

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ADSORBANLAR İLE ATIK SU
ADSORPSİYONU: CITRUS AURENTIUM ÇEKİRDEK
KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN ADSORBAN İLE
NÖTRAL KIRMIZISININ SU ORTAMINDA
UZAKLAŞTIRILMASI

Naciye KAHYAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nevim SAN

Şubat, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ADSORBANLAR İLE ATIK SU
ADSORPSİYONU: CITRUS AURENTIUM ÇEKİRDEK
KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN ADSORBAN İLE
NÖTRAL KIRMIZISININ SU ORTAMINDA
UZAKLAŞTIRILMASI

Naciye KAHYAOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 19/02/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Arzu HATİPOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ, Üye
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Nevim SAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Doğal Adsorbanlarla Atık Suların Adsorpsiyon Yöntemi İle Temizlenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Naciye KAHYAOĞLU

İmza



Aileme
ve
eşime

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yüksek lisans çalışmamın her aşamasında yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen, hayata dair ve akademik tavsiyeleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nevim SAN’a en derin saygılarımla kalpten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca benden desteklerini esirgemeyen değerli bölüm başkanım Talin TÜZÜNTÜRK ve değerli iş arkadaşım Sena BAKTIROĞLU’na

Eğitim hayatım boyunca bana değer katan, emekleri ile bu günlere gelmemi sağlayan tüm öğretmenlerime

Çalışmalarımı yürütebilmem için gerekli ortamı sağlayan kimya bölüm başkanlığına, öğretim üyelerine, uzmanlarına ve çalışanlarına,

Hayatım boyunca bana gösterdikleri anlayış, verdikleri maddi ve manevi destek ile yetişmemde en büyük katkıyı sağlayan annem Fatma KURTULUŞ, babam İsmet KURTULUŞ ve kardeşim Yağmur KRAY’a

Her zaman benim yanımda olan, akademik çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayışla destek olan sevgili eşim Mizan KAHYAOĞLU’na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Naciye KAHYAOĞLU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	iv
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Su	1
1.2 Yaygın Su Kirleticiler	1
2 BOYAR MADDELER	10
2.1 Giriş	10
2.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	10
2.3 Nötral Kırmızı	15
3 SU ARITMA YÖNTEMLERİ	18
3.1 Giriş	18
3.2 Fiziksel Arıtma	18
3.3 Kimyasal Arıtma	20
3.4 Biyolojik Arıtma	22
4 ADSORPSİYON	23
4.1 Giriş	23
4.2 Adsorpsiyon Mekanizması	23
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	27
4.4 Adsorbanların Sınıflandırılması	31
4.5 Adsorpsiyon İzotermi	33
4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği	42
4.8 Turunç Bitkisi	48
5 MATERYAL VE METOT	54
5.1 Giriş	54
5.2 Kimyasal Malzemeler	54
5.3 Kullanılan Cihazlar	55
5.4 Stok Çözeltinin Hazırlanması	55
5.5 Adsorbanın (TÇK) Hazırlanması	55

5.6 Çalışma Metodu	56
5.7 Adsorpsiyon İşlemi	58
5.8 Adsorpsiyon Kinetiği	59
5.9 Adsorpsiyon İzotermi	60
5.10 Adsorpsiyon Termodinamiği	62
5.11 Adsorbanın Karakterizasyonu	62
6 BULGULAR	64
6.1 Adsorpsiyon Deneyleri	64
6.2 Temas Süresi	64
6.3 Adsorban Miktarının Etkisi	65
6.4 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi	66
6.5 pH Etkisi	69
6.7 Adsorpsiyon Kinetiği	73
6.8 Adsorpsiyon İzotermi	75
6.9 Adsorpsiyon Termodinamiği	80
6.10 Aktivasyon Enerjisi	82
6.11 Adsorpsiyon İşleminde Sonra Adsorbanın Yapısındaki Değişimlerin Belirlenmesi	83
6.11.1 FTIR Spektrumları	83
6.11.2 SEM Görüntüleri	85
7 SONUÇ	87
KAYNAKÇA	92

KISALTMA LİSTESİ

DYİD	Düzeltilmiş yalancı ikinci derece kinetik model
FTIR	Fourrier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GB	Görünür bölge
IR	Kızılötesi
NK	Nötral kırmızı
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TÇK	Turunç çekirdeği kabuğu
UV	Morötesi
YBD	Yalancı birinci derece kinetik model
YİD	Yalancı ikinci derece kinetik model
PİD	Parçaçık içi difüzyon modeli
LCA	Düşük maliyetli adsorban

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması	25
Şekil 2.2 Azo boyar maddelerin sentez mekanizması	26
Şekil 2.3 Azo boyaların sınıflandırılması	27
Şekil 2.4 Nötral kırmızı boyanın moleküler yapısı.....	29
Şekil 3.1 Tanecik büyüklüğüne göre filtrasyon sistemleri.....	33
Şekil 4.1 Adsorpsiyon mekanizması.....	38
Şekil 4.2 Adsorpsiyon mekanizması	40
Şekil 4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler.....	41
Şekil 4.4 Gözenek boyut sınıflandırması	43
Şekil 4.5 Gözenek türleri.....	43
Şekil 4.6 İki ve üç parametrelili adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.7 Langmuir izoterm grafiği.....	50
Şekil 4.8 Freundlich izoterm grafiği.....	52
Şekil 4.9 Lagargren (Yalancı-birinci mertebe) kinetik model grafiği.....	54
Şekil 4.10 Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	55
Şekil 4.11 Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi.....	59
Şekil 4.12 Aktivasyon enerjisine ilişkin $\ln k_2 - 1/T$ grafiği.....	62
Şekil 4.13 Turunç ağacı, meyvesi ve çekirdekleri.....	64
Şekil 4.14 Turunç ağacının beşenleri ve temel içerikleri	64
Şekil 4.15 Turunç çekirdekleri ve soyulmuş kabukları	66
Şekil 5.1 TÇK adsorbanının hazırlanma aşamaları.....	70
Şekil 5.2 NK adsorbat derişimi için örnek kalibrasyon grafiği.....	71
Şekil 6.1 Temas süresi etkisi.....	78
Şekil 6.2 Adsorban miktarının etkisi.....	79
Şekil 6.3 Etkin adsorban miktarı	80
Şekil 6.4 NK başlangıç derişimin adsorpsiyonuna etkisi	81
Şekil 6.5 NK başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesi değişimi	82
Şekil 6.6 Başlangıç pH değişikliğinin adsorpsiyona etkisi	84
Şekil 6.7 NK çözeltisinin PH ile değişimi	84
Şekil 6.8 TÇK adsorbanı için sıfır yük noktası	85
Şekil 6.9 Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yüzdesinin değişimi	86

Şekil 6.10 Yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği	87
Şekil 6.11 Yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği	88
Şekil 6.12 Düzeltilmiş yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği	88
Şekil 6.13 Parçacık içi difüzyon modeli	90
Şekil 6.14 Langmuir izoterm grafiği.	91
Şekil 6.15 Freundlich izoterm grafiği.	91
Şekil 6.16 Temkin izoterm grafiği.	92
Şekil 6.17 BET izoterm grafiği.	92
Şekil 6.18 van't Hoff grafiği.	95
Şekil 6.19 Arrhenius grafiği	97
Şekil 6.20 Boya adsorplamış ve boya adsorplamamış adsorbanlarının FTIR spektrumları	98
Şekil 6.21 Adsorbanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası	99
Şekil 6.22 Boya adsorplamış ve boya adsorplamamış adsorbanlarının SEM görüntüleri	100
Şekil 7.1 Düşük Maliyetli adsorbanlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının yıllara göre dağılımları	101
Şekil 7.2 LCA adsorbanlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının ülkelere göre dağılımları	102

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Yaygın olarak karşılaşılan su kirletici maddeler.....	16
Tablo 1.2	Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında izin verilen maksimum anyon konsantrasyonları ve bu sınırların üzerinde su tüketilmesi durumunda karşılaşılan hastalıklar	18
Tablo 1.3	Pestisitlerin LD ₅₀ konsantrasyonu değerlerine göre sınıflandırılması ...	7
Tablo 2.1	Nötral Kırmızı (NK) boyarmaddesinin kimyasal yapı ve özellikleri	30
Tablo 4.1	Gözenek (por) ile ilgili terimler.....	44
Tablo 4.2	R _L değerlerinin yorumu.....	51
Tablo 4.3	Adsorpsiyon kinetiğinde kullanılan modellere ait denklemler.....	56
Tablo 4.4	Gibbs Serbest enerjisinin yorumu.....	57
Tablo 4.5	Turunc çekirdeğinin uçucu bileşenleri	65
Tablo 5.1	Adsorpsiyon proseslerinde uygulanan kinetik modeller ve önerdiği eşitlikler	74
Tablo 5.2	Adsorpsiyon izoterm modelleri ve önerdiği eşitlikler	75
Tablo 6.1	Adsorpsiyon kinetik modelleri sonuçları	89
Tablo 6.2	Adsorpsiyon izoterm modelleri sonuçları	93
Tablo 6.3	Termodinamik hesaplamaların sonuçları	98
Tablo 7.1	NK ve düşük maliyetli adsorban çalışmaları	103

DOĞAL ADSORBANLAR İLE ATIK SU ADSORPSİYONU: CITRUS AURENTIUM ÇEKİRDEK KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN ADSORBAN İLE NÖTRAL KIRMIZISININ SU ORTAMINDA UZAKLAŞTIRILMASI

Naciye KAHYAOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nevim SAN

Turunç meyvesi (*Citrus aurantium*) tıp, kozmetik, gıda gibi büyük endüstrilerde gerek özünden, gerek uçucu yağlarından gerekse kabuklarından yararlanılan kolay bulunabilen düşük maliyetli oldukça kullanışlı bir meyvedir. Bu çalışmada bu faydalı ve kullanışlı meyvenin kullanılmayan bölümü olan çekirdeklerinin kabukları su arıtımında kullanılabilecek adsorban olarak denenmiştir. Turunç çekirdeği kabuklarının (TÇK) adsorban olarak kullanışlılığı nötral kırmızı (NK) boyasının sulu çözeltiden adsorpsiyonu takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona sıcaklık, pH, adsorban dozu, çözelti konsantrasyonu gibi değişkenlerin nasıl etki ettiği yapılan seri denemelerle tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerle adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamik değerlendirmeleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar TÇK'nın uygun koşullarda %90'ın üzerinde kirlilik giderimine, yaklaşık 81,3 mg g⁻¹ kapasiteye ulaşabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon düzeltilmiş yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği ile uyumludur. İzoterm modeli olarak Langmuir ve Fruendlich izoterm modellerinin her ikisine de uygunluk gösterdiği görülmüştür. Adsorpsiyonun Gibbs serbet enerjisinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyon ısı -68,81 kJ mol⁻¹, adsorpsiyon entropisi -205,85 kJ mol⁻¹ K⁻¹ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ise 18,27 kJ mol⁻¹ dir. Adsorpsiyon işlemi fizisorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyouyumlu adsorban, Nötral kırmızı, Turunç çekirdeği kabuğu, adsorpsiyon

WASTEWATER ADSORPTION WITH NATURAL ADSORBENTS: REMOVAL OF NEUTRAL RED FROM WATER WITH ADSORBENT OBTAINED FROM CITRUS AURENTIUM SEED PEELS

Naciye KAHYAOĞLU

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nevim SAN

The bitter orange fruit is a readily available, cost-effective, and highly useful fruit utilized in major industries such as medicine, cosmetics, and food, both for its pulp and its essential oils, as well as its peel. In this study, the unused part of this beneficial and practical fruit, namely its seeds, was experimented with as an adsorbent that could be used in water purification. The utility of bitter orange seed peel (TÇK) as an adsorbent was investigated by monitoring the adsorption of neutral red (NK) dye from aqueous solution. Through a series of experiments, the effects of variables such as temperature, pH, adsorbent dosage, and solution concentration on adsorption were determined. Additionally, adsorption kinetics, adsorption isotherms, and thermodynamic evaluations were calculated based on the obtained data.

The results showed that the TÇK can reach over 90% impurity removal, about 81.3 mg g⁻¹ capacity, under favourable conditions. The adsorption is in accordance with the corrected pseudo-second order adsorption kinetics. As isotherm model, both

Langmuir and Freundlich isotherm models were found to be suitable. The negative Gibbs free energy of adsorption showed that the adsorption was spontaneous. The heat of adsorption was found to be $-68,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the entropy of adsorption was found to be $-205,85 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Activation energy is $18,27 \text{ kJ mol}^{-1}$. Adsorption process takes place in the form of physisorption.

Keywords: Bio-compatible adsorbent, Bitter orange seed peel, Neutral red, adsorption.



1.1 Su

Bilinen şekliyle, canlılık su olmadan gelişemez ve sürdürülemez. İnsan vücudunun yaklaşık 3'te 2'si sudan oluşmaktadır. İnsanlar, günlük yaşamlarında sık sık suyla etkileşimde bulunmalarına rağmen, genellikle suyun canlılığın devamı için taşıdığı önemin farkında değildirler [1]. Su, günlük yaşamda gıda tüketimi, bakım, hijyen, serinleme, eğlence gibi ihtiyaçların karşılanması için kullanılmakla kalmayıp aynı zamanda hemen her endüstri dalının doğrudan ya da dolaylı olarak vazgeçilmez bir doğal kaynağıdır.

Dünya mavi görüntüsüyle okyanuslar ve denizler gezegenidir. Ancak bu okyanusların ve denizlerin de dahil olduğu dünyanın su havuzunun yalnızca çok küçük bir kısmı tatlı sudur. Bugün dünyanın sahip olduğu bilinen tatlı su kapasitesinin yaklaşık yarısı doğrudan insan kullanımına alınmıştır. Önümüzdeki 30 yıl içerisinde insan nüfusunun üçte bir oranında artması beklenmektedir. Buna karşılık bu sürede tatlı su kaynaklarında % 10'luk bir artış dahi olası değildir [2].

Hızla gelişen sanayi ile birlikte nüfus artış hızının yükselmesi dolayısıyla kentleşmelerin artışı beraberinde su kirliliği problemini getirmiştir [3]. Pestisitler, ağır metaller, fenolikler, boyalar, antibiyotikler gibi moleküllerin su kaynaklarına salınımlarının her geçen gün artması çevre ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir [4].

1.2 Yaygın Su Kirleticiler

Temiz suyun kirlenmesine neden olan kirleticilerin neler olduğunun bilinmesi suyun temizlenebilmesi için kritik öneme sahiptir. Su kirliliğine neden olan kirleticiler;

- Ağır metaller
- Boyar maddeler
- Farmasotikler
- Antibiyotikler

-Pestisitler

Gibi özellikle organik esaslı maddelerdir[3].

Ağır metaller, uzaklaştırma zorluğu ve yüksek toksisitesi ile insan ve çevre sağlığını tehdit eden kirleticilerin en önemlilerindendir [5]. Sularda nitrat, fosfat, sülfat ve florür gibi doğrudan ya da dolaylı yoldan toksik anyonların artan konsantrasyonu insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir [3]. Organik kirleticiler su ekosisteminde, çevre açısından toksisiteyi yüksek olduğundan çeşitli problemlere neden olurlar. Bu kirleticiler tüm canlılar için tehlikelidirler dolayısıyla insan sağlığını doğrudan ve dolaylı yoldan tehdit ederler [6]. Yaygın olarak karşılaşılan su kirleticileri, Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 Yaygın olarak karşılaşılan su kirletici maddeler

Su Kirletici Moleküller	
Ağır Metaller	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Toksik Anyonlar	(NO ₃) ⁻ , (PO ₄) ³⁻ , (SO ₄) ²⁻ , F ⁻
Organik Kirleticiler	Pestisitler
	Antibiyotikler
	Farmasötikler
	Boyalar

1.2.1. Ağır Metaller

Yoğunluğu $\geq 5 \text{ g/cm}^3$ olan metaller, genellikle çeşitli ortamlarda iyon veya bileşikleri halinde bulunan ağır metaller olarak tanımlanır. Bu ağır metallerin bir ortamda belirli konsantrasyonların üzerine çıkması olayına ise ağır metal kirliliği denir. Bu kirlilik, ağır metallerin doğal toksik etkileri, kararlı yapıları, biyolojik organizmalarda birikmeleri ve çevresel ortamlarda uzun süre kalıcılıkları nedeniyle, sanayileşmenin en ciddi çevre sorunlarından biri olarak öne çıkar [7].

Ağır metaller organizmaya girdiğinde biyolojik süreçlere müdahale ederek çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilirler. Örneğin, arsenik (As) insan sağlığı için ciddi riskler içerir ve maruziyet, diyabet, hiperkeratoz, kanser, hipertansiyon ve nörodejenerasyon gibi hastalıklara yol açabilir [8]. Benzer şekilde, kadmiyum (Cd) maruziyeti organ yetmezliklerine neden olabilir ve kronik maruziyet kalp, karaciğer ve böbreklerde metabolik değişikliklere yol açabilir [9]. Kobaltın (Co) solunması solunum sistemi üzerinde hasarlara neden olabilir ve astım, inflamasyon, fibrozis ve kanser gibi hastalıklara sebep olabilir [10]. Krom (Cr), kanserojen ve mutajen etkiler gösterebilir ve tarımda ürün verimliliğini düşürebilir [11]. Bakır (Cu) düşük derişimlerde esansiyel bir mikro besin elementidir, ancak artan derişimler toksik etkilere neden olabilir ve hücre içinde birikerek oksidatif stres ve DNA hasarına yol açabilir [12]. Civa (Hg) maruziyeti geri dönüşü olmayan nörolojik anormalliklere, beyin ve böbrek hasarına yol açar [13]. Nikel (Ni) bitkiler için esansiyel bir element olmasına rağmen, aşırı alımının insanlarda kansere neden olabileceği bilinmektedir [14]. Kurşun (Pb), her tür ekosistemi kirleten ve bitkilerin büyümesini engelleyen toksik bir ağır metaldir. Kurşunun mikro plastikler üzerinde birikmesi çevresel sorunlara yol açabilir [15]. Çinko (Zn) iyonları biyoyararlılığı yüksek iyonlardır. Bitkiler tarafından kolayca emilip organizmada biriktirilebilirler. Bitkilerde aşırı Zn birikmesi ürün verimliliği düşürmektedir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda Zn birikimi olan bitkilerin tüketilmesi sonucu insan vücuduna giren Zn iyonlarının aşırı birikmesi sonucu insanda böbreklerde ve sinir sisteminde ciddi hasarlarla karşılaşlabilmektedir [16].

1.2.2. Toksik Anyonlar

Anorganik anyonlar, çok düşük konsantrasyonlarda dahi çevre ve canlı sağlığına ciddi tehditler oluşturabilmektedir [17]. Vücuda alındıklarında enzim sistemini bozabilirler [18]. Arsenit, arsenat, antimonit, antimonat, dikromat, kromat ve siyanür gibi anorganik anyonlar çevre için doğrudan tehdit oluşturmaktadır. Siyanür, metal, madencilik, fotoğrafçılık gibi birçok endüstrinin atıklarında tespit edilmiştir. Arseniğin kökeni doğal kayaçlar olsa da yarıiletken ve pestisit atıkları arsenik kirliliğini arttırmaktadır [19]. Tablo 1.2'de, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme suyu standartlarına göre izin verilen maksimum anyon konsantrasyonları ve bu sınırların üzerinde su tüketilmesi durumunda ortaya çıkabilen hastalıklar yer almaktadır.

Tablo 1.2 Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında izin verilen maksimum anyon konsantrasyonları ve bu sınırların üzerinde su tüketilmesi durumunda karşılaşılan hastalıklar [20].

Anyon	Kimyasal Formül	İzin verilen maksimum konsantrasyon (mg/L)	Sebepl olabileceği sağlık sorunları ve hastalıklar
Florür	F^-	1,5	Kemiklerde deformasyon, dişlerde beneklenme, nörolojik hasar
Nitrat	$(NO_3)^-$	50	Methemoglobinemi sendromu, kanser, nörolojik hasar
Fosfat	$(PO_4)^{3-}$	0,5	Ötrofikasyon
Perklorat	$(ClO_4)^-$	0,070	Anemi, nörolojik hasar
Dikromat	$(Cr_2O_7)^{2-}$	0,05	Kanser, deri rahatsızlıkları, gastrointestinal hastalıklar
Vanadyum	$VO_2(OH)^{2-}$, $VO_3(OH)^{2-}$	0,015	Merkezi sinir sistemi hasarı, sindirim sistemi ve solunum bozuklukları, kanser

Tablo 1.2 Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında izin verilen maksimum anyon konsantrasyonları ve bu sınırların üzerinde su tüketilmesi durumunda karşılaşılan hastalıklar (devamı) [20].

Arsenik	$(AsO_4)^{3-}$, $(AsO_3)^{3-}$	0,01	Deri, akciğerler ve mesanede hasar, karın ağrısı, diyabet, kanlı ishal, nörolojik ve kardiyovasküler hastalıklar, akciğer kanseri
Bromat	$(BrO_3)^-$	0,025	Tiroid, periton ve böbrek kanseri
Sülfat	$(SO_4)^{2-}$	250	Dehidrasyon, ishal ve gastrointestinal fonksiyon bozukluğu

1.2.3. Organik Kirleticiler

Toksik organik kirleticilerin takibi ve bertaraf edilmesi, çevresel dengeyi sürdürmek ve insan sağlığını korumak için temel bir gerekliliktir, çünkü bu kirleticilerin olumsuz etkilerini en aza indirmek hayati önem taşır. Artan üretim talebiyle birlikte gelişen toplumlarda artan üretim faaliyetleri, çoğunlukla organik yakıt kullanımı sebebiyle birçok su kaynağında organik kirleticilere sıkça rastlanmaktadır. Sularda sıklıkla rastlanan organik kirleticilere örnek olarak antibiyotikler, farmasötik kalıntılar, heterosiklik bileşikler, herbisitler, pestisitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve boyalar söylenebilir. Organik kirleticilerin çoğu hipertoksisite, biyobirikim, kalıcılık, düşük biyobozunurluk, karmaşık bir yapı, yüksek molekül ağırlığı gibi özelliklere sahiptir [21]. Bu özellikler bu bileşiklerin bertarafı güç, tehlikeli kirleticiler olarak değerlendirilmesine sebep olur.

1.2.3.1 Pestisitler

Pestisitler, bitki hastalıklarını, zararlıları ve yabancı otları önleme ve kontrol etme, tarımda bitki büyümesini düzenleme amacıyla yaygın olarak kullanılan bir kimyasal sınıftır ve içme suyu kaynaklarında bulunan tipik organik mikrokirleticilerdir. Pestisitlerin geliştirilmesi ve kullanımı, tahıl, sebze, meyve ve diğer tarım ürünlerinin istikrarlı ve yüksek verimli bir şekilde üretilmesini sağlasada, aşırı kullanımı aynı zamanda su üzerinde kirlilik sorunlarına neden olmaktadır. Tarım ürünlerine uygulanan pestisitlerin yalnızca %5'ten az bir kısmı hedefine ulaşabilir. Geriye kalan pestisitlerin bir kısmı, tarım ürünlerinde birikebilir, dolayısıyla ilaç kalıntısı bağlı sağlık sorunlarına yol açabilir. Nehir ve göl havzalarında sıkça yapılan tarımsal faaliyetler, birçok su kütlesinde yüksek düzeyde pestisit kalıntılarının neden olmuştur. Bu pestisit kalıntıları, içme suyu kaynakları olarak yüzey suyuna veya yeraltı suyuna karışarak kirliliğe sebep olur. İçme suyu kaynaklarında insektisit, herbisit, bakterisit, fungusit, bitki gelişimi düzenleyici moleküller ve diğer türler olmak üzere çok çeşitli pestisitlere sıklıkla rastlanmaktadır [22].

Pestisitler, geniş uygulama alanları sebebiyle toksisitelerine göre sınıflandırılmıştır. Pestisitlerin toksisiteleri vücuda giriş yolu, maruziyet süresi ile maruz kalma sıklığı ve maruz kalınan doza bağlıdır. Pestisit toksisiteleri fareler üzerinde deri ve oral yolla maruz kalma durumlarında popülasyonun yarısını öldüren dozun (LD₅₀) tespiti ile belirlenmiştir. Tablo 1.3'te pestisitlerin maruziyet yoluna göre LD₅₀ seviyeleri ve renk sınıfları gösterilmiştir [23].

1.2.3.2 Antibiyotikler

Bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde klinik tıp, tarım ve hayvancılık alanlarında antibiyotiklere sıklıkla başvurulmaktadır. Ancak antibiyotiklerin bilinçsiz ve yanlış kullanımı, ilaca dirençli virüs ve bakteri çeşitlerinin oluşmasına, bu da ekosistemde çok büyük hasarlara sebep olabilecek bir duruma neden olabilir. Ayrıca antibiyotiklerin bozulması sonucu doğada doğal olarak parçalanamayan organik bileşikler oluşması, su kirliliğine sebep olabilir [18]. Bu nedenle, antibiyotiklerin

dikkatli ve bilinçli bir şekilde kullanılması, çevresel etkilerin en aza indirilmesi açısından kritik önem taşımaktadır.

Tablo 1.3 Pestisitlerin LD₅₀ konsantrasyonu değerlerine göre sınıflandırılması [23].

Maruziyet Yolu	Renk kodu	Anlamı	LD ₅₀ konsantrasyonu (mg/kg)
Oral	Yeşil	Az Zehirli	>5000
	Mavi	Orta Derece Zehirli	501-5000
	Sarı	Yüksek Zehirli	51-500
	Kırmızı	Son Derece Zehirli	1-50
Deri	Yeşil	Az Zehirli	>20000
	Mavi	Orta Derece Zehirli	2001-20000
	Sarı	Yüksek Zehirli	201-2000
	Kırmızı	Son Derece Zehirli	1-200

Çevre araştırmalarında her geçen gün daha fazla antibiyotik ve antibiyotik direnci geni tespit edilmektedir. Antibiyotikler sulu ortama yayıldığı zaman bu ortamda yaşayan bakteriler üzerinde seçim baskısı oluşturur. Bu durum o ortamda yaşayan bakterilerin antibiyotik direnci geliştirmesiyle sonuçlanır. Dolayısıyla kontrolsüzce çevreye salınan antibiyotikler, antibiyotik direnci yüksek bakteri türlerinin çoğalmasını hızlandırır. 2019 verilerine göre Amerika Birleşik Devletleri'nde yılda 2,8 milyonun üzerinde antibiyotik direnci geliştirmiş türlerle alakalı enfeksiyonun tespit edildiğini ve bu türlerden kaynaklı yılda yaklaşık 35,000 can kaybının yaşandığını göstermektedir [24].

Günümüzde antibiyotiklerin yanlış kullanılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük risk oluşturmaktadır. Yaygın hastalıkların tedavisinde antibiyotiklerin yanlış kullanımı antibiyotik kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır. 2000 ile 2015 yılları arasında dünyada yetişkinler için günlük antibiyotik kullanımı 21,1 milyar dozdan 34,8 milyar doza çıkmıştır. Antibiyotik kullanımında bilinçlilik arttırılmadığı takdirde bu sayının 2030 yılında 126 milyar doza çıkması bekleniyor. Ancak antibiyotiklerin organizmada birikimi çoğu durumda toksiktir. Organ hasarına ve alerjik reaksiyonlara sebep verebilmektedir. Dolayısıyla vücuda alınan antibiyotiklerin %30 ila %90'ı hammadde veya metabolit formunda çevreye salınmaktadır. Bu durum, su, toprak ve sedimanlarda artan antibiyotik konsantrasyonunda yükselmeye sebebiyet vermektedir. Özellikle tıbbi ve evsel atıkların nehirlere boşaltılması, su ortamlarında antibiyotiklere daha fazla rastlanmasına sebep olmaktadır [25]. Antibiyotik kullanımında bilinçliliğin artırılması ve atıkların düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi, çevresel etkilerin azaltılması açısından önemli bir adımdır.

1.2.3.3 Farmasötikler

İlaç kirliliği yalnızca antibiyotikler ile sınırlı değildir. Çevre için tehdit oluşturan kirliliklerin başlıcalarından biri de kimyasal kirliliğidir. Kimyasal kirliliğine katkıda bulunan sektörlerden biri de ilaç sanayiidir. Günümüzde çoğu ekosistemde farmasötik kalıntılarıyla karşılaşmaktadır. Farmasötikler yaban hayatının dokularında bile rastlanabilecek kadar çevreye yayılmış durumdadır. Farmasötikler yayıldıkları ekosistemlerde dengeyi bozucu etkiler göstermektedir. Farmasötikler, imalatları, kullanımları ve imhaları sırasında çevreye yayılmaktadır. Özellikle de bu bileşiklerin biyolojik sistemlere müdahale amacıyla üretilmiş bileşikler oldukları göz önünde bulundurulduğunda farmasötiklerin çevreye salınımı daha da dikkat edilmesi gereken tehlikeli çevre olayları olarak ortaya çıkmaktadır. Ekosistemlerde çeşitli farmasötiklerin varlığı, ekosistemin içerdiği türlerden bazılarına avantaj sağlarken, bazılarına dezavantaj sağlayabilecek bir dizi durumu ortaya çıkarabilir. Bu durum, ekosistemdeki dengeyi bozabilir, av-avcı ilişkilerini etkileyebilir ve hatta ekosistemlerin çökmesine neden olabilecek ciddi çevresel sorunlara yol açabilir [26].

Farmasötikler, organizmaya girip, görevini yerine getirdikten sonra genellikle boşaltım yoluyla vücuttan atılırlar. Dolayısıyla kanalizasyona karışan

farmasötikler, arıtma tesislerinden geçse dahi bu tesislerde tam olarak arıtılamaz ve çevreye karışır. Ayrıca ilaçların çöpe ve lavaboya atılması farmasötiklerin çevreye salınma yollarından yaygın olanlarıdır. Bu çeşitli yollarla çevreye salınan farmasötikler, çok küçük konsantrasyonlarda dahi büyük etkilere sebep olabilecek toksisiteye sahiptir. Bu sebeple, günümüzde farmasötiklerin imhası ve farmasötik kirliliğinin arındırılması, ekotoksikolojik etkileri gibi alanların yanında çokça araştırılan önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir [27].



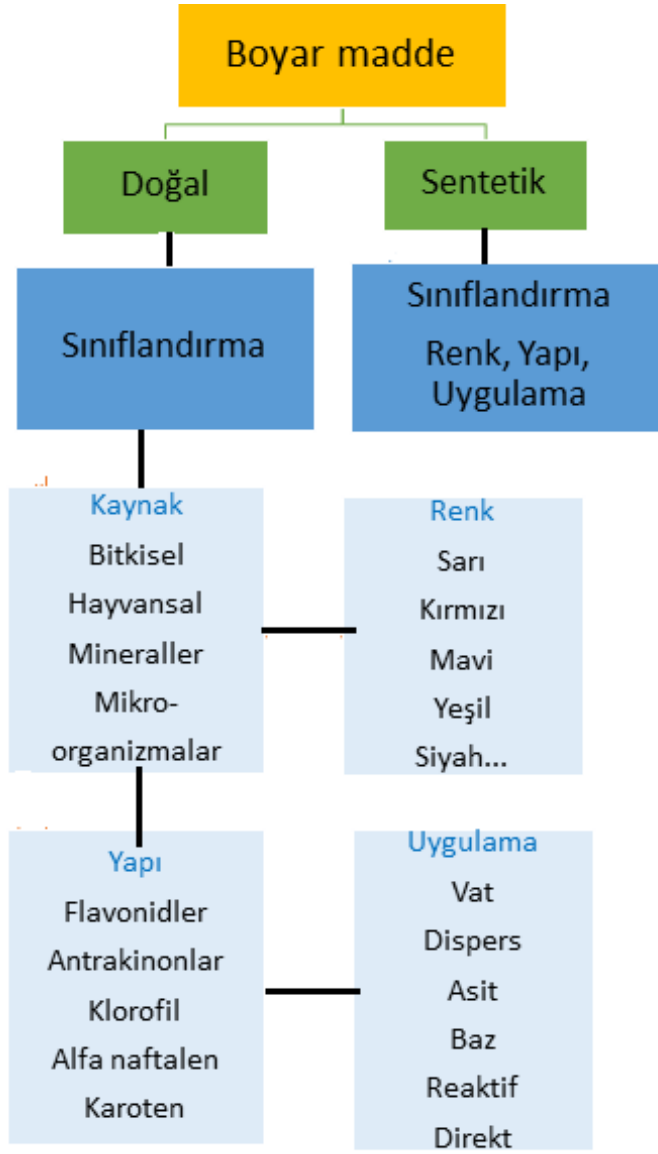
2.1 Giriş

Sentetik boyalar gıda, kozmetik, tekstil, inşaat, kağıt gibi büyük endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde küresel boya üretiminin yıllık 700 000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [28]. Üretilen bu boyaların yaklaşık yüzde 15 kadarının atık sulara karıştığı tahmin edilmektedir. Atık sular vasıtasıyla çevreye yayılan bu boyalar çoğunlukla kimyasal olarak kararlı ve zor bozunan moleküllerdir. Dolayısıyla çevreye karıştıkları zaman uzun yıllar kalıcı olurlar ve çevre ve ekosistem için olumsuz sonuçlar doğururlar. Sentetik boyaların insan sağlığı için zararlı olduğu da bilinmektedir [28].

