlar çalışıldığında  $7,20 \times 10^{-5}$  mol MB/g olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon modeline uyduğunu görmüşlerdir. Termodinamik incelemelerde ise negatif  $\Delta G$  ve pozitif  $\Delta H$  değerlerini bulmuşlardır.  $5 \times 10^{-5}$  mol/L'lik metilen blue çözeltisinin polieter tip poliüretan köpük ile 3 saat adsorpsiyonu sonucunda % 96 lık adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığını görmüşlerdir. Sodyum dodesil sülfatın molar konsantrasyonunun metilen mavisinin beş katından fazla olduğu zaman iyonik çiftlerin zenginleşmesinden dolayı daha iyi sonuçlar elde edilebileceğini düşünmüşlerdir. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan boya miktarının artması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir.

### 3.MATERYAL METOD

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Yer fıstığı Kabuğu

Deneyleerde kullanılan yer fıstığı kabuğu Osmaniye ilinden temin edilmiştir.

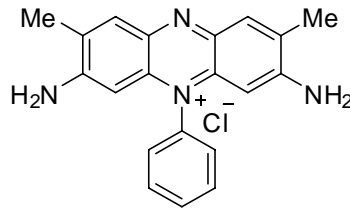
##### 3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), Polietilenglikol (PEG-400), gliserin, sülfürik asit(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dioksan, trietilen daimin (D-33), Monoetilen glikol (MEG), polimerik difenilmetan diizosiyanat (PMDI), safranin ve remazol brillant blue R kimyasal maddeleri kullanıldı.

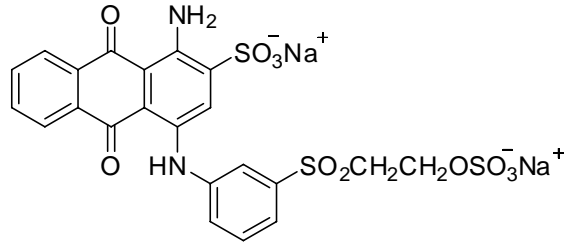
##### 3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri

Deneyleerde kullanılan safranin boyar maddesi Carlo Erba'dan, Remazol brillant blue R boyar maddesi ise Kahramanmaştaki Arsan Tekstil aracılığıyla Dyestar'dan temin edildi.

Safranin'in ve Remazol brillant blue R'nin molekül yapısı sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Safranin'in molekül formülü



**Şekil 3. 2.** Remazol brilliant blue R'nin molekül formülü

Safranin ve Remazol brilliant blue R'nin bazı fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3. 1.** Safranin'in fiziksel özellikleri

Yaygın adı	Safranin
C.I. numarası	50240
C.I. ismi	Basic Red 2
Sınıfı	Safranin
Sudaki çözünürlük	5,45%
Ethonelde çözünürlük	3,41%
$\lambda_{\max}$	517–530
Renk	Kırmızı
Molekül ağırlığı	350.8
Molekül formülü	$C_{20}H_{19}ClN_4$
İyonlaşması	Bazik

**Çizelge 3. 2.** Remazol Brilliant Blue R'nin fiziksel özellikleri

Yaygın adı	Remazol Brilliant Blue
Diğer adı	Reaktif Blue
Sınıfı	Asidik
Etanolde çözünürlük	İyi
Sudaki çözünürlük	İyi
Renk indeks numarası	61200
$\lambda_{\max}$	593
Renk	Mavi
Molekül ağırlığı	626,54
Molekül formülü	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$

#### **3.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması**

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 500 veya 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm) boya çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

#### **3.1.5. Deneylerde Kullanılan Aletler**

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

**Manyetik Karıştırıcı** (WiseTis); Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentın belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir karıştırma hızında muamele edilerek hazırlanmasında 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.

**Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu** (Memmert); Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

**Otomatik Sarsak Elek** (Retch, AS200); Yer fıstığı kabuğunu ve kömürünü istenilen tanecik boyutunda elde etmek için kullanıldı.

**Mikropipet** (Microlit); Numunelerin alınmasında kullanıldı.

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

## 3.2. METOT

### 3.2.1. Yer fıstığı Kabuğundan Poliüretan Tipi Köpük Üretimi

Bunun için aşağıdaki işlemler sırasıyla yapıldı.

#### 3.2.1.1. Yer fıstığı Kabuğunun Sıvılaştırılması

Kurutulmuş ve 80 mesh'lik moleküler eleklerden elenmiş olan yer fıstığı kabuğu, PEG-400, gliserin ve sülfürik asit (kullanılan polyolun ağırlık oranına dayalı olarak; %1 lik) ile üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 160°C de 2 saat ısıtıldı.

Elde edilen karışım dioksan/su karışımı yardımıyla (dioksan/su: 4/1) çözüldü ve süzüldü. Daha sonra, sıvılaştıran ve sıvılaştırmayan yer fıstığı kabuğunun miktarları belirlendi.

#### 3.2.1.2. Sıvılaştıran ve Sıvılaştırmayan Yer fıstığı Kabuğunun Miktarının Belirlenmesi

Sıvılaştıran ve sıvılaştırmayan yer fıstığı kabuğu miktarının belirlenmesi için; reaksiyon sonunda elde edilen karışım 1,4-dioksan ile çözülecek ve süzme işleminden sonra dioksanda çözünmeyen yani sıvılaştırmadan kalan miktarlar aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlendi (Alma ve ark., 2003).

$$YSM(\%) = \frac{w_{B0} - w_B}{w_{B0}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

burada  $w_{B0}$  ve  $w_B$ , yer fıstığı kabuğunun başlangıç ve sıvılaştırılmadan sonraki sıvılaştırmayan gram miktarlarıdır (kuru ağırlık olarak). YSM ise yüzde sıvılaştıran miktardır.

Yer fıstığının başlangıç miktarı  $w_{B0} = 40$  gram ve sıvılaştırılmadan sonraki sıvılaştırmayan gram miktar ise kuru ağırlık olarak  $w_B = 11,2$  olarak belirlendi. Yukarıdaki formüle göre sıvılaştıran miktar (YSM) %72, sıvılaştırmayan miktar ise %28 olarak belirlendi.

### 3.2.1.3. Asit ve Hidroksil Değerlerinin Belirlenmesi

Sıvılaşma esnasında ortamda oluşan asit miktarı asit değerine (AD) göre ifade edildi. Bu değer, örneğin 1 gramındaki asiti, nötralleştirmek için gereken KOH'ın mg cinsinden değeridir. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı (Alma ve ark., 2003)

$$AD(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{56.1xVxN}{W} \quad (3.2)$$

burada  $V$  nötralleştirme için kullanılan potasyum hidroksitin mL cinsinden hacmi,  $N$  kullanılan KOH'ın ekivalent konsantrasyonu,  $AD$  örneğin asit değeri (mg KOH/g) ve  $W$  ise örneğin gram miktarıdır.

Asit değerinin belirlenmesi için, 8 gram(w) sıvılaştırma kısmı, 80 ml dioksan ve 20 ml su karışımı 1 N NaOH ile titrasyon edildi. Asitin nötralleşmesi için kullanılan NaOH hacmi (C-B) = 4,36 ml olarak bulundu. Yukarıdaki formüle göre asit değerinin 30,6 mg KOH/g olduğu belirlendi.

Diğer taraftan sıvılaştırma karışımının hidroksil değeri (HD), örneğin 1 gramının ftalik anhidrit ile ftalasyonunda tüketilen ftalik anhidrit eşdeğer KOH'ın mg miktarı olarak ifade edildi ve aşağıdaki formülle hesaplandı (Japanese Industrial Standard) K-1557:

$$HD(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{(B - C)xNx56.1}{W + AD} \quad (3.3)$$

burada,  $B$  fatik madde için 1 N NaOH çözeltisinin mL cinsinden blank titrasyon hacmi,  $C$  esterleşme çözeltisinin geri titrasyonunda tüketilen NaOH çözeltisinin mL cinsinden hacmi,  $N$  NaOH'ın ekivalent konsantrasyonu ve  $A$  ise örneğin asit değeri (mg KOH/g). Hidroksil değerinin (HD) belirlenmesi için 1 gram sıvılaştırma kısmı ve 25 ml ftalasyon reaktifi 110 °C'de 20 dakika ısıtıldı. Sonrasında 50 ml dioksan ve 25 ml destile su ilave edilerek 1 N NaOH çözeltisi ile titre edildi. Ftalasyon reaktifi 150 g ftalik anhidrit, 24,2 g imidazol ve 1000 g dioksan karışımından oluşmaktadır. Burada  $w = 1$  gram,  $N$  ise 1

normal ve  $(B-A) = 5,07$  olarak bulunmuştur. AD ise 30,6 olduğuna göre, formüle göre  $HD=315$  mg KOH/g olarak bulundu.

#### 3.2.1.4. Poliüretan Tipi Köpüğün Hazırlanması

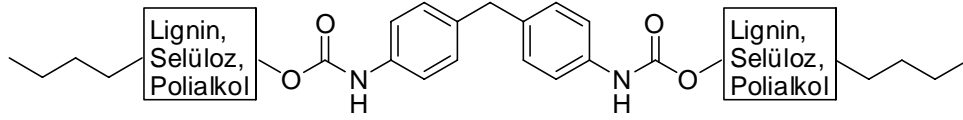
Elde edilen sıvılaştırılmış karışımın pH'sı 7 olarak ayarlandıktan sonra 35 g alındı. % 33 katalizör trietilen daimin (D-33), % 2,5 yüzey aktif madde polietilen glikol (surfactant PEG-400), % 1 köpürtücü madde (su), % 10 MEG (Monoetilen glikol) ile üniform olacak şekilde ön bir karıştırma yapıldı. Sonra % 130 izosiyanat tutkalı polimerik difenilmetan diizosiyanat (PMDI) bu karışıma ilave edildi ve 14000 rpm'lik bir karıştırıcı (homogenizatör) ile reaksiyon başlayıncaya kadar karıştırıldı. Kullanılan homojenizatör ek Şekil 5'te gösterilmiştir.

Daha sonra ise köpük, şekillenmesi ve sertleşmesi amacıyla oda sıcaklığında bir gün bekletildi. Deneysel kullanım için ise kurutulduktan sonra 80 mikronluk zımparayla zımparalanarak hazır hale getirildi. Elde edilen köpüğün fotoğrafı Şekil 3.3'de ve kimyasal formülü ise (Alma ve ark. 2003) Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.3.** Doğal veya sentetik poliüretan köpüğün fotoğrafları





**Şekil 3.4.** Doğal veya sentetik poliüretan köpük polimerinin yapısı

### 3.2.2. Safranin ve Remazol Brilliant Blue R Boyaları için Modifiye İşlemleri

#### 3.2.2.1. Yer fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Köpüğün Safranin Boyası için Modifiye İşlemi

Yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük safranin boyasını çok az adsorplayınca, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için 0,1 N HCl ile 3-5 dakika karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Süzme işlemi, saf suyla yıkanarak gerçekleştirildi ve daha sonra kurutularak modifiye köpük çalışmaya hazır hale getirildi.

#### 3.2.2.2. Yer fıstığı Kabuğundan Hazırlanan Köpüğün Remazol Brilliant Blue R Boyası için Modifiye İşlemi

Yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük remazol brilliant blue R boyasını adsorplamayınca, 0,5 N HCl kullanılarak köpüğün modifiye işlemi yapıldı. Modifiye işlemi, köpük/HCl oranı 0,1 g/10 ml (w/v) olacak şekilde magnetik karıştırıcıda 140 °C de 6 saat süreyle reaksiyona tabii tutularak gerçekleştirildi. 6 saat sonra reaksiyon karışımı süzüldü. Süzme işlemi, saf suyla yıkanarak gerçekleştirildi ve daha sonra kurutularak modifiye köpük çalışmaya hazır hale getirildi.

### 3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, köpük/boyar madde oranı (w/v); Safranin çözeltisinde 0,125 g/25 ml, Remazol Brilliant Blue R çözeltisinde ise 0,10 g/10 ml olarak çalışıldı. Deneyler 130 rpm karıştırılma hızında, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 5'er

mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorbansları, UV-Visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda ( $\lambda_{max}$ ) safranin için 517 nm'de, brilliant blue R için 593 nm'de ölçüldü. Köpük üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyon çıkarılarak hesaplandı.

Adsorpsiyonun üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler değişik konsantrasyonlarda 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonu 60°C'de ve pH 9'da gerçekleştirildi. Brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonu ise 60 ° C'de ve pH 3'de gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin köpük tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, pH 3, 5, 7 ve 9'da çalışıldı. Deneyler; Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonu için 60 °C'de ve 75 ppm'de gerçekleştirildi. Brilliant blue R'nin, köpük üzerine adsorpsiyonu ise 60 °C'de ve 50 ppm konsantrasyonda gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin köpük tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40, 50 ve 60° C'de çalışıldı. Deneyler; Safraninin köpüğü adsorpsiyonu için 75 ppm ve pH 9'da gerçekleştirildi. Brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonu ise 50 ppm ve pH 3'de gerçekleştirildi.

Kolon adsorpsiyon deneyleri, 1 g köpük alınarak kolona yerleştirildi. (Çap=1 cm, boy 20 cm). Kolon yüksekliği 10 cm olarak ölçüldü. Kolonun üst kısmına kolon besleme çözeltilisini vermek üzere bir ayırma hunisi yerleştirildi. Ayırma hunisine bırakılan 50 ml boya çözeltisi oda sıcaklığında 21 ml/saat akış hızında kolona verildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında kolonun alt kısmından belirli miktarda numuneler alındı ve daha önceki gibi spektrofotometre cihazında okumalar yapılarak adsorplanan boyar madde miktarları hesaplandı.

Kolon adsorpsiyon deneyleri; kolon adsorpsiyonunda kullanılan safranin ve brillant blue R çözeltilerinin konsantrasyonları 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm olarak çalışıldı. Köpük için safranin çözeltilisinin pH'sı 9, brillant blue R çözeltilisinin pH'sı 3 olarak çalışıldı.

#### **3.2.4.Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması**

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e(x / m) = ( C_0 - C_e ). w/v \quad (3.4)$$

burada;  $q_e$  = Adsorbentin birim ağırlığı 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 miktarı (g) dır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden safranin ve remazol brillant blue R' nin adsorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılması için yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük adsorbent olarak kullanıldı. Her iki boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'nın etkileri deneysel olarak incelendi.

### 4.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük tarafından safranin ve remazol brillant blue R boyar maddelerinin sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıklarında (1, 2, 3, 4, 5, 10,15, 20, 30, 45, 60, 75, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 300 ve 360. dak) incelendi. İlk 5 dakikada hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş olup 1. dakikadan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiş ve daha sonra sulu çözeltilerden giderilen boyar madde miktarında Safranin boyar maddesi için 45. dakikaya kadar, remazol brillant blue boyar maddesi için 60. dakikaya kadar tedrici bir artış görülmüştür. Bu dakikadan sonra adsorplanan boyar madde miktarlarında bazı durumlarda önemsenmeyecek derece azalmalar (yaklaşık olarak %1–2 civarında) görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada 45. dakikalar, safranin ve brillant blue R'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için optimum süre olarak kabul edilmiştir.

### 4.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemek için safranin ve brillant blue R kimyasal boyar maddelerinin 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik farklı başlangıç konsantrasyonları çalışılmıştır. Çizelge 4.1 ve 4.2' de boyar maddelerin adsorbent üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisine ait zamana göre elde edilen  $C_e$ ,  $C_{ads}$ ,  $q_e$  ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu

olarak adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde konsantrasyonları ise Şekil 4.1.ve 4.2’de gösterilmiştir.

