



**BOYAR MADDE GİDERİMİNDE BİYOSORBENT OLARAK DOĞAL
MALZEMELERİN KULLANILABİLİRLİĞİ**

Filiz ORMAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2019

Filiz ORMAN tarafından hazırlanan “BOYAR MADDE GİDERİMİNDE BİYOSORBENT OLARAK DOĞAL MALZEMELERİN KULLANILABİLİRLİĞİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Ö. Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Nezahat BOZ

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacı Bayram Veli Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/01/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Filiz ORMAN

14/01/2019

BOYAR MADDE GİDERİMİNDE BİYOSORBENT OLARAK DOĞAL MALZEMELERİN KULLANILABİLİRLİĞİ

(Doktora Tezi)

Filiz ORMAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2019

ÖZET

Son yüzyılda, endüstriyel gelişme neticesinde oluşan çevre kirliliği insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerden biri haline gelmiştir. Özellikle tekstil endüstrisi atık suları, su ve toprağa karışarak bütün canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Tekstil atık suyunun içerdiği boyanın giderimi için kullanılan yöntemlerden birisi de adsorpsiyon prosesidir. Tekstil endüstrisi atık sularında görülen boyalar genellikle reaktif boyalardır. Bu amaçla, Reaktif Mavi 221’den hazırlanan sentetik atık sudan boyanın kesikli sistemde adsorpsiyonu çalışılmış ve başlangıç boya derişiminin, sıcaklığın ve pH’ ın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu doğrultuda pirina, badem kabuğu ve fındık kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda pirinanın, badem kabuğunun ve fındık kabuğunun 30 dakikalık denge süresindeki yüzde boya giderimi değerleri sırasıyla 52,68, 50,18 ve 49,72 olarak tespit edilmiştir. Deneysel veriler Freundlich izoterm modeline uygun çıkmıştır ve Freundlich izotermi regresyon katsayısı en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiği sıcaklıklarda yani 40°C’ daki badem kabuğu için 0,94; ve 20°C’ daki pirina için 0,76; fındık kabuğu için 0,88 olarak tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91212

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Reaktif Mavi 221, Fındık Kabuğu, Pirina, Badem Kabuğu, Kesikli Sistem

Sayfa Adedi : 111

Danışman : Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

USAGE OF NATUREL MATERIALS AS BIOSORBENT FOR DYE ABSORPTION

(Ph. D. Thesis)

Filiz ORMAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2019

ABSTRACT

For the last century, industrial pollution due to quick industrialization became one of the major issues that affect human health. Especially dyed wastewater, resulting from textile industry, reaches water and soil and harms all living and non-living creatures. One way of disposing the textile dye waste from water is adsorption process. Most common products of textile industry are reactive dyes. For this reason, synthetic dyed waste prepared from reactive blue 221 at batch process is used for dye adsorption is investigated in order to see the effect of initial dye concentration, temperature and PH. Accordingly olive pomace, almond shell and hazelnut shell is used as adsorbent. Dye removal percentage of olive pomace, almond shell and hazelnut shell at 30 minutes contact time are measured as 52,68, 50,18 and 49,72 respectively. Experimental results of this study is compatible with Freundlich isotherm model and for the temperature at which the maximum adsorption capacity is observed, the Freundlich isotherm regression coefficient is measured as 0.94 for almond shell at 40°C; 0,76 for olive pomace at 20°C; 0,88 for hazelnut shell at 20°C.

ScienceCode : 91212

KeyWords : Adsorption, Reactive Blue 221, Hazelnut Shell, Olive Pomace, Almond Shell, Batch System

PageNumber : 111

Supervisor : Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocalarım Prof. Dr. Ayşe MURATHAN ve Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN' a, bana zaman ayırarak, bilgi ve önerilerini paylaşan sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ ve Prof. Dr. Göksel ÖZKAN' a, Deneysel çalışmalarım sırasında, desteklerini gördüğüm Bölüm personeli ve Lisansüstü öğrencilerine özellikle Hatice Begüm MURATHAN'a, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşim Şener ORMAN ve babam Ramazan ÖNEY' e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Boyalar	3
2.1.1. Katyonik (bazık) boyalar	3
2.1.2. İyonik olmayan (dispers) boyalar	3
2.1.3. Anyonik (reaktif, direkt ve asit) boyalar	3
3. ADSORBENT.....	9
3.1. Doğal Adsorbentler	9
3.1.1. Lignoselülozik yapılar.....	9
3.2. Yapay Adsorbentler	12
4. ADSORPSİYON	13
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	14
4.1.1. Adsorbentin yüzey alanı.....	14
4.1.2. Adsorbentin tanecik boyutu	14
4.1.3. Adsorbatın çözünürlüğü.....	14
4.1.4. Karıştırma hızı.....	14

	Sayfa
4.1.5. Çözelti pH'ı.....	15
4.1.6. Sıcaklık.....	15
4.1.7. Adsorbentin gözenek boyutu	15
5. ADSORPSİYON İZOTERMİ.....	17
5.1. Freundlich İzotermi	17
5.2. Langmuir İzotermi	18
5.3. Temkin İzotermi.....	19
6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ.....	21
6.1. Adsorpsiyon Termodinamiği	21
6.2. Adsorpsiyon Kinetiği	21
6.2.1. Birinci dereceden kinetik model	22
6.2.2. İkinci dereceden kinetik model	22
6.2.3. Partikül içi difüzyon.....	23
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	27
8. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
8.1. Adsorbentlerin Hazırlanması	37
8.1.1. Öğütme.....	37
8.1.2. Yıkama, süzme ve kurutma.....	37
8.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	38
9. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR	39
9.1. Denge Süresinin Belirlenmesi.....	39
9.2. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonu Üzerine Bazı Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi	42
9.2.1. Başlangıç derişiminin Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi.....	42
9.2.2. pH'ın Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi.....	44
9.2.3. Sıcaklığın Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi.....	48

Sayfa

9.3. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonu Deney Verilerinin Denge İzotermlerine Uygulanması	50
9.3.1. Fındık kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 Boyasının adsorpsiyonu için denge izotermelerinin uygulanması	50
9.3.2. Badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için denge izotermelerinin uygulanması	53
9.3.3. Pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için denge izotermelerinin uygulanması.....	56
9.4. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonunun Termodinamik Açıdan Değerlendirilmesi	60
9.5. Fındık Kabuğu, Pirina ve Badem Kabuğu Üzerinde Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uygulanması	63
9.6. Fındık Kabuğu, Pirina ve Badem Kabuğu Adsorbentleri Üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının Adsorpsiyonuna Ait Spektroskopik Analizlerin Değerlendirilmesi.....	70
9.6.1. SEM ile karakterizasyonları.....	70
9.6.2. BET analizi ile yüzey alanlarının belirlenmesi	72
9.6.3. FTIR ile karakterizasyonları	75
10. ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	83
EKLER.....	91
EK-1. Reaktif Mavi 221 boyası için kalibrasyon grafiği.....	92
EK-2. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri	93
EK-3. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri.....	96
EK-4. BET yüzey analizi sonuçları	99
EK-5. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri	101
EK-6. Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değişimi.....	106
EK-7. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için örnek termodinamik hesaplama.....	109

ÖZGEÇMİŞ	111
----------------	-----



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Önemli reaktif boya grupları.....	4
Çizelge 8.1. Adsorbentlerden fındık kabuğu ve badem kabuğunun selüloz yüzdeleri .	37
Çizelge 9.1. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri	53
Çizelge 9.2. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri	56
Çizelge 9.3. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri	59
Çizelge 9.4. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	60
Çizelge 9.5. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	61
Çizelge 9.6. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	62
Çizelge 9.7. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	65
Çizelge 9.8. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	67
Çizelge 9.9. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	69
Çizelge 9.10. Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentlerin yüzey alanı değerleri	72
Çizelge 9.11. Fonksiyonel gruplara göre FTIR piki değerlendirmeleri.....	75
Çizelge 9.12. Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri	76
Çizelge 9.13. Badem kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri.....	77
Çizelge 9.14. Fındık kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Reaktif boyaların moleküler yapısı	4
Şekil 2.2. Reaktif Mavi 221 boya molekülü	5
Şekil 2.3. Monoklorotriazin ile selüloz arasındaki reaksiyon.....	6
Şekil 2.4. Vinil sülfon grubu ile selüloz arasındaki reaksiyon	6
Şekil 2.5. Boya molekülü ile selüloz arasında hidrojen bağı oluşumu.....	7
Şekil 2.6. Reaktif Mavi 221 boyası ile vinilsülfon arasındaki adsorpsiyon mekanizması	7
Şekil 3.1. Katılarda rastlanan gözenek tipleri.....	9
Şekil 3.2. Selüloz molekülünün yapısı	10
Şekil 3.3. Hemiselüloz molekülünün yapısı	11
Şekil 3.4. Lignin molekülünün yapısı.....	12
Şekil 4.1. Katı yüzey üzerine, sıvı moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi.....	13
Şekil 5.1. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm çeşitleri	17
Şekil 6.1. Adsorpsiyon tepkimesinin basamaklarının şematik olarak gösterimi	25
Şekil 9.1. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi.....	39
Şekil 9.2. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi.....	40
Şekil 9.3. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi.....	40
Şekil 9.4. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi.....	42
Şekil 9.5. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi.....	43
Şekil 9.6. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi	43

Şekil	Sayfa
Şekil 9.7. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	45
Şekil 9.8. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.....	45
Şekil 9.9. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi	45
Şekil 9.10. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda pH' ın zeta potansiyeli üzerine etkisi	46
Şekil 9.11. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda pH' ın zeta potansiyeli üzerine etkisi	47
Şekil 9.12. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda pH' ın zeta potansiyeli üzerine etkisi	47
Şekil 9.13. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi	48
Şekil 9.14. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	49
Şekil 9.15. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi	49
Şekil 9.16. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	50
Şekil 9.17. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	51
Şekil 9.18. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi.....	52
Şekil 9.19. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun izotermi.....	53
Şekil 9.20. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	54
Şekil 9.21. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	54

Şekil	Sayfa
Şekil 9.22. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi.....	55
Şekil 9.23. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun izotermi	56
Şekil 9.24. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	57
Şekil 9.25. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	57
Şekil 9.26. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi	58
Şekil 9.27. Denge süresinde 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun izotermi.....	59
Şekil 9.28. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi	60
Şekil 9.29. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	61
Şekil 9.30. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerinin belirlenmesi	62
Şekil 9.31. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği.....	64
Şekil 9.32. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derece hız kinetiği	64
Şekil 9.33. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.....	65
Şekil 9.34. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği.....	66
Şekil 9.35. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derece hız kinetiği	66
Şekil 9.36. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli.....	67
Şekil 9.37. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği.....	68

Şekil	Sayfa
Şekil 9.38. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derecede hız kinetiği	68
Şekil 9.39. 20 ⁰ C, 30 ⁰ C, 40 ⁰ C ve 50 ⁰ C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli	69
Şekil 9.40. Fındık kabuğunun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	73
Şekil 9.41. Pirinanın adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	73
Şekil 9.42. Badem kabuğunun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	74
Şekil 9.43. Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri	76
Şekil 9.44. Badem kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri	77
Şekil 9.45. Fındık kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri	78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 9.1. Badem kabuğunun a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	71
Resim 9.2. Fındık kabuğunun a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	71
Resim 9.3. Pirinanın a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri	71



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
a	Langmuir izoterminde birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı sabiti (mol/mg)
Abs.	Absorbans değeri
A_T	Temkin izoterminde Toth sabiti (L/g).
b	Langmuir izoterminde enerji sabiti
B	Temkin izoterminde adsorpsiyon ısısı sabiti (J/mol)
b_T	Temkin izoterm sabiti (L/mg)
C	Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boya derişimi (mg/L)
C_e	Denge anında çözeltideki boya derişimi (mg/L)
C_o	Boya başlangıç derişimi (mg/L)
C_t	t anındaki boya derişimi (mg/L)
K	Denge sabiti
k_{ads,1}	Yalancı birinci mertebe kinetik model adsorpsiyon hız sabiti (min ⁻¹)
k_{ads,2}	Yalancı ikinci mertebe kinetik model adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)
K_f	Freundlich izoterminde deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min ^{1/2})
m	Adsorbent miktarı (g)
n	Freundlich izoterminde adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Denge anında birim adsorbent üzerine adsorplanan boya miktarı (mg/g)
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg boya/g katı)
R	İdeal gaz sabiti (J/mol K).
T	Mutlak sıcaklık (K)

Simgeler**Açıklamalar** **$t^{1/2}$**

Yarılanma süresi (min.)

 V_t

t anındaki çözelti hacmi (L)

 ΔG

Standart serbest enerji değişimi (kJ /mol)

 ΔH

Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

 ΔS

Standart entropi değişimi (kJ/mol)

Kısaltmalar**Açıklamalar****BET**

Brunauer–Emmett–Teller Yüzey alanı analizi

FTIR

Fourier Transformu Kızılötesi Spektroskopisi

IUPAC

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması, sağlıksız kentleşme ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevre kirliliği en önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Kirlilikte en büyük payı endüstriyel kirletici kaynaklar oluşturmaktadır. Bu endüstriyel kirleticiler içinde en önemli parametre ise sentetik boya içeren atık sulardır. Bu atık sulardaki boya molekülleri görünür ışığı (400-750nm dalga boyunda) absorbe edebilmesinden dolayı ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi etkiler. Bunun sonucu olarak da ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunda azalma meydana gelmektedir. Bu sebeple boyaların giderimi her geçen gün daha fazla üzerinde durulması gereken bir sorun haline gelmiştir [1].

Boya giderimi yöntemleri arasında en verimli olan ve işletme kolaylığı açısından en uygun olan yöntem ise adsorpsiyon prosesidir. Ancak adsorpsiyonun uygulanabilirliği ve adsorbent seçimi işletme maliyeti açısından en önemli parametreyi oluşturmaktadır. Çünkü ticari adsorbentlerden olan aktif karbonlar avantajlarının yanı sıra çok yüksek maliyetlerde elde edilirler. Bu nedenle son zamanlarda adsorpsiyon proseslerinde daha düşük maliyetli olan adsorbentlerin kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar öne çıkmaktadır.

Lignoselülozik yapıların, ucuz ve bol bulunur bir hammadde oluşu ve kimyasal bileşiminin biliniyor olması sebebiyle, adsorpsiyon proseslerinde kullanımı artış göstermiştir [2,3,4]. Lignoselülozik yapılar selüloz ve hemiselülozun, hidrojen ve kovalent bağlar ile lignine bağlanmasıyla oluşmaktadırlar. Düz zincirli yapıdaki selüloz molekülü, binlerce glikoz molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Hemiselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Selülozdan daha kısa zincir yapısı vardır ve farklı tipteki şeker yapılarından oluşmuş olan dallanmış bir polimerdir. Lignin ise polifenolik yapıda bir makromoleküldür. Diğer polisakkaritlerinden farklı olarak üç boyutlu bir polimerdir. Bu yapısı sayesinde bağlayıcılık görevi üstlenmiştir. Lignini oluşturan monomerler, eter bağlarıyla selüloz ve hemiselülozla bağlanarak karmaşık yapıdaki polimerleri oluştururlar [5].

Adsorbsiyon, çözünmüş moleküllerin çözücüyü reddetme özelliği veya katıya olan ilgisi veya her ikisinin kombinasyonu sonucu katı yüzey (adsorbent) üzerinde birikimi olayıdır. Diğer bir ifadeyle, bir bileşenin birlikte bulunduğu bir fazdan ayrılarak diğer bir fazın yüzeyine birikmesi olarak tanımlanabilir [6,7].

Bu çalışmada, atıksulardan boya gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentlere alternatif olabilecek fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri kullanılmıştır. Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda pH, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi ortam parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi ve termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyon mekanizması ve termodinamiği açıklanmaya çalışılmıştır.



2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Boyalar

Boyalar, kromofor adı verilen aromatik yapıli kromojen gruplarını içeren molekülledir. Kromofor boyaya renk veren gruptur. Boyaları temel olarak 3 grupta sınıflandırabiliriz [8,9].

2.1.1. Katyonik (bazik) boyalar

Bazik grup (örneğin $-NH_2$) moleküldeki çözünürlüğü sağlayan gruptur ve boyadaki asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak ise anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır [10]. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden dolayı anyonik grup içeren liflere bağlanırlar.

2.1.2. İyonik olmayan (dispers) boyalar

Yapılarında hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bu boyalar bir iç tuz oluşturarak boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boya gibi davranış gösterirler [10].

2.1.3. Anyonik (reaktif, direkt ve asit) boyalar

Suda çözünen gruplardan sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Rengi, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre asidik ve direkt boyalar bu gruba girer [11].

Direkt boyalar

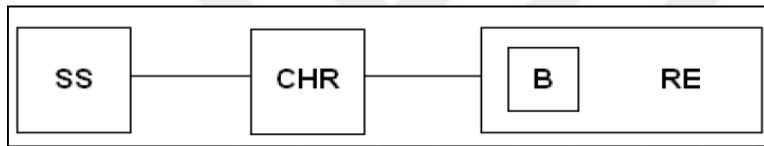
Direkt boyalar çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içeren anyonik boyalardır. Sudaki çözünürlüklerinin fazla olmasından dolayı daha düşük yaş haslıklarına sahiptirler.

Asidik boyalar

Asidik boyalargenellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküller yapılarında bir veya birden fazla SO_3H sülfonik asit grubu veya $COOH$ karboksilik asit grubu içermektedirler [12].

Reaktif boyalar

Reaktif boyalardığer bütün boyalardan farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyalardır. Yapılarında suiçerisinde üniform bir şekilde çözünmeyi sağlayan sülfon çözünür grupları bulunur. Boyaya renk veren kısmı ise renkli kromofor grubudur. Boyayı reaktif gruba bağlayan grup da köprü grubudur ki bunlar $-NH_2$, $-CO$ ve $-SO_2$ gibi gruplardır. Bu grupların köprü görevi görmesinin dışında reaktif grup reaktivitesi gibi etkileri de vardır [13]. Şekil 2.1’de verildiği gibi reaktif boyaların moleküler yapısı;kromofor taşıyan renkli grup (CHR), reaktif boyanın suda çözünmesini sağlayan grup (SS) vekromofor grupla aktif grup arasındaki bağı kuran grup (B) olmak üzere üç ana gruptan oluşmaktadır. Burada RE ise, selülozun hidroksil kökleriyle kimyasal etkileşime girerek boyanın liflere çekilmesini sağlayan gruptur [10].



Şekil 2.1. Reaktif boyaların moleküler yapısı [10]

Çizelge 2.1’de belirtilen boya grupları arasındaki en önemli reaktif boya grubu nükleofilik katılma mekanizması ile eter bağı oluşturan ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılan β -sulfatoetilsülfon (Vinilsülfon) boyalardır [14].

Çizelge 2.1. Önemli reaktif boya grupları [14]

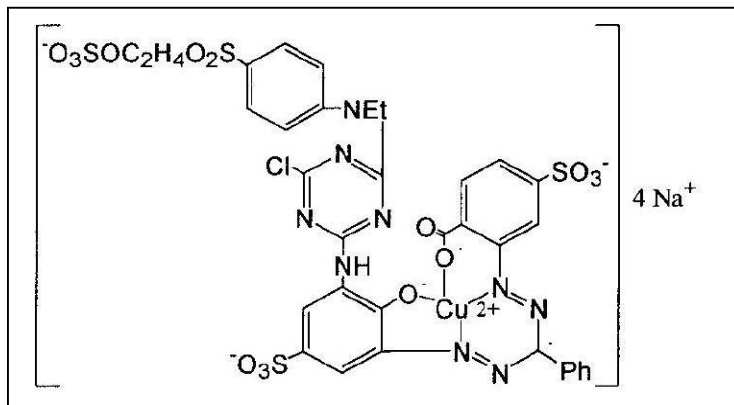
Reaktif	Grup	İmal Yılı	Ticari İsmi ve İmalatçı Firma	Uygulama Alanı
Vinilsülfon (VS)	D-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ Na (D-SO ₂ CH=CH ₂)	1957	Sumifix (Sumitomo) Remazol (Hoechst) Celmazol (Mitsui) Diamira (Mitsubishi)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Diklortriazin (DCT)		1956	Procion MX (ICI) Basilen M (BASF) Mikacion (Kayaku)	Emdirme
Monoklortriazin (MCT)		1957	Procion H (ICI) Cibacron (Ciba-G.) Drimarene P (Sandoz) Basilen E, P, (BASF) Kayacion P, A, E, (Kayaku)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Monoflortriazin (MFT)		1978	Cibacron F (Ciba-G.) Levafix EN (Bayer)	Emdirme

Çizelge 2.1. (devam) Önemli reaktif boya grupları [14]

Triklorprimidin (TCP)		1960	Cibacron T (Ciba-G.) Drimarene X (Sandoz) Drimarene Z (Sandoz)	Emdirme, Kontinü boyama, Baskı
Diflormono- klorprimidin (DFMCP)		1970	Drimarene K (Sandoz) Drimarene R (Sandoz) Levafix E-A (Bayer) Levafix P-A (Bayer)	Çektirme, Emdirme ve Baskı
Flormetilklor-primidin (FMCP)		1980	Levafix P-N (Bayer)	Kontinü boyama ve Baskı
Diklorokinoksalin (DCQ)		1961	Levafix E (Bayer)	Emdirme
Bifonksiyonel (MCT+MCT)		1968	Procion HE (ICI) Cibocron E (Ciba-G.)	Çektirme
Bifonksiyonel (VS+MCT)		1980	Sumifix Supra (Sumitomo)	Çektirme, Emdirme ve Baskı

Reaktif Mavi 221 boyası

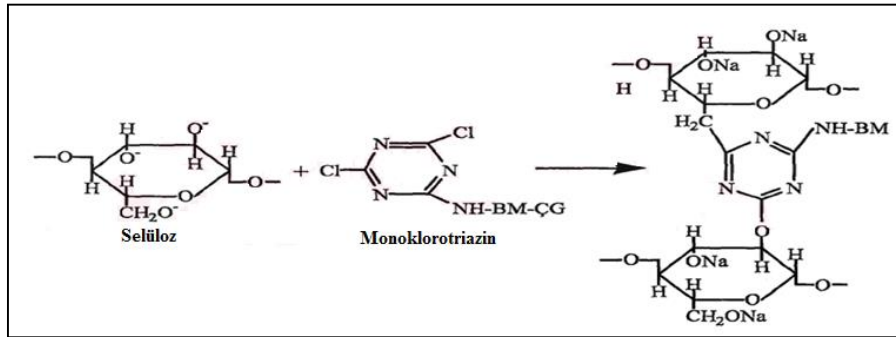
Şekil 2.2.' de verilen ve Eksoy Kimya/ İST. Firmasından temin edilen Reaktif Mavi 221 (Blue KBR -C.I. 221) boyası heterobifonksiyonel yapıda olup monoklorotriazin ve vinilsülfon reaktif gruplarının bulunduğu bakır kompleks yapıdadır, molekül ağırlığı 1125,4 g/mol, maksimum absorblama dalga boyu ise 604 nm'dir [15].



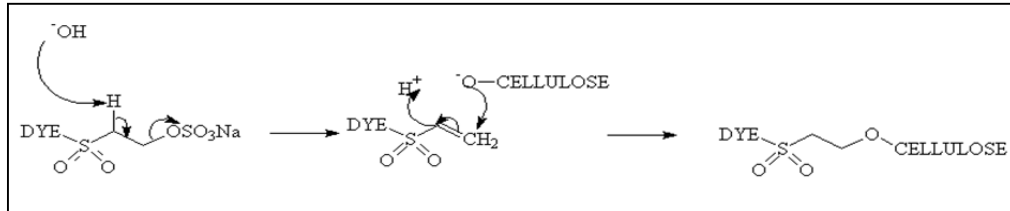
Şekil 2.2. Reaktif Mavi 221 boya molekülü [15]

Selüloz ile Reaktif Mavi 221 boya molekülü arasındaki bağlar

Selüloz ile boya arasındaki bağların durumu monoklorotriazin ve vinilsülfon boyarmaddeleri arasındaki ilişki ile açıklanabilir. Monoklorotriazin ile selüloz arasındaki bağ Şekil 2.3’ de, vinil sülfon grubu ile selüloz arasındaki bağ ise Şekil 2.4’ de gösterilmiştir. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’ de görüldüğü üzere molekülde yer alan iki reaktif maddenin varlığının adsorpsiyonu artırdığı düşünülmektedir. Ancak Vinil Sülfon grubu monoklorotriazine göre daha reaktif olduğundan adsorpsiyonun çoğu vinilsülfonla selüloz arasında gerçekleşmektedir [16].

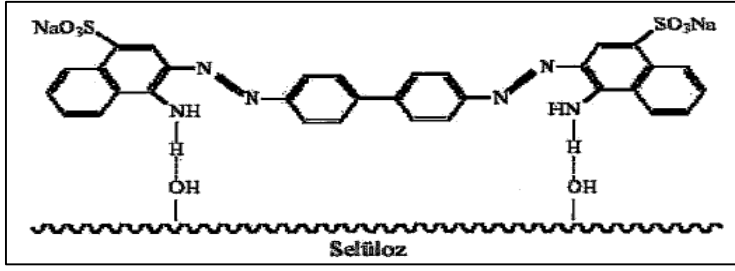


Şekil 2.3. Monoklorotriazin ile selüloz arasındaki reaksiyon [17]



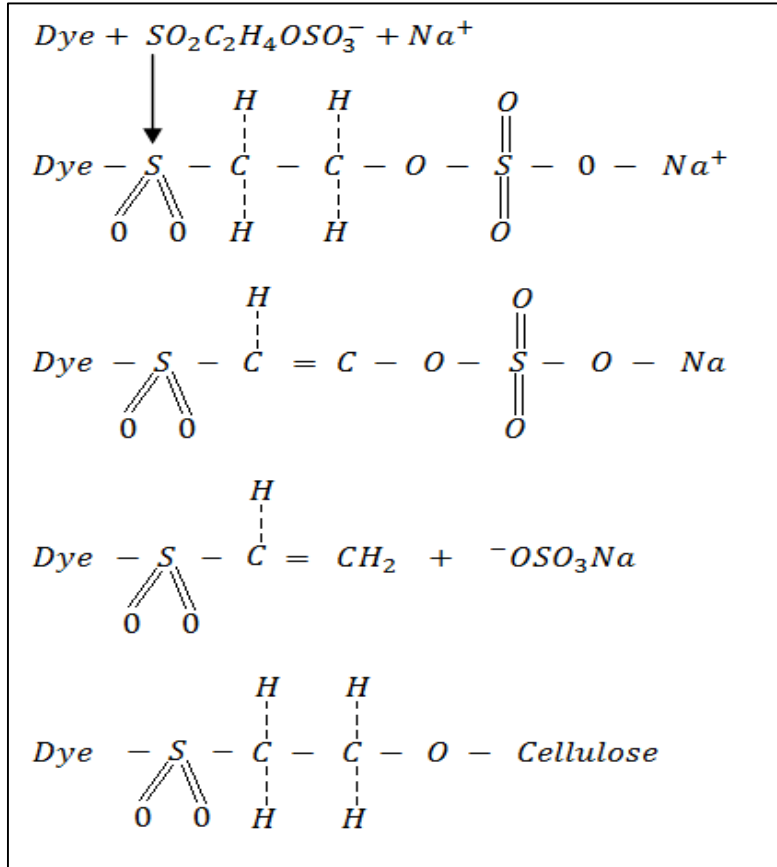
Şekil 2.4. Vinil sülfon grubu ile selüloz arasındaki reaksiyon [18]

Ayrıca fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu yüzeyleri üzerinde anyonik boya olan Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu Şekil 2.5’ de gösterilen olası mekanizma üzerinden yürümektedir [18].



Şekil 2.5. Boya molekülü ile selüloz arasında hidrojen bağı oluşumu [18]

Reaktif Mavi 221 boya molekülü ile vinilsülfon grubu arasındaki adsorpsiyon mekanizması ise Şekil 2.6' da verilmiştir.

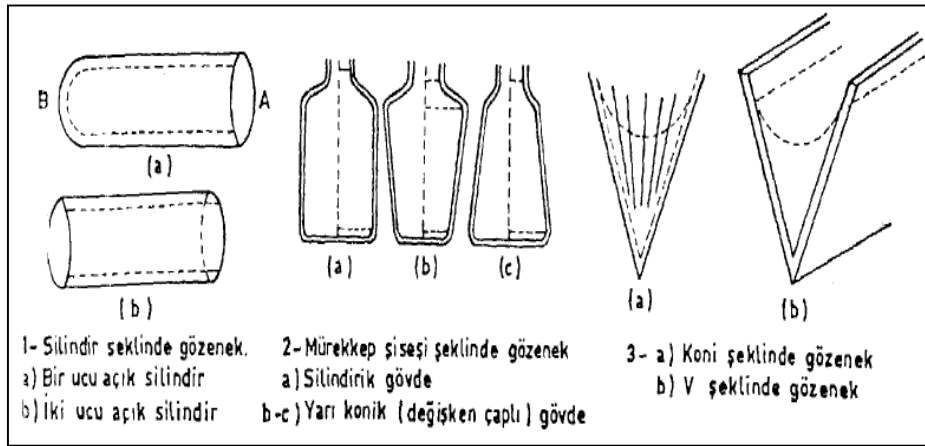


Şekil 2.6. Reaktif Mavi 221 boyası ile vinilsülfon arasındaki adsorpsiyon mekanizması



3. ADSORBENT

Tüm kristal yapılar adsorplama gücüne sahiptirler. Gözenekli katılar ise adsorplama gücü yüksek olan yapılardır. Katıların içindeki ve görünen yüzeyindeki boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar gözenek olarak adlandırılır ve bu gözenekler ideal geometrik bir yapıya sahip değildirler. Katılarda bulunan çeşitli gözenek tipleri Şekil 3.1.'de görülmektedir [19]. Bu gözenekler şişe, silindir, koni ya da 'V' şeklindeki yapılar olabilir.



Şekil 3.1. Katılarda rastlanan gözenek tipleri [19]

Kullanım amaçlarına göre çok çeşitli adsorbentler bulunmaktadır. Adsorbentler genel olarak doğal adsorbentler (kömür, kitosan, moleküler elek (zeolit), kil, selüloz...v.b) ve yapay adsorbentler (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler...v.b) olarak iki gruba ayrılır [20].

3.1. Doğal Adsorbentler

Doğal adsorbentler kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli adsorbentlerdir. Doğal adsorbentlerden bazıları kömür, kitosan, zeolit, selüloz, kil... vb. olarak sıralanabilir [20].

3.1.1. Lignoselülozik yapılar

'Lignoselülozik' terimi, bileşiminde selüloz, lignin ve hemiselüloz (haloselüloz) içeren yapıları ifade etmektedir. Lignoselülozik yapılar; polimer yapıdaki karbohidratlardan olan selülozun ve hemiselülozun, hidrojen ve kovalent bağlar ile sıkıca lignine bağlanması

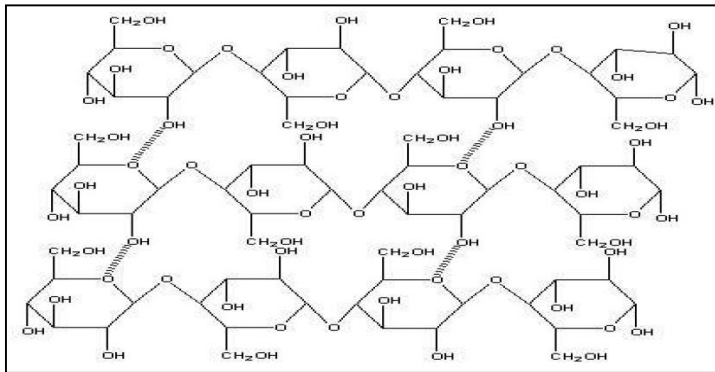
sonucu oluşmaktadır. Yapısında kütlece değişik oranlarda hemiselüloz (%20-40), selüloz (%40-60) ve lignin (%10-25) bulunabilmektedir [21].

Bitkisel kökenli biyokütlenin yapısında yer alan selüloz, hemiselilöz ve ligninin yanında bir diğer bileşen grubu ise ekstraktiflerdir ve miktarı genelde %5 civarındadır. Bu oran bazı yapılarda %15 civarında çıkmaktadır. Bu bahse konu maddeler ise eter, alkol, benzen ve su gibi çözücüler içinde çözünebilir reçine, vaks, tanen, seker, nisasta, boya, pektin, protein, zambak, organik asitler ve terpenler ekstrakte edilebilir maddeler olarak tanımlanır. Ayrıca bu maddeler nötral çözücülerde yapısında herhangi bir değişiklik olmadan ekstrakte edilerek uzaklaştırılabilirler [22].

