

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIMSAL ATIK İLE ADSORPSİYONDA OPTİMUM KOŞULLARIN
BELİRLENMESİ

FATİH KILIÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2014

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi

Tezi Hazırlayan: Fatih KILIÇ

Sınav Tarihi: 04.07.2014

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Hüseyin KARACA(Başkan)

İnönü Üniversitesi

Doç.Dr. Mehmet YÜCEER

İnönü Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR(Danışman)

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

“Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.”

Fatih KILIÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi

Fatih KILIÇ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

72 + xiv sayfa

2014

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Bu çalışmanın amacı; tarımsal atıkların tanecik boyutu belli ölçüde küçültülerek adsorban olarak kullanılmasıdır. Tarımsal atıkların adsorpsiyon özellikleri yüksek yüzey alanı, mikro gözenekliliği ve yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen tarımsal atıkların yapı ve yüzey özellikleri FTIR, XRD, SEM ve Boehm titrasyonu ile incelenmiştir. Hazırlanmış olan yer fıstığı kabuğu(FK) ve badem kabuğu(BK) tarımsal atıkları ile metilen mavisi adsorpsiyonu sıcaklık, zaman ve derişime bağı olarak incelenmiştir.

FK adsorbanı iki bilinmeyenlilerden langmuir izotermine uyum sağlarken üç bilinmeyenlilerden Redlich-Peterson denklemine uygun değerler göstermiştir. BK adsorbanı ise iki bilinmeyenli izotermlerden Langmuir ve Temkin izotermine uygun değerler gösterirken üç bilinmeyenli izotermlerden Redlich-Peterson ve Radke-Prausnitz izotermine uyum göstermektedir.

İzoterm denklemlerindeki verilerden yararlanılarak hata analizleri yapılmıştır. Bu hata fonksiyonları R^2 korelasyon katsayısı dışında, MPSD, ARE, X^2 ve S_{RE} hata fonksiyonlarıdır.

Adsorpsiyon kinetik deneyleri için 25, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kinetik verilerin yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe,

partikül içi difüzyon ve Elovich modellerine uygulanması ile adsorpsiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi tespit edilmiştir. Sonuçlar FK ve BK örneklerinin metilen mavisi ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden reaksiyona göre ilerlediğini göstermektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Termodinamik veriler bütün adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Tarımsal atık, Yer Fıstığı kabuğu , Badem kabuğu, Adsorpsiyon izotermi

ABSTRACT

M.S. Thesis

Determination of Optimum Conditions in adsorption with Agricultural Waste

Fatih KILIÇ

INONU University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Chemical Engineering

72+ xiv pages

2014

Supervisor: Assist. Prof. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

The purpose of this study; agricultural waste which is reduced the particle size some degree to use as an adsorbent. Adsorption properties of Agricultural wastes are due to wide surface area, surface functional groups and microporosity. The structure and surface properties of agricultural waste were examined by FTIR, XRD, SEM, and Boehm titration. The adsorption performances of the agricultural waste (FK and BK) were investigated by using methylene blue. The effects of contact time, temperature, and the amount of methylene blue were also investigated.

The adsorption data of FK isotherm is better with Langmuir and Redlich-Peterson models than other models. The adsorption data of BK isotherm better with Langmuir and Temkin models than others. The error analysis of adsorption models have been done by using of R^2 , MPSPD, ARE, X^2 and S_{RE} .

Kinetic experiments have been applied at temperatures of 25, 40 and 50 °C. Constant of adsorption rate, and activation energy have been determined by pseudo first, pseudo second order equations. Results show that the adsorption of methylene blue from aqueous solution onto FK and BK proceeds according to the pseudo second order reaction.

Thermodynamics of the adsorption systems have been determined as a function of temperatures of systems. The results indicate that the methylene blue adsorption processes are spontaneously.

KEY WORDS: Agricultural waste, Peanut shell, Almond shell, Adsorption isotherms

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren bilgilerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. ığdem SARICI-ÖZDEMİR' e, Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkanı sunan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına,

Ve her zaman yardımı ve desteğiyle yanımda olan sevgili eşim Şefika KILIÇ'a

Teşekkür ederim.

2012-182 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
EKLER DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Adsorpsiyon.....	3
2.1.1 Adsorpsiyon Türleri.....	3
2.1.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	3
2.1.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	4
2.1.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	5
2.1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	5
2.1.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	6
2.1.3.2. Adsorbentin Tanecik Boyutu.....	6
2.1.3.4. Adsorbentin Molekülü Büyüklüğü	6
2.1.3.5 Karıştırma Hızı	7
2.1.3.6. Çözelti pH'ı	7
2.1.4 Adsorbanlar ve Biyosorbanlar	7
2.1.4.1 Adsorbanlar	7
2.1.4.2. Biyosorbanlar	8
2.1.5 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri	8
2.1.6 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	9
2.1.6.1. İki bilinmeyenli izoterm	10
2.1.6.2 Üç bilinmeyenli izoterm.....	14
2.1.6.3 Çok Tabakalı Adsorpsiyon İzoterm	17

2.1.7 Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
2.1.7.1. Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi.....	20
2.1.7.2. Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi	20
2.1.7.3. Elovich Kinetik Modeli	21
2.1.7.4. İntrapartikül (Partikül İçi) Difüzyon Modeli.....	21
2.1.8. Adsorpsiyon İzotermelerinde Kullanılan Hata Fonksiyonları.....	22
2.1.8.1. Toplam kareler metodu.....	23
2.1.8.2. Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu	23
2.1.8.3. Ortalama göreceli hata.....	24
2.1.8.4. Mutlak hataların toplamı	24
2.1.8.5. Marquard'ın yüzdellik standart sapması.....	24
2.1.8.6. Doğrusal olmayan X^2 testi.....	24
2.2. Boyar maddeler	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.1.1.1. Metilen Mavisi	26
3.1.2 Kullanılan Tarımsal Atıklar.....	26
3.1.2.1 Yer fıstığı kabuğu.....	26
3.1.2.2 Badem Kabuğu	27
3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler	27
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Boehm Titrasyonu	27
3.2.2. Tarımsal atıklar ile metilen mavisi için pH Testleri	28
3.2.3. Sulu Çözeltilerden İyot Adsorpsiyonu.....	28
3.2.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	29
3.2.5. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1.1. Elementel Analiz Sonuçları.....	31
4.1.2 SEM Analiz sonuçları.....	31
4.1.3. FT-IR Analizi Sonuçları	32
4.1.4. XRD Analiz Sonuçları.....	34
4.1.5. Boehm Titrasyonu	36
4.1.6. Sulu Çözeltilerden İyot Adsorpsiyonu.....	36

4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları	36
4.2.1 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi	36
4.2.2 Adsorban Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi	37
4.2.3 Karıştırma Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	38
4.2.4. pH'ın Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi	38
4.2.5. FK için İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	39
4.2.5.1. 25 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	39
4.2.5.2. 40 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	42
4.2.5.3. 50 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	44
4.2.6. BK için İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları.....	47
4.2.6.1. 25 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	47
4.2.6.2. 40 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	49
4.2.6.3. 50 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları	51
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	54
4.3.1. FK İle Yapılan Çalışmalar.....	54
4.3.1.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamana Bağlı Değişimi	54
4.3.1.2 Kinetik denklemler	56
4.3.2. BK İle Yapılan Çalışmalar	57
4.3.2.1 Kinetik denklemler	58
4.4. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları	59
4.4.1. FK için termodinamik işlemler.....	60
4.4.2. BK için termodinamik işlemler	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
5.1. Sonuçlar.....	63
5.2. Öneriler.....	64
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FK	Yer fıstığı kabuğu
BK	Badem kabuğu
MM	Metilen mavisi
ΔG_0	Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔS_0	Adsorpsiyon entropisi
ΔH_0	Adsorpsiyon entalpisi
μ_a	Kimyasal potansiyel
R	İdeal gaz sabiti
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
XRD	X-Işınları Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Giles izoterm sınıflandırılması.....	9
Şekil 4.1. FK tarımsal atığının SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.2. BK tarımsal atığının SEM görüntüsü.....	32
Şekil.4.3.FK tarımsal atığının FT-IR spektrumu.....	34
Şekil.4.4.BK tarımsal atığının FT-IR spektrumu.....	34
Şekil.4.5. FK tarımsal atığı XRD spektrumu.....	35
Şekil.4.6. BK tarımsal atığı XRD spektrumu.....	35
Şekil.4.7. % adsorpsiyon miktarına adsorban miktarının etkisi.....	37
Şekil.4.8. % adsorpsiyon miktarına adsorban tanecik boyutunun etkisi.....	37
Şekil.4.9. % adsorpsiyon miktarına karıştırma zamanı etkisi.....	38
Şekil.4.10. % adsorpsiyon miktarına pH'ın etkisi.....	39
Şekil.4.11. 25°C'de FK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	40
Şekil.4.12. 25°C'de FK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	40
Şekil.4.13. 40°C'de FK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	42
Şekil.4.14. 40°C'de FK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	43
Şekil.4.15. 50°C'de FK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	45
Şekil.4.16. 50°C'de FK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	45
Şekil.4.17. 25°C'de BK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	47
Şekil.4.18. 25°C'de BK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	48
Şekil.4.19. 40°C'de BK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	50
Şekil.4.20. 40°C'de BK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	50
Şekil.4.21. 50°C'de BK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	53
Şekil.4.22. 50°C'de BK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri.....	53
Şekil.4.23. FK adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	56
Şekil.4.24. BK adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	58

Şekil.4.25. FK tarımsal atığı ile metilen mavisi adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.....60

Şekil.4.26. BK tarımsal atığı ile metilen mavisi adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.....61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge.2.1.Langmuir Denklemi için R_L değerleri.....	11
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
Çizelge.4.1. Tarımsal atıkların Elementel Analiz Sonuçları.....	30
Çizelge 4.2. Karbon yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları.....	33
Çizelge. 4.3. Elde edilen tarımsal atıkların Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.....	36
Çizelge.4.4. Tarımsal atıklar için optimum şartlar.....	39
Çizelge.4.5. 25°C’de FK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri...41	
Çizelge.4.6. 40°C’de FK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri...44	
Çizelge.4.7. 50°C’de FK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri...46	
Çizelge.4.8. 25°C’de BK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri..49	
Çizelge.4.9. 40°C’de BK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri..52	
Çizelge.4.10. 50°C’de BK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri.55	
Çizelge.4.11. Metilen mavisinin FK tarımsal atığı ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.....	57
Çizelge.4.12. Metilen mavisinin BK tarımsal atığı ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.....	59
Çizelge.4.13. FK ve BK tarımsal atıkları ile metilen mavisini adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.....	62

EKLER DİZİNİ

Ek.4.1 Adsorpsiyon izoterm sabitlerinin bulunması	68
Ek.4.2 ΔG değerinin bulunması.....	70
Ek.4.3. E_a değerinin bulunması.....	71

1.GİRİŞ

Hızla değişen dünya nüfusuyla beraber, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılayabilmek amacıyla üretim potansiyelinde artışlar devam etmektedir. Endüstriyel alanda meydana gelen bu artma ve değişimler pozitif olarak etkin olduğu gibi; çevreye verdiği zararlar düşünöldüğünde dezavantajlar da yaratmaktadır.

Deri işleme, tekstil boyama, ağır metaller, demir-elik vb. endüstrilerin atık suları ile doğal su kaynaklarında aşırı miktarda kirlenmeler meydana gelmektedir. Bu alanlardaki atık suların arıtma işlemlerine tabi tutulmadan ya da yeterli miktarda arıtımı sağlanmadan çevreye verilmesi su kaynaklarında kirlenmelere neden olmaktadır. Bu etkilerin bir sonucu olarak da ekolojik döngünün bozulması problemi ortaya çıkmaktadır [1].

Üretilen bu boyar maddelerin büyük bölümü tekstil endüstrisinde kullanılır. Tekstil boyar maddelerini renk, kullanım yeri, ticari isim, kimyasal yapı, özünörlük ve uygulama şekli gibi çeşitli faktörlere göre sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma kimyasal ve iyonik yapılarına, özünörlüklerine ve uygulama şekillerine göre yapılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrakinin veya metal kompleksleri yapısında olabilirler. Tekstil boyar maddeleri iyonik yapılarına göre, anyonik, katyonik ve iyonik olmayan şekilde sınıflandırılırlar [2].

Boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler, kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç temel şekilde sınıflandırılabilir. Kimyasal yöntemler boyar maddeleri ozon, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit gibi yükseltgen maddelerle işleme tabi tutma, fotokimyasal yolla bozundurma, bazı spesifik polimerlerle reaksiyona sokma ve elektrokimyasal parçalama şeklinde uygulanmaktadır. Biyolojik prosesler ise klasik atıksu arıtımına uygulanan metotların boyar madde içeren sulara aynı şekilde uygulanması ile gerçekleştirilir. Çeşitli mantarlar, aerobik ve anaerobik bakteriler, mayalar ve mezofil ve termofil mikroorganizmalar ile boyar madde içeren atıksuların arıtımı için çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Prensipleri fizikokimyasal yöntemlere dayanan adsorpsiyon, iyon değişimi, membranla ayırma ve elektrokinetik ayırma prosesleri ile de boyar madde giderilmesine dair çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi amacıyla fizikokimyasal temele dayanan arıtım yöntemleri olan adsorpsiyon ve iyon değişimi proseslerinin kullanılması üzerinde

Çalışma yapılan proseslerin başında gelmektedir. Dięer birçok kirleticinin su ortamından giderilmesinde olduğu gibi, boya maddelerinin giderilmesinde de en etkin adsorpsiyon vasıtası aktif karbondur. Ancak aktif karbonun pahalı olması ve belirli turleri hariç yeniden kullanılabilmesinin kısıtlı oluşu, uygulamasını zorlaştırmaktadır. Son zamanlarda gerek değişik yeni maddelerden adsorbent yapılması ve gerekse bilinenlerin maliyetlerinin dūřurulmesi veya aktifleştirilerek etkinliklerinin artırılması yonunde çalışmalar yapılmaktadır [1].

İnsanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kullanılan tarımsal urunlerde son donemlerde çeşitlilik ortaya çıkmaktadır. Bu eşitlilik ile birlikte urunlerin kabuk, çekirdek, posa gibi atıkları evre açısından sorun yaratmaya başlamaktadır. Bu atıkların çoğu içerik açısından adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak tercih edilebilirler. Doğrudan kullanılmaları, doğal madde olmaları ve ucuza temin edilebilmeleri açısından bu atıkların kullanımını avantaj sağlamaktadır.

Yapılan deneylerin yorumlanması ve adsorbentlerin kullanılabilir hale gelmesi adsorpsiyon çalışmalarında onemli yer tutar. Bu amaçla, denge ve kinetik veriler yardımıyla modellemeler yapılır. Çeşitli istatistiksel değerlendirmeler yapılarak optimum koşullar belirlenir.

Bu çalışmada badem kabuğu ve fıstık kabuğu tarımsal atıkları kullanılmıştır. Bu atıkların yuzey ozellikleri FTIR, XRD gibi enstrümentel analiz cihazlarıyla belirlenmiştir. Kabuklar kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonunda denge ve kinetik çalışmalar yapılmış ve çalışmalar sonucunda bu adsorbanların metilen mavisi adsorpsiyonunda uygun olduğu gorumuştur. Elde edilen denge ve kinetik verilerinin değerlendirilmesi için çeşitli istatistiksel hesaplamalar kullanılmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Adsorpsiyon

Katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözünmüş maddeler halinde iken o maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir ya da birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı veya adsorban, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir [3].

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sıcaklık sabit tutulursa, enerji de sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağılı olarak değışmektedir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değışimini veren diyagramlara adsorpsiyon izotermi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağılı olarak değışir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değışimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Bir gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğı alana eşittir [4].

2.1.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon moleküllerin etkileşim ve oluşum mekanizmalarına bağılı olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.1.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller ile adsorbent yüzeyi arasında Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu adsorpsiyon polar ve polar olmayan yüzeylerde olduğundan kimyasal adsorpsiyona göre çok daha zayıf bağlar oluşur.

Fiziksel adsorpsiyonda katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz olmak üzere 5 tip ara yüzey oluşur. Bunlardan en önemlisi katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyleridir.

Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz, bu sebep ile de adsorbe olmuş taneciğın yüzeyden ayrılması kolaydır. Bu ayrılma, diğeri bir molekülün

adsorbe olmuş molekülün yerini alması ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farkı açıklar [5].

2.1.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon türüdür.

Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında, adsorbentin bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir etkileşime sahiptir. Bir yüzey, kimyasal etkileşime uğramış tek molekül tabakası ile kaplanmış ise, bundan sonra adsorbat fiziksel olarak adsorbe olur.

Kimyasal adsorpsiyon, düşük gaz basınçlarında olur. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülleri uzaklaştırmak genellikle çok güçtür. Bunun için, sistem çok yüksek sıcaklığa kadar (bazen katının neredeyse erime noktasına kadar) ısıtılmalıdır. Yani, kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülün yüzeyden koparılması için büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu işlem, adsorbentin deformasyonu veya bozunması ile sonuçlanabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, genel olarak katı-gaz, katı-sıvı ikili sistemlerinde görülür [5].

Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıdaki şekilde sıralanır.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent molekülleri arasında zayıf olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Fakat, kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı olarak elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmediği sürece tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli olan noktalarda sabit kalmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal

adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.

- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den daha büyüktür
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır [3].

2.1.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;

katı + gaz \Leftrightarrow katı adsorplanmış faz

şeklindedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli(kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln [p/p_o] \quad 2.1.1$$

$$\ln [p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G_o / RT \quad 2.1.2$$

$$\Delta G_o = RT \ln [p/p_o] = -RT \ln K \quad 2.1.3$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi $(\Delta H_o)_{ads}$ değeri ve standart entropi değişimi ΔS_o değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır.

2.1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

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

2.1.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir olan kısmına “spesifik yüzey alanı” denir. Belli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olması ile artar.

Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır [6].

2.1.3.2. Adsorbentin Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon olayında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediği için çok önemlidir. Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu küçüldükçe artmaktadır.

2.1.3.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Genellikle; bir maddenin adsorpsiyon yüzdesiyle bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbent çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon yüzdesi de o kadar az olmaktadır. Ayrıca; adsorpsiyon olayında adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder.

Atık sularındaki bileşiklerin büyük bir kısmı iyonik ortamda olup, yüklü türler için adsorpsiyonun en düşük değeri alırken, nötr türler için ise en yüksek değere bilinmektedir.

Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi çok önemli değildir. Örneğin; polar olmayan bir çözelti içerisinde bulunan polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından daha iyi adsorplanmaktadır [6].

2.1.3.4. Adsorbentin Moleküllü Büyüklüğü

Adsorbent boyutuna bağlı olarak mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir.

- 20 \AA altında mikro gözenekli

- 20-200 Å arasında mezo gözenekli
- 200 Å üzerinde makro gözenekli

Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını da beraberinde getirmektedir. Böylece küçük moleküller daha kolay adsorbe edilirler. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbentın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir [6].

2.1.3.5 Karıştırma Hızı

Ortamın karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı değişkenlik göstermektedir. Sistem karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hız seviyelerinde partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı artar ve bu nedenle film difüzyon hızı, adsorpsiyonu da sınırlar. Fakat sistemde uygun bir karışım gerçekleşirse, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru ilerlemektedir.

2.1.3.6. Çözelti pH'ı

Adsorpsiyonu etkileyen çok önemli etmenlerden biri de pH'dır. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir.

Adsorpsiyon olayında katyonik iyonların farklı pH'larda adsorblanması yalnızca spesifik pH değerlerinde gerçekleşirken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise ancak düşük pH değerlerinde meydana gelir. Çoğunlukla bazı organik kirleticilerin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu azalan pH ile ters orantılı olarak artış gösterir [7].

2.1.4 Adsorbanlar ve Biyosorbanlar

2.1.4.1 Adsorbanlar

Adsorban, adsorpsiyon işleminde maddelerin üzerinde tutunduğu katı yapı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen parametrelerin başında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir.