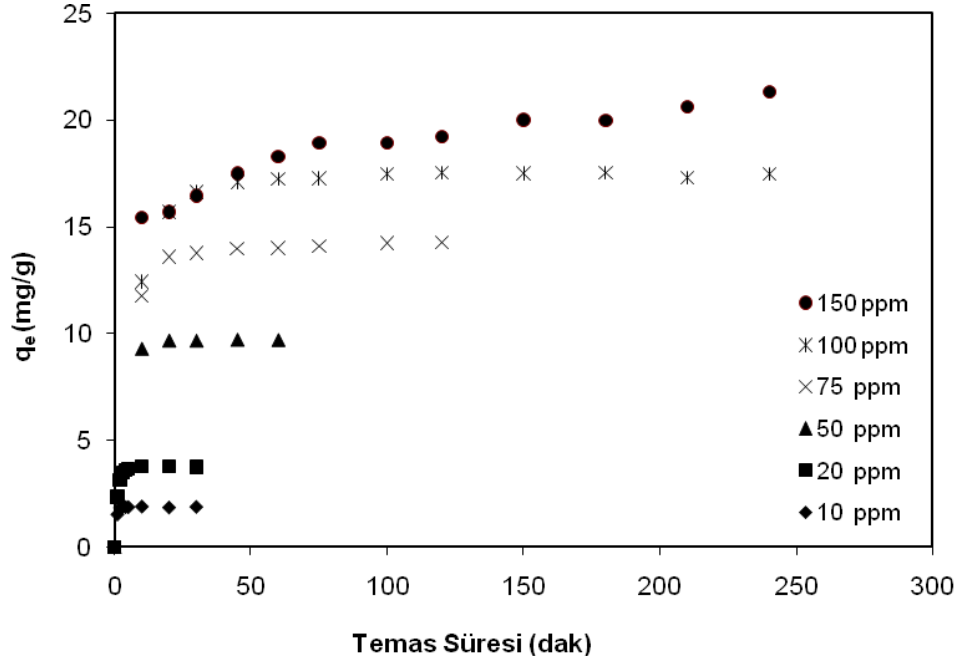
**Çizelge 4.1.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında safranin’in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	10 ppm				20 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
1	2,442	7,558	1,511	75,580	8,247	11,753	2,350	58,765
2	0,919	9,081	1,816	90,810	4,292	15,708	3,141	78,540
3	0,714	9,286	1,857	92,860	2,628	17,372	3,474	86,860
4	0,738	9,262	1,852	92,620	1,906	18,094	3,618	90,470
5	0,750	9,250	1,850	92,500	1,674	18,326	3,665	91,630
10	0,617	9,383	1,876	93,830	1,164	18,836	3,767	94,180
20	0,847	9,153	1,830	91,530	1,169	18,831	3,766	94,155
30	0,702	9,298	1,859	92,980	1,224	18,776	3,755	93,880

t(dak)	50 ppm				75 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
10	3,547	46,453	9,290	92,906	16,146	58,854	11,770	78,472
20	1,622	48,378	9,675	96,756	7,033	67,967	13,593	90,622
30	1,652	48,348	9,669	96,696	6,097	68,903	13,780	91,870
45	1,430	48,570	9,714	97,140	5,114	69,886	13,977	93,181
60	1,489	48,511	9,702	97,022	4,978	70,022	14,004	93,362
75	-	-	-	-	4,525	70,475	14,095	93,966
100	-	-	-	-	3,185	71,185	14,237	94,913
120	-	-	-	-	3,724	71,276	14,255	95,034

t(dak)	100 ppm				150 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
10	37,829	62,171	12,434	62,171	72,839	77,161	15,432	51,440
20	21,506	78,494	15,698	78,494	71,578	78,422	15,684	52,281
30	16,806	83,194	16,638	83,194	67,827	82,173	16,434	54,782
45	14,496	85,504	17,100	85,504	62,527	87,473	17,494	58,315
60	13,663	86,337	17,267	86,337	55,588	91,412	18,282	60,941
75	13,547	86,453	17,290	86,453	55,539	94,461	18,892	62,974
100	12,503	87,497	17,499	87,497	55,491	94,509	18,901	63,006
120	12,329	87,671	17,534	87,671	53,938	96,062	19,212	64,041
150	12,439	87,561	17,512	87,561	50,023	99,977	19,995	66,651
180	12,347	87,653	17,530	87,653	50,248	99,752	19,950	66,501
210	13,370	86,630	17,326	86,630	46,951	103,049	20,609	68,699
240	12,607	87,393	17,478	87,393	43,578	106,422	21,284	70,948

Çizelge 4.1'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T:60°C, pH: 9, w/v: 0,125g/25 ml)

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisi önemli ölçüde etki etmektedir. Safranin'in adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlanırken, konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon daha uzun sürelerde tamamlanmaktadır. Örneğin, 10 ve 20 ppm'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 10. dakikada 1,87 mg/g (% 93,83) ve 3,76 mg/g (% 94,18), 50 ppm için 45.dakikada 9,71mg/g, (% 97,14) 75 ve 100 ppm için 120.dakikada sırasıyla 14,25mg/g (% 95,03) ve 17,53 mg/g (% 87,67) ve 150 ppm için 240. dakikada 21,28 mg/g (% 70,94) olarak belirlendi.

**Çizelge 4.2.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında remazol brillant blue R'nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

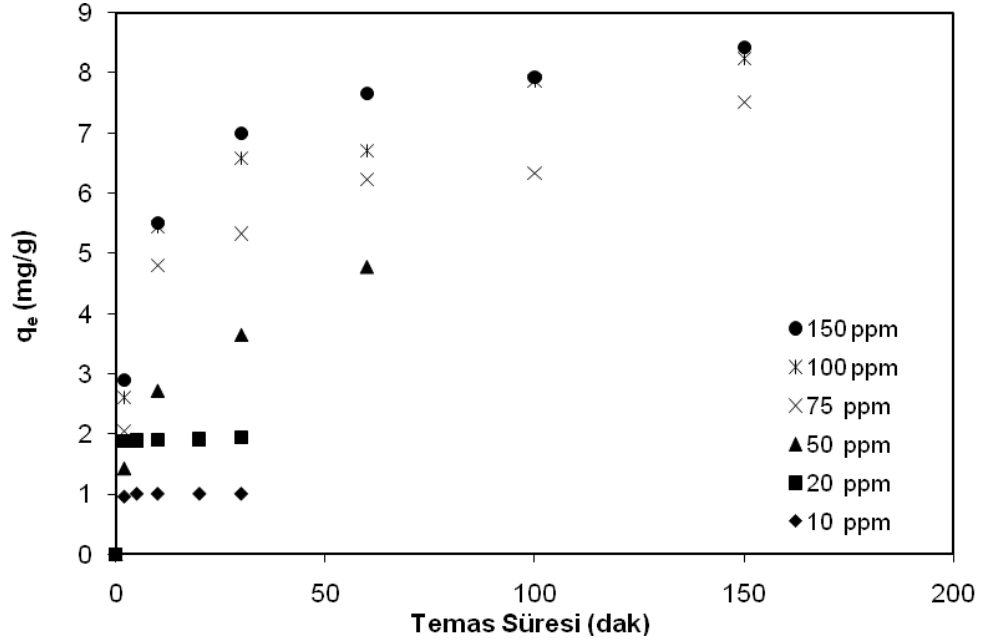
t(dak)	10 ppm				20 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	0,469	9,531	0,953	95,310	1,162	18,838	1,883	94,190
5	0	10,000	1,000	100	1,086	18,914	1,891	94,570
10	0	10,000	1,000	100	1,013	18,987	1,898	94,935
20	0	10,000	1,000	100	0,935	19,065	1,906	95,325
30	0	10,000	1,000	100	0,633	19,367	1,936	96,835

t(dak)	50 ppm				75 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	35,721	14,279	1,427	28,558	54,580	20,420	2,042	27,226
10	22,826	27,174	2,717	54,348	27,039	47,961	4,796	63,948
30	13,537	36,463	3,646	72,926	21,813	53,187	5,318	70,916
60	2,250	47,750	4,775	95,500	12,722	62,278	6,227	83,037
100	-	-	-	-	11,707	63,293	6,329	84,390

t(dak)	100 ppm				150 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	73,929	26,071	2,607	26,071	120,992	29,008	2,900	19,338
10	45,567	54,433	5,443	54,433	94,840	55,160	5,516	36,773
30	34,060	65,940	6,594	65,940	80,026	69,974	6,997	46,649
60	32,878	67,122	6,712	67,122	73,344	76,656	7,665	51,104
100	21,300	78,700	7,870	78,700	70,600	79,400	7,940	52,933
150	17,570	82,430	8,243	82,430	65,705	84,295	8,429	56,196



Çizelge 4.2'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan remazol brilliant blue R miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** Modifiye köpük tarafından Remazol Brilliant Blue R'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T:60°C, pH:3, w/v:0,1g/10 ml)

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyon düzenli bir artış göstermekte ve zaman ilerledikçe maksimum değere ulaşmaktadır. Brilliant blue R'nin adsorpsiyonunun düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlandığı görülürken, yüksek konsantrasyonlarda daha uzun sürelerde tamamlandığı gözlenmiştir. Yani, adsorpsiyonun önemli derecede zaman ve konsantrasyona bağımlı olduğu görülmüştür. Örneğin, 10 ve 20 ppm'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 30. dakikada 1,00 mg/g (% 100) ve 1,93 mg/g (% 100) iken, 50 ppm'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 60. dakikada 4,77 mg/g (% 95,50), 75 ppm'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 100. dakikada 6,32 mg/g (% 84,39), 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için ise maksimum adsorpsiyon sırasıyla 150.dakikada 8,24 mg/g (% 82,43), 8,42 mg/g (% 56,19)

olarak belirlenmiştir. Artan konsantrasyonla adsorpsiyonun arttığı görülürken, % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

### 4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

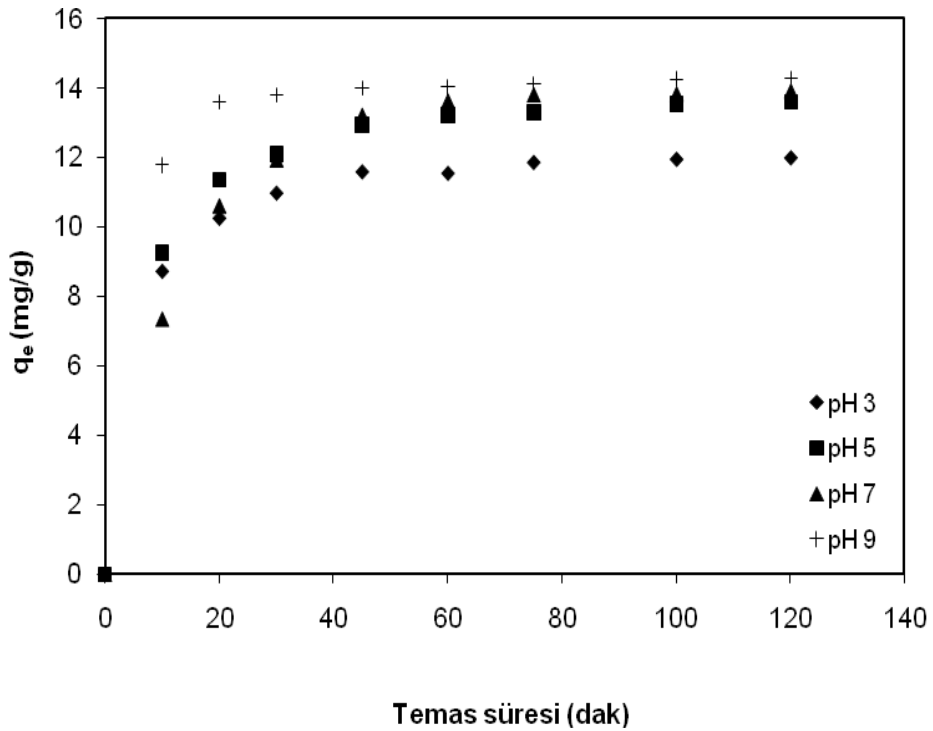
Boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH değerleri hem adsorbent hem de boyar maddenin kimyasal yapısını etkiler bu da adsorpsiyon miktarında değişmelere neden olur. Bu sebeple yapılan bu deneysel çalışmada boyar maddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmada; safranin, ve remazol brillant blue R boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi 3, 5, 7, ve 9 olmak üzere 4 farklı pH değeri denenerek gerçekleştirilmiştir. pH'nın etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular sırasıyla Çizelge 3.3. ve 3.4.'de gösterilmiş olup  $C_e$ ,  $C_{ads}$ ,  $q_e$  (mg/g) ve % değerleri listelenmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde konsantrasyonları ise sırasıyla Şekil 4.3. ve 4.4'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Farklı pH'larda safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	pH 3				pH 5			
	$C_e$ (ppm)	$C_{ads}$ (ppm)	$q_e$ (mg/g)	% Ads	$C_e$ (ppm)	$C_{ads}$ (ppm)	$q_e$ (mg/g)	% Ads
10	31,443	43,557	8,711	58,076	28,733	46,267	9,253	61,689
20	23,808	51,192	10,238	68,256	18,193	56,807	11,361	75,742
30	20,201	54,799	10,959	73,065	14,558	60,442	12,088	80,589
45	17,137	57,863	11,572	77,150	10,346	64,654	12,930	86,205
60	17,348	57,652	11,530	76,869	8,916	66,084	13,216	88,112
75	15,789	59,211	11,842	78,948	8,551	66,449	13,289	88,598
100	13,340	59,660	11,932	79,546	7,334	67,666	13,533	90,221
120	15,129	59,871	11,974	79,828	7,055	67,945	13,589	90,593

t(dak)	pH 7				pH 9			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
10	38,295	36,705	7,341	48,940	16,146	58,854	11,770	78,472
20	22,002	52,998	10,599	70,664	7,033	67,967	13,593	90,622
30	15,379	59,621	11,924	79,494	6,097	68,903	13,780	91,870
45	8,959	66,041	13,208	88,054	5,114	69,886	13,977	93,181
60	6,907	68,093	13,618	90,790	4,978	70,022	14,004	93,362
75	5,989	69,011	13,802	92,014	4,525	70,475	14,095	93,966
100	5,880	69,120	13,824	92,160	3,815	71,185	14,237	94,913
120	5,482	69,518	13,903	92,690	3,724	71,276	14,255	95,034

Çizelge 4.3'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak pH ile değişimi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.3.** Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (T:60°C, Co:75 ppm, w/v:0,1g/10 ml)