Herhangi bir ekosistemin temel yapısını oluşturan sucul flora ve fauna, boya konsantrasyonu düşük olsa bile aslında boğucudur. Çünkü bu boyaların çoğu yüksek renklendirici değerlere sahiptir. Ayrıca bu boyalar böbrek, karaciğer, deri, göz, akciğer ve kanser dahil diğer önemli organlarda geri dönüşü olmayan hasarlara yol açabilir [29].

2.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Sularda kirliliğe sebep olan boyarmaddeler çok büyük bir ailedir. Bu boyarmaddeler doğal ve sentetik olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Ancak boyarmaddeleri sınıflandırmak için farklı yöntemler mevcuttur. Uygulama alanına göre sınıflandırma yapmak mümkün iken yapılarına göre de sınıflandırmalar mümkün olmaktadır. Sıklıkla karşılaşılan boyar maddeleri azo boyalar, reaktif boyalar, metal kompleks boyalar ve gıda boyaları şeklinde sınıflandırmak mümkündür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması

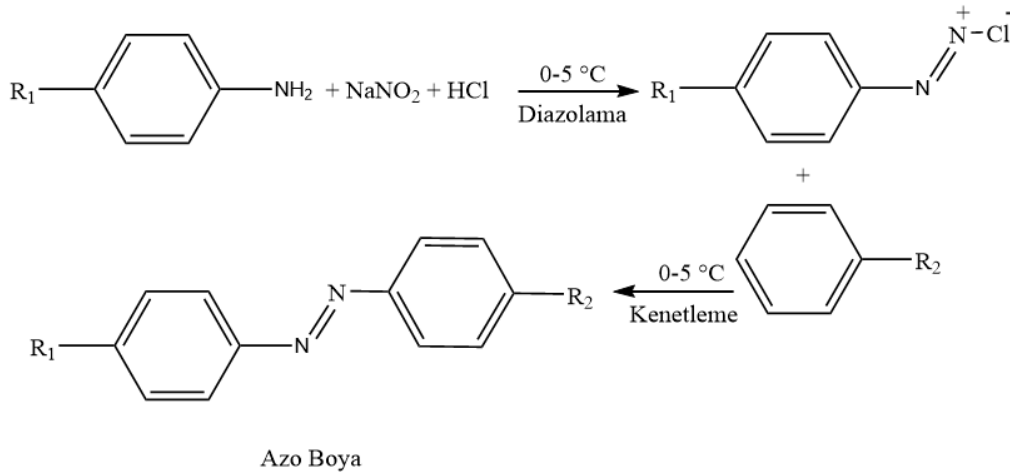
2.2.1. Azo Boyalar

Kimyasal yapılarına ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılan $-N = N-$ grubu taşıyan sentetik boyaların en geniş sınıfını oluşturan azo boyalar, renk kimyasının ana bileşenleridir. William Henry Perkin'in 1856'da Mauveine olarak bilinen mor boyayı tesadüfen keşfetmesi, genel olarak sentetik boya endüstrisinin doğuşu olarak kabul edilir. Daha sonra Peter Griess'in 1858'deki azo boyaları ve pigmentlerin kimyasının ilerlemesine zemin hazırlayan çalışması, renk kimyasındaki en önemli keşif olarak anılmaktadır [30].

Azo boyar maddeler doğası gereği renkli bileşiklerdir ve sentezlendiğinde sarı, kırmızı ve turuncu gibi çeşitli tonlar sergilerler. Azo boyar maddeler sentetik boya

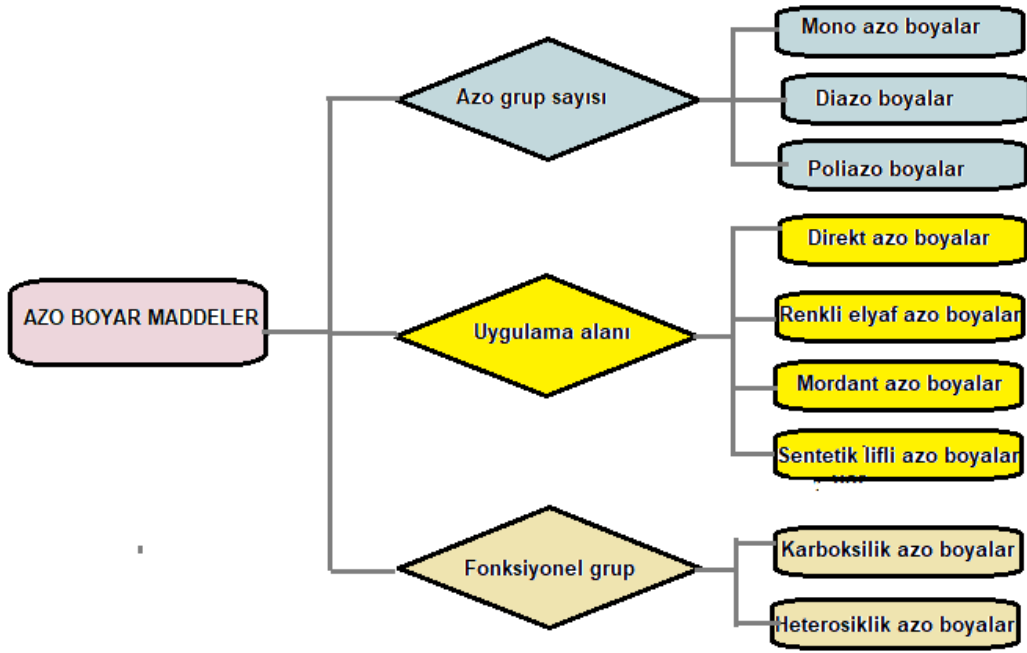
maddelerin içinde en büyük gruplardan biridir. Gıda, tekstil, deri, ilaç, kozmetik ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1884 yılında Zincke ve Bindewald [31] tarafından deneysel olarak keşfedilen azo-hidrazo tautomerizmi bu bileşiklerin tipik bir özelliğidir [32] Boya molekülündeki konjugasyon sistemi, kromofor ve oksokrom grupların varlığı ve görünür bölgede ışık absorpsiyonu boyanın rengine katkıda bulunur [30].

Azo boyalar, mükemmel renklendirme özelliklerine sahiptir ve polyester kumaşların boyanması için uygundur. Bu boyaların temel özellikleri diazolama ve azo kenetleme yoluyla sentezlenmelerinin basit olmasıdır. Bu boyaların absorpsiyon maksimumları, piridon halkasındaki zayıf serbest elektronlara atfedilebilen, sarıdan turuncuya kadar değişen görünür absorpsiyon dalga boylarını göstermektedir [33]. Azo boyalar için günümüzde çok çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur. Ancak geleneksel olarak sentez yöntemi birbirini izleyen bir diazolama ve kenetleme reaksiyonu sonucu ürün eldesidir (Şekil 2.2) [30].



Şekil 2.2 Azo boyar maddelerin sentez mekanizması

Azo boyaların sudaki çözünürlükleri yüksektir. Bu boyalar yüksek kanserojendir. Hem kanserojenik hem mutajenik hem de teratojenik etki göstermektedir. Azo boyaların kendileri gibi bozunma ürünleri de toksiktir [34]. Azo boyaları yapılarına ya da uygulama alanlarına göre sınıflandırmak mümkündür. Azo boyalara ait bir sınıflandırma Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Azo boyaların sınıflandırılması

2.2.2. Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar, modern sentetik boyaların en başarılı sınıflarından biridir. Renk çeşitliliği, uygulama esnekliği ve yün, ipek, pamuk ve rejenere selülozik elyaflar üzerinde çok yönlü iyi kalıcılık sergilerler. Reaktif boyalar, nükleofilik bölgeler aracılığıyla lifli substratlarla kovalent bağlar oluşturabilme yeteneğine sahip gruplar içeren kromoforlar olarak tanımlanır. Bu organik substratlar, çok iyi yıkama dayanımı sayesinde poliamid bazlı malzemeler, yün ve elyafların boyanmasında sıklıkla tercih edilir. Reaktif boyalar çok geniş renk skalasında boyama imkanı tanıyan kromoforlardır. Uygun koşullar altında reaktif boyalar hidroksi ve amin gruplarıyla reaksiyona girerek kovalent bağlar oluşturur [35].

Reaktif boyalar ipek liflerine kovalent bağlarla bağlanabilen tek boya türüdür. Alkali bir banyoda, ipek lifi üzerindeki amino ve hidroksil grupları, bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunda reaktif boya molekülündeki reaktif gruplarla reaksiyona girer ve bir "boya-lif" bileşiği üretmek üzere kovalent olarak bağlanır [36].

2.2.3. Metal Kompleks Boyalar

Metal kompleksli boyalar, endüstriyel süreçlerde yaygın olarak kullanılan ve tekstil, deri ve diğer malzemelerin boyanmasında önemli bir rol oynayan bileşenlerdir. Ancak, bu boyaların çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkileri önemli bir endişe kaynağıdır. Metal kompleksli boyaların içerdikleri ağır metaller ve karmaşık organik ligandlar, su sistemlerine ve ekosistemlere yayılarak çeşitli olumsuz etkilere neden olabilir [37].

Bu boyaların üretim ve uygulama aşamalarında ortaya çıkan atık sular, çevresel etkiyi artırabilir ve su kaynaklarının kirlenmesine yol açabilir. Metal kompleksli boyaların suya karışması, sucul organizmalar ve besin zinciri üzerindeki etkilerini de beraberinde getirebilir. Ayrıca, bu boyaların içeriğinde bulunan metal iyonları, özellikle krom, nikel, kobalt ve bakır gibi elementler, ekosistemde birikerek insan sağlığı için potansiyel bir tehdit oluşturabilir [37].

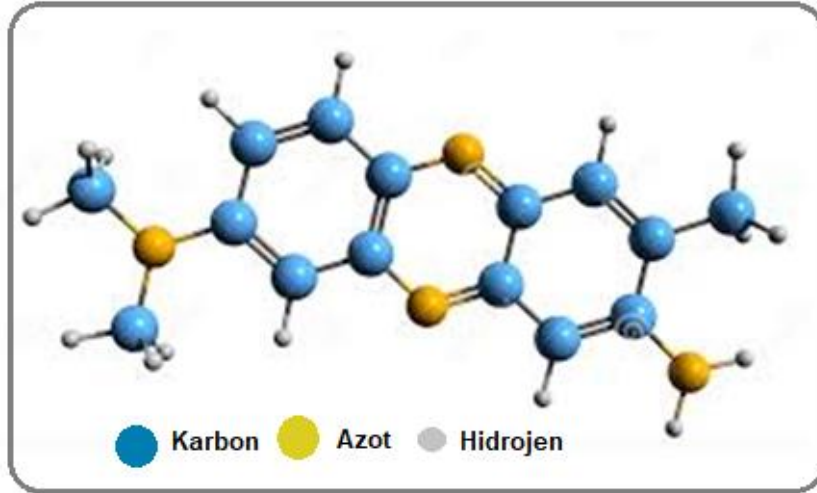
2.2.4. Gıda Boyaları

Boyar maddelerin kullanımı, gıda endüstrisinde, gıda ürünlerinin rengini sağlamak veya artırmak amacıyla yaygın bir uygulamadır ve bu sayede ürünlerin tüketiciler üzerindeki çekiciliği artırılmaktadır. Teknolojik olarak, bu katkı maddelerinin kullanımı, belirli gıda ürünlerinin işlenme ve depolanma süreçlerinde renk kaybı yaşaması nedeniyle, bu değişikliklere karşı koymak amacıyla boyar maddelerin eklenmesi gerekliliğiyle rasyonelleştirilir. Yapay boyalar genellikle doğal boyalara kıyasla üstün stabiliteye ve düşük maliyete sahip olmalarıyla öne çıkar, bu da onları ekonomik açıdan avantajlı ve ürün standardizasyonuna uygun hale getirir. Ancak, yapay boyaların tüketilmesi, potansiyel kanserojenik etkiler ve alerji gelişimi gibi sağlık risklerini beraberinde getirebilir. Ulusal ve uluslararası düzenleyici kurumların gıda boyalarını değerlendirmelerine rağmen, bu süreçte doğuştan gelen sınırlamalar, özellikle alerjen potansiyel açısından, devam etmektedir. Bu nedenle, birçok ülke, yapay renklendirici ajanların kullanımını düzenlemeye yönelik çabalar sarf etmektedir. Bu düzenleme çabaları, bu katkı maddelerinin varlığını gösteren kısıtlamaları, yasaklamaları veya zorunlu etiketleme uygulamalarını içerebilir. Yapay katkı maddelerine yönelik artan denetim, çeşitli sektörlerden gelen baskılarla daha da motive olmaktadır; bu baskılar, ürün kalitesini artırmak için

doğal bileşenlerin kullanımını savunarak, doğal gıdaların eksiksiz zararsız olduğu algısını desteklemektedir [38].

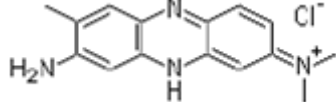
2.3 Nötral Kırmızı

Kimyasal yapısı nedeniyle düşük toksisiteli olan nötral kırmızı (NK), zararlı aromatik heterosiklik katyonik bir boya türüdür (Şekil 2.4). Biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliği düşük olup, derin boya penetrasyonuna sahiptir. Bu boya, atık suyun içinde bulunduğu ortamda ışığın nüfuzunu azaltarak su bitkilerinin fotosentezini engelleyebilir. Ayrıca NK, atık su, mikrobiyal popülasyonlar üzerinde toksik etkiler göstererek su ortamını ciddi şekilde tahrip edebilir. NK'nın termal ayrışması, potansiyel olarak tehlikeli ürünlerin ortaya çıkmasına neden olabilir. Diğer olumsuz etkiler arasında kanserojenlik, yüksek toksisite ve kronik toksisite yer alır. Genellikle boya maddeleri kimyasal olarak stabil olup, çoğunlukla bozunmaya dirençlidir. Geleneksel fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleriyle NK'yı tamamen ortamdan uzaklaştırmak zordur. Özellikle karmaşık katyonik ve anyonik organik boyaların etkili bir şekilde giderilmesi, uluslararası araştırmaların sıkça odaklandığı bir konudur [39].



Şekil 2.4 Nötral kırmızı boyanın moleküler yapısı

Tablo 2.1 Nötral Kırmızı (NK) boyarmaddesinin kimyasal yapı ve özellikleri [Arun K. Bhattacharya ., C. Venkobachar,1984]

Kimyasal yapı ve Özellikler	
CAS Sayısı	553-24-2
Kimyasal yapı	
Kimyasal formül	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ HCl
İyonizasyon sabiti (pKa)	7,4
λ _{mak}	530 nm
pH değişim aralığı	6,8-8,0 (kırmızıdan sarıya)

NK laboratuvar uygulamalarında sıkça kullanılan bir pH belirteçidir [40]. NK'nın ayrıca biyolojik takiplerde in vitro sistemlerde sitotoksisite, ekotoksisite ve hücre işaretleme amaçlı kullanımı çok yaygındır [41]. NK tüketim (uptake) testi, bir kültürdeki canlı hücre sayısının nicel bir tahminini sağlar. Birçok biyomedikal ve çevresel uygulamaya sahip olan en çok kullanılan sitotoksisite testlerinden biridir. Bu test, canlı hücrelerin lizozomlarda supravital boya olan NK'yı alıp bağlama yeteneğine dayanmaktadır. Bu zayıf katyonik boya, iyonik olmayan pasif difüzyonla hücre zarlarına nüfuz eder ve lizozomlarda yoğunlaşır. Ardından elektrostatik hidrofobik bağlarla lizozomal matrisin anyonik ve/veya fosfat gruplarına bağlanır. Daha sonra boya, asitlendirilmiş bir etanol çözeltisi kullanılarak canlı hücrelerden ekstrakte edilir ve çözünmüş boyanın absorbansı, UV-Görünür bölge spektroskopisi ile tespit edilerek boya konsantrasyonu belirlenir [42].

Bu tür çalışmalarda canlılık testi, sitotoksisite ve diğer biyolojik araştırmalarda kullanılan ve tekstil, deri gibi endüstrilerde doğrudan boyama ve çeşitli laboratuvar

uygulamalarında pH belirteci olarak kullanılabilen bu çok yönlü ve kullanışlı bir bileşik olan NK'nın, su ortamında doğrudan kendisinin ve parçalanma ürünlerinin toksik doğası, dezavantaj olarak sayılmaktadır. Su ortamında NK'nın parçalanması, çevre ve ekosistem için zararlı bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olmakta ve bu bileşikler arasında karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), nitrojen oksitler ve hidroklorik asit bulunmaktadır [40]. Çok yönlülüğü ve kullanışlılığı avantaj gibi gözükse de bu çok yönlülük daha yaygın bir kullanım, dolayısıyla daha fazla NK'nın atık sulara karışma ihtimalini beraberinde getirir. Bu sebeple atık ve kullanma sularından NK'nın giderilmesi önemli bir çevre konusudur.



3.1 Giriş

Su yaşam için olmazsa olmaz öneme sahip olduğundan, su kaynaklarının korunmasında bir zorunluluk arz etmektedir. Her zaman için temiz su kaynaklarının kirlenmemesini öncelikli hedef olsa da çeşitli nedenlere bağlı olarak bu durum uygulanabilir gerçekçi bir hedef olamamaktadır. İnsanoğlu su kaynaklarının kirlenmesini engellenemiyor ise yaşamın devamı için kirlenen su kaynaklarını temizlenmek zorundadır.

Kirlenmiş suların arıtılması için geleneksel yöntemlerin yanında günümüzde ileri oksidasyon teknikleri olarak adlandırılan yöntemler mevcuttur. Çoğu zaman bu yöntemler tek başına değil birkaç yöntemin ardarda tekrarlanması ile etkin hale getirilmektedir.

Temel olarak atık suların arıtılması işlemleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir.

3.2 Fiziksel Arıtma

Atık suların arıtılması işlemlerinde düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı gibi avantajları nedeniyle akla ilk gelen yöntem genellikle biyolojik arıtma yöntemidir. Ancak, biyolojik arıtma proseslerinde mikroorganizmaların boya ve farmasötikler gibi kompleks bileşikleri parçalamakta zorlanması önemli bir dezavantaj olabilir. Ayrıca, biyolojik arıtma proseslerinde mikroorganizmaların gerektiği gibi uygun koşullarda tutulması da prosesin önemli bir zorluğunu teşkil etmektedir. Koagülasyon ve ileri oksidasyon prosesleri gibi kimyasal proseslerin çok fazla atık çamuru üretme ve çöktürme işlemi için geri kazanılamayacak kimyasal maddelere ihtiyaç duyması gibi önemli zorlukları vardır. [43].

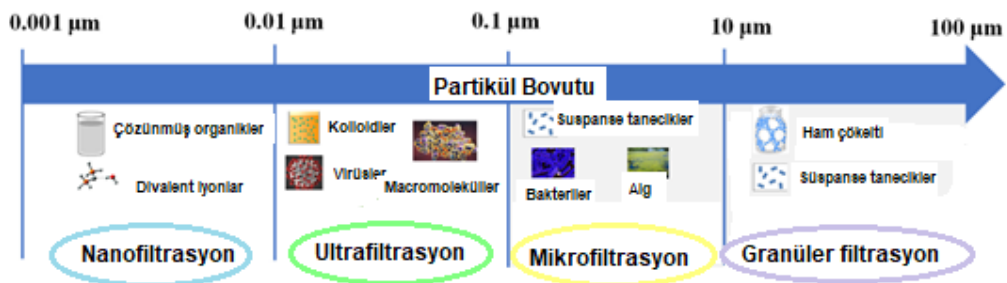
Tüm bu yöntemlerdeki sayılan dezavantajlar, araştırmacıların adsorpsiyon tekniklerine yönelmesine sebep olmuştur. Adsorpsiyon, kirletici moleküller ile kontamine olmuş bir akışkanın katı fazdaki adsorban maddenin yüzeyinde

tutunarak akışkandan ayrılması ile sonuçlanan kirlilik giderimi yöntemidir. Adsorpsiyon proseslerinin kirli suları arıtmada düşük enerji tüketimi, yüksek sürdürülebilirlik, ikincil bir kirliliğe sebep olabilecek ara ürünler oluşturmaması, proses tasarımının basitliği, büyük ölçeklerde uygulandığında uygun maliyet ve etkili bir arıtma sağlaması gibi üstün özellikleri vardır [43].

Su kirleticilerin adsorpsiyon verimliliği, adsorbanın yüzey alanı, adsorbandaki spesifik aktif bölgeler ve adsorbanın gözenekli yapısıyla ilgilidir. İdeal bir adsorbanın yüzey alanı yüksek, gözenekli ve spesifik aktif bölgeleri bol olmalıdır. Su kirletici madde molekülleri adsorban yüzeyine fiziksel ya da kimyasal etkileşimler ile tutunabilir. Bu etkileşim türü adsorpsiyon çeşidini belirler. En genel bakış açısıyla adsorpsiyon çeşitlerini bu etkileşim türlerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana başlık içerisinde değerlendirmek mümkündür [44].

3.2.1. Filtrasyon

Atık suların filtrasyon işlemiyle arıtımı, sudan ince parçacıkların uygun gözenekli yüzeyden geçirilmesi yardımıyla uzaklaştırma işlemidir. Filtrasyon süspanselerden katı partiküllerin uzaklaştırılmasında çok çeşitli endüstrilerde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Filtreleme işlemi için membranlar kullanılabileceği gibi tanecik boyutuna bağlı olarak granüler katı filtreler de kullanılabilir. Uzaklaştırılmak istenen partikül boyutu değişimine göre farklı filtrasyon teknikleri ne rastlamak süspanselerden katı partiküllerin uzaklaştırılmasında sıkça rastlanan bir durumdur [45]. Şekil 3.1’de atık suların filtrasyonunda tanecik boyutuna göre uygulanan filtrasyon tekniğinin değişimi şematize edilmiştir [45].



Şekil 3.1 Tanecik büyüklüğüne göre filtrasyon sistemleri

3.3 Kimyasal Arıtma

Kimyasal su arıtma yöntemleri su arıtımında tehlikeli bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek sudan uzaklaştırmayı hedefler. Bu amaçla yapısı değiştirilen kirletici ya suda az çözünen formuna dönüştürülerek çöktürülür, ya da parçalanarak gaz fazında uzaklaştırılır. Kimyasal bir filtrasyon işlemi uygulanmak istenirse kirletici madde ile filtre membranı arasında oluşacak kimyasal etkileşimler sonucu kirletici, filtreye tutunarak sudan uzaklaştırılır.

3.3.1 Kimyasal Koagülasyon

Doğal kaynaklardan elde edilen ham suyun içme suyu olarak kullanılabilmesi için arıtılması gereklidir. Su, dağ gibi doğal kaynaklardan geliyorsa, genellikle sadece dezenfekte etmek yeterlidir. Eğer içme suyu olarak kullanılacak su baraj, göl gibi yüzey sularından geliyorsa dezenfeksiyon işlemi tek başına yeterli olmaz. Çeşitli tarım ve sanayi faaliyetlerinin sonucu olarak suda askıda ya da çözünmüş halde kirleticilerin bulunma olasılığı yüksektir ve bir arıtma işleminden geçmesi gereklidir.

Kimyasal koagülasyon, suda askıda bulunan kirletici madde moleküllerinin uygun bir pıhtılaştırıcı (koagülant), ilavesiyle birlikte çöktürme işlemidir. Koagülasyon içme suyu olarak kullanılacak sudaki bulanıklığı giderme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bulanıklığın giderilmesi beraberinde mikrobiyal kirliliğin giderilmesini de sağlar. İçme suyuyla bulaşan bakteriyel hastalıklar, içme sularındaki en çok karşılaşılan problemlerden biridir. Ayrıca askıda kalan organik kirleticiler de bulanıklığa sebep olan yaygın kirleticilerdir. Bulanıklığın giderilmesi, suyun diğer arıtma proseslerinde de daha verimli şekilde arıtılabilmesi imkanı sağlar. Su bulanıklığı, koagülasyon, adsorpsiyon, yüzdürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve biyolojik ve elektrolitik işlemler dahil olmak üzere çeşitli standart teknikler kullanılarak azaltılabilir ve giderilebilir [46].

İçilebilir su elde etmek için ham su kaynaklarında bulunan koloidal veya çözünmüş madde formundaki bulanıklığın giderilmesi işlemi, su arıtma sürecinde koagülasyon aşamasında uygun bir koagülantın kullanılmasını gerektirir. Geleneksel su arıtımında çeşitli formlarda koagülantlar kullanılır. Anorganik koagülantlara örnek olarak demir ve alüminyum tuzları, sentetik organik polimer koagülantlar arasında polietilen imin ve poliakrilamid türevleri bulunmaktadır.

Ayrıca, doğal koagülantlara da çeşitli bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilen malzemelere örnek gösterilebilir [46].

3.3.2 Elektriksel Koagülasyon

Su arıtımında elektrokimyasal yöntemler 20. yüzyılın başlarından beri kullanılmaktadır. Elektrik enerjisinin suyun arıtılmasında kullanılması fikri ilk kez 1889'da İngiltere'de önerilmiştir. Ardından mineral zenginleştirme amacıyla elektroliz uygulaması 1904'te Elmore tarafından patentlenmiştir. Elektrokoagülasyon yöntemi, gemilerdeki sintine sularının arıtımında 1906 yılında uygulanmış ve Dietrich tarafından patenti alınmıştır. Elektrokoagülasyon yöntemi atık sulardan yağları, hidrokarbonları, askıda katı maddeleri ve ağır metalleri gidererek ince dağılmış tanecikleri kararsızlaştırıp çöktürebilme imkanı tanır. Elektrot olarak genellikle alüminyum veya demir kullanılır. Elektrotlardan doğru akım geçirilmesi sonucu anotta bulunan alüminyum ve demirin tuzları oluşur ve suya geçer. Sudaki metal katyonları, katotta suyun elektrolizi sonucu oluşan hidroksit iyonları ile metal hidroksitlerine dönüşür ve bu durum askıdaki kirletici maddelerin kararsızlaşması ve belirgin topakların oluşmasıyla sonuçlanır. Yoğunluklarına göre bu topaklar su yüzeyinde yüzebilir ya da çökebilir [47].

3.3.3 Oksidasyon – Ozonlama

Kirli suların arıtılmasında kirletici moleküllerin uzaklaştırılması kadar zararlı mikroorganizmaların da etkisizleştirilmesi çok önemlidir. Ozonlama ve oksidasyon prosesleri, atık ve kirli sulardaki zararlı mikroorganizmaların bertarafı amacıyla uygulanan bir dezenfeksiyon yöntemidir. Mikroorganizmaların dezenfeksiyonu sadece insan sağlığını etkilemez, İstilacı mikroorganizmaları içeren atık suların çevreye deşarjı, çevrede bu türlerin hızla yayılması ile sonuçlanır ve bu durum biyoçeşitliliğin azalması ya da kaybı ile sonuçlanabilir. Dolayısıyla bu istilacı mikroorganizmalar çevre için de büyük bir tehdit oluştururlar [48]. İleri oksidasyon prosesleri, güçlü oksidatif yeteneklere sahip ve yüksek reaktiviteye sahip oksijen türleri üreten bir dizi kimyasal süreci içerir. Bu süreçlerin arasında hidroksil radikalleri, süperoksit radikalleri, hidroperoksit radikalleri ve hidrojen peroksit molekülleri bulunmaktadır. Ozon (O_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2)nin 2:1 mol oranındaki kombinasyonu, tatlı su sistemlerinde sinerjik bir dezenfeksiyon etkisi yaratır. Ancak, aşırı miktarda hidrojen peroksitin varlığı, rekabetçi reaksiyonlardan

dolayı parçalanma sürecini engelleyebilir. Peroksimonosülfat ve peroksidisülfattan elde edilen sülfat radikallerini kullanan yeni ileri oksidasyon prosesleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Persülfatların eklenmesi, ozonun parçalanmasını önemli ölçüde hızlandırır, ancak optimal dozajlar için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Aşırı persülfatlar, sülfat radikallerini tüketerek arıtma verimliliğini azaltabilir. Ozonun diğer oksitleyici ajanlarla birleştirilmesi, dezenfeksiyon için gereken ozon dozunu azaltabilir ve yan ürün oluşumunu sınırlayabilir. Alkil gruplar, tersiyer alkol ve humik maddeler, hidroksil radikal aktivitesine müdahale eder. Deniz suyunda, inorganik karbon ve belirli iyonlar, hidroksil radikallerini tüketerek dezenfeksiyon kinetiğini değiştirir [48].

3.4 Biyolojik Arıtma

Biyolojik su arıtma işlemleri gün geçtikçe daha fazla başvurulmuş işlemler olmaktadır. Birçok su arıtma tesisinde popüler olan bu işlemlerin, fiziksel ve kimyasal arıtma proseslerine göre düşük maliyet, uygulama kolaylığı ve daha düşük ikincil kirliliğe sebep olma gibi üstün avantajları vardır. Bu avantajlar biyolojik arıtma proseslerini popülerleştirmektedir [49].

Biyolojik arıtma işlemleri mikroorganizma tabanlı arıtma prosesleridir. Bu işlemlerin mühendislik tasarımları mikroorganizmaların kendilerinden çoğalarak yaşamsal faaliyetleri sonucu sudaki toksik materyallerin uzaklaştırılmasını hedefler. Birçok kimyasal ve fiziksel işleme göre daha düşük maliyetli ve verimlidir. Bu işlemlerde insan ve çevre sağlığına zararlı mikroorganizmaların çoğalmaması çok önemlidir. Proseslerin mühendisliği doğru yapıldığı durumlarda işlemin devamlılığı için sürekli koşulların değiştirilmemesi gerekmektedir. Kendi içerisinde işlem gerekli madde dönüşümünü sağlayabilmektedir. Mikroorganizmaların basit yapısı, farklı ortam koşullarına uyum sağlamalarını kolaylaştırırken bu durum da adaptasyonlarını artırabilir. Böylece, maliyetlerin düşürülmesi açısından önemli bir avantaj sunar [50].