Adsorbentlerin genel nitelikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikro gözenek boyutunda yapılardan daha çok yararlanır. Adsorbentin, yüzey alanını arttırarak adsorbentin kapasitesi de arttırılır. Genel olarak gözenek içine olan difüzyon Adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaktır. Bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekmektedir [8].

2.1.4.2. Biyosorbanlar

Adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılan malzemeler biyolojik kökenli ise biyosorbent adı verilir. Bu malzemelerin biyosorbent olarak hazırlanması için bir takım ön işlemlerden geçmeleri gerekebilmektedir. Bunların başında mikroorganizmalar, mikrobiyal kökenli malzemeler (aljinat, kitin-kitosan) ve tarımsal atıklar gelmektedir.

- **Tarımsal Atık Biyosorbanlar**

Tarımsal atıklar, bitkisel ve hayvansal ürünlerin elde edilmesi ve işlenmesi neticesinde ortaya çıkan atık ve artıklardır. Üretilen katı atıkların miktarı ve içerik özellikleri topluluk ya da toplumların sosyoekonomik özellikleri, beslenme alışkanlıkları, geleneksel yapıları, coğrafya, meslekler ve iklim gibi değişik şartlardan etkilenmektedir.

Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç temel gruba ayrılırlar ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

- **Mikrobiyal Biyosorbanlar**

Son yıllarda çeşitli fermantasyon atığı mikroorganizmalar, aktif çamur sistemlerinden çıkan aktif çamur, denizlerden toplanan algler çeşitli ağır metal ve boyar maddelerin adsorpsiyonunda ucuz ve yüksek kapasiteli adsorbentler olarak kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar. Çeşitli enzimlerin üretiminde kullanılan küf mantarları da pek çok ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda oldukça sık olarak tercih edilmektedir.

2.1.5 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

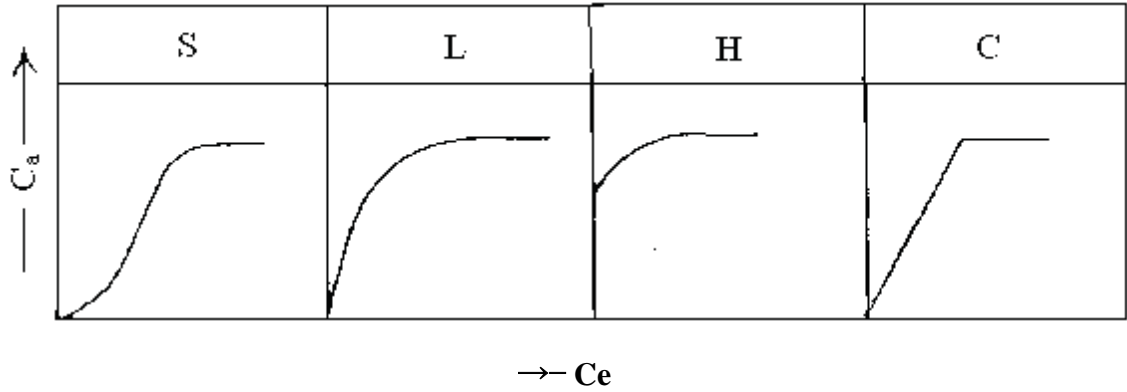
Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar; S-, L-, H- ve C- tipleri olarak Şekil 2.1'de görüldüğü gibi elde edilmiştir.

S- Tipi: Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dış bükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru iç bükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz.

H- Tipi: çok seyreltik çözeltide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden dolayı, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C- Tipi: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır [9].



Şekil 2.1. Giles izoterm sınıflandırması [9].

2.1.6 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir.

Adsorplanan ve adsorplayıcı maddenin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Adsorpsiyon eşitlikleri lineerleştirilerek grafik edilebilecek hale getirilir. Bu eşitlikler iki, üç veya daha fazla bilinmeyenli olabilirler. İki bilinmeyenli denklemlerde, grafiğin eğim ve kesim noktası kullanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunur. Üç bilinmeyenli için ise, denklemde değişim aralığı bilinen sabit tahmin edilerek diğer sabitler bulunur. Lineerleştirilemeyen denklemler için ise, çeşitli matematik programları kullanılır.

2.1.6.1. İki bilinmeyenli izotermeler

a) Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterminin temelinde tek tabakalı adsorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilmektedir.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [10].

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_0} \quad 2.1.4$$

şeklindedir. Burada;

q_e = Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_0 =Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_e =Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L).

Denklem lineerleştirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad 2.1.5$$

denklemi elde edilir. C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek b ve Q_0 değerleri bulunur.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denklemi denge durumunu net olarak açıklayamaz.

Langmuir modelinin uygulanmasında b değerine göre hesaplanan ve ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresi ortaya atılmıştır. Langmuir tipi adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad 2.1.6$$

C_0 = Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

b = Langmuir sabiti (L/mg)

Çizelge 2.1’de Langmuir izotermde adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar veren R_L değer aralığı verilmektedir. R_L değeri 0-1 aralığında olursa adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir.

Çizelge.2.1.Langmuir Denklemi için R_L değerleri [10].

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

b) Freundlich izoterm modeli

Adsorban yüzeylerinin homojen olmaması ve adsorplanan moleküller arasında etkileşimler meydana gelmesi nedeniyle çoğu sistem ideal değildir. Bu nedenle Langmuir modelinden sapmalar görülmektedir.

1906 yılında deneysel bulgulara dayalı olarak geliştirilen ilk ampirik model olan Freundlich modeli, Langmuir modelinden farklı olarak ideal olmayan sistemlerdeki adsorpsiyonu açıklamaya çalışmaktadır.

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izotermine; adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır [11].

Freundlich izoterm denkleminin eşitliği;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{olarak yazılır.} \quad 2.1.7$$

q_e denge anında adsorplanan miktar (mg g^{-1}), C_e denge derişimi (mg L^{-1}) ve K_f ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir.

K_f terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir.

Denklemin lineer hali;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 2.1.8$$

Şeklini alır.

$\log(C_e)$ - $\log(q_e)$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\log K_f$ bulunur. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır.

K_f ve n parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır ve bu parametrelerin değerlerinin büyük olması, adsorbanın adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

c) Dubinin–Radushkevich izoterm modeli

Bu izoterm Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin eğim değerlerinden adsorpsiyon enerjisi hesaplanabilir ki bu da adsorpsiyonun nasıl bir mekanizmayla yürüdüğü hakkında bilgi verir. Dubinin–Radushkevich, adsorpsiyon enerjisini, 1 mol iyonun çözeltinin içinden adsorbanın yüzeyine geçişi sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanmaktadır [12].

Dubinin-Radushkevich eşitliği;

$$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad}\varepsilon^2) \quad 2.1.9$$

şeklindedir. Burada, q_s (mg/g) ve k_{ad} (mol^2/kJ^2) Dubinin-Raduskevich sabitleridir. ε ; ise Polanyi sabitidir. Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \cdot \varepsilon^2 \quad 2.1.10$$

şeklini almaktadır. ε^2 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiğe geçirilerek sabit değerler elde edilmektedir.

Dubinin-Radushkevich eşitliği sıvı fazdan adsorpsiyon için ε Polanyi sabiti;

$$\varepsilon = [RT \ln(\frac{1}{C_e} + 1)] \quad 2.1.11$$

ifadesiyle verilir. Adsorpsiyonda iyon değişiminin baskın olup olmadığını gösteren enerji ifadesi (E_o);

$$E_o = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad 2.1.12$$

şeklinde tanımlanır ve E_o 'nin 8-16 kJ/mol aralığında olması adsorpsiyonda iyon değişiminin etkin olduğunu göstermektedir. Bu denklemler için; C_e (mmol/L), dengedeki çözelti konsantrasyonu; T (K), mutlak sıcaklığı; R (8.314 J/mol.K), ideal gaz sabitini; β (mol^2/J^2), adsorplanan maddeye bağlı bir sabit ve E_o (J/mol) ise serbest enerjiyi göstermektedir.

d) Temkin izoterm modeli

İki değişkenli izotermelerin bir tanesi de Temkin izotermidir. Bu izoterm moleküllerin homojen bir şekilde adsorbentın yüzeyine dağıldığını ve adsorpsiyon enerjilerinin doğrusal olarak değiştiğini kabul etmektedir.

İzoterm adsorbent–adsorbat arası etkileşimlerin nedenini açıkça ortaya koyan bir faktör içerir. Çok yüksek ve düşük konsantrasyonlar görmezden gelinirse, model tabakada üzerindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının logaritmik değil de lineer olarak azaldığını göstermektedir [13].

Temkin izoterm eşitliği;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T \cdot C_e) \quad 2.1.13$$

şeklindedir. Burada;

A_T : Maximum bağlanma enerjisine karşılık denge bağlanma sabiti(L/mol),

b_T : Temkin sabitidir(kJ/mol).

Eşitlik lineerleştirilirse;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad 2.1.14$$

Şeklini alır ve $\ln C_e$ 'ye karşılık q_e grafiğe geçirilerek sabitler hesaplanır.

e) Frumkin izoterm modeli

Adsorbatın, adsorbent üzerinde yüzey kaplama karakteristiğinin derecesini verir. Adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu ve kendiliğinden gerçekleşmesini açıklayabilir [14].

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} e^{-2a\theta} = k.C_e \quad 2.1.15$$

Şeklindedir. Burada;

θ : yüzey kaplama derecesi.

k: denge sabiti.

a: model üssüdür. Eşitlik lineerleştirilirse,

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \cdot \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad 2.1.16$$

şeklini alır. θ 'ya karşılık $\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \cdot \frac{1}{C_e} \right]$ grafiğe geçirilirse denklem sabitleri bulunur. K denge sabiti Gibbs serbest enerjisinin hesaplanmasında kullanılır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad 2.1.17$$

ΔG 'nin negatif değerleri prosesin kendiliğinden olabildiğini göstermektedir.

2.1.6.2 Üç bilinmeyenli izotermeler

a) Redlich-Peterson izoterm modeli

Freundlich ve Langmuir izotermelerinin birleşmesinden oluşmuş hibrit bir eşitliktir. Deneysel eşitlikte üç bilinmeyen içermektedir. Konsantrasyon, pay kısmında lineer payda

kısımında ise üstel olarak gösterilir. Böylece eşitliğin geniş konsantrasyon aralığını temsil etmesi sağlanmaktadır.

Adsorpsiyon dengesi geniş konsantrasyon aralığında sağlanır ve konsantrasyon çeşitliliğinden dolayı heterojen ya da homojen sistemlere uygulanabilmektedir.

İzoterm eşitliği;

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad 2.1.18$$

şeklindedir ve $\beta \leq 1$ olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda β değeri sıfıra yaklaşır ve denklem Freundlich izotermine dönüşmektedir. Düşük konsantrasyon değerlerinde ise β değeri 1'e yaklaşır ideal Langmuir izotermi şeklini alır.

Özellikle organik bileşikler için β , yüzey heterojenitesi için doğrudan bir ölçüdür ve adsorbat-adsorbant arası etkileşimlerin gücünü göstermektedir..

Ayrıca, düşük konsantrasyonlarda Henry Kanununa uymaktadır ve termodinamik olarak uygunluk göstermektedir [15].

Denklemden; K_R (L/g) Redlich–Peterson izoterm sabiti, a_R Redlich–Peterson model sabiti (L/mg), β ise Redlich–Peterson model üssü şeklinde ifade edilmektedir.

Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \cdot \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad 2.1.19$$

halini alır. $\ln(C_e)$ 'ye karşılık $\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ grafiğe geçirilerek sabitler bulunmaktadır.

b) Sips izoterm modeli

Sips (1948), Freundlich eşitliğine benzer formda bir eşitlik oluşturmuştur. Fakat Freundlich eşitliğinden farklı olarak bu eşitlik konsantrasyonun belli bir limit seviyeye gelmesiyle doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Bununla birlikte Freundlich izotermi ile aynı dezavantajı taşımaktadır, düşük konsantrasyonlarda (q_e sıfıra giderken) doğru davranış değerlerini vermemektedir.

Ayrıca eşitlik Langmuir eşitliğine de benzemektedir. Bu eşitliğin Langmuir eşitliğinden farkı, sistemin heterojenlik karakteristiği olarak kabul edilen ilave bir ' β ' parametresinin olmasıdır. Bu eşitlik literatürde Langmuir- Freundlich eşitliği olarak da geçmektedir. Eğer ' β ' parametresi 1 ise Langmuir Eşitliği ideal yüzeyler için uygun kabul edilmektedir. Sistem heterojenliği, katı veya adsorbe edilen maddeden veya her ikisinin

kombinasyonundan doğmaktadır. 'β' parametresi genellikle 1 den büyüktür ve 'β' nın değeri arttıkça sistemin heterojenliği de artmaktadır.

İzoterm eşitliği;

$$q_e = \frac{K_S \cdot C_e^{\beta_S}}{1 + a_R \cdot C_e^{\beta_S}} \quad 2.1.20$$

şeklindedir. Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(a_S) \quad 2.1.21$$

şeklini alır ve $\ln(K_S/q_e)$ 'ye karşılık $\ln(C_e)$ grafiğe geçirilerek sabitler bulunmaktadır [16].

c) Toth izoterm modeli

Langmuir izoterminin uyarlamalarından geliştirilmiş bir başka deneysel eşitlik. Heterojen adsorpsiyon sisteminin tanımlanması için kullanılmaktadır.

Düşük ve yüksek konsantrasyon sınırlarında uygundur. Asimetrik quasi-Gauss enerji dağılımının olduğunu varsayar.

Buna göre; birçok merkez ortalama ya da maksimum adsorpsiyon enerjisinden daha düşük enerjiye sahiptir.

Eşitlik;

$$q_e = \frac{K_T \cdot C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}} \quad 2.1.22$$

şeklindedir. burada; a_T ve K_T , Toth model sabitidir ve $(1/t)$ Toth model üssüdür.

Lineerleştirilirse;

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad 2.1.23$$

şeklini alır. $\ln(C_e)$ 'ye karşılık $\ln(q_e/K_T)$ grafiğe geçirilerek sabitler belirlenir [17].

d) Koble-Corrigan izoterm modeli

Sips izoterm modeline benzerdir. Adsorpsiyon denge verilerinin gösterimi için Freundlich ve Langmuir izotermelerinin birleşimi kullanılmaktadır. Denklem;

$$q_e = \frac{A \cdot C_e^n}{1 + B \cdot C_e^n} \quad 2.1.24$$

şeklindedir. Burada A, B ve n izoterm sabitleridir. Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A.C_e^n} + \frac{B}{A} \quad 2.1.25$$

ifadesi elde edilmektedir [18].

e) Radke-Prausnitz izoterm modeli

Radke-Prausnitz korelasyonu genellikle X^2 değerleri için kullanılmaktadır.

Model eşitliği;

$$q_e = \frac{a_{RP} \cdot r_R \cdot C_e^\beta}{a_{RP} + r_R + C_e^{\beta-1}} \quad 2.1.26$$

şeklindedir. Burada; β model üssüdür. a_{RP} ve r_R model sabitleridir [19].

2.1.6.3 Çok Tabakalı Adsorpsiyon İzotermi

a) BET izoterm modeli

Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model adsorbanın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır. Bu açıdan Langmuir izotermi her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem;

$$\frac{p/p_0}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad 2.1.27$$

şeklindedir. Burada;

p/p_0 = Bağıl denge basıncı

n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

c = Adsorplama gücüne bağlı bir sabit

olmaktadır. Bağıl denge basıncı (p/p_0) yerine (c/c_0) alınarak çözümlenmiş adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deneysel verilerin BET denklemi doğrultusunda grafiğe geçirilmesi ile $0.05 < (p/p_0) < 0.35$ aralığında bir doğru elde edilmektedir [20].

Grafikten bulunan n_m tek tabaka kapasitesi yardımıyla yüzey alanı,

$$A = n_m \cdot L \cdot a_M$$

şeklindedir. Burada;

L = Avogadro sayısı

a_M = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2) olarak verilmektedir.

b) Frenkel-Halsey-Hill (FHH) izoterm modeli

Potansiyel teoriden çıkılarak elde edilmiş diğer bir tabaka eşitliğidir. İzoterm eşitliği şu şekilde yazılabilir;

$$\ln\left(\frac{c_e}{c_s}\right) = -\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{q_s}{q_{e,d}}\right) r \quad 2.1.28$$

d : Tabakalar arası mesafe(m)

α : İzoterm sabiti (J.m/mol)

r : Yüzeyden uzaklığın ölçüsü[21].

c) MacMillan-Teller (MET) izoterm denklemi

BET izotermine yüzey gerilim etkilerinin dahil edilmesinden elde edilir.

$$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s/C_e)}\right)^{1/3} \quad 2.1.29$$

Burada k ; izoterm sabitidir.

(p/p_0) değeri 0.8'den büyük olduğu durumlarda FHH ve MET izotermi kullanılırken; 0.35'den küçük olduğu durumlarda BET izotermi kullanılır [22].

2.1.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon esnasında, akışkan fazdaki maddelerin adsorbent tarafından adsorplanması aşağıda gösterilen 4 temel şekildedir;

1. Gaz ya da sıvı fazından adsorpsiyonda, adsorbat adsorbent etrafında bir film tabakası oluşturacak şekilde yayılmaktadır. Akışkan fazın karıştırılması halinde ise, oluşan bu film tabakasının kalınlığı azalır ve bundan dolayı karıştırma durumunda bu basamak genel olarak ihmal edilmektedir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerlemektedir.
3. Bu basamakta adsorbat, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerlemektedir.
4. Son olarak, adsorbat adsorbentin gözenek yüzeyine tutunmaktadır.

Adsorpsiyon hızını daima en yavaş basamak belirler. Adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise yani karıştırmanın yapılmadığı bir durum söz konusu ise, en yavaş basamak 1. basamaktır ve adsorpsiyon hızını bu basamak belirler. Son basamak, ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan bu basamak hız belirleyici bir basamak değildir. Yani, iyi bir karıştırma olduğu düşünüldüğünde adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirler. 2. basamak, adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise geri kalan daha uzun bir süresinde oluştuğu için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir.

Mikrogözenekli katıların adsorpsiyon kinetiği farklı durumları da bünyesinde barındırır. Adsorbatın mikrogözeneklere girebilmesi için önce yüzey bariyerlerini geçmesi gerekir. Moleküler elek gibi çok gözenekli katılarda difüzyon olayı aktifleşmiş difüzyondan dolayı daha karmaşıktır.

Bütün bu nedenlerden dolayı, gözeneksiz ve mikrogözenekli katılarda gözenek içine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği, dışarıya doğru difüzyon ve moleküler adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri aracılığıyla belirlenebilir. Adsorpsiyonun zamanla nasıl bir tutum sergilediğini belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetik modelleri yaratılmıştır [23].

Yaygın olarak kullanılan bazı adsorpsiyon kinetik model eşitlikleri;

1. Yalancı birinci dereceden hız ,
2. Yalancı ikinci dereceden hız ,

3. Elovich ,
4. Bangham ,
5. Modifiye Freundlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

2.1.7.1. Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi

1898'de Lagargren tarafından ortaya konulan, bu adsorpsiyon hız eşitliği;

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad 2.1.30$$

denklemi şeklinde ortaya konulmaktadır.

Eşitlik t=0 da q=0 ve t=t de q=q_t sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad 2.1.31$$

olacaktır. Burada;

q_t = t zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

q_e = Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

k₁ = Yalancı birinci mertebeye hız sabiti (dk⁻¹)

t'ye karşılık log(q_e-q_t) grafiğe geçirildiğinde eğimi (k₁/2.303) ve kayması log(q_e) olan bir doğru elde edilmektedir [24].

2.1.7.2. Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay tarafından;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad 2.1.32$$

şeklinde yaratılmıştır.