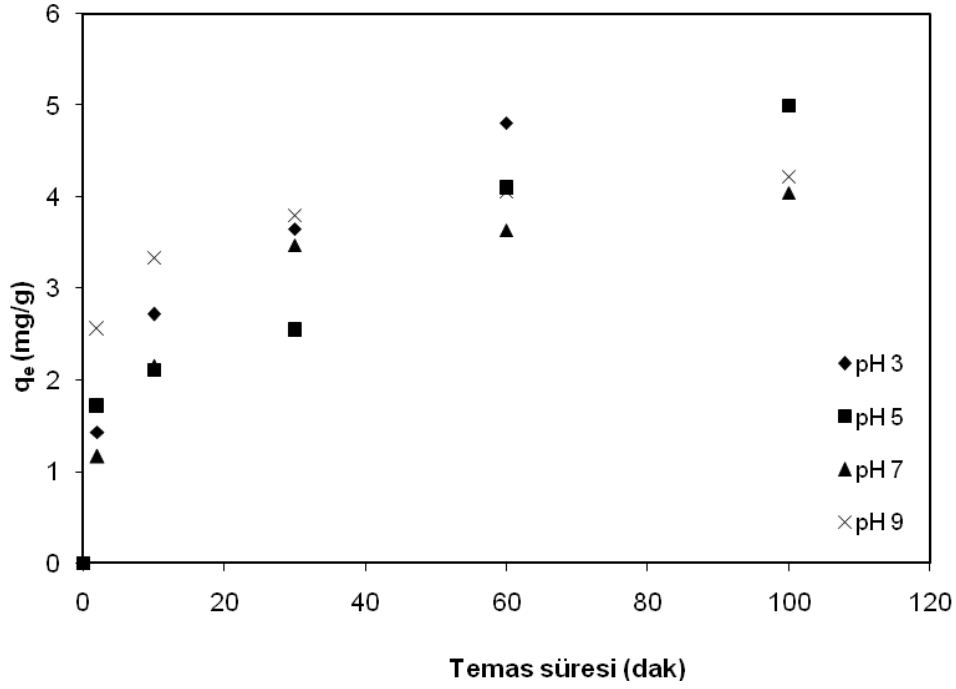
Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu 60 °C de 75 ppm lik konsantrasyon için çalışıldı. En yüksek oranda adsorpsiyonun düşük konsantrasyonda meydana geldiği görüldü. 75 ppm den küçük 10, 20 ve 50 ppm lik konsantrasyonlar çok kısa sürelerde adsorplandığından 75 ppm lik konsantrasyon baz alınarak pH çalışmaları yürütüldü. Şekilden de görüldüğü gibi tüm pH'larda ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyon düzenli bir şekilde artmakta ve 120. dakikada maksimum değere ulaşmaktadır. En fazla adsorpsiyon pH 9'da, en düşük adsorpsiyon pH 3'de gözlenmiştir. Yani artan pH ile adsorpsiyon artmıştır. Bunun nedeni ise, yüksek pH da ortama salınan fazlaca hidroksil iyonlarından dolayı adsorbent yüzeyi biraz daha negatif hale gelmekte ve pozitif yüklü safranin molekülleri arasında elektostatik çekmeler söz konusu olabilmektedir. Bu da adsorpsiyonun artmasına neden olabilmektedir. Örneğin, pH 9'da maksimum adsorpsiyon 14,25 mg/g (% 95,03) ve pH 3'de ise 11,97 mg/g (% 79,82) olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.4.** Farklı pH'larda remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	pH 3				pH 5			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	35,721	14,279	1,427	28,558	32,921	17,079	1,707	34,158
10	22,826	27,174	2,717	54,348	28,907	21,093	2,109	42,186
30	13,537	36,463	3,646	72,926	24,633	25,367	2,536	50,734
60	1,950	48,050	4,805	96,100	9,092	40,908	4,090	81,816
100	0	50	5	100	0	50	5	100

t(dak)	pH 7				pH 9			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	38,396	11,604	1,160	23,208	24,477	25,523	2,552	51,046
10	28,565	21,435	2,143	42,870	16,642	33,358	3,335	66,716
30	15,250	34,750	3,475	69,500	12,004	37,996	3,799	75,992
60	13,623	36,377	3,637	72,754	9,384	40,616	4,061	81,232
100	9,526	40,474	4,047	80,948	7,812	42,188	4,218	84,376

Çizelge 4.4'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan remazol brilliant blue R miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak pH ile değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir.



**Şekil 4.4.** Modifiye köpük tarafından Remazol Brilliant Blue R'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (T:60°C, Co:50 ppm, w/v:0,1g/10 ml)

Remazol brilliant blue R'nin modifiye köpük tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi 50 ppm'lik başlangıç konsantrasyonunda 60 °C de çalışıldı. Yüksek oranda adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda meydana geldiği için pH etkisinin incelenmesinde 50 ppm lik başlangıç konsantrasyonu baz olarak alındı. Şekilden de görüldüğü gibi pH'nın artmasıyla adsorpsiyonda azalma görülmüştür. Yani en fazla adsorpsiyon pH 3'te, en düşük adsorpsiyon pH 9'da gözlenmiştir. Her bir pH'da ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyonun düzenli bir şekilde arttığı ve 100. dakikada ise maksimum değere ulaştığı belirlenmiştir. Örneğin, pH 3'te maksimum adsorpsiyon 5,00 mg/g (% 100) ve pH 9 da ise 4,21 mg/g (% 84,37) olarak belirlenmiştir. Artan pH ile adsorpsiyonun azalmasının nedeni; yüksek pH da ortama salınan fazlaca hidroksil iyonlarından dolayı adsorbent yüzeyi biraz daha negatif hale gelmekte ve negatif yüklü birillant blue nun molekülleri ile arasında itmeler söz konusu olabilmektedir. Bu da adsorpsiyonun azalmasına neden olabilmektedir.

#### **4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi**

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi için 20, 30, 40, 50 ve 60 °C de yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Safranin ve remazol brilliant blue R boyar maddelerinin yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük adsorbentinin adsorpsiyonu üzerine yapılan tüm bu deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 4.5. ve 4.6'da  $C_e$ ,  $C_{ads}$ ,  $q_e$  (mg/g) ve % değerleri listelenmiştir.

**Çizelge 4.5.** Farklı sıcaklıklarda safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

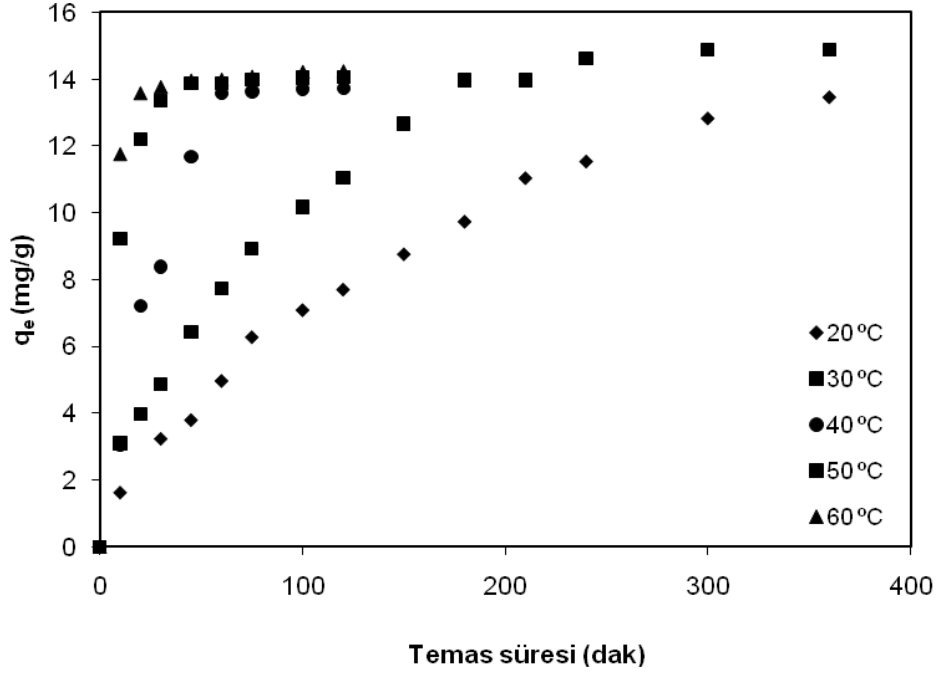
t(dak)	20 °C				30 °C			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
10	66,872	8,128	1,625	10,837	59,481	15,519	3,103	20,692
20	62,841	12,159	2,431	16,212	55,115	19,885	3,977	26,513
30	58,811	16,189	3,237	21,585	50,703	24,297	4,859	32,396
45	56,006	18,994	3,798	25,325	42,927	32,073	6,414	42,764
60	50,135	24,865	4,973	33,153	36,378	38,622	7,724	51,496
75	43,586	31,414	6,282	41,885	30,375	44,625	8,925	59,500
100	39,529	35,471	7,094	47,294	24,190	50,810	10,162	67,746
120	36,456	38,544	7,708	51,392	19,870	55,130	11,026	73,506
150	31,159	43,841	8,768	58,454	11,752	63,248	12,649	84,330
180	26,278	48,722	9,744	64,962	5,226	69,774	13,954	93,032
210	19,762	55,238	11,047	73,650	5,254	69,746	13,946	92,994
240	17,266	57,734	11,546	76,978	1,929	73,071	14,614	97,428
300	10,815	64,185	12,837	85,580	0,720	74,280	14,856	99,040
360	7,637	67,363	13,472	89,817	0,720	74,280	14,856	99,090

**Çizelge 4.5' in devamı** Farklı sıcaklıklarda safraninin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	40 °C					50 °C					60 °C					
	Ce (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	Ce (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	Ce (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	Ce (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
10	59,690	15,310	3,062	20,413	28,788	46,212	9,242	61,616	16,146	58,854	11,770	78,472				
20	38,917	36,083	7,216	48,110	13,956	61,044	12,208	81,392	7,033	67,967	13,593	90,622				
30	33,089	41,911	8,382	55,881	8,116	66,884	13,376	89,178	6,097	68,903	13,780	91,870				
45	16,625	58,375	11,675	77,833	5,529	69,471	13,894	92,628	5,114	69,886	13,977	93,181				
60	7,110	67,890	13,578	90,520	5,541	69,459	13,891	92,612	4,978	70,022	14,004	93,362				
75	6,901	68,099	13,619	90,798	4,952	70,048	14,009	93,397	4,525	70,475	14,095	93,966				
100	6,537	68,463	13,692	91,284	4,709	70,291	14,058	93,721	3,815	71,185	14,237	94,913				
120	6,456	68,544	13,708	91,392	4,655	70,345	14,069	93,793	3,724	71,276	14,255	95,034				



Çizelge 4.5'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 4.5'de verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Modifiye köpük tarafından safranin'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ( Co:75 ppm, pH:9, w/v:0,1g/10 ml)

Safranin'in modifiye köpük tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 75 ppm lik başlangıç konsantrasyonunda ve pH 9 da çalışıldı. Şekil 4.5'den görüldüğü safranin'in modifiye köpük üzerine adsorpsiyonu sıcaklıktan oldukça etkilenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda önemli derecede artış meydana gelmiştir. En fazla adsorpsiyonun en yüksek sıcaklık olan 60 °C'de, en düşük adsorpsiyonun ise 20 °C'de meydana geldiği gözlenmiştir. 20 ve 30 °C'de adsorpsiyon yavaş ilerlemekte ve tedrici artışlarla 360. dakikada maksimum değere ulaşmıştır. 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun hızlı ilerleyip 120. dakikada maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Örneğin 20 ve 30°C de gözlenen maksimum adsorpsiyonların 360. dakikada sırasıyla 13,47 mg/g (% 89,81) ve 14,85 mg/g (% 99,04) olduğu görülürken 40, 50 ve 60 °C de gözlenen maksimum adsorpsiyonların sırasıyla 120.dakikada 13,70 mg/g, (% 91,39) 14,06 mg/g (% 93,79) ve

14,25 mg/g (% 95,03) olduğu tespit edilmiştir. 40, 50 ve 60 °C’de elde edilen adsorpsiyon değerleri birbirine yakın olduğu için adsorpsiyonun 40 °C de çalışılması da uygun olacaktır.

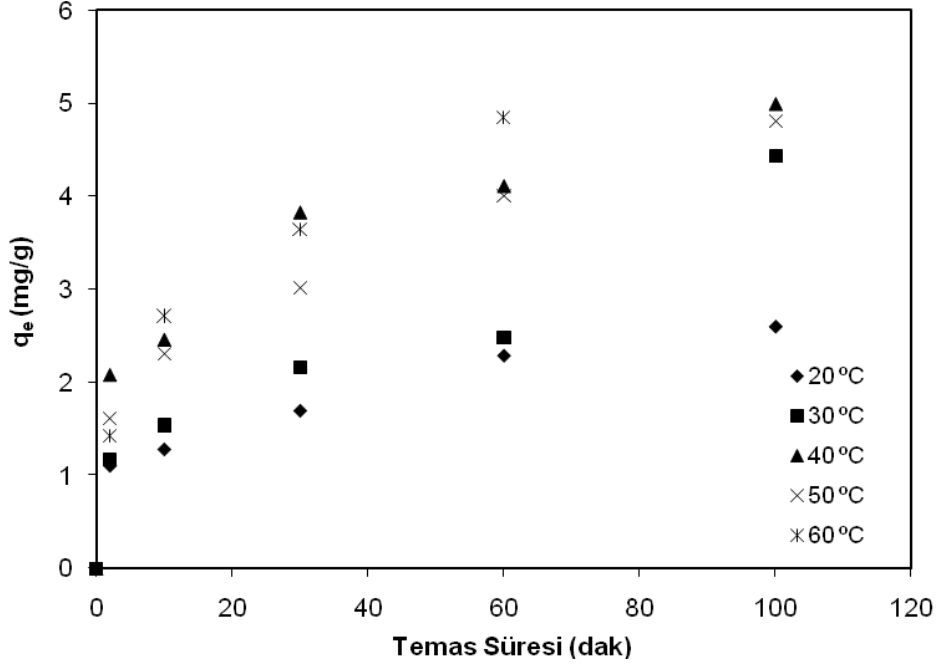
**Çizelge 4.6.** Farklı sıcaklıklarda remazol brillant blue R’nin modifiye köpük üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	20 °C				30 °C			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	38,946	11,054	1,105	22,108	38,262	11,738	1,173	23,476
10	37,189	12,811	1,281	25,622	34,567	15,433	1,543	30,866
30	33,034	16,966	1,696	33,932	28,404	21,596	2,159	43,192
60	27,121	22,879	2,287	45,758	25,208	24,792	2,479	49,584
100	24,005	25,995	2,599	51,990	5,692	44,308	4,430	88,616

t(dak)	40 °C				50 °C			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	29,187	20,813	2,081	41,626	33,859	16,141	1,614	32,282
10	25,414	24,586	2,458	49,172	26,904	23,096	2,309	46,192
30	11,736	38,264	3,826	76,528	19,870	30,130	3,013	60,260
60	8,906	41,094	4,109	82,188	9,991	40,009	4,000	80,018
100	0,091	49,909	4,990	99,818	2,009	47,991	4,799	95,982

t(dak)	60 °C			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
2	35,721	14,279	1,427	28,558
10	22,826	27,174	2,717	54,348
30	13,537	36,463	3,646	72,926
60	1,560	48,440	4,844	96,880
100	0	50	5	100

Çizelge 4.6'daki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

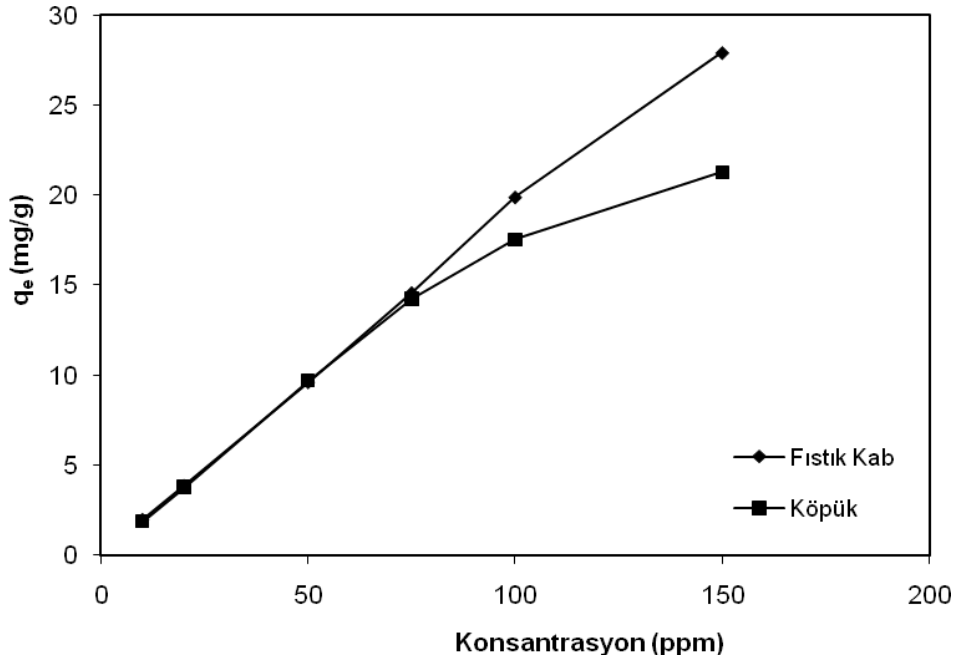


**Şekil 4.6.** Modifiye köpük tarafından Remazol Brilliant Blue R'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (  $C_0$ :50 ppm, pH:3, w/v:0,1g/10 ml)

Brillant blue R'nin modifiye köpük tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 50 ppm lik başlangıç konsantrasyonunda ve pH 3'te çalışıldı. Şekilden de görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda ilk dakikalardan itibaren düzenli bir artış görülmekte ve adsorpsiyon 100. dakikada maksimuma ulaşmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon yükselmekte, en düşük adsorpsiyon 20 °C de en fazla adsorpsiyon ise 60 °C'de meydana gelmiştir. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C de gözlenen maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 2,59 mg/g (% 51,99), 4,43 mg/g (% 88,61), 4,99 mg/g (% 99,81), 4,79 mg/g (% 95,98), 5,00 mg/g (% 100) olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, modifiye köpük tarafından Brilliant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür.