Selüloz

Polimer yapıdaki karbonhidratlardan olan selüloz bitkilerin temel yapı maddesidir. Yeşil bitkilerin hücre duvarını meydana getiren selüloz, bitkinin sert ve katı olmasını sağlar. En fazla bitki saplarında, saman ve kamışta bulunur.

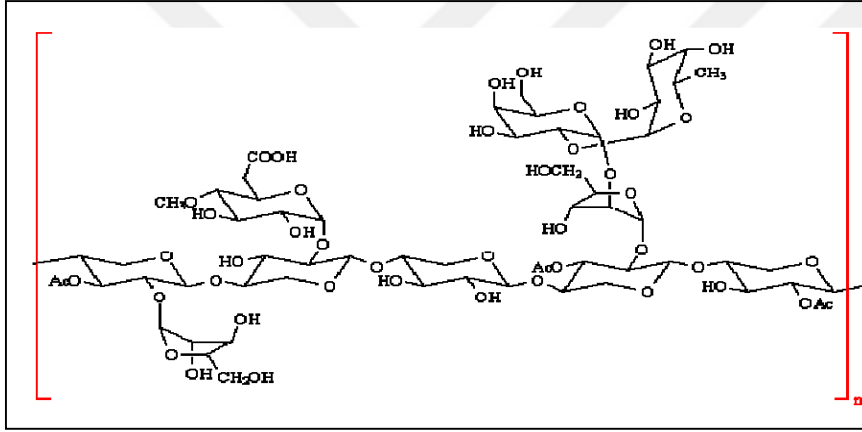
Binlerce glikoz molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşan selüloz molekülü düz zincirli bir yapıya sahiptir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilen selüloz molekülünün elementel bileşimi %44.4 C, %6.2 H, %49.4 O şeklindedir. Selüloz 300 °C'nin altındaki ve üstündeki sıcaklıkları içeren geniş bir aralıkta bozunur. Bozunma sürecinde molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi düşer, serbest radikaller oluşur ve su uzaklaşarak karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu başlar. Selüloz molekülünün yapısı Şekil 3.2' de verilmiştir [23].



Şekil 3.2. Selüloz molekülünün yapısı [23]

Hemiselüloz

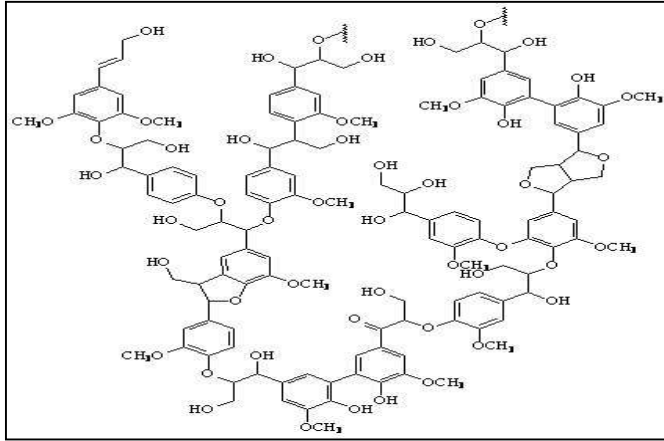
Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip olan farklı tipte şeker yapılarından oluşan ve hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan dallanmış bir polimerdir. Hidrolizi ile sadece glikoz veren selülozun aksine, suda çözünemeyen hemiselüloz hidrolizi ile pek çok sakkarit vermektedir. Isıya karşı en hassas olan lignoselülozik yapıdır. Bu nedenle selülozun aksine 200-260°C arasında bozunabilir. Bu bozunma iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak polimerik yapının çözünebilir bileşenler içerisinde bozunmasıdır. İkinci basamak ise monomer birimlerin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşmesi olarak ifade edilebilir. Hemiselülozun kapalı formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olarak ifade edilir. Hemiselüloz molekülünün yapısı Şekil 3.3’de verilmiştir [24].



Şekil 3.3. Hemiselüloz molekülünün yapısı [24]

Lignin

Polifenolik bir makromolekül olan lignin diğer polisakkaritlerin aksine üç boyutlu karmaşık yapıdadırlar. Monomerlerin, eter bağlarıyla selüloz ve hemiselülozla bağlanmasıyla lignin oluşur. 280-500°C sıcaklık aralığında bozunabilirler. Lignin monomerinin yapısı Şekil 3.4’de verilmiştir [25].



Şekil 3.4. Lignin molekülünün yapısı [25]

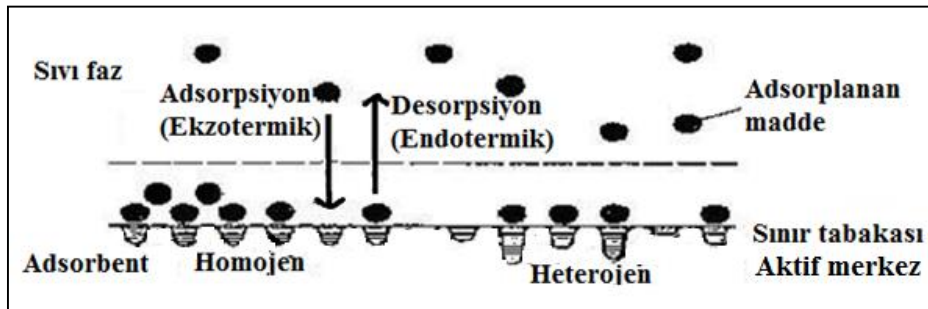
3.2. Yapay Adsorbentler

Yapay adsorbentlerin maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksektir. Yapay adsorbentlerden bazıları aktif karbon, silika jel, aktif alümina, reçine ... vb. işlem görmüş adsorbentlerdir [23].

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon prosesi, genelde çözültide çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğundan dolayı katı veya sıvı yüzeyindeki konsantrasyonun değişmesi olarak da ifade edilebilir. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denilmektedir. Adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır [25].

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf bağlardan Van der Waals bağlarının etkili olması nedeniyle bu iki molekül arasında elektron alış veriş veya elektron ortaklaşmasından bahsedilemez. Bu durumun tam tersi, kimyasal adsorpsiyon da ise adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında elektron alış veriş veya ortaklaşması etkindir ve fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşur. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve desorpsiyon da gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezlikten söz edilemez. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyin belirli yerlerinde hareketli iken adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareketlidir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer), kimyasal adsorpsiyon, tek tabakalıdır (monolayer). Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine gerek duyulmazken, kimyasal adsorpsiyonda ise gerekir. Şekil 4.1' de katı yüzey üzerine, sıvı moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi yer almaktadır [26].



Şekil 4.1. Katı yüzey üzerine, sıvı moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi [26]

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler adsorbent yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyon sıcaklığı, çözelti pH' sı, adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı vb. şekilde sıralanabilir.

4.1.1. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olan "spesifik yüzey alanı" adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin yüksek birim yüzey alanına sahip ve gözenekli olması adsorbentin adsorpsiyon yüzdesini artırır. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artış gösterir [27, 28].

4.1.2. Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorpsiyon olayında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artar. Çünkü küçük taneciklerin yüzey alanının büyük olmasından dolayı taneciğin adsorplanan madde ile teması daha fazla olur ve bu tür yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranlarda gerçekleşir [27, 28].

4.1.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü o maddenin adsorpsiyonu ile oldukça alakalıdır. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbent çözelti arasındaki etkileşim o kadar güçlü olur. Ayrıca adsorplanan maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden basamaktır [27, 28].

4.1.4. Karıştırma hızı

Adsorpsiyonun hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişebilir. Çoğunlukla adsorpsiyon artan karıştırma hızıyla artış göstermektedir. Yani, karıştırma hızının artmasıyla adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim artar ve daha fazla adsorpsiyon gerçekleşir. Fakat belirli bir karıştırma hızı aşıldığında adsorpsiyonda azalabilir. Dolayısıyla maksimum adsorpsiyon için limit bir karıştırma hızının belirlenmesi önemlidir [27, 28].

4.1.5. Çözelti pH'ı

Ortamın pH' ı adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biridir. Çünkü pH adsorbent yapısını ve adsorbatın iyonlaşmasını etkileyen bir faktördür. Yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi negatif yüklenir ve böylece pozitif yüklü olan adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi pozitif yüklenir ve bu sayede negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla oluşur. Ayrıca ortamın pH' ı adsorbat moleküllerinin sulu çözeltide iyonlaşarak çözünmesinde de rol oynar. Örneğin, bazı adsorbatlar düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları ise daha yüksek pH'da iyonlaşarak adsorpsiyonun daha fazla olmasını sağlarlar [27, 28].

4.1.6. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon için önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını büyük oranda etkilemektedir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi ekzotermik ve endotermik olarak iki şekilde oluşur [27, 28].

4.1.7. Adsorbent gözenek boyutu

Bir katının gelişmiş bir gözenek yapısına, yüksek gözenek hacmine ve yüksek yüzey alanına sahip olması o katının adsorpsiyonda rol alabilmesi şarttır. Böylece, adsorplanan moleküllerin adsorpsiyon kapasitesi parçacık içerisinde taşınım hızının artması ile artar [28].

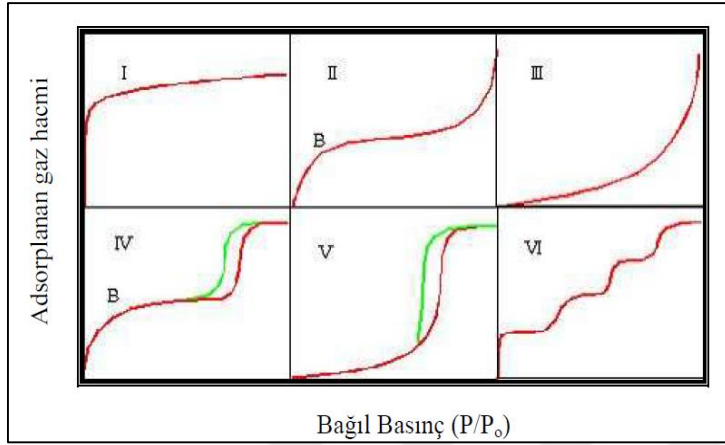
Adsorbentler, mikro, mezo veya makro gözenekli yapıdadırlar. 0,8- 2 nm arasında olan adsorbentler mikrogözenek, 2-50 nm arasında olan adsorbentler mezogözenek, 50 nm nin üzerindeki ise makrogözenek olarak adlandırılırlar. Gözeneklerin bu şekilde ortalama genişliklerine göre sınıflandırılması IUPAC tarafından yapılmıştır [29, 30].

Küçük gözenekler, büyük gözeneklere göre daha iyi etkileşim potansiyeline sahiptirler. Çünkü adsorplanan madde miktarı, gözenek duvarlarının yakın olmasından dolayı mikro gözeneklerde daha fazla toplanır. Ek olarak makrogözeneklerinde adsorpsiyonda çok önemli etkisi vardır. Çünkü makro gözenekler, difüzyonun mezo ve mikro gözeneklere doğru hızlı ilerlemesini sağlarlar. Ayrıca makrogözenekler, daha geniş boyutlu maddelerin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir [31].



5. ADSORPSİYON İZOTERMİ

Sabit sıcaklıktaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ve denge derişimi arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. IUPAC sınıflandırması olarak 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Şekil 5.1’ de IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm çeşitleri görülmektedir [29].



Şekil 5.1. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm çeşitleri [29]

Adsorbentin mezo-mikro gözenekli bir yapıda olup olmadığı ise, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde meydana gelen histerisisten anlaşılabilmektedir [30]. Gözenekli olmayan katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri tamamen aynı eğri şeklinde elde edilirken gözenekli katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri bir histerisis döngüsü şeklindedir (Tip IV ve Tip V). Bu değişim sadece mezogözenekli ve makrogözenekli adsorbent katılara ait bir özelliktir.

5.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorpsiyonun göstergesidir. Ayrıca bu izoterm, heterojen yüzeyde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermi Eş. 5.1’ de verilmiştir [32].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5.1)$$

Burada,

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan boya derişimi (mg/L),

q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan boya miktarı (mg/g),

K_f : Deneyssel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon şiddetidir.

Bu eşitliğin lineer hali ise Eş. 5.2' de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} * (\ln C_e) \quad (5.2)$$

Burada, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden n değeri, kesişiminden K_f değeri hesaplanır [32].

5.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi çözünen ve adsorbent arasında güçlü spesifik bir etkileşim olduğunun göstergesidir. İyon değıştirme ve afinite türü adsorpsiyonlarda genellikle Langmuir izotermi görölmektedir. Bu izoterm adsorpsiyon bölgelerinin çözünen molekülleri ile doyurulmasını ve tek tabaka oluşumunu temsil eder [32,33].

Langmuir adsorpsiyon izotermi Eş. 5.3' de verildiğı gibi ifade edilir.

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{a*b*C}{(1+b*C)} \quad (5.3)$$

Burada,

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

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

C = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boya derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi Eş.5.4 ve Eş.5.5' de verildiğı gibi doğrusallaştırılabilir.

$$\frac{C}{q_e} = \frac{C}{(X/M)} = \frac{1}{a*b} + \frac{C}{a} \quad (5.4)$$

veya;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(X/M)} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a*b} * \frac{1}{C} \quad (5.5)$$

C ye karşı $C/(X/M)$ değerleri veya $1/C$ ye karşı $1/(X/M)$ değerleri kullanılarak elde edilen grafikler yardımı ile a ve b sabitleri hesaplanır [32, 33].

5.3. Temkin İzotermi

Bu izoterm, çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir.

Temkinadsorpsiyon izotermi Eş. 5.6' da verildiği gibi ifade edilir.

$$q_e = B(\ln A_T) + B(\ln C_e) \quad (5.6)$$

Burada,

$B=RT/b_T$ şeklinde ifade edilir.

b_T = Temkin izoterm sabitidir.

A_T = Denge bağlanma sabitidir ($L g^{-1}$).

T = Mutlak sıcaklıktır (K).

R =İdeal gaz sabitidir ($Jmol^{-1}K^{-1}$).

B ve A_T değerleri sırasıyla q_e ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı çizilen lineer grafiğin sırasıyla eğim ve kesim noktasından hesaplanır. $B=RT/b_T$ şeklinde açılır. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uyması adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret eder. Yani Temkin izotermi yüzeyin boya ile örtündükçe, adsorpsiyon ısısında azalma olduğunu gösterir [33].



6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ

6.1. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tespit eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin entropi ve entalpi gibi termal özelliklerinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Madde yapısında depolanan her türlü enerjinin toplamına entalpi denir ve ΔH ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ise Entropi ifade eder. Diğer bir deyişle entropi, sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en anlamlı termodinamik hal fonksiyonu ise serbest enerjidir ve ΔG ile simgelenir [34, 35].

ΔG° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/mol K) ve K değeri Eş. 6.1, Eş. 6.2, Eş. 6.3 ve Eş. 6.4 yardımıyla hesaplanır [36].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6.2)$$

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / R) * 1/T \quad (6.3)$$

$$K = (C_o - C_e) / C_e \quad (6.4)$$

Eş. 6.3 yardımıyla $\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH° ve kaymadan ΔS° değeri elde edilir. Burada K ise adsorplanan madde derişiminin, çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine oranıdır [36].

6.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetik modellemesinde çeşitli denklemler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları; birinci dereceden kinetik model, ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi (tanecik) difüzyon modelidir.

Adsorpsiyon olayı zamana bağılı bir süreç olup adsorpsiyon prosesinin karakterize edilebilmesi için yani, boyanın adsorbent yüzeyine ne tür bir mekanizma ile tutunduğunu belirlemek için adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi gerekir [37, 38].

Kinetik modeller sayesinde adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımlar bilinebilir. Adsorpsiyon hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesiyle, başlangıç boya derişiminin, denge süresinin ve adsorbent miktarının etkileri analiz edilebilmektedir [37, 39].

6.2.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci dereceden kinetik model, katı sıvı sistemleri için adsorbent kapasitesinin zamanla değişimini ifade etmekte ve Eş. 6.5’ de verilen Lagergren denklemine dayanmaktadır [32, 40].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads,1}(q_e - q_t) \quad (6.5)$$

Eş. 6.5’ in integrasyonu Eş. 6.6 ve Eş. 6.7 türetilmiştir [32, 40].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ads,1} * t \quad (6.6)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} * t \quad (6.7)$$

Eş. 6.7’ de yer alan $k_{ads,1}$ ve q_e değerleri $\log (q_e - q_t)$ ile (t) verileri arasında çizilen doğrunun eğim ve kesim değerlerinden hesaplanmaktadır.

6.2.2. İkinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla ikinci dereceden kinetik model denklemini Eş. 6.8’ de verilmiştir [37, 41].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads,2}(q_e - q_t)^2 \quad (6.8)$$

Eş. 6.8 integre edilerek doğrusallaştırılınca Eş. 6.9 elde edilmektedir [37, 41].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_{ads,2} * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (6.9)$$

Eşitlik 6.9' de yer alan $k_{ads,2}$ ve q_e değerleri t 'ye karşı t/q_t grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır. $K_{ads,2}q_e^2$ değeri adsorpsiyon başlangıç hızı olup birimi $mg/g.min$ ' dir. Bu değer, denge anında adsorbe edilen adsorbat miktarları ile doğrudan ilişkili olan yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde, genellikle kimyasal adsorpsiyonun hızını belirleyen adım olduğu kabul edilir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını belirlemesi, adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu, bağların yeniden biçimlendirilmesinin söz konusu olduğunu göstermektedir [37, 41].

6.2.3. Partikül içi difüzyon

Kimyasal etkilerin yanı sıra, sıvı filmde difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır. Kimyasal etkilerin açıklanmasında kullanılan birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller adsorpsiyon sürecinde yer alan difüzyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple geliştirilmiş olan modeller, kütle transferi ile gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerine ışık tutmaktadır.

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Genel olarak başlangıç hızı Eş. 6.10'daki gibi verilmektedir [42].

$$q_t = f(t)^{1/2} \quad (6.10)$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise Eş. 6.11 elde edilir [42].

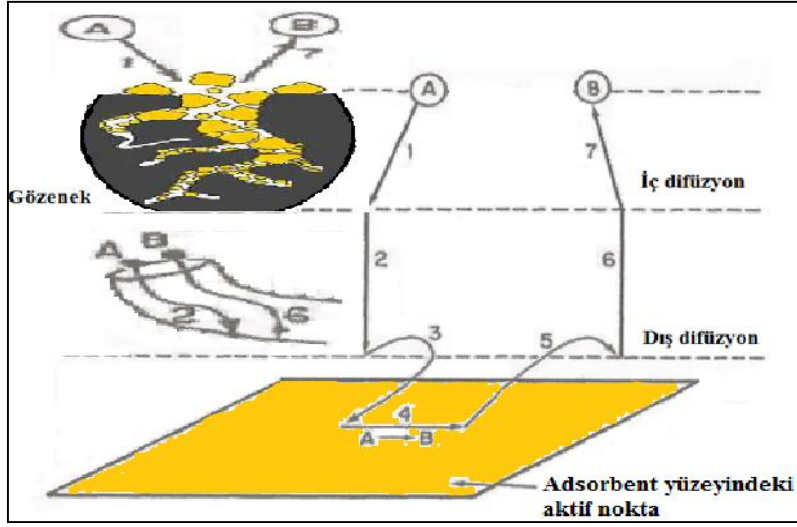
$$q_t = k_i(t)^{1/2} + c \quad (6.11)$$

Adsorpsiyon sürecinin tanecik içerisine difüzyon basamağı tarafından kontrol edilip edilmediğini Eş. 6.2.3.2' de yer alan q_t ve $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen eğriden, iki veya daha fazla bölüm şeklinde, görülür. Eğrinin eğimi fazla olan ilk iki bölümü dış yüzey adsorpsiyonu veya ani adsorpsiyon kademesidir. Burada partikül içi difüzyon

hızı kontrol eder. Üçüncü bölüm ise, son denge kademesidir. Bu kademedede, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu azaldığı için, partikül içi difüzyon hızı azalmaya başlar [42].

k_i ve c değerleri q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğim ve kesim değerlerinden hesaplanır. “ c ” değeri film tabakası kalınlığı hakkında bilgi verir ve ne kadar büyükse film tabakasının etkisi de o kadar büyüktür. Başka bir deyişle “ c ” deki her artış film tabakasındaki adsorplanan madde miktarı hakkında bilgi verir [42, 43].

Katı yüzey üzerine, sıvı moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterildiği Şekil 4.1’ e göre sulu çözeltideki boya moleküllerinin çoğu, partikül içi difüzyon yolu ile katı faza taşınır. Bu durum adsorpsiyon proseslerinde hız belirleme basamağı olarak adlandırılır. Yani, bir tepkimenin toplam hızı mekanizmadaki en düşük basamağın hızına eşittir. Adsorpsiyon tepkimesinin basamaklarının gösterildiği Şekil 6.1’ de belirtilen 1., 2., 6. ve 7. numaralı difüzyon basamaklarının 3.,4. ve 5. numaralı tepkime basamaklarına göre çok yavaş olduğu kabul edilir. Çünkü difüzyon basamakları çok hızlı olduğu zaman, aktif merkezdeki yığın halin akışkandan ayırt edilmesi imkansız hale gelir. Bu durum boya molekülü için incelenecek olursa, ilk adımda, boya molekülü yığından katı taneciğin yüzeyindeki filme difüze olur, film tabakasına gelen boya molekülü durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler ve gözenek içi difüzyon gerçekleşir, daha sonra boya molekülü gözenek boşluklarında hareket ederek katı tanecik yüzeyindeki aktif noktaya adsorpsiyonu gerçekleşir ve böylece katı yüzeyindeki aktif noktada tepkime gerçekleşir ($A \rightarrow B$, Reaksiyon yoksa bu basamak olmaz), sonraki adımda ise ürün ya da ürünlerin katı tanecik yüzeyinden desorpsiyonu gerçekleşir ve ürün ya da ürünler katı taneciğin gözenek içinden difüzyonla adsorbent dış yüzeyindeki filme difüzlenir ve böylece gözenek içi difüzyon gerçekleşir. Son adımda da ürün ya da ürünlerin katı taneciğin dış yüzeyinden yığına transferi gerçekleşir. Sonuç olarak, film tabakasını geçen kütle transferi yavaştır ve tüm tepkimenin hızını belirler [44].



Şekil 6.1. Adsorpsiyon tepkimesinin basamaklarının şematik olarak gösterimi [44]



7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ahsaine ve arkadaşları [45], aktifleştirici ajan olarak potasyum hidroksit kullanarak badem kabuğundanyüksek yüzey alanına sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Denge süresi, çözelti pH'ı ve adsorban dozu dahil olmak üzere adsorpsiyon prosesinde çeşitli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Langmuir İzoterm modelinin deneysel verilere en uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bazik aktivasyonla üretilen adsorbentin etkin adsorpsiyon kapasitesinine sahip olduğunu ve adsorpsiyon verimliliğini mikro-mezo-gözenekli yapıya ve yüzey adsorpsiyon bölgelerinin mevcudiyetiyle açıklamışlardır.

Maaloul ve arkadaşları [46], sodyum hidroksit ile aktifleştirilmiş badem kabuğu üzerinde Cu (II) iyonlarını adsorplamışlardır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık ve pH'ın etkisini incelemişlerdir. Badem kabuğundan elde edilen aktif karbonun asidik pH' da daha yüksekadsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu açıklamışlardır. Sözde birinci dereceden kinetik modelinin daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve spontan olduğunu termodinamik çalışmaları ile kanıtlamışlardır.

Bouaziz ve arkadaşları [47], katyonik malahit yeşili boyasının sulu çözeltiden giderimi için adsorbent olarak badem sakızını kullanmışlardır. Adsorpsiyon üzerine adsorbent dozu, pH, denge süresi, partikül büyüklüğü, başlangıç boya derişimi, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğunu açıklamışlardır. Adorpsiyonun kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modeline daha iyi uyum sağladığını ve termodinamik çalışmalar ile Malahit Yeşilinin badem sakızı yüzeyinde adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve kendiliğinden oluştuğunu belirtmişlerdir. Yine Bouaziz ve arkadaşları [48], badem sakızı üzerinde sulu çözeltilerden kesikli yöntemle metilen mavisi boyasınınadsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine badem sakızı dozunun, ortam pH' ının, denge süresinin ve başlangıç boya derişiminin sıcaklığın ve karıştırma hızının etkilerini incelemişlerdir. Deneysel verilerin Freundlich izotermiyle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel verilerin ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden oluştuğunu belirtmişlerdir.

Bulut ve arkadaşları [49], fındık ve badem kabukları üzerinde sulu çözeltiden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyonun 120 dakikada dengeye

ulaştığını belirlemişlerdir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin deneysel verilerle daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca termodinamik analiz ile adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek korelasyon katsayılarını ikinci dereceden kinetik modelinde elde etmişlerdir.

Dardouri ve arkadaşları [50], sabit yataklı kolonda badem kabuğu, koyun gübresi ve talaş üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişler. Koyun gübre atığının her ne kadar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olsa da rejenerasyonunun çok zor olduğunu ve rejenerasyonu için harcanan sürenin çok fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

İmamoğlu ve arkadaşları [51], azot gazı ortamında çinko klorür ile aktifleştirilmiş fındık kabuğu üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH, denge süresi, adsorbent dozu ve başlangıç metal derişimlerinin etkisini araştırmışlar ve deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Murathan ve arkadaşları [52], sulu çözeltiden kadmiyum iyonunun at kestanesi ve meşe palamudu üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. at kestanesi ve meşe palamudunun her

ikisinin de sulu çözeltilerden kadmiyum giderilmesinde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Marrakchi ve arkadaşları [53], mezo gözenekliliğe sahip olan aktif karbon üzerinde asit mavisive metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişler. Adsorpsiyon üzerine pH' ın, adsorbent dozunun, boya başlangıç derişiminin, denge süresinin ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Kinetik ve deneysel verilerin ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve etkin adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Larous ve arkadaşları [54], zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun üzerinde farmasötik bir bileşik olan diklofenakın adsorpsiyonunu çalışmışlar. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin, pH' ın, diklofenak başlangıç derişiminin ve adsorbent dozunun etkilerini incelemişler. Diklofenağın adsorbentin yüzeyine tutunmasının ilk dakikalarda hızlı olduğunu ve 30 dakika sonra dengeye ulaşmak için yavaşladığını tespit etmişlerdir. Düşük

pH' lardazeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Diklofenağın adsorpsiyon kinetiğinin, partikül içi difüzyonu tarafından kontrol edilen ikinci mertebeden kinetik model olduğunu ve deneysel verilere dayanarak adsorpsiyon izoterminin BET izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

Rizzi ve arkadaşları [55], pirina üzerinde Dispers Mavi 73 boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlar. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin, adsorbent dozunun, pH' ın ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. İkinci dereceden kinetik modelin deneysel verilerle iyi uyum sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca buzlu asetik asit ile boyanın adsorbent üzerinden desorpsiyonunu gerçekleştirerek, hem adsorbenti hem de boyayı geri kazanmışlardır.

Karaçetin ve arkadaşları [56], çinko klorür ile aktifleştirilmiş fındık kabuğu üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu kesikli yöntem ile çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH'ı, çalkalama süresi, sıcaklık ve başlangıç derişimi dahil olmak üzere birçok değişkenin etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun pH 7' de dengeye ulaştığını ve deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modele karşılık geldiğini görmüşlerdir. Termodinamik çalışmalar ile fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde Metilen Mavisi adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu ve endotermik olduğunu ortaya koymuşlardır.

Ardejani ve arkadaşları [57], badem kabuğu üzerinde sulu çözeltilen Direkt Kırmızı 80 boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlar. Adsorpsiyonu üzerine pH'ın, başlangıç derişiminin ve kabuk tipinin etkisini incelemişlerdir. Karışım halindeki badem kabuğunun adsorpsiyonda daha etkili olduğunu görmüşler ve bir saatlik adsorpsiyon işlemi sonunda yüksekboya giderimi sağlamışlardır. Boya başlangıç derişiminin artması ile adsorpsiyon veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu ve kinetik verilerin de ikinci dereceden kinetik modelle daha iyi uyum sağladığını tespit etmişlerdir.

Albadarin ve arkadaşları [58], atık zeytin çekirdeği üzerinde alizarin anyonik kırmızıve katyonik metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin, başlangıç derişiminin ve çözelti pH' ının etkisini incelemişlerdir. İki

boyanın da kinetik verilerinin ikinci mertebeden kinetik modellerle daha iyi uyum sağladığını belirtmişlerdir. Asidik pH' larda zeytin çekirdeğinin alizarin kırmızı ve metilen mavisi boyası için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Kaouah ve arkadaşları [59], fosforik asitle aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği üzerinde Kırmızı 46 boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine boya başlangıç derişiminin, aktif karbon dozunun, ortam pH' ının ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun 60 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Elde edilen kinetik verilerin, ikinci dereceden kinetik modellerle uyumlu olduğunu, deneysel verilerin ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Aktif karbonun dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını tespit etmişlerdir.

Banat ve arkadaşları [60], pirinave odun kömürü karışımı üzerinde, sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişler ve boyanın giderim yüzdesinin 80' lere kadar çıktığını belirlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetik modellerle daha iyi uyum sağladığını belirtmişlerdir.

Aziz ve arkadaşları [61], sülfürik asit ile aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği üzerinde sulu çözeltilerden safran ve kadmiyum iyonunun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyonun 15 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan, iyon değişim mekanizmasının safran ve kadmiyum iyonunun gideriminde en uygun mekanizma olduğunu tespit etmişlerdir.

Doğan ve arkadaşları [62], fındık kabuğu üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine başlangıçtaki boya derişiminin, pH' ın, iyonik mukavemetin, parçacık büyüklüğünün ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Kinetik çalışmalardan, kinetik verilerin ikinci dereceden kinetik model ile daha iyi uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Partikül içi difüzyonunu, adsorpsiyon işleminde hız sınırlayıcı adım olarak tanımlamışlardır.

Ferrero ve arkadaşları [63], fındık kabuğu ve odun talaşı üzerinde metilen mavisine asit mavisi boyasının adsorpsiyonu incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin en uygun ikinci

mertebeden kinetik modeline uyduğunu belirtmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini ise fındık kabuğu adsorbenti üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir.

Şentürk ve arkadaşları [64], badem kabuğu üzerinde Rodamin 6G boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH' ın, denge süresinin, boyabaşlangıç derişiminin ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin ikinci mertebeden kinetik modele daha iyi uyum sağladığını ve deneysel verilerin ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca badem kabuğunun yüksekadsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyonunun endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

Hodaifa ve arkadaşları [65], pirina üzerinde demir iyonunun kesikli yöntemle adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ön işlemlerin adsorpsiyonu etkilemediğini ve adsorbentin yalnızca yıkanıp kurutulmasının adsorpsiyon için yeterli olduğunu deneysel sonuçlarla desteklemişlerdir. Adsorpsiyonun 10-20 dakika içinde hızlı ve kendiliğinden dengeye ulaştığını belirtmişlerdir. Kinetik verilerin birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleriyle uyumlu olduğunu ve deneysel verilerin ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu açıklamışlardır. Adsorpsiyon sıcaklığını artırdıklarında da adsorpsiyon kapasitesi değerinin yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Demirbaş ve arkadaşları [66], sülfürik asit ile aktifleştirilmiş fındık kabuğu üzerinde sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine bakır iyonu başlangıç derişiminin, pH' ın, adsorbent dozunun ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun 90 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Asidik pH' larda yapılan adsorpsiyon deneylerinde fındık kabuğunun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin ikinci dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Pua ve arkadaşları [67], sodyum hidroksit ile aktifleştirilmiş kakao kabuğu üzerinde sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sodyum hidroksitle yapılan bazik aktivasyon işlemi sonunda fındık kabuğunun lignin içeriğinin azaldığını fakat adsorpsiyon için gerekli yüzey alanlarının arttığını belirlemişlerdir. Deneysel verilerin ise Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Kinetik verilerinin ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon tepkimesinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu belirtmişlerdir.