Eşitlik t=0 da q=0 ve t=t de q=q_t şartlarında integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 2.1.33$$

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde ise;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.1.34$$

Şeklini alır. Bu denklemde;

k_2 =Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg.dk)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti (k_2) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak;

$$h = k_2 \cdot (q_e)^2$$

hesaplanmaktadır. Burada;

h= Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk) olarak verilmektedir [23].

2.1.7.3. Elovich Kinetik Modeli

Roginsky ve Zeldovich tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot e^{(\beta \cdot q_t)} \quad 2.1.35$$

Denklemin integrasyonundan;

$$q_t = \frac{1}{\beta t} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad 2.1.36$$

eşitliği elde edilmiştir. Bu eşitlikte, α başlangıç adsorpsiyon hız sabiti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$), β desorpsiyon sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) ve q_t t anında adsorplanan madde miktarı ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)'dır. q_t değerlerinin $\ln(t)$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmeleriyle eğimden β sabiti ve kayma değerinden α sabiti değerleri bulunur [25].

2.1.7.4. İntrapartikül (Partikül İçi) Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından ortaya konulan molekül içi difüzyon modeli;

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad 2.1.37$$

şeklindedir. Burada;

q_t = t zamanında birim adsorbandan adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{int} = Molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2})

C = Sınır tabaka kalınlığını temsil eden sabit bir değerdir.

$t^{1/2}$, q_t grafiği çizildiğinde grafiğin üç basamaktan meydana geldiği görülmektedir (Çözeltiden adsorban yüzeyine difüzyon).

1.basamak: Doğrusal değişim gösteren kısımdır ve molekülün sınır tabakada difüzyonunu gösterir.

2. basamak: Aşamalı olarak adsorpsiyonun ortaya çıktığı kısımdır. Burada molekül içi difüzyon hızı sınırlanır.

3. basamak: Adsorpsiyon işleminde dengenin oluştuğu kısımdır [26].

2.1.8. Adsorpsiyon İzotermelerinde Kullanılan Hata Fonksiyonları

Regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bir bağımsız (basit doğrusal regresyon) veya birden fazla bağımsız (çoklu regresyon) değişken arasındaki ilişkileri açıklamaya çalışır. Yani bağımsız (x) değişkendeki 1 birimlik değişimin, bağımlı değişken (y) üzerindeki etkisini ölçmeyi amaçlar.

İstatistiksel değerlendirmede verilerin analizi genellikle SPSS (Statistical Package for Social Sciences) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Son gelişmelerle birlikte, lineer regresyon adsorpsiyon sistemleri için ilişkilerin belirlenmesinde kullanılan en iyi araç olmuştur. Böylece adsorbatların dağılım miktarı belirlenmektedir. Aynı zamanda adsorpsiyon sistemlerinin matematiksel analizi yapılmaktadır. İzoterm modellerinin teoriksel kabullerinde ve kabullerin yüksek oranda doğruluk vermesinde de lineer regresyon kullanılmaktadır.

Lineer regresyon analizi ile, adsorpsiyon eşitliğindeki sabitler belirlenmekle birlikte, adsorpsiyon sistemindeki teorik kabullerin doğruluğu da ölçülmektedir. Adsorpsiyon sistemindeki kabullerin doğruluğunu R^2 değerinin bire yakınlığı ortaya koymaktadır. R^2

değeri ne kadar bire yakın olursa eşitlik o kadar doğru değerler vermektedir. Burada R^2 değerinin yanında hata fonksiyonları da kullanılmıştır.

Deneyisel verilerin değerlendirilmesinde çeşitli istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır. özellikle adsorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesinde kullanılan bu yöntemler; Toplam kareler metodu, Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu, Ortalama göreceli hata, Mutlak hataların toplamı, Marquard'ın yüzdelerik standart sapması ve Doğrusal olmayan X^2 testi şeklindedir.

2.1.8.1. Toplam kareler metodu

Hesaplanan denge değerleri ile deneysel değerler arasındaki farkın kareleri toplamı olan bu eşitlik;

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,hes.} - q_{e,ölç.})_i^2 \quad 2.1.38$$

şeklindedir. Burada;

$q_{e,hes.}$; Adsorbe edilen katı faz konsantrasyonlarının teorik değeridir ve izoterm eşitliklerinden biri ile hesaplanmıştır.

$q_{e,ölç.}$; Adsorbe edilen maddenin deneysel olarak belirlenen konsantrasyonlarıdır [27].

2.1.8.2. Hibrit fraksiyonel hata fonksiyonu

Toplam kareler metodunu düşük konsantrasyonlarda da kullanımını sağlamak için geliştirilmiştir. Bunu yapmak için toplam kareler metodunda elde edilen değer ölçülen değere bölünmektedir. Bu hata fonksiyonunun formülasyonunda parametre sayısı ve deney sayısı da dikkate alınmaktadır. eşitlik;

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,ölç.} - q_{e,hes.}}{q_{e,ölç.}} \right] \quad 2.1.39$$

şeklindedir. Denklem sistemin serbestlik derecesini de içermektedir. Burada;

n: Veri sayısını

p: Parametrelerin sayısını

gösterir [28].

2.1.8.3. Ortalama göreceli hata

Bu hata fonksiyonu, hata dağılımını tüm konsantrasyon aralıklarında minimize etmeye çalışır. Eşitlik;

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,\delta l\zeta} - q_{e,hes.}}{q_{e,\delta l\zeta}} \right|_i \quad 2.1.40$$

şeklindedir [29].

2.1.8.4. Mutlak hataların toplamı

Toplam kareler metodu ile benzerlik göstermektedir. Hata değerlerindeki artış yüksek konsantrasyon değerlerinde sapmaya neden olur. Eşitlik;

$$\sum_{i=1}^n |q_{e,\delta l\zeta} - q_{e,hes.}| \quad 2.1.41$$

şeklindedir [30].

2.1.8.5. Marquard'ın yüzdellik standart sapması

Geometrik ortalama hata dağılımının, sistemin serbestlik derecesine göre modifiye halidir. Eşitlik;

$$100 \cdot \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,\delta l\zeta} - q_{e,hes.}}{q_{e,\delta l\zeta}} \right)^2} \quad 2.1.42$$

şeklinde tanımlanmaktadır [31].

2.1.8.6. Doğrusal olmayan X^2 testi

X^2 testi istatistiksel çalışmalarda önemli bir yer tutmaktadır. Lineer olmayan değişimlerde X^2 testi;

$$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,\delta l\zeta} - q_{e,hes.})^2}{q_{e,\delta l\zeta}} \quad 2.1.43$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Düşük X^2 değerlerinde, hesaplanan değerler arasında benzerlik görülürken, yüksek değerlerde deneysel verilerden sapmalar olduğu anlaşılmaktadır [32].

2.2. Boyar maddeler

Bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, renk verici maddelere boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Boyar maddeleri renk, kullanım yeri, ticari isim, kimyasal yapı, çözünürlük ve uygulama şekli gibi çok çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Buna göre, kimyasal yapılarına göre boyar maddeler;

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri olmak üzere yedi gruba ayrılır [33].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. 1. Metilen Mavisi

Katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin (bazik mavi 9) (MM) kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$, molekül ağırlığı 319.85 g/mol'dür.

Metilen mavisi kimya, biyoloji ve tıp gibi alanlar başta olmak üzere tekstil, kağıt, deri ve plastik endüstrisinde en çok kullanılan boyarmaddelerden biridir.

MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır ve $110^{\circ}C$ 'de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık % 14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur. Ayrıca 668 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapma özelliğine sahiptir.

Çizelge 3.1'de bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler verilmiştir.

Çizelge.3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal Formülü	Firma ismi
Potasyum hidroksit	KOH	Riedel-de Halen
Sodyum hidroksit	NaOH	Riedel-de Halen
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Carlo Erba
Sodyum tiyo sülfat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Merck
İyot	I_2	Merck
Potasyum kromat	$K_2Cr_2O_7$	Merck
Potasyum iyodür	KI	Riedel-de Halen
Metilen Mavisi	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	Merck

3.1.2 Kullanılan Tarımsal Atıklar

3.1.2.1 Yer fıstığı kabuğu

Yer fıstığı dünyada ve Türkiye'de önemli bir tarımsal üründür. Son yapılan çalışmalarla kullanım alanı genişlemiştir. Kullanım alanları; aktif karbon, suntra, kontraplak, kompozit materyal, yem dolgu maddesi, gübre katkı maddesi, çimento şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada; kullanılan yer fıstığı kabuğu (FK) Osmaniye yöresinden temin edilmiştir. Kabuklar iyice kurutulduktan sonra waring blenderdan geçirilmiş ve tanecik boyutu iyice küçültülmüştür. Bu çalışmada, 0.125 mm boyutta olan kabuklar kullanılmıştır.

3.1.2.2 Badem Kabuğu

Bu çalışmada; kullanılan badem kabuğu (BK) Elazığ yöresinden temin edilmiştir. Kabuklar iyice kurutulduktan sonra kırıcı ve öğütücülerden geçirilmiş ve tanecik boyutu iyice küçültülmüştür. Bu çalışmada, 0.125 mm boyutta olan kabuklar kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Numunelerin hazırlanması işleminde Tunceli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliğinden temin edilen öğütücü ve kırıcılar kullanılmıştır. Numunelerin kurutulmasında Nüve PN500 tipi sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır.

Ayrıca İnönü Üniversitesi İBTAM'a ait olan; XRD analizinde Rigaku Geigerflex D/MaxB marka cihaz, FT-IR analizinde Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometre marka cihaz, elementel analiz işlemlerinde LECO CHNS-932 model cihazlar kullanılmıştır.

Karıştırma işlemlerinde IKA- WERKE marka karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Clifton markalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktarları ölçümünde Denver Instrument tipi analitik terazi ve pH ölçümlerinde Hanna Instruments HI221 Calibration Check Microprocessor pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçüm işlemlerinde Shimadzu marka 2100 S model UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Boehm Titrasyonu

Bu çalışmada elde edilen numunelerin fonksiyonel grupları incelenmiştir. Elde edilen numuneler içerisinde laktonik, fenolik, karboksilik grupların miktarını belirlemek için 1 g adsorbanlar 50 mL 0.1 N NaOH çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. adsorbanlar içerisindeki laktonik ve karboksilik grupların belirlenmesi işleminde 1 g adsorban 50 mL 0.1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. adsorbanların içerisindeki karboksilik grupların belirlenmesi işleminde ise; 1 g adsorbanlar 50 mL 0.1 N NaHCO₃ çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzülmüş, 0.1 N HCl ile titrasyon işlemi yapılmıştır[34].

Boehm titrasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{SAFG} = (0.1 * f * (T_b - T) * 2.5) / W \quad 3.2.1$$

Burada;

SAFG= Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol/g)

T_b = 0.1 mol/L HCl blank deneylerde titrasyon miktarı (mL)

T = Farklı çözeltilerde 0.1 N HCl titrasyonun ile harcanan miktar (mL)

W = Adsorban miktarı (g)

3.2.2. Tarımsal atıklar ile metilen mavisi için pH Testleri

Elde edilen numuneden 0.1 g tartıldıktan sonra üzerlerine 50 mL saf su ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış sonrasında süzülmüştür. Elde edilen süzüntülerin pH metre ile pH değerleri belirlenmiştir [35].

Adsorpsiyon çalışmalarında çalışılacak olan pH değerini belirlemek amacı ile 200 mg/L konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltisinden 50 mL alınıp pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. pH ayarlanan çözelti üzerine 0.1 g tarımsal atık ilave edildikten sonra 2 saat karıştırılmış, süzülmüş ve UV spektrofotometresinde analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Sulu Çözeltiden İyot Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen numuneler kullanılarak sulu çözeltiden iyot adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Tarımsal atık tarafından adsorbe edilen iyot miktarını bulmak amacı ile 0.05 g tarımsal atık tartılarak, 10 mL 0.1 N iyot çözeltisi ile karıştırılmış ve sonrasında süzülmüştür. Elde edilen süzüntü kullanılarak 0.1 N Na₂S₂O₃.5H₂O çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Titrasyon sonrasında adsorbe edilen iyot miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır [36].

$$I = F * \frac{(12.69*10) - (12.69*S*10)}{w} \quad 3.2.2$$

Burada;

I= Adsorplanan iyot sayısı (mg/g)

F= İyot sayısı için düzeltme faktörü

S= Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V= Kullanılan süzöntü miktarı (mL)

w= Kullanılan adsorban miktarı (g)'dir.

3.2.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışmada BK ve FK numuneleri kullanılarak metilen mavisinin farklı konsantrasyon, sıcaklık ve sürelerdeki adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarındaki metilen mavisinden 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0.1 g BK ve FK ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarda 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzölmüştür. Elde edilen süzöntüler kullanılarak 625 nm de metilen mavisi miktarı UV spektrofotometresinde ölçülmüştür. Elde edilen süzöntülerin, UV spektrofotometresindeki değerlerinden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak adsorpsiyon miktarları ölçülmüştür.

Adsorpsiyon yüzdesi aşağıda verilen eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Ads.} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad 3.2.3$$

C_0 =Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_t = t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

% Ads= Yüzde adsorplanan boya miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * v}{W} \quad 3.2.4$$

q_e = Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge deki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

V= Çözelti hacmi (mL)

W= Adsorban miktarı (g)

3.2.5. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

Tezin bu kısmında BK ve FK kullanılarak metilen mavisi üzerine bu adsorbanların kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir. Yapılan denge konsantrasyon deneyleri doğrultusunda yüzde adsorpsiyon miktarının 200 mg/L derişimindeki metilen mavisinde daha fazla olduğu dikkate alınarak, 200 mg/L 50'şer mL metilen mavisi çözeltilerine 0.1 g BK ve FK ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 60, 75, 90, 120 dakika olarak belirlenen zaman aralıklarında 298 K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Elde Edilen numunelerin Yapı ve Yüzey Analizleri

Elde edilen numunelerin elementel analiz sonuçları, SEM Analiz sonuçları, FT-IR karakterizasyonları, XRD karakterizasyonları, Boehm titrasyonu ve iyot adsorpsiyonu sonuçları bu başlık altında verilmektedir.

4.1.1. Elementel Analiz Sonuçları

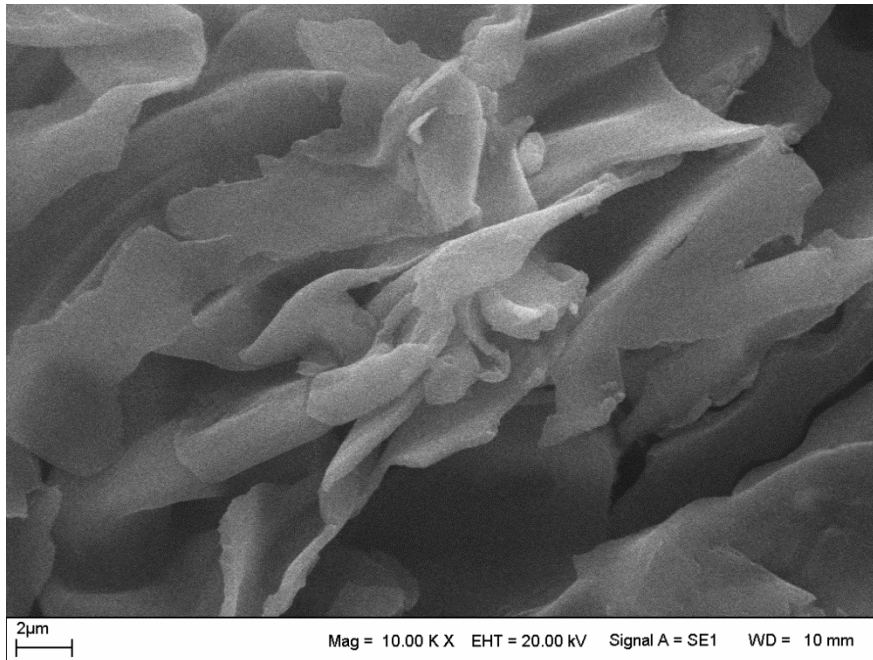
Elde edilen numunelerin elementel analiz sonuçları Çizelge.4.1 de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde FK ve BK için karbon oranları birbirine yakın aralıklarda çıkmaktadır. BK için azot ve kükürt değeri görülmemektedir. C/H oranının yüksek olması yapı içerisindeki aromatikliğin bir göstergesidir. Burada FK ve BK için C/H oranı sırasıyla 7.47 ve 7.48 olarak ölçülmüştür.

Çizelge.4.1. Adsorbanların Elementel Analiz Sonuçları

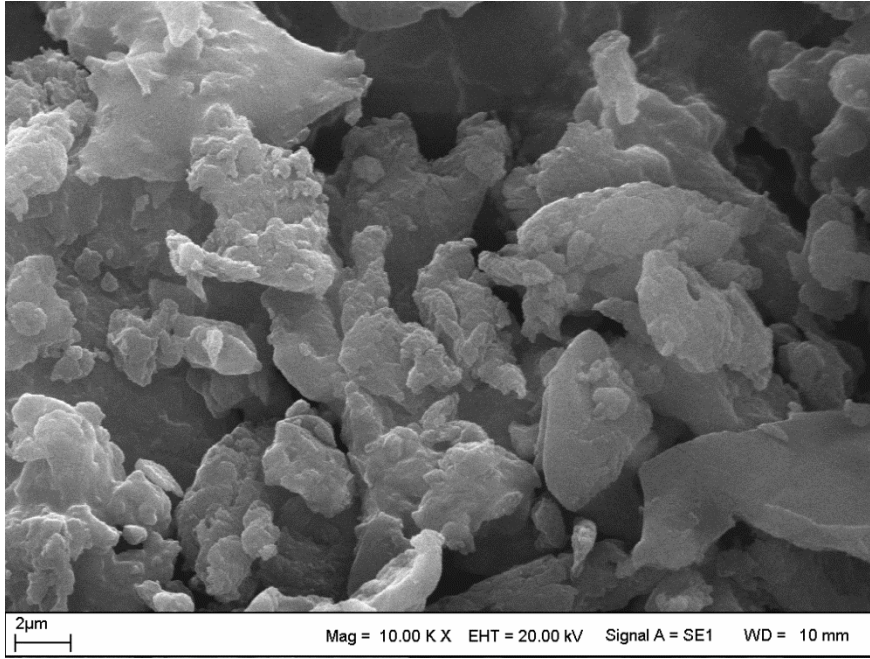
Örnek adı	C	H	N	S	O	C/H
FK	42.87	5.74	1.58	0.22	49.59	7.47
BK	46.32	6.19	-	-	47.49	7.48

4.1.2 SEM Analiz sonuçları

FK ve BK için SEM Analizi sonuçları Şekil.4.1 ve Şekil.4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.1. FK adsorbanının SEM görüntüsü



Şekil 4.2. BK adsorbanının SEM görüntüsü

Her iki adsorbanın da karbon miktarları oldukça fazladır. Yapı içerisindeki karbon miktarı adsorpsiyon olayında adsorban için tercih edilen bir durumdur. Karbon miktarı fazla olursa yapı içerisindeki gözeneklilik de o oranda artış gösterebilmektedir.

Şekiller incelendiğinde, FK ve BK'ya ait olan SEM grafiklerinde yapı içindeki ikincil gruplar dikkat çekmektedir. Bu gruplar adsorpsiyon mekanizmasının gelişiminde önemli rol oynamaktadır. FK adsorbanına ait SEM görüntüsü daha lifli bir yapı gösterirken BK'da daha gözenekli bir durum ortaya çıkmaktadır.