#### 4.5. Yer Fıstığı Kabuğu Köpüğü ile Yer Fıstığı Kabuğunun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

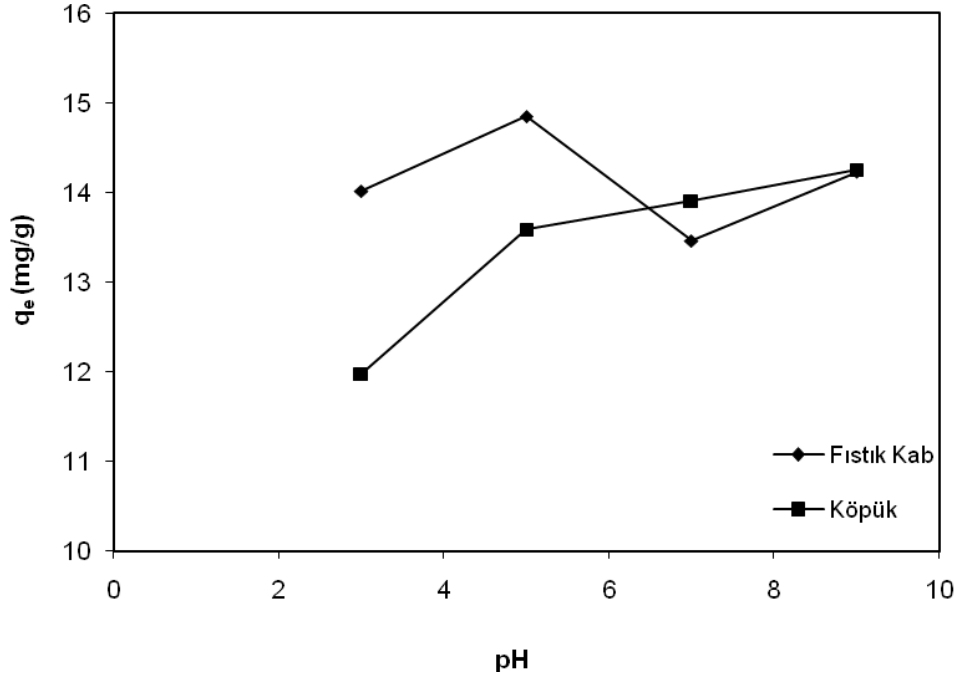
Safranin ve Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan yer fıstığı kabuğu (Şakalar 2009) ve yer fıstığı kabuğu köpüğünün adsorpsiyon kapasitelerini mukayese etmek için, her bir konsantrasyon, pH ve sıcaklıktaki maksimum  $q_e$  değerleri belirlendi ve bu değerlerin konsantrasyona, pH'ya ve sıcaklığa karşı çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de gösterildi.



**Şekil 4.7.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı konsantrasyonlardaki maksimum  $q_e$  değerleri

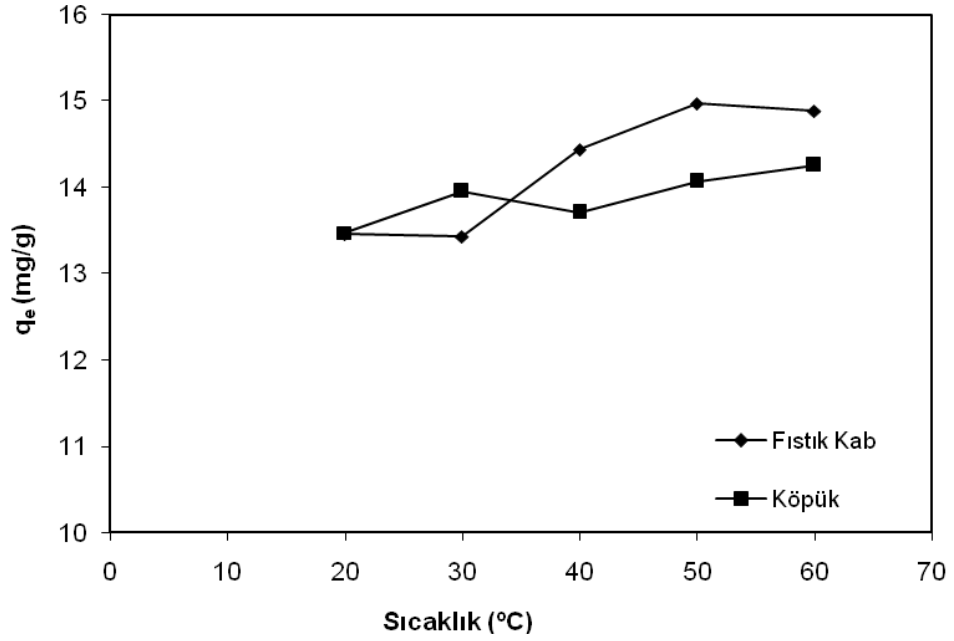
Şekil 4.7 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lerdeki maksimum  $q_e$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, safranin'in 10, 20, 50 ve 75 ppm'lik konsantrasyonları için fıstık kabuğu ve köpük üzerine adsorplan  $q_e$  değerleri hemen hemen aynıdır. 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için ise elde edilen maksimum  $q_e$  değerlerinin fıstık kabuğu için köpükten daha fazla olduğu bulunmuştur. 100 ppm'deki maksimum  $q_e$  değeri fıstık kabuğu için

19,90 mg/g (% 99,52) iken fıstık kabuğu köpüğü için 17,53 mg/g (% 87,67) olarak bulunmuştur. 150 ppm'deki maksimum qe değeri ise fıstık kabuğu için 27,92 mg/g (% 93,08) iken fıstık kabuğu köpüğü için 21,28 mg/g (% 70,94) dir.



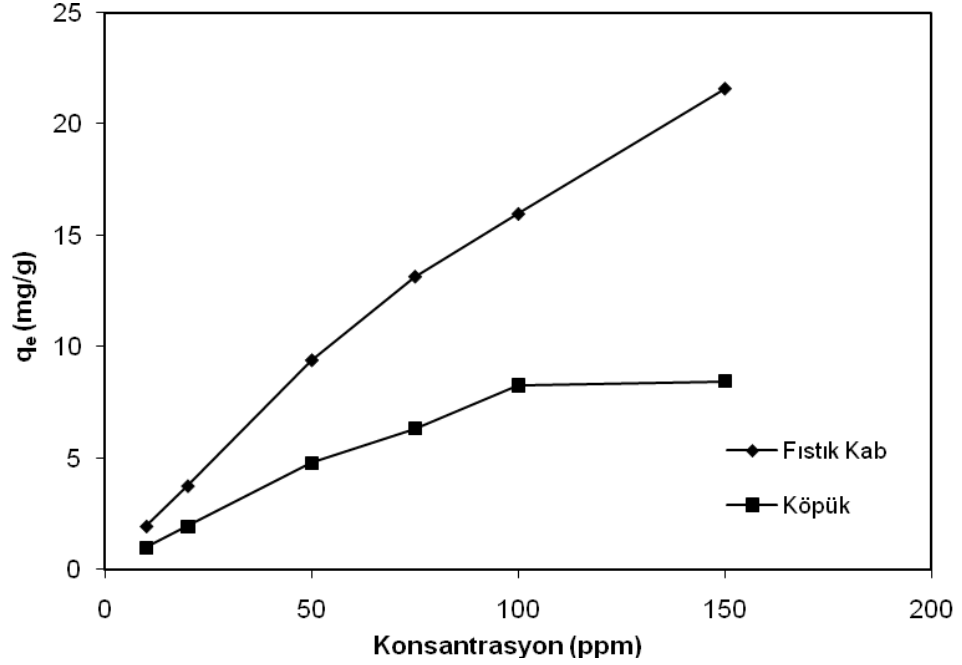
**Şekil 4.8.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı pH'lardaki maksimum qe değerleri

Şekil 4.8 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in pH 3, 5, 7 ve 9'daki maksimum qe değerlerine ait grafiği göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi pH 3 ve 5'de elde edilen qe değerleri fıstık kabuğunda daha fazladır. pH 7'de ise köpük için elde edilen maksimum qe değeri fıstık kabuğundan biraz fazladır. pH 9'da ise elde edilen qe değerleri hemen hemen aynıdır. pH 3, 5, 7 ve 9'da fıstık kabuğu üzerine adsorplanan safranin'in maksimum qe değerleri sırasıyla 14,01 mg/g (% 70,07), 14,84 mg/g (% 74,23), 13,45 mg/g (% 89,72) ve 14,22 mg/g (% 94,85) iken köpük üzerine adsorplanan safranin'in maksimum qe değerleri sırasıyla 11,97 mg/g (% 59,87), 13,58 mg/g (% 67,94), 13,90 mg/g (%92,69) ve 14,25 mg/g (% 95,03) olarak belirlenmiştir.



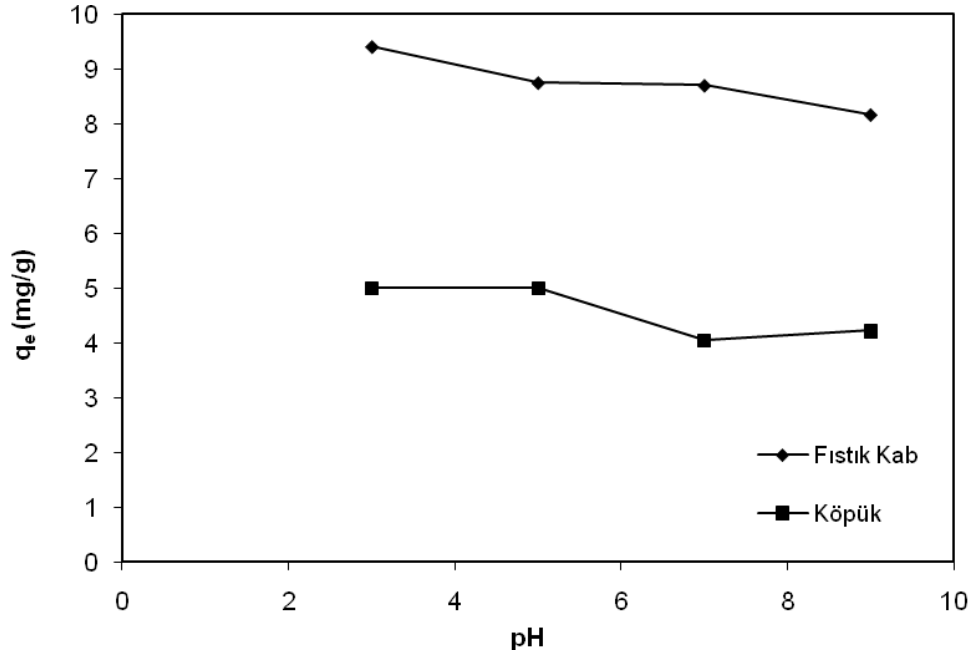
**Şekil 4.9.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in farklı sıcaklıklardaki maksimum  $q_e$  değerleri

Şekil 4.9 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in 20, 30, 40, 50 ve 60 °C'deki maksimum  $q_e$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan safranin'in 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklardaki maksimum  $q_e$  değerleri birbirine çok yakın olmakla beraber 40, 50 ve 60 °C'deki maksimum  $q_e$  değerleri fıstık kabuğu için daha fazladır. 20 °C'deki maksimum  $q_e$  her iki adsorbent için hemen hemen aynı iken, 30 °C'deki maksimum  $q_e$  değeri köpük için biraz daha bulunmuştur. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda fıstık kabuğu üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 13,45 mg/g (% 89,72), 13,42 mg/g (% 89,50), 14,43 mg/g (% 96,25), 14,97 mg/g (% 99,80) ve 14,88 mg/g (% 99,20) iken köpük üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 13,47 mg/g (% 89,81), 13,94 mg/g (% 90,28), 13,70 mg/g (% 91,39), 14,06 mg/g (% 93,79) ve 14,25 mg/g (% 95,03) olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.10.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı konsantrasyonlardaki maksimum  $q_e$  değerleri