4.1 Giriş

Kirli suların arıtılma işlemleri için ilk akla gelen düşük maliyet ve uygulama kolaylığı nedeniyle biyolojik arıtma olmaktadır. Ancak biyolojik arıtma işlemlerinde boyar maddeler, fenolik bileşikler veya farmasötikler gibi kompleks yapıli bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması kolay olmadığından kullanım zorlukları mevcuttur. Ayrıca biyolojik arıtmada mikroorganizmalar için uygun koşulların oluşturulması ve devamlılığı sağlamak büyük bir dezavantajdır. Suların arıtılmasında koagülasyon yönteminde ise çok fazla atık çamur olması başka sorunlara yol açmaktadır. İleri oksidasyon tekniklerinde ise hem büyük su kütlelerine uygulanamakta hem de işlem sırasında başka kimyasallara gerek duyulmaktadır [43].

Adsorpsiyon işlemi diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı ve maliyetinin düşük olması nedeniyle çok tercih edilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon, kirletici moleküller ile atık su haline gelmiş bir numunenin katı fazdaki adsorban maddenin yüzeyinde tutunarak sudan ayrılması ile sonuçlanan kirlilik giderimi yöntemidir.

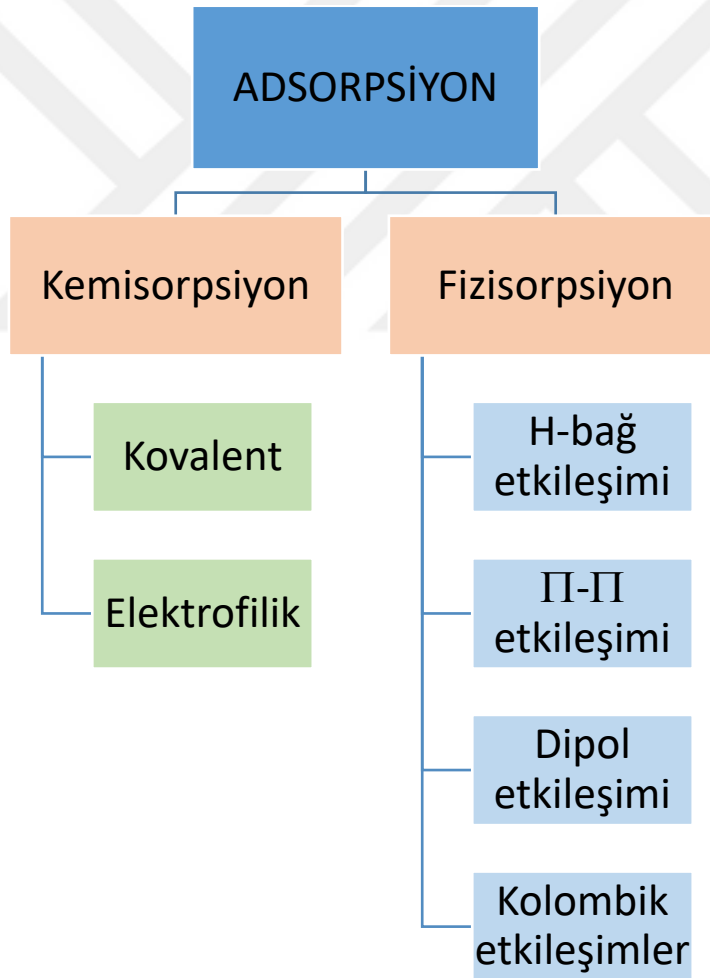
4.2 Adsorpsiyon Mekanizması

Genel olarak adsorpsiyon işlemi elektrostatik etkileşimler, π - π etkileşimi, hidrojen bağları kompleksleştirme ve katyon köprüleri ile meydana gelir. Kirletici olarak seçilen boyar maddenin ve adsorban maddenin özelliklerine göre adsorpsiyon işlemi belli bir mekanizma üzerinden yürür. İlave olarak, sorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon mekanizmasından daha fazlasını izler. Literatürde ilave olarak azo bağının indirgenmesi, bio-sorpsiyon, amin ve sülfonik grupların dışarılması gibi özellikli mekanizmalarda mevcuttur. Genel olarak adsorpsiyon mekanizması fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon olmak üzere iki temel mekanizma üzerinden yürümektedir. Şekil 4.1 de adsorpsiyon mekanizması gösterilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinin kirli suları arıtmada düşük enerji tüketimi, yüksek sürdürülebilirlik, ikincil bir kirliliğe sebep olabilecek ara ürünler oluşturmaması,

işlem tasarımının basitliği, büyük ölçeklerde uygulandığında uygun maliyet ve etkili bir arıtma sağlaması gibi üstün özellikleri vardır [43]. Su kirleticilerin adsorpsiyon verimliliği, adsorbanın yüzey alanı, adsorbandaki spesifik aktif bölgeler ve adsorbanın gözenekli yapısıyla ilgilidir. İdeal bir adsorbanın yüzey alanı yüksek, gözenekli ve spesifik aktif bölgeleri bol olmalıdır.

Su kirleticisi madde molekülleri adsorban yüzeyine fiziksel ya da kimyasal etkileşimler ile tutunabilir. Bu etkileşim türü adsorpsiyon çeşidini belirler. En genel bakış açısıyla adsorpsiyon çeşitlerini bu etkileşim türlerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana başlık içerisinde değerlendirmek mümkündür [44].



Şekil 4.1 Adsorpsiyon mekanizması

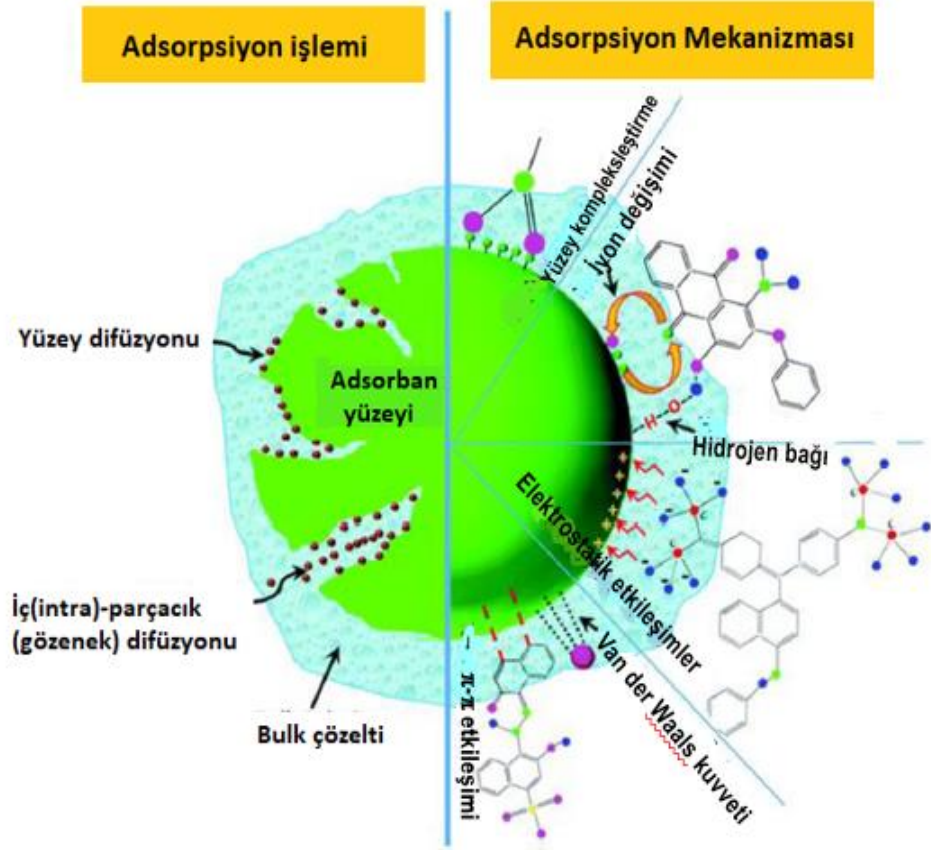
4.2.1. Kemisorpsiyon

Kemisorpsiyon bir adsorbat bir substrata elektron ortaklaşması veya transferi ile kovalent olarak bağlandığında meydana gelir. Kemisorpsiyonun esaslı sıvı yüzeyi ve çözücü molekülleri arasında var olan kimyasal kuvvetlere dayanır. Kemisorpsiyon meydana geldiğinde adsorpsiyon ısısı oldukça büyüktür. Oda sıcaklığında meydana gelebilir. Olayı reversibl hale getirebilmek için sıcaklıkta büyük bir artış gereklidir.

4.2.2. Fizisorpsiyon

Fizisorpsiyon işlemi adsorbat ve adsorban molekülleri arasında mevcut olan moleküller arası kuvvetler nedeniyle oluşur. Bu moleküllerarası kuvvetler dipol-dipol kuvvetleri, van der Waals etkileşimleri gibi zayıf elektrostatik etkileşimlerdir. Çünkü van der Waals etkisi herhangi iki tanecik arasında mevcutsa, gerçek adsorpsiyon herhangi bir güçlü substart üzerinde meydana gelecektir. Adsorpsiyon işlemi moleküllerarası etkileşimin bir sonucu olarak meydana gelir. Sonuç olarak sınırlayıcı gücü yüksek değildir. Düşük adsorpsiyon ısısı ve hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon oranlarına sahiptir. Yüzeye tutunan moleküller, kolayca yüzeyden ayrılacak durumda olur, bu durumda adsorpsiyon işlemi de reversibl hale getirilebilir.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve çözünen moleküller arasındaki moleküllerarası etkileşimler, çözünen molekülleri arasındaki kuvvetten daha güçlü olduğunda saf akışkan fazda oluşur. Sonuç olarak bir fizisorpsiyon reaksiyonu ekzotermidir. Fizisorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur. İşlem ekzotermik reaksiyonun ısısı ile kolayca gerçekleşir. Denge basıncında adsorbe olmuş miktar artan sıcaklık değeri ile azalmalıdır. pH değişimleri de fiziksel adsorpsiyonu etkiler.



Şekil 4.2 Adsorpsiyon mekanizması [Kausar A., ve ark., 2023]

4.2.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

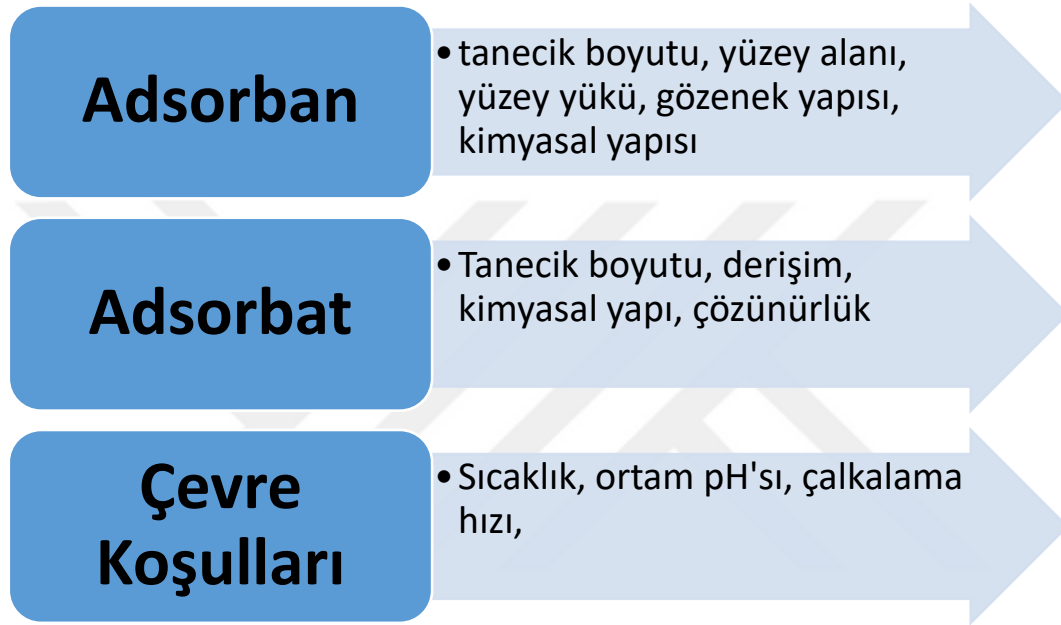
Her iki adsorpsiyon türünün birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon işlemleri fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş tamamlanır ve genelde adsorpsiyonun başlayabilmesi için bir eşik sıcaklık değerine ihtiyaç duyarlar. Fiziksel adsorpsiyon ise çoğunlukla sıcaklıktan bağımsız ilerler. Kimyasal adsorpsiyon sonunda desorpsiyon işlemi çoğunlukla zordur ve hatta bazı işlemlerin sonunda mümkün olmaz iken, fiziksel adsorpsiyon işleminin sonunda desorpsiyon işlemi kolaydır. Kimyasal adsorpsiyonlarda bağlanma enerjileri $100 - 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyonlarda yalnızca $10 - 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla çözücünün kaynama noktasından daha düşük sıcaklıkta gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon çoğu durumda çözücünün kaynama noktasının üzerinde gerçekleşir. Fiziksel

adsorpsiyonlarda tek tabakalı ya da çok tabakalı adsorpsiyon mümkünken, kimyasal adsorpsiyonlar daima tek tabakalı adsorpsiyon prosesleridir [51].

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden parametreler başlıca üç grup altında toplanabilirler. Adsorban ve adsorbat moleküllerinin temas süresi de adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir.



Şekil 4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

4.3.1 Adsorbat Molekülleri

Adsorban yüzeyine tutunacak olan adsorbat molekülleri kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterirler.

-Çözünürlük: Tek başına adsorbat moleküllerine bağlı değildir çünkü adsorban moleküllerinin özelliklerine göre değişen bir parametredir. Çözünürlüğü fazla olan adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine tutunmaktansa çözeltide kalmayı tercih edeceklerdir. Çözücü ortamı su gibi amfoterik yapıya sahip bir ortamda bulunduklarında, hidrofilik yapıdaki adsorbat molekülleri çözeltide kalmak

isteyeceklerdir. Hidrofobik gruplara sahip adsorbat molekülleri ise kolayca adsorban yüzeyine difüzlenererek burada birikmek isteyeceklerdir.

-Molekül Büyüklüğü: Adsorbat molekülleri tanecikleri büyük oldukları zaman hareket kabiliyetleri azalacak ve adsorban yüzeyine doğru ilerlemeleri küçük moleküllere göre daha zor olacaktır. Bu durumda da adsorbat moleküllerinin yüzeye adsorbe olma olasılığı azalacaktır.

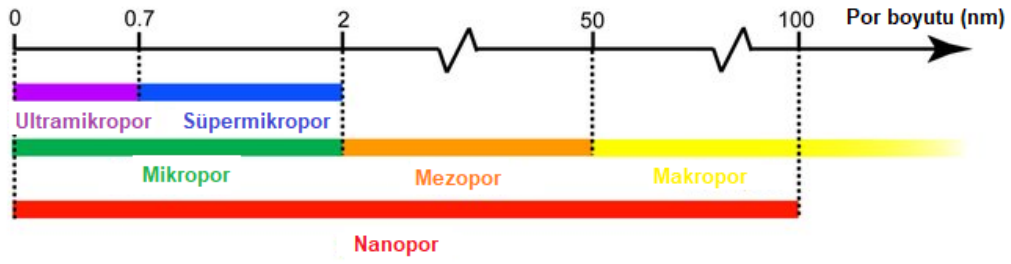
-İyonizasyon Etkisi: Bu direk bir etki değildir. Ortamın pH'sına bağlı olarak değişebilir. Adsorbat molekülleri nötral halde iseler yüzeye daha kolay ulaşarak tutunabileceklerdir. Adsorbat molekülleri iyon halinde ise adsorpsiyon verimi daha az olacaktır.

4.3.2 Adsorban

Adsorbanın kimyasal yapısı çok etkin olurken fiziksel özellikleri de adsorpsiyonu etkileyecektir.

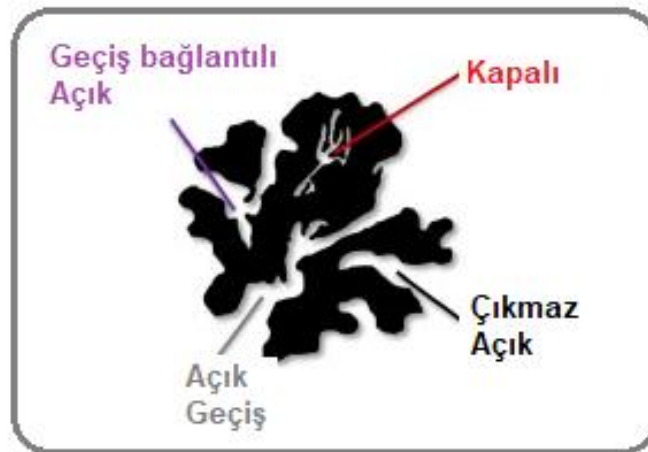
-Yüzey Alanı ve Tanecik Boyutu: Adsorpsiyon işlemi yüzeyde gerçekleştiğinden, yüzey alanının büyük olması adsorban için tercih edilen bir özelliktir. Yüzey alanı büyüdükçe adsorbat moleküllerinin yüzeyde tutunacağı merkez sayısı artacağı için adsorpsiyonun gücü de artacaktır. Tanecik boyutu ile yüzey alanı ters orantılı olduğundan, tanecik boyutu küçüldükçe adsorban moleküllerinin yüzey alanı artacaktır. Adsorban molekülleri toz, granül, çubuk, pellet şeklindeki formlarda kullanılabilirler.

-Gözenek Boyutu ve Gözeneklilik: Adsorban yüzeyinde yeralan por veya gözenek olan adlandırılan şekiller adsorsiyonda oldukça önemlidirler. Gözenek genişliği, gözenek çapı ve gözenek derinliği gibi parametrelerle tam boyutları belirlenebilmektedir. Gözenek genişliği iki zıt duvar arasında kalan uzaklık olarak tanımlanmaktadır. Gözenek boyutunun sınıflandırması Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği olarak bilinen IUPAC tarafından yapılmıştır (Şekil 4.4). Gözenek boyutu 2 nm den daha küçük ise bunlar mikropor olarak adlandırılmaktadır. Mikroporlarda kendi içinde süpermikropor ve ultramikropor olarak ayrılmaktadır. Ultramikroporların boyutları 0,7 nm den küçüktür.



Şekil 4.4 Gözenek boyut sınıflandırması (IUPAC'a uygun) (Maarten Biesheuvel, 2013)

Gözenek yapıları da açık ve kapalı olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Açık gözenekler kendi aralarında birbirine bağlı (geçiş bağlantılı) ve çıkmaz açık (kör) gözenekler olarak da farklı biçimlerde olabilirler (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Gözenek türleri

Gözenekliği tanımlarken kullanılan bazı terimler Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1 Gözenek (por) ile ilgili terimler

Terim	Tanım
Açık gözenek	Boşluk veya yüzeye erişimi olan
Birbirine bağlı gözenek	Diğer gözeneklerle ilişkisi olan
Kör gözenek	Yüzeye tek bağlantısı olup diğer tarafları kapalı olan
Kapalı gözenek	Yüzeye bağlantısı olmayan
Gözenek boyutu	Gözenek genişliği
Gözenek hacmi	Adsorban taneciklerinin çok küçük açıklıkların toplam hacmidir.
Gözeneklilik	Toplam Gözenek hacminin görünür tanecik veya toz hacmine oranı
Toplam gözeneklilik	Boşluk ve açık ve kapalı gözenek hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı
Açık gözeneklilik	Kapalı gözeneklilik dışında kalan gözeneklerin hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı

4.3.3 Çevre Koşulları

Adsorpsiyon işlemini adsorbat ve adsorban dışında sıcaklık, temas süresi, karıştırma (çalkalama) hızı ve pH gibi faktörlerde etkilemektedir.

- Sıcaklık: Adsorpsiyon ısısı ile doğrudan ilişkili olan sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Eğer bir adsorpsiyonun ısı

ekzotermik ise sıcaklık artkça adsorpsiyon verimi azalacaktır. Bu durumda adsorpsiyon sıcaklığının düşürölmesi verimi artıracaktır. Endotermik adsorpsiyon ısısına sahip işlemlerde ise sıcaklık artığında adsorpsiyon işleminin güzü daha da artacaktır.

- pH: Çözeltinin pH'sı adsorbanın yüzey yükü üzerinde etkilidir çünkü adsorbat molekülleri farklı iyonlaşma derecelerine sahiptirler. İzoelektrik nokta da adsorbanın yüzey yükü ile doğrudan ilişkilidir. Çözeltide mevcut hidroksonyum ve/veya hidrojen iyonları adsorban yüzeyine tutunacakları için adsorbat moleküllerinin yüzeye tutunmasını engelleyebilirler.

-Temas Süresi: Adsorpsiyon işlemi yarışmalı bir süreç olduğundan, adsorpsiyonun başlangıcında adsorban yüzeyindeki tüm gözenekler boştur ve adsorbat molekülleri bu boş merkezlere doğru ilerlerler ve ilk karşılarna çıkan gözenekleri doldururlar. Zaman ilerledikçe adsorban yüzeyindeki gözeneklerin sayısı azalır, belli bir süre sonra gözenekler tamamen adsorbat molekülleri ile dolar, bu da adsorpsiyonun sonudur. Adsorpsiyon hızı gittikçe azalır ve denge değerine ulaşır. Adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşit olduğundan sistem dengeye ulaşmıştır.

4.4 Adsorbanların Sınıflandırılması

Adsorbanların sınıflandırılması kaynağına ve yapısına göre yapılabilir. Kaynağına göre adsorbanlar temel olarak doğal ve sentetik adsorbanlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

4.4.1 Doğal Adsorbanlar

Adsorbanlar kaynak olarak doğal ürünlerden elde ediliyorsa doğal adsorban olarak adlandırılır. Doğal adsorbanlarda alt gruplara ayrılabilirler. En önemlisi de doğal atıklardan elde edilen adsorbanlardır.

4.4.1.1 Doğal Polimerler

Nükleik asitler, polipeptitler ve polisakkaritler gibi doğal polimerler biyolojik sistemlerin temel bileşenleridir ve her birinin yerine getirdiği canlılık için vazgeçilmez rolleri vardır. Selüloz ve protein gibi doğal polimerler bitki ve hayvan

hücrelerinin yapısal bütünlüğünü korumasını sağlarken hemoglobin hücrelere oksijen taşınması görevini üstlenmiştir. Nişasta, lignin selüloz, kitin, kitosan gibi doğal polimerler kolaylıkla elde edilebilir, düşük maliyetli, biyobozunur yapılardır ve en önemlisi ekotoksik etkileri yoktur. Doğal polimerlerin uzun zincirli yapılarını dolduran çok çeşitli ve yüksek miktarda fonksiyonsiyonel grup içeren yapıları sayesinde pek çok kirletici molekül ile etkileşimi kolaydır. Tüm bu etkenler bir araya geldiğinde doğal polimerler oldukça yüksek potansiyelli adsorban malzemelerdir. Dünya çapında her yıl 2 milyar tondan fazla doğal polimer tarımsal atık olarak doğaya salınmaktadır [52].

Doğal polimerler bitki hayvan ve mikroorganizmalar gibi canlıların canlılık faaliyetleri sonucu oluşmaktadır. Bitkisel kökenli en sık rastlanan doğal polimerler; selüloz, nişasta, lignin, pektin, gibi biyopolimerlerdir. Hayvansal kökenli doğal polimerlere de proteinler, hyalüronik asit, jelatin, kitin, nükleik asitler örnek verilebilir. Mikroorganizma kökenli doğal polimerlere ise aljinat, dekstran, polifosfat gibi biyopolimerler örnek verilebilir. Bu doğal polimerler çevreye karıştıktan sonra mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla parçalanıp faydalı besin maddelerine dönüştürülürler. Ve çevre kirliliğine sebep vermezler. Bu sebeple doğal polimerlerin birçok alanda olduğu gibi adsorpsiyon işlemlerinde de uygulama alanı her geçen gün artmaktadır [52].

4.4.1.2 Karbonize Biyokütller

En genel tanımı ile biyokütle, canlılık faaliyetini kaybetmiş bitki, hayvan ve mikroorganizma kalıntıları ve organik madde ve doğal polimer içeriği yüksek canlı atıklarını işaret eden genel bir terimdir. En yaygın kullanımı tarım faaliyetleri sonucu oluşan bitki kalıntıları işaret etmektedir. Biyokütleyi oluşturan karbon içeriği yüksek bileşiklerin uygun kalsinasyonu ile karbon, azot, oksijen ve diğer elementlerden oluşan, karbon bazlı yapılar karbonize biyokütle olarak adlandırılabilir. Biyokütleden farklı karbonizasyon teknikleri kullanılarak 0 boyutlu karbon kuantum noktaları, 1 boyutlu karbon nano tüpler, karbon fiberler, 2 boyutlu karbon filmler, 3 boyutlu aktif karbon, hidrotermal karbon ve karbon aerogeller gibi yüksek teknoloji yapılar elde edilebilir. Karbonize biyokütle malzemeler, çok

geniş yüzey alanına, fazlaca miktarda aktif adsorpsiyon bölgelerine, çeşitli fonksiyonel gruplarla spesifikleşmiş aktif bölgelere ve yüksek elektron taşıma verimliliğine sahiptir. Bu özellikleri karbonize biyokütleleri çok kullanışlı adsorbentler yaptığı gibi aynı zamanda oldukça iyi fotokatalizör bileşenleri olarak uygulama alanı açmaktadır. Günümüzde karbonize biyokütleler gaz adsorpsiyonlarında ve çeşitli su arıtma proseslerinde organik ve anorganik kirleticilerin giderimi amacıyla değerlendirilmektedir [53].

4.4.1.3 Kil ve Killi Adsorbanlar

Atık suların arıtılması problemi ile mücadelede en sık başvurulanan doğal adsorbanlardan biri de kil ve killi malzemelerdir. Kil, doğada çok bol bulunan, ekotoksik özelliği bulunmayan, dayanıklı ve oldukça uygun maliyetli bir doğal materyaldir. Tabakalı yapısı kile yüksek yüzey alanı kazandırmaktadır. Kil yapılarının şişme, değişme ve iyon değiştirme yetenekleri onları arıtma, kağıt, kozmetik, boya, ilaç ve seramik gibi endüstriler için düşük maliyetli mükemmel hammadde haline getirmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında çeşitli kil yapıları doğrudan uygulanabildiği gibi kalsinasyon, asit-baz aktivasyonu, katyonik değişim, organik bileşiklerin aşılınması gibi çeşitli modifikasyonlarla adsorpsiyon yetenekleri kolaylıkla arttırılabilir [54].

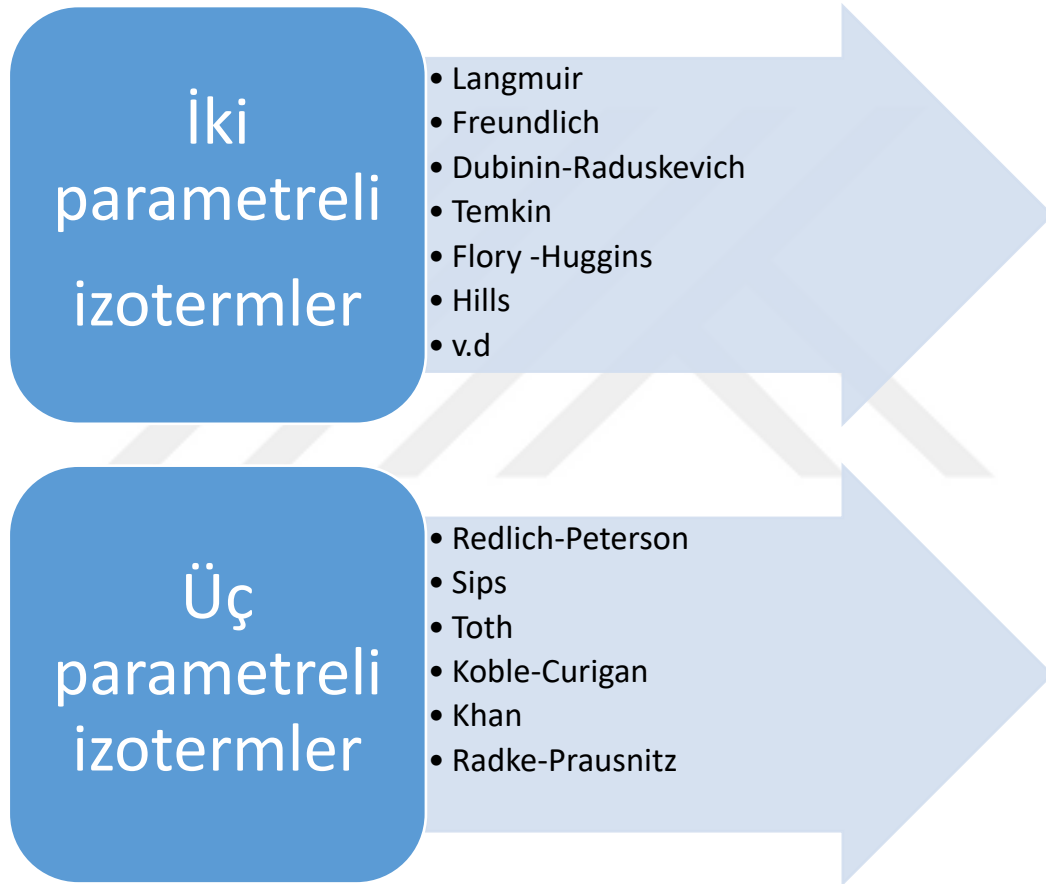
4.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile sıvı ya da buhar buhar fazındaki adsorbat moleküllerinin arasındaki ara yüzeyde gerçekleşen bir yüzey olayıdır. Bu yüzey olayı sırasında çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimler gerçekleşir. Uzun yıllardır araştırmacılar bu etkileşimleri anlamak ve etkileşimlerin mekanizmalarını açıklamak için adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi denemeleri matematiksel modellemelere başvurmaktadır [55]. 1918 yılında Irving Langmuir, cam, mika ve platin yüzeylerine su buharı, karbon monoksit, karbon dioksit, metan, oksijen ve azot gazlarının adsorpsiyonunu gözlemlediği çok sayıda deney yaptı ve sonunda Langmuir İzoterm denklemi olarak bilinecek ilk izoterm modelini önerdi [56]. Langmuir'in önerdiği denklem tek tabakalı adsorpsiyonların mekanizmasını çok iyi açıklasa da çok tabakalı adsorpsiyonları açıklamada yetersiz kalıyordu. Farklı maddelerle farklı koşullarda yapılan adsorpsiyon işlemleri farklı mekanizmalarda

yürüyordu. İlerleyen yıllar boyunca her biri farklı bir mekanizmayı açıklayan çok çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir [57].

4.5.1 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için geliştirilmiş pek çok izoterm modeli mevcuttur. Bu izoterm modelleri iki ve üç parametrelilik olarak kendi içlerinde de ayrılabilir. Ayrıca BET, FHH ve MET gibi çok tabakalı fiziksel sorpsiyon izotermi de mevcuttur [58].



Şekil 4.6 İki ve üç parametrelilik adsorpsiyon izotermi [58].

4.5.1.1 Langmuir İzotermi Modeli

Langmuir tarafından geliştirilen en eski izoterm modellerinden biridir. Bu modelde adsorban yüzeyinin homojen olduğu ve her bir aktif merkeze tek bir adsorbat atomunun tutunduğu varsayılır. Adsorpsiyon işleminde adsorban yüzeyleri dolduğundan işlem tamamlanmış olduğundan işlem tek tabakalıdır. Adsorban yüzeyine tutunan adsorbat moleküllerinin birbirinden etkilendiği öngörülür. Bu izoterm

modelinden, adsorbanın etkinliğini belirleyen bir parametre olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunabilir [59].

Bu model doğrultusunda;

$$k_1 P(1 - \theta)S dt = k_2 \theta S dt \quad (4.1)$$

(4.1) eşitliği yazılabilir. Bu eşitlikte S, adsorbanın toplam yüzeyini, θ , adsorban ile kaplanan yüzeyin kesrini ve $(1-\theta)S$ ise serbest yüzeyi temsil etmektedir. Eşitlik (4.1)'den θ çözülürse;

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad (4.2)$$

Kaplanan yüzey kesri hesaplanmış olur. Eşitlikteki tüm terimler k_2 'ye bölünürse k_1/k_2 oranı Langmuir denge sabitini verir.

$$K_L = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.2), Eşitlik (4.3) birleştirilirse kaplanan yüzey kesri Langmuir sabitine bağlı olarak elde edilmiş olur.