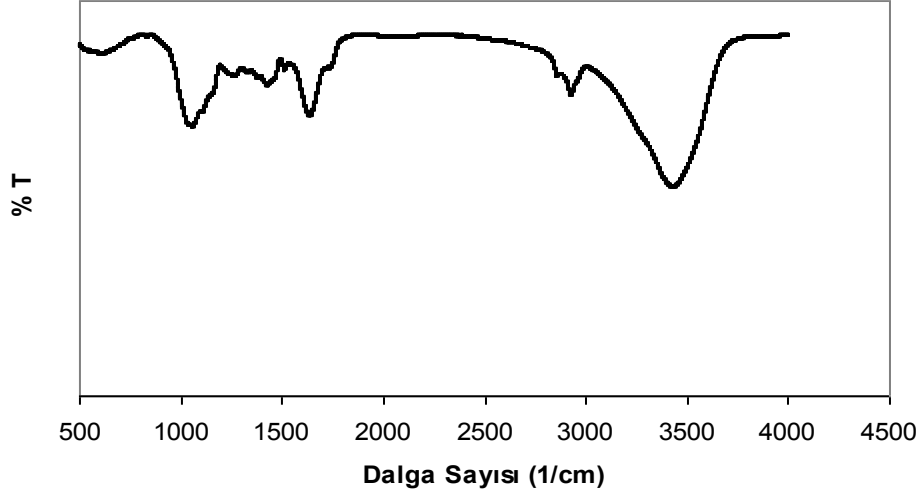
4.1.3. FT-IR Analizi Sonuçları

Bir molekülün yapısı, moleküldeki bağlar ve fonksiyonel gruplar açısından materyallerin FTIR analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Karmaşık yapılu moleküllerde ve farklı maddelerden meydana gelmiş karışımlarda spektrumların incelenmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Bu güçlüklerin giderilmesi açısından özellikle organik yapıdaki fonksiyonelliğin kalitatif açıdan incelenmesinde FT-IR grafikleri önemli bir yere sahiptir. Bu teknik, kömür ve aktif karbon gibi yoğun organik yapılarda yapılan işlem ile fonksiyonellikteki değişim hakkında önemli sonuçlar vermektedir. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar için hazırlanan tablo Çizelge.4.2 de verilmektedir.

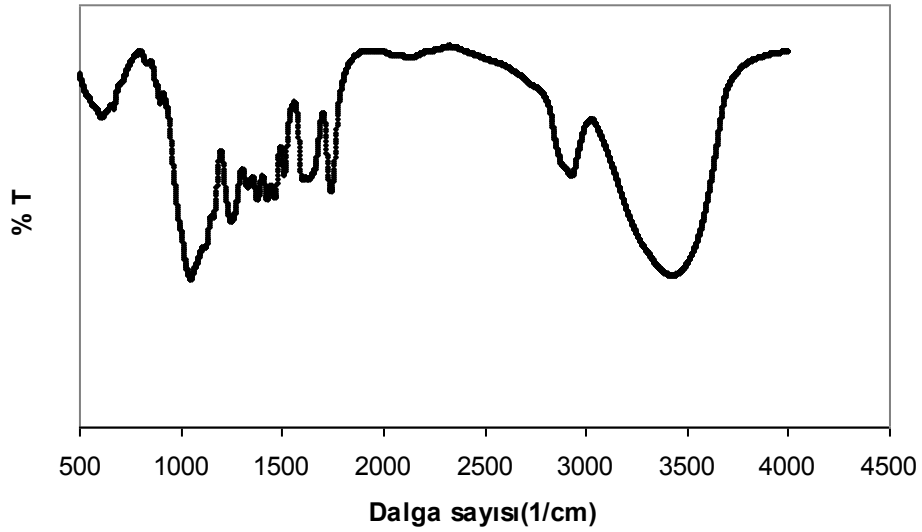
Çizelge 4.2 Karbon yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları[35].

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı(cm^{-1})		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Eterdeki C-O	1000-1300		
Alkoller	1049-1276		3200-3640
Fenolik Gruplar			
C-OH	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Karbonatlar, Karboksilik karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C Aromatik		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asitler	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	
Alifatik C-H			2800-3200
Aromatik C-H			3000-3200

FK ve BK numunelerine ait FTIR spektrumları sırası ile Şekil.4.3 ve Şekil.4.4'de verilmektedir. FK adsorbanına ait spektrum incelendiğinde $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar yapı içerisindeki C-O-C ve C-O gruplarına aittir. $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C-H grubu dikkat çekmektedir. $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ de görünen pikler karboksilik gruplara ait olup Boehm titrasyonu sonuçları da bunu desteklemektedir. BK atığı FK atığına göre daha keskin ve geniş pikler vermektedir. Karboksilik, fenolik ve laktonik gruplar BK atığında daha yoğun bir şekilde pik dağılımı vermiştir. Aromatik C-H grubu geniş bir pik alanına sahiptir.



Şekil.4.3.FK adsorbanının FT-IR spektrumu.



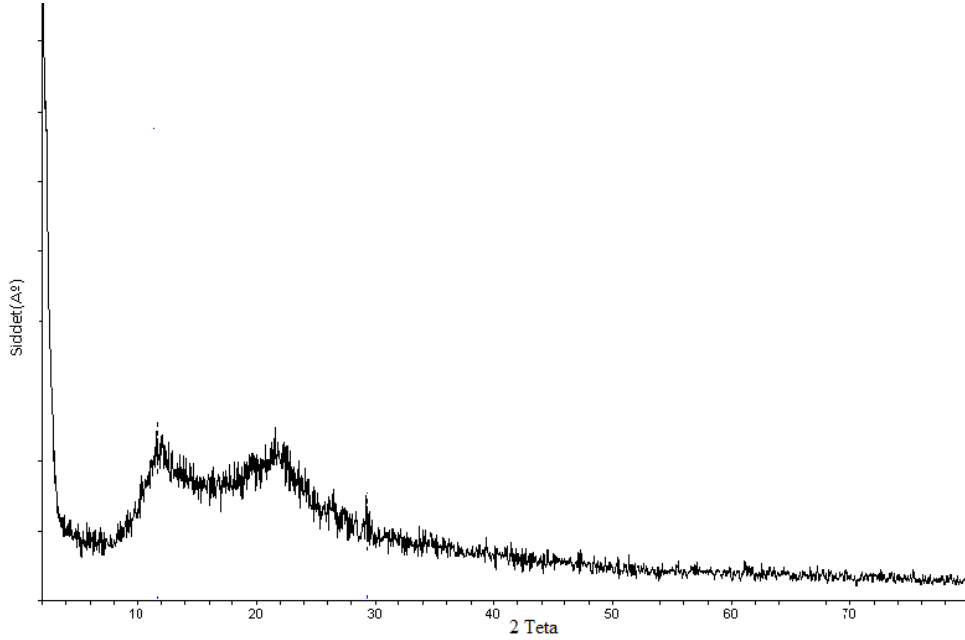
Şekil.4.4.BK adsorbanının FT-IR spektrumu.

4.1.4. XRD Analiz Sonuçları

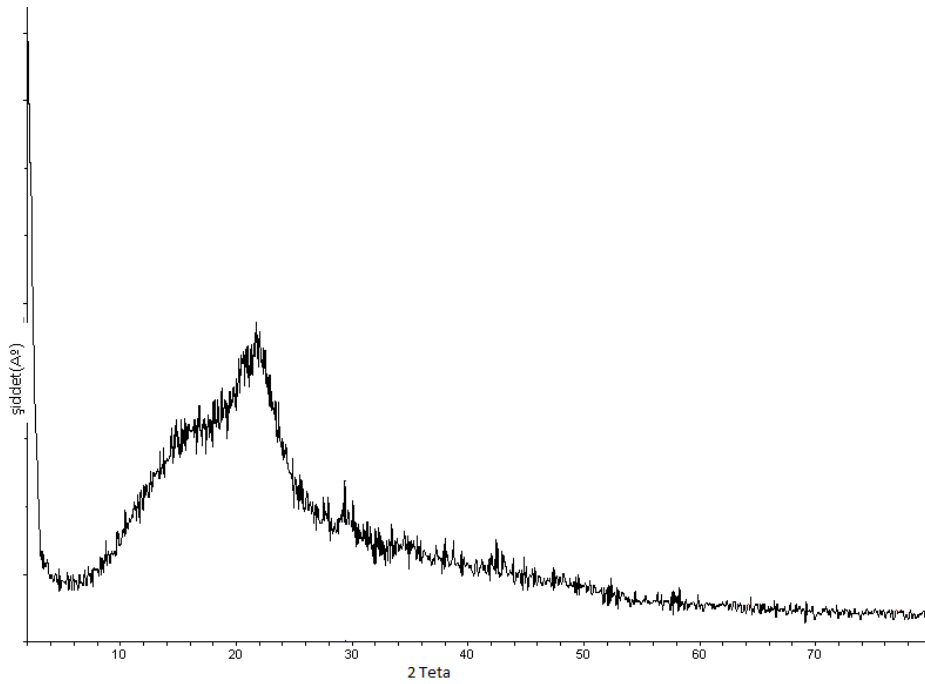
X- ışınları difraktometresi (XRD) tekniği atıkların genel olarak yapısal düzenlenmesinde amorf ve/veya kristal yapısının olup olmadığı konusunda fikir vermektedir. Buna ilaveten XRD ile yapıda yer alan inorganik materyalin bileşimi hakkında önemli veriler elde edilmektedir[37].

Fıstık kabuğu ve badem kabuğuna ait XRD difraktogramları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 'da gösterilmektedir. Şekiller incelendiğinde her iki tarımsal atığın 10-30 2 θ arasında amorf bir

yapı sergilediği görülmektedir. Adsorban maddelerin amorf yapıda olmaları adsorpsiyon çalışmalarında tercih edilen bir durum olduğundan bu iki atık boya adsorpsiyonunda uygundur.Yapı içerisinde kristal piklerine rastlanmamaktadır. Bu da adsorpsiyon uygulamasında olumsuz sonuçları ortadan kaldırmaktadır. Yapı içerisinde oluşan kristal yapı gözenekliliği azaltmaktadır. Bu nedenle istenmeyen bir durumdur.



Şekil.4.5. FK tarımsal atığı XRD spektrumu.



Şekil.4.6. BK tarımsal atığı XRD spektrumu.

4.1.5. Boehm Titrasyonu

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyoneliğinin nicel belirlenmesinde en çok kullanılan metotlardan biri de Boehm titrasyonudur. NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ bileşikleriyle çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt edilebilirler. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO₃ etkileşimi ile, laktonik gruplar Na₂CO₃ etkileşimi ile fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir[36]. Çizelge.4.3 de FK ve BK'ya ait titrasyon sonuçları verilmektedir. Çizelge incelendiğinde pH testlerinde asidik yapıda oldukları belirlenen FK ve BK atıklarının Boehm Titrasyonu sonucunda toplam asit miktarının fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge. 4.3. Elde edilen adsorbanların Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.

Adsorbanlar	Toplam asidik grup (mmol/g)	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	pH
FK	25.25	7.12	8.38	9.75	6.79
BK	31.43	9.12	10.88	11.43	5.91

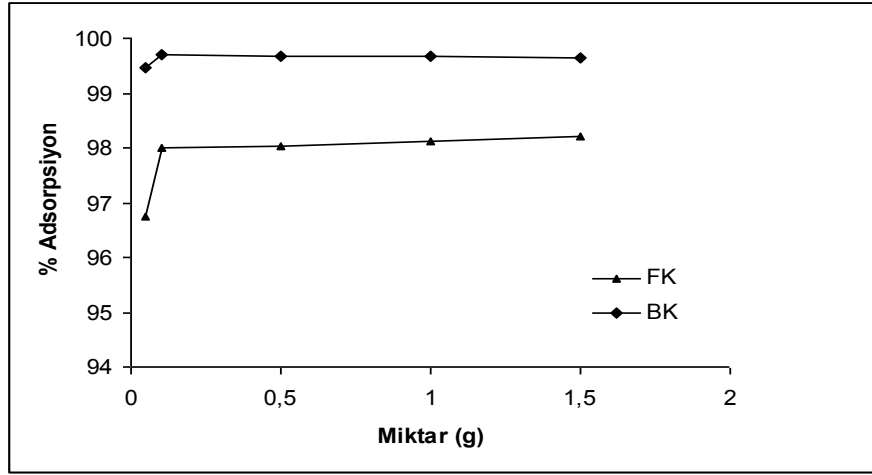
4.1.6. Sulu Çözeltiden İyot Adsorpsiyonu

Elde edilen adsorbanlar tarafından adsorplanan iyot miktarı literatürde belirlenen prosedüre göre belirlenmiştir. Tarımsal atıkların gram başına oldukça fazla adsorpsiyon yaptıkları iyot adsorpsiyon değerlerinden açıkça görülmektedir [35]. FK için iyot sayısı eşitlik 3.2.2'den 158 mg/g ve BK için 217 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları

4.2.1 Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada 100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri farklı atık miktarlarında 25 °C de karıştırılarak adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil.4.7'de verilmektedir.

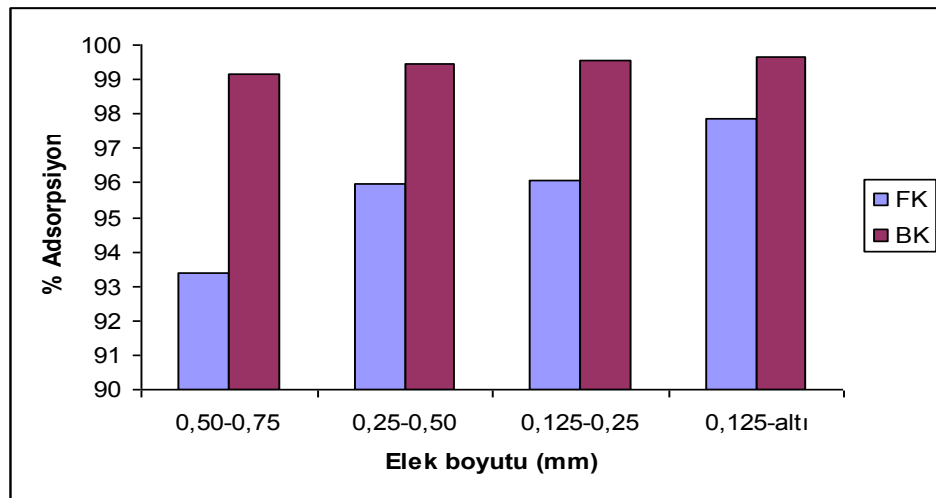


Şekil.4.7. % adsorpsiyon miktarına adsorban miktarının etkisi.

Şekil 4.7 incelendiğinde BK ve FK adsorbanları için uygun miktarın 0.1 gram olduğu görülmektedir. Adsorban miktarı 1.5 grama çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesinde çok az bir değişim olmaktadır. Ekonomik olarak düşünüldüğünde, madde miktarı ne kadar az olursa işlem o kadar elverişli olacaktır. Bu nedenle miktarın 0.1 gram olarak alınması uygun olmaktadır.

4.2.2 Adsorban Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada 100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri farklı tanecik boyutundaki adsorbanlar ile 25 °C de karıştırılarak adsorban tanecik boyutunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil.4.8’de verilmektedir.



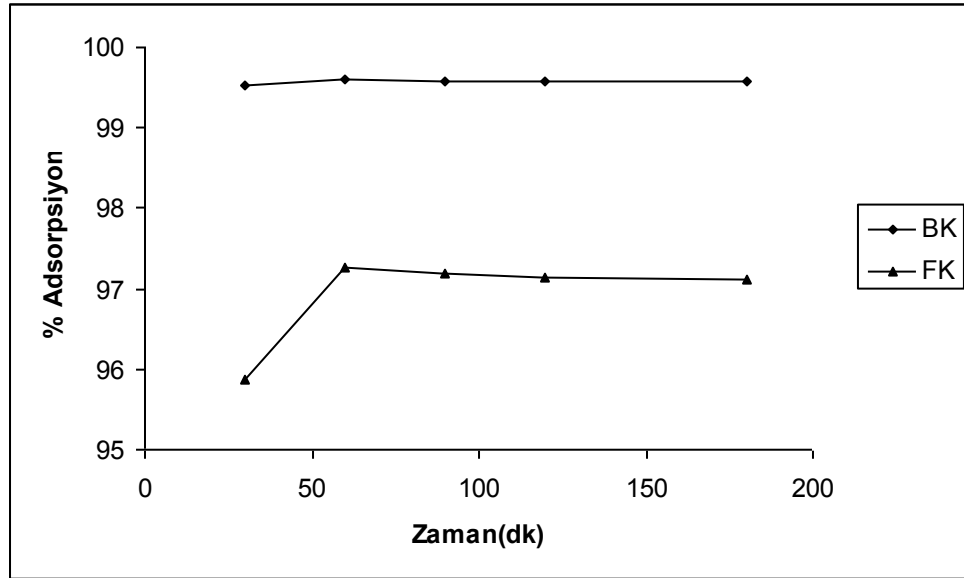
Şekil.4.8. % adsorpsiyon miktarına adsorban tanecik boyutunun etkisi.

Tanecik boyut dağılımı incelendiğinde maksimum adsorpsiyon yüzdesinin 0.125 mm altı tanecik boyutunda gerçekleştiği Şekil.4.8'den görülmektedir. Bu nedenle BK ve FK adsorbanları için uygun tanecik boyutu 0.125 mm altı olarak alınmaktadır.

4.2.3 Karıştırma Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri 25 °C de farklı karıştırma zamanları için adsorpsiyon yüzdesindeki değişim Şekil.4.9 da verilmektedir.

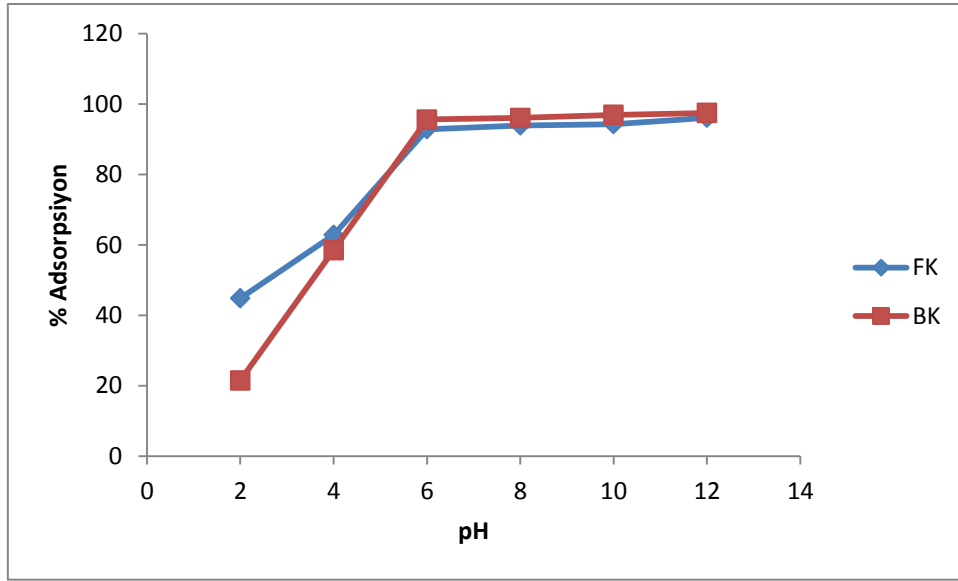
Şekil.4.9 incelendiğinde 30 dakika gibi kısa bir sürede adsorpsiyon işleminin henüz tamamlanmadığı 60 dakika sonrasında adsorpsiyonun yavaş yavaş dengeye geldiği görülmektedir. 120 ve 180 dakikalık karışırmalar sonrasında yüzde miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Bu nedenle BK ve FK adsorbanları için optimum karıştırma zamanı 60 dk seçilebilir.



Şekil.4.9. % adsorpsiyon miktarına karıştırma zamanı etkisi.

4.2.4. pH'in Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi

Bu çalışmada 100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltileri 0.1 g FK ve BK ile 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 pH değerlerinde 25 °C de karıştırılarak pH'in adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. pH ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil.4.10 da verilmektedir.



Şekil.4.10. % adsorpsiyon miktarına pH'ın etkisi.