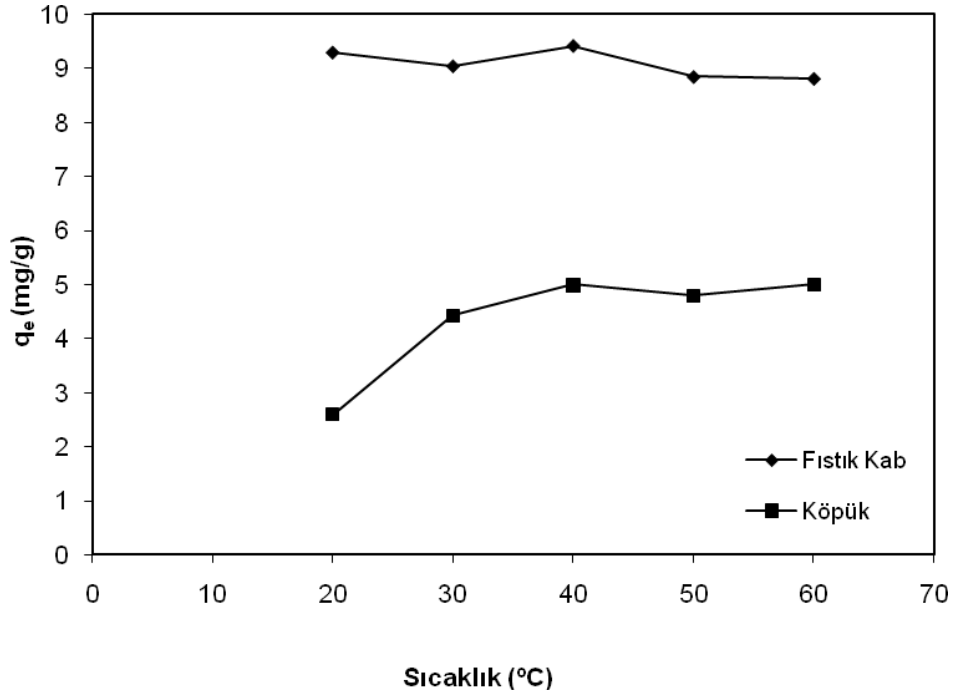
Şekil 4.10 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan brilliant blue R'nin 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lerdeki maksimum  $q_e$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, 10 ppm'lik konsantrasyonları için fıstık kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplana  $q_e$  değerleri hemen hemen aynıdır. 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için ise elde edilen maksimum  $q_e$  değerlerinin fıstık kabuğu için köpükten daha fazla olduğu bulunmuştur. 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lerdeki fıstık kabuğu üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 1,94 mg/g (% 97,11), 3,75 mg/g (% 93,99), 9,40 mg/g (% 94,07), 13,15 mg/g (% 87,70), 15,96 mg/g (% 79,80) ve 21,57 mg/g (% 71,93) iken köpük üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 1,00 mg/g (% 100), 1,93 mg/g (% 96,83), 4,77 mg/g (% 95,50), 6,32 mg/g (% 84,39), 8,24 mg/g (% 82,43) ve 8,42 mg/g (% 56,19) olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.11.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı pH'lardaki maksimum  $q_e$  değerleri

Şekil 4.11 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan brilliant blue R'nin pH 3, 5, 7 ve 9'daki maksimum  $q_e$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi bütün pH'lardaki  $q_e$  değerleri fıstık kabuğunda daha fazladır. pH 3, 5, 7 ve 9'da fıstık kabuğu üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 9,40 mg/g (% 94,07), 8,74 mg/g (% 87,47), 8,69 mg/g (% 86,99) ve 8,16 mg/g (% 81,62) iken köpük üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri 5,00 mg/g (% 100), 5,00 mg/g (% 100), 4,04 mg/g (% 80,94) ve 4,21 mg/g (% 84,37) olarak belirlenmiştir.





**Şekil 4.12.** Fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu köpüğü üzerine adsorplanan remazol brilliant blue R'nin farklı sıcaklıklardaki maksimum  $q_e$  değerleri

Şekil 4.12 yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan brilliant blue R'nin 20, 30, 40, 50 ve 60 °C'deki maksimum  $q_e$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yer fıstığı kabuğu ve köpüğü üzerine adsorplanan brilliant blue R'nin bütün sıcaklıklardaki maksimum  $q_e$  değerleri fıstık kabuğu için daha fazladır. 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda fıstık kabuğu üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 9,28 mg/g (% 92,85), 9,03 mg/g (% 90,34), 9,40 mg/g (% 94,07), 8,83 mg/g (% 88,37) ve 8,80 mg/g (% 88,02) iken köpük üzerine adsorplanan safranin'in maksimum  $q_e$  değerleri sırasıyla 2,59 mg/g (% 51,99), 4,43 mg/g (% 88,61), 4,99 mg/g (% 99,81), 4,79 mg/g (% 95,98) ve 5,00 mg/g (% 100) olarak belirlenmiştir.

#### 4.6. Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları

Kolon adsorpsiyonu için, 1 gram modifiye köpük cam kolona iyice yerleştirildi. Kolonun alt ve üst kısmına cam yün konuldu. (Çap=1cm, boy 20cm). Kolon yüksekliği 10 cm, kolonun akış hızı 21ml/saat olacak şekilde ayarlandı. Kolonun üst kısmına ayırma hunisi yerleştirilerek 10, 20, 50, 75, 100, 150 ppm'lik çözeltilerden 50 şer ml alınarak oda sıcaklığında kolona verildi ve bu çözeltilerin pH'sı safranin için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH 9'a, brillant blue R için pH 3'e ayarlandı. Kolonda adsorplanan çözeltilerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için, kolondan geçen çözeltiler belirli zaman aralıklarında alınarak UV-Vis-spektrofotometre cihazında okumalar yapıldı. Zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde konsantrasyonları ise sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. Safranin ve brillant blue R için kurulan kolon düzenekleri ek Şekil 3 ve 4'te gösterildi.

##### 4.6.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Kolon Değerleri

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında safranin'in kolon adsorpsiyonu üzerine elde edilen bazı değerler Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

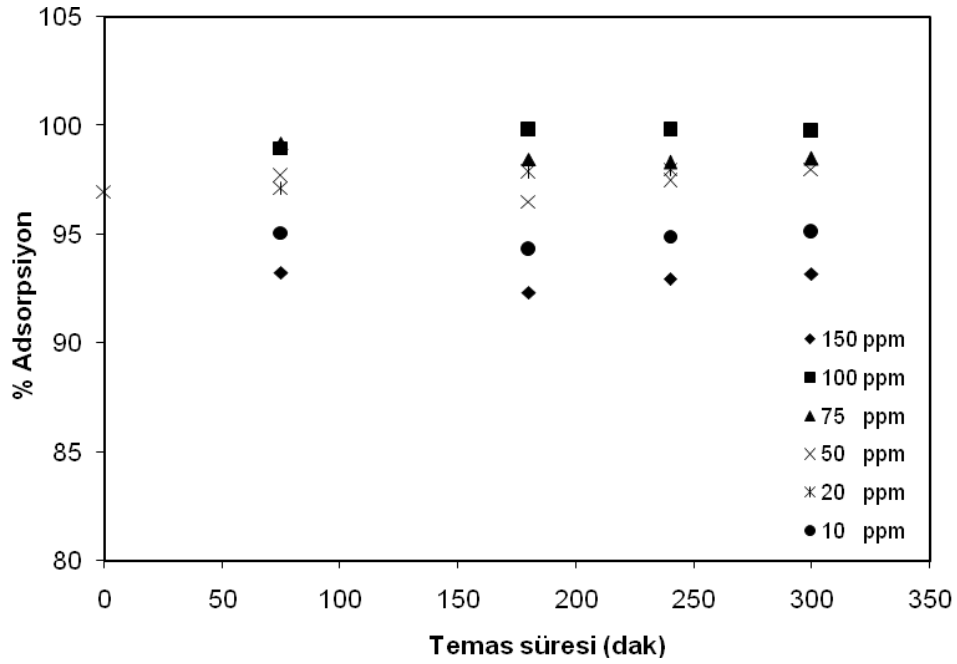
**Çizelge 4.7.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında safranin'in modifiye köpük üzerine kolon adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	10 ppm				20 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
75	0,492	9,508	0,475	95,08	0,609	19,391	0,969	96,955
180	0,570	9,430	0,471	94,300	0,576	19,424	0,971	97,120
240	0,510	9,490	0,474	94,900	0,432	19,568	0,978	97,840
300	0,490	9,510	0,475	95,100	0,405	19,595	0,979	97,975

t(dak)	50 ppm				75 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
75	1,159	48,841	2,442	97,682	0,611	74,389	3,719	99,185
180	1,755	48,245	2,412	96,490	1,173	73,827	3,691	98,436
240	1,283	48,717	2,435	97,434	1,269	73,731	3,686	98,308
300	1,004	48,996	2,449	97,992	1,142	73,858	3,692	98,477

t(dak)	100 ppm				150 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
75	1,029	98,971	4,948	98,971	10,124	139,876	6,993	93,250
180	0,205	99,795	4,989	99,795	11,507	138,493	6,924	92,328
240	0,201	99,798	4,989	99,798	10,550	139,45	6,972	92,966
300	0,270	99,730	4,986	99,730	10,250	139,750	6,987	93,166

Çizelge 4.7'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.13.** Modifiye köpük tarafından safranin'in kolon adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi

Hesaplamalar sonucunda 150 ppm'lik safranin'in tüm sürelerde % 92-93 oranında adsorplandığı görülürken, 10, 20, 50, 75 ve 100 ppm'lik konsantrasyonlar için % 94,9 ile 99,79 arasında adsorplandığı gözlemlendi. Ayrıca akış hızı iki katına çıkarılarak yani 0,70 ml/dak. (42 ml/saat)'e ayarlanarak çalışıldı ve adsorpsiyonun % 95-99 arasında gerçekleştiği görüldü. Akış hızı 0,70 ml/dak olarak çalışıldığında kolonda çözelti birikimleri oldu ve bu nedenle akış hızını artırmanın bir etkisinin olmayacağı düşünülerek akış hızı daha fazla artırılmadı.

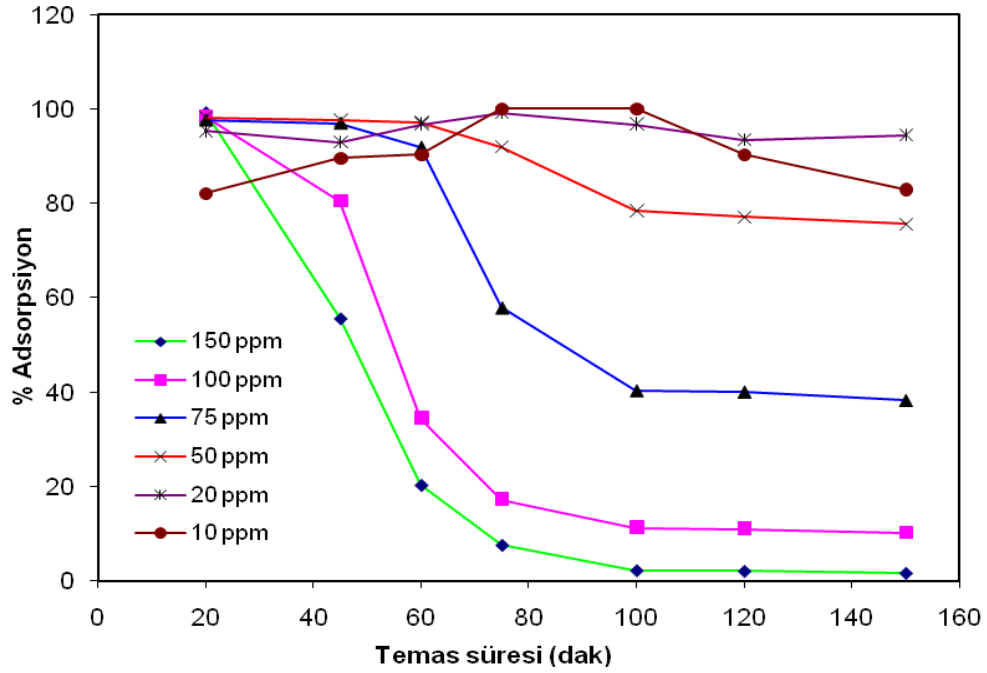
**Çizelge 4.8.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında remazol brillant blue R'nin modifiye köpük üzerine kolon adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t(dak)	10 ppm				20 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
20	1,787	8,213	0,410	82,130	0,926	19,074	0,953	95,370
45	1,045	8,955	0,447	89,550	1,405	18,595	0,929	92,975
60	0,963	9,037	0,451	90,370	0,638	19,362	0,968	96,810
75	0,000	10,000	0,500	100	0,159	19,841	0,992	99,205
100	0,000	10,000	0,500	100	0,638	19,362	0,968	96,810
120	0,963	9,037	0,451	90,370	1,309	18,691	0,934	93,455
150	1,704	8,296	0,414	82,960	1,118	18,882	0,944	94,410

t(dak)	50 ppm				75 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
20	0,894	49,106	2,455	98,212	1,723	73,277	3,663	97,702
45	1,178	48,822	2,441	97,644	2,242	72,758	3,637	97,010
60	1,368	48,632	2,431	97,264	6,083	68,917	3,445	91,889
75	4,026	45,974	2,298	91,948	31,621	43,379	2,168	57,838
100	10,765	39,235	1,961	78,47	44,805	30,195	1,509	40,260
120	22,156	27,844	1,392	55,688	50,618	24,382	1,219	32,509
150	29,180	20,820	1,041	41,64	50,826	24,174	1,208	32,232

t(dak)	100 ppm				150 ppm			
	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads	C <sub>e</sub> (ppm)	C <sub>ads</sub> (ppm)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads
20	1,515	98,485	4,924	98,485	1,129	148,871	7,443	99,247
45	19,445	80,555	4,027	80,555	66,650	83,350	4,167	55,566
60	65,522	34,478	1,723	34,478	119,639	30,361	1,518	20,240
75	82,722	17,278	0,863	17,278	138,728	11,272	0,563	7,5140
100	88,768	11,232	0,561	11,232	146,793	3,207	0,160	2,138
120	92,000	8,000	0,400	8,000	108,206	41,794	2,089	27,862
150	90,853	9,147	0,457	9,147	103,478	46,522	2,326	31,014

Çizelge 4.8'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan safranin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



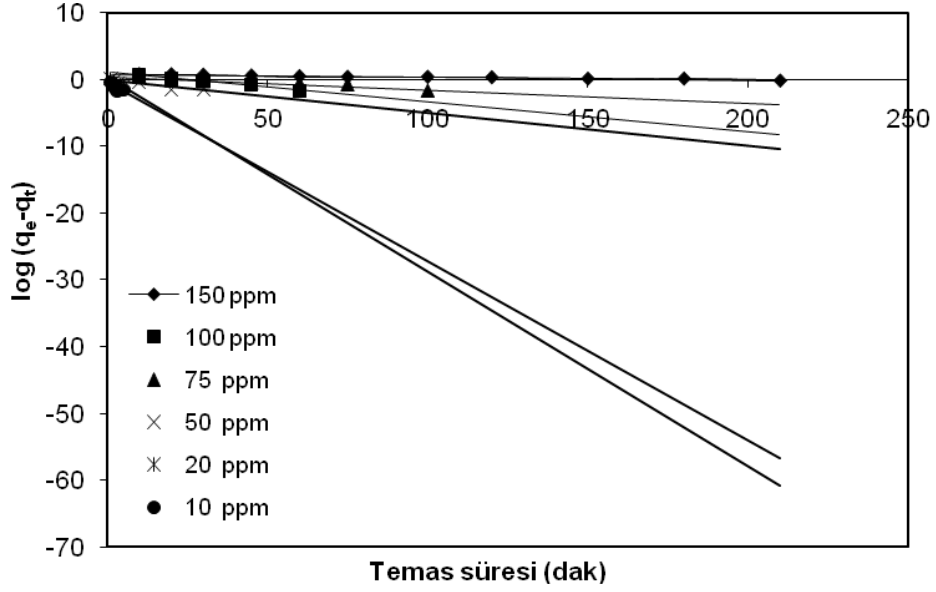
Şekil 4.14. Modifiye köpük tarafından Remazol Brilliant Blue R'nin kolon adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi

Şekil 4.14'e dikkat edilirse 100. dakika akış süresine kadar 10 ve 20 ppm'lik düşük konsantrasyonlar için kolon adsorpsiyonunun sırasıyla % 100 ve % 96,81 olduğu gözlemlendi. 100.dakikadan sonra kolon adsorpsiyonunda az da olsa azalmalar görüldü. 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için kolon adsorpsiyonunun ilk 20. dakikada % 97,70-99,24 aralığında olduğu görülürken ilerleyen sürelerde kolon adsorpsiyonunun azaldığı görüldü. Bu azalma en yüksek konsantrasyon olan 150 ppm için daha fazla, 50 ppm'lik konsantrasyon için daha az olarak belirlenmiştir. 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için giderek azalan kolon adsorpsiyon değerlerinin, çözeltinin tükendiği 150.dakikadaki adsorpsiyonları, sırasıyla % 1,58, 10,20, 38,20 ve 75,60 olarak belirlenmiştir.