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (4.4)$$

Kaplanan yüzey kesri ile adsorbanın birim alanında adsorplanan gaz miktarı orantılı olmalıdır. Bu miktar “y” ile ifade edilecek olursa aradaki bağıntı Eşitlik 4.5'teki gibi olmalıdır.

$$y = k\theta = \frac{kK_L P}{1 + K_L P} \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.5)'deki (kK_L) değerinin çarpımı sabit bir sayı olduğundan bu çarpım a_L olarak gösterilirse, denklemin son hali;

$$y = \frac{a_L P}{1 + K_L P} \quad (4.6)$$

şekline gelir. Eşitlik (4.6) Langmuir adsorpsiyon izotermine ait matematiksel denklemdir. a_L ve K_L değerleri bu eşitlikteki adsorpsiyon sürecine ait sabit

değerlerdir. y , bir gram adsorban tarafından adsorplanan maddenin gram türünden kütlesi ise;

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a_L} + \frac{K_L}{a_L} P \quad (4.7)$$

(4.7) eşitliği elde edilir. Bulunan bu son eşitlik, çözültide gerçekleşen adsorpsiyon işlemine uygun hale getirilirse;

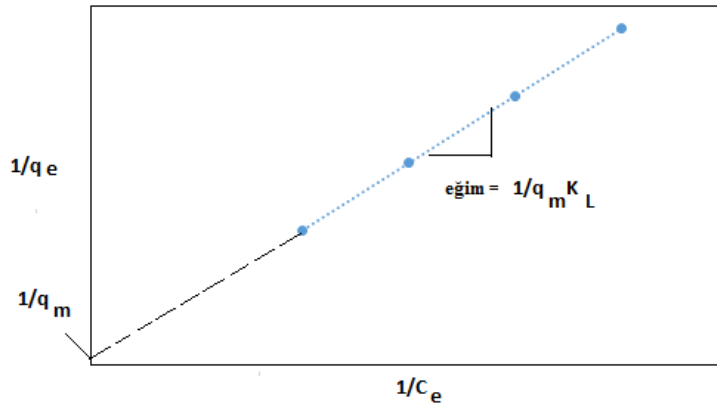
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.8)$$

Eşitlik (4.8) de ifade edilen parabolik bir eşitlik denklemi elde edilir. Bu eşitlikte; q_e , Denge adsorpsiyon kapasitesini, q_m , tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini, C_e , denge adsorbat konsantrasyonunu, K_L ise, adsorpsiyon enerjisiyle ilişkili Langmuir sabitini temsil etmektedir.

(4.8) deki parabolik denklem doğrusal hale getirilirse, doğrusal Langmuir izoterm denklemi elde edilmiş olur:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (4.9)$$

Bu doğrusal denklem yardımıyla hem q_m hem de K_L değeri kolaylıkla hesaplanabilir.



Şekil 4.7 Langmuir izoterm grafiği

Langmuir izoterminden elde edilen Langmuir denge sabiti kullanılarak Ayrılma faktörü olarak isimlendirilen R_L değeri bulunur. R_L değerinin diğer ismi denge parametresidir ve adsorpsiyonun durumu hakkında bilgi verir [Amandeep, K.,2013].

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte;

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L mg^{-1})

Tablo 4.2 R_L değerlerinin yorumu

$R_L > 1$	Tercih edilmez
$0 < R_L < 1$	Adsorpsiyon olur
$R_L = 0$	İrreversibl

4.5.1.2 Freundlich İzoterm Modeli

1906 yılında heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklamak için Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Bu modelde adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modelinden farklı olarak çok tabakalı olduğu öngörülmektedir

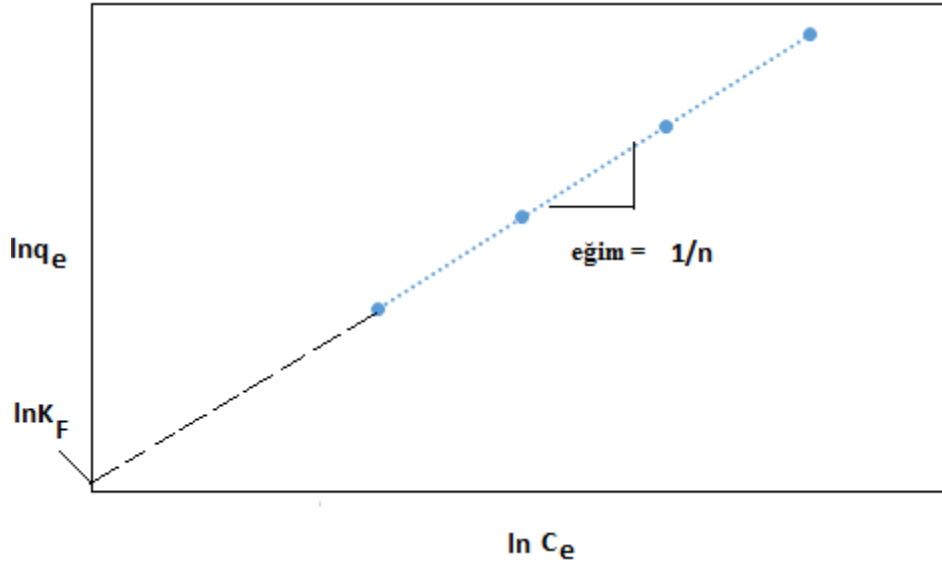
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbatın denge miktarını (mg g^{-1}), K_F , adsorpsiyon kapasitesi ile alakalı Freundlich sabitini [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$], C_e , Çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonunu (mg L^{-1}), $1/n$ sabiti ise adsorpsiyon yoğunluğunu temsil etmektedir [Lin, S. ve Juang, R.,2009].

n , sıcaklığa bağlı karakteristik bir sabittir ve çoğu durumda 1'den büyüktür. Bu parametre yükseldikçe izoterminden daha fazla sapmalar görülür. Denklem, doğal logaritması alınarak Eşitlik (4.12)'deki gibi doğrusal hale getirilebilir [Jaerger S., ve ark., 2015], [Huang J ve ark., 2012].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4.12)$$

Bir adsorpsiyon işleminde $\ln C_e$ 'ye karşı çizilecek $\ln q_e$ grafiği ile elde edilen izoterm doğrusunun eğimi $1/n$ değerini, doğrunun kesim noktası ise $\ln K_F$ değerini verir.



Şekil 4.8 Freundlich izoterm modeli grafiği

4.5.1.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Langmuir izoterm modelinin tek taabakalı adsorpsiyonları başarı ile açıklayabilmesinin ancak çok tabakalı adsorpsiyonları açıklamada yetersiz kalması üzerine Brunauer, Emmett ve Teller, birden çok tabakaların oluştuğu çok tabakalı adsorpsiyon süreçlerini açıklayabilen Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi önermişlerdir. BET izotermi adsorpsiyon süreçlerini tümüyle açıklayamamakla birlikte, adsorban materyalinin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla oldukça kullanışlıdır. BET izotermi için Eşitlik, (4.13) ile verilmiştir [Weber WJ., 1972], [Smith, JM., 1979], [Treybal, RE., 1981].

$$q_e = \frac{BC_e q_{max}}{(C_s - C_e) + (B+1) \cdot \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (4.13)$$

Burada; q_e , Birim adsorban üzerinde dengede adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}), B , Yüzeyle iç etkileşme enerjisini temsil eden bir sabiti, C_e , Denge çözelti konsantrasyonunu (mg L^{-1}), q_{max} , Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (mg g^{-1}), C_s ise, Çözünenin doygunluk derişimini (mg L^{-1}) temsil etmektedir.

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon işleminin hızını belirlemek üzere yapılan denemeler adsorpsiyon kinetiği denemeleridir. Adsorpsiyon işleminin mekanizmasına göre bu işemi karakterize etmek üzere farklı kinetik modeller geliştirilmiştir. Başlıca adsorpsiyon kinetik modelleri [Kumar, M., Tamilarasan, R., 2013], [Pan ve ark, 2008]:

- Yalancı birinci mertebe kinetik model (Lagergren kinetik modeli veya Pseudo-first-order kinetic model)
- Yalancı ikinci mertebe kinetik model (Pseudo-second-order kinetic model)
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

Olarak değerlendirilebilir.

4.6.1 Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Modeli

1898 yılında Lagergren tarafından birinci mertebeden hız denkleminin adsorpsiyon işlemlerine uyarlanmasıyla yeni bir eşitlik türetilmiştir. Eşitlik (4.14) Lagergren tarafından tarafından önerilmiş olan yalancı birinci mertebe modele ait diferansiyel hız eşitliği gösterilmiştir [Duran, C., 2011].

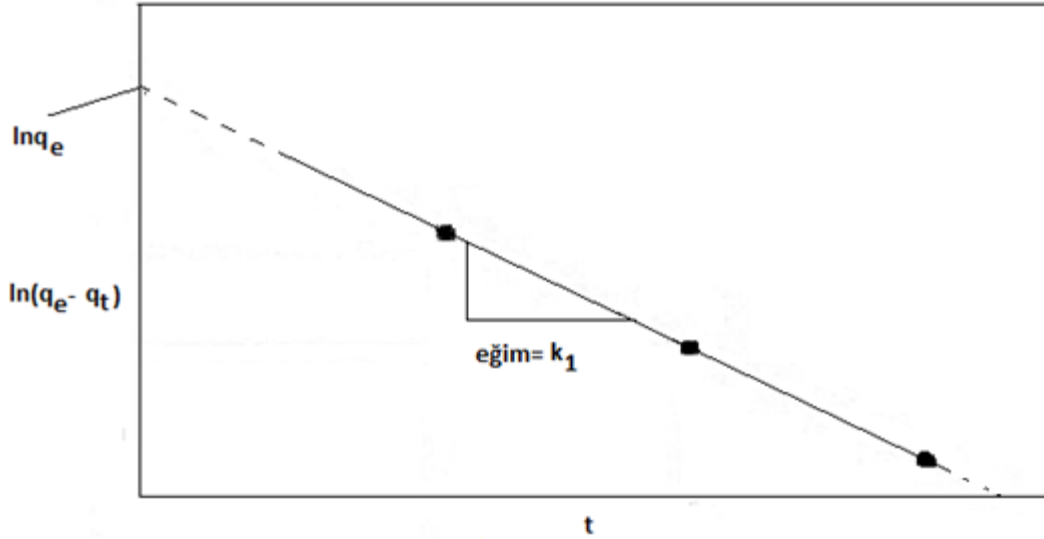
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.14)$$

Eşitlik (4.14)'deki ifadenin integrali alınırsa eşitlik (4.15) elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.15)$$

Burada q_e , denge adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), q_t , t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), k_1 , : yalancı birinci mertebe hız sabitini (dak^{-1}) ifade etmektedir.

Eşitlik (4.15) grafiğe geçirildiği takdirde birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti k_1 ve denge anındaki adsorplanan adsorbat miktarı belirlenebilir.



Şekil 4.9 Lagergren (Yalancı-birinci mertebe) kinetik model grafiği

4.6.2 Yalancı-İkinci Mertebe (Ho ve McKay) Kinetik Modeli

Yalancı birinci mertebe hız eşitliğinin cevap vermediği durumlar için Ho ve McKay tarafından yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon hız eşitliği önerilmiştir (Eşitlik 4.16) [Ho, Y.S., McKay, G., 1998)], [Ho, Y.S., McKay, G., 2000].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.16)$$

Eşitlik (4.16) nin integrali alınırsa Eşitlik (4.17) gösterilen doğru denkleminin karşı gelen integral hız eşitliği elde edilir.

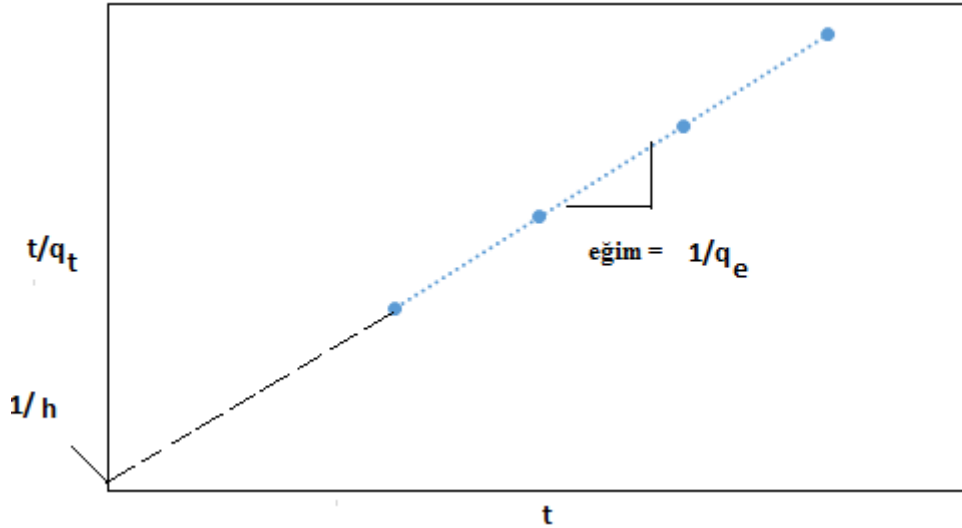
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.17)$$

Eşitlik (4.17) deki terimler;

k_2 : yalancı ikinci mertebe spesifik adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)

q_t ve q_e ; t anındaki ve denge anındaki adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1})

Eşitlik (4.23) kullanılarak çizilen grafik yardımıyla q_e ve k_2 hız sabiti değerleri bulunabilir. [Edebali, S., Pehlivan, E., 2014].



Şekil 4.10 Yalancı-ikinci mertbe kinetik modeli grafiği

4.6.3 Parçacık İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris)

Özellikle son yıllarda önemi daha fazla ortaya çıkan Partikül içi difüzyon –PID- modeli 1963 yılında Weber ve Morris tarafından önerilmiştir [Wu, FC., ve ark 2009]. Literatürde mevcu çalışmalar incelendiğinde PID modelinin üç farklı biçimde incelendiği görülmüştür.

i-qt değerleri $\sqrt{t}$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen orjinden geçen doğru

ii) tüm işlem gözönüne alındığında $\sqrt{t}$ değerlerine karşı qt arasında çizilen farklı eğimlere sahip 2 veya 3 adımlı doğrular elde edilir. Bu biçimde, dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon ilk adımda meydana gelir; ikinci adım, parçacık içi difüzyonun kontrol edildiği kademeli adsorpsiyon adımıdır ve üçüncü adım, çözünenin daha büyük gözeneklerden mikro gözeneklere doğru yavaşça hareket ettiği ve düşük adsorpsiyon hızına neden olduğu son denge adımıdır. Bu aşamalar için gereken süre genellikle sistemin tahmin edilmesi veya kontrol edilmesi zor olan değişimlerine (çözünen madde konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban parçacık boyutu dahil) bağlıdır;

iii) q_t , değerleri $\sqrt{t}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun orjinden geçmesi gerekmez. Ancak doğrunun kesim noktası her zaman pozitifdir. Bu adsorpsiyonu hız ve kısa sürede gerçekleştiğini gösterir.

PID modeli için önerilen denklem Eşitlik (4.18) ile gösterilmiştir.

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (4.18)$$

k_i : Hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{ dak}^{-1/2}$).

C : Sınır tabakasının kalınlığı ile alakalı bir sabittir.

4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemlerinde termodinamik parametreler işlem sıcaklığına bağlı olarak kolayca değerlendirilebilir. Adsorpsiyon deneyleri için termodinamik değerlendirmeler, bu tür işlemlerin kendiliğinden olup olmadığı ve uygulanabilirliğini belirlemek için gereklidir. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemlerinden elde edilen deneysel veriler Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°),

Tablo 4.3 Adsorpsiyon kinetiğinde kullanılan modellere ait denklemler

Kinetik model	Doğrusal gösterimi	Grafęi	Referans
Yalancı-birinci mertebe kinetik model	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$	Lagergren, 1898
Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}$	t 'ye karşı t/q_t	Ho ve McKay 1998
İkinci mertebe kinetik model	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	t 'ye karşı $1/(q_e - q_t)$	Banquella ve Benaissa

Tablo 4.3 Adsorpsiyon kinetiğinde kullanılan modellere ait denklemler
(devamı)

Parçacık içi difüzyon modeli	$q_t = k_i t^{0.5} + C$	$t^{0.5}$ 'e karşı q_t	Weber and Morris, 1963
---	-------------------------	--------------------------	---------------------------

entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°), izosterik adsorpsiyon ısısı (ΔH_X), adsorpsiyon potansiyeli (A), atlama sayısı (n), yapışma olasılığı (S^*) adsorpsiyon yoğunluğu (ρ) ve aktivasyon enerjisi (E_a) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılır.

4.7.1. Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°)

Gibbs serbest enerji değişimi, adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşme ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir.

Tablo 4.4 Gibbs Serbest enerjisinin yorumu

$\Delta G^\circ < 0$	Kendiliğinden oluşum
$\Delta G^\circ = 0$	Denge durumu
$\Delta G^\circ > 0$	İşlem koşulları değiştirilmeli

Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}), Eşitlik (4.19) ile hesaplanır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.19)$$

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

T: Sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

Denge sabiti K_d adsorbanın çözüneni tutma yeteneğini ve çözelti fazında hareket etme ölçüsünü gösterir ve Eşitlik (4.20) yardımıyla hesaplanabilir.

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.20)$$

C_a : Denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg L⁻¹)

C_e :Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg L⁻¹)

İşlemin kendiliğinde gerçekleştiği durumda ΔG⁰ (kJ mol⁻¹)’nin değeri negatiftir. Tüm sıcaklıklarda değerlerinde negatif sonuçların bulunması, sorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu göstergesidir.

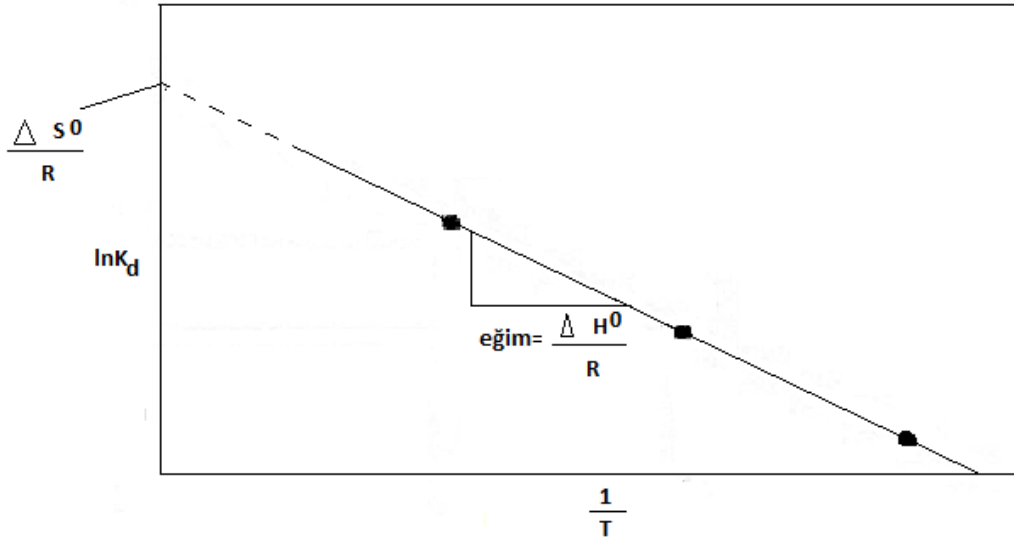
4.7.2. Entalpi Değişimi (ΔH⁰)

Entalpideki değişim (ΔH⁰) sistem ilave iş yapmadığı zaman sabit basınçta ısı olarak sağlanan enerji olarak tanımlanabilir. Entalpi değişimi basınç sabit tutularak sıcaklık değişiminin ölçülmesi ile bulunabilir [Wu, J., ve ark, 2019]. Adsorpsiyon çalışmalarında entalpi değişimi işlemin doğası ve mekanizması hakkında fikir verir ve genellikle van't Hoff denklemi yardımıyla belirlenir [Atkins,PW., Paula JD., 2009].

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.21)$$

lnK_d’nin 1/T’ye karşı grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla ΔH_{ads} ve ΔS_{ads}’un değeri hesaplanabilir [Greluk, M. ve Hubicki Z., 2010].

ΔH⁰, entalpi değişiminin, fiziksel olarak gerçekleşiyorsa entlpi değişim değeri 84 kJ mol⁻¹’den daha küçük olmalıdır. Adsorpsiyon işlemi kimyasal olarak gerçekleşiyorsa entalpi değişim değeri (84-420 kJ mol⁻¹) arasındadır. ΔH⁰ negatif olarak bulunmuşsa adsorpsiyon ekzotermik, pozitif olarak bulunmuşsa endotermik olarak gerçekleşmiştir [Yaneva, Z.L. ve Georgieva, N.V., 2012]. Dengedeki adsorpsiyon miktarının artmasıyla entalpi değişimi azalır [Tang, D., ve ark, 2007].



Şekil 4.11 Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi

4.7.3. Entropi Değişimi (ΔS°)

Entropi değişimi, Eşitlik (4.21) de verilen van't Hoff denkleminde bulunabilir. ΔS° değerinin pozitif olması adsorbanın ilgisinin adsorbat'a doğru olduğunu gösterir. Bunun anlamı adsorban ve adsorbattaki bazı yapısal değişimler nedeniyle katı/sıvı arayüzeyinde rastgele gerçekleşmenin artışına neden olur. $\Delta S^\circ < 0$ olduğunda çözelti içinde, adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri rahat hareket edemezler bu durumda denge adsorpsiyonu artırsa entropide artış görülecektir [Nayak, P.S. ve Singh, B.K., 2007], [Tang, D.,2007].

4.7.4. Isosterik Adsorpsiyon Isısı (ΔH_x)

Adsorpsiyon isosterik ısı sabit basınç ve sıcaklık koşullarında adsorbe olmuş miktardaki sonsuz küçük miktardaki değişime adsorbat entalpisindeki sonsuz küçük miktardaki değişimin oranıdır. Bu parametrede genellikle Clasiusu cpalpeyron eşitliği yardımıyla bulunabilir.

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = - \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (4.22)$$

4.7.5. Atlama(Hopping) Sayısı (n)

Atlama sayısı sorpsiyon işlemi sırasında adsorban yüzeyinde bir boşluk bulduğunda adsorbat molekülleri tarafınan yapılan atlama işlemlerinin sayısı olarak

tanımlanabilir [Menkiti., M.C ve ark., 2014]. Yüzey kaplanması ile ilgili olan atlama sayısı eşitlik (4.23) yardımıyla hesaplanabilir.

$$n = \frac{1}{(1 - \theta)\theta} \quad (4.23)$$

Atlama sayısı adsorpsiyon işleminin nasıl hızlı olduğunu tanımlar. bu nedenle atlama sayısı (n) ne kadar küçükse sorpsiyon işlemi o kadar hızlıdır [Menkiti., M.C ve ark., 2014].

4.7.6. Adsorpsiyon Potansiyeli (A)

Adsorpsiyon potansiyeli bir adsorpsiyon işleminde çözültiden adsorban yüzeyine hareket eden adsorbat moleküllerinin oluşturduğu kimyasal potansiyel olarak tanımlanır [Chowdhurry S., ve ark 2011]. Bu parametre sabit sıcaklıkta adsorbat moleküllerine adsorbe etmek için bir adsorbanın kapasitesini hesaplamak için kullanılabilir. Adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik (4.24) ile hesaplanabilir.

$$A = -RT \ln \frac{C_o}{C_e} \quad (4.24)$$

4.7.7. Adsorpsiyon Yoğunluğu (ρ)

Adsorpsiyon yoğunluğu, bir adsorban yüzeyindeki adsorbat paketlerini değerlendirmek için kullanılan bir parametredir. Genellikle sabit sıcaklık değerleri için geçerlidir [Horsfall M., ve Spiff IA., 2005]. Adsorpsiyon yoğunluğunu hesaplamak için Eşitlik (4.25) kullanılır.

$$\rho = Z_r C_e e^{-\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right)} \quad (4.25)$$

Bu eşitlikte;

ρ:Adsorpsiyon yoğunluğu

Z:Adsorbe olmuş iyon yükü

C_e: Adsorbat çözeltisinin denge derişimi (mol mg⁻¹)

R:İdeal gaz sabiti (J mol⁻¹K⁻¹)

T: Mutlak sıcaklık (K)

4.7.8. Yapışma Olasılığı (S*)

Yapışma olasılığı (sorpsiyon olasılığı), bir adsorbatın bir adsorban üzerinde süresiz olarak kalma potansiyelini gösteren bir parametredir. Adsorbat/Adsorban sisteminin bir fonksiyonudur ve 0-1 aralığında ($0 < S^* < 1$) olması gerekir ayrıca sistemin çalışma sıcaklığına da bağlıdır [Asku Z., 2001]. Yüzey kaplama değeri θ ve aktivasyon enerjisi biliniyorsa kolayca hesaplanabilir.

$$\ln(1 - \theta) = \ln S^* + \frac{E_a}{RT} \quad (4.26)$$

4.7.9. Aktivasyon Enerjisi (E_a)

Aktivasyon enerjisi en basit tanımı ile kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi gereken minimum enerjidir.

Arrhenius bağıntısına göre adsorpsiyon hız sabiti Eşitlik (4.27) ile gösterilebilmektedir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.27)$$

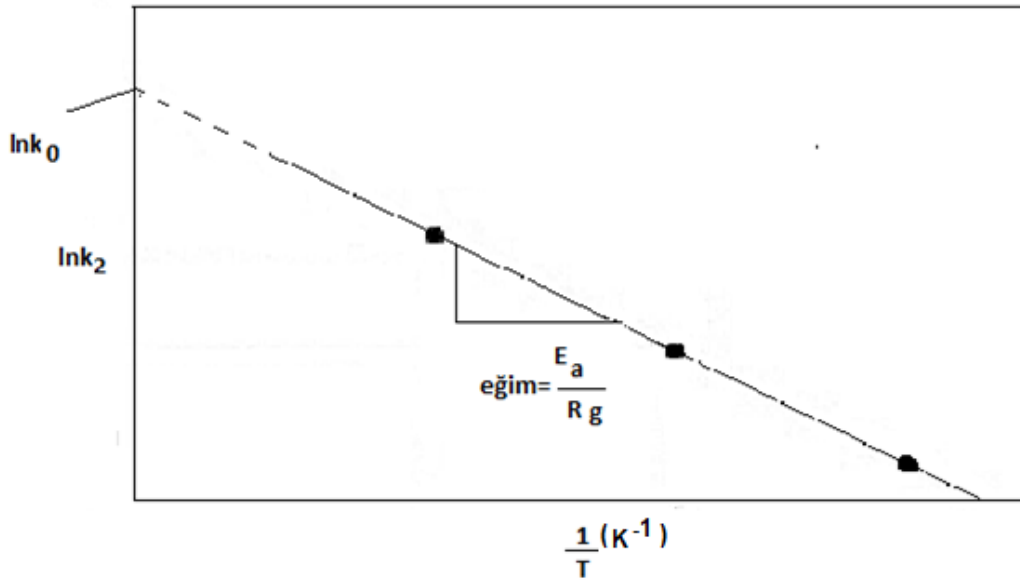
E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ mol⁻¹)

k₀ : Arrhenius sabiti

R_g : Gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

Eşitlik (4.34)'de ifade edilen k₂ değerleri, adsorpsiyon sürecine uyan kinetik modelden elde edilen değerlerdir. 1/T 'ye karşı lnk₂ değerleri grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden Aktivasyon enerjisi bulunabilir [Aladağ, E., 2014].

Adsorpsiyon işleminin fizisorpsiyon veya kemisorpsiyon olup olmadığı aktivasyon enerjisi değeri ile belirlenebilir. Aktivasyon enerjisi < 88 kJ mol⁻¹ olduğunda işlemin fizisorpsiyon şeklinde gerçekleştiği düşünülür. Aktivasyon enerjisi > 88 kJ mol⁻¹ ise işlem kemisorpsiyon şeklinde oluşuyordur. [Aladağ, E., 2014].



Şekil 4.12 Aktivasyon enerjisine ilişkin $\ln k_2 - 1/T$ grafiği

4.8 Turunç Bitkisi

Turunçgil cinsi dünya çapında önemli bir temel üründür. Uzun süreli ıslah ve çok sayıda melezleme, her biri farklı ikincil metabolitler üreten belirli bir metabolizma ile karakterize edilen sayısız tür ortaya çıkarmıştır. Genellikle ekşi veya acı portakal olarak tanınan *Citrus aurantium* L., benzersiz özellikleriyle diğer *Citrus* türlerinden hemen ayrılabilir özelliklere sahiptir. Farklı sağlık yararlarına sahip besinler ve fitokimyasallar açısından zengin, kendine özgü aroması olan bir meyvedir [Maksoud S., ve ark. 2021].

Turunç (*Citrus aurantium*) Akdeniz bölgesinin kıyı kesimlerinde, yine Güneydoğu Asya ülkelerinin sahil şeridinde yetişen kışın yapraklarını dökmeyen turunçgiller ailesinin ana üyesi olan bir ağaç çeşididir. Koyu sarıdan turuncuya kadar değişen dış kabukları olan portakal benzeri meyvelerinde turunç meyvesi veya kısaca turunç denir. Portakaldan farklı olarak turunçun suyu acımsıdır ve içinde bol miktarda çekirdek bulunur. Portakal meyvesi gibi doğrudan yenmese de kabuklarından reçel, suyundan turunç ekşisi yapılmaktadır.

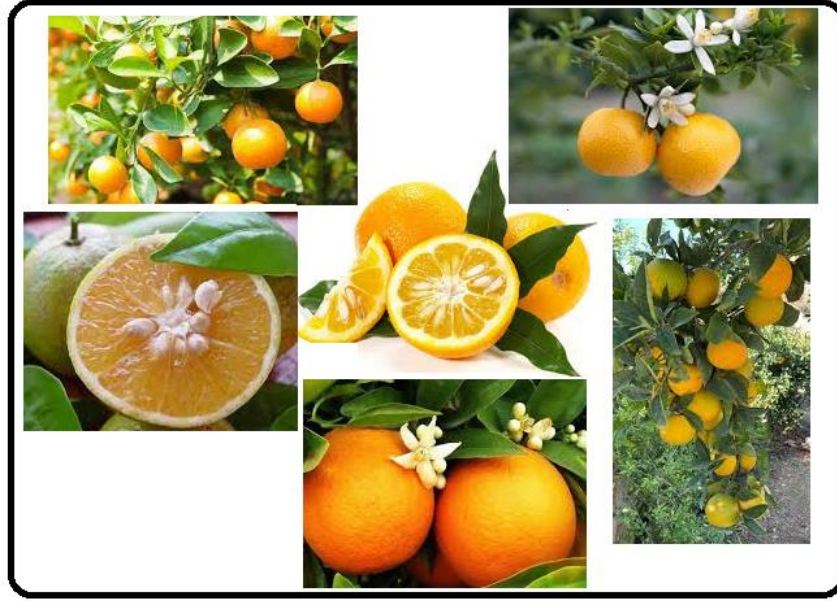
Rutaceae familyasının bir cinsi olan turunçgiller, yaygın olarak limon, misket limonu, portakal, mandarin, turunç ve greyfurt olarak bilinen farklı boyut ve formlarda çeşitli türleri içerir [Garcia-Salas, P., 2013], [Putnik P., 2017]. Turunçgiller yılda ≈ 100 milyon ton üretimleri ile tüm dünyada tüketilen bir tarım ürünüdür [USDA, 2020]. Önceleri, Turunçgil bitkileri Japonya, Çin ve Kore gibi

birçok Asya ülkesinde bitkisel ilaçlarla ilişkilendirilmiştir. Son yıllarda meyveleri ve meyve suları için ticarileştirilmekte veya çeşitli endüstrilerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Turunçgiller, C ve B vitaminleri açısından zengin olmalarının yanı sıra mineraller, karbonhidratlar, diyet lifleri, ham proteinler, lipidler ve sağlığı geliştirici önemli özelliklere sahip fenolik bileşikler gibi makro besin öğeleri içerirler. Öte yandan, Turunçgil türlerinden elde edilen uçucu yağlar yiyecek ve içeceklerde, parfümlerde, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Maksoud, S., ve ark., 2021].