Koby ve arkadaşları [68], sodyum hidroksit ile aktifleştirilmiş fındık kabuğu üzerinde sulu çözeltiden Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine ortam pH'ının, başlangıç Cr(VI) iyonu derişiminin ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Deneysel verilerin birinci mertebeden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Düşük pH' larda fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Pehlivan ve arkadaşları [69], fındık kabuğu, ceviz kabuğu ve badem kabuğu üzerinde sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun kesikli sistemde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyonun 100 dakikada dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Düşük pH' larda fındık kabuğu, ceviz kabuğu ve badem kabuğunun adsorpsiyon kapasitelerinin maksimum olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerini ise fındık kabuğu üzerinde yapılan adsorpsiyonda elde etmişlerdir.

Postai ve arkadaşları [70], aleurites moluccana isimli ağaç kabuğu üzerinde katyonik Rodamin Bve metilen mavisi boyasının kesikli sistemde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin ve ortam pH' ının etkisini incelemişlerdir. pH'ın artmasıyla ağaç kabuğu üzerinde boya adsorpsiyon kapasitesinin deartmış olduğunu tespit etmişlerdir. Deneysel verilerin Sips izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Kinetik verilerin ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu belirtmişlerdir. Termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğu ve endotermik olduğunu belirlemişlerdir.

Tan ve arkadaşları [71], hindistan cevizi kabuğundan yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip aktif karbon üretmişler ve aktifleştirilmiş hindistan cevizi kabuğu üzerinde metilen mavisi boyasının kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin, boya başlangıç derişiminin ve çözelti sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonun yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Kinetik verilerin ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ortaya koymuşlardır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonunun mezo gözenekli yapıda olduğunu tespit etmişlerdir.

Stavropoulos ve arkadaşları [72], potasyum hidroksit ile aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği atığı üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine aktivasyon süresinin ve aktivasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Karakterizasyon sonuçlarının ticari aktif karbonlarla karşılaştırılmasıyla zeytin çekirdeği atığından elde edilen aktif karbonun süper aktif karbon olduğunu belirlemişlerdir. Aktivasyon süresi ve sıcaklığı artırarak metilen mavisi boyasının adsorplanma kapasitesi değerini de artırmışlardır. DeneySEL verilerin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Hazzaa ve arkadaşları [73], zeytin çekirdeği üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Denge verilerinin Temkin izoterm modeli ile uyumlu olduğunu; kinetik verilerin ise ikinci derecen kinetik modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklığı artırarak boya giderim yüzdesini artırmışlardır. Fakat boya başlangıç derişimini artırdıklarında boya giderim yüzdesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca aktivasyon sıcaklığını artırarak zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesini de artırmışlardır.

Uğurlu ve arkadaşları [74], zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile ticari aktif karbonun, tekstil çözeltilisinden Remazol Kırmızı B boyasını adsorplama kapasitelerini karşılaştırmışlardır. En yüksek adsorplama kapasitesini düşük pH' larda elde etmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden kinetik modeline ve adsorpsiyon izotermi ise Langmuir izoterm modeline uygun çıkmıştır. Adsorpsiyonun 40 dakika sonra dengeye ulaştığını belirlemişlerdir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun giderim yüzdesinin ticari aktif karbona göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorbentin dozunun artması ile adsorplama kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir.

Açıkyıldız ve arkadaşları [75], aktifleştirilmiş bitkisel atıklar (çam talaşı, gül tohumu, kızılılık çekirdeği) üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yüzde adsorpsiyon gideriminin azaldığını, yüzey alanının ve adsorplama kapasitelerinin ise arttığını belirlemişlerdir. Çam talaşından elde edilen aktif karbonun en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

El-Sayed ve arkadaşları [76], fosforik asit ile aktifleştirilmiş mısır koçanı üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu kesikli sistemde çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine boya

başlangıç derişiminin, temas süresinin, adsorbent dozunun ve pH' ın etkisini incelemişlerdir. Boyanın başlangıç derişiminin artması ile boya giderim yüzdesinin azaldığını, adsorpsiyon kapasitesinin ise arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca çözeltinin pH'ı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını tespit etmişlerdir.

Baccar ve arkadaşları [77], zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde endüstriyel metal kompleks boya olan lanaset gri boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun etkin adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca kinetik çalışmalar yürütülerek adsorpsiyonun birinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Sıcaklığın artışı ile giderim yüzdesinin arttığını ve termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyonun kendiliğinden, endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

Berrios ve arkadaşları [78], zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonu üzerinde metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Farklı karıştırma hızlarında ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi ve adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ve çoklu tabaka tip III adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kinetiği incelenerek deneysel verilerin birinci dereceden kinetik modelle daha iyi uyum sağladığını belirlemişlerdir.

Güzel ve arkadaşları [79], yüksek yüzey alanına sahip nanogözenekli karbonik keçi boynuzu adsorbenti üzerinde anyonik tekstil boyası olan Reaktif Siyah 5 boyasının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine adsorbent dozunun, çözelti pH' ının, boya başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve iyon şiddetinin etkisini incelemişlerdir. İzoterm tipinin Langmuir modeli olduğunu ve termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

Isah ve arkadaşları [80], hindistan cevizi kabuğu üzerinde sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 19 boyasının adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemişlerdir. Termodinamik analiz sonuçlarına göre, gibbs serbest enerjisinin (ΔG^0) negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve uygulanabilir olmasını doğruladığını belirtmişlerdir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm verilerine uyumlu çıkmıştır. Kinetik veriler ise, ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu çıkmıştır.

Djilani ve arkadaşları [81], fosforik asit ve nitrik asit karışımı ile aktifleştirilmiş kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde metil turuncusu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Termodinamik çalışmalar ile kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde metil turuncusu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunun endotermik olduğunu; ticari aktif karbon üzerinde metil turuncusu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunun ise ekzotermik olduğunu belirtmişlerdir. Asidik aktivasyonun, anyonik boya moleküllerinin elektrostatik etkileşimle adsorpsiyonunda etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Literatürde araştırmasında bahsedilen çalışmalarda, farklı çeşitlerdeki boyaların adsorbentler üzerinde giderimleri çalışılmıştır. Tekstil boyama teknolojisinde reaktif boyaların özellikle yünlü ve pamuklu kumaşlarda kullanılması diğer boyalara göre daha yaygın olup ülkemizde de tekstil boyamada reaktif boyalar tercih edilmektedir. Bu çalışmada da, sentetik olarak hazırlanan reaktif boya içeren atıksudan boyanın birer katı atık olan fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda pH, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi ortam parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmiş olup termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyon mekanizması ve termodinamiği açıklanmaya çalışılmıştır.



8. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda; fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu üzerine pH, adsorbent çeşidi, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi ortam parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak izoterm modeli belirlenmiş ve termodinamik açıdan değerlendirilmiştir.

8.1. Adsorbentlerin Hazırlanması

Yapılan çalışmada, selüloz kaynaklı bir adsorbent olarak tarımsal bir atık olan Samsun bölgesinden temin edilen fındık kabuğu, Manisa bölgesinden temin edilen pirina ve Muğla bölgesinden temin edilen badem kabuğu kullanılmıştır. Adsorbentlerden fındık kabuğu ve badem kabuğunun selüloz yüzdeleri Tarım İl Kontrol Laboratuvarında analiz ettirilmiştir, Şensöz vd. [82], adsorbentlerden pirinanın selüloz yüzdesini ise 71,9 olarak vermiştir. Sonuçlar Çizelge 8.1 de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Adsorbentlerden fındık kabuğu ve badem kabuğunun selüloz yüzdeleri

Adsorbent	Selüloz Yüzdesi(%)
Badem Kabuğu	61,5
Fındık Kabuğu	64,9
Pirina	71,9

8.1.1. Öğütme

Belli bir miktar fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu belli partikül boyutlarında öğütücü ile öğütüldükten sonra elek analizi yöntemi ile 355-710 µm partikül boyutlarına küçültülmüştür.

8.1.2. Yıkama, süzme ve kurutma

Öğütülmüş haldeki fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve filtre kağıdı yardımı ile süzildükten sonra sabit tartıma gelene kadar 100°C' a ayarlanmış etüvde kurutulmuştur.

8.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğunun her birinden ayrı ayrı 0,04 g alınarak hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon deneyleri sallamalı su banyosunda ve kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boya çözeltileri Reaktif Mavi 221 boyası ile deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında çözeltilerden belli zaman aralıklarında alınan numunelerin UV görünür bölge spektrofotometrisi ile absorbans değerleri ölçülmüştür. Ek1' de verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanarak bu absorbans değerlerine karşılık gelen t anındaki çözeltide kalan Reaktif Mavi 221 boyası derişimleri belirlenmiştir. Ek olarak fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu üzerine adsorbent çeşidi, pH, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi ortam parametrelerinin etkisi incelenmiş ve analizleri yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla Eş. 8.1 ve Eş. 8.2' den hesaplanmıştır[83].

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8.1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (8.2)$$

Burada;

C_e : Denge anında çözeltideki boya derişimi (mg/L),

C_0 : Boya başlangıç derişimi (mg/L),

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg boya/ g katı),

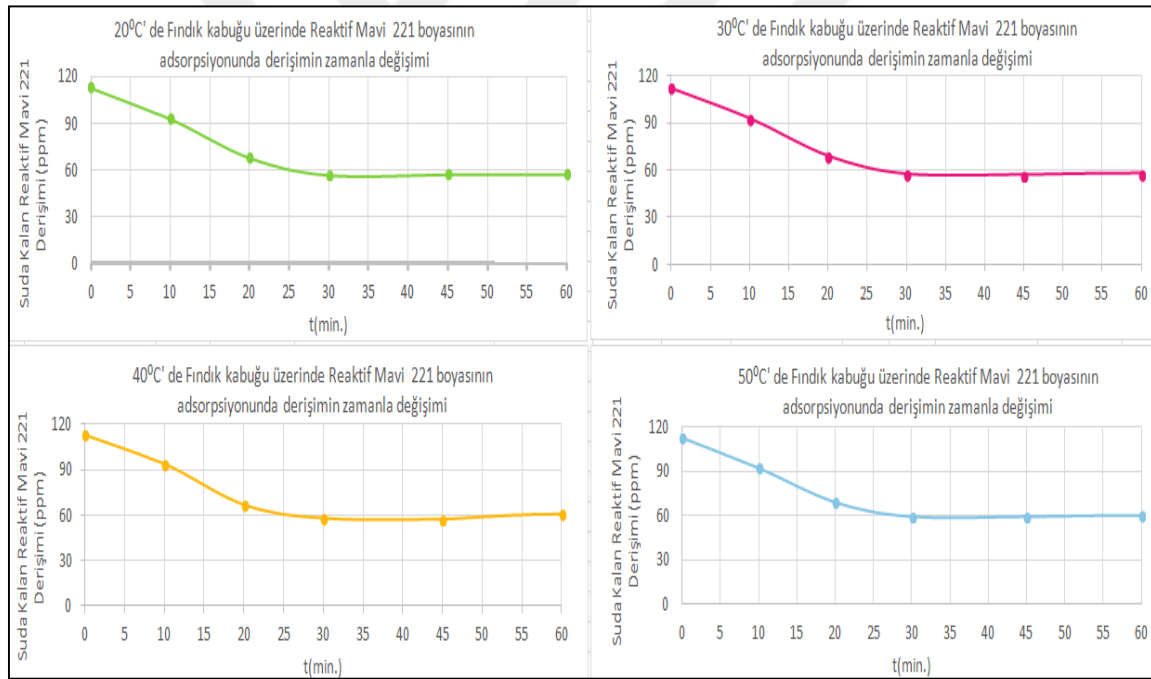
V : t anındaki çözelti hacmi (L),

m : adsorbent miktarı (g)' dir.

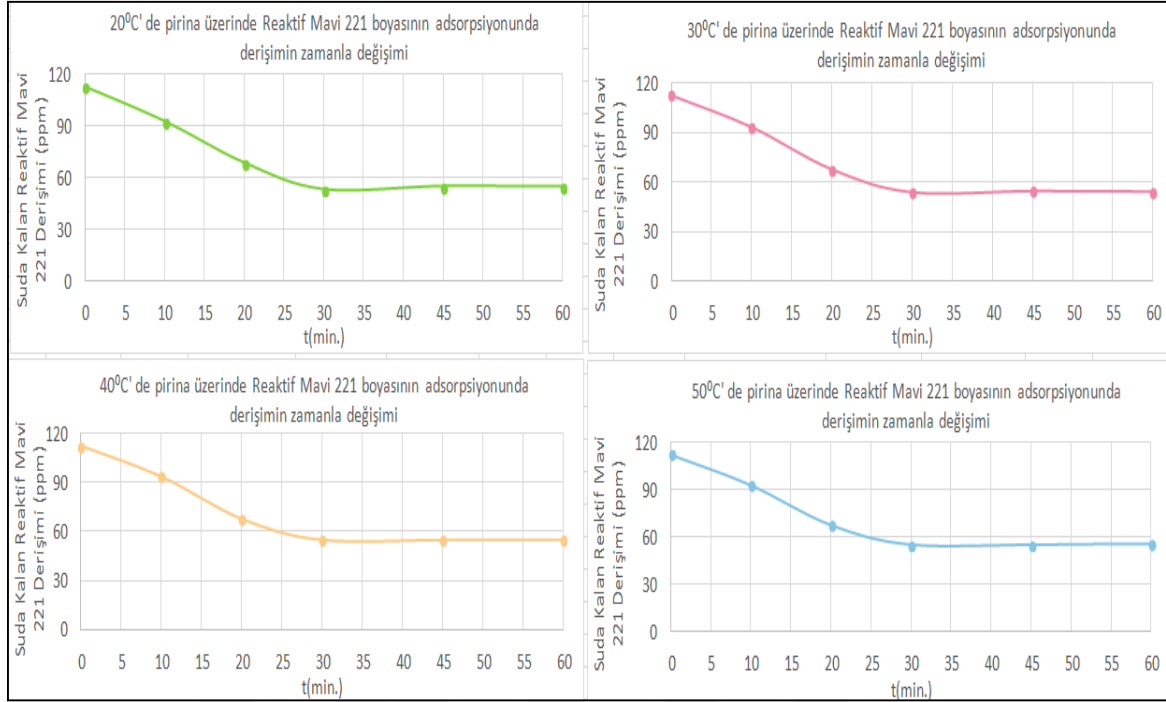
9. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

9.1. Denge Süresinin Belirlenmesi

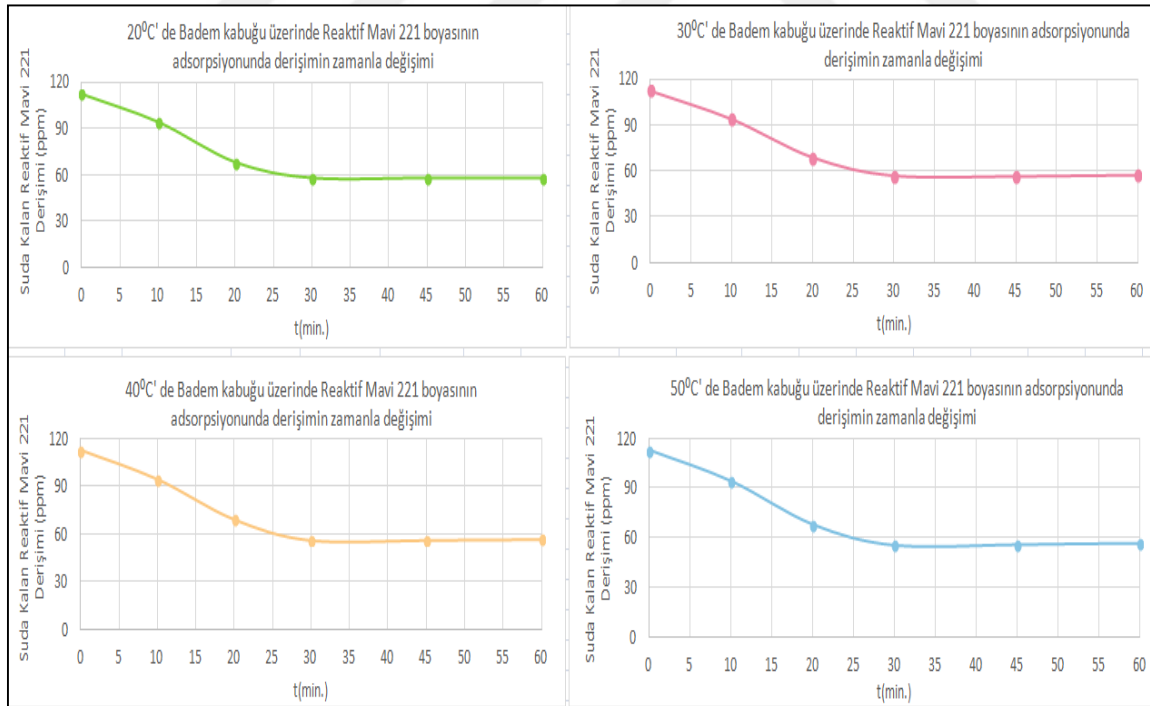
Boya başlangıç derişimi 112,54 mg/L olan numunelerin adsorpsiyon sırasında çeşitli zaman aralıklarında UV görünür bölge spektrofotometrik metodla absorbans değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon grafiğinden yararlanarak belirlenen suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin sabit kaldığı süre, dengeye gelme süresi olarak belirlenmiştir. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklar için bu işlem ayrı ayrı gerçekleştirilmiş olup derişimin zamanla değişimi fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu için sırası ile Şekil 9.1, Şekil 9.2 ve Şekil 9.3’ de verilmiştir. Deneylerde her bir sıcaklık ve adsorbent için zamana karşı hesaplanan suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişim değerleri ise Ek 6’da verilmiştir.



Şekil 9.1. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi



Şekil 9.2. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değışimi



Şekil 9.3. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda derişimin zamanla değışimi

Şekil 9.1, Şekil 9.2 ve Şekil 9.3 incelendiğinde, adsorpsiyon sırasında sulu çözelti ortamında kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değışimi 20. dakikaya kadar hızlı

iken, 20. dakikadan sonra daha yavaş ilerler ve 30. dakikadan itibaren ise sulu çözelti ortamında kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin değişmediği görülmüştür. Yani, boya molekülünün yığından katı taneciğin yüzeyindeki filme difüzlenmesi ve durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerleyip molekülün katı tanecik yüzeyindeki aktif noktaya olan adsorpsiyonunun 20. dakikaya kadar hızlı şekilde gerçekleştiği, 20. dakika sonrasında ise yavaş şekilde gerçekleştiği görülmektedir. 30. dakikadan itibaren ise adsorbentin adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı ve adsorpsiyon dengesinin kurulduğu şeklinde yorumlanmıştır. Uysal ve arkadaşları çalışmasında çam ağacı talaşı ile krom iyonunun sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda adsorbat derişiminin zamanla değişiminin başlangıçta hızlı iken bir süre sonra yavaş şekilde azaldığını gözlemlemişlerdir. Uysal vd. [84]' in yaptıkları çalışmalar ile bu çalışmada benzer sonuçlar gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar ise 30 dakikalık denge süresinin hızlı olduğunu ortaya koymuştur. Larous ve arkadaşları, zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun üzerinde farmasötik bir bileşik olan diklofenakın adsorpsiyonunun ilk dakikalarda hızlı olduğunu ve 30 dakika sonra dengeye ulaşmak için yavaşladığını tespit etmişlerdir. Bulunan sonuç Larous vd. [54]' in yaptıkları çalışmalar ile uyumlu çıkmıştır.

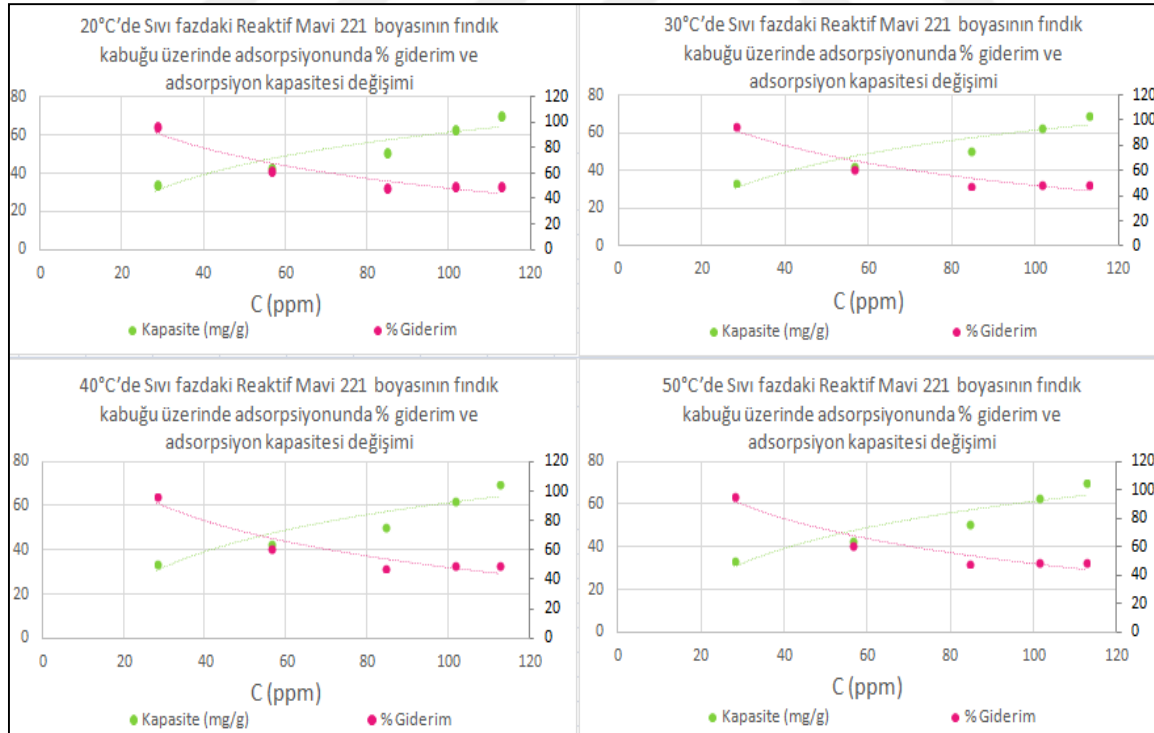
Çözeltiden adsorpsiyonda, denge süresini etkileyen önemli etkenin film direnci olduğu düşünülmektedir. Film tabaka direncinin az olması (çözeltinin seyreltik olması) dengeye gelme süresini kısaltır yani boyanın daha hızlı ve kolay adsorbe olur. Böylece film tabaka kalınlığı azalır ve adsorbent ile boya arasındaki etkileşim gücü artar. Uçar, çalışmasında tekstil atık sularındaki Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyalarının doğal atıklardan haşhaş küspesi, şeker pancarı küspesi ve portakal kabuğuyla adsorpsiyonunda film tabaka difüzyonunun hız kontrol basamağında etkili olduğu bulmuştur. Keskin ise çalışmasında Dispers Mavi 56 isimli boyanın Fe_3O_4 tanecikleri gömülü akrilamit-triazin polimeri ile gideriminde adsorbent ile boya arasındaki etkileşim gücünün düşmesini, adsorplanan boyanın çözelti ortamına kaçma eğilimine girmesi şeklinde açıklamıştır. Böylece bulunan sonuçların Uçar [10] ve Keskin [85]' in yaptıkları çalışmalar ile tutarlı çıktığı görülmüştür.

9.2. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonu Üzerine Bazı Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi

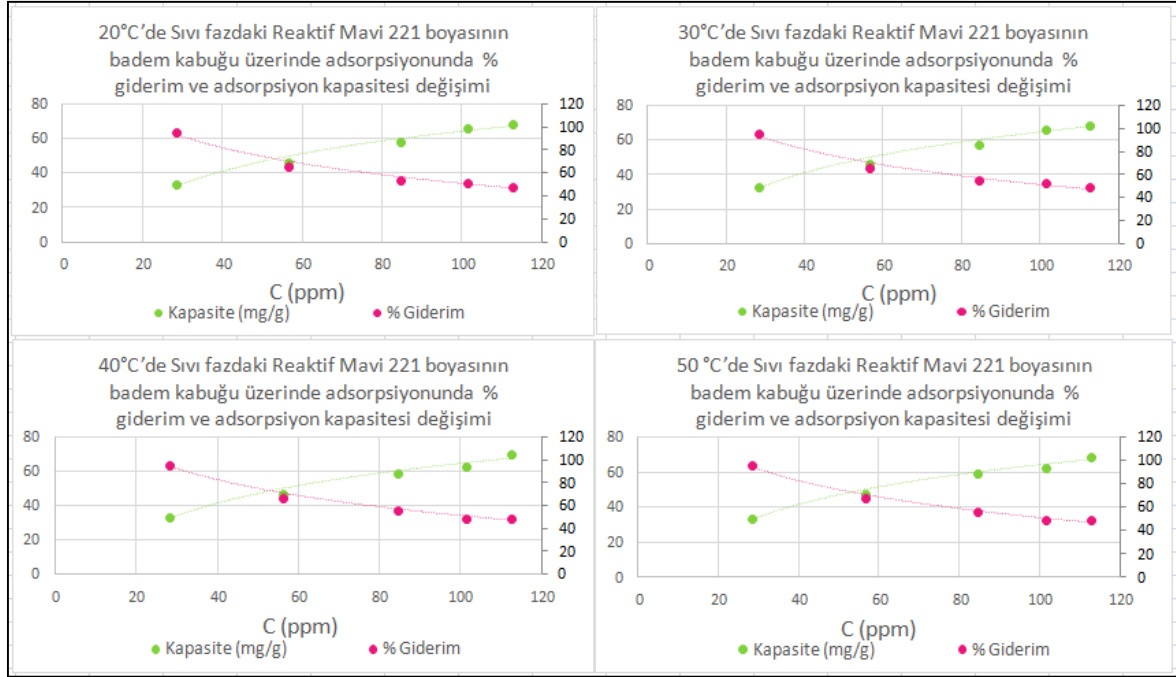
9.2.1. Başlangıç derişiminin Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi

Önceden hazırlanan stok çözeltisinden 28,1 ppm, 56,3 ppm, 84,4 ppm, 101,3 ppm, 112,5 ppm başlangıç derişimlerinde alınan Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde adsorpsiyon deneyleri 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklar için ayrı ayrı gerçekleştirilerek başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir.

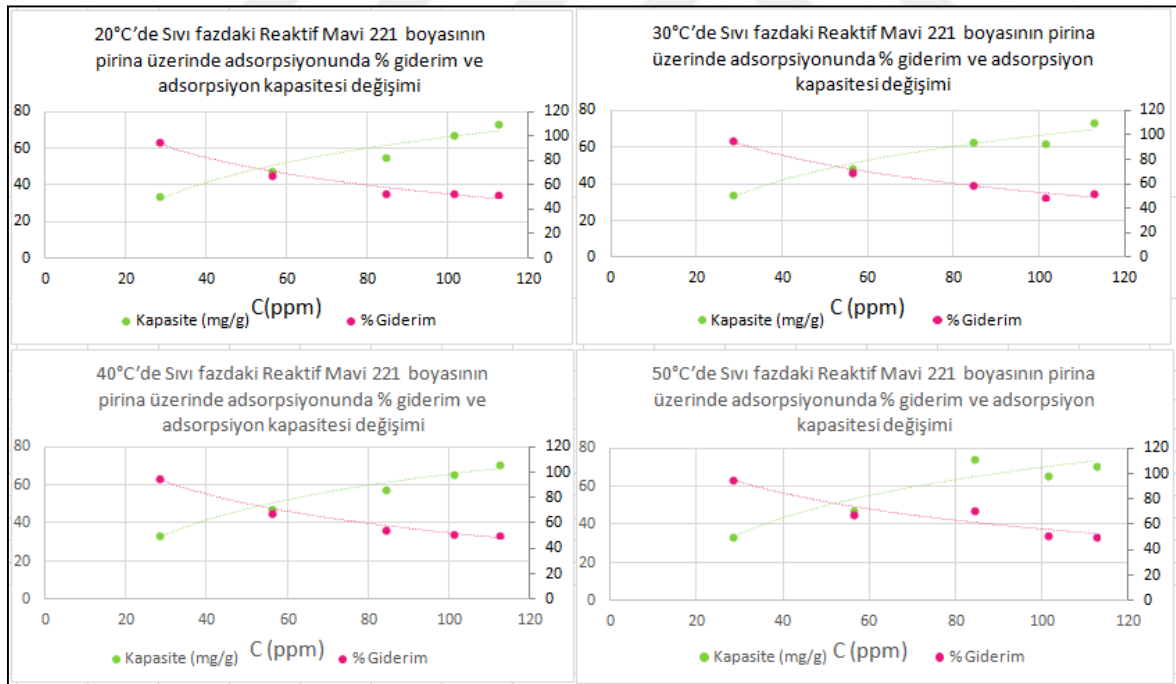
Her bir sıcaklık ve adsorbent için farklı başlangıç boya derişimlerinde elde edilen yüzde giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yer aldığı grafikler sırasıyla Şekil 9.4, Şekil 9.5 ve Şekil 9.6’ da verilmiştir. Deneylerde her bir sıcaklık ve adsorbent için farklı başlangıç boya derişimlerine karşı bulunan yüzde giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Ek 2’de verilmiştir.



Şekil 9.4. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değışimi



Şekil 9.5. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi



Şekil 9.6. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' da Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi

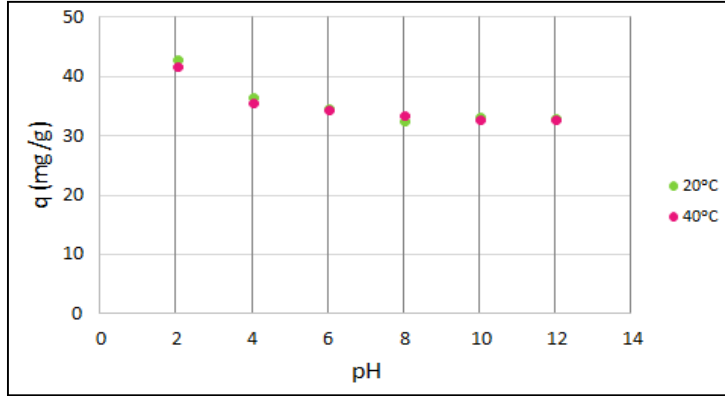
Başlangıç boya derişiminin artması ile fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler tarafından tutulan Reaktif Mavi 221 boyasının miktarının arttığı gözlenmiştir. Buna başlangıç boya derişiminin artmasıyla, adsorbent yüzeyine doğru kütle

transfer hızının artması ve adsorbent yüzeyine doğru daha büyük bir itici gücün bulunmasının neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca başlangıç boya derişimi arttıkça adsorbentin mevcut kullanılmaya hazır olan fonksiyonel gruplarının Reaktif Mavi 221 boyası ile giderek dolmasından dolayı birim biyokütle başına düşen derişiminin (kapasite, mg/g) sürekli artığı gözlenmiştir. Chowdhury ve arkadaşları çalışmasında ananas ağacı yaprağı ile katyonik bir boya olan Temel Yeşil 4 boyasının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda artan başlangıç boya derişiminin adsorbent yüzeyine doğru itici bir gücün oluşmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Deniz ve arkadaşları ise çalışmasında çam yaprakları ile sulu çözeltiden Temel Kırmızı 46 boyasının adsorpsiyonunda başlangıç boya derişiminin artması ile adsorbent yüzeyine doğru kütle transfer hızının arttığını açıklamışlardır. Chowdhury vd. [86] ve Deniz vd. [87]' in yaptıkları çalışmalar ile bu çalışmada benzer sonuçlar gözlenmiştir.

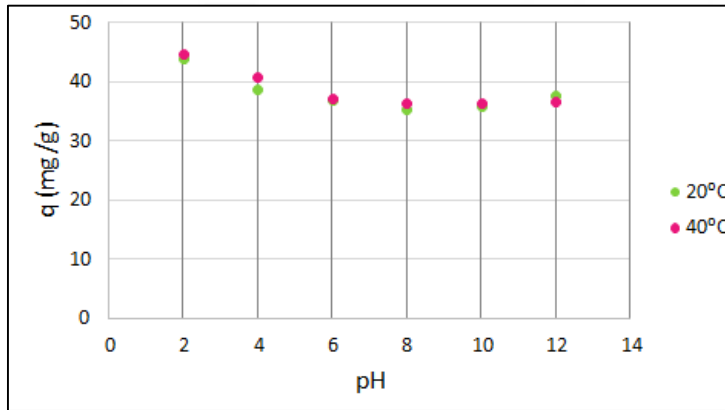
Başlangıç boya derişiminin artması ile yüzde giderimin ise azalmakta olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü artan konsantrasyonla bir süre sonra adsorbent adsorpsiyon dengesine ulaşır ve artık daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemez. Sonrasında ise adsorbent ile boya arasındaki etkileşim gücünün düşmesi ile yüzeyde tutunan boya moleküllerinin çözelti ortamına desorpsiyonu etkisi görülür. Keskin çalışmasında Dispers Mavi 56 isimli boyanın Fe_3O_4 tanecikleri gömülü akrilamit-triazin polimeri ile gideriminde artan konsantrasyonlarda, Fe_3O_4 gömülü hidrolize polimerin adsorpsiyon kapasitesinin dolması sonucu daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemediği sonucuna varmıştır. Bulunan sonuç Keskin [85]' in yaptığı çalışma sonucu ile uyumlu çıkmıştır.