FK ve BK iki adsorban için de artan pH değeri ile adsorpsiyon yüzdesinde artma gözlenmiştir. Ancak bu belli bir pH değerinden sonra adsorplanan metilen mavisi miktarı sabit kalmıştır. FK için doğal pH değeri olan 6.79 da BK için ise 5.91 de çalışılmıştır. BK ve FK adsorbanları için optimum koşullar Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge.4.4. Adsorbanlar için optimum şartlar

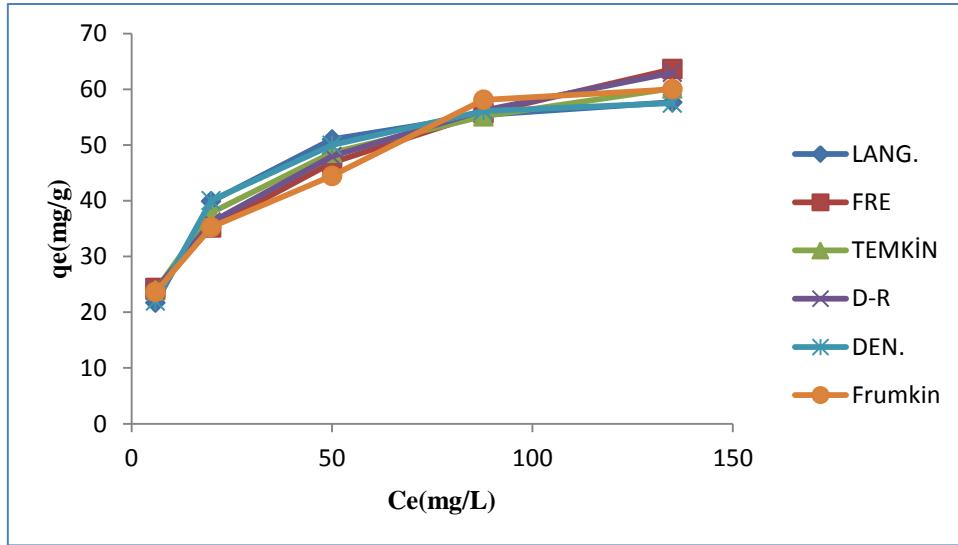
Adsorban	Madde Miktarı	Tanecik Boyutu	Karıştırma Zamanı	pH
BK	0.1 g	0.125 mm altı	60 dakika	5.91
FK	0.1 g	0.125 mm altı	60 dakika	6.79

4.2.5. FK için İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

4.2.5.1. 25 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

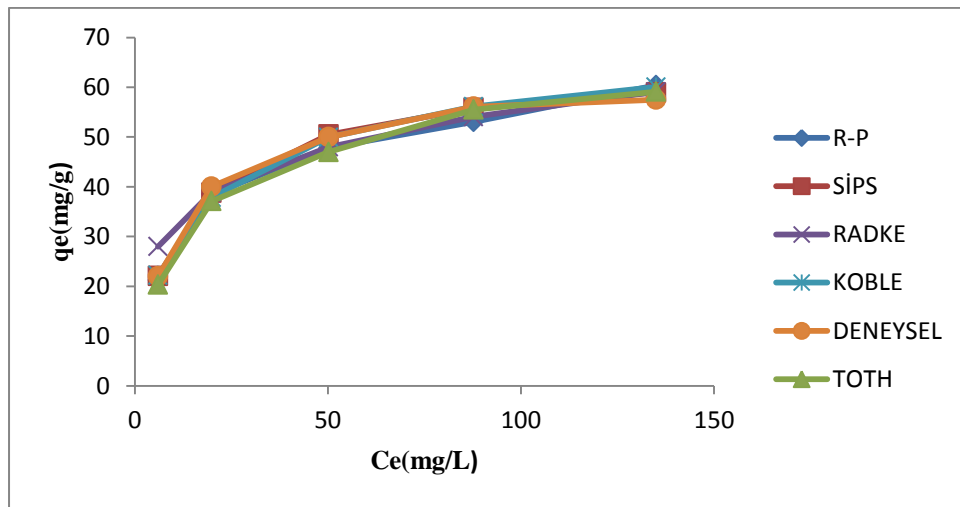
Bu çalışmada 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g FK numunesi ile 1 saatlik karıştırma sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak iki bilinmeyenli içeren izoterm denklemlerinden Langmuir, Freundlich, Dubinin-Reduskevich, Temkin ve Frumkin izotermi çizilmiştir. İki bilinmeyenli izoterm için sabitlerin bulunması ekte verilmiştir.

Şekil.4.11 de 25 °C için çizilen iki bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri için elde edilen sonuçlar verilmektedir.



Şekil.4.11. 25°C'de FK adsorbantı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

Bu kısımda 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0,1 g FK adsorbantı ile 1 saatlik karıştırma sonrasında elde edilen verilerinden yararlanarak üç bilinmeyenli içeren izoterm denklemlerinden Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan Adsorpsiyon izoterm denklemleri çizilmiştir. Şekil.4.12 de 25 °C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.12. 25°C'de FK adsorbantı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre izoterm denklemlerindeki sabitler hesaplanmıştır. Bu deneysel değerlere karşı teorik hata oranları farklı hata fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.

Çizelge.4.5. 25°C’de FK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir		0.99	1.605	1.064	0.035	1.363
Q ₀ (mg/g)	62.512					
b (L/mg)	0.089					
Freundlich		0.93	11.706	8.067	1.679	10.028
K _f (L/g)	14.001					
n (g/L)	3.241					
Dub.-Rad.		0.96	3.415	6.526	1.164	8.489
q _m .10 ⁴ (mol/g)	5.361					
k _{ad} (mol ² /kJ ²)	0.0023					
Temkin		0.98	3.402	4.661	0.463	5.635
A(L/mol)	1.303					
B(kJ/mol)	213.062					
Frumkin		0.92	3.498	7.663	1.480	8.600
lnk(L/mg)	8.934					
a	-17.750					
Red.Peterson		0.99	5.783	0.011	0.490	13.082
K _R (L/g)	14.265					
a _R (L/mg)	0.661					
β	0.85					
Sips		0.99	2.454	1.535	0.084	2.092
K _S (L/g)	67.567					
a _S (L/mg)	0.106					
S	0.85					
Toth		0.99	7.216	4.954	0.571	2.791
K _T (L/g)	39.150					
a _T (L/mg)	0.0965					
T	0.8					
Radke-Pra.		0.99	3.162	8.106	1.862	9.196
K _{RP} (L/g)	23.364					
k _{RP} (L/mg)	1.325					
P	0.80					
Koble-Corr.		0.99	3.523	2.176	0.232	3.050
A(L/g)	8.294					
B(L/mg)	0.1129					
n	0.75					

Kullandığımız adsorbantın özelliklerini belirlemede, kaplanma özelliklerini bulmada, adsorpsiyon olayının gerçekleşip gerçekleşmeyeceği konusunu öngörmeye, izoterm denklemleri büyük önem taşımaktadır. Çizelge 4.5 de 25°C’de fıstık kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ait izoterm değerleri verilmektedir. Çizelge incelendiğinde iki bilinmeyenli adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir izotermi düşük hata değerleriyle daha

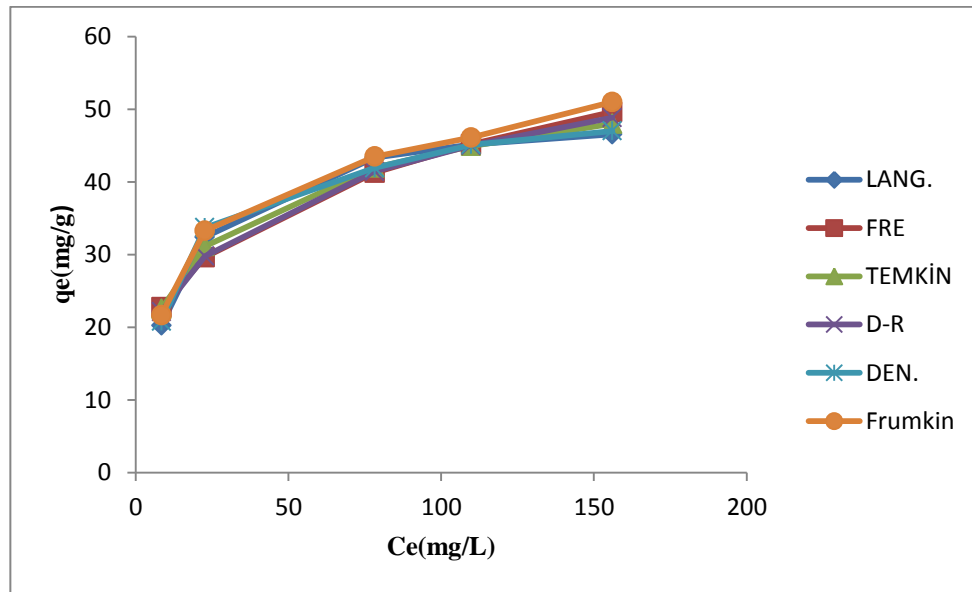
uygun sonuçlar vermektedir. Üç bilinmeyenli izotermlerden ise Sips izotermi ile uyum sağlamaktadır.

FK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 14.75 kJ/mol'dür. Bu değer 8-16 kJ/mol arasında olmasından proseste iyon değişiminin etkin olduğu söylenebilir. Frumkin denkleminde eşitlik 2.1.17'den yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -22,12 kJ/mol'dür. ΔG değerinin hesaplanması ekte verilmektedir. ΔG değerinin sıfırdan küçük çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

FK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denkleminde 62.51 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada; Fıstık kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışma şartları; başlangıç konsantrasyonu 10-200 mg/L, pH aralığı 2-11, sıcaklık 20 °C olarak belirlenmiştir. Q_0 değeri 68.3 mg/g olarak bulunmuştur [38].

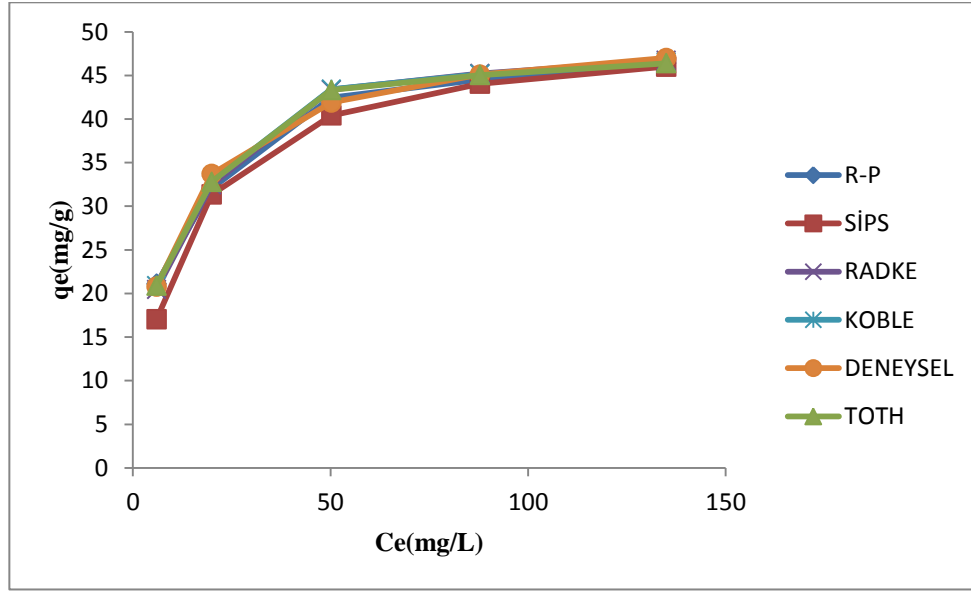
4.2.5.2. 40 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g FK adsorbantı ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 1 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Reduskevich, Temkin ve Frumkin izotermi çizilmiştir. Şekil.4.13 de 40 °C için çizilen iki bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.13. 40°C'de FK adsorbantı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda Metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g FK adsorbanı ile 1 saatlik karışma süresinden sonra elde edilen adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan olmak üzere Adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil.4.14 de 40 °C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.14. 40°C'de FK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre izoterm denklemlerindeki sabitler hesaplanmıştır. Bu deneysel değerlere karşı teorik hata oranları farklı hata fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.6 da sonuçlar verilmektedir. Adsorpsiyon iki bilinmeyenli izoterm için Langmuir denklemine uyum sağlarken üç bilinmeyenli izoterm denklemleri için ise Redlich-Peterson denklemine uyum sağlamaktadır. Hata fonksiyonları açısından da en küçük değerler Langmuir ve Koble-Corrigan denklemlerinde ortaya çıkmaktadır.

FK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 15.08 kJ/mol'dür. Adsorpsiyonu için belirlenen enerji değerinin üst sınır civarında olması nedeniyle, adsorpsiyon proseslerinde iyon değişiminin var olduğu ve adsorpsiyon sıcaklığının azaltılması ile bu mekanizmanın etkinliğinin artırılabilir. Frumkin denkleminde yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -23.13 kJ/mol'dür. ΔG değerinin eksi çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. FK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum

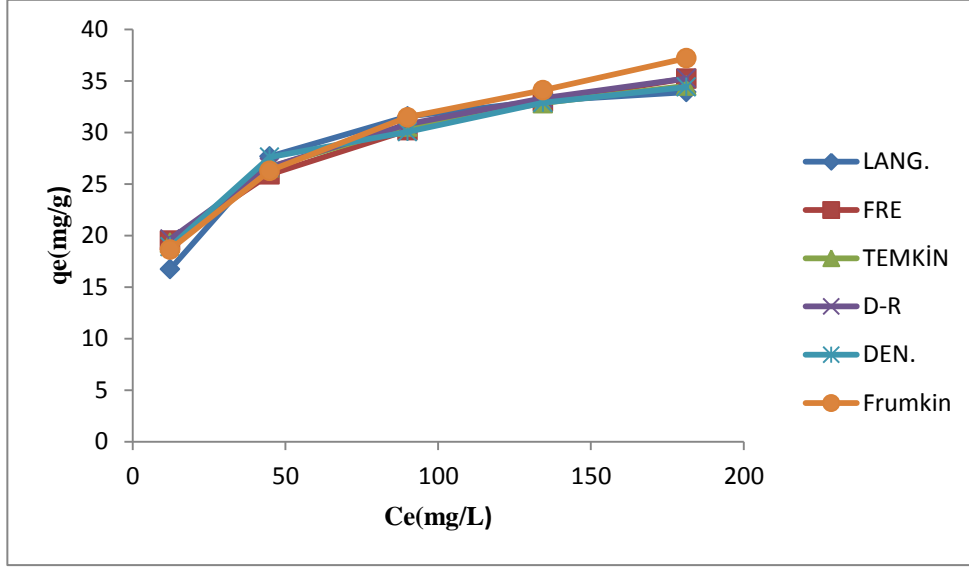
adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denklemi ile 50.251 mg/g olarak bulunmuştur. Fıstık kabuğu ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir[38,39].

4.2.5.3. 50 °C’de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

İki bilinmeyenli izoterm modelleri Şekil.4.15’te incelenmiştir.

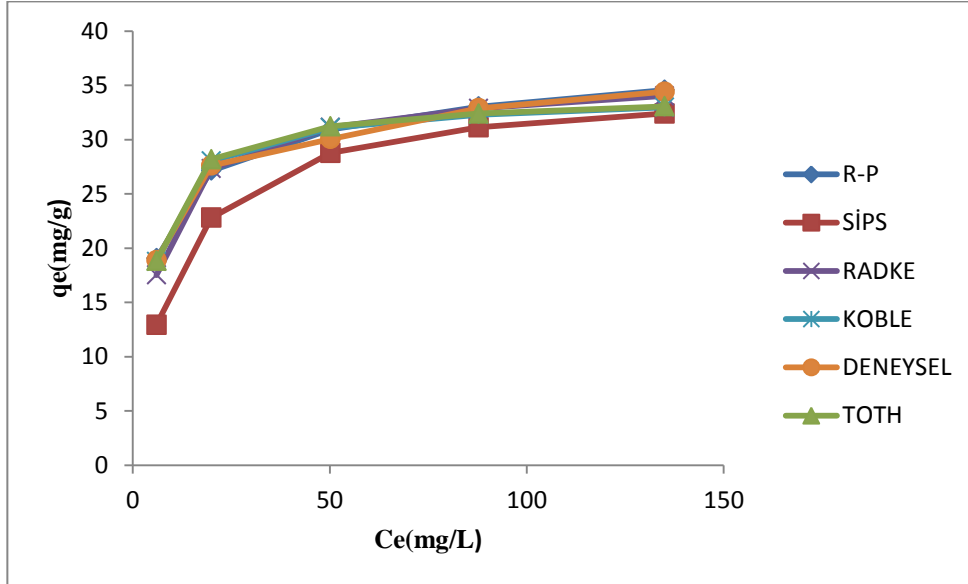
Çizelge.4.6. 40°C’de FK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir		0.99	3.417	2.212	0.120	2.503
Q ₀ (mg/g)	50.251					
B (L/mg)	0.081					
Freundlich		0.94	9.429	5.734	0.831	6.904
K _f (L/g)	12.876					
n (g/L)	3.739					
Dub.-Rad.		0.95	3.943	4.658	0.619	5.399
q _m ·10 ⁴ (mol/g)	3.631					
k _{ad} (mol ² /kJ ²)	0.0022					
Temkin		0.98	3.874	3.687	0.356	4.428
A(L/mol)	1.571					
B(kJ/mol)	298.427					
Frumkin		0.93	3.839	3.945	0.458	6.185
lnk(L/mg)	8.889					
a	-27.963					
Red.Peterson		0.99	3.251	0.005	0.109	0.986
K _R (L/g)	4.975					
a _R (L/mg)	0.1298					
β	0.95					
Sips		0.93	11.558	6.624	0.947	5.374
K _S (L/g)	50.251					
a _S (L/mg)	0.088					
S	0.98					
Toth		0.94	2.623	1.583	0.081	1.225
K _T (L/g)	50.065					
a _T (L/mg)	10.912					
T	0.98					
Radke-Pra.		0.99	4.008	1.948	0.105	2.456
K _{RP} (L/g)	47.846					
k _{RP} (L/mg)	0.087					
P	0.99					
Koble-Corr.		0.95	3.957	1.584	0.083	2.055
A(L/g)	4.448					
B(L/mg)	0.088					
n	0.98					



Şekil.4.15. 50°C'de FK adsorbantı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g FK adsorbantı ile 1 saatlik karıştırma süresi sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan olmak üzere Adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil.4.16 da 50 °C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.16. 50°C'de FK adsorbantı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre izoterm denklemlerindeki sabitler hesaplanmıştır. Bu deneysel değerlere karşı teorik hata oranları farklı hata

fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır. Çizelge.4.7 de 50 °C’de yapılan adsorpsiyona ait veriler verilmektedir.

