

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

**ZEYTİN POSASI (PİRİNA) ÜZERİNE METİL VİOLETİN SULU
ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU**

Mehmet ÖNCEL

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİLİS
Temmuz 2015**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZEYTİN POSASI (PİRİNA) ÜZERİNE METİL VİYOLETİN SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONU

Mehmet ÖNCEL

Kilis 7 Aralık Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2015 Sayfa:52

Bu çalışmada, adsorpsiyon tekniği ile metil viyoletin sulu çözeltisinden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce pirina HCl ile ön işleme tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri farklı temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH şartlarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçta adsorpsiyon miktarını; artan temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve çözelti pH'sı ile artarken, artan çözelti sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. Maksimum boya uzaklaştırılmasının incelenen tüm deneysel şartlar altında % 82,14-97,42 aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca metil viyoletingideriminde adsorbent olarak aktif karbon da kullanılmıştır. Aktif karbon kullanılarak adsorplanan boyanın maksimum miktarı adsorbentin gramı başına 189,30 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon 0,983'lik bir korelasyon katsayısı ile Freundlich izotermine uyum göstermiştir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine uyduğu görülmüştür. Termodinamik incelemelerden adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik bir proses olduğu görülmüştür. Ayrıca SEM ve FT-IR çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pirina, Aktif Karbon, Metil Viyole, Boya, Adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm, Termodinamik.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF METHYL VIOLET FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO OLIVE CAKE (PIRINA)

Mehmet ÖNCEL
Kilis 7 Aralık University
Graduate School of Sciences
Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year: 2015 Pages:52

In this study, pirina was investigated usage as an adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution by adsorption technique. The pirina was pretreated with HCl acid before adsorption experiments. Adsorption experiments were performed under conditions of initial dye concentration, temperature and pH. As a result, it was observed that it decreased with increasing solution temperature, while the adsorption was increasing with increasing contact time, initial dye concentration and solution pH. The maximum dye removal were determined to be between 82,14 % and 97.42 % under all the experimental conditions studied. Furthermore, activated carbon was also used an adsorbent for the removal of methylviolet. The maximum amount of dye adsorbed by using activated carbon was found as 189.30 mg/g per unit of adsorbent. Adsorption has demonstrated compliance with the Freundlic isotherm with the value of a correlation coefficient of 0.983. It was seen that the adsorption kinetics obeyed the pseudo-second order and the intra-particle diffusion models. From the thermodynamic studies, it was seen that adsorption is spontanous nature and an exothermic process. Morover, SEM and FT-IR studies were also performed.

KeyWords: Pirina, Activatedcarbon, MethylViyolet, Dye, Adsorption, Kinetics, Isotherm, Thermodynamics

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında, eğitimimi sürdürdüğüm Kilis 7 Aralık Üniversitesinde bana maddi ve manevi olarak güzel bir çalışma ortamı hazırlayan ve bilgi ve birikiminden yararlandığım Sayın Danıőmanım Prof. Dr. Bilal ACEMİOğLU'na; değerli yardım ve katkılarından istifade ettiğim bölüm hocalarıma, her zaman desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Arő. Gör. Muhittin KULAK, Arő. Gör. Evrim BARAN ve Yrd. Doç.Dr. Mecit ÖZDEMİR'e ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalıőması 2010/06 nolu BAP tarafından desteklenmiőtir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeler birimine teőekkürlerimi sunarım.

Mehmet ÖNCEL
Kilis, Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	3
1.2. Adsorpsiyon Türleri	5
1.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	5
1.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	6
1.2.3. İyon adsorpsiyonu	6
1.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	7
1.3.1. pH	7
1.3.2. Sıcaklık.....	7
1.3.3. Adsorbent miktarı ve tanecik boyutu	7
1.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri	8
1.3.5. Karıştırma hızı.....	8
1.3.6. Adsorbent türleri ve özellikleri	9
1.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
1.4.1. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	10
1.4.1.1. Langmuir izotermi.....	11
1.4.1.2. Freundlich izotermi	12
1.4.2. Adsorpsiyon kinetiği	12
1.4.2.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model.....	13
1.4.2.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	13
1.4.2.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	13
1.4.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	14
1.5. Pirina.....	14
1.6. Boya ve boyar maddelerin tanımı	16
1.6.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	17
1.6.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	17
1.6.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	17

1.6.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	18
2.MATERYAL VE METOT	22
2.1. Materyal	22
2.1.1. Pirina	22
2.1.2. Deneyleerde kullanılan cihazlar ve malzemeler	22
2.1.3. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler	22
2.1.4. Deneyleerde kullanılan boyar maddenin özellikleri	22
2.1.5. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması	24
2.2. Metot	24
2.2.1. Pirinanın hazırlanması	24
2.2.2. Adsorpsiyon deneyleri	24
2.2.3. Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanması	25
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
3.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi	26
3.2. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine pH'nın Etkisi	26
3.3. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	27
3.4. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	28
3.5. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Partikül Büyüklüğünün Etkisi	29
3.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonun Aktif Karbon Miktarı Üzerine Adsorplanan Metil Viyoletin Miktarı Üzerine Etkisi	30
3.7. Aktif Karbonun ve Pirina Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	31
3.8. Pirina ve Aktif karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Diğer Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Karşılaştırılması	32
3.9. İzoterm İncelemeleri	33
3.10. SEM Analizi	35
3.11. FT-IR İncelemeleri	37
3.12. Kinetik İncelemeler	38
3.13. Termodinamik İncelemeler	42
SONUÇ ve ÖNERİLER	44
5. KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

AC	Aktif karbon
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
C_{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
dak	Dakika
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
k_i	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti(1/dak)
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
M_A	Molekül ağırlığı (g/mol)
m	Adsorbent miktarı (g)
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich izoterm sabiti
nm	Nanometre
R^2	Korelasyon katsayısı
t	Temas süresi (dak)
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
q_t	Herhangi bir anda adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı
Q_0	Langmuiradsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
λ_{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)
q_e	Adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon	4
Şekil 1.2. Adsorpsiyon işleminin basamakları.....	4
Şekil 1.3. Giles çözelti adsorpsiyon izotermi	10
Şekil 1.4. Yakılmak üzere kalıplanmış, güneş altında kurumaya bırakılmış prinalar.....	15
Şekil 2.1. Metil viyoletin molekül yapısı.....	23
Şekil 3.1. Pirina üzerine metil viyoletin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	26
Şekil 3.2. Pirina yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	27
Şekil 3.3. Pirina yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	28
Şekil 3.4. Pirina yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna tanecik boyutu etkisi	29
Şekil.3.5. Aktif karbon yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	30
Şekil.3.6.Pirina ve aktif karbon yüzeyine adsorplanan metil viyoletin farklı konsantrasyonlardaki maksimum q_e değerleri.....	31
Şekil 3.7. Metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	34
Şekil 3.8. Pirina üzerine metil viyoletin adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	34
Şekil 3.9. Orjinal adsorpsiyon izotermi	35
Şekil 3. 10. Pirinanın a) adsorpsiyon öncesi, b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri.....	36
Şekil .3.11. Pirinanın a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra FT- IRspektrumları	37
Şekil 3.12. Farklı konsantrasyonlarda metil viyoletin pirina üzerineadsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	39
Şekil 3.13. Farklı konsantrasyonlarda metil viyoletin pirina üzerineadsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	40
Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	41
Şekil 3.15. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	42
Şekil 3.16. Pirina üzerine metil viyoletin adsorpsiyonunda enerji değişimi.....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ham pirina temel karakteristik özellikleri	16
Çizelge 2. 1. Metil viyolelet in fiziksel özellikleri	23
Çizelge 3.1. Metil viyolelet'nin bazı adsorbentler üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin değerler	32
Çizelge 3.2. Metil viyoleletinin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri	42
Çizelge 3.3. Metil viyoleletinin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri	43

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği kentsel yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişme ile artış göstermiştir. Nüfus artışıdaki hızlanmayla birlikte artan çevre kirliliği, doğal kaynakları daha fazla kirleterek ekosistemde büyük tahribata yol açmıştır (Yarsan ve ark, 2000). Çevre kirliliği öncelikle sanayileşmekte olan ülkelerde sorun olmaktadır. Bu nedenle sanayi yoksunu ülkelerde sadece ekosistemin kendi kendine arıtılabildiği evsel atıklar mevcutken, teknolojik olarak gelişmiş ülkelerde atıklar en uygun teknolojiler kullanılarak tesis içinde minimuma indirilmekte veya arıtıldıktan sonra yetkili birimlerin denetiminde koruma altına alınmakta ya da bertaraf edilmektedir (Koca, 2005). Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, radyoaktif, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesiyle ortaya çıkmaktadır (Resmi Gazete, 2004). Birçok atık türü için alıcı ve uzaklaştırıcı bölge görevi üstlenen su ortamı, ekosistem içerisinde hava ve toprağa nazaran daha fazla kirlilik içermektedir. Dünya sağlık örgütü tarafından (WHO) su kirliliğine neden olan unsurlar şu şekilde sınıflandırılmıştır (Uslu ve Türkman, 1987).

- Virüsler, bakteriler ve diğer hastalık yapıcı diğer canlılar,
- Organik kirleticiler,
- Endüstriyel atıkları,
- Yağlar ve yağ atıkları,
- Sentetik deterjanlar,
- Pestisitler ve Herbisitler
- Anorganik tuzlar,
- Yapay veya doğal tarımsal gübreler.

Boyarmaddeler su ekosistemini kirleten endüstriyel kimyasal maddelerin içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Boyarmaddelerin özellikle tekstil, baskı, kağıt, boya, kimya, gıda, otomotiv endüstrileri vb. olmak üzere tüm endüstri ürünlerinde yaygın bir kullanım alanı mevcuttur (Kayacan, 2007). Boyarmadde içeren atık sular yeterli miktarda arıtılmadığı takdirde, güneş ışınlarının geçişini engelleyerek, fotosentez hızını yavaşlatmaktadır. Bu durum ortamdaki çözünmüş oksijen değerini düşürerek ekosistem

içerisindeki biyolojik mekanizmaları olumsuz yönde etkilemektedir (Gökkuş, 2006). Özellikle reaktif azo boyar maddeler, yüksek kanserojen etkiye sahip aromatik aminler içerdiklerinden ekosisteme büyük zarar vermektedir. Bu tür kirlilikler ciddi hastalıklara neden olurlar (Acemioğlu, 2004).

Boyar maddelerin sahip oldukları karmaşık kimyasal yapıları sebebiyle biyolojik olarak indirgenemedikleri için atık sulardan giderimi de oldukça güçleşmektedir (Koca, 2005). Tekstil endüstrisi atıksuları boyar madde içeriği bakımından oldukça zengindir. Bu atık suların arıtma işlemleri uygulanmadan alıcı ortama deşarjı su kirliliğinin ana nedenlerinden biridir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler geçmişte bitki köklerinden elde edilirken, bugün daha ucuz, yüksek boyama kapasiteli boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin renklendirme işleminde kullanılmasıyla, solmaya ve diğer çevresel faktörlere (deterjan, sabun, güneş vb.) daha fazla dayanıklı tekstil ürünleri elde edilebilmektedir (Arslan, 2004).

Günümüzde 1×10^5 'in üzerinde farklı sayıda ticari boya mevcut olup, dünya çapında yıllık 7×10^5 ton boyar madde üretimi yapılmaktadır. Bu üretilen boyanın yaklaşık % 10-15'i atık sulara bırakılmaktadır (Al-Ghouti ve ark. 2003; Pearce ve ark. 2003). Boyanacak maddelerin özelliklerine göre çeşitli boyar maddeler üretilmektedir. Üretilen ürününe göre boya içeren atık suların bileşenleri değişiklik göstermektedir. Tekstil endüstrisi atık suları, genellikle kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, pH düzeyleri yüksek olan çeşitli organik madde, ağır metal, çözülmüş tuz, renk ve bulanıklık içeren birinci derece arıtma gerektiren atık sulardır. Tekstil atık sularının arıtılması için temeli fiziksel, kimyasal ve biyolojik esaslara dayanan birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla; adsorpsiyon, klorlama, ultrafiltrasyon, ozon (O_3), membran prosesler, elektrokimyasal, ters ozmos, aerobik-anaerobik parçalanma, biyolojik arıtım, oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon, gibi birçok metot kullanılmaktadır. Bu metotlardan adsorpsiyon prosesi en çok tercih edilen ve arıtma performansı yüksek olan bir metot olarak göze çarpmaktadır (Jain ve ark. 2003; Ho ve McKay, 2003). Adsorpsiyon yöntemi ile renk gideriminde en önemli adsorbent aktif karbondur. Yüzey alanının genişliği sayesinde sahip olduğu yüksek adsorplama kapasitesine karşın üretiminin ve rejenerasyonunun oldukça maliyetli