9.2.2. pH'ın Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi

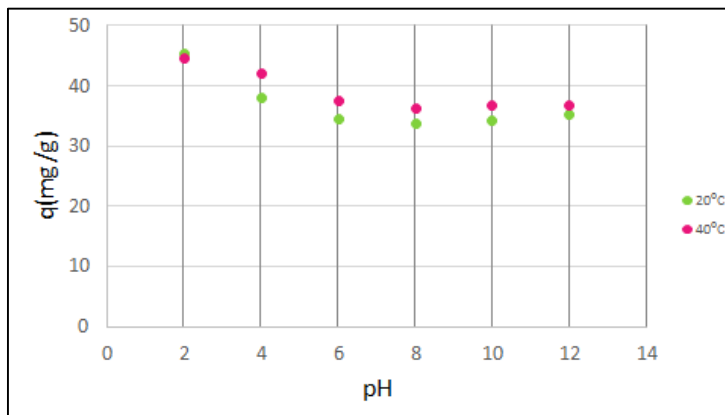
Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu üzerine pH' ın etkisini incelemek amacıyla pH'ı 2, 4, 6, 8 ve 10 olan farklı Reaktif Mavi 221 boyası çözeltileri ile çalışılmıştır. pH ayarlamaları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Her bir adsorbent için farklı pH değerlerinde elde edilen kapasite değerlerinin yer aldığı grafikler Şekil 9.7, Şekil 9.8 ve Şekil 9.9' da verilmiştir.



Şekil 9.7. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi



Şekil 9.8. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

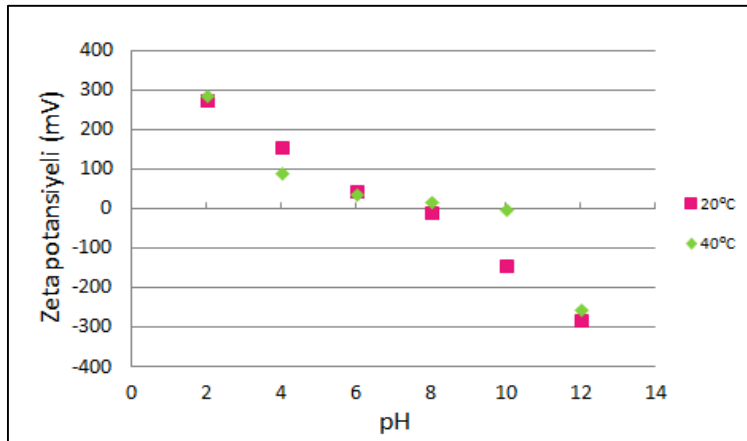


Şekil 9.9. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

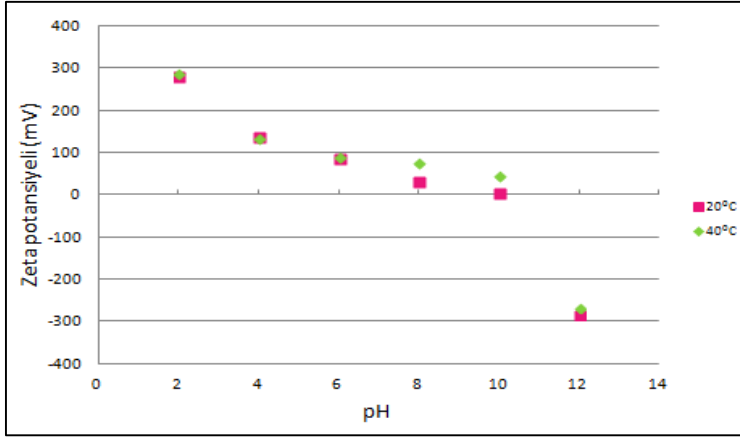
Çözelti pH'ı 2 den 8' e artırıldığında her üç adsorbent için de adsorpsiyon kapasitesi değeri azalmaktadır. Yani, düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi protonca zengin olduğu için

negatif yüklü boya anyonları ile pozitif yüklü adsorbent bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimin arttığı ve buna bağlı olarak ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değerinin de arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Nasuha ve arkadaşları çalışmasında çay atığı ile sulu çözeltiden Metilen Mavisi boyasının adsorpsiyonunda negatif yüklü çay anyonları ile pozitif yüklü boya katyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin etkili olduğunu belirtmişlerdir. Netpradit ve arkadaşları ise azo reaktif boyalarının metal hidroksit çamuru ile adsorpsiyonunda çözeltideki fazla miktarda asit veya bazın metal hidroksit çamurunun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Okur ise çalışmasında Asit Menekşe 90 ve Asit Sarı 194 boyalarının yumurta kabukları ile adsorpsiyonunda ortam pH' ı 2 olduğunda, negatif yüklü boya anyonları ile pozitif yüklenmiş yumurta kabukları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin arttığını ve bu nedenle en yüksek boya adsorpsiyonunun ve tutma kapasitesinin pH 2' de elde edildiğini belirtmiştir. Böylece bulunan sonuçların Nasuha vd. [88], Netpradit vd. [89] ve Okur [90]' un yaptıkları çalışmaların sonuçları ile benzer olduğu görülmüştür.

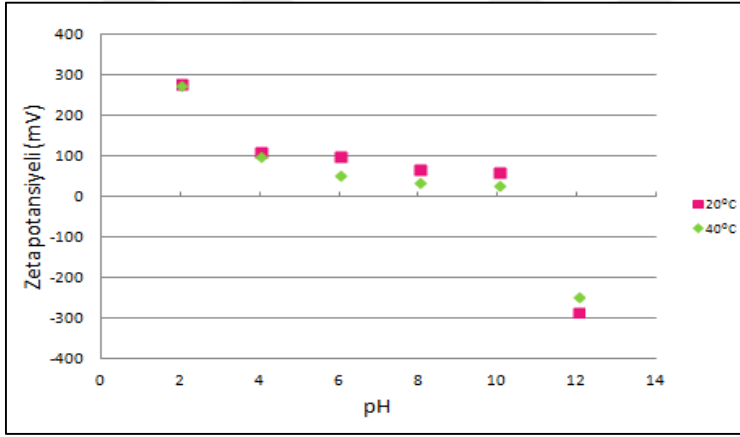
Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunda pH' ın zeta potansiyeli üzerine etkisi Şekil 9.10, Şekil 9.11 ve Şekil 9.12' de görülmektedir.



Şekil 9.10. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda pH' ın zeta potansiyeli üzerine etkisi



Şekil 9.11. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunda pH'ın zeta potansiyeli üzerine etkisi



Şekil 9.12. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunda pH'ın zeta potansiyeli üzerine etkisi

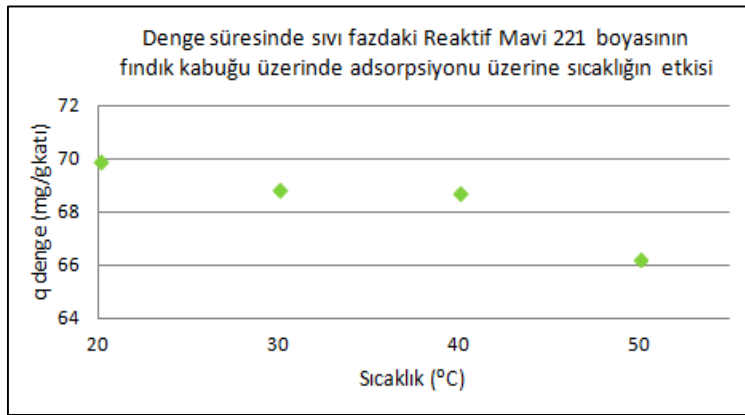
Zeta potansiyeli tanecikler arasındaki itme ve çekme kuvvetinin değerinin ölçüsüdür. Sıvı fazdaki taneciklerin yüzey yükleri (elektriksel yükü) ve zeta potansiyelleri taneciklerin davranış biçimlerini etkilemektedir. Ortamdaki toplam yükün sıfır olduğu nokta ise izoelektronik noktadır. Şekil 9.10, Şekil 9.11 ve Şekil 9.12' de ortam pH'ı 8–10 arasında iken izoelektronik nokta görülmüştür. Asidik pH' larda, çözelti pH'ı İzoelektronik noktanın altında iken, S-OH grupları proton alarak S-OH₂⁺ gruplarını oluşturması nedeniyle, katı tanecikler pozitif zeta potansiyeli gösterir. İzoelektronik noktanın üzerindeki pH' larda ise katı tanecik yüzeyindeki S-OH gruplarının proton kaybederek S-O⁻ haline gelmeleri nedeniyle zeta potansiyeli negatif değerler alır [89, 91]. Ayrıca reaktif boyalar sülfonat (SO₃) gruplarından dolayı sulu ortamda çözünerek anyonik karaktere sahip olurlar. Bu nedenle, Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu, izoelektronik noktadan daha düşük pH' larda artmaktadır. Bu duruma, pozitif yüklenmiş adsorbent yüzeyi ile anyonik Reaktif Mavi 221

boya iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Djilani ve arkadaşları çalışmalarında, metil turuncusu ve metilen mavisi boyasının aktifleştirilmiş kayısı çekirdeği üzerinde adsorpsiyonunda, asidik aktivasyonun anyonik boya moleküllerinin elektrostatik etkileşimle adsorpsiyonunda etkili olduğunu belirlemişlerdir. Zbair ve arkadaşları ise çalışmalarında Acridine Turuncu boyasının çinko oksit ile aktifleştirilmiş aktif karbon üzerinde adsorpsiyonun elektrostatik çekim, hidrojen bağı ve π - π etkileşimi tarafından yönetilen pH' a bağlı olduğunu açıklamışlardır. Djilani vd. [81] ve Zbair vd. [92]' in yaptıkları çalışmalar ile bulunan sonuçlar uyumlu çıkmıştır.

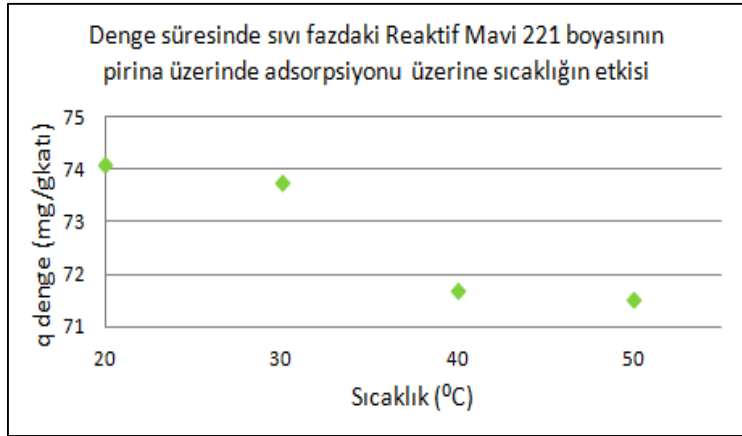
9.2.3. Sıcaklığın Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna etkisi

Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

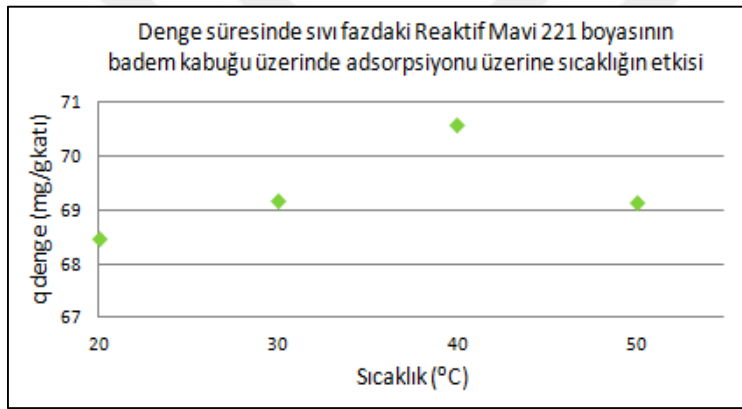
Seçilen sıcaklıklar için denge derişimine bağılı olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri grafiğe alındığında Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu için sırasıyla Şekil 9.13, Şekil 9.14 ve Şekil 9.15' de görülmektedir.



Şekil 9.13. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 9.14. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 9.15. Denge süresinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize eder. Şekil 9.13, Şekil 9.14 ve Şekil 9.15 incelendiğinde, badem kabuğu, fındık kabuğu ve pirinadan hazırlanan adsorbent üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu deneylerinde artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi değerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Adsorpsiyonun gerçekleşme sıcaklığını boyanın bozunma yani boyama sıcaklığı belirler. Yapılan araştırmalar doğrultusunda sanayide Reaktif Mavi 221 boyasıyla 20°C ile 40°C arasında soğuk boyama yapıldığı belirlenmiştir. Khatri ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada pamuklu kumaş reaktif boyalarla Soğuk Pad-batch yöntemiyle, 25-30°C’ da boyanmıştır. Yapılan araştırma sonuçlarının ise Khatri vd. [93]’ ın yaptığı çalışma ile benzer olduğu gözlenmiştir. Böylece düşük sıcaklıklarda doğal adsorbentler ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ve aktivasyona gerek kalmadan boya adsorpsiyonunun yapılabileceği tespit edilmiştir.

9.3. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonu Deney Verilerinin Denge İzotermlerine Uygulanması

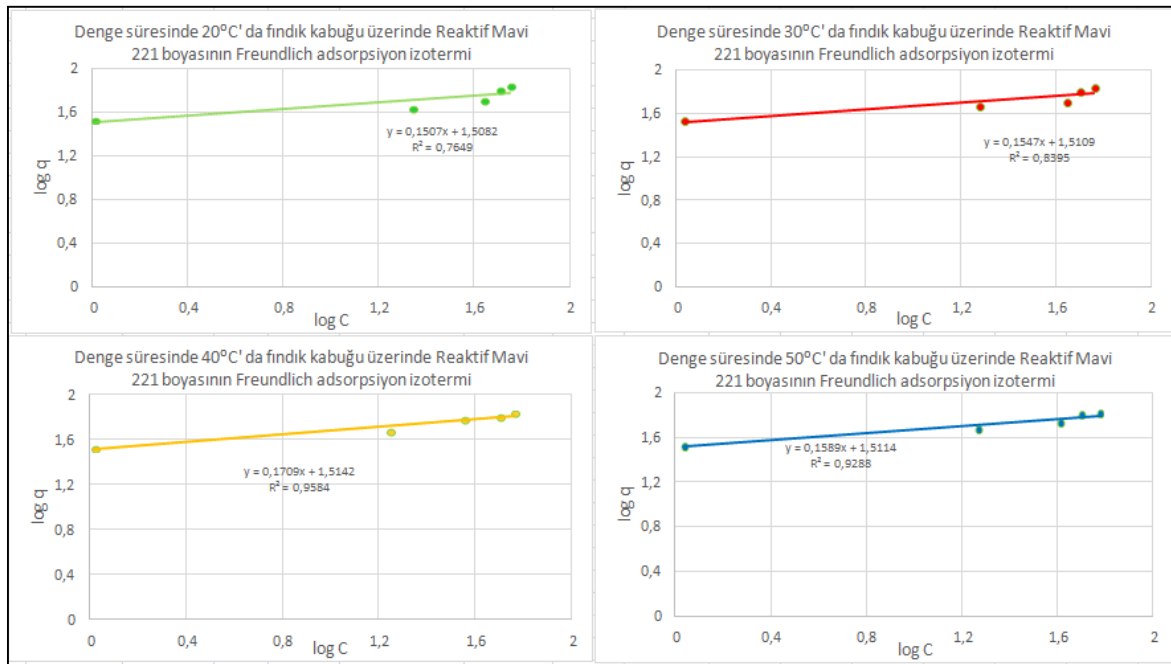
Adsorpsiyon, suda kalan boya miktarı ile adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarı arasından bir denge hali oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi de suda kalan Reaktif mavi 221 boyası derişimi (C) ile adsorpsiyon kapasitesi (q) arasındaki bu denge halinin sabit sıcaklıktaki matematiksel bağıntısıdır.

20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’de gerçekleştirilen Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu deney verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin denge izoterm modellerine uygulanarak elde edilen verilerin hangi izoterm modeline daha uygun olduğu incelenmiş ve model sabitleri hesaplanmıştır.

9.3.1. Fındık kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 Boyasının adsorpsiyonu için denge izotermelerinin uygulanması

Freundlich izotermi

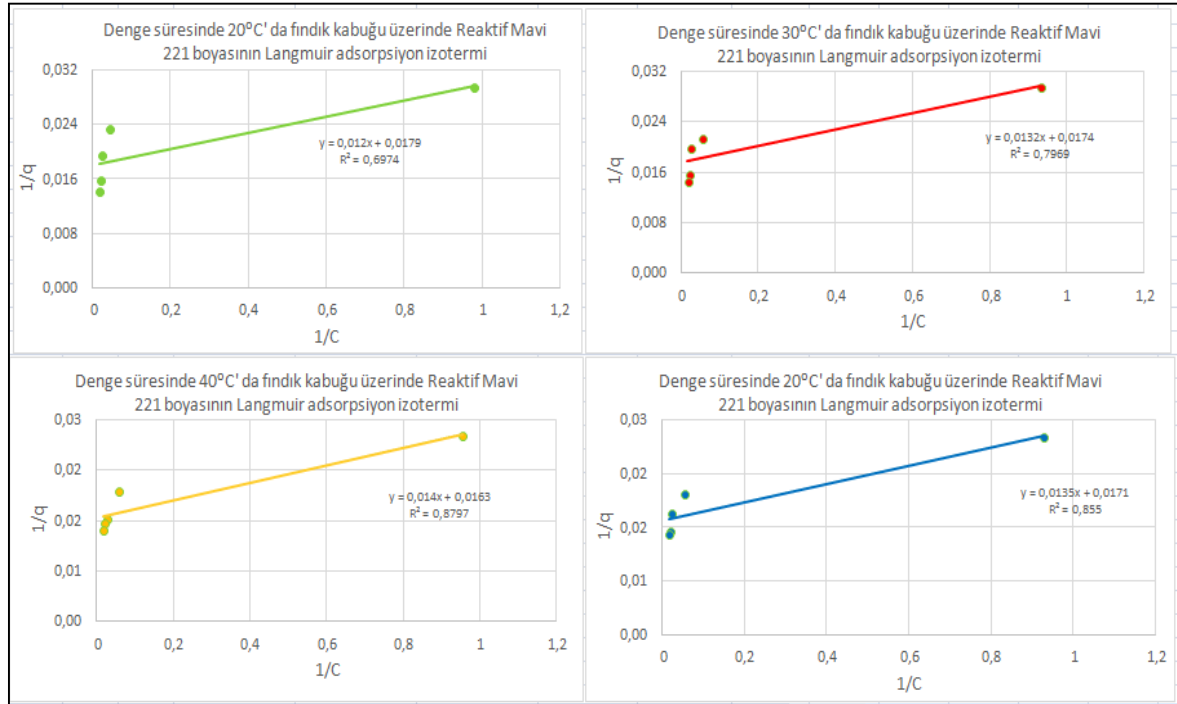
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ daki log C’ye karşı log q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Freundlich izotermeleri Şekil 9.16’ daverilmiştir.



Şekil 9.16. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermeleri

Langmuir izotermi

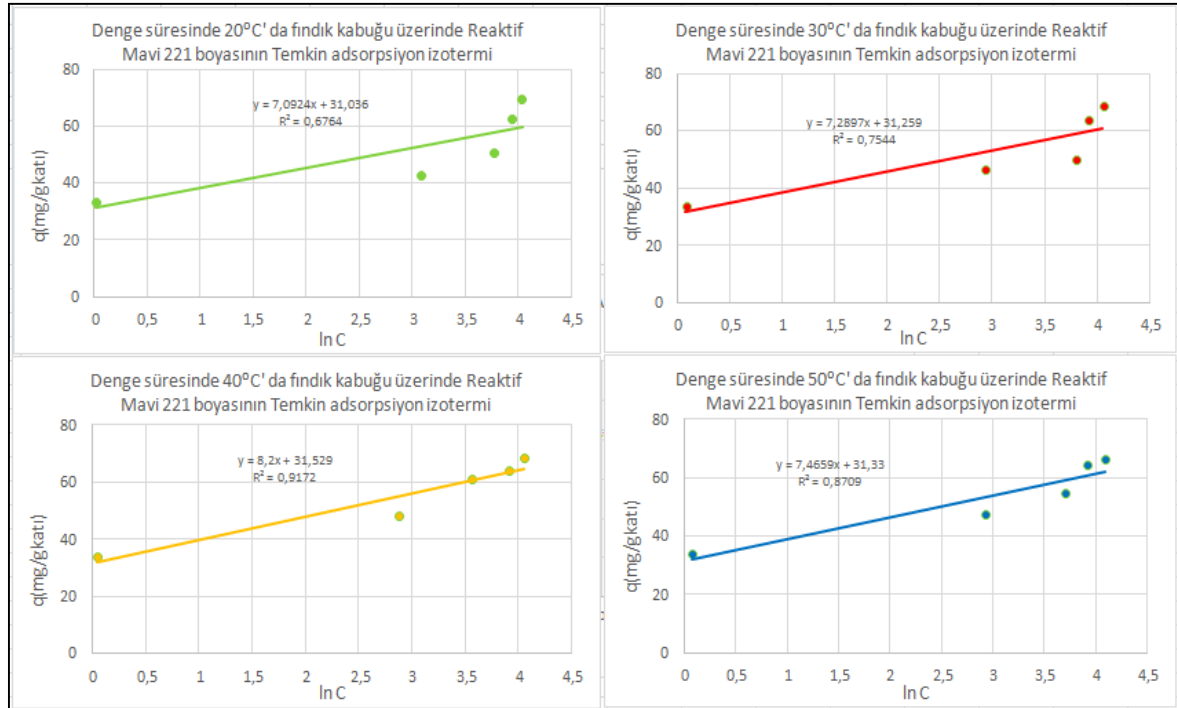
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki 1/C'ye karşı 1/qdeğerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Langmuirizotermi Şekil 9.17' de verilmiştir.



Şekil 9.17. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221boyasının findık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

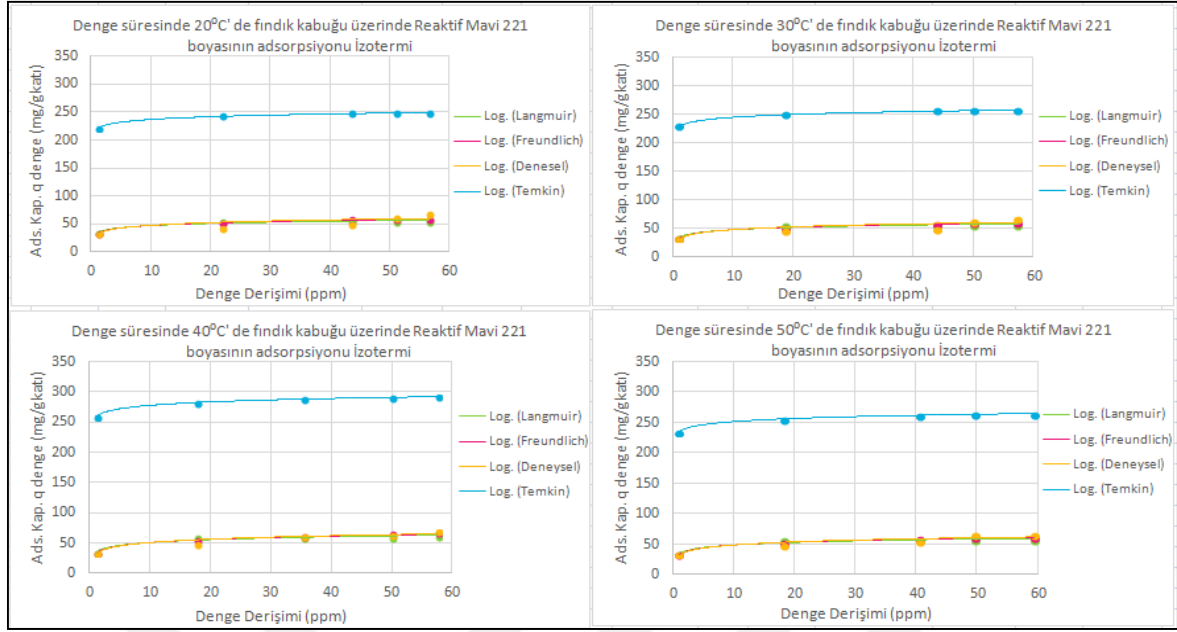
Temkin izotermi

20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki ln C'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Temkin izotermi Şekil 9.18' de verilmiştir.



Şekil 9.18. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Ayrıca Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel verilerden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 9.19' da verilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklar için Temkin izotermine göre Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine daha iyi uyum sağlanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen model parametreleri ise Çizelge 9.1' de görülmektedir. İzoterm eşitliklerinden elde edilen kapasite değerleri ile deneysel verilerden elde edilen kapasite değerleri her üç adsorbent için tablo halinde Ek 3' de verilmiştir.



Şekil 9.19. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun izotermi

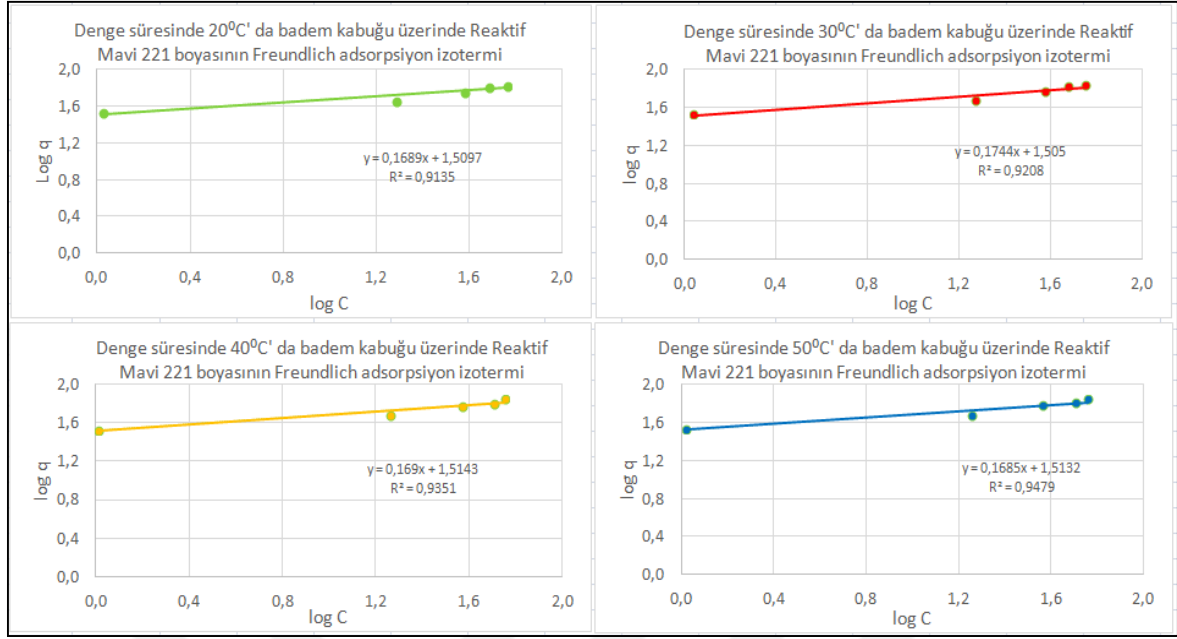
Çizelge 9.1. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri

Fındık kabuğu	Temkin İzotermi			Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	A_T	b_T	R^2	a	b	R^2	K_f	n	R^2
20°C	1,09E+31	7,09	0,68	55,87	1,49	0,70	32,23	6,64	0,77
30°C	1,82E+31	7,29	0,75	57,47	1,32	0,80	32,43	6,46	0,84
40°C	3,38E+31	8,20	0,92	61,35	1,16	0,88	32,67	5,85	0,96
50°C	2,14E+31	7,50	0,87	58,48	1,27	0,86	32,46	6,29	0,93

9.3.2. Badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için denge izotermelerinin uygulanması

Freundlich izotermi

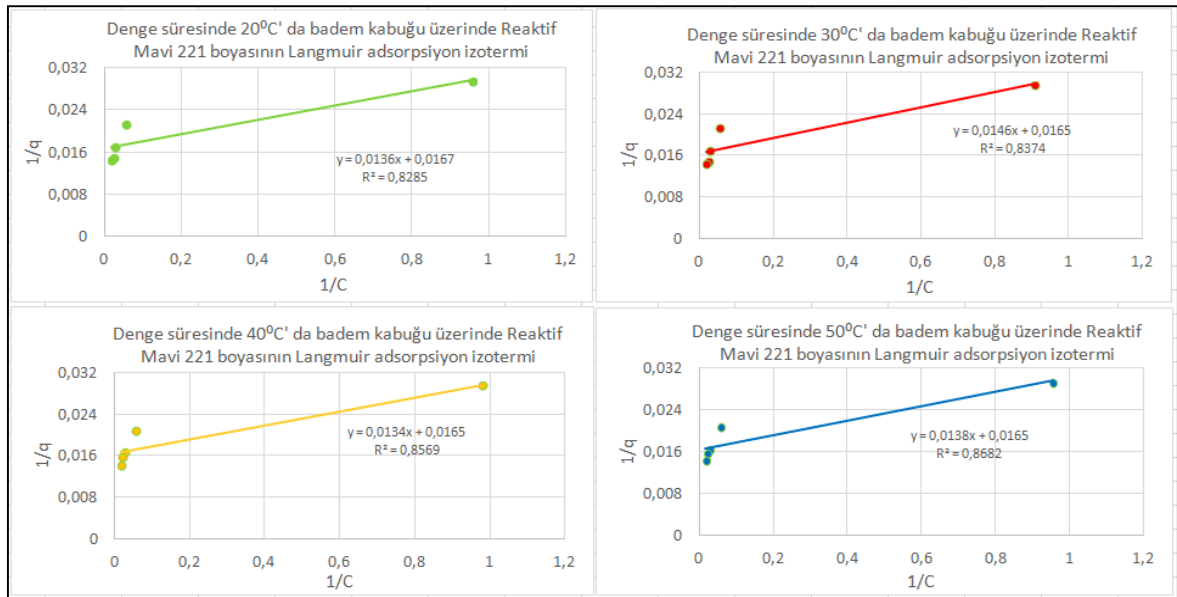
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ daki log C’ye karşı log q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Freundlich izotermi Şekil 9.20’ de verilmiştir.



Şekil 9.20. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Langmuir izotermini

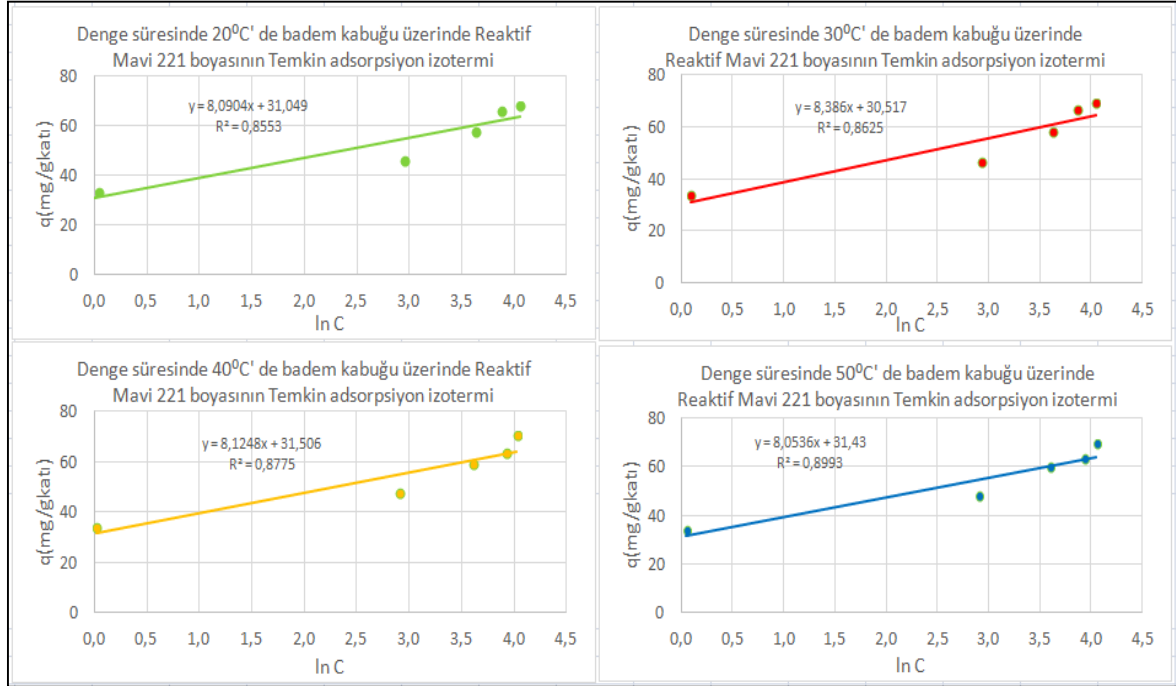
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki 1/C' ye karşı 1/q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Langmuir izotermi Şekil 9.21' de verilmiştir.