#### **4.7. Kinetik İncelemeler**

Yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine safranin ve remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonunun kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi diffüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

Farklı konsantrasyonlarda yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine safranin'in adsorpsiyonu için 60°C'de pH=9'da elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik grafiği Şekil 4.15'de, yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği Şekil 4.16'da ve partikül içi difüzyon grafiği ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.15.** Farklı konsantrasyonlarda safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

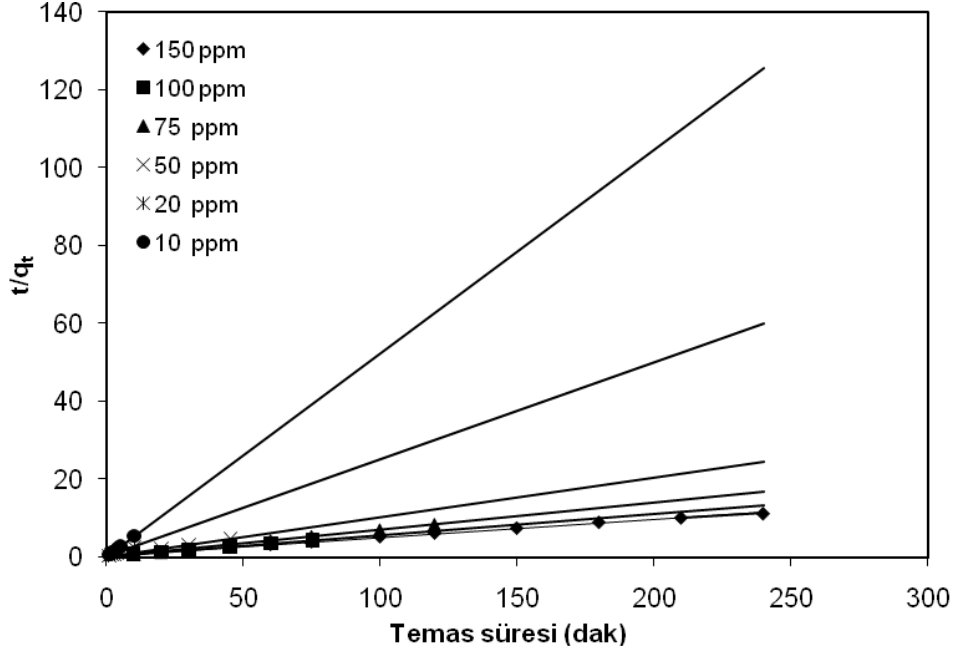
Şekil 4.15'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

10 ppm için; $y = -0,0267x - 0,510$	$R^2 = 0,652$
20 ppm için; $y = -0,291x + 0,391$	$R^2 = 0,984$
50 ppm için; $y = -0,049x - 0,067$	$R^2 = 0,701$
75 ppm için; $y = -0,019x + 0,403$	$R^2 = 0,908$
100 ppm için; $y = -0,038x + 1,247$	$R^2 = 0,977$
150 ppm için; $y = -0,005x + 0,8$	$R^2 = 0,927$

Safranin'in 20 ppm'lik konsantrasyonu hariç, diğer konsantrasyonlar için elde edilen korelasyon değerleri çok yüksek değildir. Teorik ve deneysel  $q_e$  değerlerinin ise birbirine



uymadığı bulunmuştur. Dolayısıyla adsorpsiyonun yalnızca birinci dereceden kinetik modele uymadığı görülmüştür.



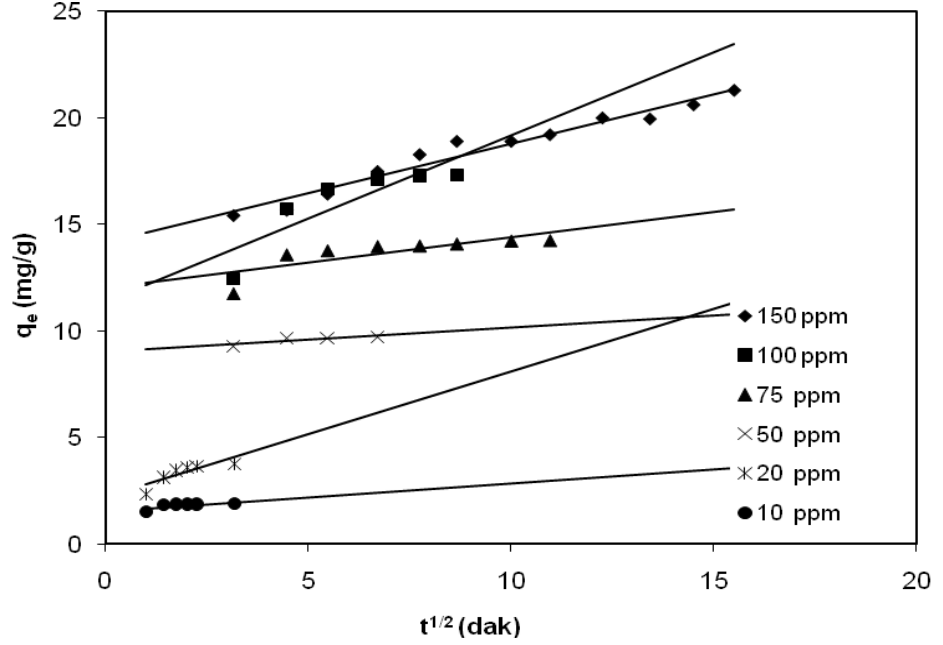
**Şekil 4.16.** Farklı konsantrasyonlarda safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun yalnızca ikinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.16'daki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

10 ppm için; $y=0,523x +0,08$	$R^2=0,999$
20 ppm için; $y=0,249x +0,133$	$R^2=0,998$
50 ppm için; $y=0,101x +0,047$	$R^2=0,999$
75 ppm için; $y=0,069x +0,120$	$R^2=0,999$
100 ppm için; $y=0,049x +0,289$	$R^2=0,999$
150 ppm için; $y=0,046x +0,430$	$R^2=0,998$

Denklemlerden görüleceği gibi çok yüksek korelasyon değerleri elde edilmiş ve ayrıca teorik  $q_e$  ile deneysel  $q_e$ 'lerde çok yakın veya birbirinin aynısı olduğu bulunmuştur. Bu

durum adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden model'e uyduğunu ve safranin ile yer fıstığı kabuğu köpüğü arasında güçlü bir kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.17.** Farklı konsantrasyonlarda safranin'in yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetik grafiği

Şekil 4.17'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

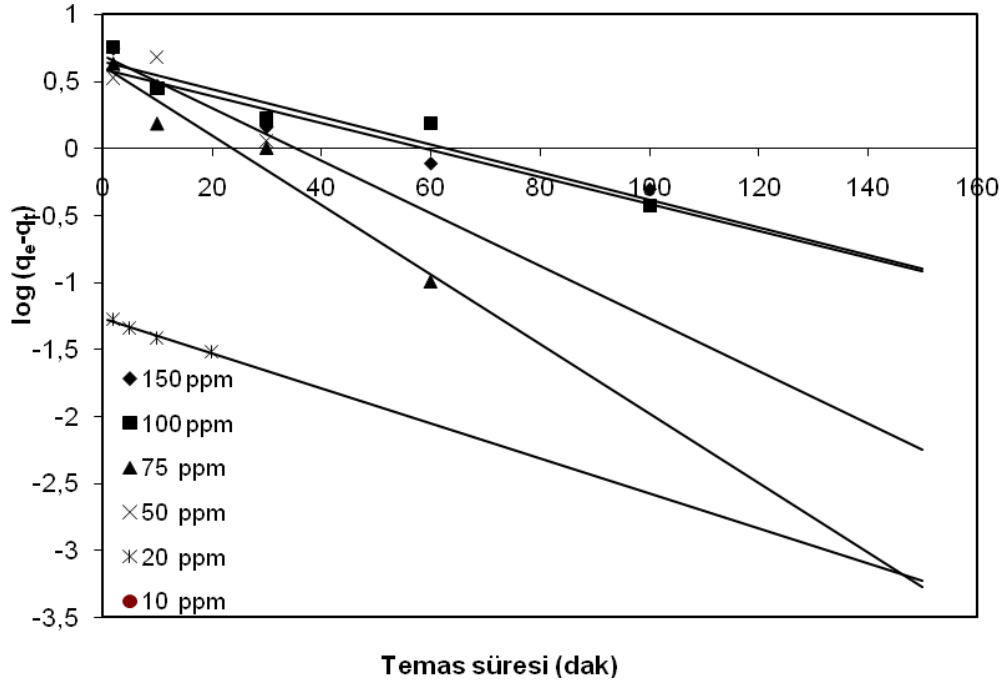
10 ppm için; $y=0,129x + 1,544$	$R^2=0,480$
20 ppm için; $y=0,588x + 2,203$	$R^2=0,689$
50 ppm için; $y=0,111x + 9,037$	$R^2=0,706$
75 ppm için; $y=0,236x + 12,02$	$R^2=0,616$
100 ppm için; $y=1,072x + 10,20$	$R^2=0,863$
150 ppm için; $y=0,472x + 14,25$	$R^2=0,941$

Denklemlere dikkat edildiğinde korelasyon değerlerinin 0,48 ve 0,94 arasında değiştiği görölmektedir. 10 ppm'lik konsantrasyon için korelasyon değeri 0,48 olup çok düşüktür. 20, 50, 75 ve 100 ppm konsantrasyonlar için ise korelasyon değerleri pek yüksek olmayıp sırasıyla 0,689 , 0,706 , 0,616 ve 0,863 değerlerine sahiptir ve bu konsantrasyonlar için partikül içi difüzyon modeline kısmen bir uyumdan bahsedilebilir. 150 ppm'lik konsantrasyon için ise korelasyon değeri 0,941 olarak bulunmuştur ve partikül içi difüzyon modeline uyum söz konusudur. Bu korelasyon değerlerine dikkat edilirse, düşük konsantrasyonlarda partikül içi difüzyon modeline uyum pek gözlenmezken, yüksek konsantrasyonlarda uyum görölmektedir.

**Çizelge 4.9.** Safraninin yerfıstığı kabuğu üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri

C <sub>o</sub> (ppm)	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Partikül içi difüzyon		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	k <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	(Den.) qe (mg/g)
10	0,309	0,614	0,652	1,912	3,419	0,999	0,129	0,48	1,876
20	2,46	0,67	0,984	4,016	0,466	0,998	0,588	0,689	3,767
50	0,857	0,112	0,701	9,9	0,217	0,999	0,111	0,706	9,714
75	2,529	0,043	0,908	14,492	0,039	0,999	0,236	0,616	14,255
100	9,484	0,087	0,977	20,408	0,008	0,999	1,072	0,863	18,55
150	6,309	0,011	0,927	21,739	0,004	0,998	0,472	0,941	21,284

Farklı konsantrasyonlarda yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu için 60°C'de ve pH =3'de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik grafiği Şekil 4.18'de, yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği Şekil 4.19'da ve partikül içi diffüzyon grafiği ise Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.18.** Farklı konsantrasyonlarda remazol brillant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.18'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

$$20 \text{ ppm için; } y = -0,013x - 1,269 \quad R^2 = 0,970$$

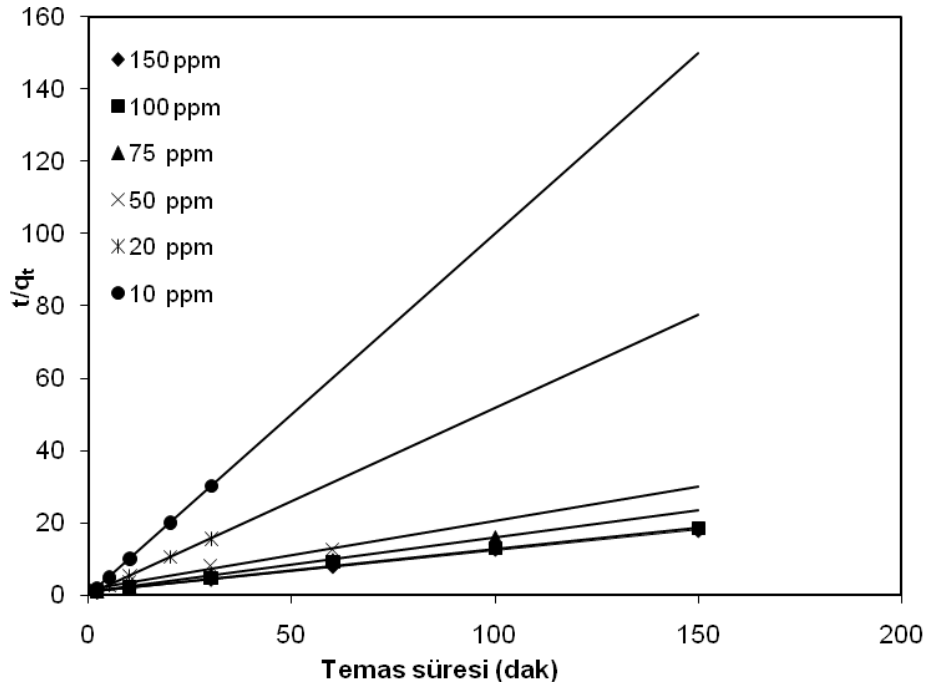
$$50 \text{ ppm için; } y = -0,019x + 0,693 \quad R^2 = 0,753$$

$$75 \text{ ppm için; } y = -0,026x + 0,619 \quad R^2 = 0,954$$

$$100 \text{ ppm için; } y = -0,010x + 0,651 \quad R^2 = 0,912$$

$$150 \text{ ppm için; } y = -0,10x + 0,595 \quad R^2 = 0,904$$

Brillant Blue R'nin tüm konsantrasyonları için elde edilen korelasyon değerlerinin kısmen yüksek olduğu görülmektedir. Ancak teorik  $q_e$  ile deneysel  $q_e$  değerleri uyum içinde olmadığından yalancı birincil dereceden kinetik model'e uygunluğundan bahsedemeyiz.