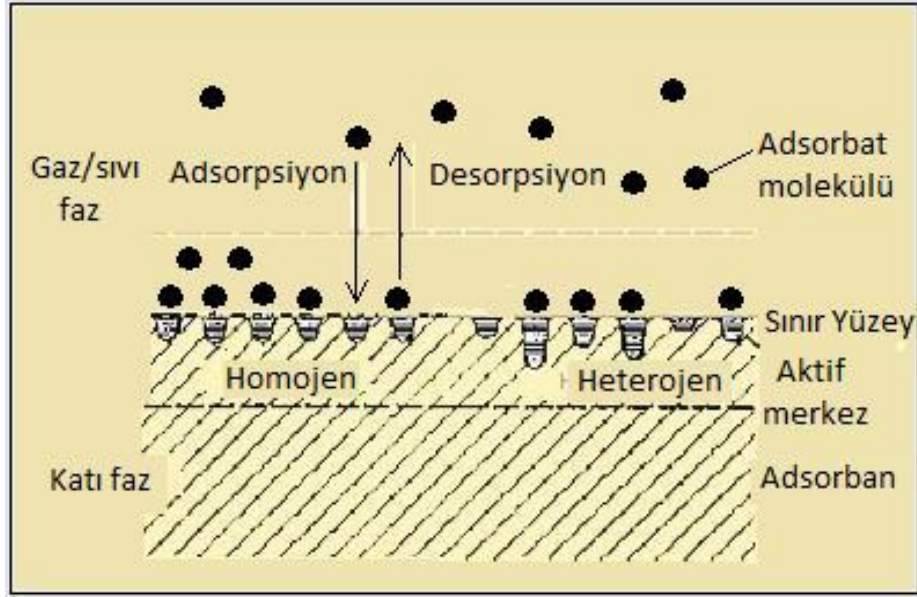
olmasından dolayı birçok alternatif ucuz adsorbent üzerinde çalışılmaktadır (Montanher ve ark. 2005). Uçucu kül, turba, zeolit, aktif çamur, kil mineralleri, linyit, biogaz proses atığı, aktifleştirilmiş cüruf, prinç, silikajel, pamuk, buğday ve arpa sapı, mısır koçanı vb. zirai atıklar bunlardan bazılarıdır. Bu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri düşük olabilmektedir (Walker, 1998). Ancak ucuz olmasını, kolay elde edilebilir olması, rejenerasyona ihtiyaç duymaması nedeniyle tercih edilmektedir (Lee ve ark. 1996; Karapınar ve Kargı, 1996).

1.1. Adsorpsiyon

Atom, molekül ya da iyonların bir katı yüzeyinde ki tutunma olayına adsorpsiyon, bu taneciklerin yüzeyden uzaklaşmasına desorpsiyon, katı yüzeyinde biriken maddeye ise adsorplanan (adsorban), katıya adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir (Sarıkaya, 2005). Tüm katıların, kristal yapıda olsun yada olmasın az veya çok adsorplama özelliği vardır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılara kömürler, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise moleküler elekler (yapay zeolitler), aktif kömür, metal oksitleri, silikajeller, katalizörler ve bazı özel seramikler örnek olarak verilebilir.

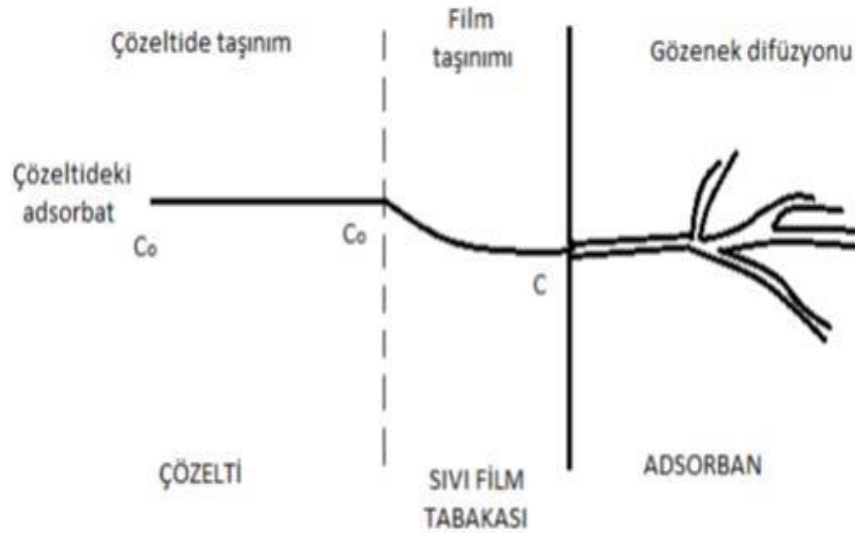
Adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayı olduğundan bu tutunma olayı sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı ve fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır (Temelli, 2005). Adsorpsiyon proseslerinde, adsorplayan faz adsorbent ve adsorplanan maddeler ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ya da gaz çözeltiler içerisindeki kirleticilerin katı adsorbent yüzeyi üzerinde tutularak giderilmesi şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir yere sahiptir (Drinan, 2001).

Şekil 1.1’de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorbent yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması olayı ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Weber, 1972; Noll, ve ark.1991).



Şekil 1.1. Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu Şekil.1.2’de gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleşmektedir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon işleminin basamakları

Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması “bulk difüzyon” olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbentİN gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşamada ise taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir.

1.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi üç başlık altında incelenebilir (Demir ve Yalçın, 2014).

1.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorbent arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Katı adsorbent yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilmektedirler (Sarıkaya, 2003).

Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbentin kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorbent kolaylıkla rejenere edilerek kullanılabilir ve ortamdaki uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda

gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir prosestir (Singh ve Yadava, 2003; Dinçer, 2007).

1.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olan van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Bu işlem sırasında adsorbat moleküller adsorbent yüzeyinde monomoleküler (bir tabaka halinde) adsorplanmaktadır. Adsorbent yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbentin adsorplama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde adsorbat moleküllerinin kuvvetli bağlarla adsorplanmasından dolayı tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbentin ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksektir. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildirler. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreci belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

1.2.3. İyon adsorpsiyonu

İyon adsorpsiyonunun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbent ile adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorbent molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbent ile zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler. Adsorpsiyon sürecinin yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklanması oldukça zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir.

1.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1.3.1. pH

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bulunması sonucu ortaya çıkan bir parametredir. Ayrıca ortamın pH'sı adsorbent yüzey yükünü etkiler ve pH adsorbat molekülünün çözünmesi üzerine de etkilidir. Ortamın asidik olduğu durumlarda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali olduğundan, yüzeyde negatif yüklü iyonların tutunma ihtimali artar. Benzer şekilde bazik pH'larda ortama OH⁻ iyonları salıverildiği için adsorbent yüzeyi daha negatif olabilmekte ve pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu kolaylıkla meydana gelebilmektedir.

1.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir süreçtir. Bu nedenden dolayı azalan sıcaklık ile adsorpsiyon miktarı artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ya da kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (Fırat, 2007).

1.3.3. Adsorbent miktarı ve tanecik boyutu

Bir adsorpsiyon sürecinde, adsorbent miktarı, partikül boyutu önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı büyümekte ve daha yüksek bir adsorpsiyon meydana gelmektedir. Yani adsorpsiyon artmaktadır. Adsorbent miktarının artması ise adsorbent üzerindeki adsorpsiyon yapacak aktif bölgelerin sayısının artmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlayacaktır.

Adsorbent gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbent gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied

Chemistry–IUPAC) tarafından adsorbent olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre üç sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 50 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 50 ile 2 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 2 nm küçük olanlar mikro gözenekli,

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorbent içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir.

1.3.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorplanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorplanan-çözücü bağına kuvvetli olması anlamına gelir (Ayar, 2009). Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağlar güçsüzleştirilmelidir (Keleş, 2008). Çözünen maddenin çözünürlük miktarı adsorpsiyon dengesi etkilemektedir.. Genel olarak, çözünen maddenin sıvı fazdaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon hızı arasında ters orantı vardır.. Bu ilişki “Lundelius” kuralı ile açıklanmaktadır. Çözücü-çözünen bağı kuvvetlendikçe adsorpsiyon miktarı azalır. Çoğu zaman, çözünen madde organik yapıda ise organik bileşiğin zincir uzunluğu artması suda çözünürlüğünü azaltır. Zincir uzunluğunun artması Bileşik hidrokarbona benzerliğini arttırmaktadır. Traube Kuralı ise, çözünen maddenin cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ifadedir. Çözünen maddenin hidrokarbon yapısı arttıkça çözünenin hidrofob özelliğide artar. Hidrofob maddeler seçimli olarak adsorplanır. Maddenin iyonlaşması arttıkça, adsorpsiyonu azalır (Fırat, 2007).

1.3.5. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film

kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etkidir. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Gözenek difüzyonu için kesikli sistemlerde yüksek hızda karışıma sınırlayıcı bir etmendir (Ekici, 2007).

1.3.6.Adsorbent türleri ve özellikleri

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorbent olarak kullanılabilceği düşünülse de endüstriyel uygulamalarda bir adsorbentın kullanılabilmesi için;

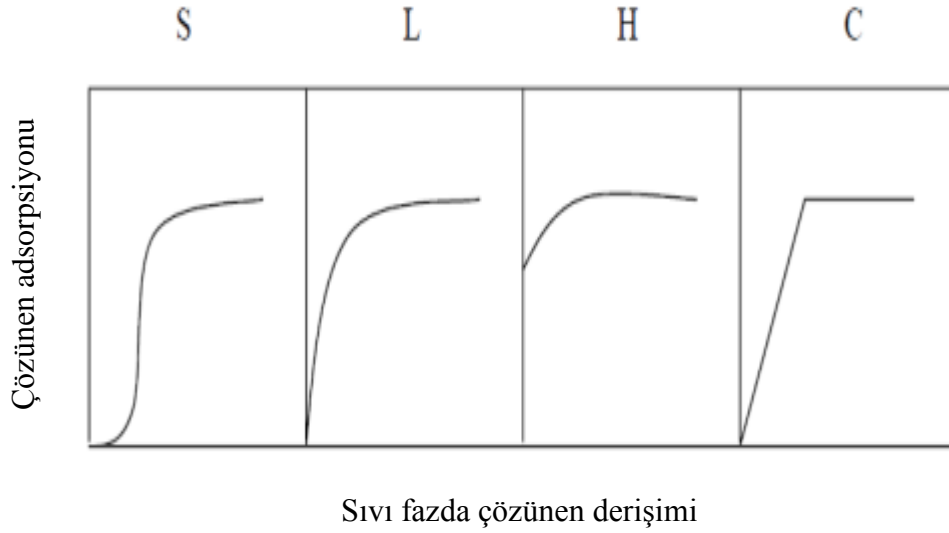
- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Adsorplanması istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir (Küçükgül, 2004; Aygün, 2002).

1.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Bir adsorpsiyon sisteminin verimliliği ve performansının değerlendirilmesinde en önemli ölçütlerden biri adsorpsiyon izotermlerine uygunluklarıdır. Adsorpsiyon olayı adsorban üzerinde adsorplanmış madde ile çözeltideki madde arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder ve bu kavramlar konsantrasyon birimleriyle gösterilir. Gazlar için genelde mol yüzdesi veya kısmi basınçlar cinsinden, çözeltiler için ise kütle birimleri olarak gösterilir (Sarıkaya, 2000).

1.4.1. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

Adsorpsiyon birçok izoterm ile açıklanmaya çalışılmıştır. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Freundlich ve Langmuir İzotermeleridir. Bunun yanında Emmett, Brunauer ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelemeler yapıldı (Sawyer ve McCarty, 1978). Çözülden yapılan adsorplamalar genelde aşağıdaki izoterm şekilleri gösterilir (Gilles, 1998).



Şekil 1.3.Giles çözelti adsorpsiyon izotermi

Gilles ve arkadaşları tarafından çözülden adsorpsiyon durumunda, izotermi S, L, H ve C tipi olmak üzere dört sınıfta gösterilmiştir. S tipi izoterm, çözücü molekülün kuvvetli şekilde adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki etkileşimin büyük olduğu ve adsorpsiyonun tek tabaka oluştuğu durumlarda rastlanır. L tipi izoterm (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerine çözücünden yüksek bir rekabet olduğu durumlarda görülür. H tipi izoterm, adsorbat ile adsorbent arasında kuvvetli bir etkileşim olduğu durumlarda görülür. Bu izoterm çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde elde edilir ve adsorpsiyon kimyasal oluşur. C tipi izoterm ise, çözelti ile adsorbent arasında adsorbatın eşit olarak paylaşılması durumu gösterir (Şahin, 1998).

1.4.1.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi için önemli bazı karakteristik kabuller bulunmaktadır. Bu kabuller şu şekilde sıralanır:

- Adsorban yüzeyi aynı tiptedir yani, tüm adsorpsiyon aktif merkezleri enerjisel olarak eşittir.
- Adsorbant molekülleri yüzeyde sabittir.
- Yüzeyin kaplanması Adsorpsiyon entalpisi etkilemez.
- Adsorbentın yüzeyindeki tüm noktalar aynı etkisi göstermektedir.
- Adsorplanan moleküller birbirleri ile etkileşmezler.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma aracılığıyla meydana gelir. Adsorplanmış kompleksler aynı yapıdadır.
- Maksimum adsorpsiyonda, yalnızca tek tabaka oluşur ve adsorbat molekülleri diğerlerinin üzerinde birikmeyerek sadece adsorbentın serbest yüzeyinde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan noktalarda adsorplanır.
- Desorpsiyon hızına sadece yüzeyde adsorplanan adsorbant miktarı etki eder.
- Gaz molekülleri tüm yüzeyde aynı şekilde adsorplanır. (Mckay, 1989; Albayrak, 1990).