Şekil 9.21. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

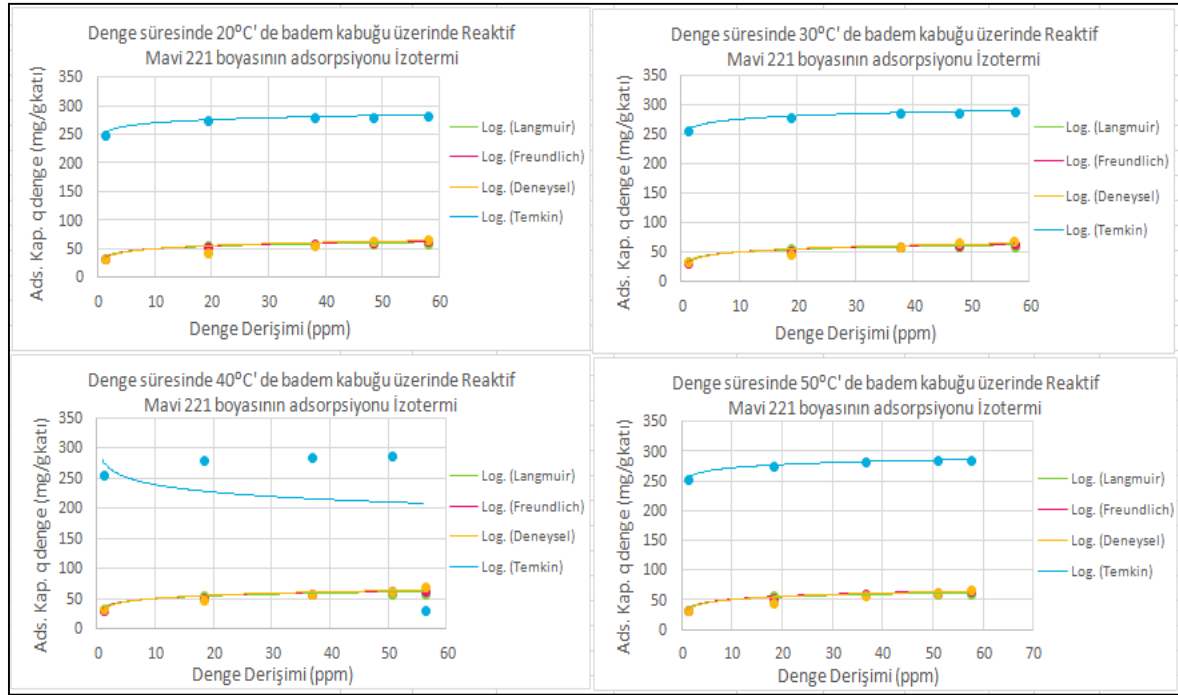
Temkin izotermi

20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki $\ln C$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Temkin izotermi Şekil 9.22'de verilmiştir.



Şekil 9.22. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Ayrıca Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel verilerden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 9.23' de verilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklar için Temkin izotermine göre Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine daha iyi uyum sağlanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen model sabitleri ise Çizelge 9.2' de görülmektedir.



Şekil 9.23. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun izotermi

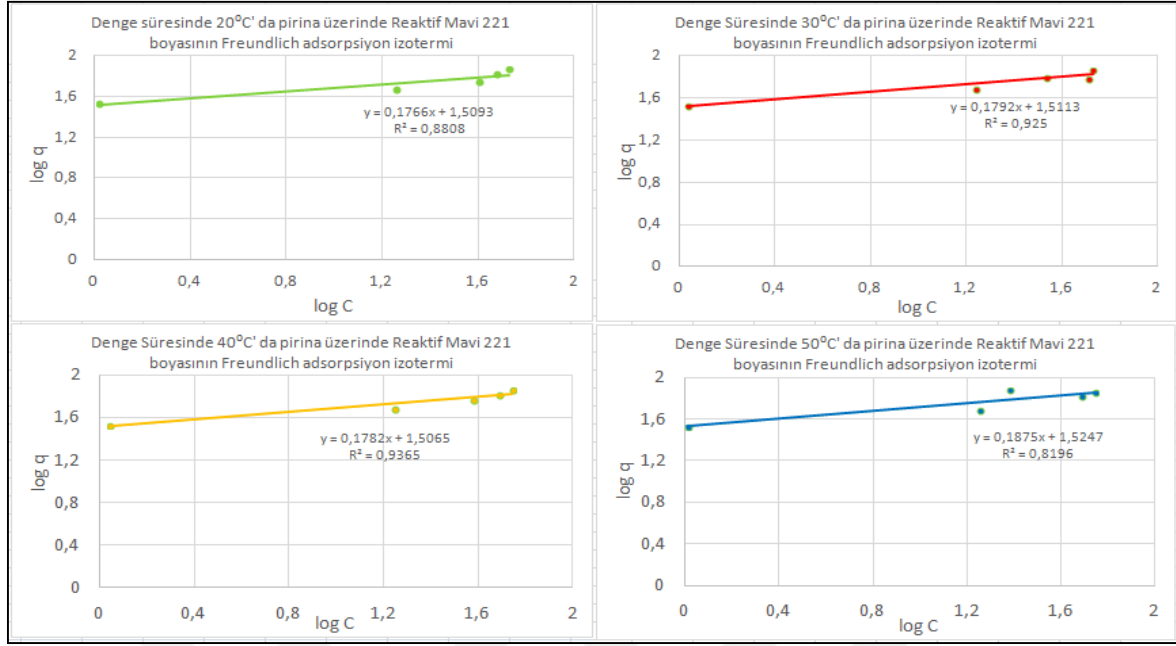
Çizelge 9.2. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri

Badem kabuğu	Temkin İzotermi			Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	A_T	b_T	R^2	a	b	R^2	K_f	n	R^2
20°C	1,12E+31	8,09	0,86	59,88	1,23	0,83	32,33	5,92	0,91
30°C	3,29E+30	8,39	0,86	60,61	1,13	0,84	31,97	5,71	0,92
40°C	3,21E+31	8,12	0,88	60,61	1,23	0,86	32,67	5,89	0,94
50°C	2,69E+31	8,05	0,90	60,61	1,20	0,87	32,48	5,78	0,95

9.3.3. Pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için denge izotermi

Freundlich izotermi

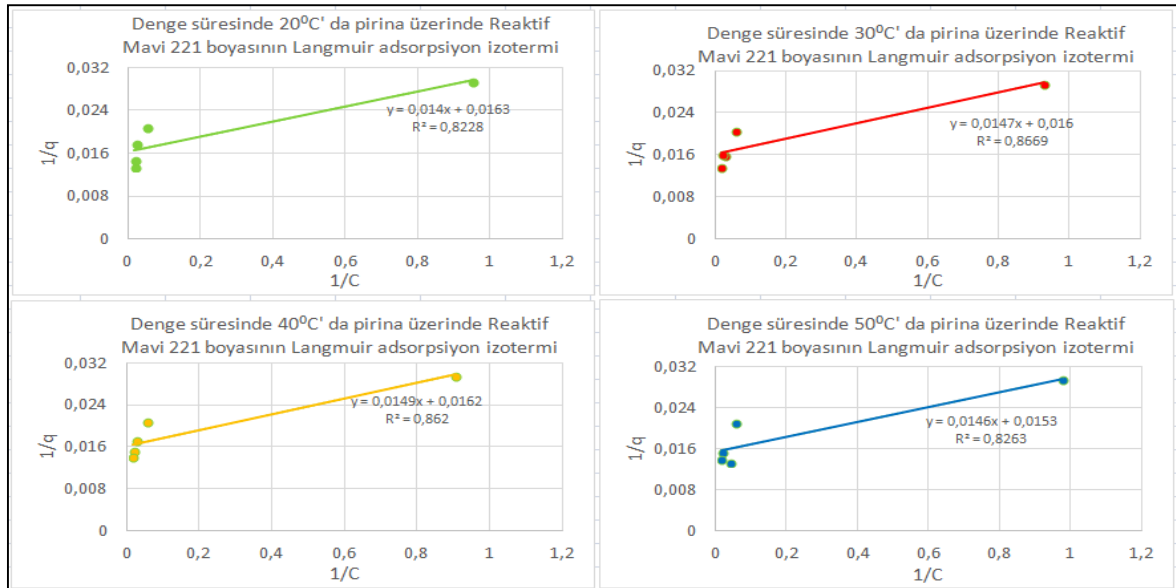
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki log C'ye karşı log q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Freundlich izotermi Şekil 9.24' de verilmiştir.



Şekil 9.24. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Langmuir izotermi

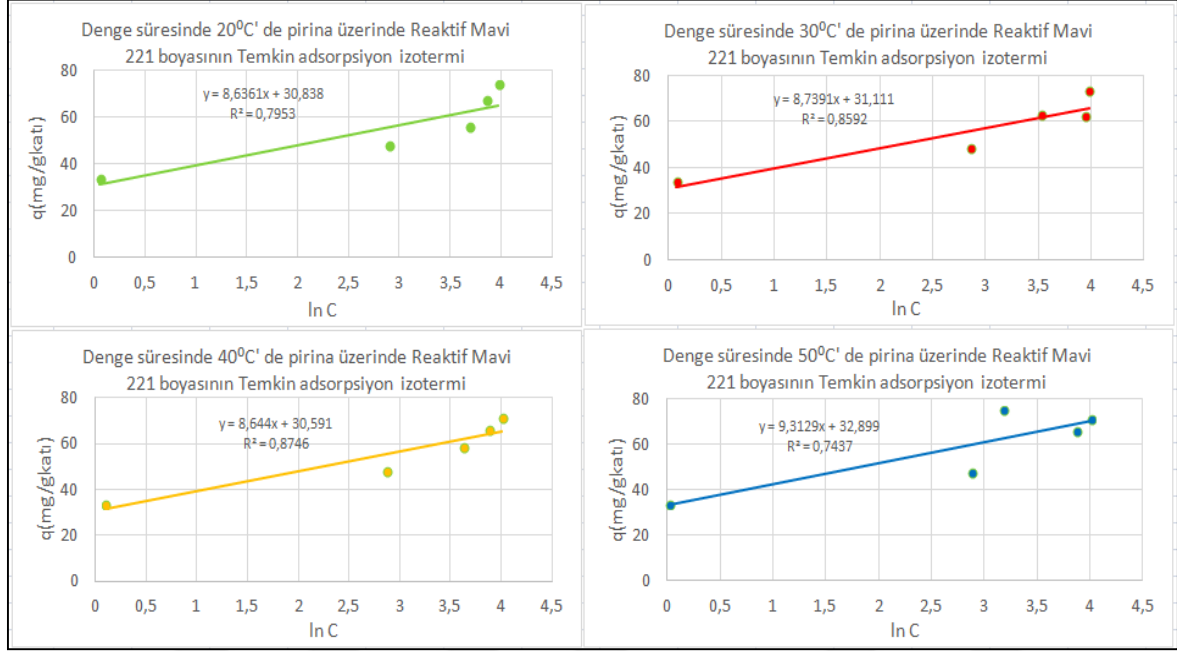
20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki 1/C'ye karşı 1/qdeğerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Langmuir izotermi Şekil 9.25' de verilmiştir.



Şekil 9.25. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

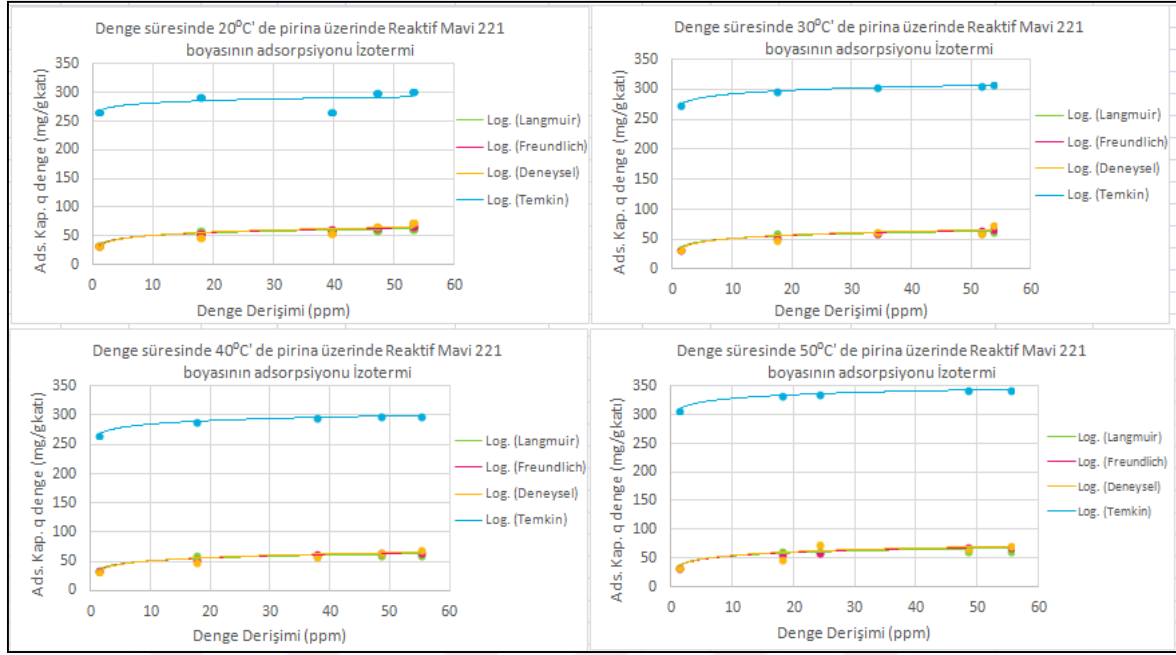
Temkin izotermi

20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' daki $\ln C$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan Temkin izotermi Şekil 9.26' da verilmiştir.



Şekil 9.26. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Ayrıca Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel verilerden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 9.27' de verilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklar için Temkin izotermine göre Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine daha iyi uyum sağlanmıştır. İzoterm eğrilerinden elde edilen model sabitleri ise Çizelge 9.3' de görülmektedir.



Şekil 9.27. Denge süresinde 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun izotermi

Çizelge 9.3. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri

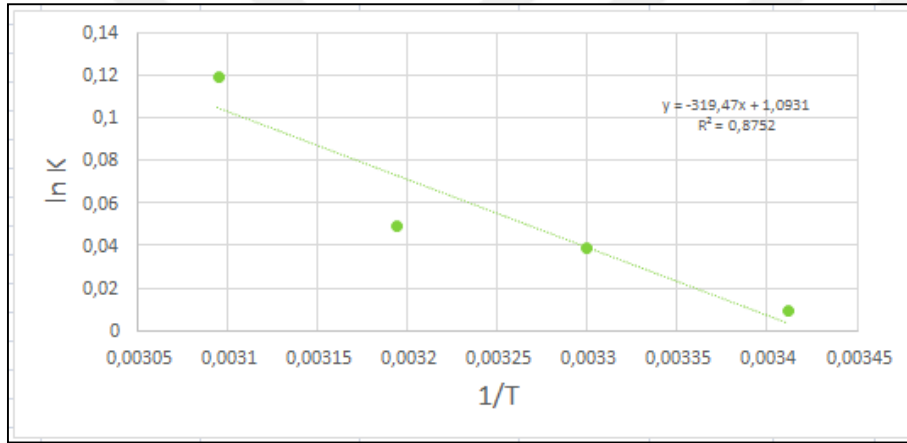
Pirina	Temkin İzotermi			Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	A_T	b_T	R^2	a	b	R^2	K_f	n	R^2
20°C	6,89E+30	8,64	0,80	61,35	1,16	0,82	32,31	5,66	0,88
30°C	1,29E+31	8,74	0,86	62,5	1,09	0,87	32,46	5,58	0,93
40°C	3,90E+30	8,64	0,87	61,73	1,09	0,86	32,11	5,61	0,94
50°C	7,92E+32	9,31	0,74	65,36	1,05	0,83	33,47	5,33	0,82

İzoterm modellerinden belirlenen R^2 değerlerine göre, fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun, çalışılan tüm sıcaklıklar için Freundlich izoterm modeline daha iyi uyduğu görülmüştür. Bu durum fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu üzerinde heterojen ve çok tabakalı Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Freundlich sabitinin $0 < (1/n) < 1$ oluşu ise adsorpsiyonun uygun olduğunu belirtir [89]. Ayrıca adsorbentin adsorplayabilme kapasitesinin göstergesi olan K_f değeri yüksektir. Heterojenite faktörü olan $n > 1$ olması da adsorpsiyonun istemli olduğuna ve istenen düzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret eder [94]. Sıcaklık arttıkça K_f ve n değerlerinde fazla bir değişme olmamıştır. Yani, adsorpsiyon mekanizması üzerinde sıcaklığın etkisi görülememiştir.

9.4. Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonunun Termodinamik Açidan Değerlendirilmesi

Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik grafikler ve termodinamik parametreler sırasıyla Şekil 9.28, Şekil 9.29, Şekil 9.30 ve Çizelge 9.4, Çizelge 9.5, Çizelge 9.6’ da verilmiştir. $\ln K$ ’ya karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH° ve kaymadan ΔS° değeri elde edilir. Burada K ise adsorplanan madde derişiminin, çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine oranıdır. Örnek hesaplama EK-7’ de verilmiştir.

Fındık kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun termodinamiği

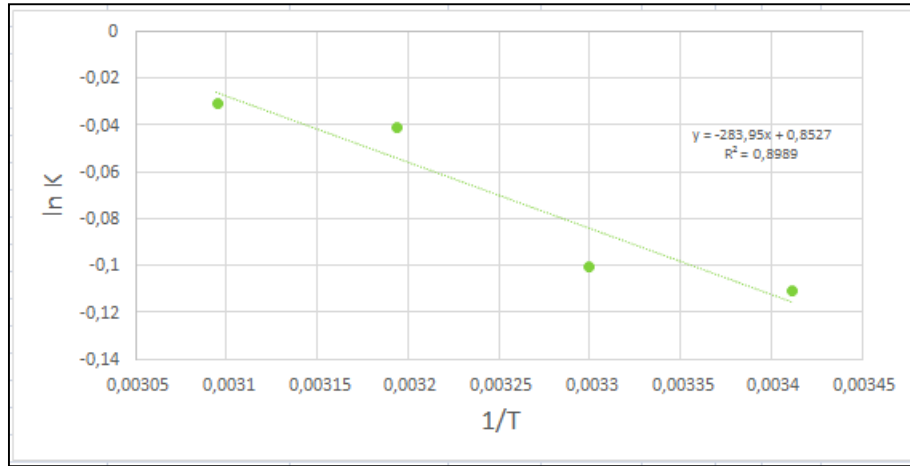


Şekil 9.28. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Çizelge 9.4. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , kJ/mol K
20	-0,64	-0,32	1,09
30	-0,65		
40	-0,66		
50	-0,67		

Pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun termodinamiği

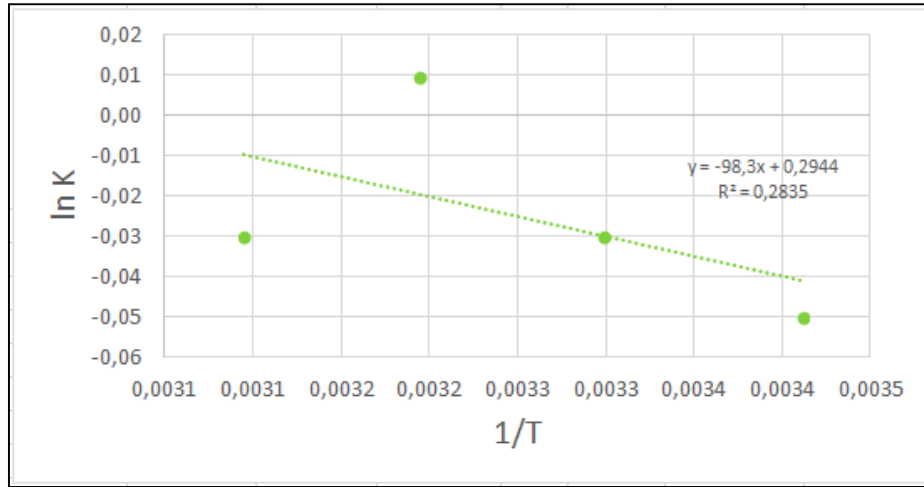


Şekil 9.29. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Çizelge 9.5. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , kJ/mol K
20	-0,53	-0,28	0,85
30	-0,54		
40	-0,55		
50	-0,56		

Badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun termodinamiği



Şekil 9.30. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerinin belirlenmesi

Çizelge 9.6. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , kJ/mol K
20	-0,185	-98,3	0,29
30	-0,188		
40	-0,190		
50	-0,193		

Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait termodinamik grafikler ve termodinamik parametrelerin yer aldığı Şekil 9.28, Şekil 9.29, Şekil 9.30 ve Çizelge 9.4, Çizelge 9.5, Çizelge 9.6 incelendiğinde; fındık kabuğu, badem kabuğu ve pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait ΔH^0 değeri negatif ve ΔS^0 değeri pozitif olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔH^0 değeri, fındık kabuğu, badem kabuğu ve pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS^0 değerleri ise, katı-çözelti ara yüzeyinde artan düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Bunun sebebi, Reaktif Mavi 221 boyasının molekülleri ile adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki molekül değişimi sonucu, su moleküllerinin serbest hale geçmesi ve böylece katı sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin artması şeklinde yorumlanmıştır. Lu ve arkadaşlarının çalışmasında karbon nanotüp ile klorlu içme suyundan trihalometanların

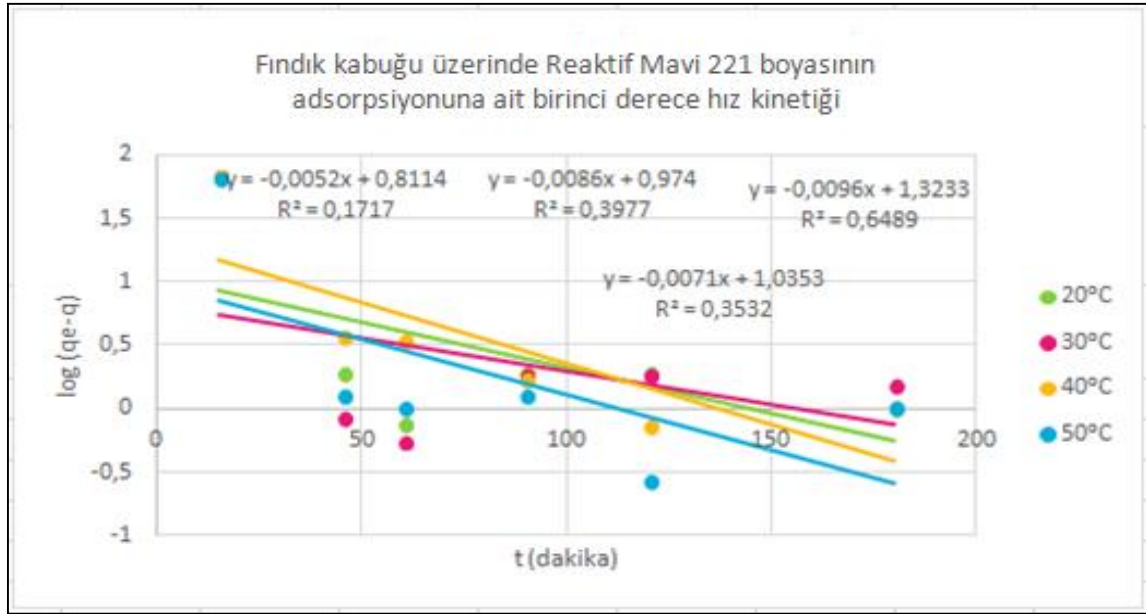
adsorpsiyonunda pozitif ΔS° değerini, adsorpsiyon işlemi sırasında katı sıvı ara yüzünde rastlantısallığın artması ve molekül değişimi sonucu serbest su moleküllerinin oluşması şeklinde açıklamışlardır. Bulunan sonuçlar Lu vd. [95]' nin yaptığı çalışma sonucu ile uyumludur.

Çalışılan sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin her üç adsorbent - Reaktif Mavi 221 boya sistemi için negatif çıkması, adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğilimini ve termodinamiksel olarak istemli olduğunu gösterir.

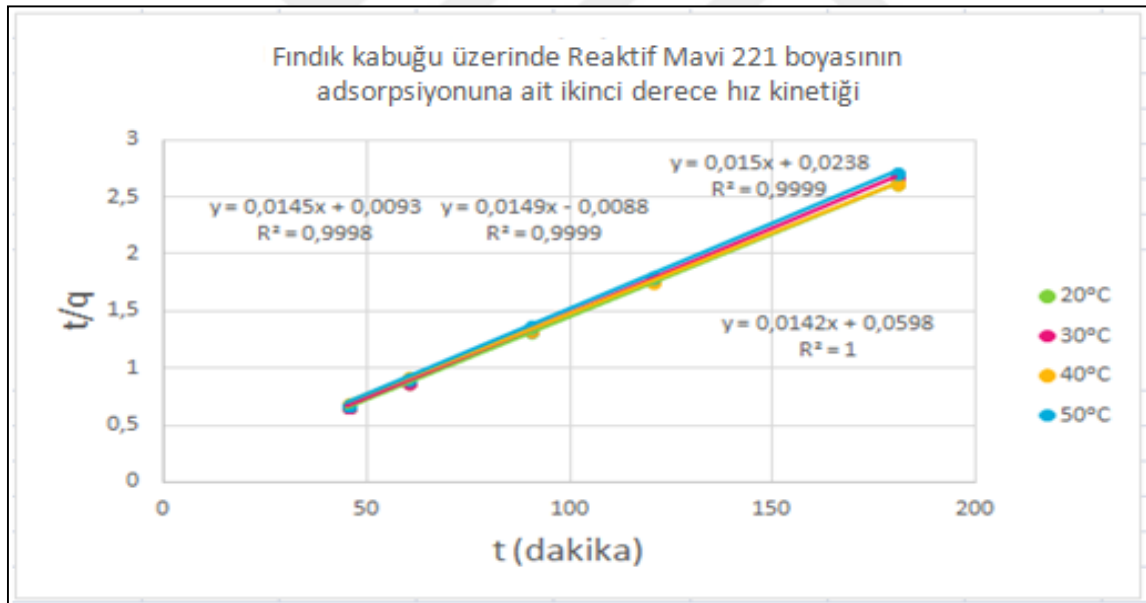
9.5. Fındık Kabuğu, Pirina ve Badem Kabuğu Üzerinde Reaktif Mavi 221 Boyasının Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uygulanması

Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreç olup adsorplanan boya miktarının zamanla değişimi Kinetik model ile ifade edilir.

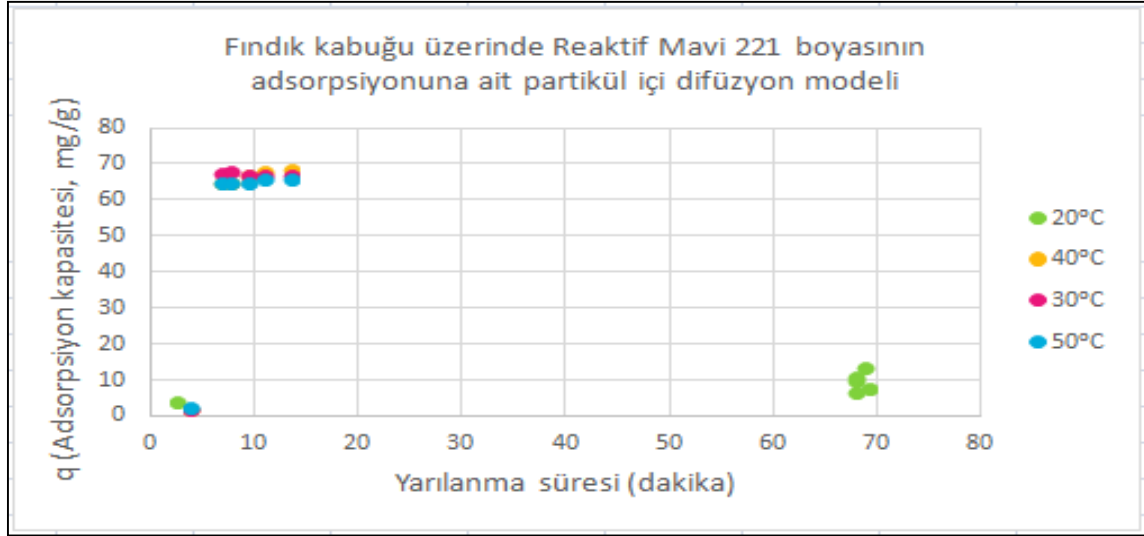
Fındık kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon kinetiği, belirlenen uygun koşullarda 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarına bağlı olarak çalışılmıştır. Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelenmek amacıyla, birinci dereceden kinetik modeli, ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Bu modeller yardımı ile oluşturulan grafikler Şekil 9.31, Şekil 9.32, Şekil 9.33' de verilmiş olup elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise Çizelge 9.7' de verilmiştir.