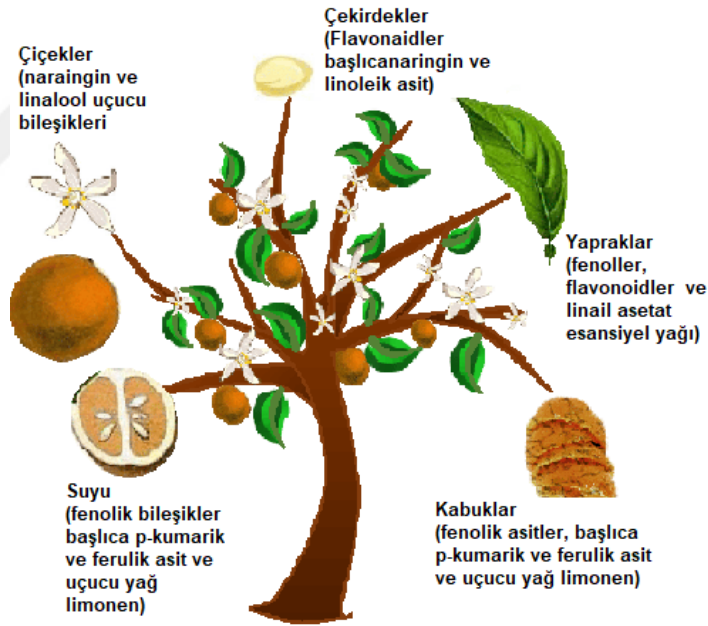
Turunç meyvelerinin bilinen en önemli biyolojik olarak aktif bileşikleri fenetilamin alkaloidleri, oktopamin, sinefrin, tiramin, N-metiltiramin ve hordenindir. Turunç meyveleri C vitamini, flavonoidler ve uçucu yağ bakımından oldukça zengindir. Turunç meyvelerinin özleri mide-bağırsak rahatsızlıkları, uykusuzluk, kanser, baş ağrısı, kalp damar tıkanıklıkları gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bunun yanında anti-oksidan, anti spazmotik, gaz giderici, sindirimi kolaylaştırıcı, sakinleştirici ve uyarıcı etkileri de bilinmektedir. Ayrıca geleneksel Çin tıbbında mide bulantısı, hazımsızlık ve kabızlık, kanser, kardiyovasküler etki, sakinleştirici tedavisinde de Turunç bitkisine başvurulmuştur. Uçucu yağları gıda sektöründe aroma olarak ve kozmetik sektöründe parfüm imalatında kullanılmaktadır (Suryawanshi, 2011).

2012 yılında Han ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada meyvenin kurutulmuş olgunlaşmamış kabuğunun metanol ekstraktının antikanser özellikler sergilediğini tespit etmişlerdir (Han et al., 2012). Li ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada turunç meyvesinin, antioksidan ve bakteriyostatik ajanlar olarak uygulanabilen esansiyel yağların kaynağı olarak değerlendirilebileceğini tespit etmişlerdir (Li et al., 2023).

Ekşi portakal, acı portakal olarak da bilinen *Citrus aurantium* L., 5 metreye kadar boylanabilen yaprak dökmeyen bir ağaçtır. Kokulu beyaz çiçekleriyle tanınan bu ağaç ülkemizde özellikle ege akdeniz kıyılarında bolca bulunur. Kışın yapraklarını dökmemesi nedeniyle yol kenarlarına dekoratif amaçlı ekilmektedir.



Şekil 4.13 Turunç ağacı, meyvesi ve çekirdekleri



Şekil 4.14 Turunç ağacının beleşenleri ve temel içerikleri (Maksu S., ve ark., 2021)

4.8.1 Turunç Çekirdekleri

Turunçgil çekirdeklerinin limonoidler, karotenoidler ve fenolik bileşikler gibi biyoaktif bileşenler içerdiği bilinmektedir. Bu bileşenler İran tıbbında analjezik,

tahriş önleyici ve zehir ve toksinlere karşı panzehir olarak kullanılmıştır. Literatürde, *C. aurantium* çekirdeklerinde en bol bulunan flavonoidler hesperidin, neohesperidin, naringin ve narirutindir. Bu bileşikler, anti-enflamatuar, anti-kanser, anti-oksidatif ve kardiyovasküler koruyucu özellikleri nedeniyle insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır [Baker, A., ve ark. 2020].

Olgun *C. Aurantium* çekirdeklerinde ana bileşeni flavonoidler (%56) ve fenolik asitler (%22) dir [Moulehi, I., ve ark. 2012]. Tablo 4.5 turunç çekirdeğinin ana bileşenleri verilmiştir.

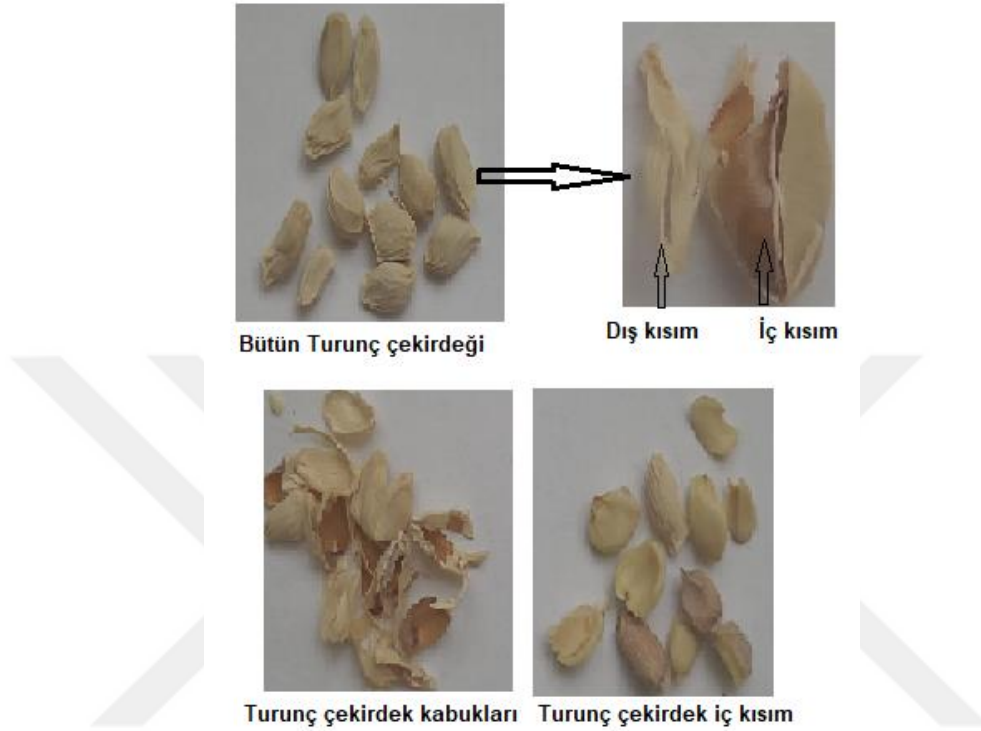
Tablo 4.5 Turunç çekirdeğinin uçucu bileşenleri

Flavonoidler	Fenolikler
Epigallokateşin, naringin, hesperidin, neohesperidin, naftoresinol, apigenin, kuersetin, resorsinol, kateşin, rutin ve kaempferol	Gallik asit, vanilik asit, şiringik asit, rosmarinik asit, p-kumarik asit ve trans-2-hidroksisinnamik asit

Hamedî ve arkadaşları (2019) *C. aurantium* çekirdek yağının fitosterollerini ve yağ asidi profillerini incelemişlerdir. Serbest kampesterol (4 mg/g), esterleşmiş ve serbest β -sitosterol (sırasıyla 2 mg/g ve 33 mg/g) ve serbest stigmasterol (10 mg/g) dahil olmak üzere çeşitli fitosteroller tespit etmişlerdir. Çekirdek yağında tespit edilen başlıca yağ asitleri, diğer yağ asitlerine (serotik asit, stearik asit, araşidik asit, palmitik asit ve palmitoleik asit) ek olarak omega-6 ve omega-9 olarak bilinen linoleik asit (%50) ve oleik asittir (%30) [Hamedî, A., ve ark.2019].

Bu çalışmada turunç çekirdeklerinin dışını çevreleyen kabuklar adsorban olarak kullanılmıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi çekirdeklerin iç kısmı yağ asitleri içermektedir. Çalışmamızda turunç çekirdek kabukları (TÇK) lifli yapıları nedeniyle tercih edilmiştir. Ön denemelerde bütün yıkanmış ve kurutulmuş TÇK ları laboratuvar tipi bir değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen bu toz elde yağlı his veren bir yapıya sahiptir. Kirletici olarak seçilen nötral

kırmızısı ile bu toz haline getirilmiş TÇK ları temas ettirildiğinde tozların bir kısmının boyar maddeyi adsorbe ettiği bir kısmının ise hiç adsorpsiyon yapmadığı gözlenmiştir. Bunun üzerine çekirdeklerin dış kabukları soyularak içte bulunan yağlı kısımdan ayrılmıştır.



Şekil 4.15 Turunç çekirdekleri ve soyulmuş kabukları

Turunç çekirdek kabukları, bütün meyve çekirdeklerinde olduğu gibi iç kısma göre daha sert ve lifli yapıdadır. Çekirdek kabuklarının kimyasal yapısı; lignin, selüloz ve hemiselüloz içerir [Popova, V., ve ark 2020]. Ayrıca, narenciye tohumları %30 yağ içeriği (ağırlıkça) nedeniyle biyodizel olarak kullanım için yüksek potansiyele sahiptir. Kabuğu soyulmamış ve soyulmuş narenciye tohumlarından üretilen unun kaba bir analizine göre, %28,5 karbonhidrat, %52 yağ, %3,1 ham protein, %5,5 ham lif ve %2,5 kül (kuru bazda) içermektedir [Maqbool Z., ve ark, 2023]. Narenciye meyveleri, ayrılabilen hem çözünür hem de çözünmez lif içerir. Çözünür lif büyük ölçüde mucus, sakız ve pektinden oluşur; buna karşılık, hemiselüloz, selüloz ve lignin çözünmeyen lifin büyük kısmını oluşturur [Khalid, W ve ark., 2023]. Kuru ağırlığının yaklaşık %50-60'ı selüloz ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak turunç meyvesi çekirdeklerinin kabukları seçilmiştir. Çeşitli endüstrilerde kendisine geniş bir kullanım alanı bulan turunç meyvesinin

kolay bulunabilmesi, düşük maliyeti ve çekirdeklerinin meyve ve kabuklarına göre daha az kullanım alanı bulunması turunç çekirdeği kabuğunu ideal bir adsorban haline getirmektedir. Kurutulmuş turunç çekirdeği kabukları üzerinde ntrl kırmızı boyanın adsorpsiyonu denenmiş ve adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon olayı Fourier-Transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel ve karakterizasyon çalışmaları ile adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere doğal bir adsorban hazırlanış ve literatüre kazandırılmıştır.



5.1 Giriş

Bu bölümde, bu çalışmada doğal bir ürün olan turunc çekirdeği kabuklarından (TÇK) hazırlanmış adsorban, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Kirletici olarak ise bir azoboyar madde olan nötral kırmızı (NK) (3-Amino-7-dimethylamino-2-methylphenazine hydrochloride, Basic Red 5, Toluylene red) seçilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde etkin olan adsorbat, adsorban ve çevre koşulları ile ilgili parametreleri belirlemek için denemeler yapılmıştır. İlk olarak adsorban – adsorbat arasında bir etkileşim olup olmadığına bakılmıştır. TÇK adsorbanı ile NK boyarmaddesi arasında etkileşim olduğu görülünce; adsorbat için en uygun miktar, başlangıç adsorbat derişim etkisi, pH etkisi ve sıcaklık etkisi denemeleri yapılmıştır.

TÇKlarından hazırlanmış adsorban ile NK'sı adsorbat molekülleri arasında meydana gelen adsorpsiyonunun mekanizmasını belirleyebilmek için farklı izoterm modellerinden faydalanılmıştır. Bunlar; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Brunauer – Emmett – Teller (BET) modelleridir. Kinetik çalışmalarda kullanılan eşitlikler ise; yalancı birinci mertebe (YBM), yalancı ikinci mertebe (YİM) ve parçacık içi difüzyon (PID) dur. Farklı sıcaklık değerlerinde çalışılarak da termodinamik parametreler olan ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 belirlenmiştir.

Ayrıca, adsorbanın adsorpsiyon işleminden önce FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri alınmıştır. Adsorpsiyon işleminin sonunda boya ile kaplanan adsorban yüzeyleri içinde FTIR spektrumları alınmış, SEM görüntüleri çekilmiştir. Böylece adsorpsiyon mekanizması daha ayrıntılı olarak belirlenebilmiştir.

5.2 Kimyasal Malzemeler

Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan kimyasallar; nötral kırmızı boyar maddesi (Merck CI 50040), NaOH (Merck-1310-73-2) HCl (Merck100317).

Deneyisel çalışmanın tamamında Waters marka destile su cihazından elde edilen bidistile ultra saf su kullanılmıştır.

5.3 Kullanılan Cihazlar

-UV-Vis Spektrofotometre: Adsorbat olarak seçilen boyarmaddenin derişimi bulmak için kullanılmıştır. Shimadzu UVmini-1240 UV-Vis spektrofotometre

-Çalkalayıcı: Tüm denemeler sıcaklığı ve karıştırma hızı sabit olarak ayarlanabilen GFL marka yatay çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

-Analitik Terazı: Mettler-Toledo marka hassas madde miktarının tartımında kullanılmıştır.

-pHmetre: pH ölçümleri için WTW marka sabit sıcaklıklı pHmetreden yararlanılmıştır.

-Etüv: Elektronik kontrollü Memmert marka etüv.

-Öğütücü: IKA marka sertlik dercesi 3-4 aralığında maddeleri öğütebilen el tipi elektrikli öğütücü

-Elek: 100 µm lik gözenek çapına sahip el ile elenebilen elek

-Santrifüj: 5000 rpm döndürme hızına sahip NÜVE marka santrifüj, adsorban ve adsorbat çözeltisini ayırma işleminde kullanılmıştır.

-SEM cihazı: Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu.

-FTIR cihazı: YTÜ-Kimya bölümü aletli analiz laboratuvarında bulunan Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR cihazı

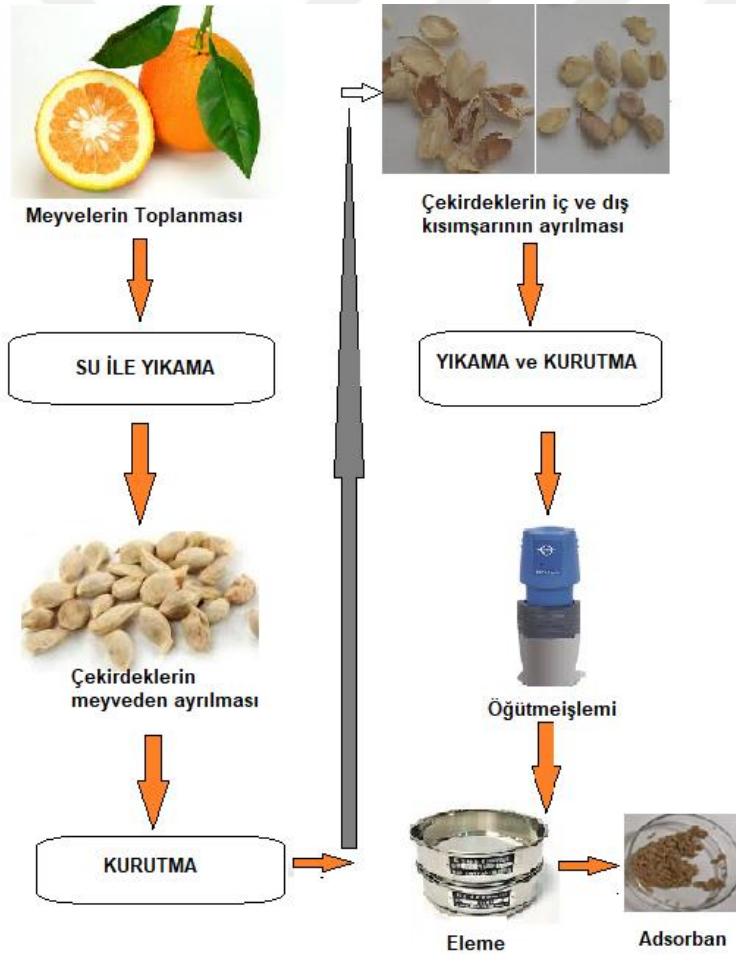
5.4 Stok Çözeltinin Hazırlanması

500 mg nötral kırmızı boyarmaddesi terazide tartılmış ve 500 mL'lik balonjoje de bidistile su ile azar azar su ekleyerek 500 mL ye tamamlanmıştır. Kullanılan bütün farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltileri bu stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır.

İstenilen derişimdeki çözelti stok çözeltiden her gün taze olarak hazırlanmıştır.

5.5 Adsorbanın (TÇK) Hazırlanması

İstanbul-Büyükkada'da ocak ayında olgunlaşan turunç meyveleri ağaçtan toplanmıştır. Meyveler bol su ile yıkandıktan sonra ortalarından kesilerek bir meyve presinde suyu, çekirdekleri ve kabukları birbirinden ayrılmıştır. Çekirdekler üzerinde kalan meyveli kısımdan kurtulmak için 8-10 kez su ile yıkanıp süzölmüştür. Daha sonra çekirdekler laboratuvarda oda koşullarında, tozsuz bir ortamda kuruyana kadar bekletilmiştir. Kuru çekirdekler, çekirdeği oluşturan iç kısım ile lifli yapıdaki kabuk birbirinden ayrılmıştır. Kabuklar el tipi laboratuvar öğütücüsünde öğütölmüş daha sonra ise elenmiştir. Bu şekilde elek altında kalan 100 µm den daha küçük TÇK tozları amber renkli bir şişede saklanmıştır. Adsorbanın hazırlanması işlemi Şekil 5.1 de şematik olarak gösterilmiştir.



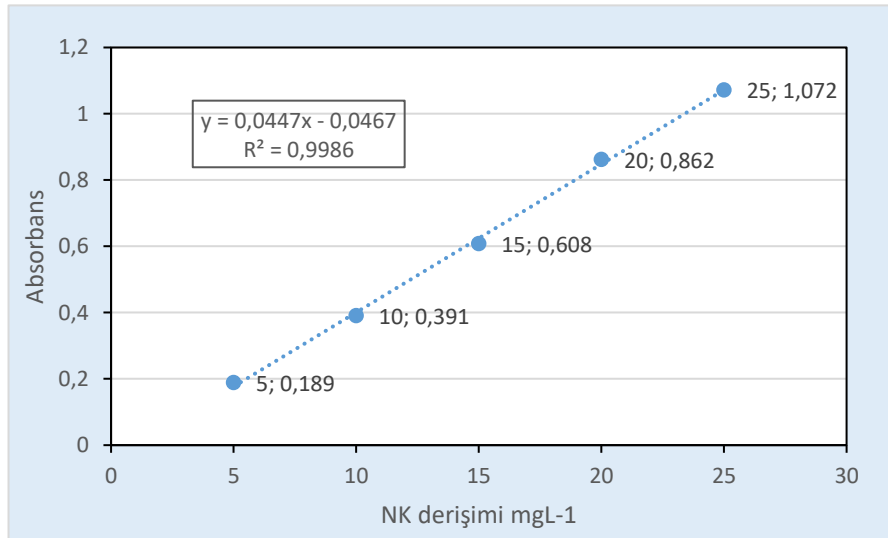
Şekil 5.1 TÇK adsorbanının hazırlanma aşamaları

5.6 Çalışma Metodu

Adsorpsiyon çalışmalarının tamamı çalkalama hızı 150 rpm'e ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır. Deney sıcaklıkları da çalışma programına göre istenilen sıcaklık değerine sabitlenmiştir. Stok çözeltiden seyreltilerek istenilen derişimde hazırlanan adsorbat çözeltisinden transfer pipeti ile 25 mL alınarak 150 mL lik ağız şilifli erlene aktarılmıştır. Erlene daha sonra hassas olarak istenilen miktarda tartılmış adsorbat ilave edilmiştir. Erlen çalkamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve belirli zaman aralıkları ile adsorbat derişimi UV-Görünür spektrofotometre ölçümleri ile kontrol edilmiştir. Alınan örnekler önce 5000 rpm çevirme hızında 2 dakika süre ile santrifüj edildikten sonra spektrofotometrede adsorbans ölçümü yapılmıştır.

5.6.1 Kalibrasyon Grafiğı Hazırlanması

Adsorpsiyon ortamından alınan örneklerdeki adsorbat miktarı, absorbans ölçümleri ile bulunmuştur. Bunun için her gün taze olarak bilinen derişimlerde nötral kırmızısının kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 5.2 de örnek bir kalibrasyon grafiğı verilmiştir.



Şekil 5.2 NK adsorbat derişimi için örnek kalibrasyon grafiğı

5.6.2 Adsorban Yüzeyine Tutunan NK Miktarının Hesaplanması

Adsorban olarak kullanılan TÇK üzerinde adsorbe olan NK boyarmaddesinin miktarı Eşitlik (5.1) kullanılarak bulunmuştur.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \quad (5.1)$$

Eşitlik (5.1);

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})

C_o : Başlangıçtaki NK derişimi (mgL^{-1})

C_t : Herhangi bir t anında çözeltide kalan NK derişimi (mgL^{-1})

V: Çözelti hacmi (mL)- denemelerde 25 mL çözelti hacmi kullanılmıştır.

m: Adsorban miktarı (g)

İşlemlerde %adsorpsiyon miktarı Eşitlik (5.2) ile hesaplanmıştır.

$$\% ads = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100 \quad (5.2)$$

Denge anındaki adsorbanın adsorpladığı adsorbat derişimi ise Eşitlik (5.3) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (5.3)$$

q_e ve C_e sırasıyla denge anındaki birim adsorbanın tuttuğu adsorbat miktarı ile denge anındaki çözeltide kalan adsorbat derişimidir.

5.7 Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyon işlemleri; TÇK ları adsorban, nötral kırmızı boyar maddesi adsorbat çözeltisi olacak şekilde tasarlanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerine etki eden parametreler belirlenirken, önce etkin adsorbat miktarı belirlenmiştir. Daha sonra etkin adsorban miktarı sabit tutularak başlangıç adsorbat konsantrasyonu, sıcaklık, pH etkisi gibi değişkenler bulunmuştur. Tüm denemeler sabit karıştırma hızında çalkalamalı ve sıcaklığı ayarlanabilir bir çalkalamalı su banyosunda yapılmıştır.

Tüm denemeler 25 mL hacminde nötral kırmızı çözeltileri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmek üzere 20, 25, 30 ve 35 °C sabit sıcaklık değerlerinde denemeler yapılmıştır. Adsorban miktarının etkisi, 5 mg, 10 mg, 15 mg ve 20 mg TÇK adsorbanı varlığında incelenmiştir. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemine etkisini belirlemek için başlangıç adsorbat derişimi 10 - 50 mg L⁻¹ olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemine başlangıç pH'sının etkisini incelemek için 5 farklı başlangıç derişimi ile denemeler yapılarak etkin pH değeri belirlenmiştir.

Adsorbat-adsorban ikilisinden adsorpsiyon işlemi başladıktan sonra adsorban yüzeyinde tutunan adsorbat miktarını bulabilmek için, adsorpsiyon ortamında belirli zamanlarda alınan örnekler santrifüj tüpüne alınarak 3 dakika boyunca 5000 rpm karıştırma hızında santrifüj edilmiştir. Adsorban dibe çökmüş üstte kalan adsorbat çözeltisi bir şırınga yardımıyla dikkatli bir şekilde alınmıştır.

Adsorpsiyon çözeltilerinin değişen derişimleri, UV-Görünür bölge spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Öncelikle nötral kırmızının değişen dalgaboylarında absorpsiyon spektrumu alınarak maksimum adsorpsiyon yaptığı dalgaboyu ($\lambda_{\max}$ =530 nm) tespit edilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon çözeltilerinin derişimleri bulunan bu maksimum dalgaboyu kullanılarak tespit edilmiştir. Ölçümler temiz ve kuru kuvars küvette gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin yapılabilmesi için kör numune olarak destile su kullanılmıştır. Örnek çözeltilerinin derişim tespiti yapılabilmesi, standart nötral kırmızısı çözeltilerinin maksimum dalgaboyundaki absorbansı bulunmuştur. Daha sonra derişim-absorban arasında kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. Denemelerin yapıldığı her gün kalibrasyon grafikleri yeni hazırlanan standartlar ile yeniden oluşturulmuştur.

5.8 Adsorpsiyon Kinetiğı

Adsorpsiyon kinetiğı denemeleri 25 °C sıcaklıkta 10 mg adsorban varlığında 20 mg L⁻¹ derişiminde boya çözeltisinin 30. dakikaya kadar her 5 dakikada bir alınan örneklerin derişimlerinin belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kinetik değerlendirmeler ve hız sabitinin hesaplanabilmesi için öncelikle adsorpsiyon yüzdesi (%ads) ve adsorpsiyon kapasitesi (q) belirlenmiştir. Bu veriler eşitlik 5.4 ve eşitlik 5.5'te verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır.

$$\%ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.4)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (5.5)$$

Bu eşitliklerde % ads: adsorpsiyon yüzdesi, q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi, C_0 : çözeltinin başlangıç boya konsantrasyonu, C_e : çözeltinin denge boya konsantrasyonu, V : çözelti hacmi, m : adsorban kütesini temsil etmektedir. Kinetik denemeleri için yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, düzeltilmiş yalancı ikinci derece kinetik modeli adsorpsiyon verilerine uygulanmıştır. Bu modellerin önerdiği eşitlikler Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Adsorpsiyon proseslerinde uygulanan kinetik modeller ve önerdiği eşitlikler [60]

Model	Eşitlik
Yalancı birinci derece	$\ln(q_e - q_t) = kt + \ln q_e$
Yalancı ikinci derece	$\frac{1}{q_e - q_t} = kt + \frac{1}{q_e}$
Düzeltilmiş yalancı ikinci derece	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2}$

Tablodaki eşitliklerde t : zaman, q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi, k : adsorpsiyon hız sabitini temsil etmektedir. Bu denklemler yardımıyla değişen sürelerde her bir denklem için uygun olan değişkenin lineer regresyonu yapılarak teorik denge adsorpsiyon kapasitesi ve hız sabiti bulunmuştur. Verilere en uygun olan modelin grafiği çalışmaya eklenmiştir.

5.9 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm denemeleri 25 °C sıcaklıkta 10 mg adsorban varlığında 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 mg L⁻¹ başlangıç NK derişiminde gerçekleştirilmiştir. Verilere Freundlich, Langmuir, Temkin, Brunauer – Emmett – Teller (BET) adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Bu izoterm modellerinin önerdiği denklemler Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2 Adsorpsiyon izoterm modelleri ve önerdiği eşitlikler(Gözetin ve Savran, 2018)

İzoterm	Eşitlik
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}, R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$
BET	$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e) q_e]} = \frac{1}{k q_m} + \frac{k-1}{k q_m} \times \frac{C_e}{C_0}$

Tablodaki eşitliklerde q_e: denge adsorpsiyon kapasitesi, C₀: çözeltinin başlangıç boya konsantrasyonu, C_e: çözeltinin denge boya konsantrasyonu, q_m: (teorik) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, R_L: boyutsuz ayırma sabiti, K_L: Langmuir izoterm sabiti, n: Freundlich izoteriminde adsorpsiyon şiddetiyle ilgili sabit, K_f: Freunlich izoterminde adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili sabit, A_T: Temkin izoterminde adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili sabit, b_T: Temkin izoterminde adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit, k: BET izoterm sabitini temsil etmektedir. Langmuir izoterminde verilerin izotermle uyumunu kontrol etmek için Webber ve Chakkravorti tarafından eşitlikte ifade edilen boyutsuz ayırma sabiti R_L tanımlanmıştır. R_L değeri 0-1 aralığında ise verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu, 0’dan küçük ise tamamen uyumsuz olduğu kabul edilir [61].

Adsorpsiyon verileri verilen eşitliklerdeki değişkenlere uyacak şekilde değişen konsantrasyonlarda değişen kapasitelere göre lineer regresyonları yapılmış ve regresyon eğrisinin eğim ve kesim noktası yardımıyla eşitliklerdeki bilinmeyen sabitler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ile uyumlu olan izotermin grafiği ve verileri çalışmaya eklenmiştir.

5.10 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirmeleri 20 – 35 °C arasındaki sıcaklıklarda 20 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki (C₀) çözeltinin 30. dakikadaki adsorpsiyon verileri ile gerçekleştirilmiştir. Termodinamik denemeler adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG), Adsorpsiyon entalpisi değişimi (ΔH) ve adsorpsiyon entropi değişimini (ΔS) belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak değişen sıcaklıklarda adsorbat dağılım sabitleri (K_c) eşitlik 5.6'da verilen eşitlik ile hesaplanmıştır [62].

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (5.6)$$

Ardından eşitlik 5.7'den yararlanarak değişen 1/T'ye karşılık hesaplanan K_c değerlerinin doğal logaritmaları arasında lineer regresyon yapılarak elde edilen eğrinin eğim ve kesim noktası değerleri ile adsorpsiyon için ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır [62].

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5.7)$$

Daha sonra ΔG değeri eşitlik 5.8'de verilen eşitlik ile hesaplanmıştır [62].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.8)$$

Regresyon eğrisi ve hesaplamaların sonuçları çalışmaya eklenmiştir.

5.11 Adsorbanın Karakterizasyonu

5.11.1 SEM Görüntüleri

Adsorpsiyon yapılan numunelerin yüzeylerinin NK ile kaplanması SEM ile izlenmiştir. Bu amaçla kuru ve öğütülmüş temiz örnek ve nötral kırmızı boya

adsorplanmış bir örnek olmak üzere iki farklı örneğin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Bölüm 6 da verilmiştir (Şekil 6.21).

5.11.2 FTIR Spektrumları

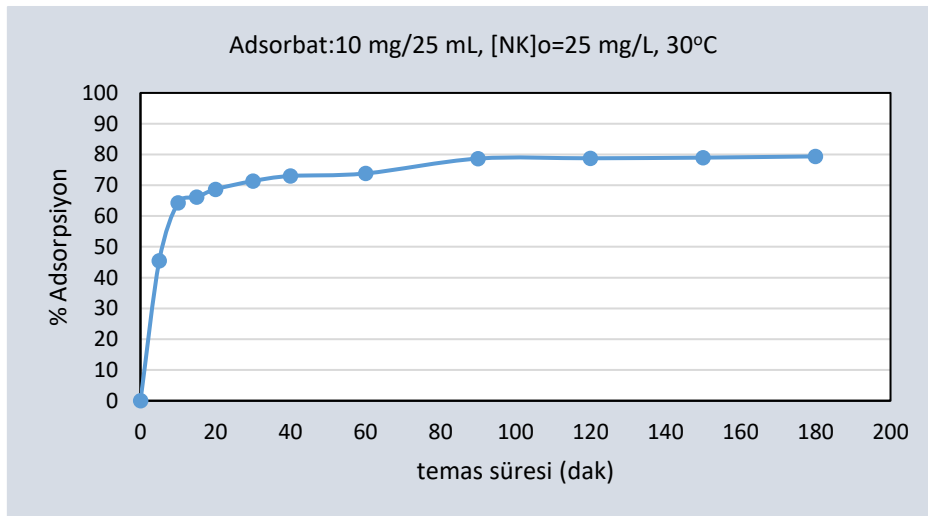
Adsorban maddenin sahip olduğu fonksiyonel grupların tespiti ve adsorban – adsorbat etkileşimi sürecinde bu fonksiyonel gruplarda azalma – artma olup olmadığının tespiti amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisine (FTIR) başvurulmuştur. Bu amaçla kuru ve öğütülmüş temiz örnek ve NK adsorplanmış bir örnek olmak üzere iki farklı örneğin 400 – 4000 cm^{-1} dalgasayısı aralığında % Transmütans değişimleri kaydedilmiştir (Şekil 6.19). Gözlenen piklere göre örneğin içerdiği fonksiyonel gruplar hakkında tahminlerde bulunulmuştur. Ayrıca FTIR spektrumları adsorpsiyon olayının fiziksel mi kimyasal mı gerçekleştiği hakkında fikir yürütülebilmesi için önemli bir delil sunmaktadır.