Langmuir modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q_e (x/m) = Q_0 \cdot b C_e / 1 + b C_e \quad (1.4.1.1.1.)$$

eşitlik düzenlenirse

$$C_e / q_e = 1 / Q_0 \cdot b + C_e / Q_0 \quad (1.4.1.1.2.)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlikteki, q_e : Birim adsorbente adsorplanan maddenin miktarı (mg/g), x : Adsorplanan madde miktarı (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), C_e : Adsorpsiyon işleminden sonrası çözeltilde arta kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), b : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesinin gösteren Langmuir sabiti (mg/g) dir.

Eşitlikteki, C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik vasıtasıyla Q_0 ve b sabitleri bulunur (Kara ve ark. 2004, Acemioğlu ve Alma 2004). Q_0 grafiğin eğiminden, b ise y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

1.4.1.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir.

$$q_e (x/m) = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4.1.2.1)$$

bu denklemin lineerize hali

$$\ln q_e = \ln k_f + 1/n \ln C_e \quad (1.4.1.2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikteki, q_e : adsorplanan birim adsorbent madde miktarı (mg/g), x : adsorbant miktarı (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), k_f : Adsorpsiyon kapasitesini ile ilgili sabit, n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir. Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, grafik vasıtasıyla k_f ve n sabitlerinin değeri bulunur (Gündoğan ve ark., 2004, Acemioğlu ve Alma 2004). Grafiğin eğiminden n , y eksenini kestiği noktadan k_f değeri bulunur. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk görülebilir. Ayrıca yüzeyde adsorbatın rastgele adsorplandığına işaret eder. Adsorpsiyon homojen gerçekleşmediği durumu göstermektedir (Anjos ve ark., 2002).

1.4.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmalarını karakterize eden yani çeşitli kinetik modeller

bulunmaktadır. Bu modeller partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model), yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetic model) ve yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetic model) olacak şekilde üç sınıfta incelenebilir.

1.4.2.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci mertebeden kinetik model;

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) \cdot t \quad (1.4.2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlikte, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorbant miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorbant miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dak^{-1}), t ise temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiği kestiği noktadan bulunur

1.4.2.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (1.4.2.2.)$$

Eşitlikteki, q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorbant miktarı (mg/g), q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorbant miktarı (mg/g), k_2 : Hız sabitinin ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) değeridir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğini noktadan ve eğiminden hesaplanır.

1.4.2.3. Partikül içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1.4.2.3)$$

Eşitlikteki, k_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^2$), C : Adsorbent ile adsorbat arasında gerçekleşen tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$: karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktası değeridir.

1.4.3. Adsorpsiyon termodinamiği

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.4.3.1)$$

$$\ln K_c = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (1.4.3.2)$$

Burada, ΔG° : Standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° : Standart entalpi ve ΔS° : standart entropidir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır. Eşitlik 1.5.3.2 Van't Hoff denklemi olarak bilinmektedir.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = C_{\text{ads}} / C_e \quad (1.4.3.3)$$

şeklinde ifade edilir (Yadava ve ark., 1991; Acemioğlu ve Alma, 2001).

Burada, C_{ads} : denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

1.5. Pirina

Pirina zeytinyağı üretiminde zeytinlerin preslenmesinden sonra arta kalan çekirdek ve etli kısmından meydana gelmektedir. Pirina, Akdeniz ülkelerinde kullanılabilen biyokütledir. Düşük maliyetle ve yüksek miktarda elde edilebilmektedir. Zeytinden elde edilecek pirina ile yağ miktarı yetiştirme tekniği, zeytin çeşidi ve yağ işleme yöntemine bağlı olarak değişse de, ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytin yağı ve 35-45 kg pirina elde edilebilmektedir. Geleneksel veya modern sürekli santrifüjleme işlemi

olmak üzere iki tip pirina çeşidi üretilmektedir. Bu iki pirina çeşidi sırasıyla % 25-30 ve % 45-55 nem içermektedir. Modern sürekli sistemlerden elde edilen pirina genelleksel sistemlerden elde edilen pirinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır (Kurtuluş, 2003; Öcal, 2005). Pirinaların içerdiği uçucu maddelerin büyük çoğunluğu düşük sıcaklıklarda açığa çıkmakta olup, sıcaklıkla kütle değişimi analizlerinde 250-300 °C sıcaklıklarda önemli oranlarda kütle kaybı olduğu gözlenmektedir. Yakılmak üzere kalıplanmış, güneş altında kurumaya bırakılmış pirinaların resmi Şekil 1.4' te ve pirinanın temel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Yakılmak üzere kalıplanmış, güneş altında kurumaya bırakılmış pirinalar

Pirina; yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar yemlerinde, hatta yol yapımında bitümlerle karıştırıldığında katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca solventler yardımıyla pirinadan elde edilen yağ; sabun sanayisinde kullanılmakta şeker fabrikalarında kullanılan evaporasyon kazanlarında ise köpük giderici olarak kullanılabilir (Kurtuluş, 2003; Öcal, 2005).

Çizelge 1.1. Ham pirina temel karakteristik özellikleri (EMO, 2015)

Parametreler	Miktar Aralığı	Parametreler	Miktar Aralığı
Nem (%)	55,6-74,5	Fosfor (g/kg)	0,7-2,2
pH (suda)	4,86-6,45	Potasyum (g/kg)	7,7-29,.
Elektriksel iletkenlik (mS/m)	0,88-4,76	Kalsiyum (g/kg)	1,7-9,2
Organik madde (g/kg)	848,9-976	Magnezyum (g/kg)	0,7-3,8
Lignin (g/kg)	323,0-556,5	Sodyum (g/kg)	0.5-1.6
Selüloz (g/kg)	140,2-249,0	Demir (g/kg)	78-1462
Hemiselüloz (g/kg)	273,0-415,8	Bakır (g/kg)	12-29
Toplam organik karbon (g/kg)	495,0-539,2	Mangan (g/kg)	5-39
Toplam Azot (g/kg)	7,0-18,4	Çinko (g/kg)	10,37
C/N oranı	28,2-72,9	Fosfor (g/kg)	0,7-2,2
Toplam yağ (g/kg)	77,5-194,6	Suda çözülebilir fenoller (g/kg)	6,2-23,9

1.6. Boya ve boyar maddelerin tanımı

Boya, cisimlerin yüzeyinin dış etkilerden korunması ya da daha güzel bir görünüme sahip olması amacıyla renklendirilmesinde kullanılan maddelere denir. Boyalar bağlayıcı maddeler yardımıyla kullanılır. Genellikle olarak boyalar anorganik yapıdadırlar. Ancak bazı boyalar organik yapıda da olabilirler. Cisimlerin yüzeylerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyar madde denir. Boyar maddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyar maddeler genellikle bitkilerin tohum, meyve, kök, kabuk, gibi kısımlarından hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve maya bakterileri gibi mikro organizmalardan basit kimyasal işleme sonucu elde edilirler.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine yeni boyar maddeler katılmıştır. Sentetik boyar maddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyar maddelere ulaşılmıştır (Başer, 1990). Boyar maddeler genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşurlar. Rengi veren yapı kromofor ve boyayı cisme bağlayan yapı ise fonksiyonel gruptur (Kaykıoğlu, 2006; Kocaer, 2002).

1.6.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler sınıflandırmada kimyasal yapı, çözünürlük, boyama özellikleri, kullanım amaçları gibi özellikleri göz önüne alınarak yapılabilir. Boyar maddeler çözünürlüklerine göre sınıflandırılmak istenirse; suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki grupta toplanabilirler.

1.6.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin suda çözünür özellikte olabilmesi için ya sentezi sırasında çözdürücü grup taşımaları yada daha sonradan eklenerek sağlanabilir. Başlangıç maddelerinin iyonik grup bulundurması boyar madde sentezinde tercih edilen yöntemdir. Suda çözünebilir boyar maddeler yapısında tuz bulunduran grubun karakterine göre üçe ayrılır.

- a.** Anyonik Suda Çözünen Boyar maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sulfonik (-SO₃⁻), kısmen de karboksilik (-COO⁻) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler
- b.** Katyonik Suda Çözünen Boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir katyonik grup (-NH₂⁺), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.
- c.** Zwitter İyon Karakterli Boyar maddeler: Bunların molekülünde hem asidik hem de katyonik gruplar bulunduğundan, bir iç tuz oluşturular (Başer, 1990).

1.6.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

- a.** Substratta Çözünen Boyar maddeler; suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer.
- b.** Organik Çözücülerde Çözünen Boyar maddeler; bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler.
- c.** Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar maddeler; indirgenme yöntemleriyle çözünebilir hale getirildikten sonra kullanılabilirler.
- d.** Polikondensasyon Boyar maddeleri; boyama işlemi sırasında sonra birbiri ile veya başka moleküllerle yoğunlaşarak daha büyük moleküller dönüşen boyar maddelerdir.

- e. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar maddeler; iki ayrı bileşen ile elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla elde edilen boyar maddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.
- f. Pigmentler; elyafa ve diğer substratlara karşı çekme gücü olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir (Başer 1990).

1.6.1.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Ayrıca boyar maddeler boyama özelliklerine göre de sınıflandırılmaktadır. Genellikle boyama uygulayıcıları, boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyar maddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar.

- a. Katyonik (katyonik) Boyar maddeler; Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı katyonik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar.
- b. Asit Boyar maddeler; Genel formülleri Boyar madde $-SO_3^-$, Na^+ (boyar madde renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler.
- c. Pigment Boyar maddeleri; Tekstil elyafı, anorganik ve organik pigmentlerle de boyanabilir (Başer, 1990).

Literatür taraması sonucunda metil violet ve pirina ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Aziza ve ark. (2009), pirina üzerine safraninin ve kadmiyum (Cd^{+2}) adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmada adsorbant miktarı üzerine pH, temas süresi ve konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyonun ilk 15. dakikada dengeye geldiğini ve pH'ın etkisinin olmadığı görülmüştür. İzoterm incelemelerine göre, pirina üzerine kadmiyum ve adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiş ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ileri sürülmüştür.

Dođan ve Alkan (2003), yaptıkları çalışmada; sulu çözeltiden metil violet gideriminde perliti ve genleşmiş perliti adsorban olarak kullanmışlardır. Farklı konsantrasyon, sıcaklık ve pH değerlerinde yapılan çalışmışlar sonucunda; adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık ve pH ile arttığı, perlitin genleşmesiyle ve asit aktivasyonla dūřtūđı grlmūřtur.

Mittal ve ark. (2008), sulu çözeltiden metil violet gideriminde, termik elektrik santrallerinin atık ürünü olan dip kln ve soya posasını adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmada, granlleştirilen adsorbentler hem kesikli sistemde hem de kolon sisteminde kullanılmıştır. Her iki adsorban için adsorpsiyon kapasite değerlerinin kolon sisteminde kesikli sisteme göre daha yüksek olduğu grlmūřtur.

Liu ve ark. (2011), etil viyoletin adsorpsiyonu için halloysit nanotplerini adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, adsorpsiyon üzerine; temas süresi, konsantrasyon, pH, sıcaklık ve iyon şiddetinin etkileri incelemiştir. Sonuçta adsorpsiyon kapasitesi 113,64 mg/g olarak bulunmuştur.

Liang ve ark. (2013), atık sulardan metil violet adsorpsiyonu için adsorban olarak gözenekli manyetik polimer mikrokürecikleri (PMPMs) kullanılmıştır. PMPMS tarafından adsorplanan metil viyoletin kinetiği de araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin boyaların başlangıç konsantrasyonu bağlı olduğu tespit etmiştir. Kinetik çalışmaların sözde birinci dereceden modeline göre daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Wang ve ark.(2013), bu çalıřamada kamelya tohumu tozu üzerine metil viyolete adsorpsiyonunu gerçekleřtirmiřlerdir. Sonuçta, kamelya tohumu tozu üzerine metil viyolete adsorpsiyonunda pH nın etkisinin az olduđu ve maksimum adsorpsiyon ise pH=5.5 de gerçekleřtiđi grlmūřtur. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduđu, kinetiđin ise yalancı-ikinci derece kinetik modele ve intra-partikül difüzyon modeline uyduđu belirlenmiřtir.

Gupta ve ark. (2005), bu çalıřmalarında belediye katı atık yakma tesisindeki taban külü dūřk maliyetli adsorbente dnřtrmūř ve metil violet boyarmaddesinin

adsorpsiyonunda kullanmıştır. Deneylede çalışılan parametreler arasında, adsorbat konsantrasyonu, pH, adsorbent dozu, sıcaklık ve temas süresi bulunmaktadır. Tümü için optimum temas süresinin 4 saat olduğu, maksimum adsorplamanın pH=5'te meydana geldiği gözlenmiştir. çalışmada adsorbent dozu 10.0 g/L olarak kullanılmıştır.