Çizelge.4.7. 50°C’de FK adsorbanı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir		0.99	7.27	3.72	0.332	4.171
Q₀ (mg/g)	36.630					
B (L/mg)	0.069					
Freundlich		0.98	4.191	2.489	0.141	2.955
K_f (L/g)	11.259					
n (g/L)	4.558					
Dub.-Rad.		0.99	4.746	2.748	0.108	3.557
q_m.10⁴(mol/g)	2.186					
k_{ad}(mol²/kJ²)	0.0017					
Temkin		0.99	4.809	1.550	0.051	1.830
A(L/mol)	2.477					
B(kJ/mol)	474.926					
Frumkin		0.98	4.802	4.527	0.404	6.129
lnk(L/mg)	9.450					
a	-36.520					
Red.Peterson		0.99	2.060	0.003	0.0369	0.520
K_R(L/g)	5.950					
a_R(L/mg)	0.310					
β	0.88					
Sips		0.98	21.436	12.871	2.981	11.056
K_S(L/g)	35.211					
a_S(L/mg)	0.104					
S	0.96					
Toth		0.98	3.518	2.363	0.117	1.495
K_T(L/g)	35.249					
a_T(L/mg)	8.778					
T	0.95					
Radke-Pra.		0.99	4.972	2.608	0.146	3.253
K_{RP}(L/g)	27.846					
k_{RP}(L/mg)	0.116					
P	0.95					
Koble-Corr.		0.99	4.839	2.322	0.112	2.618
A(L/g)	3.821					
B(L/mg)	0.108					
n	0.94					

Çizelge.4.7 incelendiğinde adsorpsiyon iki bilinmeyenli izoterm için Temkin denkleminde uyum sağlarken üç bilinmeyenli izoterm denklemleri için ise Redlich-Peterson denkleminde uyum sağlamaktadır. Bu sıcaklıkta, hata fonksiyonları açısından da en küçük

değerler Temkin ve Redlich-Peterson denklemlerinde ortaya çıkmaktadır. FK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 17.15 kJ/mol'dür. Adsorpsiyonu için belirlenen enerji değerinin üst sınır civarında olması nedeniyle, adsorpsiyon proseslerinde iyon değişiminin var olduğu ve adsorpsiyon sıcaklığının azaltılması ile bu mekanizmanın etkinliğinin arttırılabileceği söylenebilir. Bu sebeple 25 °C için elde edilen enerji değeri iyon değişimini yansıtmaması açısından daha uygundur. Frumkin denkleminden yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -25.38 kJ/mol'dür. Bu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

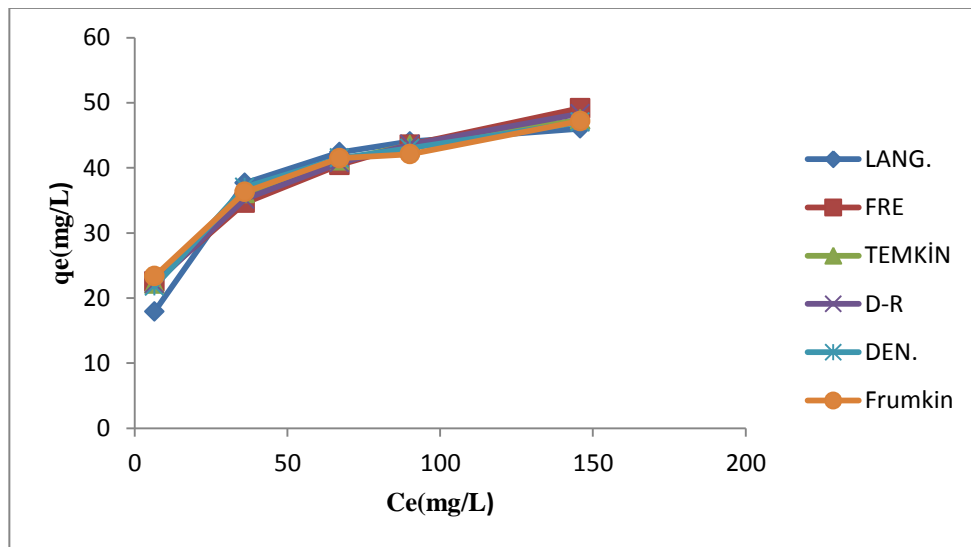
FK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denklemi ile 36.63 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada Metilen mavisi için çay atığı ile 50 °C'de başlangıç konsantrasyonu 20-50 mg/L, partikül boyutu 20-100 mesh, karıştırma süresi 0-8 saatt ve pH 2-11 olacak şekilde çalışılmış ve Q_0 değeri 85.16 mg/g olarak bulunmuştur [40].

Sıcaklık arttıkça FK adsorbantı için maksimum adsorplama kapasitesi azalma göstermektedir. Bu da sıcaklığın artışının genel adsorpsiyon mekanizmalarının aksine olumsuz etki oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.6. BK için İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

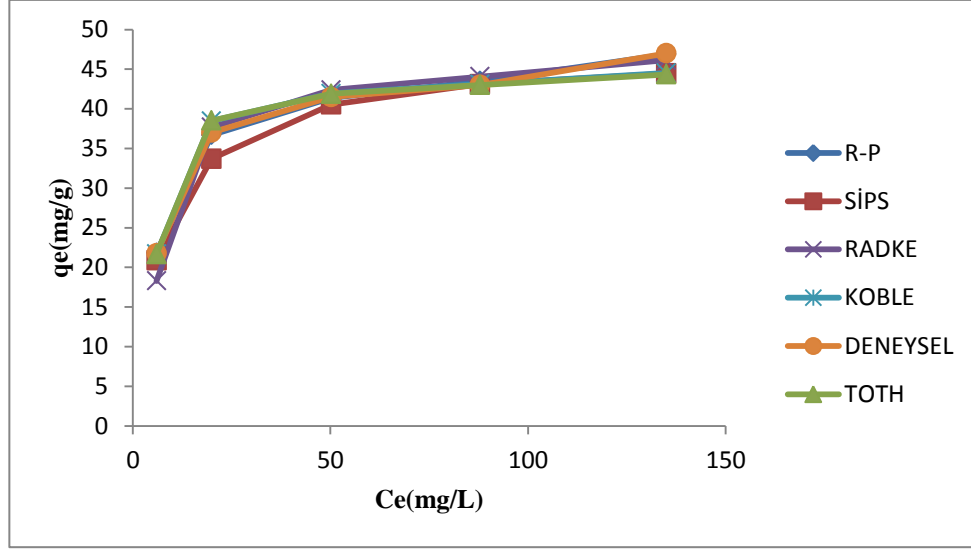
4.2.6.1. 25 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda Metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g BK adsorbantı ile 1 saatlik karıştırma süresi sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Reduskevich, Temkin ve Frumkin izotermeleri çizilmiştir. Şekil.4.17 de 25 °C için çizilen iki adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.17. 25°C'de BK adsorbantı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda Metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g BK tarımsal atığı ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 1 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan olmak üzere Adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil.4.18 de 25°C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.18. 25°C'de BK adsorbantı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre bunların deneysel değerlere karşı hata oranları farklı hata fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.8 incelendiğinde adsorpsiyon iki bilinmeyenli izoterm için Temkin denklemine uyum sağlarken üç bilinmeyenli izoterm denklemleri için ise Redlich-Peterson denklemine uyum sağlamaktadır. Hata fonksiyonları açısından da en küçük değerler Temkin, Dubinin-Reduskevich ve Redlich-Peterson denklemlerinde ortaya çıkmaktadır.

BK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 15.07 kJ/mol'dür. Bu değer adsorpsiyonda iyon değişiminin etkin olduğunu göstermektedir. Frumkin denkleminde yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -23.26 kJ/mol'dür. adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

BK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denklemleri ile 47.75 mg/g olarak bulunmuştur. BK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 15.07 kJ/mol'dür. Frumkin denkleminde yola çıkarak elde

edilen ΔG değeri -23.26 kJ/mol'dür. Bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

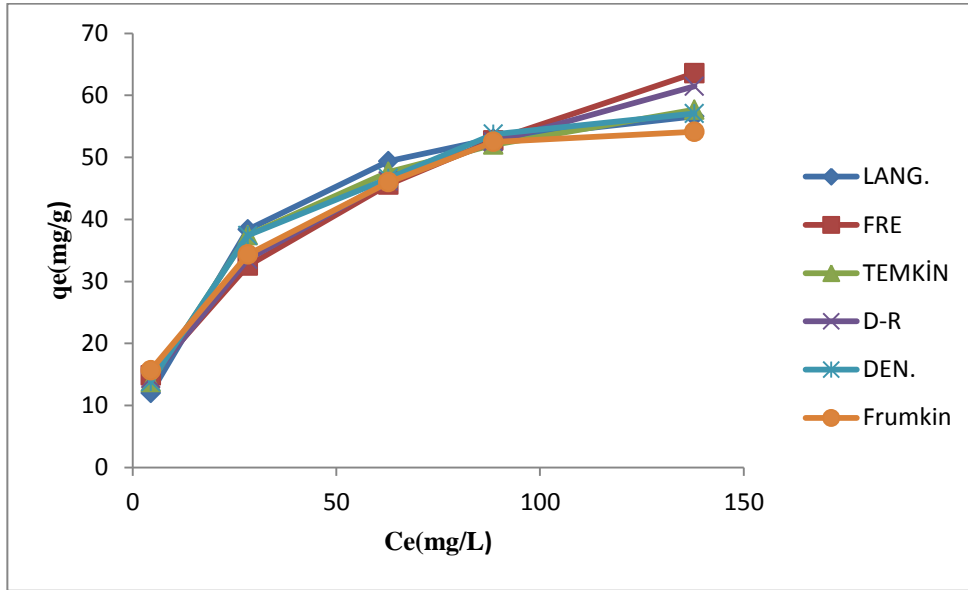
Çizelge.4.8. 25°C'de BK adsorbanı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir Q ₀ (mg/g) B (L/mg)		0.99	10.479	5.215	0.755	5.713
	47.751					
	0.088					
Freundlich K _f (L/g) n (g/L)		0.98	5.231	3.651	0.310	4.444
	14.114					
	3.994					
Dub.-Rad. q _m ·10 ⁴ (mol/g) k _{ad} (mol ² /kJ ²)		0.99	3.829	2.527	0.153	3.022
	3.358					
	0.0022					
Temkin A(L/mol) B(kJ/mol)		0.99	3.813	1.478	0.043	1.767
	2.412					
	306.512					
Frumkin lnk(L/mg) a		0.98	3.736	2.366	0.149	2.846
	9.399					
	-31.865					
Red.Peterson K _R (L/g) a _R (L/mg) β		0.99	0.846	0.001	0.008	0.298
	9.780					
	0.366					
Sips K _S (L/g) a _S (L/mg) S		0.99	6.597	4.188	0.489	3.295
	47.393					
	0.143					
Toth K _T (L/g) a _T (L/mg) T		0.99	4.073	2.232	0.216	1.874
	46.75					
	7.004					
Radke-Pra. K _{RP} (L/g) k _{RP} (L/mg) P		0.99	4.178	4.846	0.629	6.112
	47.169					
	0.096					
Koble-Corr. A(L/g) B(L/mg) n		0.99	3.836	2.180	0.193	2.725
	6.690					
	0.141					
	0.96					

4.2.6.2. 40 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

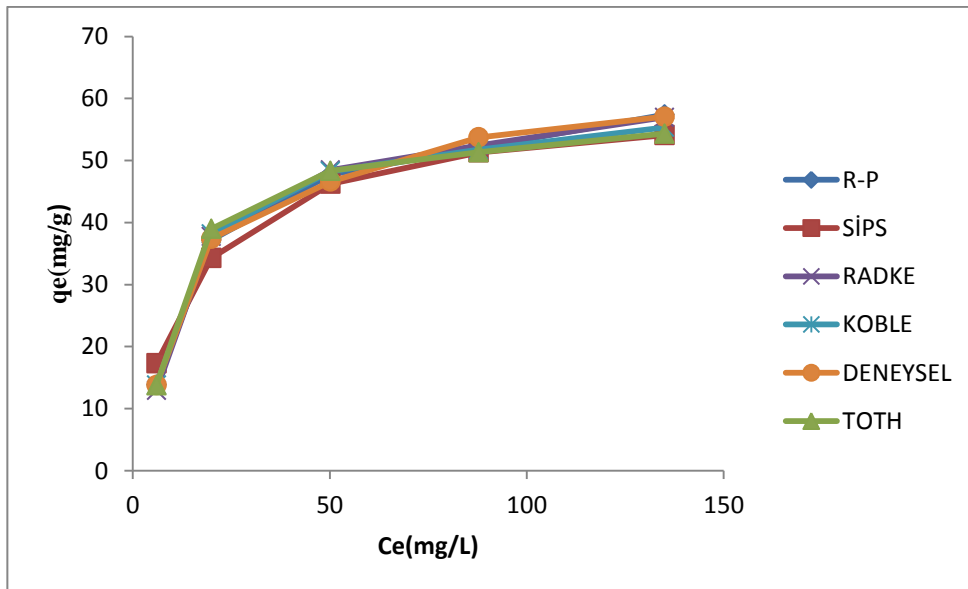
Bu çalışmada 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda Metilen mavisi çözeltisinin 0,1 g BK tarımsal atığı ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre

olan 1 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Reduskevich, Temkin ve Frumkin izotermi çizilmiştir. Şekil.4.19 da 40 °C için çizilen iki adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.19. 40°C'de BK adsorbantı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g BK tarımsal atığı ile 1 saatlik karıştırma süresi sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan olmak üzere Adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil.4.20 de 40 °C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.20. 40°C'de BK adsorbantı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre bunların deneysel değerlere karşı hata oranları farklı hata fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır.

Çizelge.4.9 incelendiğinde adsorpsiyon iki bilinmeyenli izoterm için Temkin denklemine uyum sağlarken üç bilinmeyenli izoterm denklemleri için ise Redlich-Peterson denklemine uyum sağlamaktadır. Hata fonksiyonları açısından da en küçük değerler Temkin, Langmuir ve Redlich-Peterson denklemlerinde ortaya çıkmaktadır.

BK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denklemleri ile 64.516 mg/g olarak bulunmuştur. bir tarımsal bir atık ile yapılan çalışmada olan 40 °C'de 4-12 pH aralığında 50-500 mg/l konsantrasyonlarda metilen mavisine karşı adsorplamışlardır. Langmuir izotermi sisteme uygun olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 243.90 mg/g olarak hesaplanmıştır [41].

Burada FK için elde edilen maksimum adsorplama kapasitesinin tersine BK için sıcaklık ile artmaktadır.

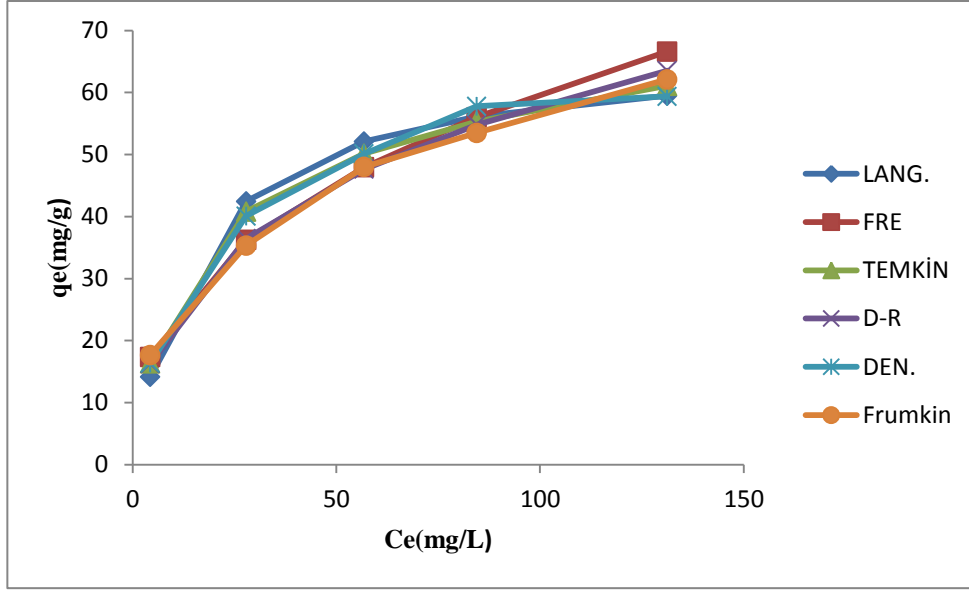
BK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 12.31 kJ/mol'dür. Bu da yine FK adsorbantı için elde edilen değerlerin aksine sıcaklık ile azalmaktadır. Frumkin denklemlerinden yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -20.69 kJ/mol'dür.

4.2.6.3. 50 °C'de İzoterm Denklemleri ve Hata Fonksiyonları

Bu çalışmada 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g BK adsorbantı ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 1 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Reduskevich, Temkin ve Frumkin izotermi çizilmiştir. Şekil.4.21 de 50 °C için çizilen iki adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.

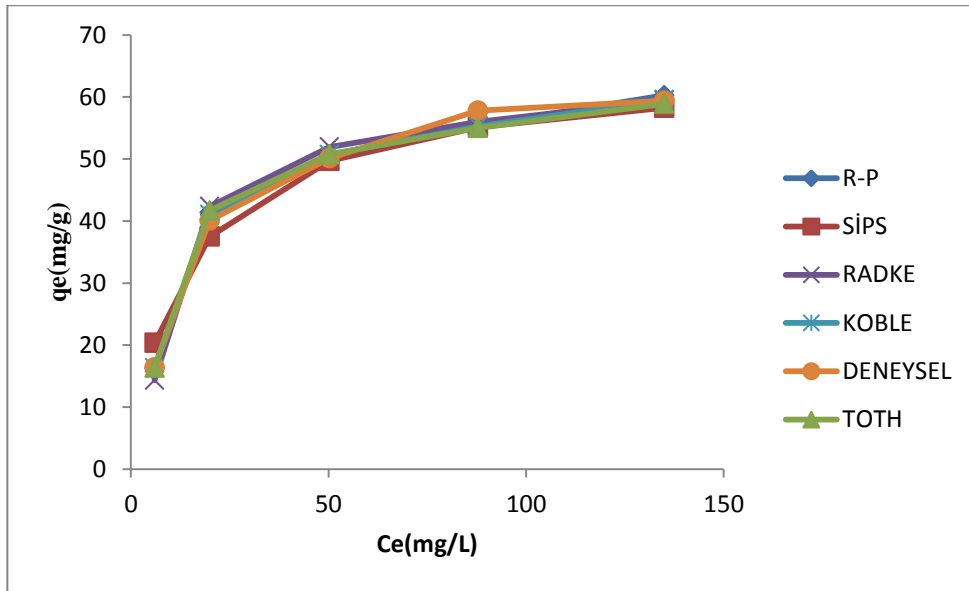
Çizelge.4.9. 40°C’de BK adsorbani için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir		0.99	8.492	4.751	0.439	5.749
Q ₀ (mg/g)	64.516					
B (L/mg)	0.052					
Freundlich		0.97	10.997	7.176	1.493	9.169
K _f (L/g)	7.927					
n (g/L)	2.366					
Dub.-Rad.		0.99	4.789	4.968	0.784	6.182
q _m ·10 ⁴ (mol/g)	7.351					
k _{ad} (mol ² /kJ ²)	0.0033					
Temkin		0.99	4.870	1.412	0.083	1.888
A(L/mol)	0.688					
B(kJ/mol)	204.084					
Frumkin		0.97	4.506	6.102	0.692	5.853
lnk(L/mg)	7.946					
a	-15.325					
Red.Peterson		0.99	2.346	0.003	0.082	1.027
K _R (L/g)	4.820					
a _R (L/mg)	0.145					
β	0.87					
Sips		0.99	15.936	8.836	1.413	9.119
K _S (L/g)	60.241					
a _S (L/mg)	0.068					
S	0.99					
Toth		0.99	4.967	3.478	0.366	2.757
K _T (L/g)	61.109					
a _T (L/mg)	12.746					
T	0.95					
Radke-Pra.		0.99	5.094	2.755	0.163	3.323
K _{RP} (L/g)	45.045					
k _{RP} (L/mg)	0.088					
P	0.93					
Koble-Corr.		0.99	4.859	2.496	0.199	2.952
A(L/g)	4.618					
B(L/mg)	0.071					
n	0.90					



Şekil.4.21. 50°C'de BK adsorbanı için iki bilinmeyenli izoterm denklemleri

Bu çalışmada 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltisinin 0.1 g BK adsorbanı ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 1 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan olmak üzere Adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil.4.22 de 50 °C için çizilen üç bilinmeyenli adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.22. 50°C'de BK adsorbanı için üç bilinmeyenli izoterm denklemleri

Elde edilen iki ve üç bilinmeyenli izoterm eğrilerine göre bunların deneysel değerlere karşı hata oranları farklı hata fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Buna göre hata analizleri yapılmıştır.

Çizelge.4.10 incelendiğinde adsorpsiyon iki bilinmeyenli izoterm için Temkin denklemine uyum sağlarken üç bilinmeyenli izoterm denklemleri için ise Koble-Corrigan denklemine uyum sağlamaktadır. Hata fonksiyonları açısından da en küçük değerler Temkin, Langmuir ve Redlich-Peterson denklemlerinde ortaya çıkmaktadır.

BK için Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenen adsorpsiyon enerjisi 13.13 kJ/mol'dür. Bu da yine FK adsorbanı için elde edilen değerlerin aksine sıcaklık ile düşmektedir. Frumkin denkleminde yola çıkarak elde edilen ΔG değeri -21.43 kJ/mol'dür.