Şekil 9.31. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği



Şekil 9.32. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derece hız kinetiği

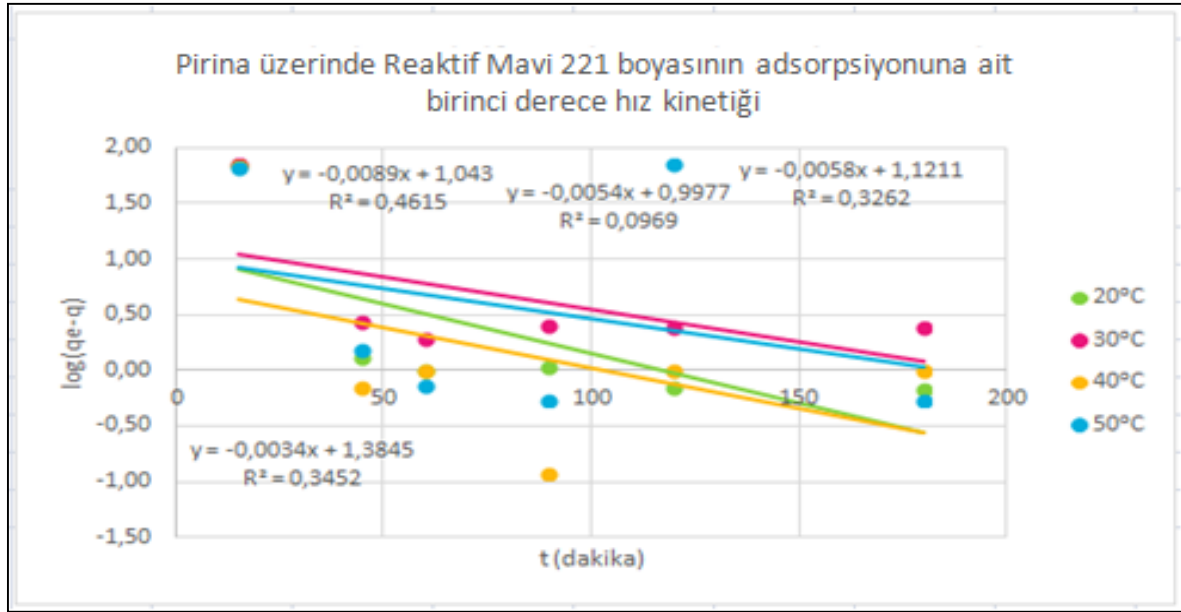


Şekil 9.33. 20⁰C, 30⁰C, 40⁰C ve 50⁰C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli

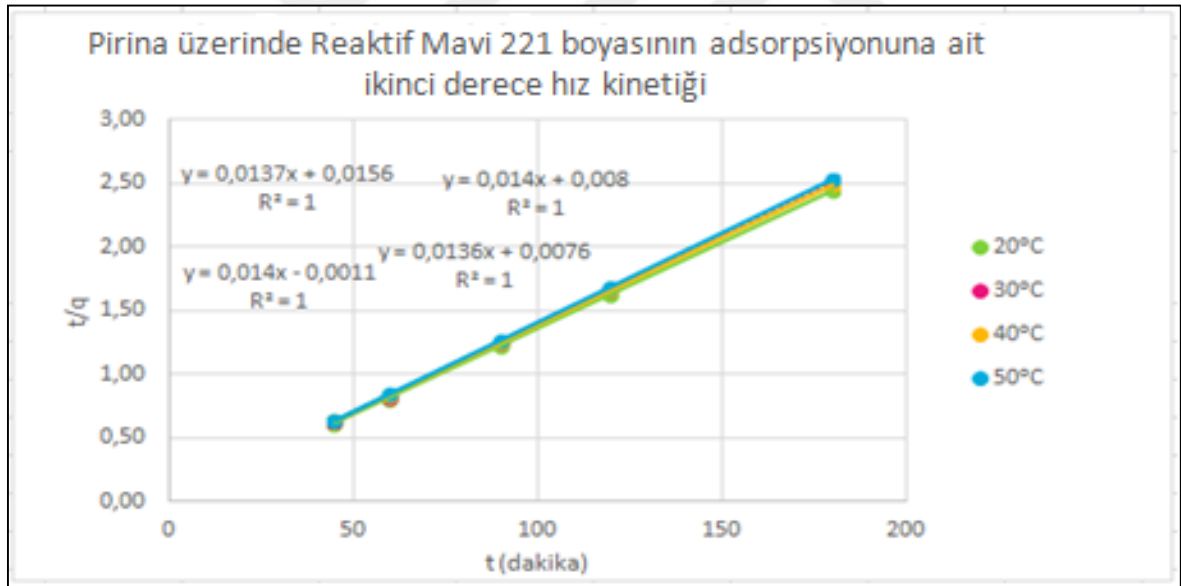
Çizelge 9.7. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının fındık kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Fındık	Birinci dereceden Kinetik Model			Partikül içi difüzyon modeli			İkinci dereceden Kinetik Model		
T (°C)	q _e	k _{ads,1}	R ²	k _i	q _e	R ²	q _e	k _{ads,2}	R ²
20°C	10,85	-0,02	0,35	0,09	2,7	0,50	68,97	0,02	1,00
30°C	6,48	-0,01	0,17	5,53	68	0,48	67,11	-0,03	1,00
40°C	21,05	-0,02	0,65	5,87	65	0,55	70,42	0,00	1,00
50°C	9,42	-0,02	0,40	5,51	65	0,50	66,67	0,01	1,00

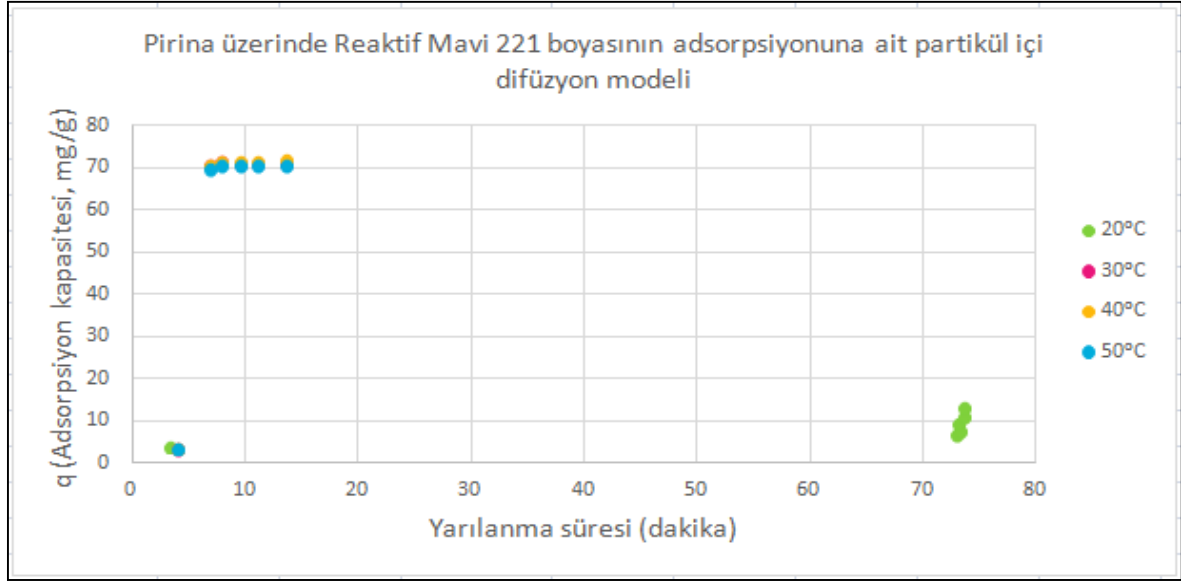
Pirinadan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon kinetiği, belirlenen uygun koşullarda 20⁰C, 30⁰C, 40⁰C ve 50⁰C sıcaklıklarına bağlı olarak çalışılmıştır. Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelenmek amacıyla, birinci dereceden kinetik modeli, ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Bu modeller yardımı ile oluşturulan grafikler Şekil 9.34, Şekil 9.35, Şekil 9.36' da verilmiş olup elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise Çizelge 9.8' de verilmiştir.



Şekil 9.34. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği



Şekil 9.35. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derece hız kinetiği

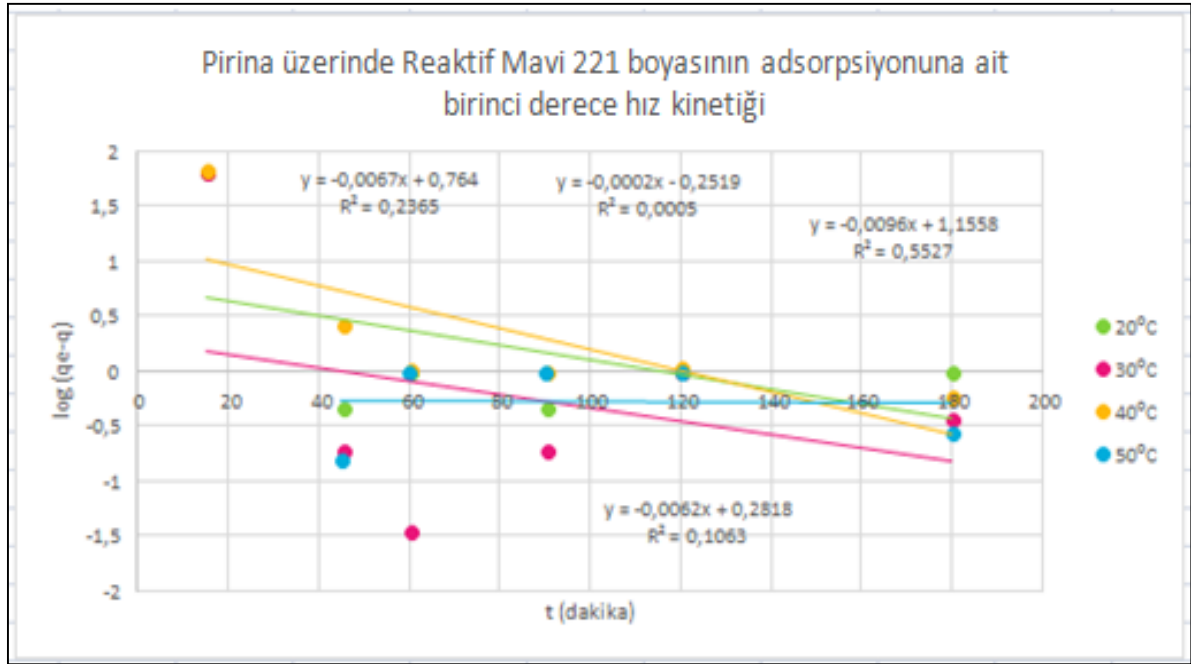


Şekil 9.36. 20⁰C, 30⁰C, 40⁰C ve 50⁰C' da sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli

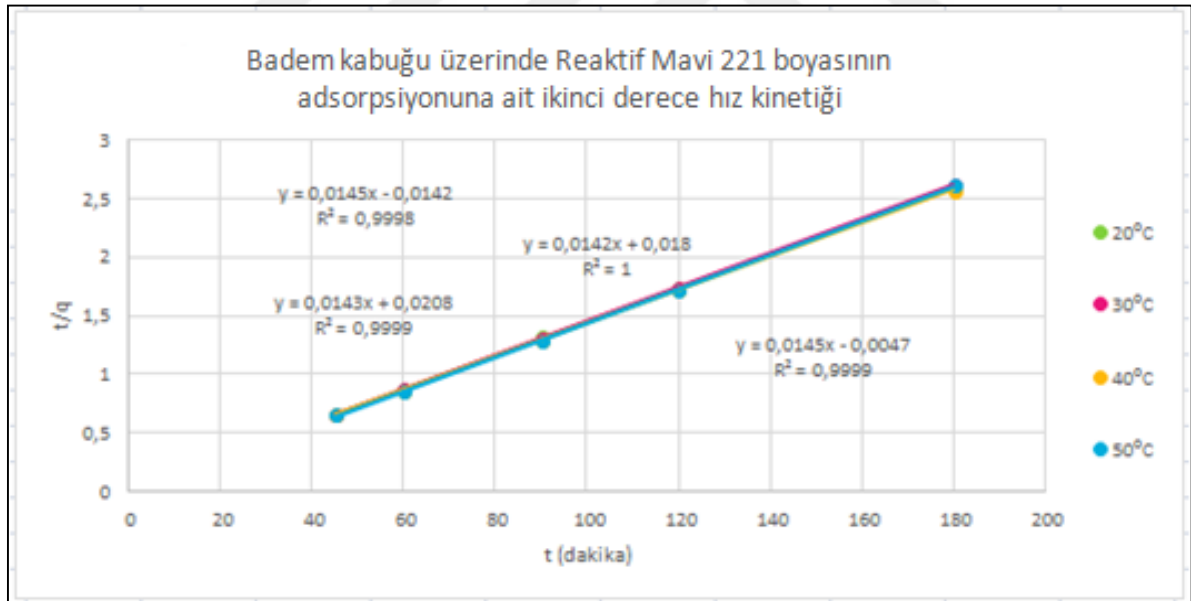
Çizelge 9.8. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının pirina üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Prina	Birinci Dereceden Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon Modeli			İkinci Dereceden Kinetik Model		
T (°C)	q _e	k _{ads,1}	R ²	k _i	q _e	R ²	q _e	k _{ads,2}	R ²
20°C	11,04	-0,02	0,46	0,08	3,2	0,51	73,53	0,02	1,00
30°C	13,22	-0,01	0,33	5,84	71	0,50	71,43	-0,18	1,00
40°C	24,24	-0,01	0,35	5,93	71	0,51	72,99	0,01	1,00
50°C	9,95	-0,01	0,10	5,83	70	0,51	71,43	0,02	1,00

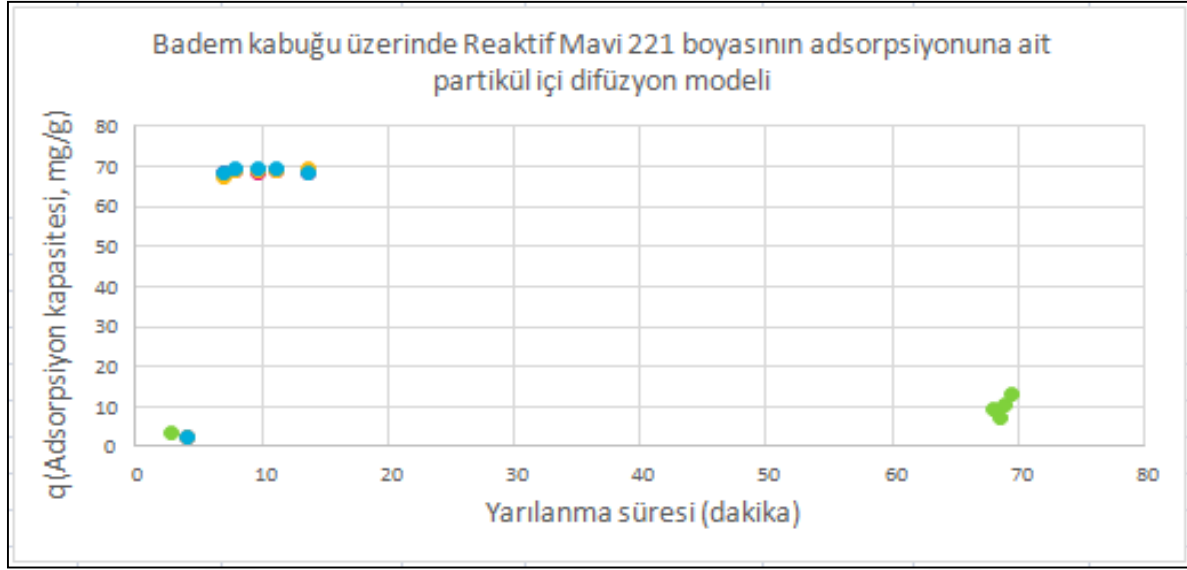
Badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon kinetiği, belirlenen uygun koşullarda 20⁰C, 30⁰C, 40⁰C ve 50⁰C sıcaklıklarına bağlı olarak çalışılmıştır. Ayrıca sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelenmek amacıyla, birinci dereceden kinetik modeli, ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Bu modeller yardımı ile oluşturulan grafikler Şekil 9.34, Şekil 9.35, Şekil 9.36' da verilmiş olup elde edilen hız sabitleri ve hesaplanan q_e değerleri ise Çizelge 9.8' de verilmiştir.



Şekil 9.37. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği



Şekil 9.38. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ dasıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun ikinci derecede hız kinetiği



Şekil 9.39. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 9.9. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Badem	Birinci Dereceden Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon Modeli			İkinci Dereceden Kinetik Model		
	q_e	$k_{ads,1}$	R^2	k_i	q_e	R^2	q_e	$k_{ads,2}$	R^2
20°C	5,81	-0,02	0,24	0,09	2,7	0,51	69,93	0,01	1,00
30°C	1,91	-0,01	0,11	5,71	69	0,50	68,97	-0,04	1,00
40°C	14,32	-0,02	0,55	5,84	68	0,52	70,42	0,01	1,00
50°C	0,56	0,00	0,00	5,73	69	0,49	68,97	-0,01	1,00

Çizelge 9.9, Çizelge 9.8 ve Çizelge 9.9 incelendiğinde, fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için en yüksek R^2 değerleri ikinci dereceden kinetik modellerinde görülmüştür. Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (q) verileri kinetik modeller ile hesaplanan q_e değerleri ile kıyaslandığında ise q değerlerinin ikinci dereceden kinetik modelinden hesaplanan q_e değerlerine daha yakın olduğu görülmüş olduğundan her üç adsorbent için de ikinci dereceden kinetik modele uyumun daha iyi olduğu teyit edilmiştir. Adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modele uygun olması partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu gösterir. Gürü ve arkadaşları, çalışmalarında sulu çözeltiden krom iyonunun diatomit ile adsorpsiyonunda hesaplanan kinetik verilerin sahte ikinci dereceden denkleme daha uygun olduğunu ve bunun partikül içi difüzyonunun hız sınırlayıcı faktör olduğunu

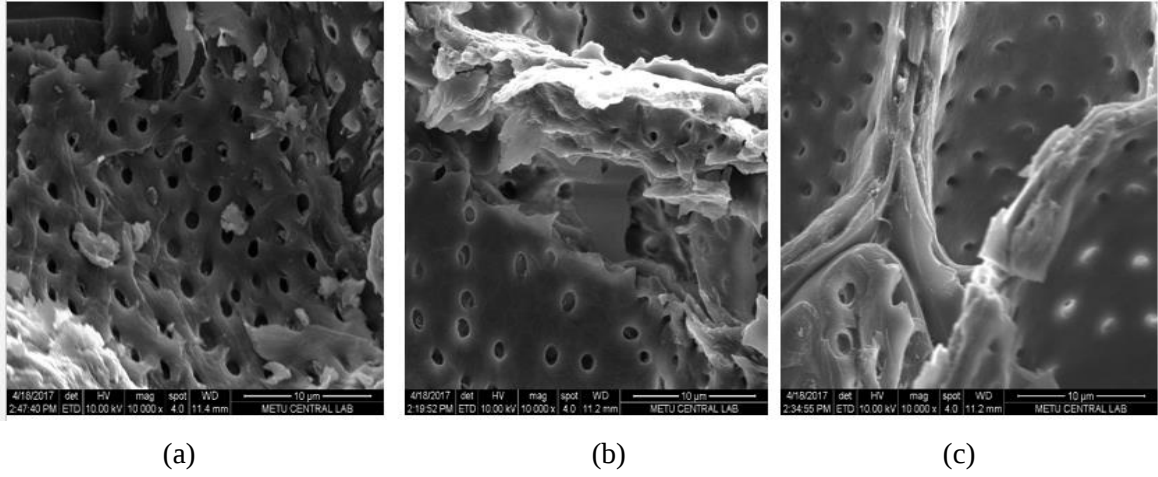
gösterdiğini açıklamışlardır. Hesaplanan kinetik sonuçlar Gürü vd. [96]' inin yaptıkları çalışma sonuçları ile uyumlu çıkmıştır.

Ayrıca partikül içi difüzyon modeline ait Şekil 9.33, Şekil 9.36 ve Şekil 9.39 incelendiğinde her üç adsorbent için de doğrusal grafiklerin orijinden geçmediği görülmektedir. Yani her bir doğrusal basamak başka bir adsorpsiyon sürecini simgelemektedir. Burada üç doğrusal basamak söz konusudur. İlk basamak ani adsorpsiyonu (film tabaka difüzyonu), İkinci basamak boya moleküllerinin adsorbent gözeneklerine geçişini (parçacık içi difüzyonu) ve son basamak ise boya moleküllerin adsorbent yüzeyinin aktif merkezlerinde tutunduğu denge adsorpsiyon basamağını temsil etmektedir. Sonuç olarak bu durum sadece partikül içi difüzyonun değil aynı zamanda film tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir. Uğurlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği aktif karbonu ile Remazol Kırmızı B boyasının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda gözenek difüzyonunun tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını belirtmişlerdir. Bulunan sonuçların Uğurlu vd. [74]' inin yaptıkları çalışma ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

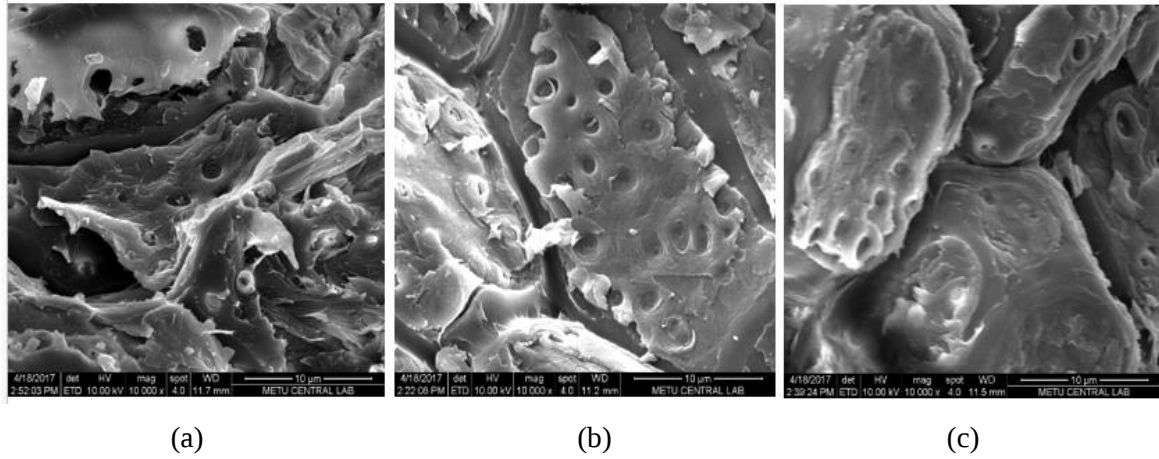
9.6. Fındık Kabuğu, Pirina ve Badem Kabuğu Adsorbentleri Üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının Adsorpsiyonuna Ait Spektroskopik Analizlerin Değerlendirilmesi

9.6.1. SEM ile karakterizasyonları

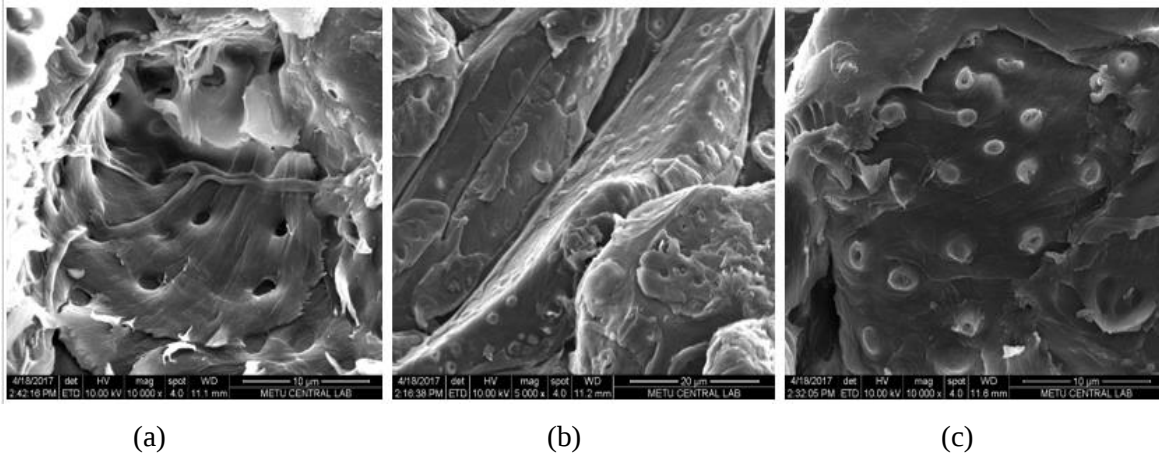
Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisini aydınlatmak üzere Resim 9.1, Resim 9.2 ve Resim 9.3' de verilen SEM görüntüleri alınmıştır.



Resim 9.1. Badem kabuğunun a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri



Resim 9.2. Fındık kabuğunun a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri



Resim 9.3. Pirinanium a) adsorpsiyon öncesi b) 30°C' daki adsorpsiyon sonrası c) 40°C' daki adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

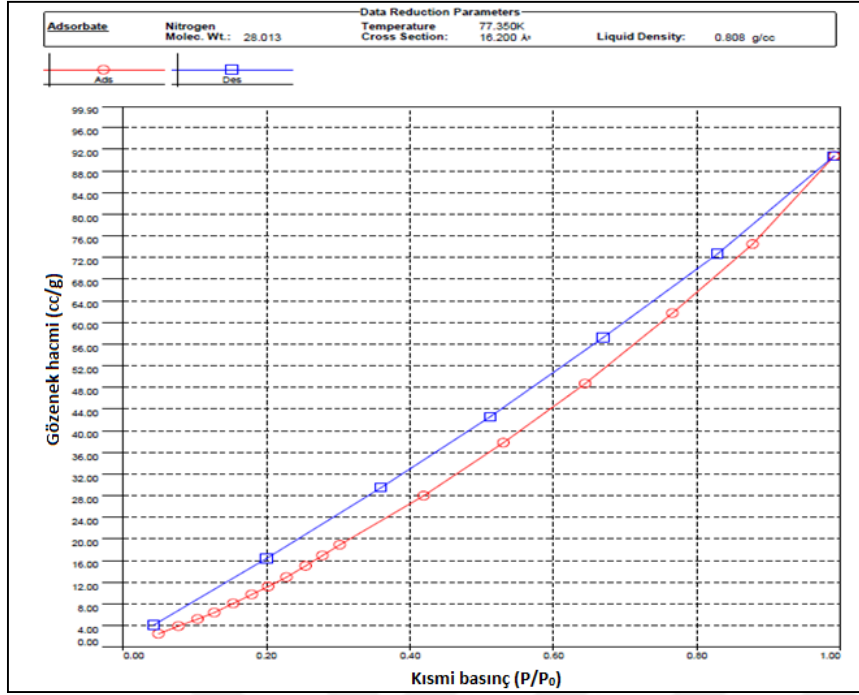
Resim 9.1, Resim 9.2 ve Resim 9.3 'den de görüldüğü üzere yüzeyleri, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında birbirinden farklıdır. Adsorbentlerin yüzeyinde çok sayıda gözenek ve oyuklar bulunmaktadır. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası adsorbentlerin yüzeyindeki bu gözenek ve oyukların bazıları kaybolmuştur. Dolayısıyla adsorpsiyon sonrası bu gözenek ve oyukların daha açık renkli olduğu ve gözeneklerin sıklığının sayıca azaldığı gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden Reaktif Mavi 221 boyasının adsorbent gözenekli yüzeylerine ve partikül içlerine tutunduğu, yüzeyin daha homojen bir görünüm kazandığı görülmektedir.

9.6.2. BET analizi ile yüzey alanlarının belirlenmesi

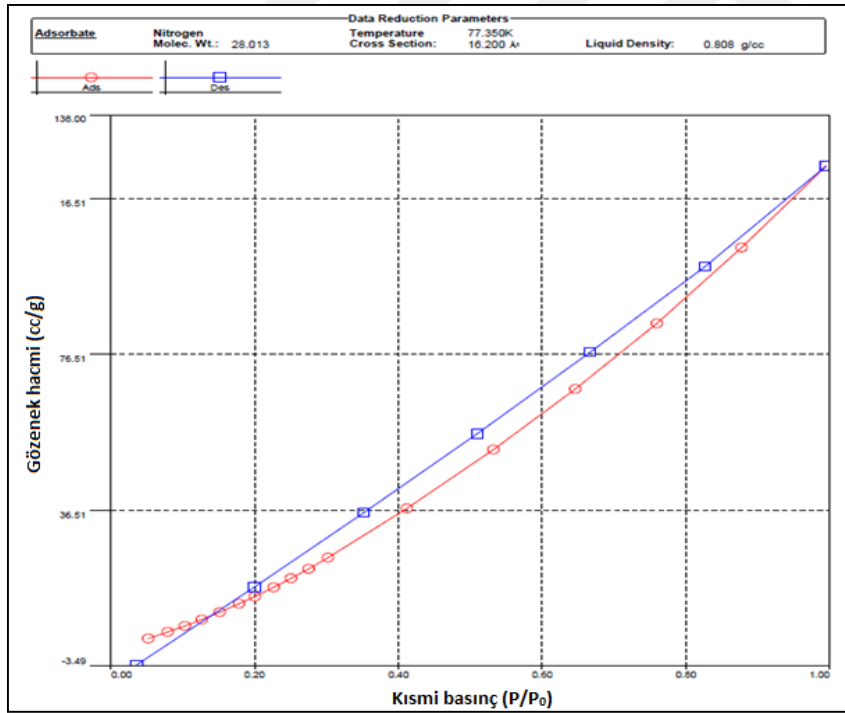
Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerleri arasında belirgin bir fark görülememiştir. Bu durum BET yüzey alanı analizi ile de desteklenmiştir. Her üç adsorbentin yüzey alanı değerleri Çizelge 9.10' da verilmiştir. Şekil 9.40, Şekil 9.41 ve Şekil 9.42' de ise her üç adsorbent için Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi verilmektedir.

Çizelge 9.10. Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentlerin yüzey alanı değerleri

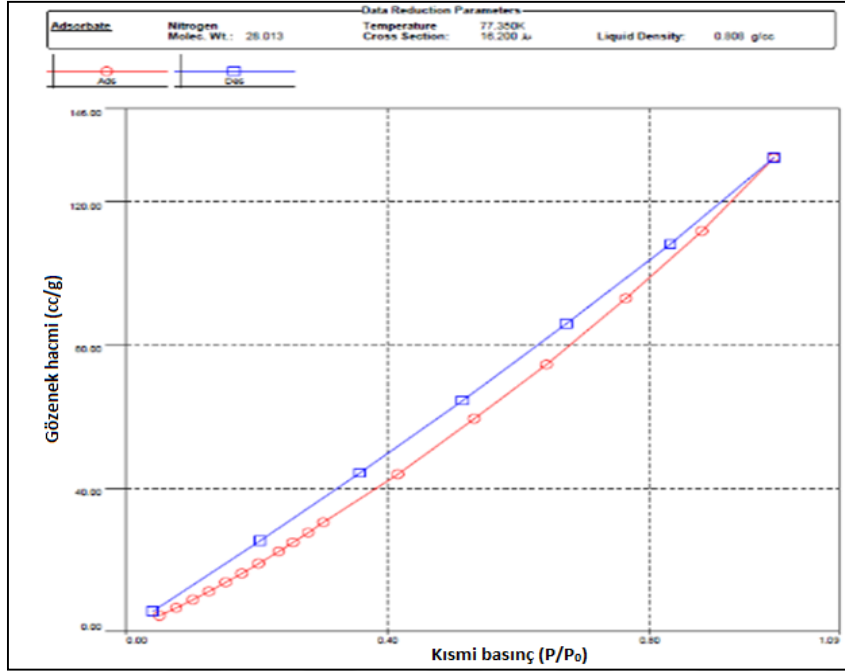
Adsorbent	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Fındık kabuğu	158,298
Pirina	183,868
Badem Kabuğu	227,880



Şekil 9.40. Fındık kabuğunun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 9.41. Pirininin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 9.42. Badem kabuğunun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Gözenekli katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde bir histerisis döngüsü görülür. Bu histeris döngüsü adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesiyle oluşur. IUPAC sınıflandırmasına göre Şekil 9.40, Şekil 9.41 ve Şekil 9.42’ de belirtilen izotermeler incelendiğinde mezogözenekli ve makrogözenekli katılar için olan Tip III histerisinin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca Ek 4’ de verilen üç adsorbente ait BET analiz sonuçları da mezogözenekli yapıyı desteklemiştir. Dolayısıyla yüzeye tutunma işlemleri üç aşamada gerçekleşir. Boya molekülleri hızla makro gözeneklere ve daha az geniş mezo gözeneklere doğru ilerler ve daha sonra en küçük olan mezo gözeneklere daha yavaş bir şekilde nüfuz eder. Uğurlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden Remazol Kırmızı B boyasının, aktifleştirilmiş zeytin çekirdeği aktif karbonunun makro ve mezo gözeneklerine doğru adsorpsiyonun gerçekleştiğini açıklamışlardır. Uğurlu vd. [74]’ inin yaptıkları çalışma ile bulunan sonuçlar uyumludur.

Ayrıca Şekil 9.40, Şekil 9.41 ve Şekil 9.42’ den görüldüğü üzere adsorplanan azot gazı hacminin en fazla olduğu adsorbent ise badem kabuğudur. Bu durum Çizelge 9.10’ daki değerler ile tutarlı çıkmıştır.

9.6.3. FTIR ile karakterizasyonları

Her fonksiyonel grubun kendine özgü frekans aralığı vardır. Adsorpsiyon sonrasında frekans değerlerinde meydana gelen kayma veya kaybolma gibi değişiklikler, fonksiyonel grubun enerjisindeki değişmeyi ifade ettiğinden bu da o fonksiyonel grubun adsorpsiyonda rol aldığı bir göstergesidir. Ayrıca FTIR analizinde piklerin altında kalan alanlar grubun miktarı ile ilgili bize bilgi verir [97]. Çizelge 9.11’de fonksiyonel gruplara göre FTIR piki değerlendirmeleri [83, 98, 99, 100] verilmiştir. Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu lignin içerikli bir madde olup diğer bitkisel biyokütleler gibi selüloz, yarı-selüloz ve odun özünden oluşur ki bunlar farklı oranlarda karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerir.