Elass ve ark. (2011), bu çalışmalarında Fas yöresinde Ghassoul olarak adlandırılan ucuz bir doğal bir kili adsorbent olarak metil viyoleto adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Deneyleler pH, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, iyonik güç gibi çeşitli deneysel parametreler gözönünde bulundurularak yapılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich isoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 23 °C'de 625 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyonun modeliyle uyumlu olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar bu kilin katyonik boyalar tarafından kirlenmiş su için etkin ekonomik bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Lim ve ark. (2015), bu çalışmalarında adsorbent olarak kullandıkları *Artocarpus odoratissimus*'u (Tarap), toksik boya olan metil viyoleto için düşük maliyetli büyük bir potansiyele sahip etkili bir biyosorbent olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada Langmuir izotermine uyum gözlenmiştir. Biyokütle maksimum biyosorpsiyon kapasitesi metil viyoleto için pH= 4.4'te 0.349 mmol, (137.3 mg/g) olarak bulunmuştur. Metil viyoletoin çözültiden biyosorbente transferinde % 50'sinin 1 dakikadan daha az bir süre içerisinde gerçekleştiği görülmüştür.

Rahchamani ve ark. (2010), bu çalışmalarında poliakrilamidi tekstil boyası olan metil viyoletoin giderilmesi için potansiyel bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmada, temas süresi, adsorban miktarı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Poliakrilamid üzerine metil viyoleto denge adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1136 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm modeline uyum gözlenmiştir. Adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Li ve ark. (2010), bu çalışmada Çin'e özgü çay atıklarını, katyonik bir boya olan metil violet adsorpsiyonu için kullanılmışlardır. Metil violetin uzaklaştırılması üzerine pH, temas süresi, adsorbent dozu, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve partikül boyutu nun etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile partikül içi difüzyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Ofomaja ve Ho (2008), bu çalışmalarında Mansonia ahşap talaşı kullanılarak çözeltilen metil violet boyasının biyosorpsiyonu incelenmişlerdir. Biyosorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu ve en iyi adsorpsiyonun pH=7'nin üzerindeki pH'larda meydana geldiği görülmüştür. Termodinamik incelemelerden biyosorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak meydana geldiği belirlenmiştir.

Dağdelen, (2012) yaptığı çalışmada remazol brilliant blue R boyasının uzaklaştırılması için pirinayı adsorbent olarak kullanmıştır. Çalışmada adsorpsiyon üzerine temas süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Sonuçta, pirina tarafından boyanın adsorpsiyon miktarının pH'ın artmasıyla azaldığı, konsantrasyon ve sıcaklığın artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Diğer taraftan adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise ikinci dereceden kinetiğe ve partikül içi difüzyon modeline uyduğu görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Banat F. ve ark. (2007), bu çalışmalarında zeytinyağı katı atıktan üretilen pirina ve odun kömürü kombinasyonu, sulu çözeltilen metilen mavisinin uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Boya konsantrasyonu 10 mg/ml ve adsorbent konsantrasyonu 45 mg/ml kullanılarak boyanın % 80'ine kadar sulu çözeltilen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Adsorbent dozunun artmasıyla ortamdan uzaklaştırılan metilen mavisinin miktarının arttığı görülmüştür. Kinetik sonuçlardan yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gözlenmiştir.

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Pirina

Deneylerde adsorbent olarak kullanılan pirina Akdeniz Bölgesinden (Kilis) özel bir fabrikadan temin edildi. Pirina havanda öğütüldükten sonra farklı tane boyutlarına ayrıldı.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar ve malzemeler

Analitik Terazı (Precisa, Series XB); Metil viyoleet ve pirinan tartılmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; Farklı boyutlarda, erlen mayerler, beherler, balon joje mezürler, pipetler ve santrüfj tüpleri kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (WiseTis); Adsorpsiyon deneylerinin belirli sıcaklık ve karıştırma hızında yapılabilmesi için kullanıldı.

Otomatik Sarsak Elek (Retch, AS200); Pirinanın farklı partikül boyutuna ayırmakta kullanıldı.

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

Santrifjüj(Nüve NF 200); Adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı.

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

2.1.3. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde metil viyoleet, aktif karbon (Carlo Erba, Kod No:434454), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

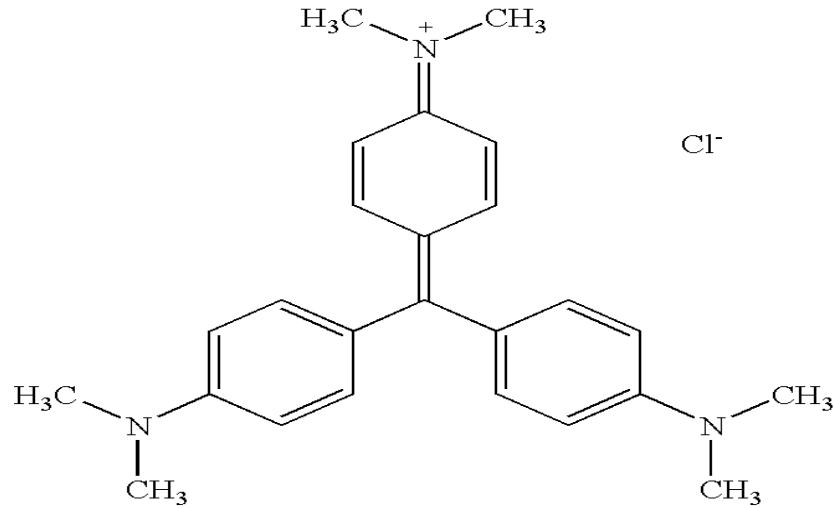
2.1.4. Deneylerde kullanılan boyar maddenin özellikleri

Metil violet bazik boyarmaddeler grubuna girer. Tetrametil (2B), pentametil (6B) ve heksametil (10B) pararosalinin şekillerinde görülür, tekstil ve matbaa sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Tıpta, bakterilerin Gram boyama tekniğiyle

sınıflandırılmasında ve amiloidin tespitinde de kullanılır. Analitik kimyada pH 0 - 1.6 aralığında indikatör olarak kullanılır. Metil violet; suda, etanolde, metanolde, dietilen glikol ve dipropilen glikolde çözünür (Lilie ve Conn, 1977; Doğan ve Alkan, 2003a). Metil viyoletin molekül yapısı Şekil 3.1’de bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge.2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1. Metil viyolet in fiziksel özellikleri

Yaygın adı	Metil Viyolet
Diğer adı	Metil Menekşe
Etanolde çözünürlük	% 15,21
Sudaki çözünürlük	% 2,93
λ_{\max}	584 nm
Molekül formülü	$C_{24}H_{28}N_3Cl$
Molekül ağırlığı	393.958 g/mol



Şekil 2.1 Metil viyoletin molekül yapısı

2.1.5. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması

Deneyleerde kullanılan stok boyar madde çözeltileri 500 mg/L olarak alınan Metil viyolet boyar maddesinden hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen konsantrasyona uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltilerek 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl ile pH ayarı yapılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Pirinanın hazırlanması

Pirina sarsak elekte 45, 60, 80 ve 100 mesh boyutlarda olacak şekilde elendi. Saf suyla yıkandı ve 0,5 M HCl ile 3 dakika muamele ederek karıştırıldı vakum altında süzöldü tekrar saf suyla yıkanıp süzöldü. Etüvde 105 °C’de 5 saat kurutuldu. Deneylee hazır hale getirildi.

2.2.2. Adsorpsiyon deneyleeri

Deneyleerde , pirina/metil viyolet çözeltilisi oranı (m/V); 2,00 g/500 ml olarak çalışıldı. Hız ve sıcaklık konrollü manyetik karıştırıcı adsorpsiyon deneyleerinde kullanıldı. belirlenen zaman aralığında metil viyolet pirina karışından 3’er ml pirina alınarak 3000 rpm hızında 5 dak. Santrifüjlendi.. Bu numunelerin maksimum absorbansları, spektrofotometre cihazında metil viyolet için belirlenen 580 nm maksimum dalga boyunda (λ_{max}), ölçöldü. Adsorpsiyonun üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığının etkisi temas süresileri ayrı ayrı incelendi.

Konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyleer farklı konsantrasyonlarda 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L’lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için 20 °C’de ve pH=9’da gerçekleştirildi. Adsorpsiyona pH’nın etkisi araştırmak için, pH 3, 5, 7 ve 9’da çalışıldı. pH çalışmaları da; 20 °C’de ve 40 mg/L konsantrasyonda gerçekleştirildi. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi araştırmak için pH=9 ve 40 mg/L baz alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C’de çalışıldı.

2.2.3. Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanması

Adsorbent tarafından tutularak çözülden uzaklaştırılan adsorban miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e (x / m) = (C_0 - C_e) V/m \quad (2.2.3.1)$$

Burada; q_e : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan adsorban miktarı (mg/g), x : Adsorplanan adsorbanın kütlesi (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), C_0 : Adsorbanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorban konsantrasyonu (mg/L), V : Kullanılan çözelti hacmi (L), m : Kullanılan adsorbentin kütlesi (g) dir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

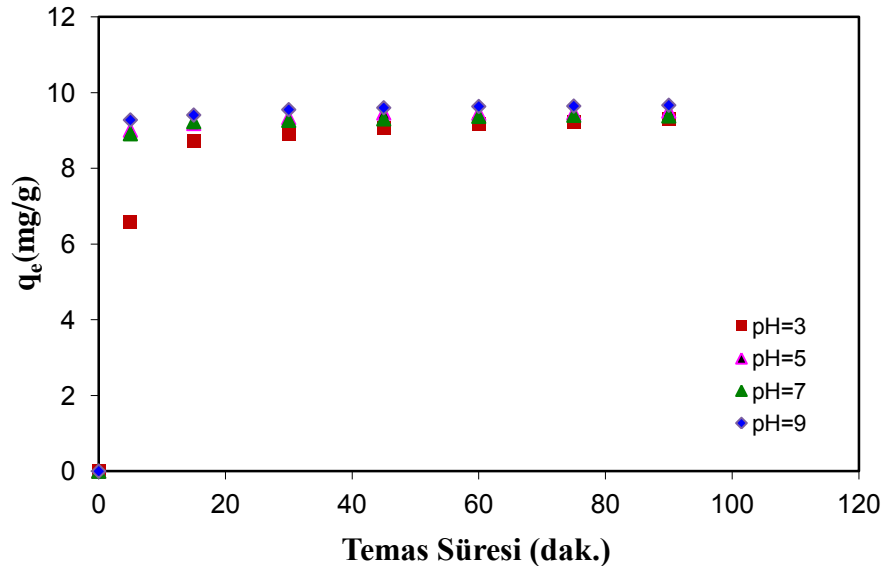
Bu çalışmada, sulu çözülden metil viyoletin adsorpsiyon prosesiyle giderilmesi için adsorbent olarak pirina kullanıldı. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'nın etkileri deneysel olarak incelendi.

3.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Metil viyoletin, sulu çözeltiden pirina vasıtasıyla uzaklaştırılması için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıklarında (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240. dak) araştırıldı.. Deneyler sonucunda elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda şekillerde gösterildi.

3.2. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine pH'nın Etkisi

Boyar maddele çözeltilerinin başlangıç pH değerleri hem boyar maddenin hemde adsorbentin kimyasal yapısını etkiler. Metil viyoletin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, 40 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 20 °C ve pH 3, 5, 7 ve 9'da incelendi. Adsorbentin gramı başına adsorplanan metil viyoletin zamana bağlı olarak farklı pH değerlerindeki değişimi Şekilde 3.1.'de gösterilmiştir.

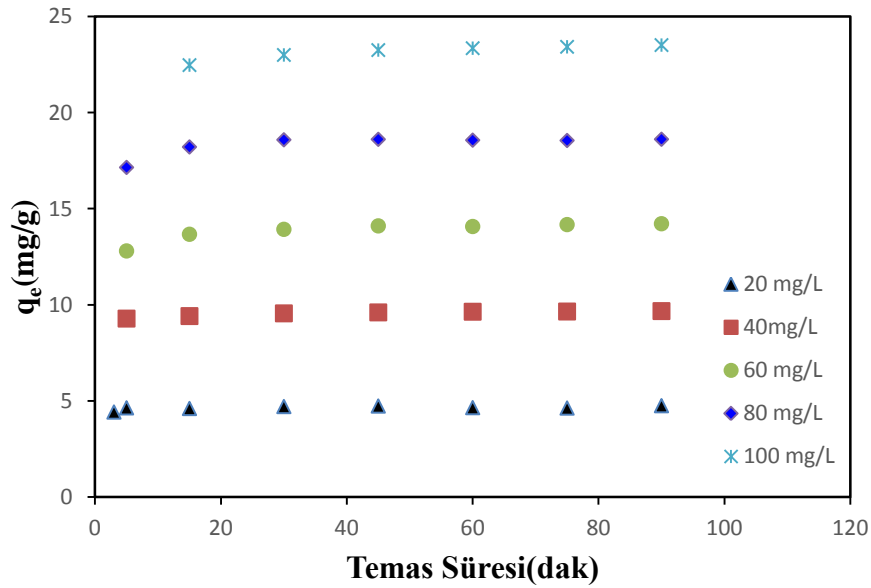


Şekil 3.1. Pirina üzerine metil viyoletin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T=20 °C, C₀=40 mg/L, V/m=500 ml/2,0 g)