BK ile adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm denklemini ile 66.66 mg/g olarak bulunmuştur.

FK ve BK adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak 2 atık da Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Tek tabakalı ve fazlı adsorpsiyonu temsil eden bu adsorpsiyon şekli birçok adsorpsiyon çalışmalarında da uyum göstermiştir [41,42].

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olarak incelenmesi adsorpsiyon kinetiği olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe çalışmaları daha yaygındır. Burada partikül içine difüzyon ve Elovich kinetik modelleri de incelenecektir.

4.3.1. FK İle Yapılan Çalışmalar

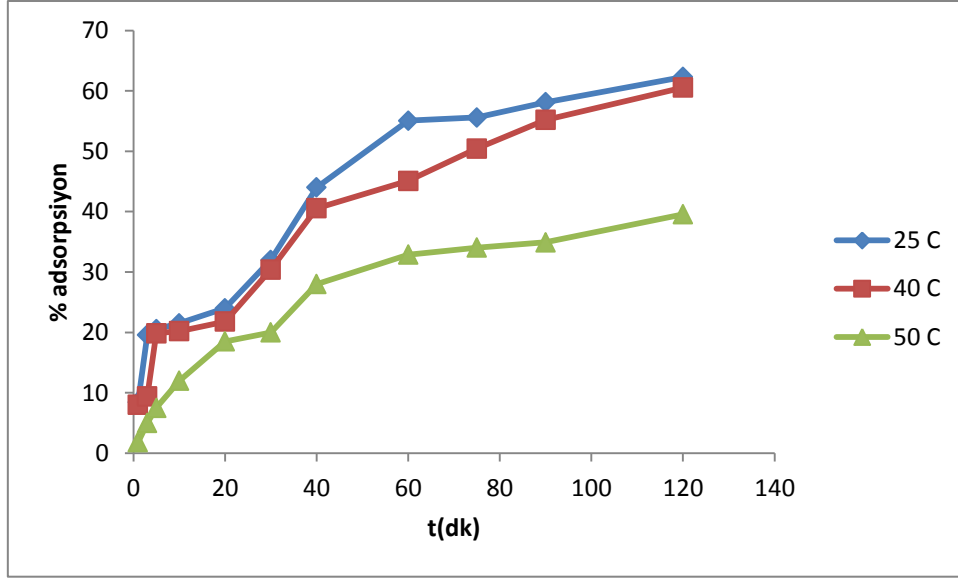
4.3.1.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamana Bağlı Değişimi

Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltilisinin zamanla FK tarımsal atığı ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 313 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.23 de gösterilmektedir.

Şekil.4.23 incelendiğinde artan süre ile yüzde adsorpsiyon artmakta ancak sıcaklık ile azalmaktadır.

Çizelge.4.10. 50°C’de BK adsorbantı için izoterm denklemlerinin sabitleri ve hata analizleri

İZOTERM	HATA ANALİZLERİ					
	SABİTLER	R ²	MPSD	ARE	X ²	S _{RE}
Langmuir		0.99	8.955	5.277	0.564	6.377
Q ₀ (mg/g)	66.667					
B (L/mg)	0.063					
Freundlich		0.97	10.113	7.069	1.459	9.117
K _f (L/g)	9.821					
n (g/L)	2.548					
Dub.-Rad.		0.98	4.299	5.330	0.897	5.792
q _m ·10 ⁴ (mol/g)	7.088					
k _{ad} (mol ² /kj ²)	0.0029					
Temkin		0.99	4.218	1.826	0.166	2.556
A(L/mol)	0.815					
B(kj/mol)	205.417					
Frumkin		0.97	4.100	7.236	1.204	7.314
lnk(L/mg)	7.981					
a	-20.791					
Red.Peterson		0.99	3.211	0.005	0.159	1.455
K _R (L/g)	5.970					
a _R (L/mg)	0.156					
β	0.89					
Sips		0.99	14.835	7.641	1.285	8.362
K _S (L/g)	66.225					
a _S (L/mg)	0.088					
S	0.90					
Toth		0.99	3.712	2.250	0.209	1.982
K _T (L/g)	71.428					
a _T (L/mg)	6.034					
T	0.75					
Radke-Pra.		0.99	4.619	4.979	0.499	5.839
K _{RP} (L/g)	63.291					
k _{RP} (L/mg)	0.068					
P	0.99					
Koble-Corr.		0.99	4.221	1.700	0.139	2.198
A(L/g)	6.575					
B(L/mg)	0.090					
n	0.80					



Şekil.4.23. FK adsorbantı ile farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

4.3.1.2 Kinetik denklemler

Fıstık kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonunda zamanla konsantrasyondaki değişiminden elde edilen sonuçlar yalancı birinci mertebe (Eşitlik 2.1.30), yalancı ikinci mertebe (Eşitlik 2.1.33), Elovich (Eşitlik 2.1.35), intrapartikül (Eşitlik 2.1.36) denklemleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde metilen mavisinin FK adsorbantı ile adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Q_e değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerlere özellikle 25°C için yakın çıkması ve korelasyon katsayılarının bütün sıcaklıklarda 1’e çok yakın olarak hesaplanması yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin uygunluğunu doğrulamaktadır.

Adsorpsiyon işlemlerinde kinetik modelleri karşılaştırmak için sıcaklık önemli bir parametredir. Metilen mavisi ile FK tarımsal atık yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim azalan sıcaklıkla yalancı-ikinci derece hız sabitinin azalmasına bağlı olarak azalmaktadır. Bu durumu sıcaklıkla azalan h değerleri de desteklemektedir. Sıcaklıkla azalan yalancı-ikinci mertebe hız sabiti (k_2) kullanılarak aktivasyon enerjisi 6.839 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması ekte gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisi 42 kJ/mol değerinden daha küçük olduğu için FK adsorbantı ile metilen mavisi adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona uygunluk göstermektedir.

Molekül içi difüzyon modeli için elde edilen değerlere bakıldığında sıcaklıkla k_{int} değerlerinin de azalığı görülmektedir. Molekül içi difüzyon işleminde adsorpsiyon sınır tabaka kalınlığı olan değerleri sırası ile 5.636, 2.644 ve 0.627 olarak bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada pirinç ve buğday kabuklarını molalit yeşili ve metilen mavisine karşı kullanmışlardır. Metilen mavisi adsorpsiyonunu Langmuir izotermi, molalit yeşili adsorpsiyonunu Freundlich izotermi daha iyi temsil etmiştir. Denemelerde parçacık büyüklüğü adsorban konsantrasyonu, çözeltinin iyonik kuvvetinin verime etkileri gözlemlenmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik sistem verilerine uygun model olarak bulunmuştur [43].

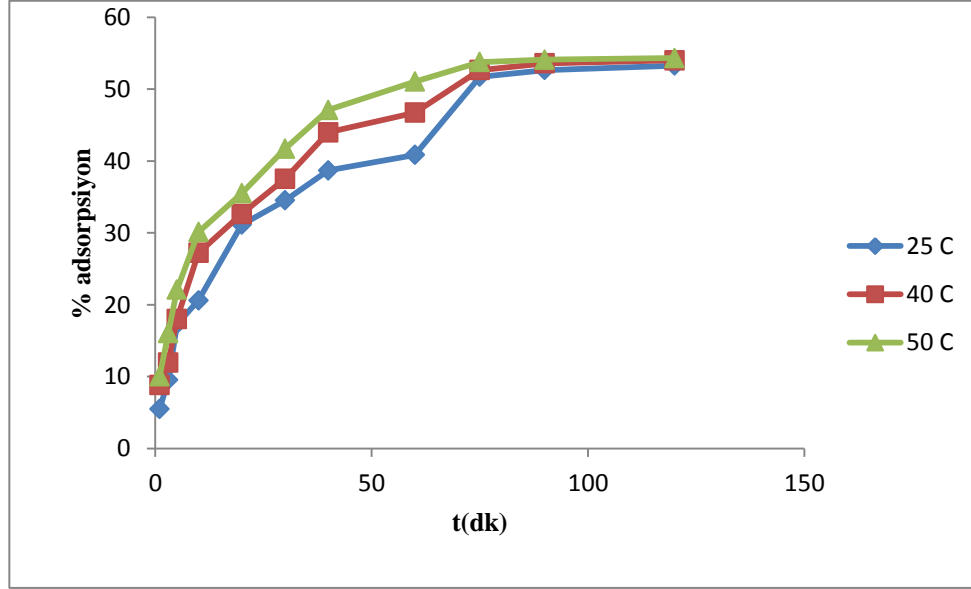
Çizelge.4.11. Metilen mavisinin FK tarımsal atığı ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.

SICAKLIK	25°C	40°C	50°C
$q_{e,exp}$	62.311	60.551	39.553
	Pseudo-birinci derece		
$q_e(mg/g)$	54.888	54.288	35.989
$k_1(dk-1).10^2$	2.910	2.412	2.521
R^2	0.97	0.97	0.97
EABS	7.43	6.26	4.26
	Pseudo-ikinci derece		
$q_e(mg/g)$	63.930	67.568	47.846
$k_2(g/mg.dk)*10^4$	8.769	6.343	7.071
$h(mg/g.dk)$	3.583	2.895	1.619
R^2	0.99	0.99	0.99
EABS	1.62	6.02	4.19
$E_a(kJ/mol)$	6.839		
	Elovich		
$\beta(g/mg)$	0.087	0.089	0.119
$\alpha(mg/g dk)$	13.909	10.642	5.379
R^2	0.88	0.89	0.95
	Partikül içi difüzyon		
$k_{int}(g/mg dk^{(1/2)})$	5.536	5.428	3.936
C	5.636	2.644	0.627
R^2	0.95	0.98	0.98

4.3.2. BK İle Yapılan Çalışmalar

100 mg/L konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltisinin zamanla BK adsorbanı ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 313 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.24 de verilmektedir.

Şekil incelendiğinde 1 saatten düşük sürelerde artan sıcaklıkla adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Ancak 1 saatten yüksek sürelerde adsorpsiyon yüzdeleri farklı sıcaklıklar için birbirine yakındır. Bu durum bir saatlik süreden sonra adsorpsiyon işleminin dengeye geldiğini göstermektedir ki, bu da adsorpsiyon izoterm çalışmalarında 1 saatlik karıştırıcı zamanı seçimini doğrulamaktadır.



Şekil.4.24 . BK adsorbantı ile farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

4.3.2.1 Kinetik denklemler

Badem kabuğunda da yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich, intrapartikül kinetik denklemleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge.4.12’de incelendiğinde metilen mavisinin BK adsorbantı ile adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Q_e değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerlere tüm sıcaklıklar için yakın çıkması ve korelasyon katsayılarının bütün sıcaklıklarda 0.99 olarak hesaplanması yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin uygunluğunu doğrulamaktadır. Yapılan bir çalışmada turba kullanarak sulu çözeltiden metilen mavisi giderimi çalışılmıştır. Denemeler 35 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda yapılmış ve metilen mavisi konsantrasyonları değiştirilmiştir. Sistem 4.5 saatte dengeye gelmiştir. Sistemin yalancı ikinci mertebe kinetik ve parçacık içi difüzyon mekanizmaları sistemde etkin rol oynamıştır[44].

Adsorpsiyon işlemlerinde kinetik modelleri karşılaştırmak için sıcaklık önemli bir parametredir. Metilen mavisi ile BK tarımsal atık yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim azalan

sıcaklıkla yalancı-ikinci derece hız sabitinin artmasına bağlı kalarak artmaktadır. Bu durumu sıcaklıkla artan h değerleri de desteklemektedir. Sıcaklıkla artan yalancı-ikinci mertebeye hız sabiti (k_2) kullanılarak aktivasyon enerjisi 21.366 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 42 kJ/mol değerinden daha küçük olduğu için BK adsorbanı ile metilen mavisi adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona uygunluk göstermektedir.

Molekül içi difüzyon modeli için elde edilen değerlere bakıldığında sıcaklıkla k_{int} değerlerinin ise azalışı görülmektedir. Molekül içi difüzyon işleminde adsorpsiyon sınır tabaka kalınlığı olan değerleri sırası ile 9.545, 13.513 ve 17.547 olarak bulunmuştur.

Çizelge.4.12. Metilen mavisinin BK tarımsal atığı ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.

SICAKLIK	25°C	40°C	50°C
$q_{e,exp}$	54.011	55.015	55.721
q_e (mg/g) $k_1(dk^{-1}).10^2$ R^2 EABS	Pseudo-birinci derece		
	48.640	39.386	30.910
	0.046	0.041	0.035
	0.99	0.98	0.93
	5.25	15.32	24.31
q_e (mg/g) k_2 (g/mg.dk). 10^3 h (mg/g.dk) R^2 EABS E_a (kJ/mol)	Pseudo-ikinci derece		
	59.523	58.823	58.139
	1.311	1.850	2.590
	4.641	6.401	8.961
	0.99	0.99	0.99
	5.21	3.22	2.12
	21.366		
β (g /mg) α (mg/ g dk) R^2	Elovich		
	0.089	0.093	0.098
	12.822	17.779	25.484
	0.97	0.97	0.98
k_{int} (g/mg dk ^(1/2)) C R^2	Partikül içi difüzyon		
	4.459	4.216	3.918
	9.545	13.513	17.547
	0.88	0.86	0.81

4.4. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki denge sabiti aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$K_c = C_{ae}/C_{se}$$

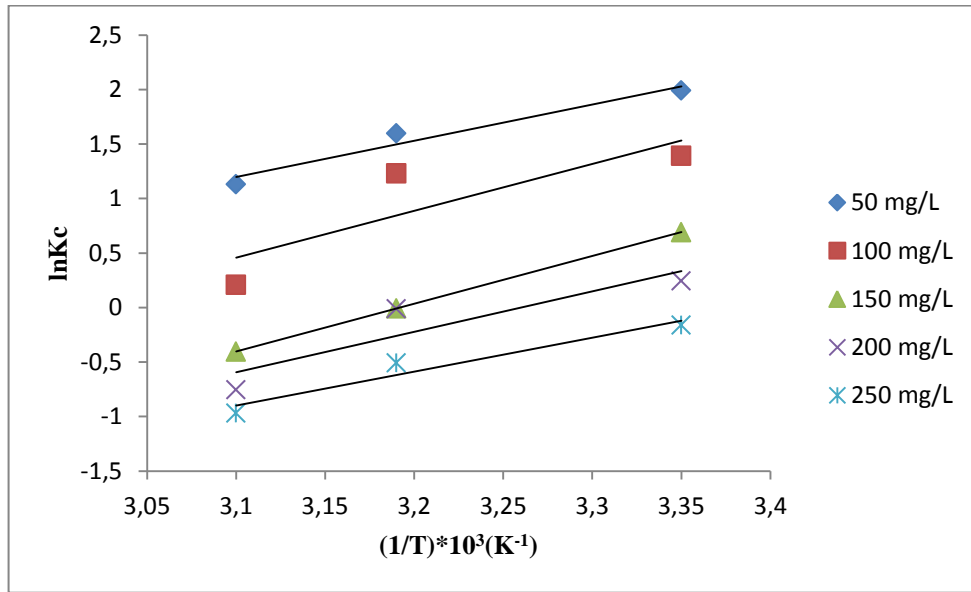
Burada;

C_{ae} : Adsorbat yüzeyindeki adsorban derişimi (mg/L)

C_{se} : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorban derişimi (mg/L) eşitliği ile verilmektedir.

4.4.1. FK için termodinamik işlemler

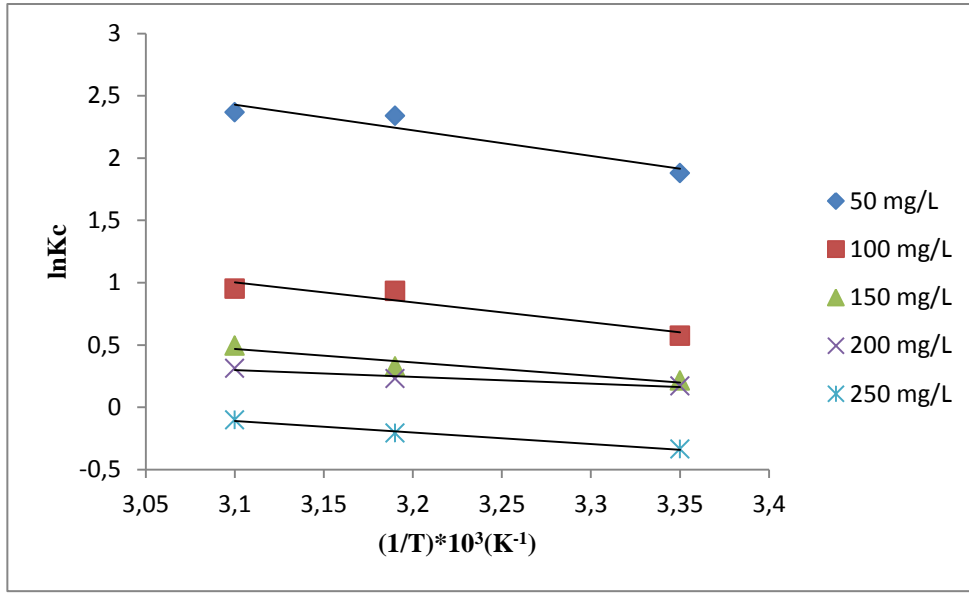
Deneyisel sonuçlara dayanarak bulunan K_c değerleri kullanılarak $\ln K_c$ değerlerine geçilmiş, van't Hoff denklemi yardımı ile $1/T-\ln K_c$ grafiğinden termodinamik değerler hesaplanmıştır. FK tarımsal atığı ile farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisinin adsorpsiyonu van't Hoff Denklemi kullanılarak çizilen $1/T-\ln K_c$ grafiği Şekil.4.25'de verilmektedir.



Şekil.4.25. FK tarımsal atığı ile metilen mavisinin adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

4.4.2. BK için termodinamik işlemler

Deneyisel sonuçlara dayanarak bulunan K_c değerleri kullanılarak $\ln K_c$ değerlerine geçilmiş, van't Hoff denklemi yardımı ile $1/T-\ln K_c$ grafiğinden termodinamik değerler hesaplanmıştır. BK tarımsal atığı ile farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisinin adsorpsiyonu van't Hoff Denklemi kullanılarak çizilen $1/T-\ln K_c$ grafiği Şekil.4.26 da verilmektedir.



Şekil.4.26. BK tarımsal atığı ile metilen mavisi adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

FK ve BK adsorbanları kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinden çizilen grafikler yardımıyla hesaplanan termodinamik veriler Çizelge.4.13 de verilmektedir. Çizelge.4.13 incelendiğinde her iki adsorban ΔG_0 değerleri negatif işaretli olarak bulunmuştur. Negatif olarak bulunan ΔG_0 değerleri ΔG değerinin de denge sabitinin 1'den büyük olması göz önüne alındığında negatif bir değerde hesaplanmasına neden olacaktır. Bu durumda adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir. Yine burada ΔH_0 ve ΔS_0 değerleri de pozitif olarak hesaplanmıştır. ΔH_0 pozitif olması olayın endotermik olarak yürüdüğünü göstermektedir ki; burada adsorpsiyon entalpisinde pozitif değerler sadece iyon değişimi ile ilgili değil aynı zamanda katyonlar etrafındaki hidrat molekül suyu ile de ilgilidir. Entropideki değişim ise; katı çözeltide düzenliliğin arttığını çünkü; boya adsorpsiyonunda boya etrafındaki katyonların etrafındaki su moleküllerinin sayısının azalmasına izin verdiğini ve bu yüzden serbest su moleküllerinde artışın olduğunu gösterir.

BK için Çizelge.4.13 incelendiğinde; Sıcaklıkla beraber ΔG_0 değerlerin de arttığı görülmektedir. Sıcaklıkla artan ΔG_0 değerleri artan konsantrasyon ile azalmaktadır. Bu da beklenen bir sonuçtur ki yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon yüzdesi düşük değerler vermektedir. Denge değerleri de yine sabit konsantrasyonda sıcaklıkla artarken, sabit sıcaklıkta artan konsantrasyonla azalmaktadır. Farklı sürelerde ve konsantrasyonlarda hesaplanan entalpi değerleri BK için 7.71-17.12 kJ/mol aralığında değişmektedir. Bu da bize adsorpsiyon işleminin daha çok fiziksel adsorpsiyona uyduğunu göstermektedir. Entropi düzensizliğin bir ölçüsü anlamındadır. Bu deneyde artan konsantrasyon ile entropi değerleri değişimler göstermektedir.