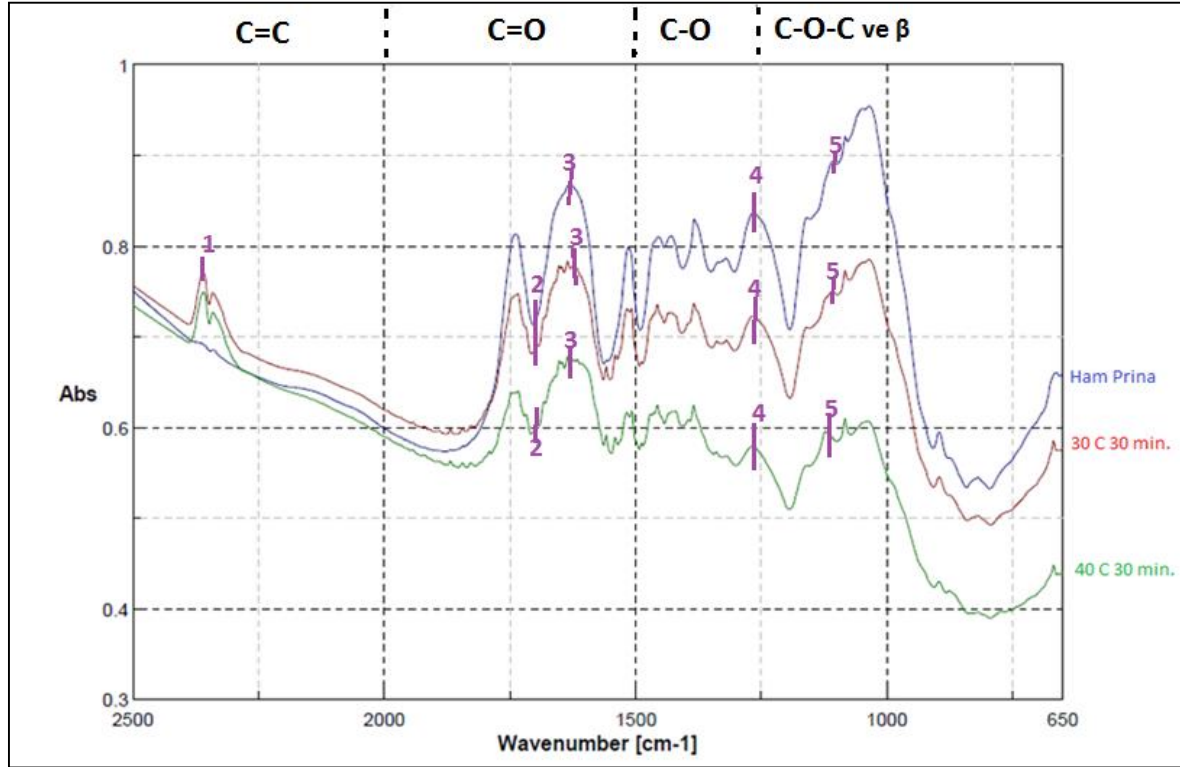
Çizelge 9.11. Fonksiyonel gruplara göre FTIR piki değerlendirmeleri [83, 98, 99, 100]

Adsorbentte Fonksiyonel Grup	Pik değerlendirmesi	Frekans Değeri (cm ⁻¹)
O-H	Su ve amin gruplarını adsorbe eden O-H gerilme frekansları	3,000– 3,500
C-H	Metil (alifatik ve aromatik) gruplardan ileri gelen C-H’in selüloz ve hemiselülozdaki simetrik ve asimetrik deformasyonundan kaynaklı frekans	2,800– 3,000
C=O	Aromatik zincirlerden Karboksilik asit (-COOH veya CO ₂ H) ve ketonlardan kaynaklanan karbonil grupların (C=O) karakteristiğinin frekansı	1,600- 1750
C=C	Aromatik gruptan ileri gelen (pi bağı) frekans	2250- 2500
C-O	Lignindeki karboksil grubundan ileri gelen frekans	1200- 1300
C-O-C	Eter köprülerine ait C-O-C titreşim frekansı	1000- 1150
β-glycosidic linkages	Selülozdaki β -1-4 bağınyı ifade eden frekans	896
O-H ve C-H	Zayıf bağlar; 1000 cm ⁻¹ altında bulunan alan “parmak izi bölge” olarak adlandırılır ve karışık etkileşim titreşim sistemlerine tekabül ettiklerinden absorpsiyonun burda herhangi bir titreşimi açıkça belirlenemez [16, 17].	400-800

Fındık kabuğu, badem kabuğu ve pirinadan hazırlanan adsorbentlerin yüzeyindeki mevcut fonksiyonel grupları ve Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunda rol alan fonksiyonel grupları belirlemek için, adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır. Fındık kabuğu, badem kabuğu ve pirina için adsorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen FTIR pik görüntüleri her bir adsorbent için birleştirilerek Şekil 9.43, Şekil 9.44, Şekil 9.45’ de verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için adsorpsiyon öncesi ve sonrasında

Şekil 9.43, Şekil 9.44, Şekil 9.45' den okunan değerler Çizelge 9.12, Çizelge 9.13 ve Çizelge 9.14' de verilmiştir.

Pirinanın FTIR analizi

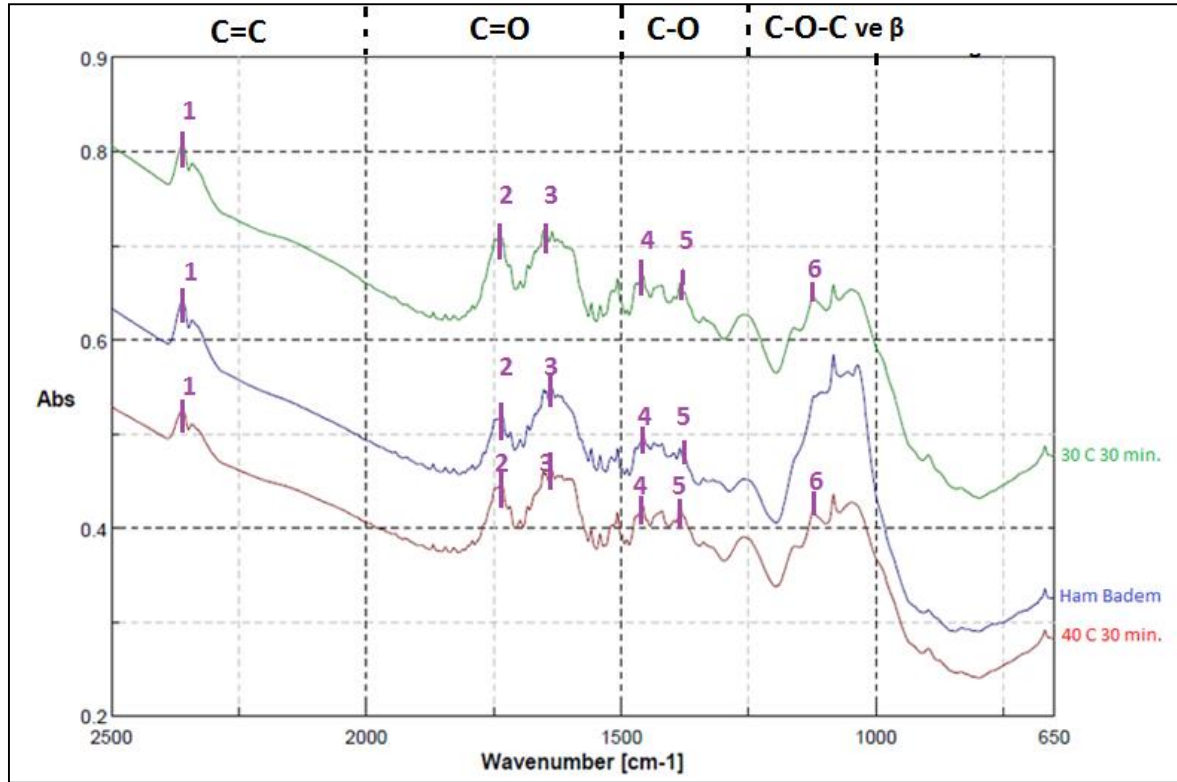


Şekil 9.43. Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri

Çizelge 9.12. Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri

Fonksiyonel grup Prina	Adsorpsiyon Öncesi (cm ⁻¹)	30°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)	40°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)
O-H	3424,96	3432,67	3448,1
C-H	2931,27	2923,56	2913,27
C=C (1)	---	2360,44	2360,44
C=O (2,3)	1643,05- 1743,33	1643,05- 1743,33	1643,05- 1743,33
C-O (4)	1326,79- 1249,65	1334,5- 1257,36	1334,5- 1257,36
C-O-C (5)	1110,8	1118,51	1118,51
β-glycosidic linkages	902,523	1041,37	1041,37
O-H ve C-H	601,682- 563,112	663,393-	555,398

Badem kabuğunun FTIR analizi

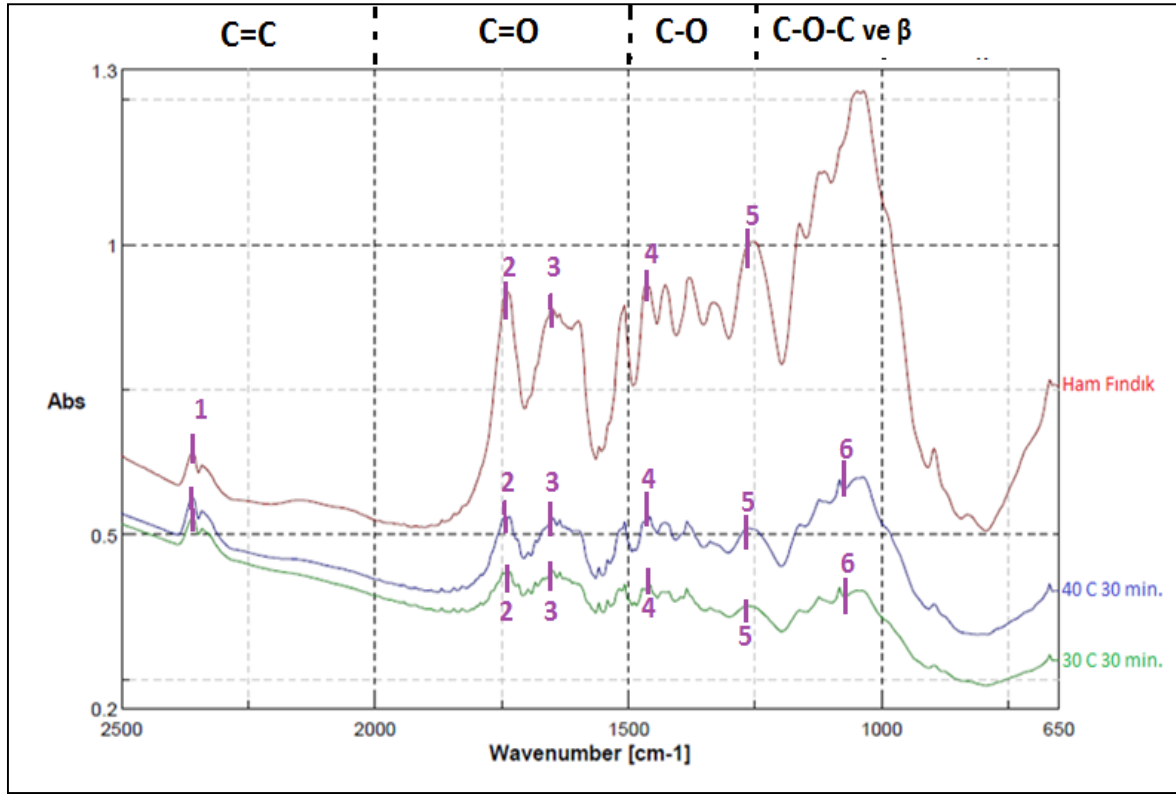


Şekil 9.44. Badem kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri

Çizelge 9.13. Badem kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri

Fonksiyonel grup Badem kabuğu	Adsorpsiyon Öncesi (cm ⁻¹)	30°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)	40°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)
O-H	3432,67	3440,38	3440,38
C-H	2923,56	2931,27	2931,27
C=C (1)	2298,73	2360,44	2360,44
C=O (2,3)	1735,62- 1627,63	1743,33- 1635,34-	1735,62-1635,34
C-O (4,5)	1434,78- 1319,07	1457,92- 1380,78	1457,92- 1380,78
C-O-C (6)	 -1041,37	1118,51-1049,09	1118,51-1049,09
β-glycosidic linkages	1041,37	1049,09	1049,09
O-H ve C-H	609,396- 532,257	601,682	601,682- 532,257

Fındık kabuğunun FTIR analizi



Şekil 9.45. Fındık kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik görüntüleri

Çizelge 9.14. Fındık kabuğunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR pik değerleri

Fonksiyonel grup Fındık kabuğu	Adsorpsiyon Öncesi (cm ⁻¹)	30°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)	40°C sıcaklık, ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası (cm ⁻¹)
O-H	3424,96	3440,38	3432,67
C-H	2931,27	2931,27	2931,27
C=C (1)	2306,45	2360,44	2360,44
C=O (2,3)	1735,62- 1627,63-	1735,62-1635,34	1735,62-1627,63
C-O (4,5)	1434,78-1257,36	1457,92-1265,07	1457,92-1265,07
C-O-C (6)	 - 1041,37	1110,8-1041,37	1110,8-1041,37
β-glycosidic linkages	817,67		817,67
O-H ve C-H	524,543	524,543	532,257

FTIR analiz sonuçları incelendiğinde fındık kabuğu, badem kabuğu ve pirina adsorbentlerinin halka yapıları arasında eter köprüleri, selüloz yapısındaki C-H bandı; hemiselülozun (ksilen) yapısında yer alan C=O geriliminden kaynaklı bir pikin adsorpsiyonda rol oynadığı tespit edilmiştir. Barka ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada selülozik yapıların yüzeylerinde, hücre duvarının bileşenlerinden olan kitin, kitosan, glukon, fosfomanan maddelerinden kaynaklı karboksil, amino, hidroksil ve fosfat gibi fonksiyonel grupların bulunduğunu belirtmişlerdir. Özveren ve arkadaşlarının çalışmasında ise pirina içerisinde ester veya fenol gruplarının ve bu piklerin yapıda keton, ester veya alifatik asit gruplarının yer aldığını işaret etmektedirler. Bulunan sonuçların Barka vd. [101] ve Özveren vd. [98]'inin yaptıkları çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Her üç adsorbent için adsorpsiyon sonrası nem içeriğine bağlı olarak O-H fonksiyonel grubunun frekans şiddeti değerinin ve lignindeki karboksil grubundan gelen C-H gerilme titreşimi pik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Lignindeki karboksil grubundan gelen C-O gerilme titreşimi pikinin ve β -glycosidic pikinin adsorpsiyon sonrasında arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca amin gruplarından kaynaklanan C-N gerilmelerine ait frekans şiddeti değerinin ve adsorbentlerin halka yapıları arasında yer alan C-O-C eter köprülerine ait frekans şiddeti değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan pirina adsorbenti için metil ($-CH_3$) (alifatik ve aromatik) gruplarından gelen asimetrik C-H gerilmelerine ait frekans piki düşüş gösterirken badem kabuğu ve fındık kabuğu için bu frekans pik şiddeti değeri adsorpsiyon sonrası yükseliş göstermiştir. Ek olarak pirina adsorbentinde hemiselülozun yapısında yer alan karboksilli asit ve ketonların karbonil gruplarına ait C=O frekans pikinin kaybolduğu gözlemlenirken badem kabuğu ve fındık kabuğu için bu frekans pik şiddeti değeri adsorpsiyon sonrasında yükselmiştir.

Sonuç olarak, ftir analizleri değerlendirildiğinde her üç adsorbent için Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunda hidroksil, karboksil grupları ve eter köprülerinin etkin rol oynadığı görülmüştür.

Her üç adsorbent için ayrı ayrı Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait FTIR pik görüntüleri ise EK 5' de verilmiştir.



10. ÖNERİLER

Bu çalışmayla, tekstil atıksularındaki reaktif boyaların lignoselüozik atıklar kullanılarak giderilmesinin mümkün olabileceği, fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğundan hazırlanan adsorbentler üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunu gerçekleştirerek gösterilmiştir. Atığın atıkla giderilmesi prensibinin yaygınlaştırılması ile atıksu proseslerinde adsorbent olarak kullanılan atıklar değerlendirilecek ve özellikle katı atıkların doğaya atılma süreci ile atıksuların arıtılması işlemlerinin birbirine paralel şekilde yürütülmesiyle çevre dostu sistemler kurulabilir. Kullanılan adsorbentlerin insinerasyon ünitelerinde bertaraf edilmesinin mümkün olması bir avantaj sayılabilir.

Bu tez çalışmasının laboratuvar ölçekli olması ve sentetik atıksu kullanılması sebebiyle, elde edilen verilerin gerçek atıksuların giderimine yönelik uygulama yapılması önerilir. Ayrıca, fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğunun modifiye edilerek kullanılması ve adsorpsiyon üzerine karıştırma hızı etkisinin incelenmesi, farklı patikül boyutlarının ve farklı boyaların incelenmesi, diğer farklı lignoselüozik doğal adsorbent çeşitlerinin adsorpsiyon işleminde alternatif olabilirliğinin incelenmesi ve kesikli sistemde yapılan çalışmaların sürekli sistemdede çalışılması önerilir.



KAYNAKLAR

1. Mıdık F. (2011). *Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin Ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırmalı Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
2. Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda I., Muroyama, K. and Ani, F., N. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Journal of Carbon*, 40, 2381-2386.
3. Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. and Gomes, V., G. (2002). Preparing activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization. *Journal of Carbon*, 55, 63-68.
4. El-Hendawy, A., A. (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*, 252, 287-295.
5. Gürten, İ. I., (2008). *Çay Atığından Adsorbent Üretimi Ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
6. Erdoğan S., İ. (2010). *Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin ile Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
7. Korhan H., Halipçi H., N., Kertmen M., Dıgırak, M. (2012). *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Remazol Navy Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu, *KSÜ Doğa Bilim Dergisi*, 3, 15.
8. Zollinger, H., (1991). Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. *Journal of Weinheim*, 367.
9. Yılmaz, K. (2010). *Tekstil endüstrisi atıksularının magnezyum flokülasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
10. Uçar, B. (2009). *Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
11. Seventekin, N., (1988). *Boyar madde kimyasına giriş*. Bornova: Eskişehir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, 129.
12. Başer, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyar madde kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayını, No: 482,
13. Mavruz, S., (2004). *Tekstilde suyun, jet makinelerinde uygulanan reaktif boyamalara etkisinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 36-61.

14. Kanık, M. (1988). *Pamuklu mamüllerin reaktif boyarmaddeler ile boyanmasında kullanılan yarı kontinü boyama yöntemlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
15. Aksu, A., Murathan, A., Koçyiğit, H. (2011). Reaktif Mavi 221' in pomza ile adsorpsiyonu ve kinetiği, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26 (4), 807-812.
16. Shore, J. (1990). *Colorants and auxiliaries, colorants*. Manchesters: Society of Dyers and Colourists, 1.
17. Bird, C., L., Boston, W., S. (1975). *Theory of coloration of textiles*, Bradford: Dyers Company Publication Trust.
18. Hunger, K. (2003). *Industrial dyes*. Weinheim: Wiley-VCH, 660s.
19. Gregg, S., J., Sing, K., S., W. (1982). *Adsorption. Surface area and porosity*. 2nd education. London: Academic Pres.
20. Yeganeh, M., M., Kaghazchi, T., Soleimani, M. (2006). Effect of raw materials on properties of activated carbons, *Chemical Engineering & Technology*, (10), 1247 - 1251.
21. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D., H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, *Cellulose and Lignin Pyrolysis*, 86, 1781-1788.
22. Demirbaş, A. (1996). Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes, *Energy Conversion and Management*, 39, 685-690.
23. Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, 45, 651-671.
24. Demirbaş, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of a Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
25. Smith, J., M. (1981). *Chemical engineeting kinetics*. New York: Mc Gaw-Hill, 826.
26. Kayacan, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
27. Koçer, O. (2013). *Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
28. Webb, P., A., Orr, C. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*. USA: Micromeritics Inst. Corp.
29. IUPAC. (2012). Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 84, 107-136.

30. Dubinin, M., M., Gregg, S., J., Sing, K., S., W., Stoeckli, H., F. (1979). In Characterisation of Porous Solids. *Society of Chemical Industry*.
31. Duman, O. (2012). *Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} Ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
32. Kannan, N., Sundaram, M, M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by Adsorption on various carbons- a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 25-40.
33. Araujo, C, S, T., Almeida, İ, L, S., Rezende H, C. (2018). Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms, *Microchemical Journal*, 137, 348-354.
34. Özli, H., Ş., (2010), *Sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğu ile adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
35. Mustafaoğlu, D. (2011), *Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
36. Amer, M, W., Awwad, A, M. (2018). Removal of As(V) from aqueous solution by adsorption onto nanocrystalline kaolinite: Equilibrium and thermodynamic aspects of adsorption, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 9, 37-41.
37. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28, 294-302.
38. Özcan, A.S., Gök, Ö., and Özcan, A. (2009). Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499-509.
39. Rao, M.M., Ramana, D.K., Seshiah, K., Wang, M. C., Chang Chien, S.W. (2009). Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1006-1013.
40. Özdeş, D., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., Şentürk, H.B., and Soylak, M., 2009, Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1480-1487.
41. Wu, F.C., Tseng, R.L., Huang, S.,C., Juang, R.S. (2009). Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini review, *Chemical Engineering Journal*, 151, 1-9.
42. Weber, W., J. and Morris, J., C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.

43. Argun M.E. (2007). *Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
44. Fogler, H. S. (2010). *Temel kimyasal tepkime mühendisliği* (çev. S. Basan). Gazi Kitabevi No 214. (Eserin orijinali 2006'da yayımlandı), 655-755.
45. Ahsaine, A., H., Zbair, M., Anfar, Z. (2018). Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Journal of Materials Today Chemistry*, 8, 121-132.
46. Maaloul, N., Oulego, P., Rendueles, M. (2017). Novel biosorbents from almond shells: Characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2944-2954.
47. Bouaziz, F., Koubaa, M., Kallel, F. (2017). Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 56-65.
48. Bouaziz, F., Koubaa, M., Kallel, F., (2015). Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 74(C), 903-911.
49. Bulut, Y., Tez, Z. (2007). Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Science Direct*, 149, 35-41.
50. Dardouri, S., Sghaier, J. (2017). A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1282-1287.
51. İmamoğlu, M., Tekir, O. (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Journal of Science Direct*, 228, 108-113.
52. Murathan, A., Koçyiğit, H. (2013). Sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının dolgu yataklarda at kestanesi ve meşe palamudu kullanarak giderilmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28, 303-306.
53. Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B., H. (2017). Activated carbon–clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue. *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, 128, 221-230.
54. Larous, S., Meniai, A., H. (2016). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *Journal of Science Direct*, 41, 10380-10390.
55. Rizzi, V., Dagostino, F., Fini, P. (2017). An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. *Journal of Dyes and Pigments*, 140, 480-490.

56. Karaçetin, G., Sivrikaya, S., İmamoğlu, M. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 270-276.
57. Ardejani, F., D., Badii, K., Limaee, N., Y. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 730-737.
58. Albadarin, A., B., Bangwandi, C. (2015). Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems. *Journal of Environmental Management*, 164, 86-93.
59. Kaouah, F., Boumaza, S., Berrama, T., (2013). Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54, 296-306.
60. Banat, F., Asheh, S., Ahmad, R. (2007). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *International Journal of Bioresource Technology*, 98(16), 3017-3025.
61. Aziz, A., Ouali, M., S., Elandalousi, H. (2009). Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 441-447.
62. Doğan, M., Abak, H., Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 172-181.
63. Ferrero, F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 144-152.
64. Şentürk, H., B., Özdeş, D., Duran, C. (2010). Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *International Journal of Desalination*, 252(1-3), 81-87.
65. Hodaifa, G., Pulido, O., J., M., Alami, S., B., D., (2013). Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Journal of Industrial Crops and Products*, 49, 526-534.
66. Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M., T., (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 148, 480-487.
67. Pua, F., L., Sajab, M., S., Chia, C., H., Zakaria, S., Rahman, I., A., Salit, M., S. (2013). Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 460-465.
68. Kobya, M., (2004). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Bioresource Technology*, 91, 317-321.

69. Pehlivan, E., Altun, T., (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 378-384.
70. Postai, D., L., Demarchi, C., A., Zanatta, F., (2016). Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55, 1713-1723.
71. Tan, I., A., V., Ahmad, A., L., Hameed, B., H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
72. Stavropoulos, G., G., Zabaniotou, A., A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 79-85.
73. Hazzaa, R., Hussein, M. (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology and Innovation*, 4, 36-51.
74. Uğurlu, M., Gürses, A., Açıkyıldız, M. (2008). Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 228-235.
75. Açıkyıldız, M., Gürses, A., Karaca, S. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 45-49.
76. El-Sayed, G., O., Mohamed, M., Y., Asaad, A., A., (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, (7-8), 66-75.
77. Baccar, R., Blanquez, P., Bouzid, J. (2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, 165, 457-464.
78. Berrios, M., Martin, M., A., Martin, A. (2012). Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 780-784.
79. Güzel, F., Saygılı, H., Koyuncu, F. (2015). New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 244-255.
80. Isah, U., Abdulraheem, G., Bala, S. (2015). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration ve Biodegradation*, 102, 265-273.
81. Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121.

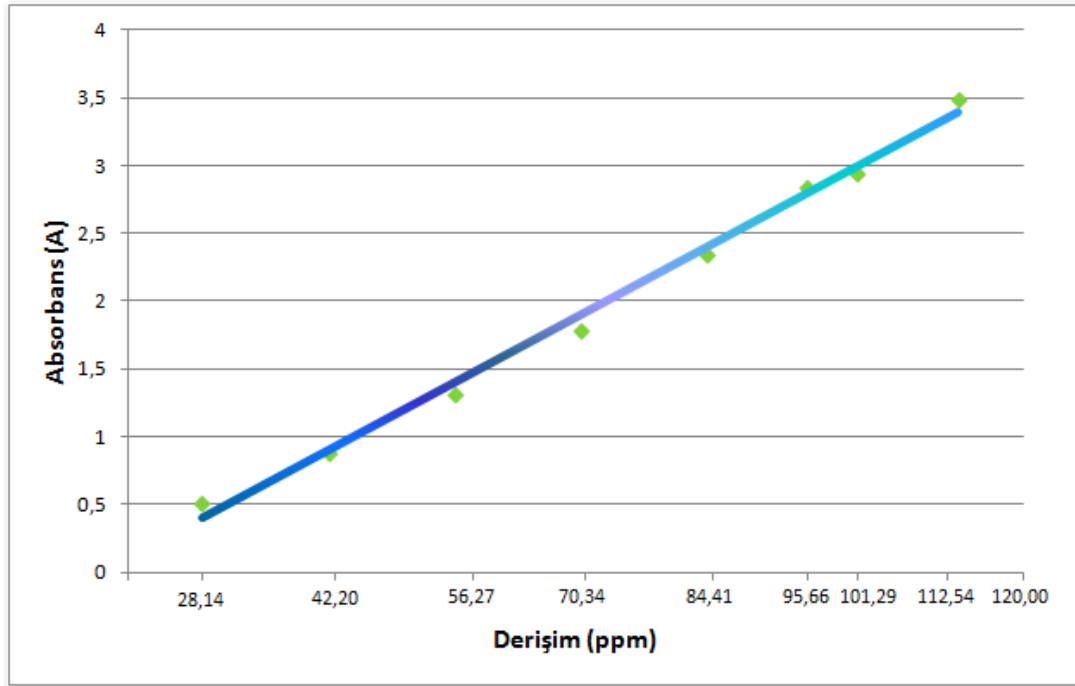
82. Şensöz, S., Demiral, I., Ferdi Gerçel, H. (2006). Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 97(3), 429–436.
83. Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Özkara, E. (2009). An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217-1225.
84. Uysal, M., Ar, İ. (2007). Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 482–491.
85. Keskin, C., S., (2017). Dispers Mavi 56 boyasının Fe₃O₄ gömülü akrilamit temelli polimer ile giderimi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21, 363-371.
86. Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P. (2011). Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2), 520–527.
87. Deniz, F., Karaman, S. (2011). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 67–74.
88. Nasuha, N., Hameed, B.H., Mohd Din, A.T. 2010. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 126–132.
89. Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S. (2004). Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 255-261.
90. Okur, M. (2013). Tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerin yumurta kabukları ile giderimi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(4), 777–785.
91. Yang, M., Neubauer, C., M., Jennings, H., M. (1998). Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures. *Advanced Cement Based Materials*, 8,17-27.
92. Zbair, M., Anfar, Z., Ahsaine, H., A. (2018). Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: Operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modelinge. *Journal of Environmental Management*, 206, 383-397.
93. Khatri Z.,Memon, M., H., Khatri, A., Tanwari, A. (2011). Cold pad-batch dyeing method for cotton fabric dyeing with reactive dyes using ultrasonic energy. *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1301-1307.
94. Chen, Z., Ma, W., Han, M. (2008). Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 327–333.

95. Lu, C., Chung, Y., Chang, K. (2006). Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 304-310.
96. Gürü, M., Venedik, D., Murathan, A. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 318–323.
97. Khraisheha, M., A., M., Al-Ghoutib, M., A., Allenb, S., J., Ahmad, M., N. (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, *Water Research*, 39, 922–932.
98. Özveren, U., Boztepe, A., Bilakaya, H., Ciğer, G, E. (2012, Eylül). *Pirininin pirolizinin tg-ms kullanılarak incelenmesi ve ftir ile karakterizasyonu*. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İstanbul.
99. Anastopoulos, I., Kyzas, G., Z. (2015). Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants, *Water Air Soil Pollut*, 226(3), 61.
100. Özveren, U., Bozdağ, N., D., Şahin, S., Özdoğan, S. (2012, Eylül). *TG-MS ve FTIR kullanılarak fındık kabuğunun gazlaştırılmasının incelenmesi*. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İstanbul.
101. Barka, N., Abdennouri, M., E., L., Makhfouk, M. (2011). Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 320–6.