Şekil 3.1 incelendiğinde pH'nın artmasıyla adsorpsiyonda hafif artışların olduğu görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon pH=9'da, en düşük adsorpsiyon pH=3'te gözlenmiştir. Çalışılan pH'larda ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyonun düzenli bir şekilde arttığı ve 90. dakikada ise maksimuma ulaştığı görülmektedir. Adsorpsiyonun 5. ve 90. dakikalarında pH=3 için adsorpsiyon miktarı 6,57 mg/g (65,70 %) ve 7,098 mg/g (70,98 %), pH=9 için ise adsorpsiyon miktarları sırasıyla 9,3 mg/g (93 %) ve 9,66 mg/g (96,6 %) olarak belirlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Pirina üzerine metil viyolelin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 20 °C'de ve pH=9'da gerçekleştirildi. Elde edilen bulgular aşağıda Şekil 3.2.'de verildi. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında metil viyolelin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler göz önüne alınarak, pirinan gramı başına adsorplanan metil viyolelin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi şekilde Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



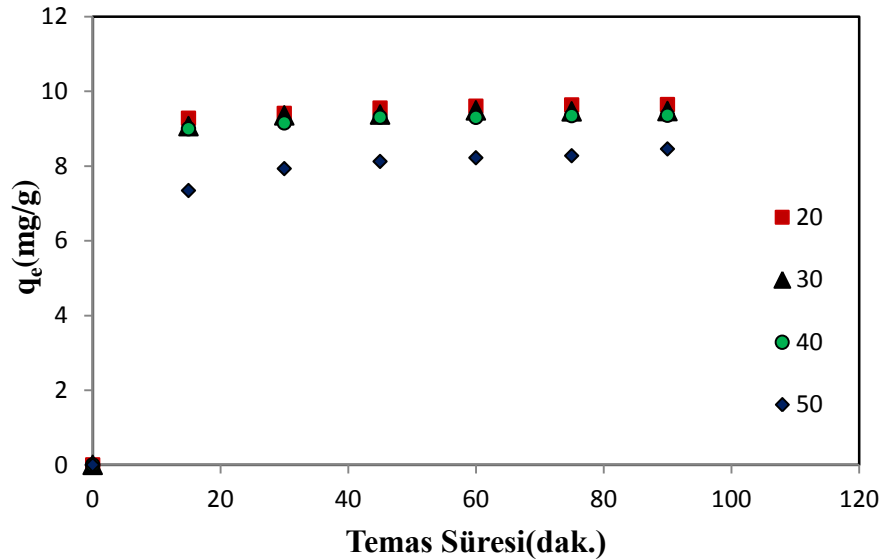
Şekil 3.2. Pirina yüzeyine metil viyolelin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

(T=20 °C, pH=9, V/m=500 ml/2,0 g)

Şekil 3.2'de incelendiğinde pirina yüzeyine ilk 5 dakikada hızlı bir metil viyolelet adsorpsiyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Daha sonra, 90. dakikaya kadar adsorpsiyonun yavaş bir şekilde artarak devam ettiği ve 90. dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. İlk 5 dakikada adsorpsiyon miktarı sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L için 4,73 mg/g (94,46 %) , 9,28 mg/g (92,8 %) , 12,80 mg/g (85,31 %) , 17,14 mg/g (85,71 %) ve 21,22 mg/g (84,86 %) olarak bulunmuştur. 90. dakikadaki maksimum adsorpsiyon miktarlarının ise 4,76 mg/g (95,17 %), 9,67 mg/g (96,67 %), 14,24 mg/g (94,92 %), 18,56 mg/g (94,29 %) ve 23,51 mg/g (94,03 %) olduğu belirlenmiştir. İlk dakikalarda adsorpsiyonun hızlı gerçekleşmesi, metil viyolelet molekülü ve modifiye edilmiş pirina yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasında önemli bir etkileşimin olduğunu gösterir.

3.4. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Pirina yüzeyine metil viyolelet adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 40 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH=9'da ve 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarında incelendi. Elde edilen bulgular aşağıda pirinan gramı başına adsorplanan metil viyolelet miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil.3.3'te gösterilmiştir.



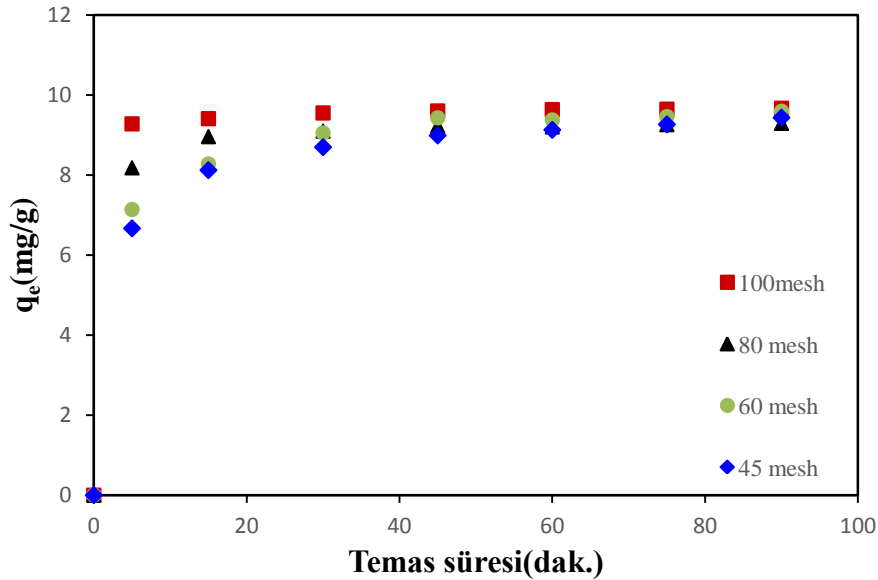
Şekil 3.3. Pirina yüzeyine metil viyolelet adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 9,

$C_o=40$ mg/L, $V/m=500$ ml/2,0 g)

Şekil 3.4 te görüldüğü gibi adsorpsiyonun sıcaklığın artmasıyla azaldığı yani en düşük adsorpsiyonun 50 °C’de, en yüksek adsorpsiyonun ise 20 °C’de meydana geldiği görülmüştür. Örneğin; 20 °C’de 5. dakikada 9,28 mg/g (92,80 %) ve 90. dakikada 9,670 mg/g (96,70 %) maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır. 50 °C’de ise 5. dakikada 7,34 mg/g (73,42 %) ve 90. dakikada 8,63 mg/g (86,36 %) maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta yüksek bir adsorpsiyonun gerçekleşmesi prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Her ne kadar adsorpsiyon için düşük sıcaklık değeri daha etkili olsada 20, 30 ve 40 °C’de önemli bir farklılık göstermemiştir.

3.5. Adsorpsiyon Miktarı Üzerine Partikül Büyüklüğünün Etkisi

Pirina yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi 40 mg/L’lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, pH= 9’da ve 20 °C sıcaklığında 45, 60, 80 ve 100 mesh boyutlarında incelendi. Elde edilen bulgular aşağıda adsorbentin gramı başına adsorplanan metil viyoletin miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil.3.4’te gösterilmiştir.

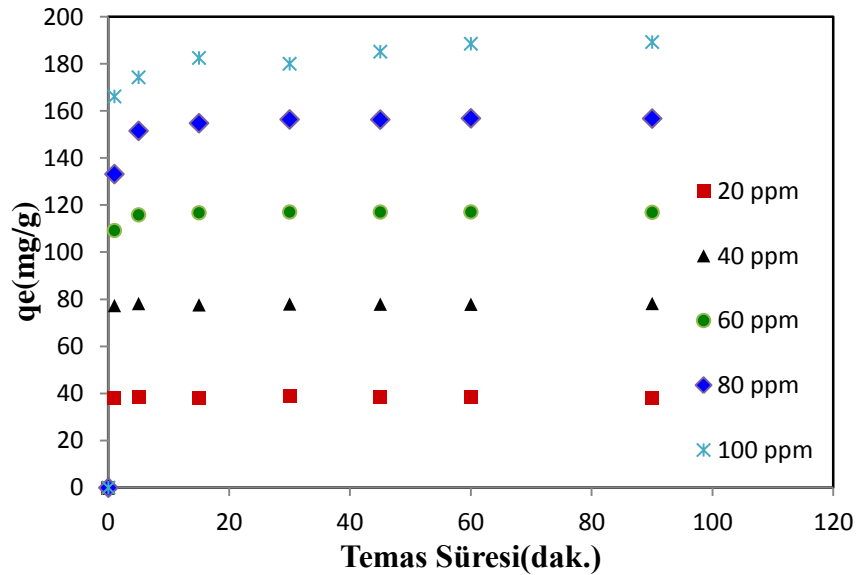


Şekil 3.4. Pirina yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonuna tanecik boyutu etkisi
(pH= 9, T: =20 °C C₀=:40 mg/L, V/m=:500 ml/2,0 g)

Şekil 3.4' te görüldüğü gibi, partikül boyutu küçüldükçe adsorbentin temas yüzeyinin artması sonucunda adsorpsiyon miktarında artış gözlenmiştir. Partikül boyutunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi ilk 30 dakikada önemli miktarda gözlenmiştir. 90. dakikaya kadar adsorpsiyon miktarında artış gözlenmiş ancak bu süre sonunda adsorpsiyon miktarlarının birbirine yaklaştığı gözlenmiştir. Örneğin 20 °C sıcaklığında pH= 9'da sırasıyla 45, 60, 80 ve 100 mesh için 90. dakikadaki adsorpsiyon miktarlarının 9,43 mg/g (94,30 %), 9,59 mg/g (95,90 %), 9,63 mg/g (96,30 %) ve 9,67 mg/g (96,70 %) olduğu gözlenmiştir.

3.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Aktif Karbon Miktarı Üzerine Adsorplanan Metil Viyoletin Miktarı Üzerine Etkisi

Metil viyoletin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonları için, aktif karbon/ metil viyoletil oranı sırasıyla 0,25 g/500 ml, 0,5 g/500 ml, 2,0 g/500 ml olacak şekilde çalışıldı. Adsorpsiyon 0,5 g/500 ml, 2 g/500 ml oranlarında çok kısa bir sürede (1. dak. içerisinde) bittiğinden dolayı, adsorpsiyon 0,25 g/500 ml oranı baz alınarak pH=9'da ve 20 °C çalışıldı. Elde edilen değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan metil viyoletil miktarları zamanın bir fonksiyonu olarak Şekilde 3.5'te gösterilmiştir

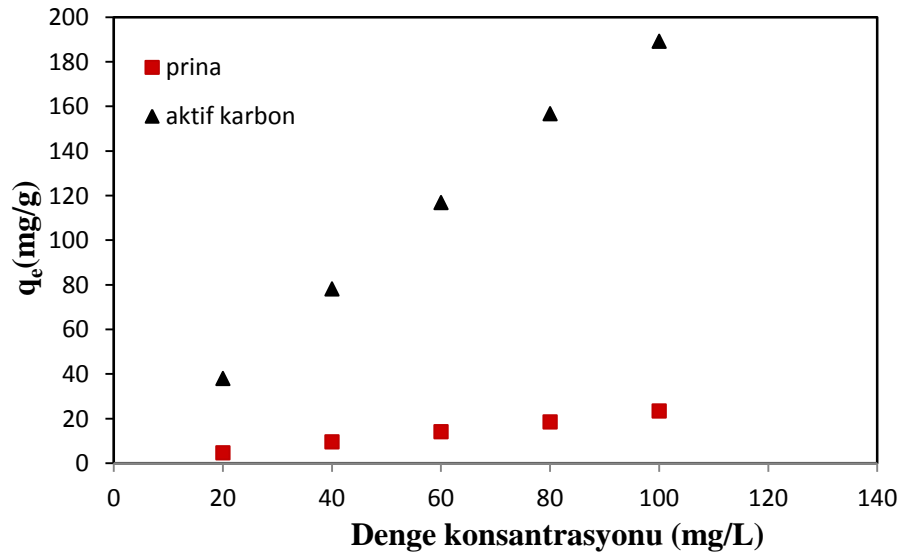


Şekil.3.5. Aktif karbon yüzeyine metil viyoletil adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T=20 °C, pH=9, V/m=500 ml/0,25 g)

Şekilde 3.5'te görüldüğü gibi metil viyoletin aktif karbon üzerine ilk dakikalarda çok yüksek bir adsorpsiyonu gözlenmektedir. Örneğin 20 °C sıcaklığında pH = 9'da sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L için 1. dakikadaki adsorpsiyon miktarlarının sırasıyla 37,95 mg/g (94,89 %), 77,37 mg/g (96,71 %), 109,27 mg/g (91,05 %), 133,22 mg/g (83,26 %) ve 166,20 mg/g (83,1 %) olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyonun ise 20, 40, 60 ve 80 mg/L için 30. dakikada 38,81 mg/g (97,04 %), 78,03 mg/g (97,54 %), 117,11 mg/g (75,9 %), 156,36 mg/g (97,76 %) olduğu; 100 mg/L için ise 120. dakikada 191,88 mg/g (95,94 %) olduğu belirlenmiştir. Metil viyoletin çözeltisinin 1-2 dakika içerisinde renksiz bir hal aldığı görüldü. Bu da aktif karbon ile metil viyoletin arasında yüksek bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

3.7. Aktif Karbonun ve Pirina Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Metil viyoletin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan aktif karbon ve pirinin deneysel adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırabilmek için, tüm konsantrasyonlarda (20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L), pH=9'da ve 20 °C'de çalışıldı. Elde edilen bulgular aşağıda Şekil 3.6'de verildi.