FK için Çizelge.4.13 incelendiğinde; sıcaklıkla beraber ΔG_o değerlerin azaldığı görülmektedir. Sıcaklıkla azalan ΔG_o değerleri artan konsantrasyon ile azalmaktadır. Bu da beklenen bir sonuçtur. Çünkü; yüksek konsantrasyonlarda değerlerinde adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir. Denge değerleri ise sabit konsantrasyonda sıcaklıkla azalırken, sabit sıcaklıkta artan konsantrasyonla azalmaktadır. Farklı sürelerde ve konsantrasyonlar da hesaplanan entalpi değerleri FK için 25.84-36.42 kJ/mol aralığında değişmektedir. Bu da bize adsorpsiyon işleminin daha çok fiziksel adsorpsiyona uyduğunu göstermektedir.

Çizelge.4.13. FK ve BK adsorbanları ile metilen mavisi adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.

TERMODİNAMİK VERİLER				- ΔG_o (kJ/mol) vant Hoff denklemi ile			Denge Sabiti (K_c)		
Adsorban	Konsantrasyon (mg/L)	ΔH_o (kJ/mol)	ΔS_o (J/mol.K)	298K	313K	323K	298K	313K	323K
FK	50	26.85	75.89	4.94	4.14	3.05	7.32	4.95	3.09
	100	35.75	107.06	3.45	3.21	0.56	4.01	3.42	1.23
	150	36.42	115.51	1.72	1.32	1.09	1.99	1.66	1.49
	200	31.02	37.57	0.61	0.46	0.33	1.28	1.19	1.12
	250	25.84	87.56	0.39	0.31	0.16	1.17	1.13	1.06
BK	50	17.12	73.33	4.63	6.08	6.36	6.49	10.38	10.59
	100	13.25	49.42	1.43	2.43	2.55	1.78	2.54	2.59
	150	8.97	31.68	0.53	0.85	1.33	1.24	1.38	1.64
	200	8.48	13.22	0.49	0.59	0.84	1.22	1.25	1.37
	250	7.71	22.95	0.25	0.46	0.91	1.11	1.23	1.41

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada FK ve BK tarımsal atıkları ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen adsorbanların FT-IR, XRD ve Boehm titrasyonu ile karakterizasyonları yapılmıştır. FK ve BK tarımsal atıkları ile metilen mavisi adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmada elde edilen ve daha sonraki çalışmalar için örnek oluşturabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir;

1. FK ve BK için karbon ve hidrojen oranları birbirine yakın olduğu halde BK adsorbantı bünyesinde azot ve kükürt içermemektedir. Yine yapının aromatikliğini gösteren C/H oranı iki atık için de neredeyse aynı değerdedir.
2. Yapı özelliklerinin ve karakterizasyon sonuçlarının uygunluğuna bağlı kalınarak seçilen FK ve BK tarımsal atıkları ile yapılan adsorpsiyon denge çalışmalarında adsorpsiyonunun iki bilinmeyenli izoterm için daha çok Langmuir ve Temkin üç bilinmeyenli izoterm için ise daha çok Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.
3. BK tarımsal atığı için sıcaklığın adsorpsiyon üzerine genel olarak olumlu etkileri vardır. Sıcaklığın artmasıyla beraber dengede adsorplanan boyar madde miktarı arttığı belirlendi. Ancak aynı durum FK tarımsal atığı için geçerli olmamıştır. Yüzde adsorplanan boyar madde miktarı sıcaklık arttıkça düşük oranda da olsa azalmıştır.
4. Kinetik modele uyumluluğu gösteren regresyon katsayıları dikkate alınarak tüm adsorpsiyon proseslerinin özellikle yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.
5. Boyar madde adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe hız sabitlerinden faydalanılarak Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. FK ile adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 6.83 kJ/mol, BK ile adsorpsiyonu için ise 21.37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu boyar maddelerin adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 10-42 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır.
6. Elovich izoterminden elde edilen α ve β değerleri, adsorpsiyon prosesi üzerine sıcaklığın nasıl bir etki ettiğini göstermektedir. Buna göre FK için sıcaklığın artmasıyla beraber α değeri 13.91'den 5.38'e düşmekte, β değeri ise az bir miktar artmaktadır. BK için ise Sıcaklığın

artmasıyla, α değeri 2 katına çıkmakta, β değeri ise bir miktar artmaktadır. Bu sebeple sıcaklık FK için adsorpsiyon hızını azaltıcı BK için ise artırıcı etkiye sahiptir.

7. FK ve BK ile yapılan sıcaklık hesaplamalarında, BK için 50°C ve FK için 25°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaları sonucu, optimum karıştırma zamanının 1 saat olduğu optimum pH'sının ise kendi doğal pH'ları olduğu belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak daha sonraki çalışmalarda kullanılabilecek bazı öneriler aşağıda verilmektedir.

1. Tarımsal atıklar kullanılarak elde edilen adsorplayıcı maddeler yüzey özelliklerinin uygunluğu göz önünde bulundurulduğunda sadece tanecik boyutu düzenlenerek boyar madde giderme işlemlerinde kullanılabilirler.
2. Yer fıstığı kabuğu, badem kabuğu gibi tarımsal atıklar yüksek verimle boyar madde giderimi için kullanılabilir.
3. Adsorpsiyon çalışmalarında pH çalışmasının deney ortamına bağlı olarak deney öncesinde, anında ve sonrasında ölçülerek daha geniş bir alanda çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Çelekli, A., Tanrıverdi, B., Bozkurt, H. (2011). *Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on Chara contraria; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*. **Chemical Engineering Journal**. **169**, 166–172.
- [2] Mishra, G. ve Tripathy M., 1993, *A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent*, **Colourage**, 40: 35-38.
- [3] Smith, J.M. 1981. “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw-Hill International Book London.
- [4] Brunader, S. 1942. *The Adsorption of Gases and Vapors*. Vol. 1, Oxford University Pres, London
- [5] Kirk-Othmer ,2001, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons Inc., 4. Edition,3:213-547.
- [6] Koçer O.(2013).*Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*, Yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis.
- [7] SARIKAYA, Y., 1997, *Fizikokimya Problem Çözümleri*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 2. Baskı, 97573131114.
- [8] Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R., “Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review”, **The Science of Total Environment**, 116, 31-52 (1992).
- [9] Giles, C. H., Smith, D., Hutson, A. 1974. *A. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*. Academic Pres,47,SCOTLOND.
- [10] Langmuir, I., *the constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. solids*. **Journal of the American Chemical Society**, 1916). **38**(11): p. 2221-2295.
- [11] Freundlich, H.M.F., *Over the adsorption in solution*. J. Phys. Chem, 1906. **57**: p. 385–471.
- [12] Dubinin, M.M., *The equation of the characteristic curve of the activated charcoa*. Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 1947. **55**: p. 331–337.
- [13] Tempkin, M.I., *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst*,. Acta Phys. Chim., (1940(USSR 12): p. 327–356.
- [14] Lazaridis N.K., Bakoyannakis D.N., Deliyanni E.A., *Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite*, **Chemosphere** **58** (2005) 65–73.
- [15] Redlich, O. and Peterson D.L., *A Useful Adsorption Isotherm*. **The Journal of Physical Chemistry**, 1959. 63(6): p. 1024-1024.
- [16] Sips, R., *Combined form of Langmuir and Freundlich equations*, **J. Chem. Phys.** **16** (1948) 490–495.
- [17] Toth, J., *State equations of the solid gas interface layer*, **Acta Chem. Acad. Hung.** **69** (1971)311–317.
- [18] Koble, R.A., Corrigan T.E., *Adsorption isotherms for pure hydrocarbons*, Ind. Eng. Chem. 44(1952)383–387.
- [19] Vijayaraghavan K., Padmesh T.V.N., Palanivelu K., Velan M., *Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three parameter isotherm models*,**J.Hazard.Mater.**B133(2006)304–308.
- [20] Bruanuer S., Emmett P.H., Teller E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, **J. Am.Chem.Soc.**60(1938)309–316.
- [21] Hill T.L., *Theory of physical adsorption*, **Adv. Catal.** **4** (1952) 211–258.
- [22] McMillan W.G., Teller E., *The assumptions of the B.E.T. theory*, J. Phys. Colloid Chem. 55(1)(1951)17–20.
- [23] Ho, Y.S. ve McKay G., 1998-a, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, **Chemical Engineering journal**,**70**:115-124.

- [24] Lagergren, S., *Zur theorie der sorption gelöster stoffe* *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlinga*, 24(1898), 1-39.
- [25] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. 2006. *Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions*. *Adsorption*, 12(3):185–204.
- [26] Weber W. J., Morris J. C., *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, *Eng Div. Am. Sec. Civil Eng.*, 89 (1963), 31-58.
- [27] Kumar K.V., Sivanesan S., *Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear regression methods*, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 721–726.
- [28] Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., G. McKay, *Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan*, *J. Colloid Interface Sci.* 255 (2002) 64–74.
- [29] Kapoor, A., Yang, R.T., *Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents*, *Gas Sep. Purif.* 3 (1989) 187–192.
- [30] Ng J.C.Y., Cheung W.H., McKay G., *Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan*, *Chemosphere* 52 (2003) 1021–1030.
- [31] Marquardt D.W., *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431–441.
- [32] Boulinguez, B., Le Cloirec P., Wolbert D., *Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon*, *Langmuir* 24 (2008) 6420–6424.
- [33] Baser, Y., İnanıcı, İ., 1990. *Boyar Madde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, 7, 49-53, 74, İstanbul.
- [34] Salame, I., Bandosz, T. J., *Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2001), 252-258.
- [35] Fanning P. E., Vannice M. A., *A DRIFTS study of the formation of surface groupson carbonbyoxidation*, *Carbon*, 31 (1993), 721-730.
- [36] ASTM D 4607, *Standart test metod for determination of iodine number of activated carbon*, 1994.
- [37] Wang S., Li L., We H., Zhu Z. H., *Unburned carbon as a low cost adsorbent for treatment of methylene blue containing wastewater*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005), 336-343.
- [38] Gong R., Sun Y., Chen J., Liu H. ve Yang C., 2005-b, *Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull*, *Dyes and Pigments*, 67: 175-181.
- [39] Ferrero F., 2007, *Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust*, *Journal of Hazardous Materials*, 142:144-152.
- [40] Uddin, M.T., Islam M.A., Mahmud M.S. ve Rukanuzzaman, M., 2009, *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste*, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 53-60.
- [41] Hameed B. H., Din A. T. M. ve Ahmad A. L., (2007), “*Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies*”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:819-825.
- [42] Han R., Zou W., Yu W., Cheng S., Wang Y. ve Shi J., (2007b), “*Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree’s Leaves*”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:156-162.
- [43] Wang X. S., Zhou, Y., Jiang Y. ve Sun C., (2008), “*The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products*”, *Journal of Hazardous Materials*, 157:374–385.

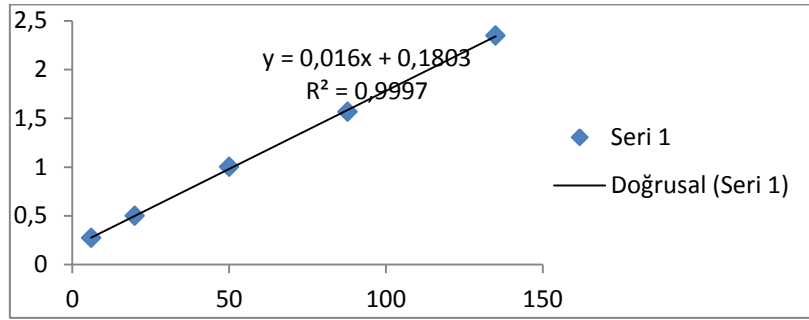
[44] Fernandes, A. N., Almeida C. A. P., Menezes C. T. B., Debacher N. A. ve Sierra M. M. D., (2007), "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Peat", **Journal of Hazardous Materials**, 144: 412–419.

EKLER

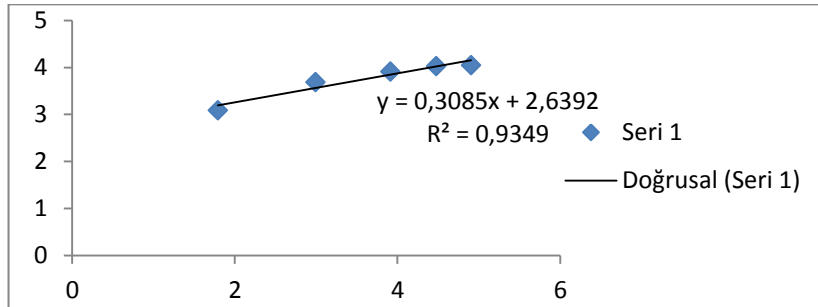
Ek.4.1 Adsorpsiyon izoterm sabitlerinin bulunması

25°C için FK tarımsal atığı;

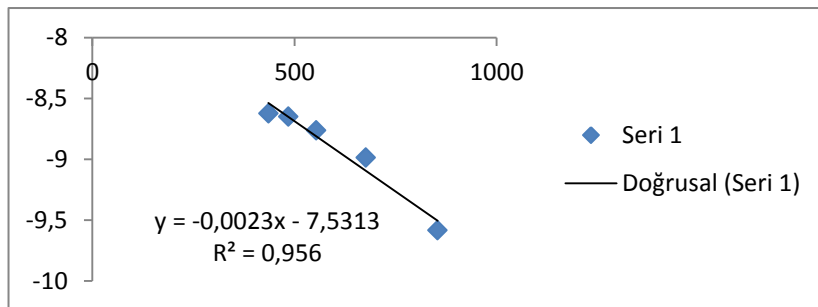
Langmuir izotermi için $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ izoterm denklemine göre $Q_0=62.5$ ve $b=0.0887$ bulunur.



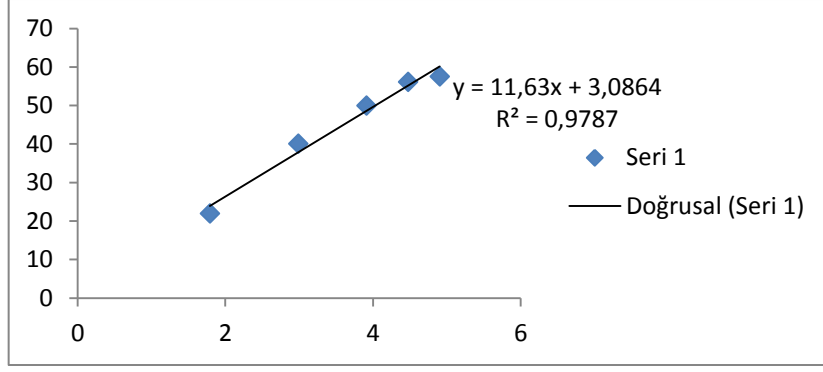
Freundlich İzotermi için $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ doğru denkleminde $n=3.241$ $k=14.001$ bulunur.



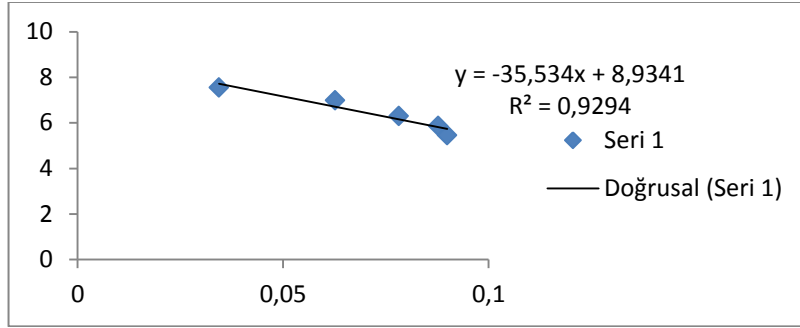
D-R İzotermi için $\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \cdot \varepsilon^2$ doğru denkleminde $q_m=5.361 \cdot 10^{-4}$ ve $k=0.0023$ bulunur.



Temkin İzotermi için $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$ doğru denkleminde $b=213.062$ ve $a=1.3039$ bulunur.



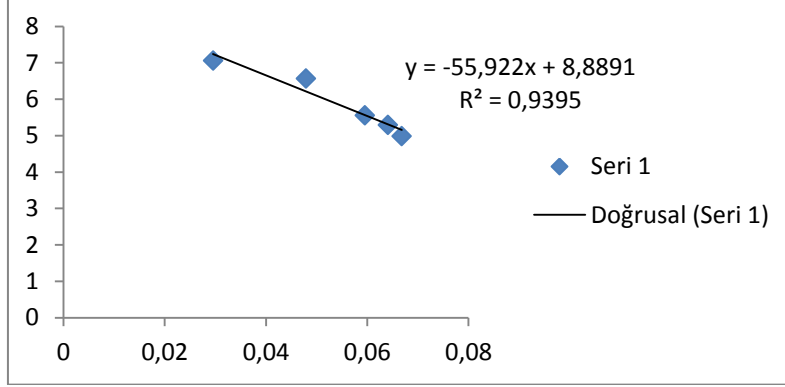
Frumkin İzotermi için $\ln\left[\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \cdot \frac{1}{C_e}\right] = \ln k + 2a\theta$ doğru denkleminde, $\ln k = 8.934$ ve $a = -17.750$ bulunur.



Ek.4.2 ΔG değerinin bulunması

FK 40°C için;

$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ denkleminde bulunur.



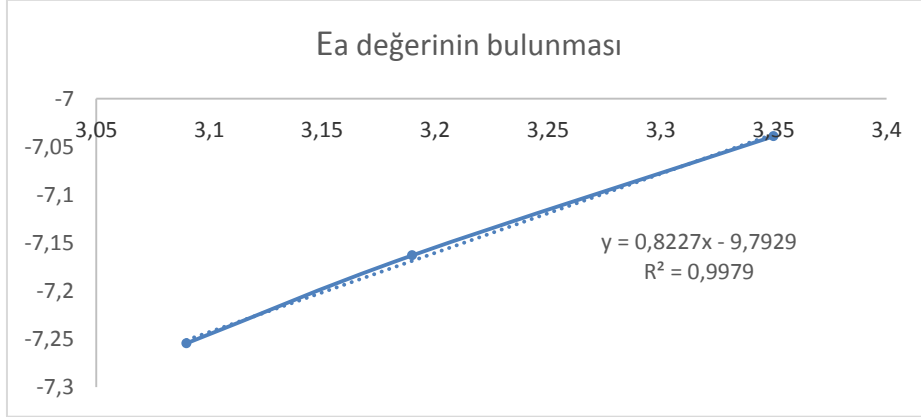
Burada; $\ln K$ Frumkin denkleminin kesim noktasıdır ve 8.8891'dir.

$\Delta G = -8.314 \cdot 313 \cdot 8.8891$ denkleminde -23,13 kJ/mol bulunur.

Ek.4.3. Ea değerinin bulunması

FK için Ea değeri;

$\ln k = \ln A - (E_a/RT)$ denkleminde $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ denklemini grafiğe geçirilir.



Eğim=0.8225= E_a/R şeklindedir.
Buradan $E_a=6.839$

ÖZGEÇMİŞ

20.08.1984 Yozgat doğumlu olan Fatih KILIÇ, ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimlerini Kırıkkale’de tamamlamıştır. 2001 yılında girdiği Kırıkkale Üniversitesi Rafineri ve petrokimya bölümünü 2003 yılında bitirmiştir. Daha sonra Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne başlamış ve bu bölümü 2009 yılı şubat ayında bitirmiştir. 2009 yılı ekim ayından bu yana Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Orta derecede İngilizce bilmekte ve evlidir.

E-Posta: ffatihkilicc@gmail.com

Adres: Tunceli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Tunceli