6.1 Adsorpsiyon Deneyleri

Tüm adsorpsiyon denemeleri sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızına sahip su banyosunda yapılmıştır. Hazırlanan ve bu çalışmada kullanılan TÇK adsorbantı üzerşen NK boyar maddesinin adsorpsiyonu için ilk olarak temas süresi etkisi belirlenmiş, daha sonra sırasıyla başlangıç adsorbat konsantrasyon etkisi, pH ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Adsorbat derişimi tayinleri için kullanılacak kalibrasyon grafikleri çalışma öncesinde günlük hazırlanmıştır. İstenilen derişimlerdeki çözeltilerde stok çözeltiden taze olarak hazırlanmıştır.

6.2 Temas Süresi

TÇK adsorbantı ile NK adsorbatın arasında gerçekleşecek adsorpsiyon denemelerin süresini ve ortamdan hangi zaman aralıklarında örneklerin alınacağını belirleyebilmek için; 25 mg.L-1 derişimde hazırlanan adsorbat çözeltilisinden 25 mL alınarak 150 mL lik şilifli erlene konulmuş ve üzerine 10 mg TÇK adsorbantı ilave edilmiştir. Belirli zamanlarda adsorpsiyon çözeltilisinden alınan örneklerle oluşturulan Şekil 6.1 grafiğı elde edilmiştir.

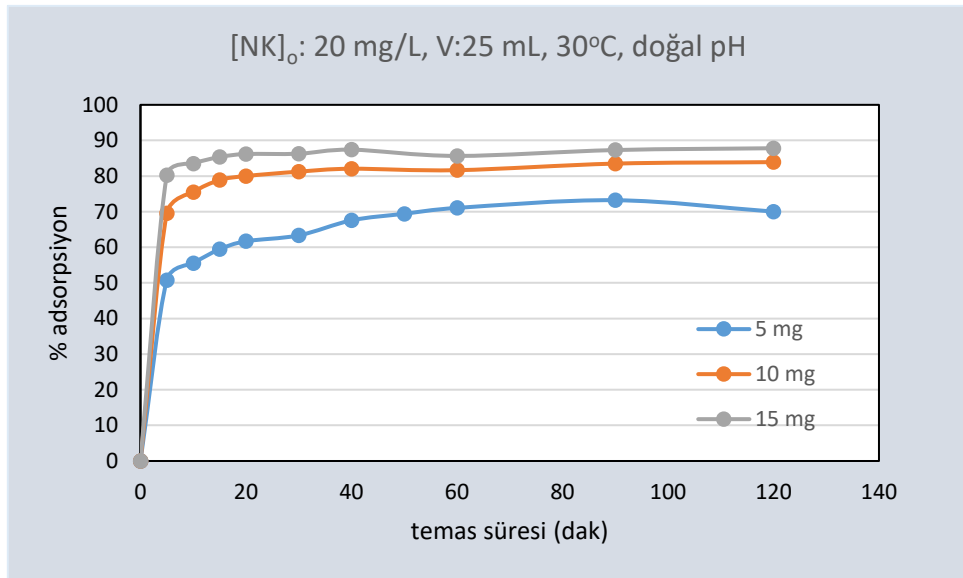


Şekil 6.1 Temas süresi etkisi

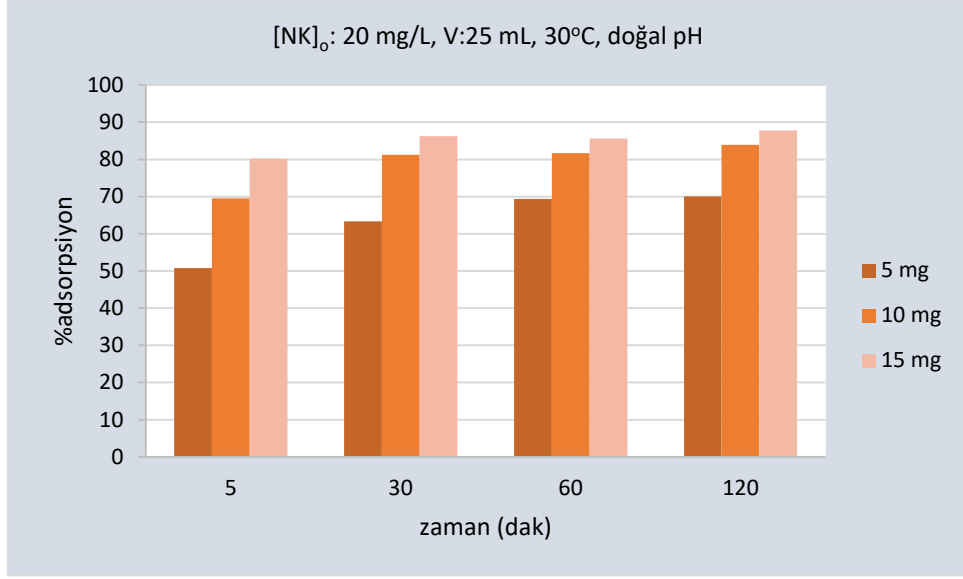
Şekil 6.1'deki temas süresi grafiğine göre, adsorpsiyon işleminin ilk 100 dakika sonunda tamamlandığı görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk 5 dakikasında NK adsorbatının %45,45'i adsorbanın boş aktif yüzeylerine tutunmuştur. 60. Dakika sonunda adsorpsiyon yüzdesi %73,83'e ulaşmıştır. Üç saatlik adsorpsiyon işlemi sonunda ulaşılan adsorpsiyon yüzdesi %79,38 olmuştur. Buda ilk bir saat sonrasında adsorbat moleküllerinin ancak %7,52 lik bir değişime uğradığını göstermektedir. Bu nedenle bundan sonra yapılacak denemelerin 120 dakika dengeye ulaşacağı sonucuna varılmıştır.

6.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Temas süresi etkisinde 10 mg adsorban ile çalışıldığı için etkin adsorban miktarını belirlemek için 5 ve 15 mg adsorban değerleri ile de çalışmalar yapılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.2 ve 6.3 de verilmiştir. Şekil 6.2 de görüldüğü gibi en yüksek % adsorpsiyon değerine 15 mg adsorban ile erişilmiştir. Şekill 6.3 de ise dört farklı zaman değeri sütun grafiği çizilmiştir. Her iki grafikten de görüldüğü gibi 10 ve 15 mg adsorban miktarı arasında belirgin farklar yoktur. 5 mg adsorban miktarında ise adsorbat moleküllerinin tutunabileceği merkez sayısı az olduğundan % adsorpsiyonda düşük olmuştur.



Şekil 6.2 Adsorban miktarının etkisi



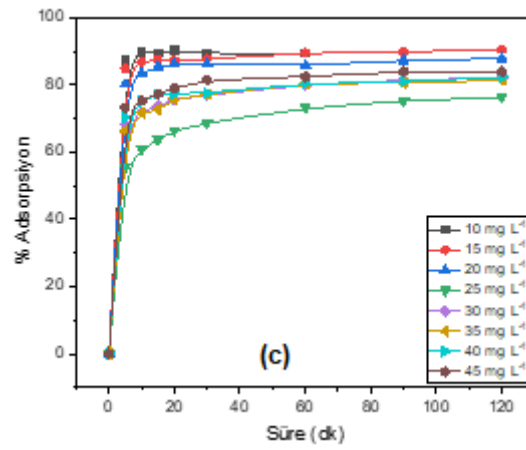
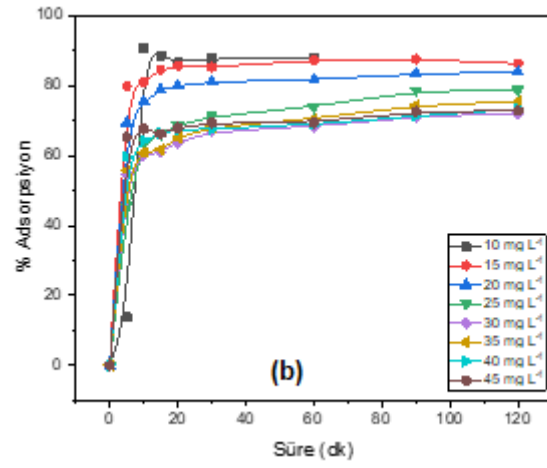
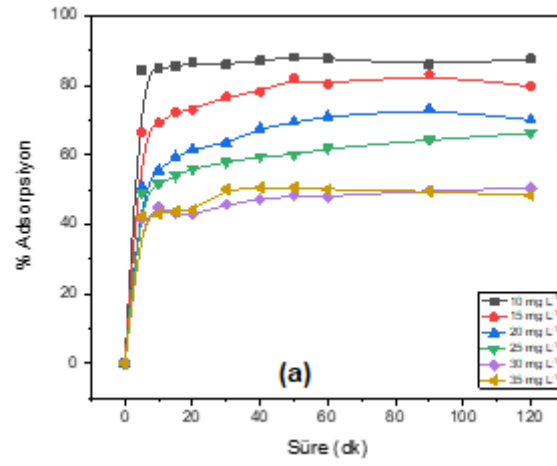
Şekil 6.3 Etkin adsorban miktarı

Şekil 6.3 de adsorpsiyonun ilk beşinci dakikasında yapılan ölçümlerde % adsorpsiyon farkı oldukça yüksektir. 5. Dakikada 5 mg adsorban için değer %50,79 dur. 10 mg için %69,51, 15 mg için ise %80,21 dir. Adsorpsiyon süresi uzadıkça bu fark azalmaktadır. 120 dakikakın sonunda bu değerler sırasıyla %70,02, %83,91 ve %87,81 olmuştur. 30.dakikadan sonra 10 mg ve 15 mg arasındaki fark azaldığı için daha sonra yapılacak denemeler için optimum adsorban miktarı 10 mg olarak seçilmiştir.

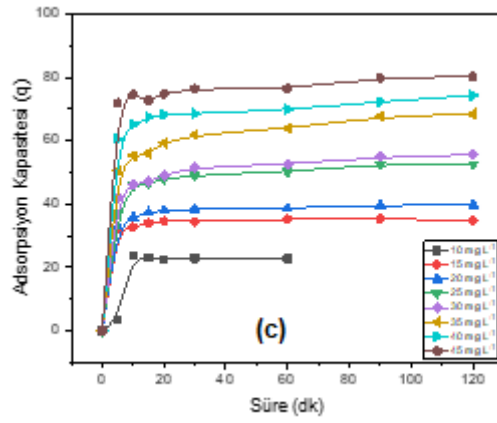
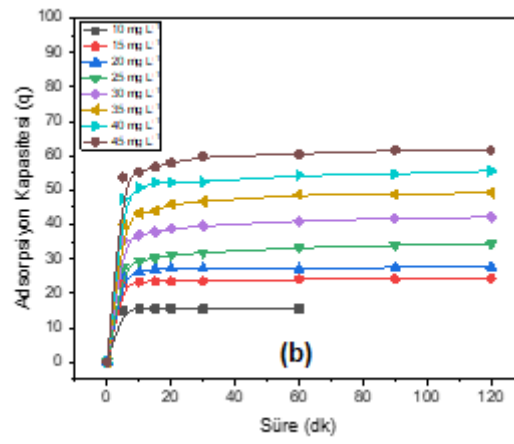
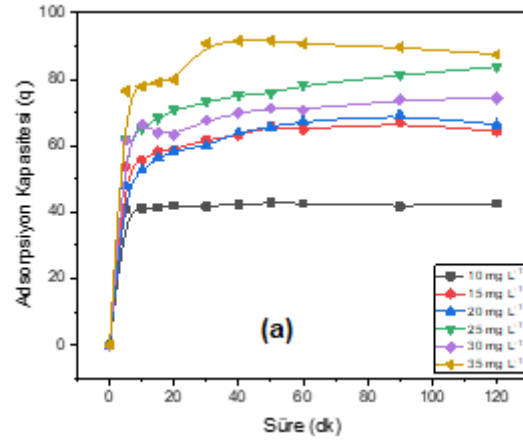
6.4 Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç NK adsorbat'ının etkisini belirleyebilmek için 10 mg olarak belirlenmiş olan optimum adsorban miktarlarında 10-45 mgL⁻¹ derişim aralığı olmak üzere 8 ayrı derişim için deneyler yapılmıştır. Sonuçları karşılaştırmak adına 5 mg adsorban ile 6 derişim değerinde, 15 mg adsorban ile de 8 ayrı derişim değerinde deneyler yapılmıştır (Şekil 6.4 ve 6.5).

Şekil 6.4 de zamana karşı % adsorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiş, Şekil 6.5 de ise zamana karşı adsorpsiyon kapasitesini gösteren q değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 6.4 NK başlangıç derişimin adsorpsiyonuna etkisi (a) 5 mg ve (b) 10 mg (c) 15 mg adsorban varlığında; konsantrasyon : 10-45 mg/L; çözelti hacmi : 25 mL; sıcaklık 25°C



Şekil 6.5 NK başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesi değişimi (a) 5 mg ve (b) 10 mg (c) 15 mg adsorban; 25 mL adsorpsiyon çözeltisi hacmi.

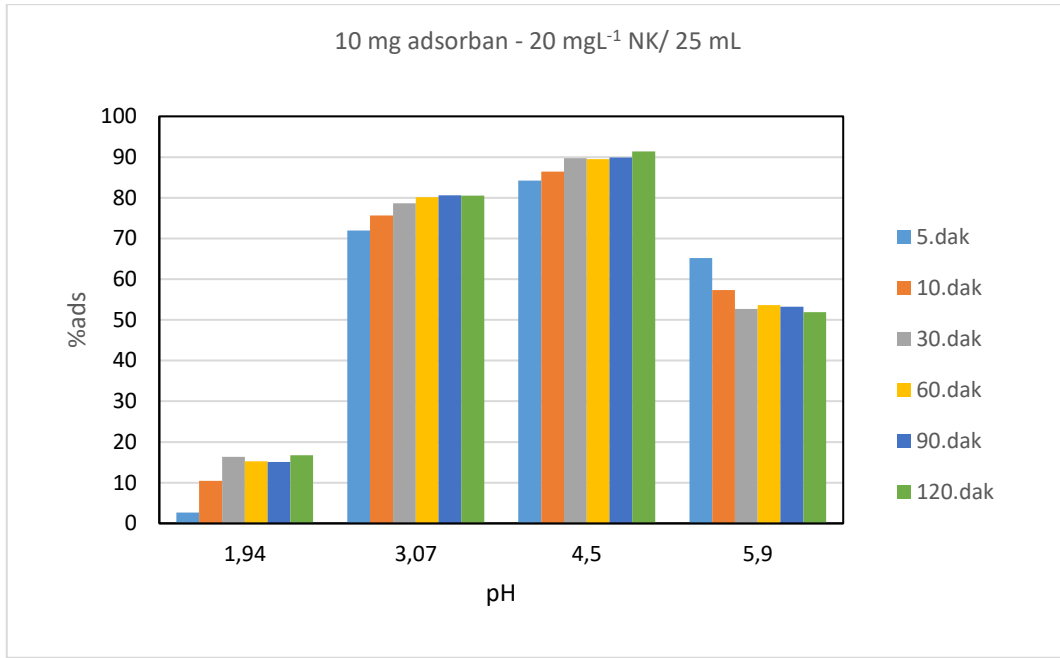
Adsorpsiyon yüzdesinde 5 mg adsorbandan 10 mg adsorbana geçildiğinde ciddi bir artış olduğu gözlenmiştir. Ancak 10 mg adsorbandan 15 mg adsorbana geçildiği durumda adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış görülmemiştir. Kapasite grafikleri incelendiğinde 5 mg adsorban varlığında derişik çözeltilerde çok yüksek kapasitelere erişildiği gözlenmiştir. Ancak çözelti derşimi azaldıkça kapasitedeki azalma çok fazladır. 10 ve 15 mg adsorban varlığında derişimle birlikte değişim daha karardır. Ancak 15 mg adsorban ile yapılan deneme sonuçlarında kapasitelerde önemli ölçüde azalma gözlenmiştir..

Şekil 6.4'te Adsorpsiyon yüzdesinde 5 mg adsorban miktarından 10 mg adsorban miktarına geçildiğinde ciddi bir artış olduğu gözlenmiştir. Adsorban miktarının artması ortamda mevcut adsorbatı adsorplayabilecek daha fazla adsorban bulunduğu anlamına geldiği için bu artış normaldir. Ancak 10 mg adsorbanmiktarından 15 mg adsorban miktarına geçildiğinde adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış görülmemiştir. Dolayısıyla aynı konsantrasyondaki ve hacimdeki çözelti için adsorban miktarını 15 mg seviyesine yükseltmek adosrpsiyon yüzdesinde önemli bir değişikliğe sebep olmayacağı için anlamsızdır.

Şekil 6.5 'da adsorpsiyon kapasite grafikleri incelendiğinde 5 mg adsorban miktarında derişik çözeltilerde çok yüksek kapasitelere erişildiği gözlenmiştir. Ancak çözelti derşimi azaldıkça kapasitedeki azalma çok fazladır. Bu beklenen bir durumdur. Aynı çözelti için adsorban dozunu azaltmak, adsorbanın birim yüzeyine karşılık çözelti içerisinde daha fazla adsorbat molekülü düşeceği için çoğunlukla adsorpsiyon kapasitesinin artması ile sonuçlanır. 10 ve 15 mg adsorban miktarında derişim işe birlikte değişim daha kararlı olmakla birlikte 15 mg adsorban miktarında kapasiteler önemli ölçüde düşmektedir. Sonuç olarak hem iyi adsorpsiyon yüzdesi hem de daha kararlı adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği için adsorban miktarı olarak da 10 mg/ 25 mL çözelti olarak belirlenmiştir.

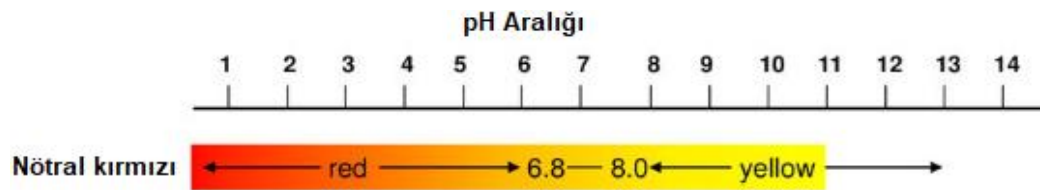
6.5 pH Etkisi

Boyarmaddeler çoğunlukla pH'ya göre renk değişimi gösterdiklerinden çözeltilerin başlangıç pH değeri adsorpsiyon işlemlerinde incelenecek önemli bir parametredir.



Şekil 6.6 Başlangıç pH değişikliğinin adsorpsiyona etkisi

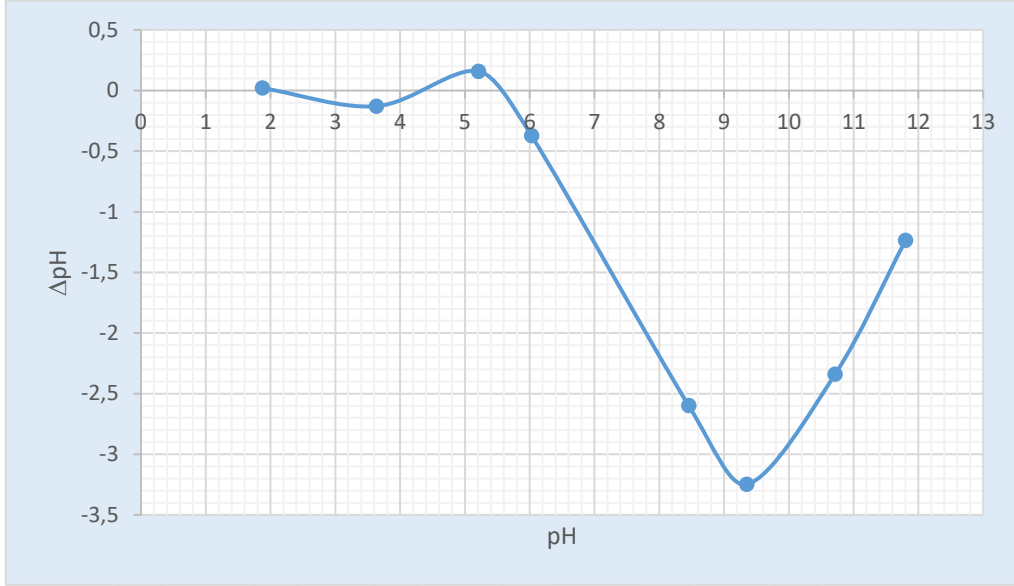
Çözelti pH değerinin adsorpsiyon işlemine etkisi şekil 6.6’da görülmektedir. NK adsorbat çözeltisinin başlangıç pH değeri 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri yardımıyla ayarlanmıştır. NK çözeltisinin doğal pH değeri 3.07 olarak bulunmuştur. NK çözeltisi pH’a bağlı olarak asidik pH değerlerinde kırmızı renkli, pH değerleri artıkça sarı renk’e dönmektedir. Bu nedenle pH etisi ancak 8.0’dan daha düşük pH değerlerinde incelenebilmiştir.



Şekil 6.7 NK çözeltisinin PH ile değişimi

Şekil 6.6 incelendiğinde asidik pH değerlerinde (pH=1,94) adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. 120 dakika sonunda ulaşılan adsorpsiyon yüzdesi % 16,71dir. En yüksek değerler pH=4,5 için elde edilmiştir. pH değeri 5.9 olduğunda tekrar adsorpsiyon yüzdelерinde düşmeler görülmüştür. Adsorbat olarak seçilem NK boyarmaddesi kaytonik bir boyadır. Adsorbat çözeltisinde yer alan NK molekülleri

ile adsorbat arasında etkileşimi belirleyebilmek için adsorban yükünde bilinmesi gerekir.



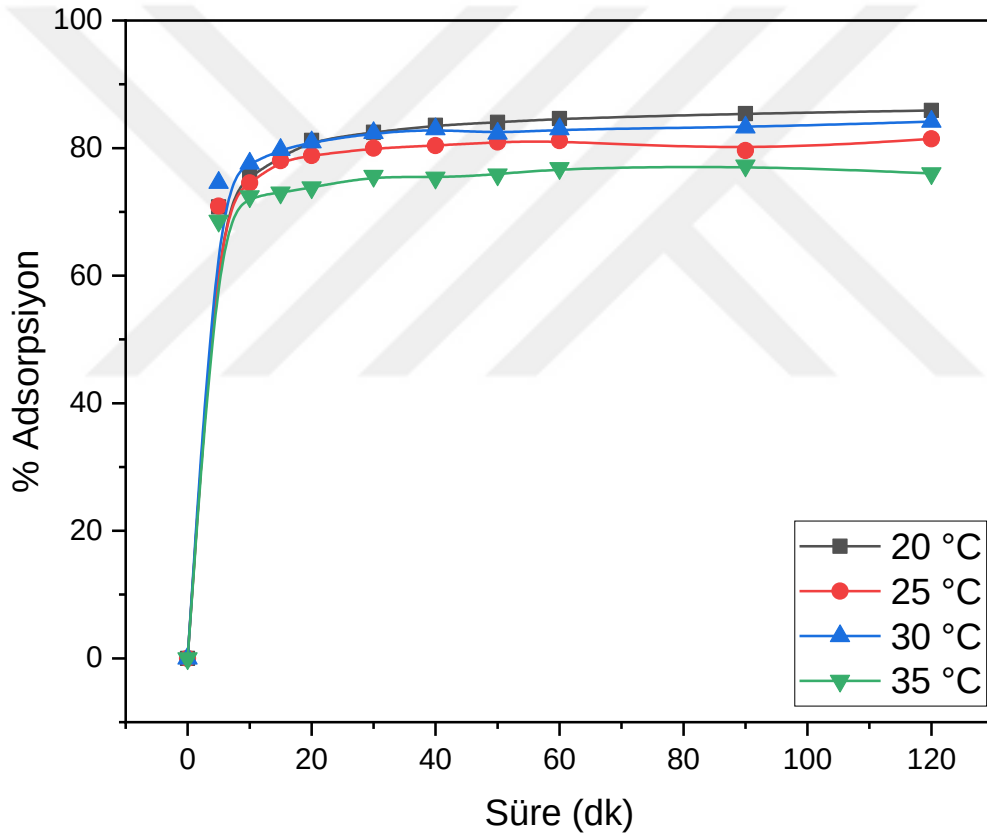
Şekil 6.8 TÇK adsorbanı için sıfır yük noktası

TÇK larından elde edilen adsorbanın sıfır yük değeri 5.6 olarak bulunmuştur. $pH > 5.6$ değerleri için adsorban negatif yüklüdür. Ancak bu pH değerlerinde NK adsorbat çözeltisi sarı renge dönüştüğü için bu pH aralığında deneme yapılmamıştır. $pH < 5.6$ değerlerinde adsorbanın yükü hem pozitif hem de negatif olabilmektedir. $pH = 2.0$ olduğunda adsorban yükü sıfır olduğunda bu pH değerinde NK moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunmasının zor olmasının nedeni bellidir. $pH = 4.4$ değerine ulaşana kadar adsorbanın yükü negatiftir. Katyonik bir boya olan NK'sı boyarmaddesinin yüzeye tutunabilmesi bu pH değerlerinde çok daha kolay olacaktır.

6.6 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 293, 298, 303 ve 308 K sıcaklık olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde deneysel çalışma yapılmıştır. Adsorban miktarı 10 mg, başlangıç NK derişimi ise 20 mg.L^{-1} olarak seçilmiştir.

Şekil 6.9 da en yüksek adsorpsiyon yüzdesine 20 °C sıcaklıkta ulaşıldığı ve 35 °C sıcaklığa gelindiğinde önemli bir düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Adsorpsiyon yüzdesi 20 °C sıcaklıkta maksimuma ulaşmıştır ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığı ve denenen en yüksek sıcaklık olan 35 °C’de minimum adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. İstisnai olarak 30 °C sıcaklıkta adsorpsiyonun arttığı gözlenirse de bu artış 20 °C sıcaklığın altında kalmıştır. Dolayısıyla bu sıcaklığın adsorbat ve adsorban molekülleri arasındaki daha zayıf bir etkileşimi tetiklediği ama adsorpsiyon totalinde kurulan etkileşimin daha güçlü olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azalması işlemin ekzotermik olarak gerçekleştiği düşündürmektedir.

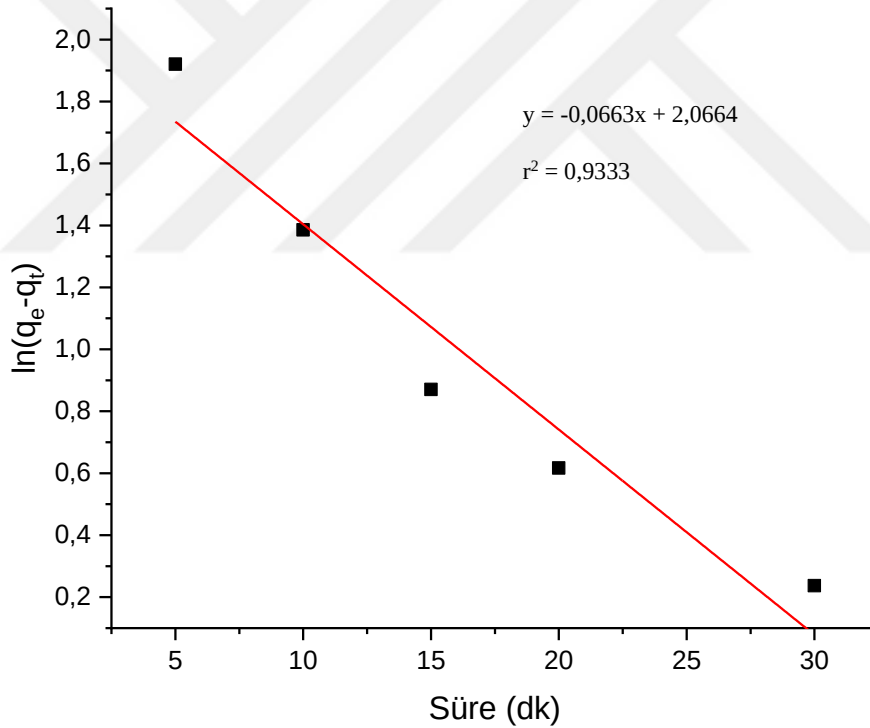


Şekil 6.9 Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yüzdesinin değişimi, adsorban:10 mg, adsorbat:20 mg L⁻¹ V:25 mL.

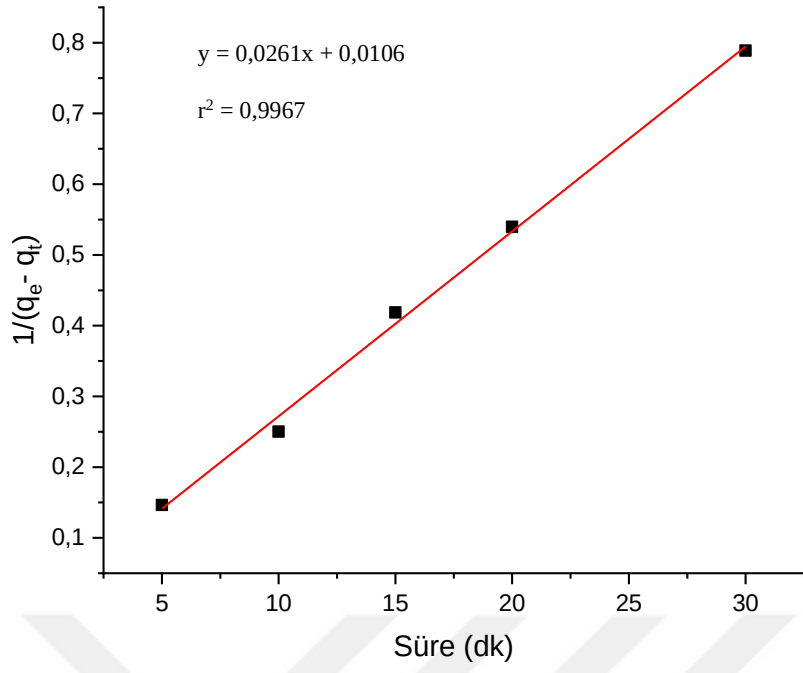
6.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Sulu çözeltilerde gerçekleşen boya adsorpsiyon işlemlerinde genellikle yalancı birinci derece (YBD), yalancı ikinci derece (YİD), hız eşitlikleri kullanılır. Bazı durumlarda düzeltilmiş yalancı ikinci derece (DYİD) modeli de uygulanmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinde parçacık içi difüzyon (PİD) modeli uygulan bir başka modeldir. Kinetik çalışmalarda daha önce belirlenen optimum koşullar (adsorban:10 mg; [NK]₀:30 mgL⁻¹; doğal pH; T:298K) kullanılmıştır.