Şekil.3.6. Pirina ve aktif karbon yüzeyine adsorplanan metil viyoletin farklı konsantrasyonlardaki (T=20 °C, pH=9) maksimum q_e değerleri

Şekil 3.6'ya dikkat edilirse başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça hem aktif karbonun hem de pirinanın deneysel adsorpsiyon kapasitesinde (q_e değerlerinde) bir artış gözlenmiştir. Ancak şekildende görüldüğü gibi aktif karbonun adsorplama deneylerinde pirinaya daha etkili olduğu görülmektedir. Örneğin 100 mg/L'lik boyar madde çözeltisindeki deneysel adsorpsiyon kapasitesileri pirina için 23,508 mg/g iken aktif karbon için ise 191,884 mg/g olarak bulunmuştur.

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

Metil viyoletin adsorpsiyonu için Pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin bazı adsorbentler ile mukayesesi Çizelge 3.1'de gösterildi. Aşağıdaki çizelge 3.1'e dikkat edilirse, farklı şartlarda deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin farklı olduğu görülmektedir. Örneğin tabloda belirtilen deneysel şartlar için; bu çalışmada pirina ve aktif karbon tarafından metil viyoletin adsorpsiyonu 100 mg/L'lik konsantrasyon için sırasıyla 23,50 mg/ L (94,03 %) ve 97,35 mg/L (97,35 %) olarak bulunmuştur. Diğer taraftan Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada çay tilifleri tarafından metil viyoletin adsorpsiyonun 42,50 mg/L (95 %) olduğu bulunmuştur. Doğan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise perlit tarafından metil viyoletin adsorpsiyonun 62,90 mg/L (73 %) olduğu belirlenmiştir. Diğer araştırmacılar tarafından bulunan sonuçlar Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Metil viyole'tnin bazı adsorbentler üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin değerler

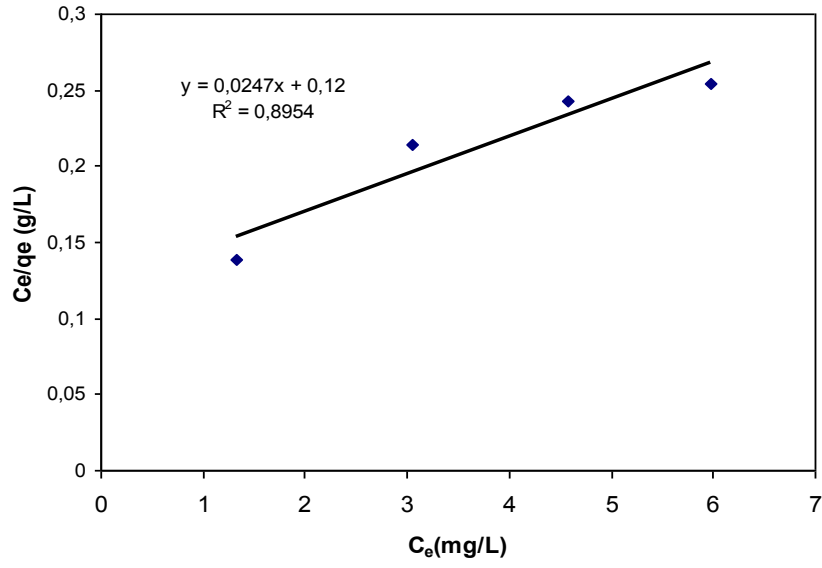
Deneysel kapasite mg/g (Yüzde)	Deneysel Şartlar	Biosorbent/ Adsorbent	Referans
9,66 (96,60%)	Co = 40 mg/L, T = 20 °C, pH = 9, V = 500 mL, W = 2 g	Pirina	Bu çalışma
23,50 (94,03%)	Co = 100 mg/L, T = 20 °C, pH = 9, V = 500 mL, W = 2 g	Pirina	Bu çalışma
24,59 (98,37%)	Co = 40 mg/L, T = 20 °C, pH = 9, V = 500 mL, W = 2 g	Aktif Karbon	Bu çalışma

Çizelge 3.1'in devamı Metil viyolet'nin bazı adsorbentler üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin değerler

Deneysel kapasite mg/g (Yüzde)	Deneysel Şartlar	Biosorbent/ Adsorbent	Referans
97,35 (97,35%)	Co = 100 mg/L, T = 20 °C, pH = 9, V = 500 mL, W = 0.5 g	Aktif Karbon	Bu çalışma
189,30 (94,65%)	Co = 100 mg/L, T = 20 °C, pH = 9, V = 500 mL, W = 0.25 g	Aktif Karbon	Bu çalışma
42,50 (95,0%)	Co = 100 mg/L, T = 20 °C, pH = 8, V = 100 mL, W = 0.20 g	Çay tıfı	Li ve ark. (2010)
24,91 (99,64 %)	Co = 50 mg/L, T = 25 °C, pH = natural, V = 50 mL, W = 0.10 g	Halloysite nanotüp	Liu ve ark. (2011)
89,12 (22,28 %)	Co = 200 mg/L, T = 25 °C, pH = natural, V = 50 mL, W = 0.10 g	Halloysite nanotüp	Liu ve ark. (2011)
69,20 (73,0%)	Co = 472.7 mg/L(1.2x10 ⁻³ M), T =30 °C pH = solution, V = 2 L, W = 5 g	Sepiyolit	Doğan ve ark.(2007)
32,60 (83%)	Co = 3.94 mg/L (1x10 ⁻⁵ M), T = 30 °C, pH = 3, V = 25 mL, W = 0.10 g	Alt Kül	Mittal. (2008)
5,90 (74,87%)	Co = 78.80 mg/L (2x10 ⁻⁴ M), T = 30 °C pH = 9, V = 1 L, W = 10 g	Perlit	Mittal. (2003)

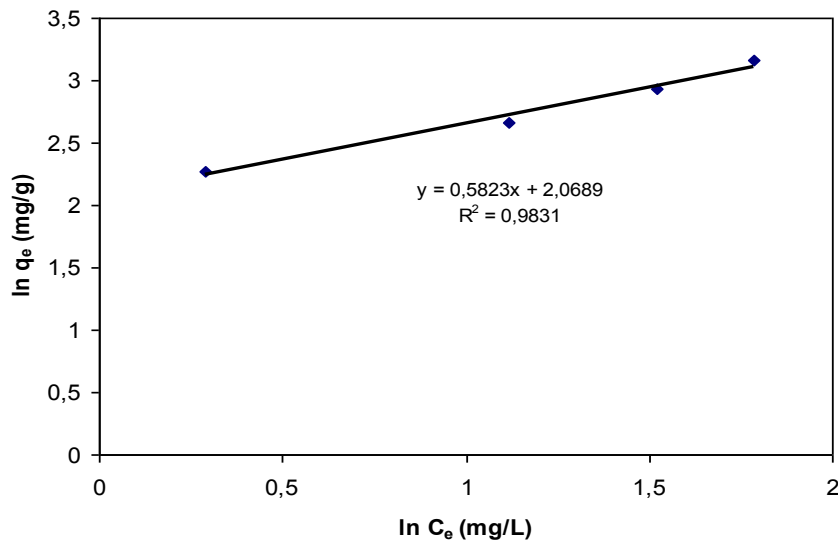
3.9. İzoterm İncelemeleri

Pirina üzerine metil viyoletin adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. Pirina üzerine metil viyolet'nin adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlarda 20 °C'de ve pH=9'da incelendi. Elde edilen izoterm sırasıyla aşağıda şekillerde gösterildi.



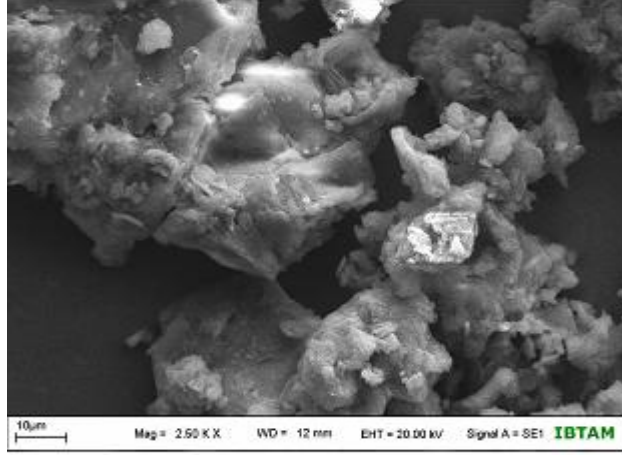
Şekil 3.7. Metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Grafikten de görüldüğü gibi Metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için $R^2=0,8954$ 'lık bir korelasyon değeri elde edildi. Bu düşük korelasyondan dolayı adsorpsiyonun Langmuir izotermine uymadığı söylenebilir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon sabitini ifade eden Q_0 değeri $Q_0=40,49$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisini ifade eden b değeri ise, $b=0,172$ g/L olarak belirlenmiştir.

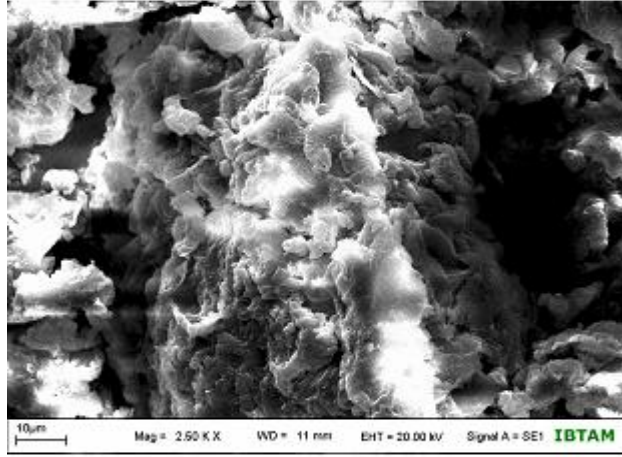


Şekil 3.8. Pirina üzerine metil viyolet adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

a)



b)

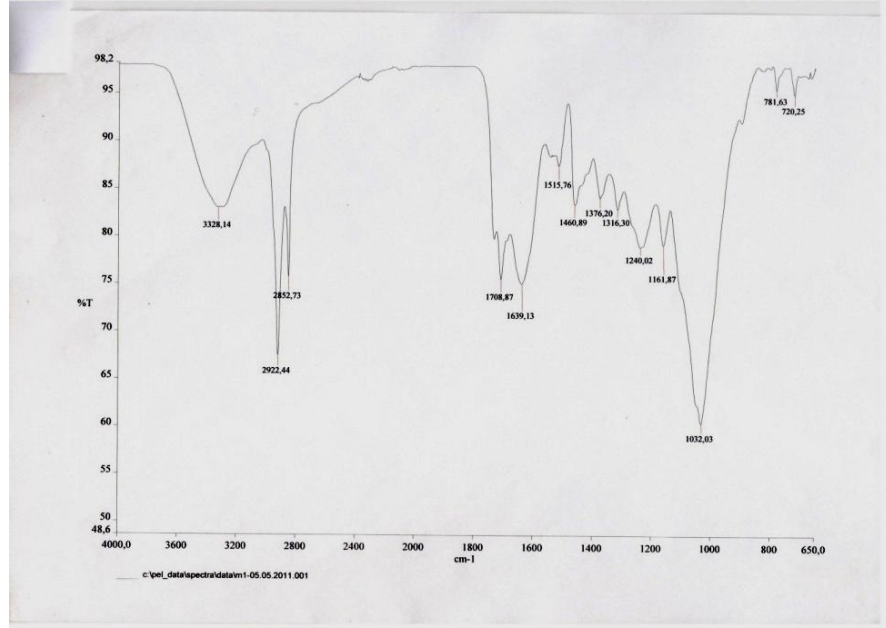


Şekil 3. 10.Pirinanın a) adsorpsiyon öncesi, b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

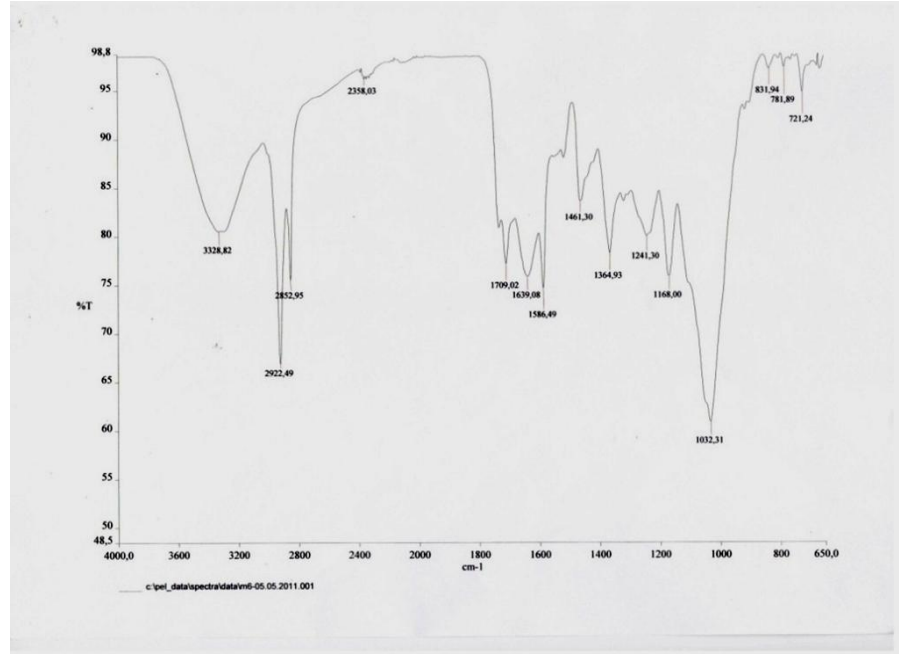
Şekil 3.10a' ya dikkat edilirse pirinanın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü incelendiğinde; pirinanın pürüzlü yüzeye sahip olduğu, dış yapısının girintili, çıkıntılı yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 3.10b'de pirinanın adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü incelendiğinde ise, boyar maddenin büyük ölçüde yüzeyde adsorplandığı ve biraz da partikül içlerine nüfuz ettiği anlaşılmaktadır.