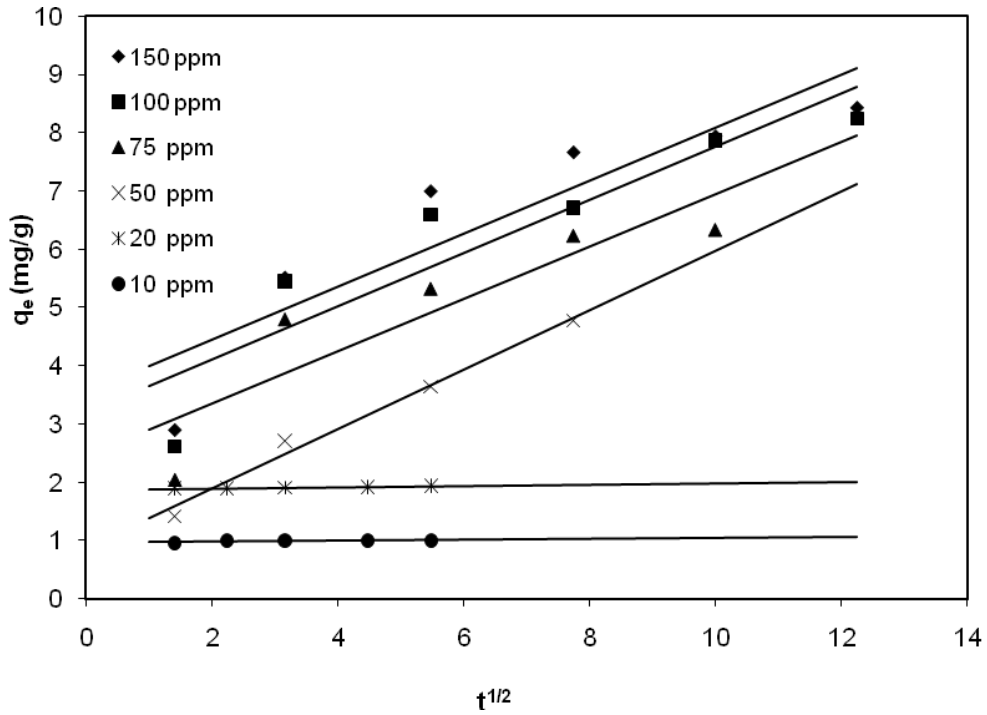


**Şekil 4.19.** Farklı konsantrasyonlarda remazol brilliant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.19'daki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

10 ppm için;	$y=0,997x +0,048$	$R^2=1,000$
20 ppm için;	$y=0,516x +0,074$	$R^2=0,999$
50 ppm için;	$y=0,19x +1,623$	$R^2=0,980$
75 ppm için;	$y=0,150x +0,740$	$R^2=0,998$
100 ppm için;	$y=0,117x +0,930$	$R^2=0,994$
150 ppm için;	$y=0,115x +0,704$	$R^2=0,998$

Denklemlerden de görüldüğü gibi korelasyon değerlerinin  $R^2=0,98-1$  arasında değiştiği görülmekte ve dolayısıyla köpük üzerine remazol brillant blue R'nin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Aynı zamanda deneysel  $q_e$  ile teorik  $q_e$  değerleri ise birbirine yakın olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun bu modele uyması adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bir etkileşim olabileceğine işaret etmektedir.



**Şekil 4.20.** Farklı konsantrasyonlarda remazol brillant blue R'nin yer fıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetik grafiği

Şekil 4.20'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

10 ppm için; $y=0,008x + 0,972$	$R^2=0,434$
20 ppm için; $y=0,011x + 1,864$	$R^2=0,887$
50 ppm için; $y=0,511x + 0,867$	$R^2=0,986$
75 ppm için; $y=0,449x + 2,445$	$R^2=0,788$

$$100 \text{ ppm için; } y=0,455x + 3,205 \quad R^2=0,842$$

$$150 \text{ ppm için; } y=0,455x + 3,534 \quad R^2=0,825$$

Denklemlere dikkat edildiğinde korelasyon değerlerinin 0,434 ile 0,986 arasında değiştiği görülmektedir. 10 ppm'lik konsantrasyon için korelasyon 0,434 olup çok düşüktür ve partikül içi difüzyon modeline uyum yoktur. 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lik konsantrasyonlar için ise korelasyonlar sırasıyla 0,887, 0,986, 0,788, 0,842 ve 0,825 değerlerine sahiptir ve partikül içi difüzyona kısmen uyum olduğu söylenebilir.



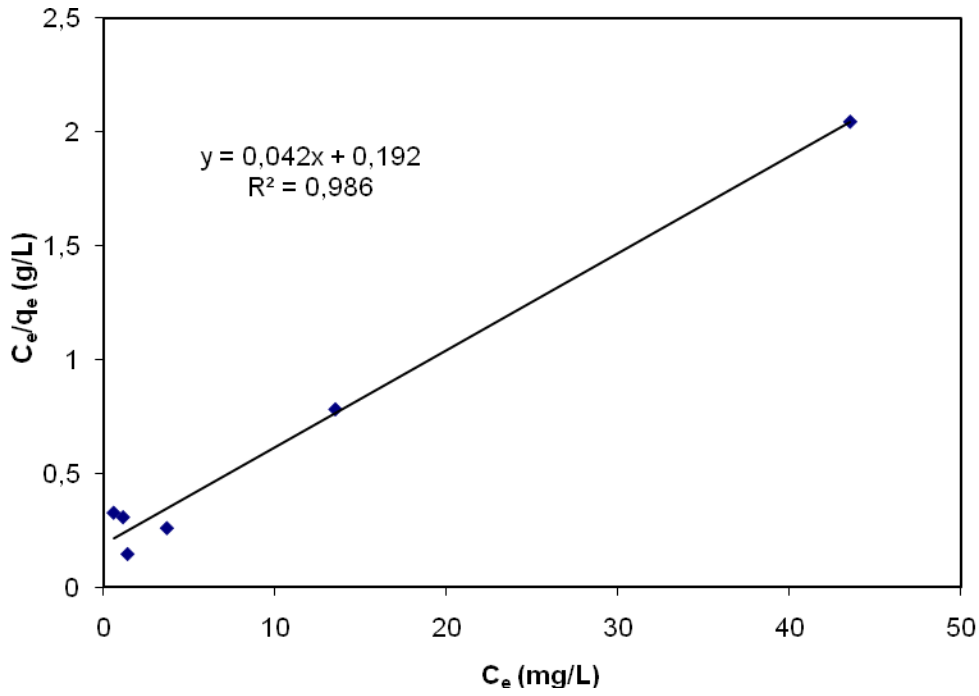
**Çizelge 4.10.** Remazol brilliant blue R' nin yerfıstığı kabuğu köpüğü üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri

C <sub>0</sub> (ppm)	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Partikül içi difüzyon		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	k <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	(Den.) qe (mg/g)
10	-	-	-	1,003	20,708	1	0,008	0,434	1
20	0,053	0,029	0,97	1,937	3,598	0,999	0,011	0,887	1,936
50	4,931	0,043	0,753	5,263	0,022	0,98	0,511	0,986	4,775
75	4,159	0,059	0,954	6,666	0,03	0,998	0,449	0,788	6,329
100	4,477	0,023	0,912	8,547	0,014	0,994	0,455	0,842	8,243
150	3,935	0,023	0,904	8,695	0,187	0,998	0,455	0,825	8,429

#### 4.8. İzoterm İncelemeleri

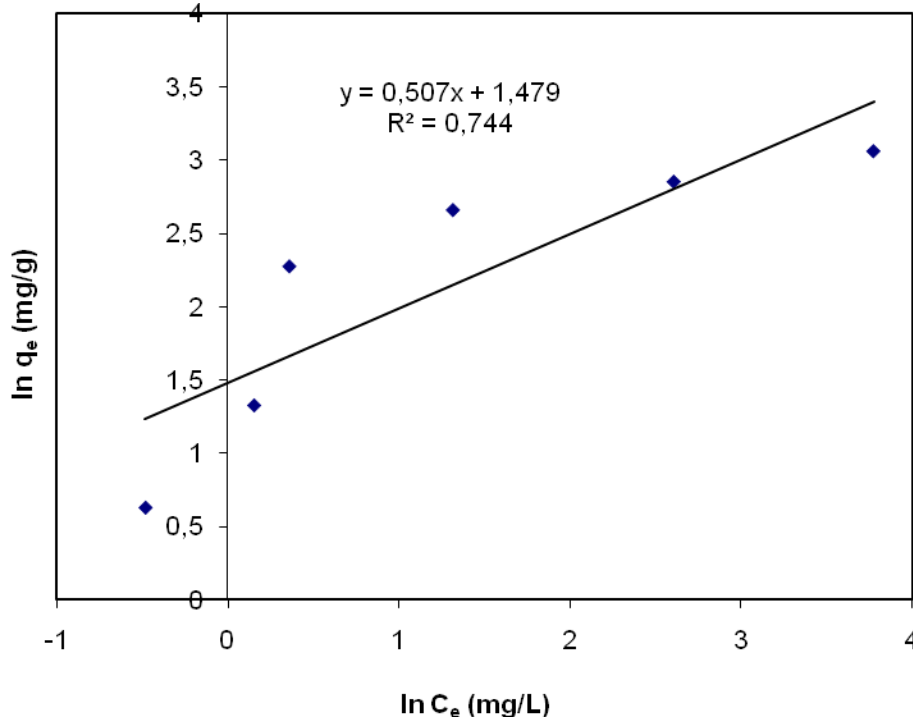
Yer fıstığı kabuğundan elde edilen köpük üzerine safranin ve remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi.

Köpük üzerine safranin için, 60°C'de pH 9'da Eşitlik 1.2. ve 1.5. dikkate alınarak elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

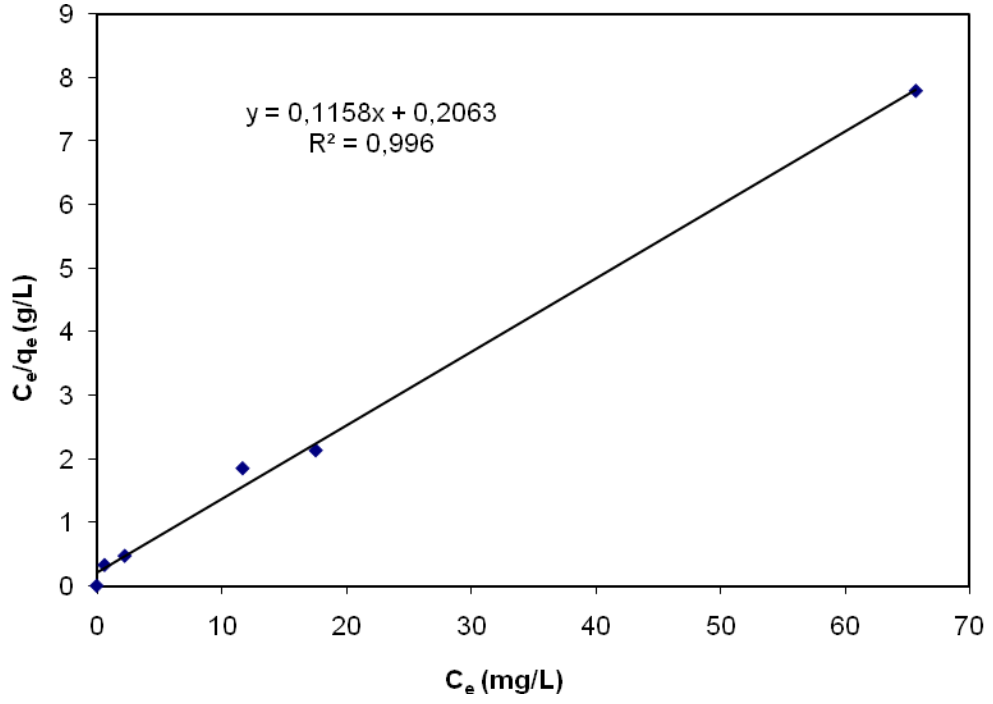
Grafikte de görüldüğü gibi Safranin'in adsorpsiyonu Langmuir izotermine 0,986'lık bir korelasyon değeri ile uyum göstermiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi  $Q_0$  23,80 mg/g ve adsorpsiyon enerjisini işaret eden b değeri ise 0,21 L/mg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun yüksek korelasyon değeri ile Langmuir'e uyum göstermesi yüzeyin homojenliğine ve yüzeyin safranin molekülleri ile tek tabaka halinde (monolayer) örtüldüğüne işaret eder.



**Şekil 4.22.** Safranin'in köpük üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

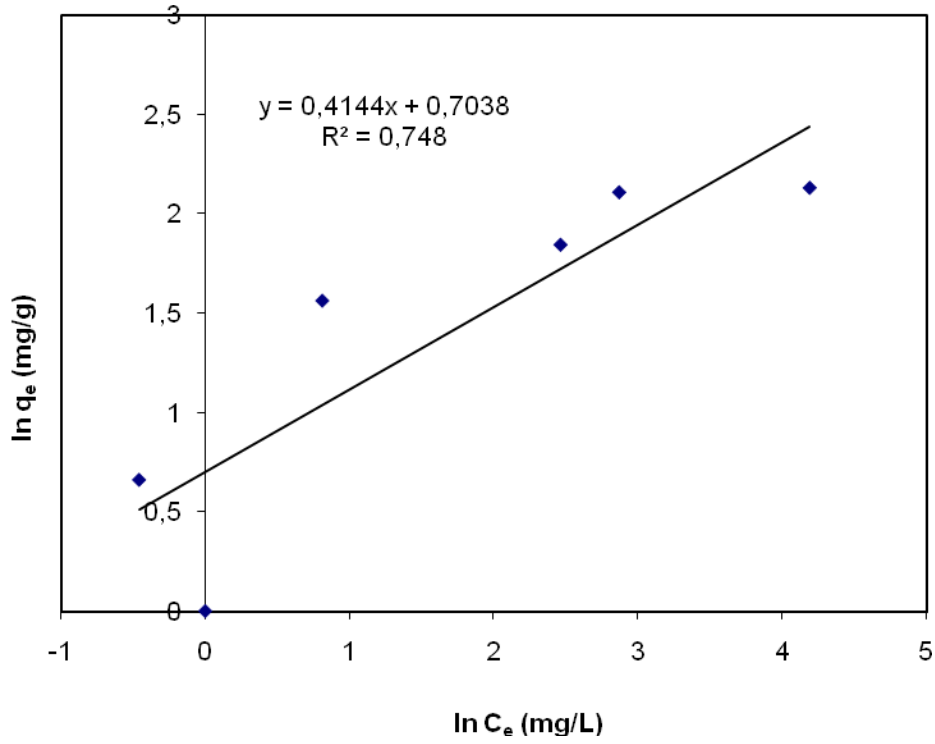
Freunlich izoterminde ise safranin adsorpsiyonu için 0,744'lük bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değer de pek yüksek olmayıp Freundlich izoterminde kısmen uyumdan söz edilebilir. Freunlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değeri 4,38 mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise 1,97 g/L olarak bulunmuştur.

Köpük üzerine Remazol Brillant Blue R'nin adsorpsiyonu için 60°C'de ve pH 3'de elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.23.** Remazol brilant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Grafikten de görüldüğü gibi brilant blue R'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermine 0,996'lık bir korelasyon değeri ile uyum göstermiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $Q_0$  değeri 8,63 mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden  $b$  değeri ise 0,56 L/mg olarak bulunmuştur. Safranin'in adsorpsiyonunda olduğu gibi brilant blue R'nin de adsorpsiyonun yüksek korelasyon değeri ile Langmuir'e uyum göstermesi yüzeyin brilliant blue R'nin molekülleri ile tek tabaka halinde örtüldüğüne işaret eder.