EKLER

EK-1. Reaktif Mavi 221 boyası için kalibrasyon grafiği



Şekil EK-1.1. Reaktif Mavi 221 boyası kalibrasyon grafiği

EK-2. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Çizelge EK-2.1. Badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Badem Kabuğu	C ₀ (ppm)	q _e (mg/g)	% BoyaGiderimi
20 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,86	96,28
	56,27	46,38	65,94
	84,41	58,08	55,05
	101,29	66,32	52,38
	112,54	68,48	48,68
30 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,79	96,08
	56,27	46,79	66,52
	84,41	58,35	55,30
	101,29	66,73	52,70
	112,54	69,20	49,19
40 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,89	96,37
	56,27	47,64	67,73
	84,41	59,51	56,40
	101,29	63,49	50,14
	112,54	70,60	50,18
50 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,86	96,28
	56,27	47,74	67,88
	84,41	60,02	56,89
	101,29	63,21	49,93
	112,54	69,16	49,16

EK-2. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Çizelge EK-2.2. Pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Pirina	C ₀ (ppm)	q _e (mg/g)	% BoyaGiderimi
20 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,86	96,28
	56,27	47,81	67,97
	84,41	55,83	52,91
	101,29	67,41	53,24
	112,54	74,11	52,68
30 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,82	96,18
	56,27	48,63	69,14
	84,41	62,78	59,51
	101,29	62,22	49,15
	112,54	73,77	52,44
40 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,79	96,08
	56,27	48,29	68,65
	84,41	58,45	55,40
	101,29	65,94	52,08
	112,54	71,72	50,98
50 ⁰ C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,89	96,37
	56,27	47,91	68,12
	84,41	75,30	71,37
	101,29	66,08	52,19
	112,54	71,55	50,86

EK-2. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Çizelge EK-2.3. Fındık kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun deney verileri

Fındık Kabuğu	C ₀ (ppm)	q _e (mg/g)	% Boya Giderimi
20°C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,89	96,37
	56,27	42,90	60,99
	84,41	51,02	48,35
	101,29	62,77	49,58
	112,54	69,95	49,72
30°C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,82	96,18
	56,27	46,89	66,66
	84,41	50,33	47,71
	101,29	63,96	50,52
	112,54	68,86	48,95
40°C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,86	96,28
	56,27	48,25	68,60
	84,41	61,18	57,99
	101,29	64,13	50,66
	112,54	68,72	48,85
50°C sıcaklık, 30 dakika	28,14	33,82	96,18
	56,27	47,23	67,15
	84,41	54,67	51,81
	101,29	64,34	50,82
	112,54	66,26	47,10

EK-3. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

Çizelge EK-3.1. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da fındık kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

30 min. Fındık kabuğu	C_e	q_e (freundlich)	q_e (langmuir)	q_e (temkin)
20°C	1,02	32,32	33,71	220,3
	21,95	51,33	54,21	242
	43,59	56,92	55,02	246,9
	51,07	58,29	55,14	248
	56,58	59,2	55,21	248,7
30°C	1,08	32,82	33,76	228,4
	18,76	51,04	55,24	249,2
	44,14	58,26	56,5	255,5
	50,11	59,41	56,62	256,4
	57,46	60,68	56,72	257,4
40°C	1,05	32,95	33,75	258,9
	17,67	53,38	58,51	282,1
	35,46	60,12	59,9	287,8
	49,98	63,76	60,31	290,6
	57,56	65,31	60,45	291,8
50°C	1,08	32,86	33,78	234,5
	18,49	51,61	56,09	255,7
	40,67	58,49	57,37	261,6
	49,81	60,41	57,57	263,1
	59,53	62,15	57,71	264,4

EK-3. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

Çizelge EK-3.2. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C' da badem kabuğu üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

30 min. Badem kabuğu	C_e	q_e (freundlich)	q_e (langmuir)	q_e (temkin)
20°C	1,05	32,59	33,72	251,6
	18,02	53,84	57,44	275,1
	39,74	61,91	58,62	280,6
	47,36	63,85	58,89	282,6
	53,25	65,19	59,05	284
30°C	1,08	32,91	33,59	256,7
	17,37	54,13	57,89	280,5
	34,18	61,12	59,22	286,4
	51,51	65,78	59,51	288,4
	53,53	66,23	59,69	289,9
40°C	1,1	32,65	33,74	256,1
	17,64	53,53	58,01	279,5
	37,64	61,28	59,3	285,3
	48,53	64,11	59,65	287,8
	55,16	65,59	59,74	32,71
50°C	1,02	33,6	33,74	253,5
	17,94	57,52	57,93	276,4
	24,16	60,82	59,24	282,1
	48,42	69,29	59,62	284,7
	55,3	71,03	59,73	285,7

EK-3. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir,Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

Çizelge EK-3.3. 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’ da pirina üzerinde Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir,Freundlich ve Temkin modelinden hesaplanan q_e değerleri

30 min. Pirina	C_e	q_e (freundlich)	q_e (langmuir)	q_e (temkin)
20°C	1,05	32,6	33,75	266,7
	19,17	53,26	58,56	291,3
	37,94	59,77	60,05	266,3
	48,23	62,24	60,26	299,6
	57,76	64,17	60,38	300,6
30°C	1,1	32,51	33,77	272,6
	18,84	53,47	59,36	296,8
	37,73	60,39	60,86	302,7
	47,9	62,96	61,41	306,3
	57,48	65,01	61,45	306,7
40°C	1,02	32,78	33,62	265,3
	18,16	53,43	58,67	289,2
	36,8	60,23	60,26	295,8
	50,5	63,56	60,58	298
	56,06	64,69	60,72	299,1
50°C	1,05	32,75	33,77	306,6
	18,08	53,61	62,06	333,3
	36,39	60,51	62,88	336
	50,72	64,09	64,1	342,5
	57,21	65,44	64,25	343,8

EK-4. BET yüzey analizi sonuçları

<u>Surface Area Data</u>	
MultiPoint BET.....	1.583e+02 m ² /g
DFT cumulative surface area.....	4.854e+01 m ² /g
<u>Pore Volume Data</u>	
HK method micropore volume.....	1.243e-02 cc/g
SF method micropore volume.....	1.722e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	1.027e-01 cc/g
<u>Pore Size Data</u>	
HK method pore Radius (Mode).....	9.687e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.827e+01 Å
DFT pore Radius (Mode).....	1.448e+01 Å

<u>BET summary</u>	
Slope =	5.059
Intercept =	1.694e+01
Correlation coefficient, r =	0.823944
C constant=	1.299
Surface Area =	158.298 m ² /g

Şekil EK-4.1. Fındık kabuğunun BET yüzey analizi sonuçları

<u>BET summary</u>	
Slope =	5.680
Intercept =	9.602e+00
Correlation coefficient, r =	0.996929
C constant=	1.591
Surface Area =	227.880 m ² /g

<u>Surface Area Data</u>	
MultiPoint BET.....	2.279e+02 m ² /g
DFT cumulative surface area.....	7.276e+01 m ² /g
<u>Pore Volume Data</u>	
HK method micropore volume.....	2.125e-02 cc/g
SF method micropore volume.....	2.926e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	1.535e-01 cc/g
<u>Pore Size Data</u>	
HK method pore Radius (Mode).....	9.687e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.938e+01 Å
DFT pore Radius (Mode).....	1.448e+01 Å

Şekil EK-4.2. Badem kabuğunun BET yüzey analizi sonuçları

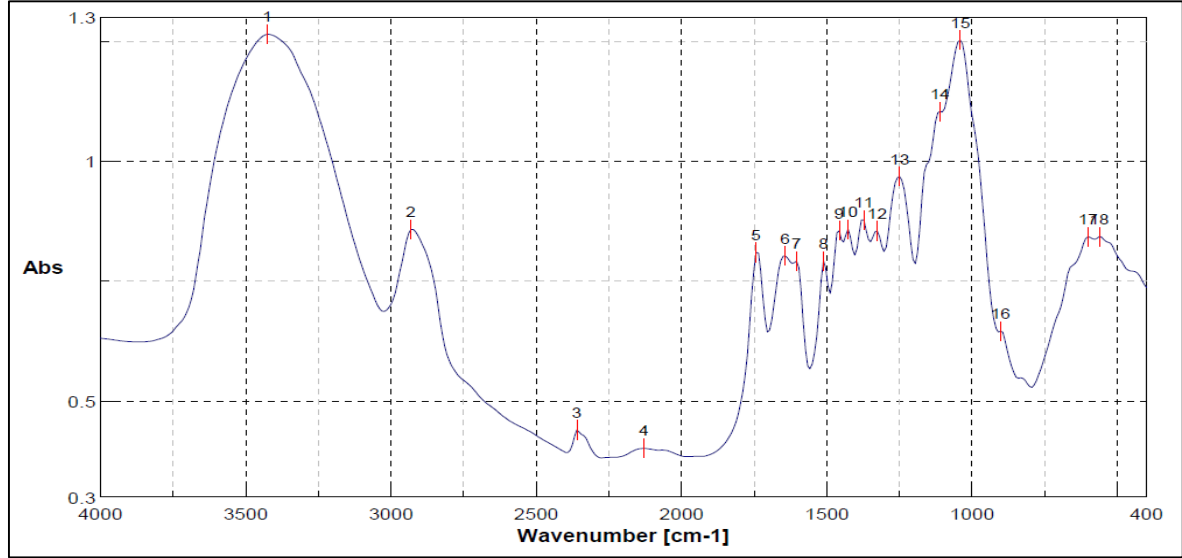
EK-4. (devam) BET yüzey analizi sonuçları

<u>Surface Area Data</u>	
MultiPoint BET.....	2.162e+02 m ² /g
DFT cumulative surface area.....	6.202e+01 m ² /g
<u>Pore Volume Data</u>	
HK method micropore volume.....	1.639e-02 cc/g
SF method micropore volume.....	1.928e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume.....	1.342e-01 cc/g
<u>Pore Size Data</u>	
HK method pore Radius (Mode).....	9.687e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.938e+01 Å
DFT pore Radius (Mode).....	1.585e+01 Å
<u>BET summary</u>	
Slope =	6.432
Intercept =	1.251e+01
Correlation coefficient, r =	0.867102
C constant=	1.514
Surface Area =	183.868 m ² /g

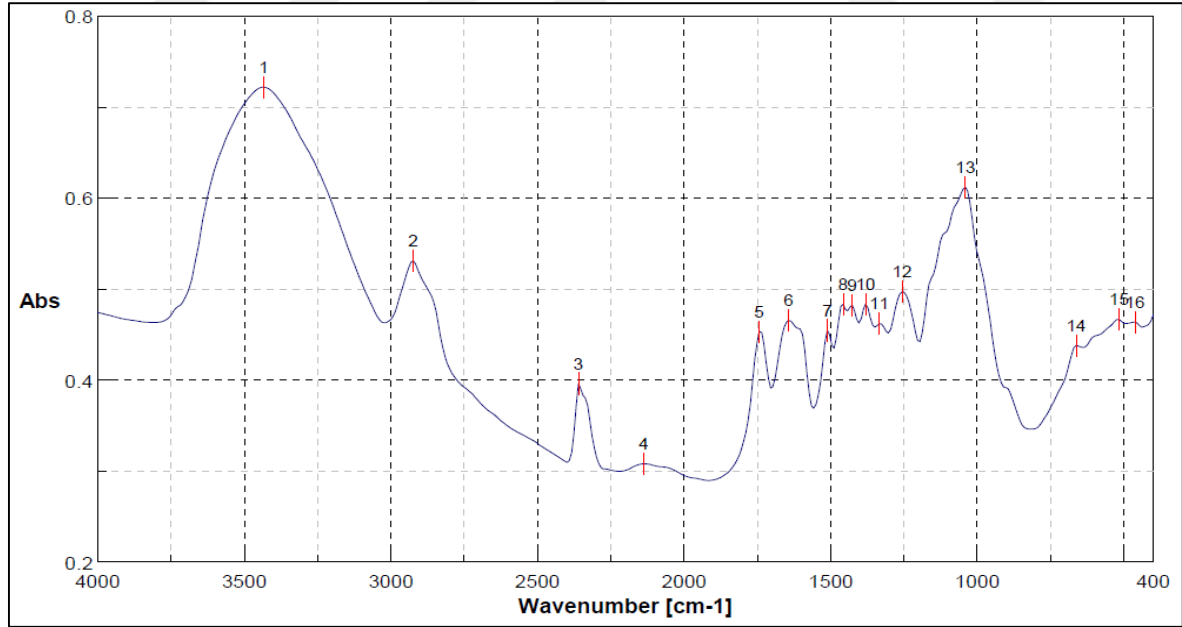
Şekil EK-4.3. Pirininin BET yüzey analizi sonuçları

EK-5. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri

Pirina

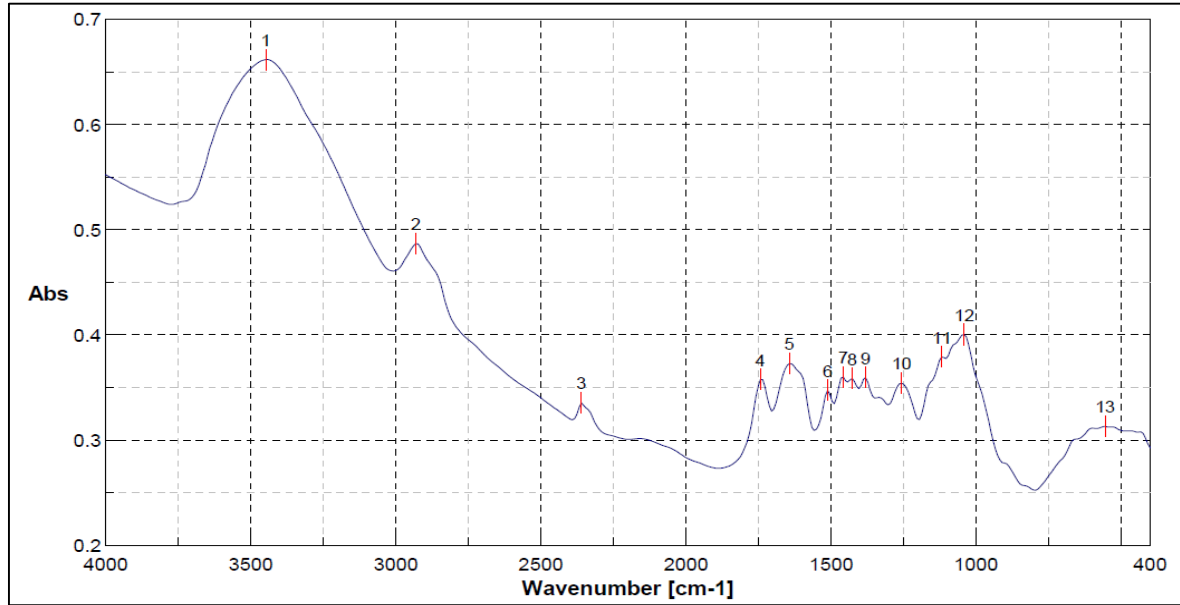


Şekil EK-5.1. Pirinanın Reaktif Mavi221 boyasının adsorpsiyonu öncesi FTIR pik görüntüleri



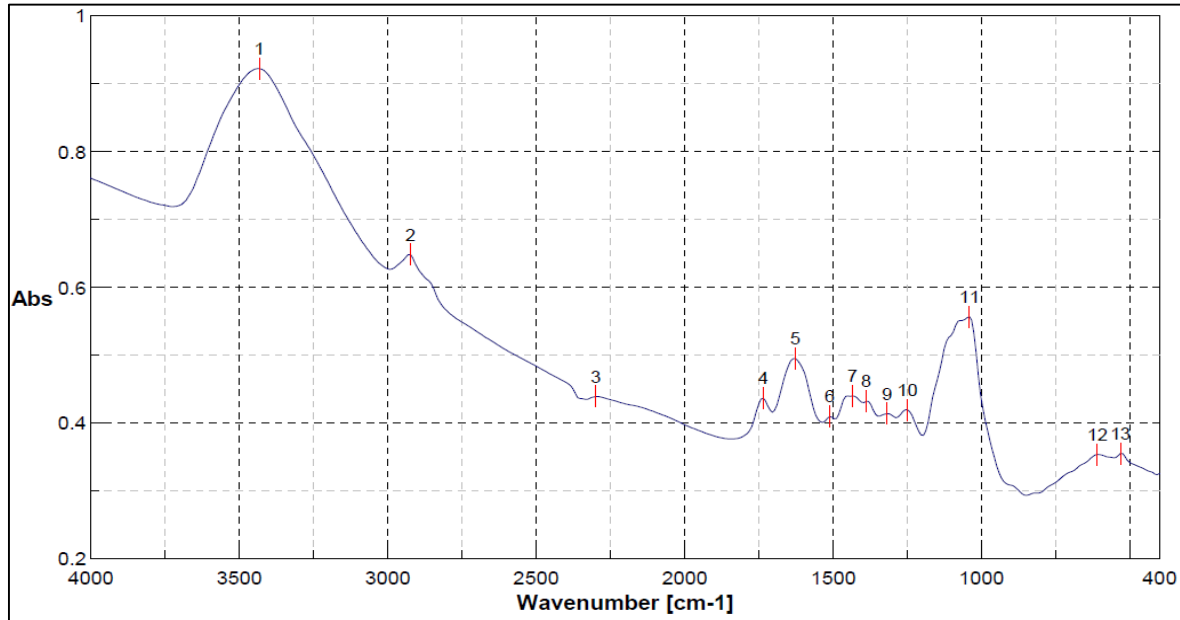
Şekil EK-5.2. Pirinanın 30⁰C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR pik görüntüleri

EK-5. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri



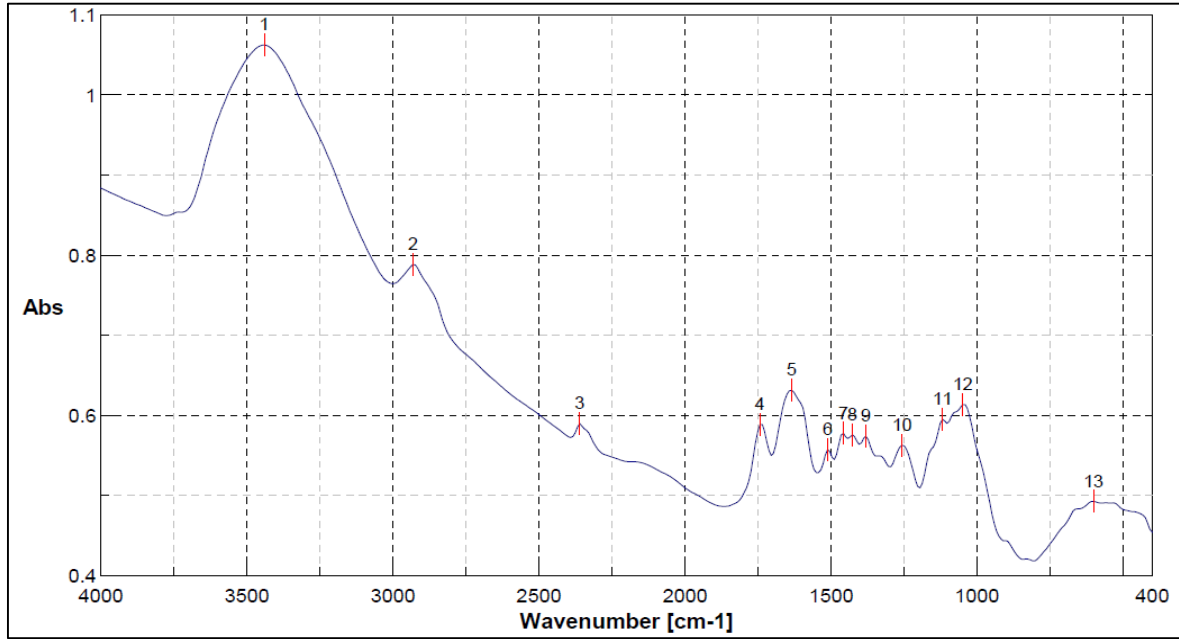
Şekil EK-5.3. Pirinane'nin 40⁰C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR pik görüntüleri

Badem kabuğu

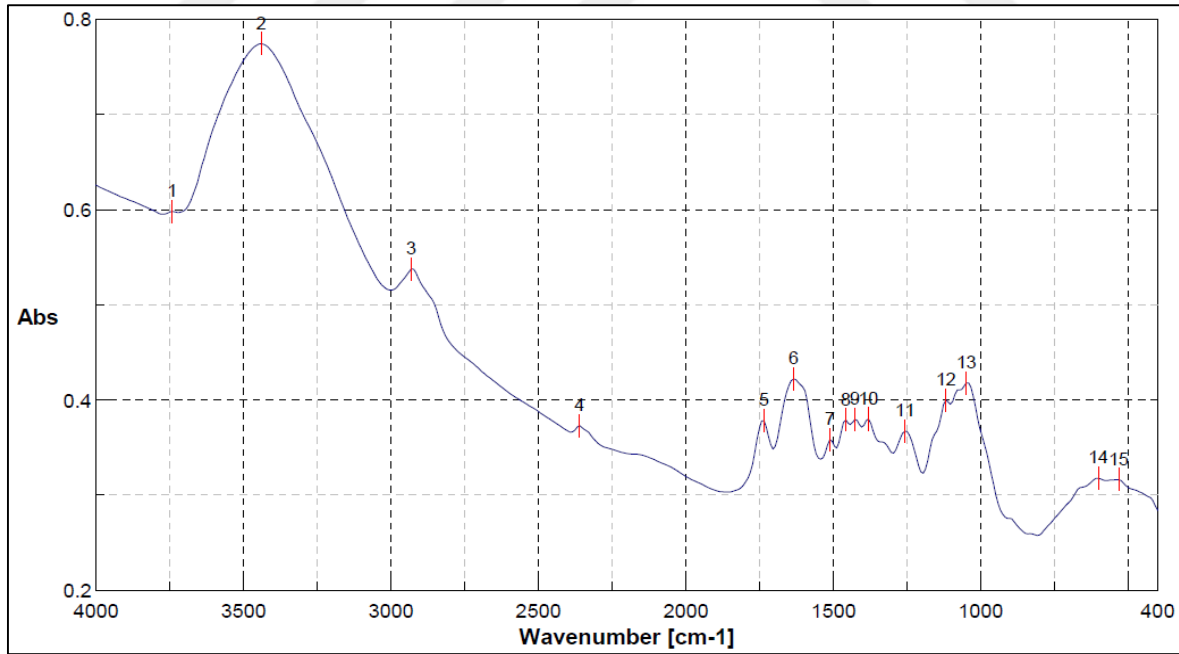


Şekil EK-5.4. Badem kabuğunun Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu öncesi FTIR pik görüntüleri

EK-5. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri



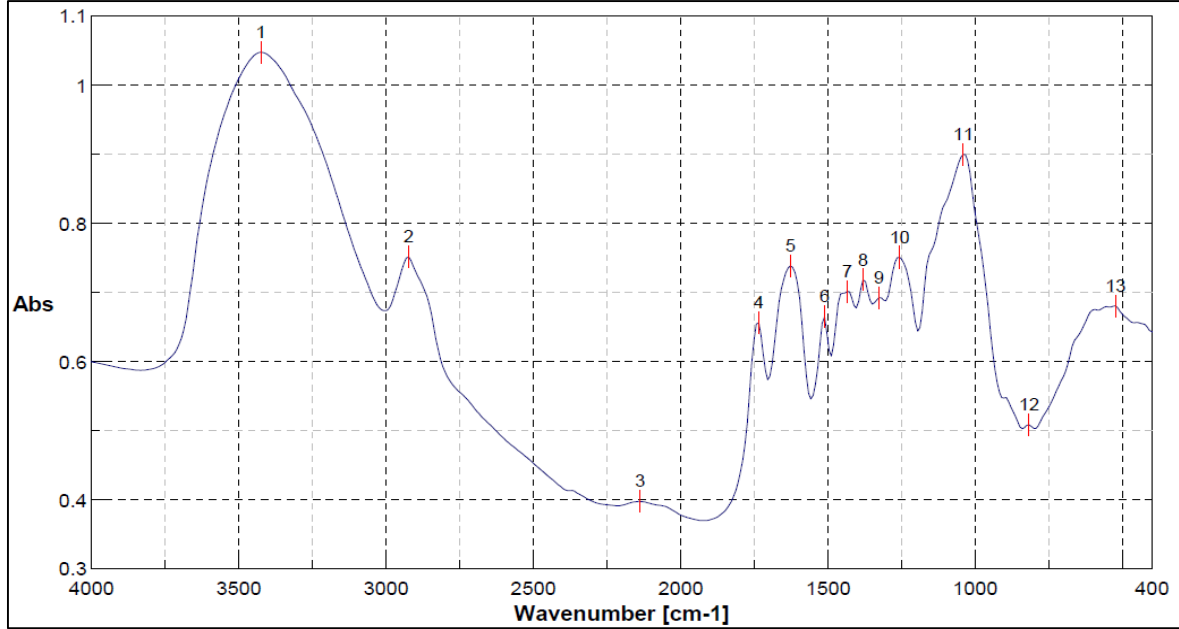
Şekil EK-5.5. Badem kabuğunun 30⁰C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR pik görüntüleri



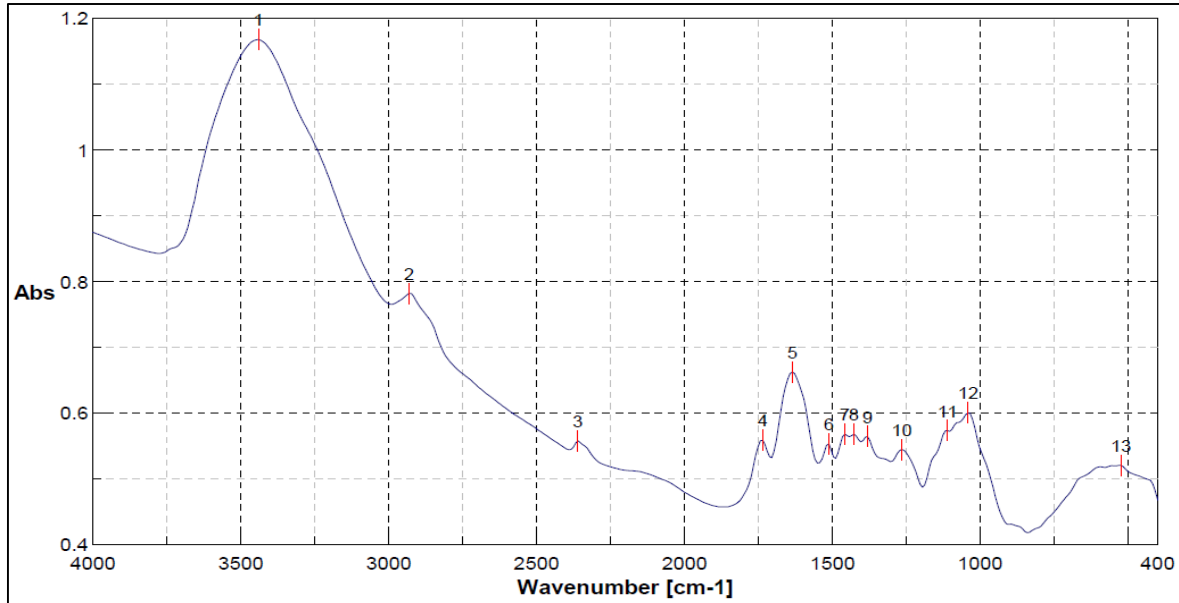
Şekil EK-5.6. Badem kabuğunun 40⁰C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR pik görüntüleri

EK-5. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri

Fındık kabuğu

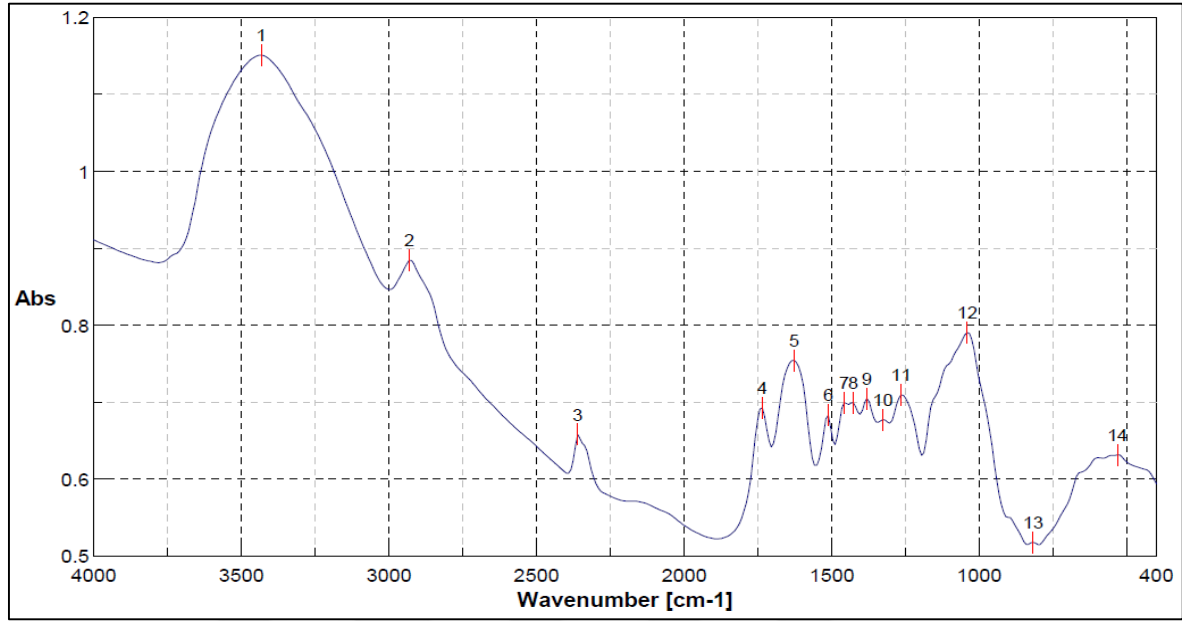


Şekil EK-5.7. Fındık kabuğunun Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu öncesi FTIR pik görüntüleri



Şekil EK-5.8. Fındık kabuğunun 30°C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR Pik Görüntüleri

EK-5. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonunun FTIR pik görüntüleri



Şekil EK-5.9. Badem kabuğunun 40⁰C sıcaklık ve ilk 30 dakikadaki Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu sonrası FTIR Pik Görüntüleri

EK-6. Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değişimi

Çizelge EK-6.1. Fındık kabuğu adsorbenti için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değişimi

Fındık Kabuğu	t (min.)	Suda Kalan Reaktif Mavi 221 Boyası Derişimi (ppm)
20°C sıcaklık	0	112,54
	10	92,5
	20	67,6
	30	56,58
	45	57
	60	57,18
30°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,3
	20	69,1
	30	57,46
	45	57
	60	57,89
40°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,2
	20	66,3
	30	57,56
	45	57
	60	60,32
50°C sıcaklık	0	112,54
	10	92,2
	20	69,2
	30	59,53
	45	59,5
	60	60,35

EK-6. (devam) Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değışimi

Çizelge EK-6.2. Pirina adsorbenti için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değışimi

Pirina	t (min.)	Suda Kalan Reaktif Mavi 221 Boyası Derişimi (ppm)
20°C sıcaklık	0	112,54
	10	92,7
	20	68,7
	30	53,25
	45	55,06
	60	55
30°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,2
	20	67,5
	30	53,53
	45	54,3
	60	54
40°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,8
	20	68
	30	55,16
	45	55,08
	60	55,05
50°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,2
	20	67,8
	30	55,3
	45	55,2
	60	55,74

EK-6. (devam) Fındık kabuğu, pirina ve badem kabuğu adsorbentleri için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değişimi

Çizelge EK-6.3. Badem kabuğu adsorbenti için suda kalan Reaktif Mavi 221 boyasının derişiminin zamanla değişimi

Badem Kabuğu	t (min.)	Suda Kalan Reaktif Mavi 221 Boyası Derişimi (ppm)
20°C sıcaklık	0	112,54
	10	94,20
	20	68,00
	30	57,73
	45	57,71
	60	57,70
30°C sıcaklık	0	112,54
	10	94,00
	20	68,80
	30	56,80
	45	56,40
	60	57,07
40°C sıcaklık	0	112,54
	10	94,20
	20	68,90
	30	55,74
	45	55,80
	60	56,25
50°C sıcaklık	0	112,54
	10	93,80
	20	67,50
	30	54,89
	45	55,20
	60	56,01

EK-7. Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için örnek termodinamik hesaplama

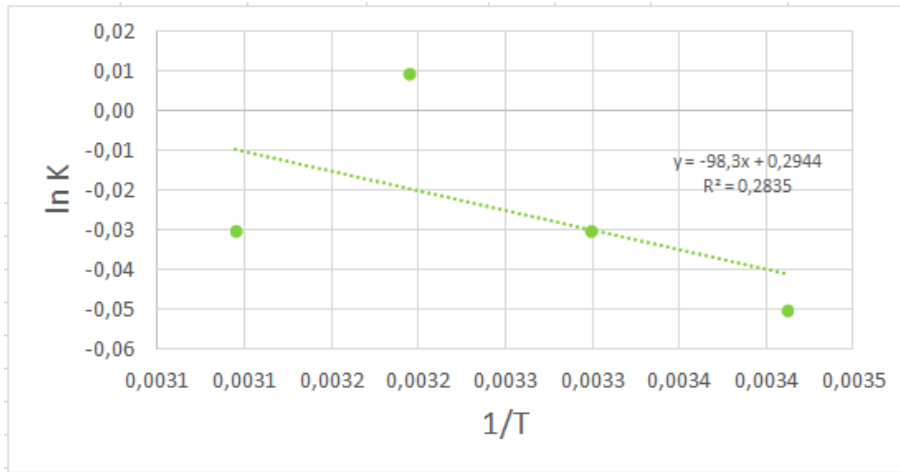
Badem kabuğu için Eş. 7.1' den hesaplanan $\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiği (Şekil EK-7) çizilir ve Eş.7.2' den yararlanarak eğimden ΔH° ve kaymadan ΔS° değeri elde edilir. K , adsorplanan madde derişiminin, çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine oranıdır. $\ln K$ ve $1/T$ değerleri Çizelge EK-7.1.' de verilmiştir.

$$K = (C_o - C_e)/C_e \quad (7.1)$$

$$\ln K = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/R) * 1/T \quad (7.2)$$

Çizelge EK-7.1. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ve $1/T$ değerleri

1/T	lnK
0,0034	-0,05
0,0033	-0,03
0,0032	0,01
0,0031	-0,03



Şekil EK-7. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerinin belirlenmesi

Şekil EK-7' den elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri Eş. 7.3' de yerine konarak $20^\circ C$, $30^\circ C$, $40^\circ C$ ve $50^\circ C$ için hesaplanan ΔG° değerleri Çizelge EK-7.2.' de verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7.3)$$

EK-7. (devam) Reaktif Mavi 221 boyasının adsorpsiyonu için örnek termodinamik hesaplama

Çizelge EK-7.2. Sıvı fazdaki Reaktif Mavi 221 boyasının badem kabuğu üzerinde adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , kJ/mol K
20	-0,185	-98,3	0,29
30	-0,188		
40	-0,190		
50	-0,193		

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ORMAN, Filiz
Uyuğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 12.06.1983, Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : -



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tennis, spinning



GAZİ GELECEKTİR..