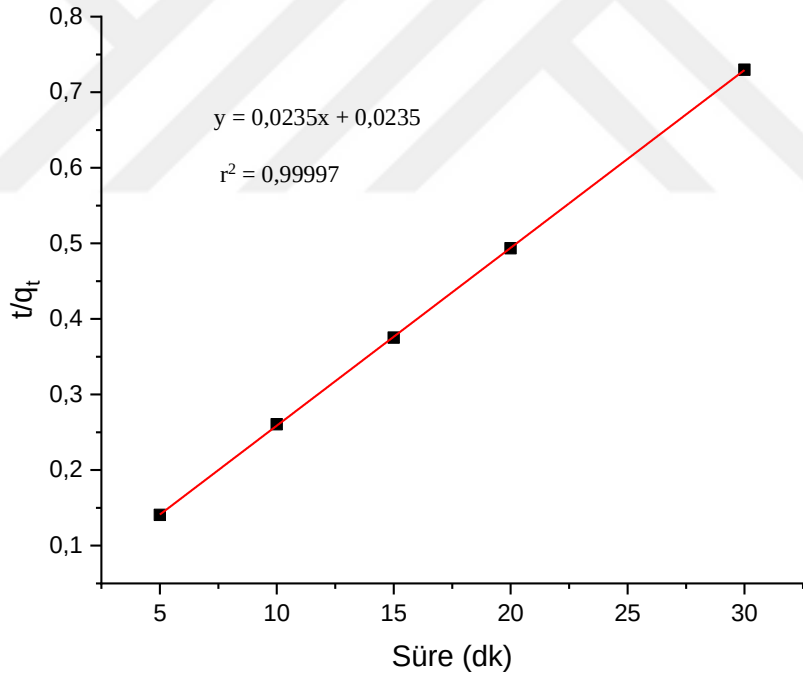
YBD, YİD ve DYİD denklemlerine uygun olarak çizilen kinetik modeller Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12 de gösterilmiştir. Bu modellerin sonuçları Tablo 6.1’de verilmiştir. Sonuçlar düzeltilmiş yalancı ikinci derece kinetik modelin yapılan adsorpsiyon işlemine çok uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.10 Yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği



Şekil 6.11 Yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği



Şekil 6.12 Düzeltilmiş yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafiği

Tablo 6.1 Adsorpsiyon kinetik modelleri sonuçları

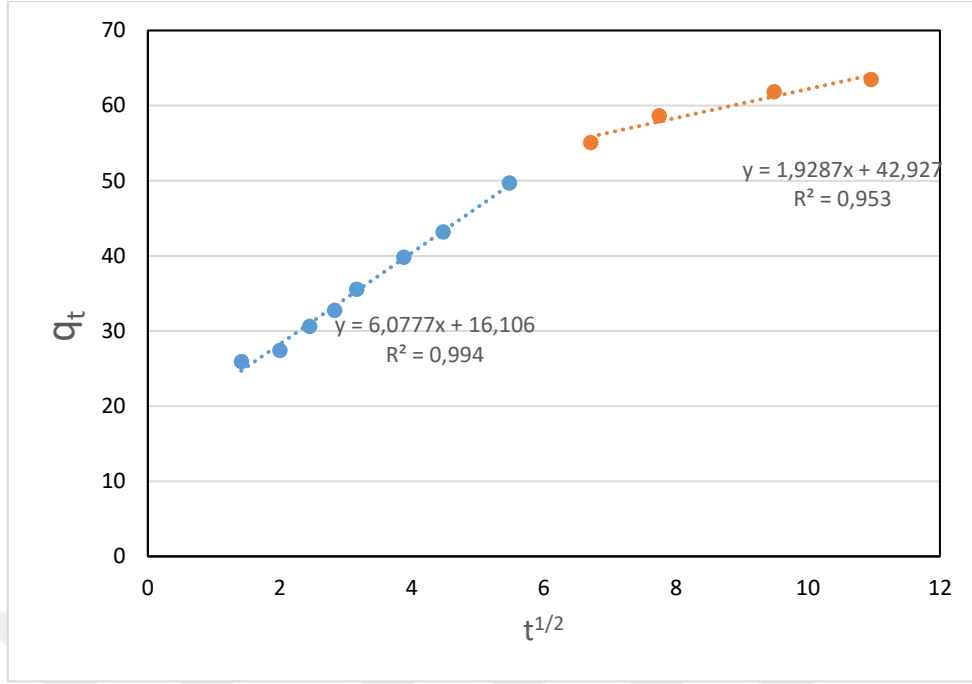
Kinetik Model	R ²	k	Teorik kapasite (mg g ⁻¹)	Deneyisel kapasite (mg g ⁻¹)
YBD	0,9333	0,0663 dk ⁻¹	7,896345	42,374
YİD	0,9967	0,0261 dk L mg ⁻¹	94,33962	42,374
DYİD	0,99997	0,0235 dk L mg ⁻¹	42,55319	42,374

Tablo 6.1 sonuçlarına göre en iyi korelasyon katsayısı yalancı 2. Derece kinetik modeller için bulunmuştur. Ancak denklemlerde elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneysel olarak bulunan değerler karşılaştırıldığında DYİD kinetik model sonuçlarının en uygun olduğu görülmektedir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki fark %0.42 dir.

Adsorpsiyon işleminin PİD modeline göre de ayrıca incelenmiştir (Şekil 6.13). PİD için çizilen grafik iki farklı doğrudan oluşmaktadır. İlk 30 dakika için hız sabiti 6,0777 iken, 45-120 arasındaki hız sabiti 1,9287 mg g⁻¹ dak^{-1/2} olarak bulunmuştur. PİD denleminde yer alan C sabiti adsorpsiyon işlemindeki tabaka kalınlığını göstermektedir. 1. Bölgedeki C değeri 16,106 iken 2. Bölgede C değeri 42,927 olarak bulunmuştur. Bu değerler, adsorpsiyon işleminde temas süresi uzadıkça adsorban üzerinde biriken adsorbat moleküllerinin oluşturduğu tabakanın artışı görülmektedir. Bu sonuçlar adsorpsiyon işleminin fiziksel sorpsiyona daha yakın olduğunu göstermektedir.

6.8 Adsorpsiyon İzotermi

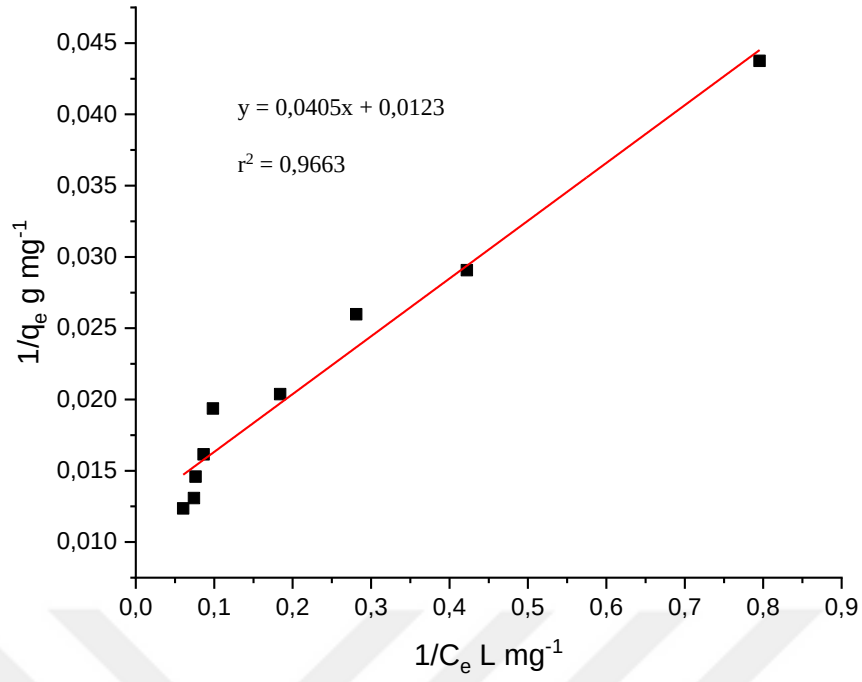
NK adsorbatının TÇKları üzerindeki adsorpsiyonun mekanizmasını açıklayabilmek için 4. Bölümde açıklanan dört izoterm modeli kullanılmıştır. Bu izoterm modelleri;



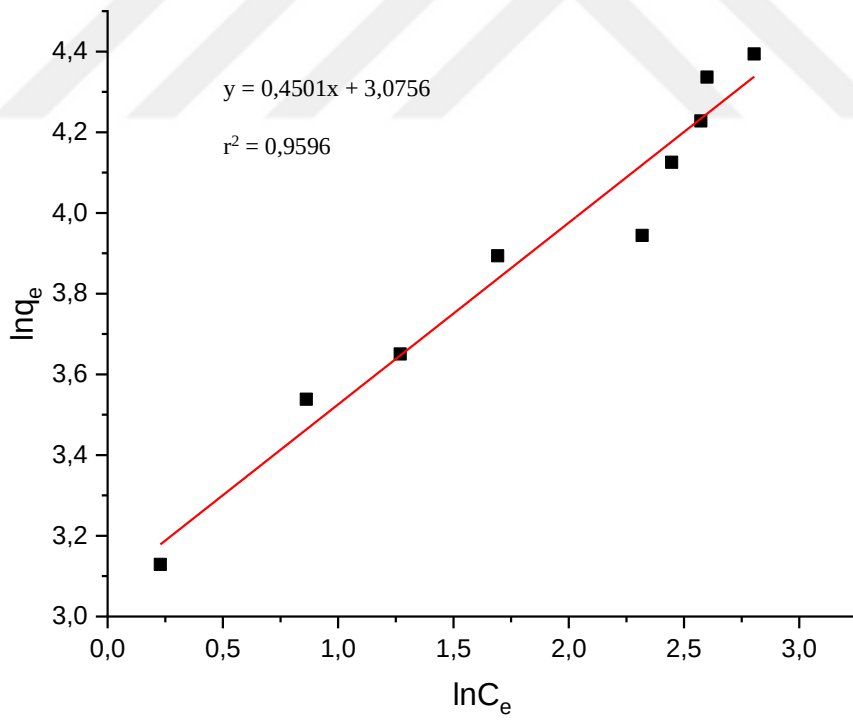
Şekil 6.13 Parçacık içi difüzyon modeli

Freundlich, Langmuir, Temkin ve Braun Emmet Teller (BET) dir. Her izoterm modeline uygun olarak çizilen grafikler Şekil göre değerlendirilmiş ve Langmuir izotermi ile uyumlu bulunmuştur. Langmuir izoterm grafiği şekil 6.14-17’de gösterilmiştir. Sulu çözelti adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich dir. Bu denemelerde de daha önce belirlenen optimum koşullar (adsorban:10 mg; $[NK]_0$:30 mgL^{-1} ; doğal pH; T:298K) kullanılmıştır.

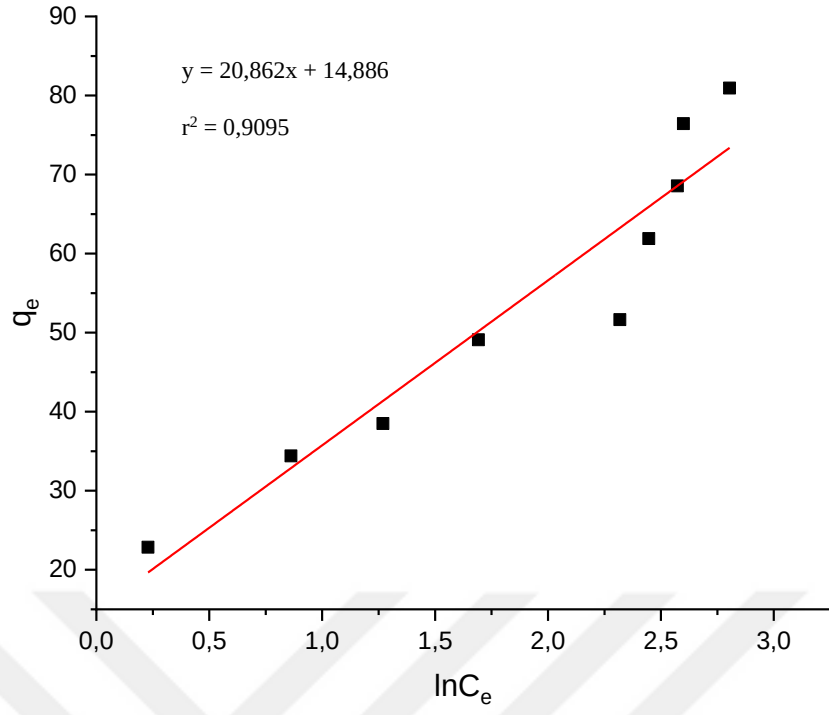
İzotermelerin R^2 değerleri ve izoterm sabitleri Tablo 3.2’de verilmiştir.



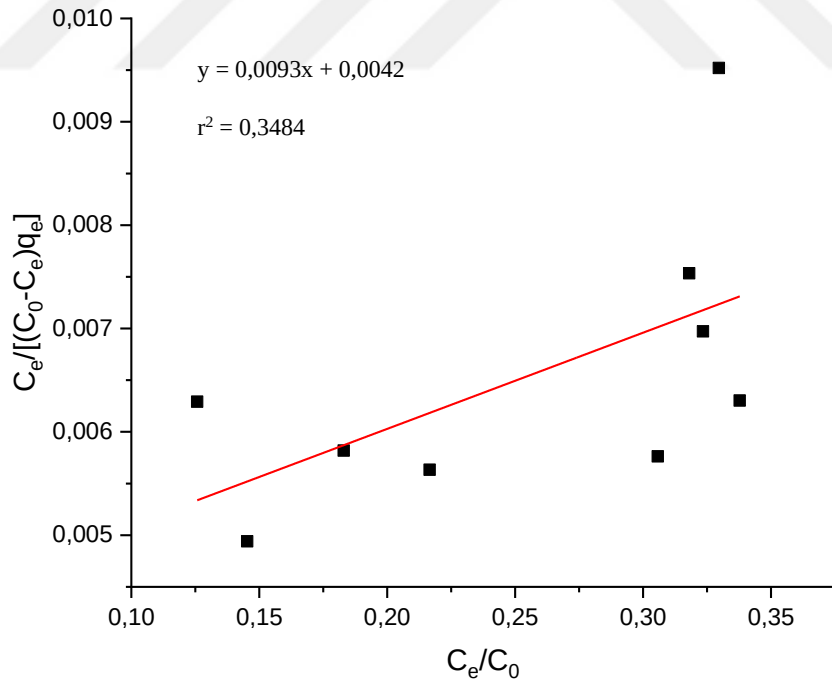
Şekil 6.14 Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 6.15 Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 6.16 Temkin izoterm grafiği.



Şekil 6.17 BET izoterm grafiği.

Tablo 6.2 Adsorpsiyon izoterm modelleri sonuçları

Langmuir izoterm sabitleri				
$K_L(L\ mg^{-1})$	$Q_m(mg\ g^{-1})$	$Q_m(mg\ g^{-1})$ deneysel	R_L	R^2
0,3037	81,30	80,94	0,1414	0,9663
Freundlich izoterm sabitleri				
n	K_f			
2,22	21,66			0,9596
Temkin izoterm sabitleri				
A_T	b_T			
2,04	118,82			0,9095
BET izoterm sabitleri				
k	$Q_m(mg\ g^{-1})$	$Q_m(mg\ g^{-1})$ deneysel		
3,21	74,07	80,94		0,3484

Adsorpsiyon izoterm denemelerinde en yüksek korelasyon Langmuir ve Freundlich izotermelerinde gözlenmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermeleri tek tabakalı adsorpsiyon işlemlerini açıklamada daha başarılıdır [63]. Buna karşılık çok tabakalı adsorpsiyonları açıklamada başarılı olan adsorpsiyon izoterm modeli ise BET izotermidir [57]. BET adsorpsiyon verileri BET izotermi ile modelliğinde tespit edilen çok düşük korelasyon katsayısı, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu doğrular niteliktedir.

Langmuir izotermi mükemmel homojenlikte yüzeylerde tam tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini ve adsorbat moleküllerinin birbirleri arasında etkileşim bulunmadığını varsayar. Bu varsayımlar tam olarak doğru değildir [63]. Çoğu durumda mükemmel homojenlikte yüzey elde etmek mümkün değildir. Ancak 1' yaklaşan korelasyon katsayısı, adsorban yüzeyinin homojene yakın olduğunu göstermektedir. Şekil 6.14'te elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeline uygulanmasıyla elde edilen grafikte görüleceği üzere artan adsorbat konsantrasyonunda sonuçlar Langmuir izoterminden sapma eğilimindedir. Bu durum artan konsantrasyonda birim yüzeyde daha fazla adsorbat molekülü bulunması sonucu adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin artmasından

kaynaklanmaktadır. Oysa derişimin daha düşük olduğu konsantrasyonlarda sonuçlar Langmuir modeli ile daha uyumludur.

Tablo 3.2 deki dört ayrı izoterm modelinden elde edilen veriler karşılaştırıldığında en iyi R^2 değerin Langmuir izoterminden elde edildiği görülmektedir. Langmuir denkleminde elde edilen Langmuir denge sabiti kullanılarak bulunan ayrılma faktörü R_L nin değerin $0 < R_L < 1$ aralığında olması da Langmuir izotermi desteklemektedir. Sekiz farklı başlangıç adsorbat derişimi içinde bulunan R_L değerine göre adsorpsiyon koşulları uygundur. Ancak adsorbat derişimi artıkça (45 mgL^{-1} için $R_L=0,068$) adsorpsiyon koşulları zorlaşmaktadır.

Freundlich denkleminde elde edilen R^2 değeri de 1,0'a yakındır. Freundlich izoterminden elde edilen "n" sabiti adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir büyüklüktür. Bu değerin 1-10 arasında olması adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine de uyduğunu göstermektedir.

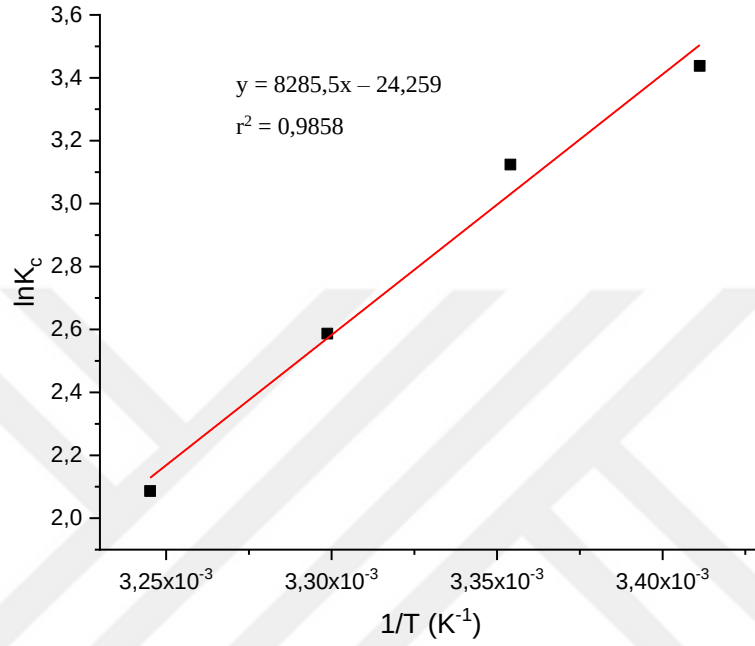
Temkin izotermi R^2 değeri biraz daha iyi olmasına rağmen BET izotermi için elde edilen R^2 değerine göre adsorpsiyonun BET izotermine uymadığı söylenebilir.

Sonuç olarak adsorpsiyon izotermi hem Langmuir hem de Freundlich modeline uymaktadır. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyondan çok tabakalı adsorpsiyona geçmeye eğilimli olduğunu gösterir. Kinetik temas süresi grafikleri de çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu destekler yöndedir.

6.9 Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon işleminin mekanizmasını belirlemek için termodinamik parametreler olan ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin bilinmesi gereklidir. Bu parametreler bölüm 4 de ayrıntılı olarak anlatılmış olan van't Hoff eşitliği ile Gibbs Serbest enerji eşitliği kullanılarak hesaplanabilirler. Bu parametreler hesabı için belirlenen optimum koşullar kullanılarak dört farklı 293,298,303 ve 308 K sıcaklık değerinde denemeler yapılmıştır. van't Hoff eşitliğine göre $1/T$ değerlerine karşı $\ln K$ değerlerine göre çizilen grafik Şekil 6.18 de gösterilmiştir.

Van't Hoff grafiğinden elde edilen sonuçlar Çizlge 6.3 de özetlenmiştir. Şekil 6.18 de çizilen grafiğe göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyon işlemi daha zorlaştığından adsorpsiyon ısısının ekzotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 6.18 van't Hoff grafiği.

Tablo 6.3 Termodinamik hesaplamaların sonuçları

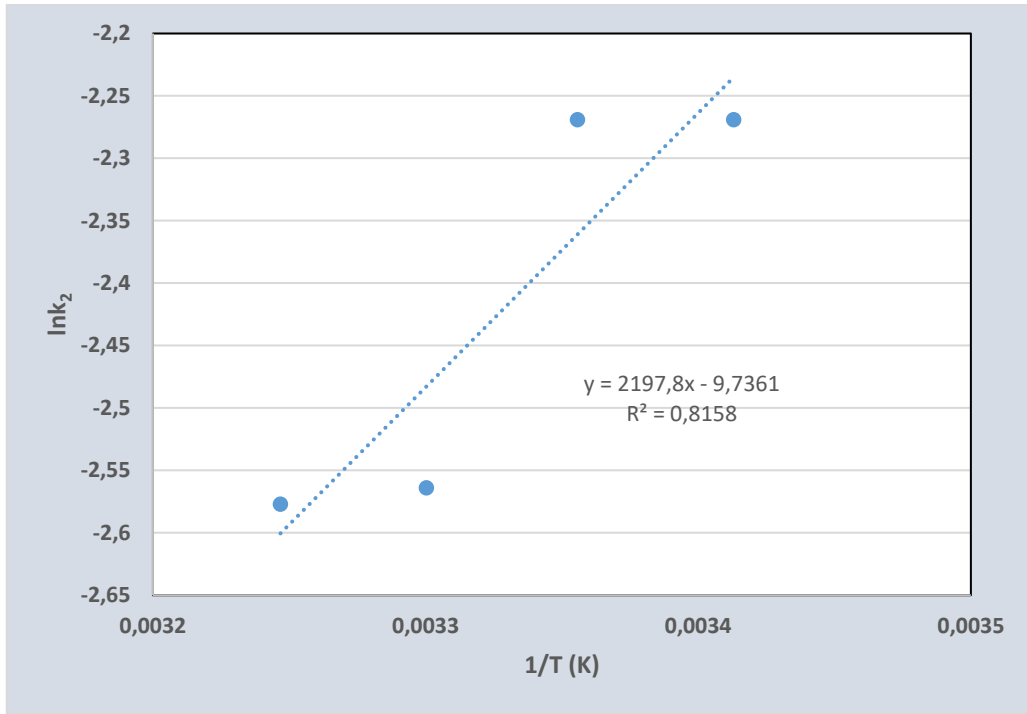
Sıcaklık (K)	K_c	ΔG^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹)
293,15	31,12	-8541,80	-68885,60	-205,85
298,15	22,74	-7512,56		
303,15	13,28	-6483,33		
308,15	8,05	-5454,10		

Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirme sonuçları Gibbs serbest enerjisinin, entalpisinin ve entropi değişiminin negatif olduğunu söylemektedir. ΔG° değerinin negatif bulunması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerekleştiiğini göstermektedir. Negatif entropi ise sıvı fazda daha düzensiz halde bulunan moleküllerin katı yüzeyinde daha düzenli hale geçmesinden kaynaklanmaktadır. Entropinin negatif değerlerde bulunması; çoğunlukla katı yüzeye yapılan gaz adsorpsiyonu işlemlerinde karşılaşılmaktadır [63]. Ancak bu işlemlerde negatif entropinin mutlak değeri oldukça yüksek olmaktadır. Bu çalışmada bulunan entropi değişimi küçük olmakla birlikte negatif değerlidir. Bu da sıvı çözelti içerisinde moleküllerin gaz fazında olduğundan daha düzenli yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon entalpi değişimi $-68,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ gibi kısmen yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Bazı kaynaklar yaklaşık 40 kJ mol^{-1} üzerindeki değişimlerin fiziksel olaylardan kaynaklanamayacağını belirtmektedir [63]. Ancak özellikle hidrojen bağlarının ön planda olduğu adsorpsiyon çalışmalarında fiziksel adsorpsiyonların 100 kJ mol^{-1} gibi değerlere kadar değişime sebep olabileceği literatürde belirtilmiştir [51]. Zaten adsorpsiyon izoterm verilerinden ve temas süresi grafiklerinden incelenen adsorpsiyon işleminin kimyasal işlemden çok fiziksel adsorpsiyona yakın olduğu söylenebilir.

6.10 Aktivasyon Enerjisi

Adsorpsiyon çalışmalarında aktivasyon enerjisi belirlenerek mekanizma hakkında daha gerçekçi bilgiler elde edilebilir. Bunun için Bölüm 4 de anlatılan Arrhenus denkleminde faydalanılır. Kinetik incelemelerde adsorpsiyonun DYİD denkleme uygunluğu tespit edildiği için dört farklı sıcaklık değeri için bu denklemlerden elde edilen hız sabitleri kullanılarak Şekil 6.19 da verilmiş olan Arrhenius grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden bulunan aktivasyon enerjisi 18.37 kJ/mol dır. Aktivasyon enerjisinin 88 kJ dan küçük olması adsorpsiyon fizisorpsiyon şeklinde gerekleştiiğini söylemektedir. Bu çalışmada da elde edilen aktivasyon enerjisi değerinde oldukça küçüktür.



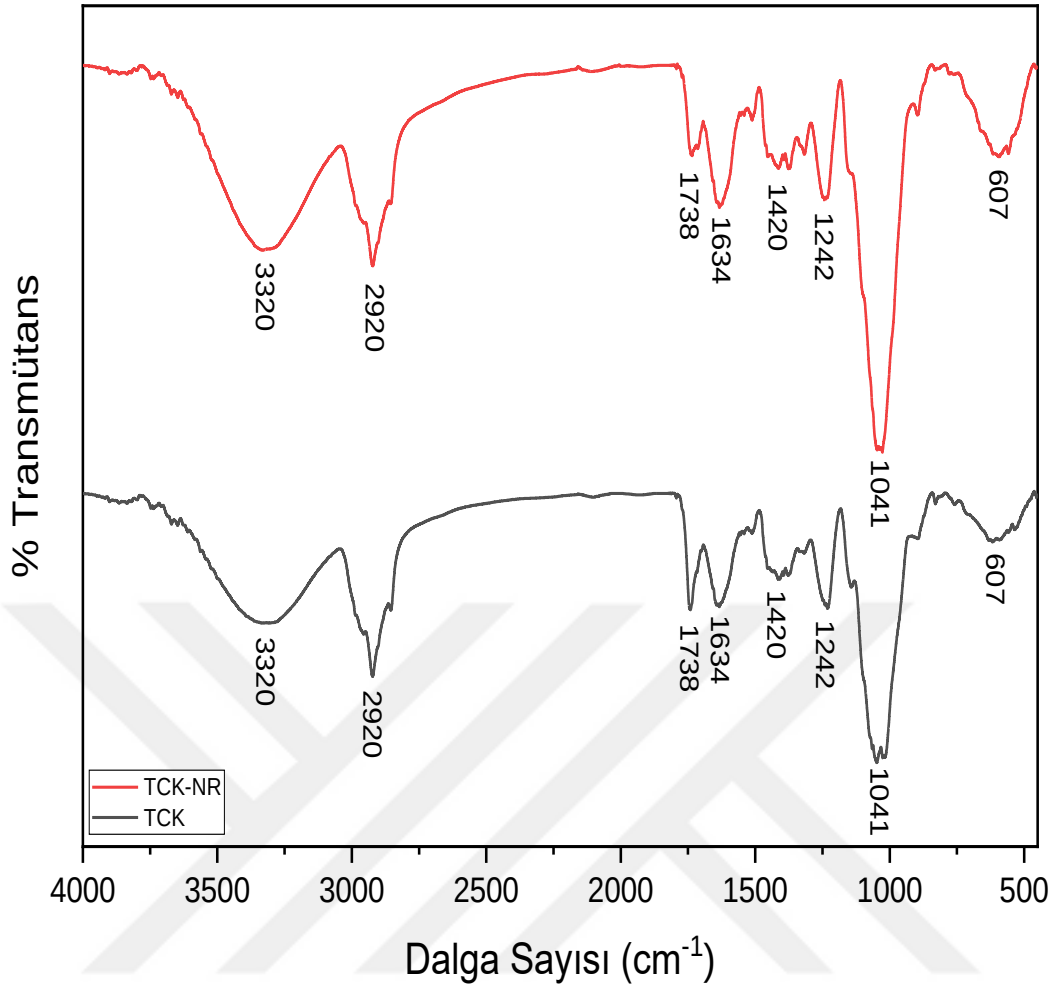
Şekil 6.19 Arrhenius grafiği

6.11 Adsorpsiyon İşleminde Sonra Adsorbanın Yapısındaki Değişimlerin Belirlenmesi

Adsorban olarak kullanılan TÇK ları lifli yapıları ile lignin, selüloz ve hemiselüloz içerdiği öngörülmektedir. Hem adsorpsiyon öncesinde hem de adsorpsiyon işleminin sonunda adsorban yüzeyinde meydana gelen değişimleri görebilmek için FTIR spektrofotometresi ve SEM görüntüleme teknikleri kullanılmıştır.

6.11.1 FTIR Spektrumları

TÇK adsorbanının adsorpsiyon öncesinde ve adsorpsiyon işlemin sonunda biriken NK'sı 'dsorbat moleküllerini içeren örneklerin FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 6.19 da Adsorban maddenin değişikliğe uğramamış ve boya adsorbe etmiş hallerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.20 Boya adsorplamış ve boya adsorplamamış adsorbanların FTIR spektrumları. (a) boyalı adsorban, (b) boyasız adsorban

Bu spektrumlarda 3320 cm^{-1} bölgesinde görülen pik -OH gerilmelerinden kaynaklı hidroksit gruplarına ve hidrojen bağlarına [64], 2920 cm^{-1} piki alifatik hidrokarbon zincirlerine [65], 1738 cm^{-1} piki keton yapılı $\text{C}=\text{O}$ gruplarının varlığına [66], 1634 cm^{-1} piki karbonil gruplarına, 1634 cm^{-1} piki lignin yapısındaki konjuge karbonil gruplarına [67], 1420 cm^{-1} piki selüloz yapısında C-O-H bükülmesine [66], [68], 1242 cm^{-1} piki selüloz, hemiselüloz ve lignin varlığına [69], 1041 cm^{-1} piki hemiselüloz yapısındaki C-C ve C-O titreşimlerine [70], işaret etmektedir. Sonuçlar adsorbanın düşünüldüğü gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin içerdiğini desteklemektedir.

FTIR spektrumlarında adsorban malzeme yüzeyinde önceden var olan bir fonksiyonel grubun azaldığına ya da yeni bir fonksiyonel grup oluştuğuna dair

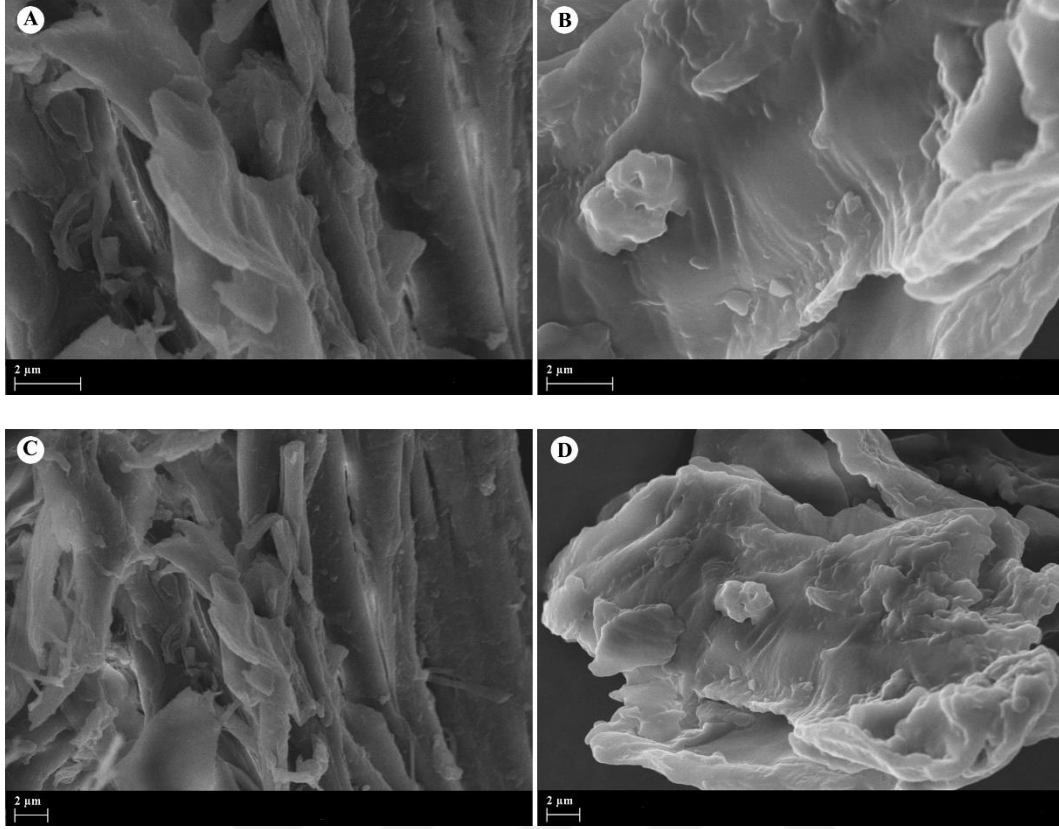
hiçbir işaret gözlenmemektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon olayının fiziksel olduğu ancak NK'nın amin grupları ile adsorban yüzeyindeki hidroksit, karbonil ve karboksil grupları arasında sağlam hidrojen bağı etkileşimlerinin kurulduğu düşünülmektedir.

6.11.2 SEM Görüntüleri

Sem tekniği adsorban malzemenin yüzey görüntüsünü 10.000- 20.000 boyutunda büyütür ve görüntüsünün izlenmesini sağlar. Adsorpsiyon işlemi öncesinde ve NK boyar maddesinin yüzeye adsorbe olmasından sonra örneklerin sem görüntüleri alınmıştır.



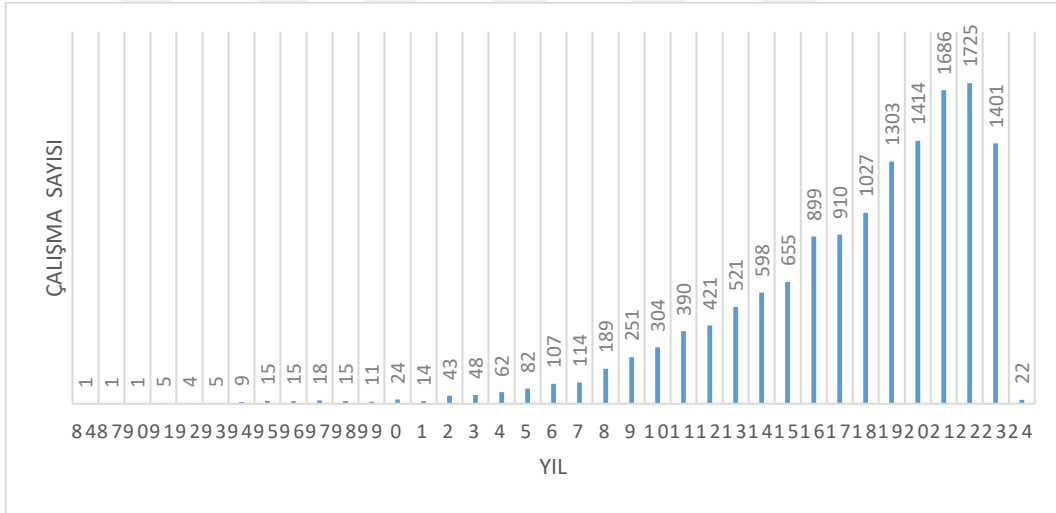
Şekil 6.21 Adsorbanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası



Şekil 6.22 Boya adsorplamış ve boya adsorplamamış adsorbanların SEM görüntüleri. (a, c) boyasız adsorban, (b, d) boyalı adsorban.

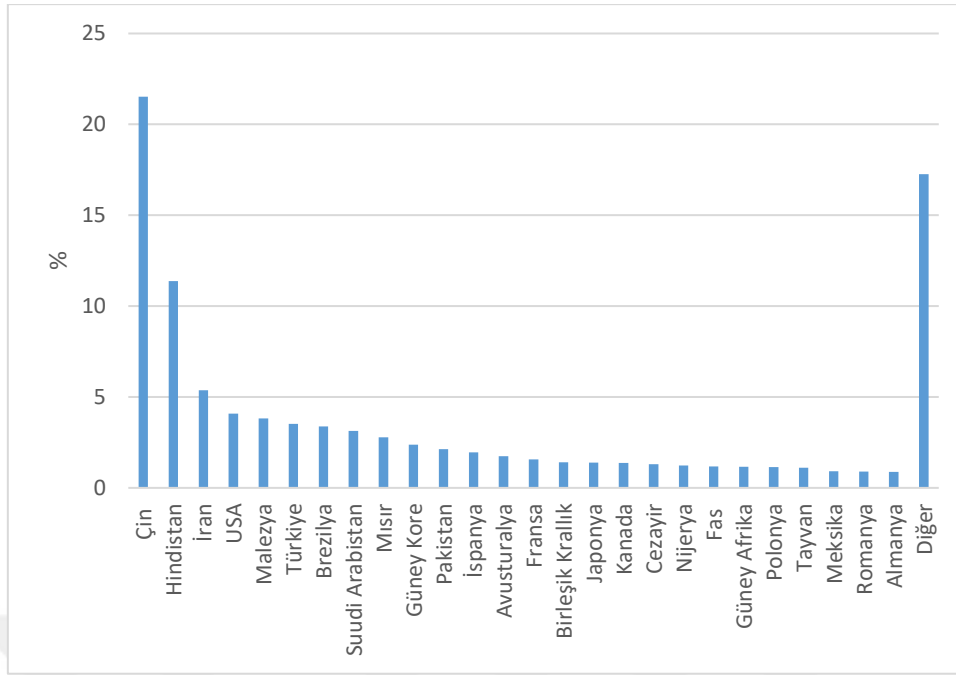
Şekil 6.21 de NK adsorbe etmiş ve adsorpsiyon yapmamış TÇK adsorbanların SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 6.21 (a ve b) 20 000 kat yaklaştırılmış, Şekil 6.21 (c ve d) 10 000 kat yaklaştırılmış görüntüleri göstermektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere adsorbanın mikro ve nano boşluklar içeren yapısı adsorbat molekülleri tarafından kaplanmış ve adsorbanın yüzey morfolojisi büyük oranda değişmiştir. Boşlukların neredeyse tamamen adsorbat molekülleriyle kaplandığı gözlenen SEM görüntüleri, adsorbanın adsorbat maddeye iyi oranda ilgi duyduğunun ve adsorpsiyon işlemi için uygun bir adsorbent seçildiği yönünde deliller vermektedir.

Boyarmaddelerin su ortamından uzaklaştırılmasında adsorban olarak biyoatıkların kullanıldığı düşük maliyetleri adsorbanlarla yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Webofscience very tabanına “low cost adsorbents-LCA” anahtar sözcüğü ile yapılan aratmada toplam 14314 çalışma bulunmuştur (15.1.2024). Bu çalışmaların yıllara göre dağılımları grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.1 de elde edilmiştir. Şekil 7.1 den görüldüğü gibi son 30 yılda LCA ile yapılan çalışmalarda belirgin bir artış görülmektedir.



Şekil 7.1 Düşük Maliyetli adsorbanlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının yıllara göre dağılımları

Şekil 7.2 de ise LCA’lar ile yapılan çalışmalar ülke bazında incelenmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalarda Çin Halk Cumhuriyeti adresli yayınların sayısı dikkat çekici ölçektektir. Ülkemizde de bu konuda yapılan bilimsel çalışmaların sayısı 664 tür. Ülke bazında değerlendirildiğinde nüfusun yoğun olduğu ve buna bağlı olarak temiz su kaynaklarına olan ihtiyaç gözönüne alındığında çalışma sayısının neden çok olduğu kolayca anlaşılmaktadır.



Şekil 7.2 LCA adsorbanlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının ülkelere göre dağılımları

Bu çalışmada da düşük maliyetli bir biyoadsorban kullanılmıştır. Kullanılan adsorban turuncu çekirdeklerinin kabuklarından elde edilmiştir. Kirlletici olarak seçilen NK katyonik boyarmaddesinin ve doğal adsorbanlar kullanılarak su ortamından uzaklaştırılması için literatürde yapılmış adsorpsiyon çalışmaları mevcuttur. NK ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak manyetik Fe_3O_4 nanokürecikler, halloysit nanotüpler, fıstık kabuğu, kitosan ve aktif karbon gibi materyallerin kullanıldığı ve etkili sonuçlar alındığı görülmüştür (Han ve ark., 2008; Iram ve ark., 2010; Luo ve ark., 2010; Paiva De Freitas ve ark., 2017). Fakat literatürde TÇK- NR adsorpsiyonu ile ilgili herhangi bir çalışma tespit edilmemiştir. Bu yönüyle bu çalışmanın özgünlüğü artmaktadır.

Tablo 7.1 NK ve düşük maliyetli adsorban çalışmaları [Dai Y ve ark., 2016].

Adsorban	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Hasır otundan (<i>typha orientalis</i>) elde edilen ve Mn ile katkılandırılmış aktif karbon	198,32
Atık pamuk tohumu kabukları	166,70
Kahve atıkları	136,98
Fıstık kabukları	87,72
Turunç çekirdek kabukları (bu çalışma)	81,30
Halloysit nabotüpler	54,85
Fıstık kabukları	37,46
Doğal kil(adilcevaz kili)	4,28

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar;

*Adsorban olarak biyo atık olan turunç çekirdeklerinden elde edilen adsorbanın NK boyarmaddesinin su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılabileceği,

*Adsorpsiyon işleminin ilk 5 dakikada yaklaşık % 50 oranında gerçekleştiği, ilerleyen zaman içerisinde adsorpsiyon hızının azaldığı

*Adsorpsiyon işleminde etkin adsorban miktarının 0.4 g L⁻¹ olduğu

- *Adsorpsiyon için en uygun pH değerinin doğal pH değeri olan 3.08 olduğu
 - *Adsorpsiyon kinetiğinin DYİD ile uyumlu olduğu, bu modelden bulunan qe değeri ile deneysel qe değeri sırasıyla 42,55 ve 42,37 bulunmuştur
 - *İncelenen dört izoterm modelinden Temkin ve BET izoterm modellerinin çok uygun olmadığı, Langmuir izoterminin en iyi R^2 değerini verdiği, ancak Freundlich izoterm sonuçlarının da adsorpsiyon ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterminin ayrılma faktörü olan R_L değeri başlangıç adsorbat derişimin artması ile irreversibl koşullara yaklaştığı görülmüştür. Freundlich izoterm sabiti olan “n” değerinin de 2,22 olarak bulunması adsorpsiyon işleminin çok tabakalı ve fiziksel adsorpsiyon davranışı sergilediğini düşündürmüştür.
 - *van't Hoff eşitliğinden elde edilen ΔH° değeri -68,81 kJ mol⁻¹, ΔS° değeri -205,85 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak bulunmuştur. Buda adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon ısısının ekzotermik olduğunu, entropi değişiminin negatif olması adsorpsiyon ile adsorbat moleküllerinin daha düzenli hale geçtiğini gözönüne alınmasının uygun olduğu sonucuna götürmüştür.
 - *Adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştüğünün kanıtıdır. Serbest enerji değişimi 293, 298, 303 ve 308 K değerleri için -8,54 ile -5,45 kJ mol⁻¹ arasında bulunmuştur.
 - *Aktivasyon enerjisi DYİD denklem sonuçlarından elde edilen hız sabitleri değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden elde edilmiş ve 18, 27 kJ olarak bulunmuştur.
 - *Yapılan adsorpsiyon çalışmalarının soncunda adsorpsiyon kendiliğinde ekzotermik ısı ile gerçekleşmektedir. Adsorsiyon aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür. Kinetik ve izoterm sonuçları birbiri le uyumludur.
 - *Adsorpsiyon fizisorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir.
 - *Adsorpsiyon olayı adsorban fonksiyonel grupları ile adsorbat molekülünün primer amin grubu arasında kurulan hidrojen bağları ile gerçekleşmiştir. Adsorbat olarak seçilen boyanın tek bir hidrojen bağı kurabilecek grup içermesi adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleşmesine sebep olmuştur.
- Bu çalışmada ilk kez adsorban olarak kullanılan TÇK kabuklarının yapısından bulunan -OH nedeniyle boyarmadde molekülleri ile hidrojen bağları yapabileceği

görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesini 81.3 mg g^{-1} değerinden daha yüksek değerlere çıkarabilmek için yüzey modifikasyonu yapmak uygun olabilir. Eğer adsorban yüzeyine modifikasyon ile daha fazla hidroksil grupları ilave edilirse adsorbat moleküllerinin yüzeye tutunabilmesi daha kolay olacağı düşünülmektedir. Basit yollarla adsorbanın yüzey alanın artırılması da adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyebilecektir.



- [1] M. F. Chaplin, “Water: its importance to life,” *Biochemistry and Molecular Biology Education*, vol. 29, no. 2, pp. 54–59, Mar. 2001, doi: 10.1016/S1470-8175(01)00017-0.
- [2] R. B. Jackson *et al.*, “Issues in Ecology WATER IN A CHANGING WORLD,” *Ecological Applications*, vol. 11, no. 4, pp. 1027–1045, 2001, doi: 10.1890/1051-0761(2001)011.
- [3] P. Zhang *et al.*, “Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: Adsorption and catalysis,” *Green Energy & Environment*, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.GEE.2023.11.001.
- [4] J. Wang *et al.*, “When enzyme meet MOFs: Emerging opportunities toward water treatment,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 466, p. 142993, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.142993.
- [5] Y. Yang *et al.*, “Experimental and theoretical study to control the heavy metals in solid waste and sludge during pyrolysis using modified expanded vermiculite,” *J Hazard Mater*, vol. 463, p. 132885, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2023.132885.
- [6] Z. Wang *et al.*, “Application of MOFs driven by various energy sources for degradation the organic pollutants in water: A review,” *Coord Chem Rev*, vol. 499, p. 215506, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.CCR.2023.215506.
- [7] Q. Zhao *et al.*, “Water-sediment regulation scheme of the Xiaolangdi Dam influences redistribution and accumulation of heavy metals in sediments in the middle and lower reaches of the Yellow River,” *Catena (Amst)*, vol. 210, p. 105880, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CATENA.2021.105880.
- [8] J. O. Fatoki and J. A. Badmus, “Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation,” *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 5, p. 100052, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.HAZADV.2022.100052.
- [9] T. Zeng *et al.*, “Integration of omics analysis and atmospheric pressure MALDI mass spectrometry imaging reveals the cadmium toxicity on female

- ICR mouse,” *Science of The Total Environment*, vol. 801, p. 149803, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.149803.
- [10] S. van den Brule, S. Ibouaadata, L. Brombin, and D. Lison, “A tiered approach to investigate the inhalation toxicity of cobalt substances. Tier 2a: Grouping cobalt compounds based on their capacity to stabilize HIF-1 α in human alveolar epithelial cells in vitro,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 130, p. 105121, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.YRTPH.2022.105121.
- [11] S. Ahmad *et al.*, “Chromium-resistant *Staphylococcus aureus* alleviates chromium toxicity by developing synergistic relationships with zinc oxide nanoparticles in wheat,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 230, p. 113142, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.ECOENV.2021.113142.
- [12] W. Peng, X. Yang, K. Yan, H. Chen, F. Yuan, and W. Bei, “CopA Protects *Actinobacillus pleuropneumoniae* against Copper Toxicity,” *Vet Microbiol*, vol. 258, p. 109122, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.VETMIC.2021.109122.
- [13] B. Cheng *et al.*, “Characteristics and pollution risks of Cu, Ni, Cd, Pb, Hg and As in farmland soil near coal mines,” *Soil & Environmental Health*, vol. 1, no. 3, p. 100035, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.SEH.2023.100035.
- [14] A. A. Rahi *et al.*, “Toxicity of Cadmium and nickel in the context of applied activated carbon biochar for improvement in soil fertility,” *Saudi J Biol Sci*, vol. 29, no. 2, pp. 743–750, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SJBS.2021.09.035.
- [15] H. Abduro Ogo, N. Tang, X. Li, X. Gao, and W. Xing, “Combined toxicity of microplastic and lead on submerged macrophytes,” *Chemosphere*, vol. 295, p. 133956, May 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133956.
- [16] K. Jiang, A. Xiang, K. Liu, and Q. Peng, “Potential of montmorillonite and humus-like substances modified montmorillonite for remediation of Pb and Zn-contaminated soils,” *Appl Clay Sci*, vol. 234, p. 106853, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CLAY.2023.106853.
- [17] F. Yazdi, M. Anbia, and M. Sepehrian, “Recent advances in removal of inorganic anions from water by chitosan-based composites: A

- comprehensive review,” *Carbohydr Polym*, vol. 320, p. 121230, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2023.121230.
- [18] Y. N. Wang *et al.*, “Efficient antibiotics, small organic molecules and inorganic anions detection with a fluorescent Ni(II) coordination polymer based multiple sensor system,” *J Mol Struct*, vol. 1296, p. 136829, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2023.136829.
- [19] A. Al-Mashqbeh, S. Abuali, B. El-Eswed, and F. I. Khalili, “Immobilization of toxic inorganic anions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in metakaolin based geopolymers: A preliminary study,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 5, pp. 5613–5620, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.12.208.
- [20] WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality Fourth Edition Incorporating The First Addendum*, 4th ed. World Health Organisation, 2017.
- [21] K. H. Hama Aziz, F. S. Mustafa, K. M. Omer, and I. Shafiq, “Recent advances in water falling film reactor designs for the removal of organic pollutants by advanced oxidation processes: A review,” *Water Resour Ind*, vol. 30, p. 100227, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.WRI.2023.100227.
- [22] B. Song *et al.*, “Disinfection byproducts formed from oxidation of pesticide micropollutants in water: Precursor sources, reaction kinetics, formation, influencing factors, and toxicity,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 475, p. 146310, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.146310.
- [23] M. E. Lousada *et al.*, “Nanoclays and mineral derivatives applied to pesticide water remediation,” *J Contam Hydrol*, p. 104264, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2023.104264.
- [24] S. Kamanmalek and J. Rice-Boayue, “Development of a national antibiotic multimetric index for identifying watersheds vulnerable to antibiotic pollution,” *Environmental Pollution*, vol. 339, p. 122670, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2023.122670.
- [25] J. Wei, M. Chen, and J. Wang, “Insight into combined pollution of antibiotics and microplastics in aquatic and soil environment: Environmental behavior, interaction mechanism and associated impact of resistant genes,” *TrAC*

- Trends in Analytical Chemistry, vol. 166, p. 117214, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.TRAC.2023.117214.
- [26] A. P. H. Bose *et al.*, “Pharmaceutical pollution disrupts the behavior and predator-prey interactions of two widespread aquatic insects,” *iScience*, vol. 25, no. 12, p. 105672, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.ISCI.2022.105672.
- [27] H. de O. Souza, R. dos S. Costa, G. R. Quadra, and M. A. dos S. Fernandez, “Pharmaceutical pollution and sustainable development goals: Going the right way?,” *Sustain Chem Pharm*, vol. 21, p. 100428, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.SCP.2021.100428.
- [28] Z. Gou *et al.*, “Removal of dye pollution by an oxidase derived from mutagenesis of the Deuteromycete *Myrothecium* with high potential in industrial applications,” *Environmental Pollution*, vol. 310, p. 119726, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2022.119726.
- [29] T. Tomar, N. Kahandawala, J. Kaur, L. Thounaojam, I. Choudhary, and S. Bera, “Bioremediation of synthetic dyes from wastewater by using microbial nanocomposites: An emerging field for water pollution management,” *Biocatal Agric Biotechnol*, vol. 51, p. 102767, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.BCAB.2023.102767.
- [30] R. Khanum, R. A. Shoukat Ali, H. R. Rangaswamy, S. R. Santhosh Kumar, A. G. Prashantha, and A. S. Jagadisha, “Recent review on Synthesis, spectral Studies, versatile applications of azo dyes and its metal complexes,” *Results Chem*, vol. 5, p. 100890, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.RECHEM.2023.100890.
- [31] Th. Zincke and H. Bindewald, “Ueber Phenylhydrazinderivate des α - und β -Naphthochinons. Identität des α -Derivats mit dem Azoderivat des α -Naphthols,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 17, no. 2, pp. 3026–3033, Jul. 1884, doi: 10.1002/CBER.188401702282.
- [32] A. Lyčka, “ ^{15}N NMR study of azo-hydrazo tautomerism in some industrially produced azo dyes,” *Dyes and Pigments*, p. 111748, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2023.111748.

- [33] J. M. Mirković, G. S. Ušćumlić, A. D. Marinković, and D. Ž. Mijin, "Azo-hydrazone tautomerism of aryl azo pyridone dyes," *Hemijska industrija*, vol. 67, no. 1, pp. 1–15, 2013, doi: 10.2298/HEMIND120309053M.
- [34] Q. Ye *et al.*, "Preparation of 1,8-dichloroanthraquinone/graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) (1,8-AQ/GO/PVDF) mediator membrane and its application to catalyzing biodegradation of azo dyes," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 268, p. 115681, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.ECOENV.2023.115681.
- [35] H. Hassanzadeh, A. Salem, and S. Salem, "Fabrication of MgO powder through ultrasound-assisted precipitation for uptake of reactive dyes from wastewater: Change in porous structure for efficient adsorption," *Inorg Chem Commun*, vol. 155, p. 111004, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.INOCHE.2023.111004.
- [36] L. Cheng *et al.*, "A low-dosage chemicals, short process alternative approach to reactive dyeing of golden cocoon-like silk fibers with robust color fastness," *Polym Test*, vol. 123, p. 108035, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2023.108035.
- [37] Y. Sun, Y. Gu, and Q. Zha, "A novel surface imprinted resin for the selective removal of metal-complexed dyes from aqueous solution in batch experiments: ACB GGN as a representative contaminant," *Chemosphere*, vol. 280, p. 130611, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130611.
- [38] J. S. Ribeiro and C. M. Veloso, "Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: A review," *Food Hydrocoll*, vol. 112, p. 106374, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2020.106374.
- [39] Z. Liu *et al.*, "Modification of ZIF-8 nanocomposite by a Gd atom doped TiO₂ for high efficiency photocatalytic degradation of neutral red dye: An experimental and theoretical study," *J Mol Liq*, vol. 380, p. 121729, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2023.121729.
- [40] A. R. Kul, E. G. Söğüt, and N. Ç. Kılıç, "Adsorption of neutral red dye from aqueous solutions by natural adsorbent: An Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Study," *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. B Chemistry*

- and Chemical Engineering, vol. 63, no. 1, pp. 27–60, 2021, [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/pub/communb/issue/64811/948429>
- [41] C. Svendsen, D. J. Spurgeon, P. K. Hankard, and J. M. Weeks, “A review of lysosomal membrane stability measured by neutral red retention: is it a workable earthworm biomarker?,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 57, no. 1, pp. 20–29, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.ECOENV.2003.08.009.
 - [42] G. Repetto, A. del Peso, and J. L. Zurita, “Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity,” *Nature Protocols* 2008 3:7, vol. 3, no. 7, pp. 1125–1131, Jun. 2008, doi: 10.1038/nprot.2008.75.
 - [43] Y. Davoodbeygi, M. Askari, E. Salehi, and S. Kheirieh, “A review on hybrid membrane-adsorption systems for intensified water and wastewater treatment: Process configurations, separation targets, and materials applied,” *J Environ Manage*, vol. 335, p. 117577, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2023.117577.
 - [44] P. Zhang *et al.*, “Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: Adsorption and catalysis,” *Green Energy & Environment*, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.GEE.2023.11.001.
 - [45] S. Song, P. Le-Clech, and Y. Shen, “Microscale fluid and particle dynamics in filtration processes in water treatment: A review,” *Water Res*, vol. 233, p. 119746, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.WATRES.2023.119746.
 - [46] D. Diver, I. Nhapi, and W. R. Ruziwa, “The potential and constraints of replacing conventional chemical coagulants with natural plant extracts in water and wastewater treatment,” *Environmental Advances*, vol. 13, p. 100421, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.ENVADV.2023.100421.
 - [47] D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Saïba, A. Boucherit, and A. Kellil, “Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes,” *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 295–308, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.DESAL.2008.04.001.
 - [48] E. D. Domínguez, L. R. Martínez, M. E. Ibáñez-López, A. Acevedo-Merino, and J. L. García-Morales, “Evaluation of ozone treatment for bacterial

- disinfection of ballast water,” J Environ Chem Eng, p. 111656, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.111656.
- [49] L. Jin, X. Sun, H. Ren, and H. Huang, “Hotspots and trends of biological water treatment based on bibliometric review and patents analysis,” Journal of Environmental Sciences, vol. 125, pp. 774–785, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.JES.2022.03.037.
- [50] Y. Comeau, “Microbial Metabolism,” in Biological Wastewater Treatment, vol. 1, M. Henze, M. van Loosdrecht, G. Ekama, and D. Brdjanovic, Eds., London: IWA Publishing, 2008, pp. 9–33. Accessed: Dec. 17, 2023. [Online]. Available:
- [51] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir Evrendilek, F. Zerrouq, and S. Lairini, “Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types,” Arabian Journal of Chemistry, vol. 14, no. 4, p. 103031, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.ARABJC.2021.103031.
- [52] D. Bekchanov, M. Mukhamediev, S. Yarmanov, P. Lieberzeit, and A. Mujahid, “Functionalizing natural polymers to develop green adsorbents for wastewater treatment applications,” Carbohydr Polym, vol. 323, p. 121397, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2023.121397.
- [53] Y. Zhong, Y. M. Wang, Y. F. Ji, X. Zhang, and X. Wang, “Biomass carbon-based composites for adsorption/photocatalysis degradation of VOCs: A comprehensive review,” Colloid Interface Sci Commun, vol. 57, p. 100749, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.COLCOM.2023.100749.
- [54] M. El-habacha *et al.*, “General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials,” Arabian Journal of Chemistry, vol. 16, no. 11, p. 105248, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.ARABJC.2023.105248.
- [55] Y. Wang, C. Wang, X. Huang, Q. Zhang, T. Wang, and X. Guo, “Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics,” Chemosphere, vol. 349, p. 140736, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140736.

- [56] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," J Am Chem Soc, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918, doi: 10.1021/JA02242A004/ASSET/JA02242A004.FP.PNG_V03.
- [57] C. Zhang, L. Li, S. Hu, L. Gou, and R. Chen, "Physical origin of adsorption heat and its significance in the isotherm equation," Int J Heat Mass Transf, vol. 220, p. 124914, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2023.124914.
- [58] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," Chemical Engineering Journal, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.09.013.
- [59] S. Edebali and E. Pehlivan, "Evaluation of Cr(III) by ion-exchange resins from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics," Desalination Water Treat, vol. 52, no. 37–39, pp. 7143–7153, Nov. 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.821631.
- [60] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," Process Biochemistry, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [61] İ. Gözeten and A. Savran, "Metil Kırmızısının Silikajel Üzerindeki Çözültiden Adsorpsiyonu: Denge İzotermi Ve Kinetik İncelemeler," MSU J. of Sci., vol. 6, no. 2, pp. 581–589, 2018, doi: 10.18586/msufbd.479505.
- [62] S. A. Ansari, F. Khan, and A. Ahmad, "Cauliflower Leave, an Agricultural Waste Biomass Adsorbent, and Its Application for the Removal of MB Dye from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies," Int J Anal Chem, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/8252354.
- [63] I. N. Levine, *PHYSICAL CHEMISTRY*, 6th ed. New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 2009. Accessed: Jan. 15, 2024. [Online]. Available: <https://ws1.turcademy.com/www/webviewer.php?doc=78375>
- [64] W. F. Wolkers, H. Oldenhof, M. Alberda, and F. A. Hoekstra, "A Fourier transform infrared microspectroscopy study of sugar glasses: application to anhydrobiotic higher plant cells," Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -

- General Subjects, vol. 1379, no. 1, pp. 83–96, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0304-4165(97)00085-8.
- [65] A. Kayabas and E. Yildirim, “Biochemical Fingerprints of Some Endemic Plants Growing in Gypsum Soils: Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopic Study,” *European Journal of Biology*, vol. 80, no. 2, pp. 97–106, Dec. 2021, doi: 10.26650/EURJBIOL.2021.1005264.
- [66] R. Vârban *et al.*, “Comparative FT-IR Prospecting for Cellulose in Stems of Some Fiber Plants: Flax, Velvet Leaf, Hemp and Jute,” *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 8570, vol. 11, no. 18, p. 8570, Sep. 2021, doi: 10.3390/APP11188570.
- [67] E. L. Zodrow and M. Mastalerz, “Reconstruction of light environment for Pennsylvanian marattialean ferns: Insights from FTIR analysis of living *Cyathea caracasana*”, doi: 10.3140/bull.geosci.1193.
- [68] J. L. Coward, “FTIR spectroscopy of synthesized racemic nonacosan-10-ol: A model compound for plant epicuticular waxes,” *J Biol Phys*, vol. 36, no. 4, pp. 405–425, Sep. 2010, doi: 10.1007/S10867-010-9192-6/TABLES/2.
- [69] R. da Silva Leite, S. Hernández-Navarro, M. N. do Nascimento, N. M. R. Potosme, P. Carrión-Prieto, and E. dos Santos Souza, “Nitrogen fertilization affects Fourier Transform Infrared spectra (FTIR) in *Physalis L.* species,” *Comput Electron Agric*, vol. 150, pp. 411–417, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.COMPAG.2018.05.021.
- [70] X. Liu, C. M. G. C. Renard, S. Bureau, and C. Le Bourvellec, “Revisiting the contribution of ATR-FTIR spectroscopy to characterize plant cell wall polysaccharides,” *Carbohydr Polym*, vol. 262, p. 117935, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2021.117935.
- [71] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, and H. Liu, “Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres,” *J Hazard Mater*, vol. 181, no. 1–3, pp. 1039–1050, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.05.119.

- [72] R. HAN, P. HAN, Z. CAI, Z. ZHAO, and M. TANG, “Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no. 9, pp. 1035–1041, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1001-0742(08)62146-4.
- [73] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, and J. Liu, “Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes,” *Water Res*, vol. 44, no. 5, pp. 1489–1497, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.WATRES.2009.10.042.
- [74] F. Paiva De Freitas, A. M. Arcia Macedo, and L. Carvalho, “Adsorption of neutral red dye by chitosan and activated carbon composite films,” *Heliyon*, p. e07629, 2017, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07629.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. N. Kahyaoğlu, N. San. Water treatment process with natural *Citrus aurantium* seed Shell, 19th Asian Chemical Congress, İstanbul, 2023.