3.11. FT-IR İncelemeleri

a)



b)

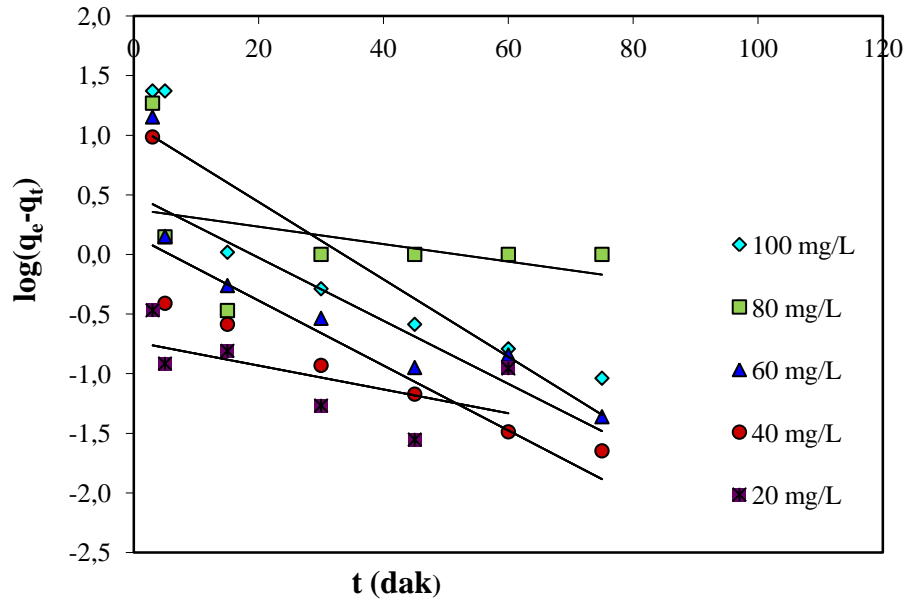


Şekil .3.11. Pirinanın a) adsorpsiyondan önce, b) adsorpsiyondan sonra FT-IR spektrumları

Pirinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları Şekil 3.11a,b’de gösterilmektedir. 3328 cm^{-1} de gözlenen geniş band -OH gruplarının varlığına, -NH ve NH_2 gruplarının titreşimine işaret eder. $2922,44\text{ cm}^{-1}$ ve $2852,73\text{ cm}^{-1}$ deki kuvvetli bandlar, karboksilik grupların -CH gerilemsine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu bandlarda kayda değer bir değişiklik olmamıştır. $1032,03\text{ cm}^{-1}$ deki kuvvetli band fenolik ve karboksil grupların C-O titreşimine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra bu band da herhangi bir değişiklik olmamıştır. $1708,87\text{ cm}^{-1}$ deki band C=O karbonil grubuna, $1639,13\text{ cm}^{-1}$ ve $1515,76$ protein peptit bağlarının amid I ve amid II bandlarına işaret eder. Adsorpsiyondan sonra $1515,76\text{ cm}^{-1}$ deki band ise oldukça kısılmıştır. Ayrıca, $1586,49\text{ cm}^{-1}$ ’de yeni bir band gözlenmiştir. Bu durum boyar madde ile pirina arasında önemli bir etkileşimin olduğuna işaret etmektedir. 1200 ile 1000 cm^{-1} arasındaki bandlar karboksilik asitler, alkoller, fenoller ve esterlerdeki C-O tek bağının mevcudiyetine işaret eder. Adsorpsiyondan sonra 1161 cm^{-1} deki band 1168 cm^{-1} ’e kaymış ve uzamıştır. 1200 ile 1400 cm^{-1} arasındaki $1376,20$ ve $1316,30\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşimleri ile ilgili olup bunlara ait bükülme bandlarına işaret eder. Adsorpsiyondan sonra $1376,20\text{ cm}^{-1}$ deki bağ uzamış ve $1363,93\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. $1316,30\text{ cm}^{-1}$ deki band ise kaybolmuştur. Bu bandlarda meydana gelen değişimler, uzama ve kaymalar boyar maddenin ile pirina ile kuvvetli bir etkileşimde bulunduğunu teyid etmektedir. 1000 cm^{-1} in altındaki bandlar ise fosfat veya sülfür varlığına işaret eder.

3.12. Kinetik İncelemeler

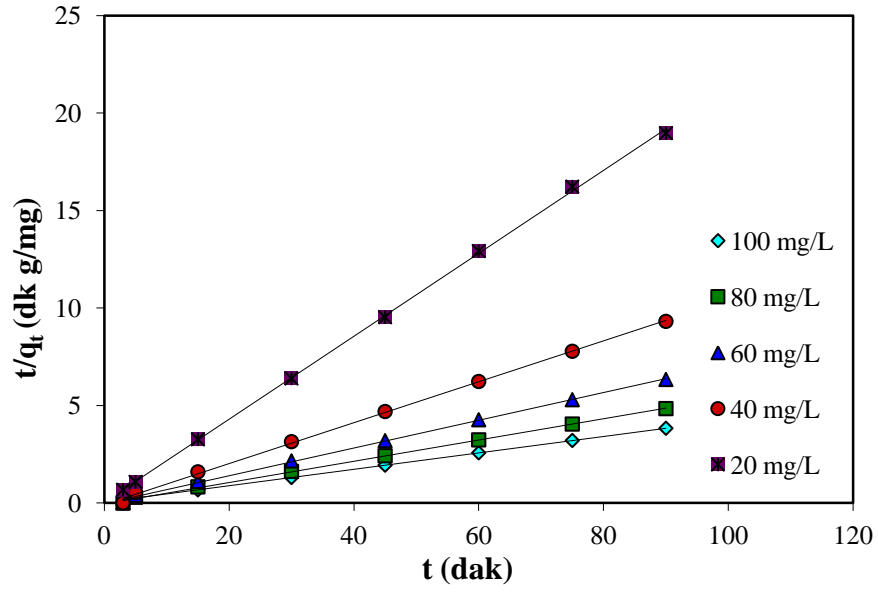
Metal viyoletin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı birinci derecen kinetic model, yalancı ikinci derecen kinetic model ve partikül içi difüzyon modeline göre incelendi. Kinetiği çalışmalar kati-sıvi ara yüzeyinde boya adsorpsiyonun farklı konsantrasyonlarda $20\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ve $\text{pH}=9$ ’da zamanla değişimi incelendi. Elde edilen kinetik grafikler sırasıyla aşağıda aşağıdaki şekillerde gösterildi.



Şekil 3.12. Farklı konsantrasyonlarda metil viyole't'in pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

20 mg/L	$y = -0,01x - 0,7321$	$R^2 = 0,371$
40 mg/L	$y = -0,0272x + 0,1561$	$R^2 = 0,731$
60 mg/L	$y = -0,0264x + 0,502$	$R^2 = 0,780$
80 mg/L	$y = -0,0073x + 0,3777$	$R^2 = 0,143$
100 mg/L	$y = -0,0325x + 1,0883$	$R^2 = 0,831$

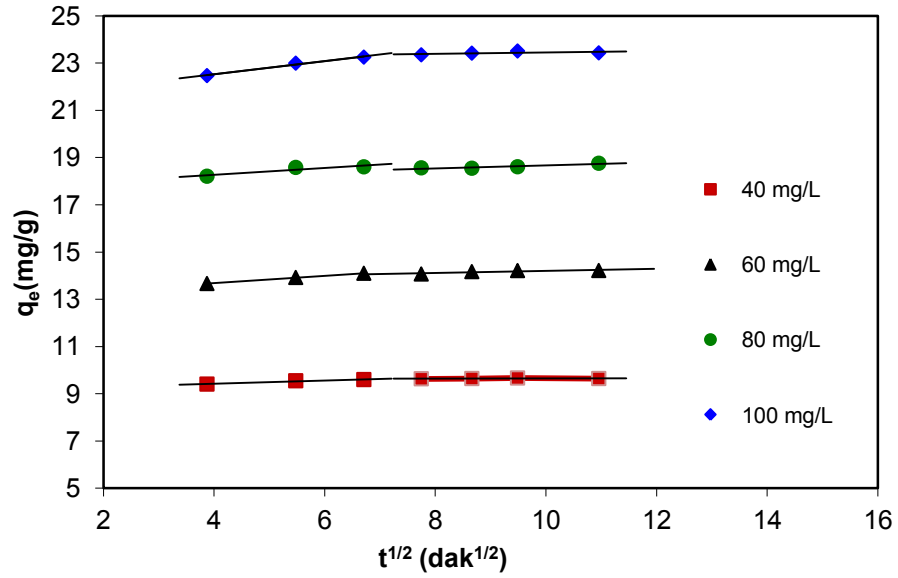
Denklemlere dikkat edildiğinde tüm konsantrasyonlar için düşük korelasyon değeriinin elde edildiği ve bu değeriinin $R^2 = 0,143 - 0,831$ arasında yer aldığı belirlendi. Çizelge 3.5.'e bakılırsa deneysel q_t ile teorik q_t değeriinin birbirine farklı olduğu görölmektedir. Buda bize metil viyole'tinin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığını gösterir.



Şekil 3.13. Farklı konsantrasyonlarda metil viyole't'in pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

20 mg/L	$y = 0,2126x + 0,0434$	$R^2 = 0,999$
40 mg/L	$y = 0,1049x - 0,074$	$R^2 = 0,999$
60 mg/L	$y = 0,0712x - 0,0353$	$R^2 = 0,998$
80 mg/L	$y = 0,0545x - 0,041$	$R^2 = 0,999$
100 mg/L	$y = 0,0422x + 0,0383$	$R^2 = 1$

Tüm konsantrasyonlar için yukardaki denklemlerde korelasyon katsayıları incelendiğinde $R^2 = 0,998-1$ aralığında olduğu görülmüştür. Çizelge 3.2.'e bakılırsa deneysel qt ile teorik qt değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu bulunmuştur ve bu nedenle metil viyole'tinin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu gözlenmiştir. Buda pirina ile metil viyole't arasında kimyasal aktivasyon olduğunu gösterir.



Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda metil viyolelin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

40 mg/L	$y = 0,2788x + 21,411$	$R^2 = 0,9853$ (I. Bölge)
	$y = 0,0268x + 23,178$	$R^2 = 0,3041$ (II.Bölge)
60 mg/L	$y = 0,1448x + 17,689$	$R^2 = 0,8543$ (I. Bölge)
	$y = 0,0646x + 18,022$	$R^2 = 0,8481$ (II.Bölge)
80 mg/L	$y = 0,1538x + 13,071$	$R^2 = 0,9992$ (I. Bölge)
	$y = 0,0432x + 13,768$	$R^2 = 0,7354$ (II.Bölge)
100 mg/L	$y = 0,0687x + 9,1501$	$R^2 = 0,9628$ (I. Bölge)
	$y = 0,0037x + 9,6121$	$R^2 = 0,1377$ (II.Bölge)

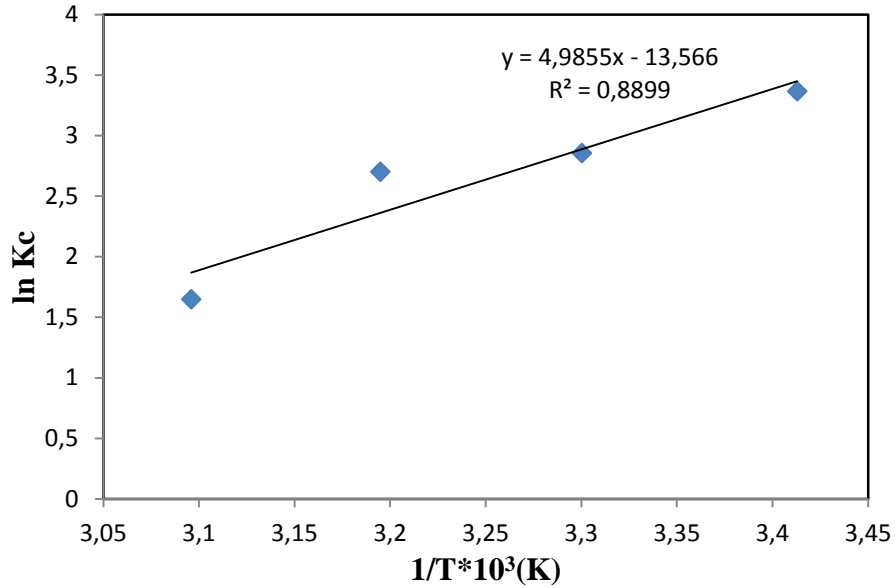
Şekil.3.14'e dikkat edilirse adsorpsiyon iki bölgede gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bölge metil viyolelin bulk fazından pirina yüzeyine transfer olduğunu, ikinci bölge ise metil viyolelin partikül içlerine difüzlendiğini göstermektedir. Partikül içi difüzyon hız sabitleri ise 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik konsantrasyonlar için K_{i1} 0,2788, 0,1448, 0,1538 ve 0,0687 mg/g. dak^{1/2} , K_{i2} ise 0,026, 0,064, 0,043 ve 0,003 mg/g. dak^{1/2} olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.2. Metil viyoletin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri

Yalancı birinci dereceden				Yalancı ikinci dereceden			Partikül içi difüzyon				Deneysel
Co (mg/L)	qt (mg/g)	k1 (dak-1)	R ²	qt (mg/g)	k ₂ (g/mg .dak.)	R ²	Ki ₁ (mg/g dak1/2)	Ki ₂ (mg/g dak1/2)	R12	R22	qt (mg/g)
20 mg/L	0,185	0,023	0,371	4,7	1,043	0,999	-	-	-	-	4,745
40 mg/L	1,43	0,014	0,731	9,53	0,148	0,999	0,2788	0,026	0,278	0,026	9,666
60 mg/L	3,176	0,317	0,78	14,04	0,143	0,998	0,1448	0,064	0,144	0,064	14,212
80 mg/L	2,386	0,023	0,143	18,348	0,072	0,999	0,1538	0,043	0,153	0,043	18,608
100 mg/L	12,254	0,012	0,831	23,69	0,046	1	0,0687	0,003	0,068	0,003	23,508

3.13. Termodinamik İncelemeler

Pirina üzerine metil viyolet adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 1.5.3.1 ve 1.5.3.2' ye göre hesaplandı. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Eşitlik 1.5.3.2'deki vant'Hoff bağıntısına göre $\ln Kc-1/T$ 'nin grafiği Şekil 3' de gösterilmiştir. Şekildeki grafiğin eğiminden ΔH^0 değeri, y – eksenin kesiştiği noktasından ΔS^0 değeri hesaplandı.

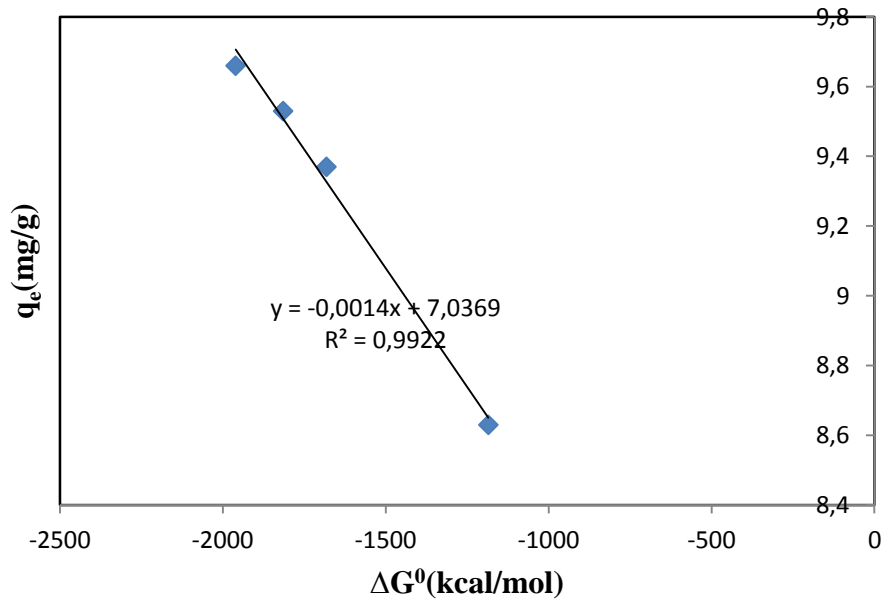


Şekil 3.15. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 3.3. Metil viyoletin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	Q_e (mg/g)	$1/T$ (K)	K_C	ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)
20	9,66	3,412	28,940	-8210	-16403	-40
30	9,53	3,300	17,373	-7599		
40	9,37	3,194	14,891	-7042		
50	8,63	3,095	5,1967	-4961		

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi, adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontenous) gerçekleştiğine işaret etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri negatif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun egzotermik olduğunu, ΔS^0 değerinin negatif olması ise prina ile metil viyoleet arasındaki hızlı bir etkileşime işaret eder. Diğer taraftan, sıcaklığın artışıyla spontan eğilimin azaldığı göstermektedir. ΔG^0 ’ın deneysel adsorpsiyon kapasitesine göre çizilen grafik ise şekil.3.13’de gösterilmiştir. Şekle dikkat edilirse spontan eğilim azalması ile deneysel adsorpsiyon kapasitesinin de azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.16. Pirina üzerine metil viyoleet adsorpsiyonunda enerji değişimi

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, pirina sulu çözeltilerden metil viyoletil boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmış ve sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir. Adsorpsiyon üzerine çözeltilerin konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve çözeltilerin pH'sından etkilendiği görülmüştür. Optimum adsorpsiyonun 20 °C'de pH=9'da meydana geldiği belirlenmiştir. Kinetik incelemelere göre, metil viyoletilin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile partikül içi difüzyon modeline uyduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, adsorpsiyonun Freundlich modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik incelemelerine göre; adsorpsiyonun ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda metil viyoletilin pirina tarafından adsorpsiyonu ile, su ve atık su sistemlerinden kirliliklerin giderimi için pirinanın adsorbent olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Pirinan ekonomik ve bol bulunulabilen bir adsorbent olmasından dolayı tercih edilebileceği fikrine varılmıştır. Ayrıca, pirinanın diğer boyar maddelerin uzaklaştırılması için de kullanılabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., 2004., Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 371-379.

Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2004., Removal of cu (II) from aqueous solution by calabrian pine bark wastes. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 585-590.

Adamson, A.W. 1997., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-471-14873-9, Los Angeles.

Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Özkara, E., Yeni, O., Şahin, E.N., Akar, T. S., 2009. "An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup:Dye biosorption potential of untreated olive pomace" *Journal of Hazardous Materials*, 166,1217-1225.

Al-Ghouti, M.A. , Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2003., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth, *Journal Environmental Management*, 69 (3), 229- 238.

Albayrak, F., 'Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözültiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.

Anjons, F. S. C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2002. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and termochemical data. *Journal of Colloid Interface Science* 253, 243-246.

Arslan, H., 'Bazı Boyar Madde Gruplarının Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliği', Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.

Ayar, E., ‘Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi’, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009.

Aygün, A., ‘Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.

Aziza, A., Oualia, M.S., Elandaloussia, E.H., 2009. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163, 441–447.

Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R., Bni-Khalid, F., 2007. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Science Direct Bioresource Technology*, 98, 3017–3025.

Başer, İ., İnancı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, ISBN:975-400-024-7, İstanbul.

Dağdelen, S., Remazol Brilliant Blue R boyasının Sulu Çözeltisinden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent olarak Kullanılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

Demir, E., ve Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.

Doğan, M., ve Alkan, M., 2003a. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid Interface Science*, 267, 32-41.

Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528.

Dinçer, A., Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Drinan, J.E. 2001, Water&WasteWaterTreatment, A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, ISBN:978-1-4398-5400, USA.

Ekici. H., Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Elass, Kkalid., Laachach, A., Alaoui, A., Azzi, M.,2011. Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-richclay from Morocco, Applied Clay Science,54, 90–96.

http://www.emo.org.tr/ekler/17c99c4861918e5_ek.pdf, (erişim tarihi: Ocak 2015).

Fırat B., Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Gilles P., Juan, M. I., 1998. Specific and non-specific bioadhesive particulate systems for oral delivery to the gastrointestinal tract, Advanced Drug Delivery Reviews, 34, 191-219.

Gökkus, Ö., ‘Dispers Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularında Renk Giderimi’,Yüksek Lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Gupta, V.K., Ali, İmran., Saini, V.K., Gerven, T.V., Bruggen, B.V., Vandecasteele, C., 2005. Removal of dyes from wastewater using bottom ash,Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (10), 3655–3664

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Safety and Environmental, 76 (2) 183-191.

Ho, Y.S., McKay, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.

Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar A., Suhas, A., 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *Journal of Hazardous Materials*, B101, 31-42.

Kara, A., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Cebe, M., 2004. Adsorption of Cr(III),Ni(II), Zn(II), Co(II) ions onto phenolated wood resin. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 2838-2846.

Karapınar, İ., ve Kargı, F., 1996, Atık sulardan boyar maddelerin adsorpsiyonla giderimi, *Çevre Bilimleri*, 4, 1-7.

Kaykıoğlu,G., Debik,E., 2006. Color removal from textile waste water with anaerobic treatment processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma, 59-68.

Koca, Ö., ‘İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltiden Boyarmadde Giderimi’, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

Kocaer,F.O., Alkan,U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.

Kurtuluş, E., “Prinanın Bir Yakıt Olarak Kullanımı ve Eldesi”, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 105-108, Türkiye, Ekim 2003, Kayseri.

Küçükğül, E. Y., (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.

Li, P., Su,Y., Wang,Y., Liu,B. Sun, L., 2010. Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder, *Journal of Hazardous Materials* 179, 43-48.

Liang, K., Liu, Qingquan., Ding, Yue., 2014. Removal of methyl violet and cationic gold yellow from aqueous with porous magnetic polymer microspheres and its adsorption kinetics, *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 22, No.9, 809-817.

Lilie, R.D., ve Conn, H.J., 1977. *Conn's biological stains: A Handbook on the Nature and Uses of the Dyes Employed in the Biological Laboratory*, Williams and Wilkins, ISBN: 9780683050349, Baltimore.

Lim, L.B.L., Priyantha, N., Ing, C.H., Dahri, M.K., Tennakoon, D.T.B., Zehra, T., Suklueng M., 2015. *Artocarpus odoratissimus* skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of methylene blue and methyl violet 2B, *Desalination and Water Treatment* 53, 964–975.

Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., ve Liu, J., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination*, 268, 111-116.

Mckay, G., Al Duri, B., 1989. Prediction of multicomponent adsorption data using empirical correlations." *Chemical Engineering Journal* 41, 9–23.

Mittal, A., Gajbe, V. ve Mittal, J., 2008. Removal and recovery of hazardous triphenylmethanedyne, methyl violet through adsorption over granulated waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 50, 364-375.

Montanher, S.F., Oliveira, E.A., Rollemberg, M.C., 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto ricebran, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 207–211.

Noll, K. E., Gounaris, V., Hou, W. S., 1991. *Adsorption Technology fo Air and Water Pollution Control*, ISBN: 0-87371-0340-0, CRC Press, London.

Ofomaja, A.E., Ho, Y., 2008. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *mansonia* wood sawdust, *Bioresource Technology*, 99, 5411–5417.

Öcal, A., ‘Zeytinyağı Atık Suyu ve Pirinanın Bitki Yetiştirilmesinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması’, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2005.

Rahchamani, j., Mousavi, H.Z., Behzad, M., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: isotherm and kinetic studies, Desalination 267, 256–260.

<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm#9> (Erişim tarihi: ocak 2015).

Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, 3. Baskı, ISBN: 9757313114, Gazi Kitapevi, Ankara.

Sarıkaya, Y., 2003. Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, ISBN:9757313114, Gazi Kitapevi, Ankara.

Sarıkaya, Y., 2005. Fizikokimya ve Problem Çözümleri, Genişletilmiş 10.Baskı ISBN:9789757313113, Gazi Kitabevi, Ankara.

Sawyer, C. N., Mccarty, P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering, ISBN:0070549710, McGraw HillInc, Singapore.

Singh, V. P., Yadava, R. N., (2003). Waste Water Treatment and Waste Management, ISBN: 81-7764-544-6, Allied Publishers, New Delhi.

Şahin, L., ‘Bazı Kil Minerallerinde Ağır Metal Adsorpsiyonu’, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.

Temelli, T.Y., ‘Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi’, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.

Uslu, O. ve Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C.Basbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi No:1, 364 s.

Walker, G. M., Weatherley, L.R., 1998. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon, *Environmental Pollution*, 99, 133-136.

Wang, C., Zhang, Jia., Wang, Peng., Yan, Hui., 2013. Adsorption of methylene blue and methyl violet by camellia seed powder: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 53, 3681–3690.

Weber, W. J., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, 199-255.

Yadava, P.S., Tayagi, B.S., Singh, V.N., 1991 Effect of temperature on the removal Lead (II) by adsorption on clay and wollastonite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 51,47-60.

Yarsan, E., Bilgili, A., Türel, Y., 2000. Heavy Metal Levels in Mussels and *Animal Science*, 24, 93-96.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet ÖNCEL

Doğum Yeri : ŞANLIURFA

Doğum Tarihi : 07/02/1984

E posta : mehmetoncel0702@hotmail.com

Yabancı Dili : İngilizce

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

Lisans : Harran Üniversitesi, 2004-2008, Şanlıurfa.

Tezsiz Yüksek Lisans: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008-2009
Şanlıurfa.

Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010-2015, Kilis.