**Şekil 4.24.** Remazol brillant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

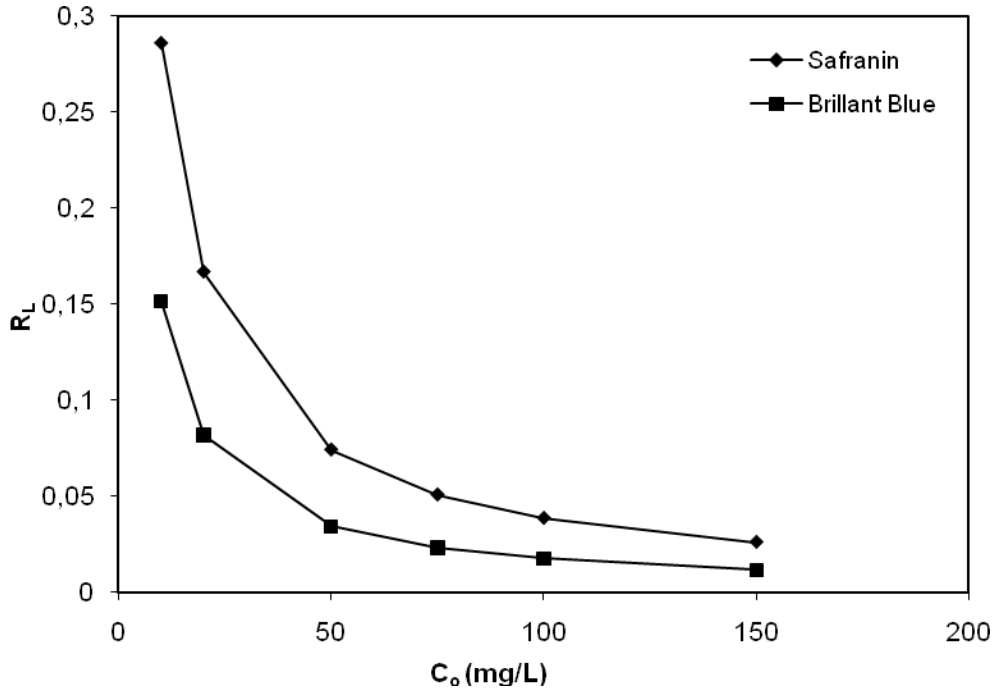
Freunlich izoterminde ise brillant blue R'nin adsorpsiyonu için 0,748'lik bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değer pek yüksek olmayıp Freundlich izotermine kısmen uyumdan söz edilebilir. Freunlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değeri 2,02 mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise 2,41 g/L olarak bulunmuştur.

Köpük üzerine safranin ve remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ise çizelge 4.11'de görülebilir.

**Çizelge 4.11.** Safranin ve Remazol brillant blue R için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Boyar Madde	Langmuir izotermi			Freunlich izotermi		
	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k$ (mg/g)	$n$ (g/L)	$R^2$
Safranin	23,809	0,218	0,986	4,388	1,972	0,744
Brillant blue R	8,635	0,561	0,996	2,021	2,413	0,748

Diğer taraftan Langmuir izoterminin boyutsuz ayırma faktörü olarak adlandırılan  $R_L$  sabiti Safranin ve remazol brillant blue R'nin başlangıç konsantrasyonları olan 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm için ayrı ayrı hesaplandı.  $R_L$ 'nin konsantrasyona karşı çizilen grafiği Şekil 4.25'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.25.** Köpük üzerine adsorplanan safranin ve remazol brillant blue R'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki  $R_L$  değerleri

Şekil 4.25 köpük üzerine adsorplanan safranin ve remazol brillant blue R'nin 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 ppm'lerdeki  $R_L$  değerlerine ait grafiği göstermektedir. Şekilden de

görüldüğü gibi  $R_L$  değerleri düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyonlara doğru gidildikçe azalmaktadır. Bulunan bütün  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasındadır, bu da adsorpsiyonun uyumlu bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir sonuç Namasivayam ve Kavitha tarafından hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbon üzerine Congo Red boyasının adsorpsiyonunu için de elde edilmiştir.  $R_L$  değerlerinin 20, 40, 60 ve 80 (mg/L) başlangıç boyar madde konsantrasyonları için 0 ile 1 arasında olduğu belirlenmiştir.

#### 4.9. Termodinamik İncelemeler

Safranin ve Remazol brillant blue R boyar maddelerinin yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 1.9, 1.10 ve 1.11'e göre hesaplandı. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri Çizelge 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.

**Çizelge 4.12.** Safranin'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

Sıcaklık °C	$K_c$	$\Delta G^\circ$ (j/mol)	$\Delta H^\circ$ (j/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/mol K)
20	8,820	-5303,22	13554,3	64,59
30	13,274	-6513,25		
40	10,617	-6146,06		
50	15,111	-7291,87		
60	19,139	-8170,74		

**Çizelge 4.13.** Remazol brillant blue R'nin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

Sıcaklık °C	$K_c$	$\Delta G^\circ$ (j/mol)	$\Delta H^\circ$ (j/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/mol K)
20	1,082	-187,47	109869	381
30	7,784	-5168,16		
40	499	-16166,95		
50	23,888	-8520,95		
60	499	-17199,98		

Çizelge 4.12 ve 4.13'te görüldüğü gibi, safranin ve brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunda, serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğuna işaret eder. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi ve standart entropi değerleri ise pozitif olarak bulunmuştur. Pozitif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyonun endotermik olarak meydana geldiğine, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri ise adsorbent yüzeyinde bazı yapısal değişimlerin olabileceğine işaret etmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, öncelikle yer fıstığı kabuğundan polietilen tipi köpük üretimi gerçekleştirilmiş ve daha sonra ise bu köpük, sulu çözeltilerden safranin ve remazol brillant blue R boyalarının adsorpsiyonu için bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kesikli ve kolon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde adsorpsiyonun üzerine temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH sıندان etkilendiği görülmüştür. Kesikli sistemde maksimum adsorpsiyonun % 95 ve % 99 arasında olduğu gözlenmiştir. Kolon sisteminde ise adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonunun ve çözelti akış hızının etkisi incelenmiş ve maksimum adsorpsiyonun safraninde % 93 ve % 99 arasında olduğu, remazol brillant blue R’de ise maksimum adsorpsiyonun 10 ve 20 ppm’lik düşük konsantrasyonlar için % 96 ve % 100 olduğu, daha yüksek konsantrasyonlar için ise giderek azaldığı gözlenmiştir.

Ayrıca, her iki boya için, yer fıstığı kabuğu köpüğünün adsorpsiyon kapasiteleri, yer fıstığı kabuğunun adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmış ve köpüğün adsorpsiyon kapasitesinin, yer fıstığınıninkinde biraz daha az olduğu bulunmuştur.

İzoterm incelemelerine göre, safranin ve remazol brillant blue R’nin köpük üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu, Freundlich izoterm modeline ise kısmen uyduğu belirlenmiştir.

Kinetik incelemelere göre, safraninin köpük üzerine adsorpsiyonunu yalancı ikinci dereceden modeline uyduğu ve partikül içi difüzyon modeline ise yüksek konsantrasyonlarda uyduğu gözlenmiştir. Remazol brillant blue R’nin köpük üzerine adsorpsiyonu ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyarken, partikül içi difüzyon modeline ise kısmen uyduğu belirlenmiştir.

Termodinamik incelemelere göre, safranin ve brillant blue R’nin köpük üzerine adsorpsiyonunda, serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ) tüm sıcaklıklar için negatif olarak

belirlenmiştir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi ve standart entropi değerleri ise pozitif olarak belirlenmiştir. Pozitif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyonun endotermik olarak meydana geldiğine, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri ise adsorbent yüzeyinde bazı yapısal değişmelerin olabileceğine işaret etmektedir.

Yapılan bu çalışma sonucunda ekonomik değeri olmayan yer fıstığı kabuğundan üretilen köpüğün boyar madde kirliliklerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Araştırmacılar tarafından yer fıstığı kabuğundan üretilen köpük üzerine başka boyar maddelerin ve metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları da yapılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

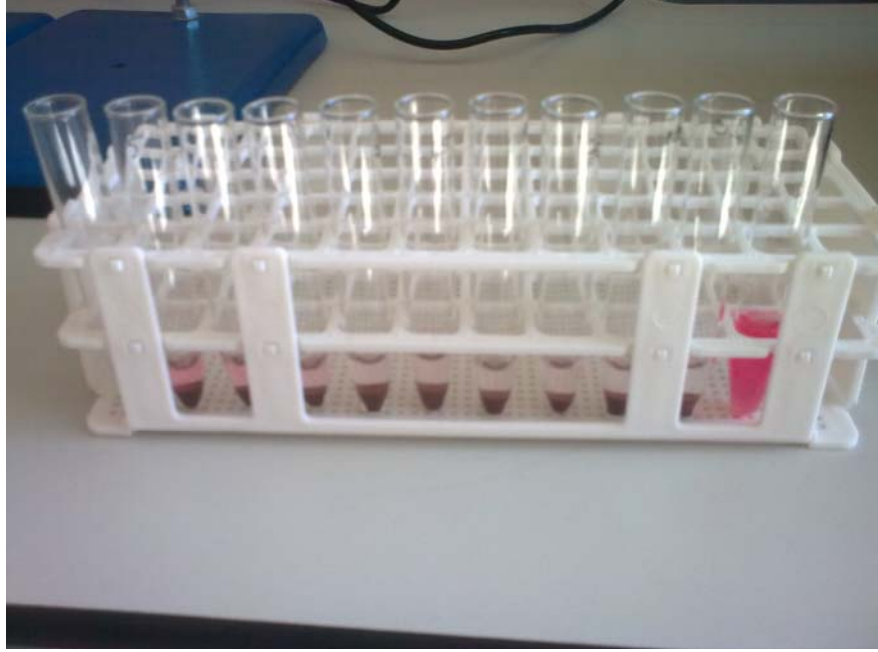
- Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.
- Acemioğlu, B., 2004. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*, 106, 73-81.
- Acemioğlu, B., 2004. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, 93, 99-102.
- 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., Alma, M.H., 2004. Sorption of Copper (II) ions by pine sawdust. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62, 268-272.
- Albayrak, F., 1990. Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözültiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Alma, M.H., Altay M, Dığrak, M., 2003. New polurethane-type rigid foam from liquified wood powders. *Journal of Materials and Science Letters*, 1225, 17-22.
- Anjons, F. S. C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2002. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *Journal of Colloid Interface Science*, 253, 243-246.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*, 92, 263-274.
- Baldez, E.E., Robaina, N.F., Casella, R.J., 2008. Employment of polyurethane foam for the adsorption of metilen blue in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2), 580-586.
- Başıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998. Tekstil Atık Sularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 82-87.
- Chamarthy, S., Seo, C.W., Marshall, W.E., 2001. Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 593-597.

- Chow, A., Branagh, W., Chance J., 1990. Sorption of organic dyes by polyurethane foam. *Talanta*, 37, 407-412.
- Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.
- Cing, S., 2001. *Tekstil Boyalarının Renginin Giderilmesinde Mikroorganizma Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Çiçek, İ., 1998. *Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh., İstanbul.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1984. *Temel Üniversite Kimyası*. Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık. Ltd. Şti, Ankara.
- Fong, P., Chow A., 1992. Extraction of aromatic acids and phenols by polyurethane foam. *Talanta*, 39, 497-503.
- Gilles P., Juan, M. I., 1998. Specific and non-specific bioadhesive particulate systems for oral delivery to the gastrointestinal tract. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 34, 191-219.
- Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu, H., Yang, C., 2005. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments*, 67, 175-181.
- Gündoğan, R., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Cebe, M., 2006. Adsorption of Cr(III), Ni(II), Zn(II), Co(II) ions onto phenolated wood resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2838-2846.
- Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo-Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Kertmen, M. 2006. *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1, 47-55.
- Namasiyawam, C., Kavitha, D., 2002. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47-58.

- Naumczyk, J., Szyprkowiak, L., Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical treatment of textile wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24.
- Nigam, P.G., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant R., 2000. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219–226
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E., Namboodri, C.G., 1995. A Demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone. *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.
- Ramsay, J.A., Nguyen, T., 2002. Decoloration of textile dyes by *trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. *Biotechnology Letters*, 24, 1757-1761
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International* 28, 29-33.
- Sarikaya, Y.2000. *Fizikokimya.3. Baskı*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1185.
- Şahin, L. 1998. Bazı Kil Minerallerinde Ağır Metal Adsorpsiyonu . Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Şakalar, N. 2009. Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyon Tekniğiyle Uzaklaştırılması İçin Yer Fıstığı Kabuğu ve Yer Fıstığı Kabuğu Kömürünün Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Weber, W.J., Saint, J., 1963. Eng. Div. ASCE 89 (SA2) 31.
- Werbowsky, R., Chow A., 1996. Extraction of azo dyes by polyurethane foam. *Talanta*, 43, 263-274.
- Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., 1991. Effect of temperature on the removal of Lead (II) by adsorption on clay and wollastonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 51(1), 47-60.
- Wartelle, L.H., Marshall, W.E., 2000. Citric acid modified agricultural by products as copper ion adsorbents. *Advence in Environmental Resarch*, 4, 1-7.

<http://www.nuhpanel.com.tr>

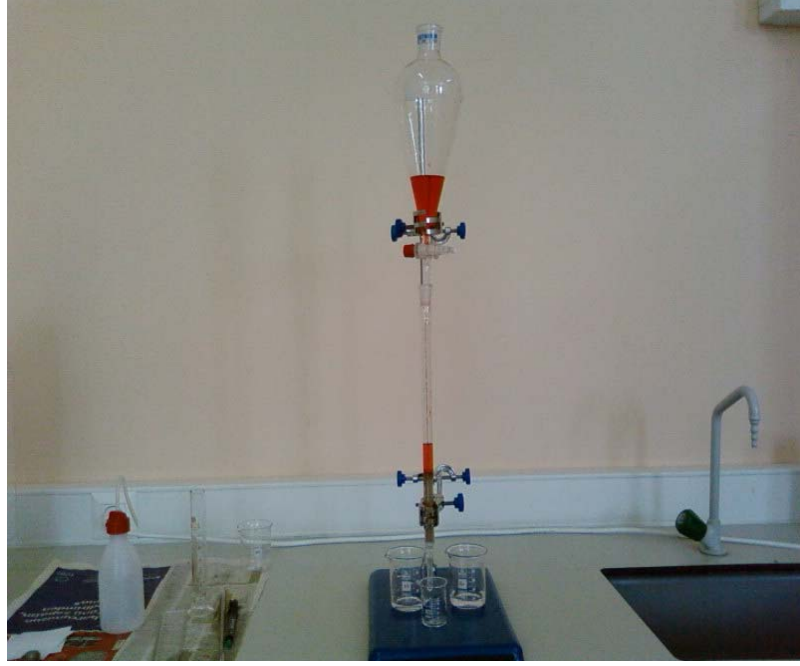
## EKLER



**Ek Şekil 1.** Adsorpsiyon Çalışması Sonrası Rengi Açılan Safranin Boyası



**Ek Şekil 2.** Adsorpsiyon Çalışması Sonrası Rengi Açılan Remazol Brilliant Blue R Boyası



**Ek Şekil 3.** Kolon Adsorpsiyon Çalışması Sonrası Rengi Açılan Safranin Boyası



**Ek Şekil 4.** Kolon Adsorpsiyon Çalışması sonrası Rengi Açılan Remazol Brilliant Blue R Boyası



**Ek Şekil 5.** Köpük yapımında kullanılan homojenizatör



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Melike Hilal BİLİR  
**Doğum Yeri** : Diyarbakır  
**Doğum Tarihi** : 24.02.1984  
**E Posta** : melikehilalbilir@gmail.com  
**Yabancı Dili** : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Okul, mezuniyet yılı, şehir):**

**Ortaöğretim** : Mehmet Emin Resulzade Anadolu Lisesi, 2002, Ankara  
**Lisans** : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2007, K. Maraş  
**Yüksek Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi