

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**ÇÖREK OTU (*Nigella sativa* L.) KÜSPESİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Halis SEÇME

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI

YOZGAT 2018

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70112515004 numaralı öğrencisi Halis SEÇME'nin hazırladığı “**Çörek Otu (*Nigella sativa* L.) Küspesinin Sulu Çözeltilerden Boya Gideriminde Kullanımının Araştırılması**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 18/05/2018 Cuma günü saat 11:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Tanzer ERYILMAZ



Jüri Üyesi (Danışman) : Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI



Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Osman GÖKDOĞAN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 25/5/18 tarih ve 2/ sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

25/5/2018



Prof. Dr. Fuat KÖKSAL
Müdür

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**ÇÖREK OTU (*Nigella sativa* L.) KÜSPESİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Halis SEÇME

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)
tarafından 6601-FB/18-170 kodu ile desteklenmiştir.**

YOZGAT 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Adsorpsiyon	3
2.1.1 Tanım	3
2.1.2 Adsorpsiyonun Oluşumu.....	4
2.1.3 Adsorpsiyon Türleri	4
2.1.3.1 Kimyasal adsorpsiyon	5
2.1.3.2 Fiziksel Adsorpsiyon.....	5
2.1.3.3 İyonik Adsorpsiyon.....	6
2.1.4 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Farkları	6
2.1.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	9
2.2 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler	10
2.2.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.2.1.1 Langmuir İzotermi.....	11
2.2.1.2 Freundlich İzotermi	12
2.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği	13
2.2.3 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
2.3 Çörek Otu Küspesi (<i>Nigella sativa</i> L.).....	18
2.4 Boyar Maddeler	20

3	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
4	MATERYAL VE METOD.....	26
4.1.	Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amacı.....	26
4.2	Deneyde Kullanılan Cihazlar	26
4.3	Absorbanın Hazırlanması.....	27
4.4	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	27
4.5	Adsorpsiyon pH Etkisi	27
4.6	Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi	28
4.7	Uygunluk Analizleri.....	28
5	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	28
5.1	Karakterizasyon.....	28
5.1.1	Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları (SEM)	28
5.2	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	35
5.2.1	Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	35
5.2.2	Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi	36
5.2.3	Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	38
5.3	Adsorpsiyon İzotermi.....	39
5.3.1	Langmuir İzotermi.....	39
5.3.2	Freundlich İzotermi	41
5.4	Adsorpsiyon Kinetiği	42
5.4.1	Langrange 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği değerlendirmesi	42
5.4.2	Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	47
5.4.3	Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği	49
6	TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
7	KAYNAKLAR.....	53

8	ÖZGEÇMİŞ.....	60
---	---------------	----



ÇÖREK OTU (*Nigella sativa* L.) KÜSPESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Halis SEÇME

Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

2018; Sayfa: 60

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI

ÖZET

Dünya’da su kirliliği en önemli sorunlardan birini oluşturmaktadır. Bu amaçla atıksuların sucul çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Adsorpsiyonun sucul ortamda kirleticilerin arıtımı için iyi bir işlem olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada küspe (*Nigella sativa* L.) kullanılarak sulu çözeltilerden Metilen blue ve Malachite green boyar maddelerinin adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Kesikli bir sistemde küспенin (*Nigella sativa* L.) adsorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve alıkonma zamanının etkisi çalışılmıştır. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich İzotermlerine uygulanmıştır. Langmuir İzoterm Modeli hem MB ($R^2=0,999$) hem de Malachite green ($R^2=0,9996$) için en uygun izotermdir. Ayrıca adsorpsiyonun kinetiği de çalışılmıştır. Her iki boyar madde için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en iyi uyum sağladığı görülmüştür. Boya yüklü ve boya yüksüz *Nigella sativa* L. küspesinin özellikleri SEM ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak *Nigella sativa* L. küspesi MB and MG’nin adsorpsiyonunda maliyetsiz ve güçlü bir adsorbandır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen blue, *Nigella sativa*, Boya, SEM

INVESTIGATION OF THE USE OF BLACK CUMIN (*Nigella sativa* L.) IN THE REMOVAL OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Halis SEÇME

Bozok University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biosystems Engineering

Master of Science Thesis

2018; Sayfa: 60

Thesis Supervisor: Asist. Prof. Dr. Serpil SAVCI

ABSTRACT

In the world, water pollution is one of the most important problems for this purpose, it is necessary that waste water must be treatment before discharge to the aqueous environment. It is known that adsorption is the well process for treatment of pollutant in an aqueous environment. In this study, removal of methylene blue (MB) and Malachite green (MG) from aqueous solution using pulp (*Nigella sativa* L.) was investigated by adsorption. Effects of pH, initial dye concentration and contact time on adsorption of (*Nigella sativa* L.) pulp were studied in a batch system. The available data were applied to Langmuir and Freundlich isotherms. The Langmuir model is the most suitable isotherm for both MB ($R^2=0,999$) and Malachite green ($R^2=0,9996$). Moreover, kinetic of adsorption were also calculated. The pseudo second-order kinetic model for both dyes seems to be the best fit. Both *Nigella sativa* L. pulp and the dye loaded *Nigella sativa* L. pulp characterized by SEM. Therefore *Nigella sativa* pulp could be no-cost and powerful adsorbent for the adsorption of MB and MG.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, *Nigella sativa* L., Dye, SEM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince bana tez çalışmamın her aşamasında ve tamalanma süresinde mesleki bilgileri ile bana yardımcı olan ve bu süreç içerisinde hoşgörü ve anlayışını benden eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine çok teşekkür ederim.

Labaratuvar çalışmalarındaki yardımlarından ötürü sayın Doç. Dr. Ramazan ÇOŞKUN'a şükranlarımı sunarım. Projemde çörek otu küspesi temininde yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Mutlu YALVAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım sürecince her daim yanımda olan canım annem Filiz SEÇME'ye ve canım babam Murat SEÇME'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Kardeşim Mert SEÇME'ye ayrıca çok değerli arkadaşlarım Serhat KARAASLAN, Volkan DEMİRCİ, Salih TORAMAN, Halil KAYAALP, Ramazan IRGIN, Ekrem KADAK, M.Mert UYSAL'a desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. 1. Boyama Atıksularının Özellikleri	2
Tablo 1. 2. Boyamada Kullanılan Yardımcı Kimyasallar	3
Tablo 2. 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması [34,35].	8
Tablo 2. 2. Adsorpsiyonun RL Değerlerine göre özellikleri ve İzoterm Tipleri	12
Tablo 2. 3. Yıllara göre Türkiye de çörekotu yetiştirme miktarı [62].	19
Tablo 2. 4. Kimyasal Yapısına Göre Kromojen Grupları [63].	21
Tablo 3. 1. Boyar maddelerin ve ağır metallerin gideriminde kullanılan çeşitli adsorbanlar	25
Tablo 4. 1. Deneyde kullanılan cihazlar	26
Tablo 5. 1. Langmuir İzotermi Katsayıları	39
Tablo 5. 2. Langmuir İzotermi Katsayılarının Karşılaştırılması	40
Tablo 5. 3. Freundlich İzoterm Katsayıları.....	41
Tablo 5. 4. Metilen Blue İçin Birinci Dereceden Hız Katsayıları (k_1, ad) (dakika-1) pH=8.....	43
Tablo 5. 5. Malachite Green İçin Birinci Dereceden Hız Katsayıları (k_1, ad)(dakika-1)	44
Tablo 5. 6. Methylene blue için İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika) (pH=8)	45
Tablo 5. 7. Malachite green İçin İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika)	46
Tablo 5. 8. Methylene blue için Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k_2, ad) (g/mg.dakika) Değerleri (pH=8)	47

Tablo 5. 9. Malachite green İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının (k_2 ,ad) (g/mg.dakika) Değerleri	48
Tablo 5. 10. Methylene blue için parçacık içi difüzyon kinetiği	49
Tablo 5. 11. Malachite green için parçacık içi difüzyon kinetiği	50



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu [24].	4
Şekil 2. 2. Adsorbanın Çözelti İçindeki Durumu [43].	5
Şekil 2. 3. Kırılmış olan yüzeyde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun görüntüsü.	6
Şekil 2. 4. Çörek otu küspesi görüntüsü.....	20
Şekil 2. 5. Çörek otu küspesi görüntüsü.....	20
Şekil 5. 1. Hamçörek otu küspesi 1.000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü	29
Şekil 5. 2. Çörek otu küspesi Methylene blue 1.000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü.....	29
Şekil 5. 3. Çörek otu küspesi Malachite green 1.000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü.....	30
Şekil 5. 4. Ham çörek otu küspesi 2500 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü	30
Şekil 5. 5. Çörek otu küspesi Methylene blue 2500 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü.....	31
Şekil 5. 6. Çörek otu küspesi Malachite green 2500 büyütümdeki(boya yüklü) SEM görüntüsü.....	32
Şekil 5. 7. Ham çörek otu küspesi 5000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü	32
Şekil 5. 8. Çörek otu küspesi Methylene blue 5000 büyütümdeki(boya yüklü) SEM görüntüsü.....	32
Şekil 5. 9. Çörek otu küspesi Malachite green 5000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü.....	33
Şekil 5. 10. Ham çörek otu küspesi 10000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü.....	34

Şekil 5. 11. Çörek otu küspesi Methylene blue 10000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü.....	34
Şekil 5. 12. Çörek otu küspesi Malachite green 10000 büyütümdeki SEM (boya yüklü) görüntüsü	344
Şekil 5. 13. Methylene blue için pH Etkisi (T=25 0C, Adsorban miktarı:0,3 g, t=24 saat, Ci=100 ppm)	36
Şekil 5. 14. Malachite green için pH etkisi (T=25 0C, Adsorban miktarı:0,3 g, t=24 saat, Ci=100 ppm)	366
Şekil 5. 15. Methylene blue Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi ;(Adsorban miktarı 0,3 g; t=5 saat)	37
Şekil 5. 16. Malachite green Adsorpsiyona Başlangıç İyon Değişiminin Etkisi ;(Adsorban miktarı 0,3 g; t=5 saat)	377
Şekil 5. 17. Methylene blue Gideriminde Sürenin Etkisi	388
Şekil 5. 18. Malachite green Gideriminde Sürenin Etkisi.....	39
Şekil 5. 19. Langmuir İzotermi Methylene blue için	400
Şekil 5. 20. Langmuir İzotermi Malachite green için	400
Şekil 5. 21. Freundlich İzotermi Methylene blue için.....	41
Şekil 5. 22. Freundlich İzotermi Malachite green için.....	42
Şekil 5. 23. M. Blue İçin Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=8)	43
Şekil 5. 24. Malachite green için Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	44
Şekil 5. 25. Methylene Blue için İkinci Dereceden Hız Grafiği (pH=8)	45
Şekil 5. 26. Malachite green için İkinci Dereceden Hız Grafiği	46
Şekil 5. 27. Methylene blue için Yalancı İkinci Derece Kinetik Model.....	48
Şekil 5. 28. Malachite green için Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	49
Şekil 5. 29. Metilen Blue İçin Parçacık İçi Difüzyon Etkisi.....	50
Şekil 5. 30. Malachite green İçin Parçacık İçi Difüzyon Etkisi.....	50

Şekil 5. 31. Methylene Blue Film Difüzyonu 511

Şekil 5. 32. Malachite green Film Difüzyonu..... 511



1 GİRİŞ

Boyar maddelerin alıcı ortamlarındaki en önemli kaynakları; tekstil, kağıt ve deri endüstrisi atık sularıdır. Bu endüstride kullanılmakta olan boyar maddeler, organik ve inorganik olan yardımcı kimyasallarla giderilmek istense de yine de tam olarak giderilmemektedir. Yardımcı kimyasallarla parçalanmış olan boyar maddeler daha zehirli bir hal alabilir. Tekstil endüstrisindeki boyama işleminin yapılmasının sebebi kumaşa renk vermek içindir. Kumaş boyama işlemi tekstil endüstrisinde oluşan atık suların en yoğun olduğu kısımdır. Kullanılan boyar maddelerin yapısında bulunan bu farklılıklar sonucunda uygulanacak olan atık su giderim yöntemlerini zorlaştırarak farklı yöntemlerin bir arada kullanılmasını gerektirmektedir. Tablo 1.1’de kullanılan boyaların boyahanedeki atıksularındaki özelliklerine ilişkin değerleri verilmiştir[1].

Katı maddeler bu atık sularda çözünerek organik madde ve yüksek oranda renk içermesine sebep olmaktadır. Fiziksel ve de kimyasal yöntemlerle boya dışında ki kirleticiler temizlenebilir [2,3,4]. Tekstil endüstrisinde ki zehirli maddelerin giderilemediğinden atık su arıtımı yapılmamakla birlikte su da ki bulanıklıkta giderilmemektedir [5]. Boyar madde genel olarak iki ana bileşenden meydana gelmiş küçük moleküllerdir. Bu iki bileşen ürüne rengi veren kromofor ve boyanın ipliğe bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruptur. Boyama proseslerinde sıkça kullanılmakta olan bazı yardımcı kimyasallar Tablo 1.2’de listelenmektedir [1]. İçerisinde organik ve inorganik maddelerin yanı sıra farklı şekillerde bulunan boyar maddeleri barındırdığından atık suların arıtılması ve içerisindeki zehirli maddelerin giderilmesi oldukça maliyetlidir. Tekstil ürünlerinin yapısının farklı olmasından dolayı kullanılacak olan boyar maddelerinde farklı olmasına yol açar. Boyar maddelerin yapıları asidik, bazık, azo, pigment, reaktif, vb. olarak kimyasal farklılıklar gösterir [6]. Organik maddeler barındıran atık suların ve endüstriyel süreçlerin ayrılmasında aynı zamanda arıtılmasında kullanılacak olan en önemli yöntem adsorpsiyon metodudur. Kullanılacak olan adsorpsiyonun en önemli kurallarından biri yüksek verim elde edilecek şekilde yani endüstriyel atık sular içerisinde bulunan renkli veya renksiz organik maddelerin gideriminin en üst seviyede olacak şekilde adsorban kullanılması gerekmektedir.

Aktif karbon ve reçinelerin iyi birer adsorban olmalarına karşın maliyet fazlalığı ve bunun yanında geri yıkama işlemi gibi dezavantajı bulunmaktadır [7,8,9,10]. Bu sebepten dolayı maliyeti ve bu tür dezavantajları bulunmayan adsorbanlar kullanılmalıdır. Ay çiçeği/bazık boyalar [11], montmorillonit ve sepiyolit/metilgreen [12], hurma salkımı [13,14], doğal zeolit/bazık boya [10], sucul bitkiler [15], sepiyolit/Rhodamine [16], şeker kamışı/vinyl sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar [17], mısır koçanı [18], doğal kil/bazık ve asidik boyalar [19], uçucu kül/azo boya [20], atık portakal kabuğu [21], atık sularda bulunan farklı olan boyar madde giderimi için kullanılan adsorbanlardır.

Tablo 1. 1. Boyama Atıksularının Özellikleri

Boyama türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ, mg/l	TOK, mg/l	AKM, mg/l	ÇKM, mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazık	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif,kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif,sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers,yüksek sıcaklık'ta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Tablo 1. 2. Boyamada Kullanılan Yardımcı Kimyasallar

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünabilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

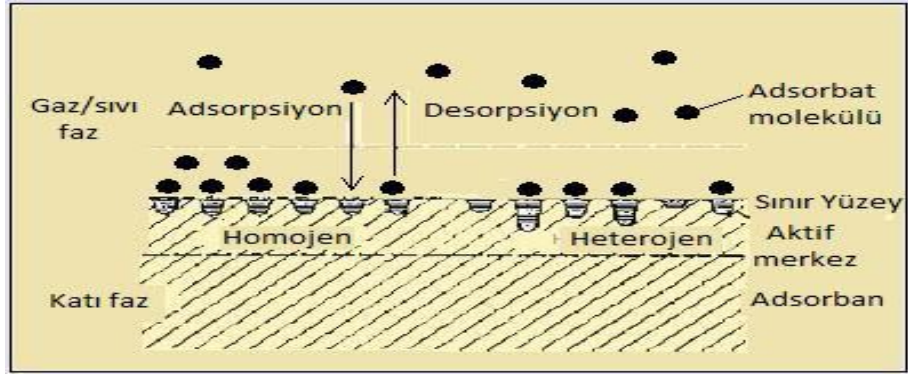
2 GENEL BİLGİLER

2.1 Adsorpsiyon

2.1.1 Tanım

Atom, iyon ya da moleküllerin katı bir yüzeyde tutunmalarına adsorpsiyon, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılma olayına desorpsiyon denir. Katıya ise adsorplantıcı, yüzeyinde tutunmuş olan maddelere ise adsorplanan adı verilmektedir [22].

Maddelerin faz yüzeylerinde değil de özümlelenerek fazın yapısına girmesine de absorpsiyon adı verilmektedir. Hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon işlemi aynı anda oluyor ve bu iki olay da ayırt edilemiyor ise buna da sorpsiyon adı verilmektedir [23].



Şekil 2. 1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşumu [24].

Katı yüzeyünde gerçekleşmekte olan adsorpsiyon sıvı ve de gaz ortamlarında bulunmakta olan kirleticileri gidermek için kullanılır ve çevrenin temizlenmesi için büyük önem taşımaktadır.

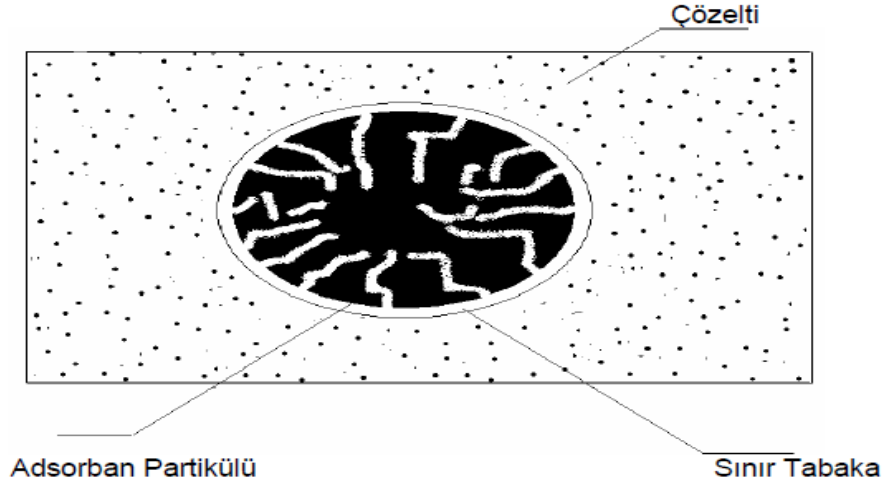
Adsorpsiyon kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktarında bulunan safsızlığın uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işleminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hava veya diğer gazlar içerisinde bulunan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazların ve suda ki safsızlık ile kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazlarının fraksiyonunun, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinde bulunan renklerin giderilmesi, gaz halinden çözülmüş olan nemin uzaklaştırılması işlemleri adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan bazılarıdır [25].

2.1.2 Adsorpsiyonun Oluşumu

Adsorpsiyon oluşumu kimyasal, fiziksel ve iyonik olarak üç türden oluşur.

2.1.3 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda temel durum giderilecek olan adsorbantın katı yüzeye duymuş olduğu ilgi esastır. Adsorpsiyondaki verim düşünüldüğünde çözeltide bulunan katı faza adsorpsiyon sırasındaki sıvı ve katı fazdaki bulunan maddelerin derişimleri arasında bulunan oranla ilgili bir durumdur. Şekil 2.2’de bir çözelti içerisinde bulunan adsorbanın durumunu göstermektedir.



Şekil 2. 2. Adsorbanın Çözelti İçindeki Durumu [43].

2.1.3.1 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbant moleküllerinin adsorbanın yüzeyine fiziksel adsorpsiyon daki Van der Waals kuvvetinden ziyade daha kuvvetli olan iyonik veya kovalent bağ ile bağlanmaktadır. Bu işlem sırasında adsorbantın elektronik konfigürasyonu ciddi ölçüde değişir ve adsorban yüzeyinde bulunan moleküller bir tabaka oluşturur. Adsorbanın yüzeyi tamamen moleküler bir tabakayla kaplandığı zaman adsorbanın adsorplama kapasiteside dolmuş olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal tepkimelerle gerçekleştiği için kuvvetli bağlar ile kimyasal yapılarını değiştirir ve tersinmez bir işlem gerçekleşir. Bu sebeple kullanılmakta olan adsorban veya adsorbatın geri dönüşümü olmamaktadır [26,27].

2.1.3.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasındaki zayıf bulunan Van der Waals kuvvetinin etkili olduğunu ancak adsorbat ile adsorban arasında elektron alışverişi veya elektron paylaşımı olmayan adsorban şeklidir. Katı adsorbanın yüzeyinde gevşek şekilde tabaka oluşturmuş olan adsorbat molekülleri hareketli bir durumda kaldığında proses tersinidir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir ve desorpsiyon olarakta bilinmekte

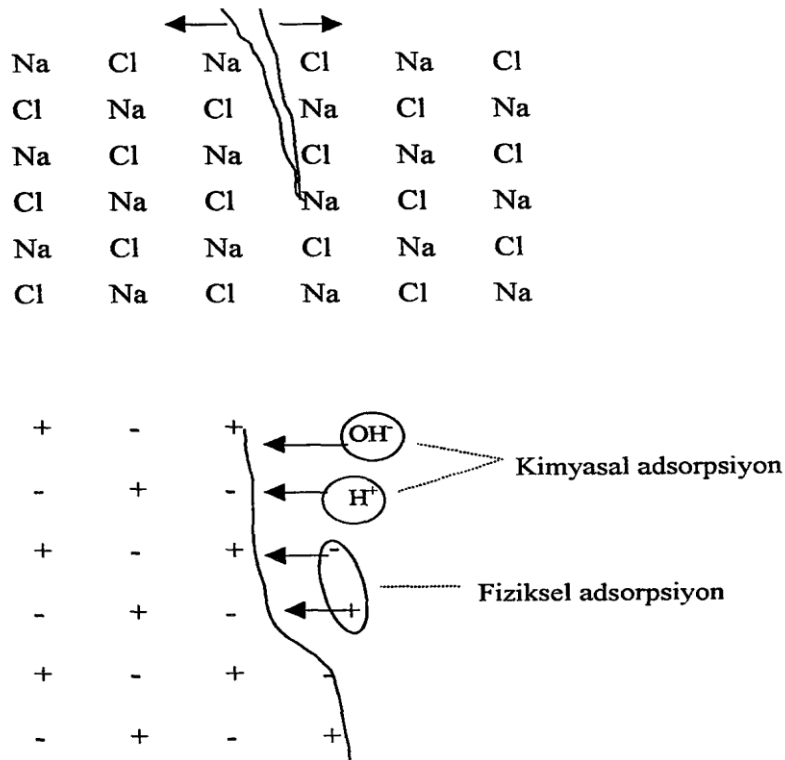
olan bu durumda katı yüzey üzerindeki yüksek derişim deki moleküller katı yüzeyinden diğer faza doğru hareket etmektedir [28,29].

2.1.3.3 İyonik Adsorpsiyon

Yüzeyde bulunan yüklü bölgelere doğru, çözeltide bulunmakta olan iyonik karakterdeki adsorplanan elektrostatik kuvvet ile çekilmesi sonucunda iyonik adsorpsiyon meydana gelmiş olur [30]. İyon değişim olayı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonlarla açıklanmaz bunun nedeni maddelerin düşük sıcaklıkta fiziksel, yüksek sıcaklıkta ise kimyasal olarak adsorplanmalarıdır [31,32].

2.1.4 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Farkları

Adsorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal olmak üzere Şekil 2.3'deki gibi iki ayrı şekilde gösterilebilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında ki farklar şu şekilde sıralanabilir.



Şekil 2. 3. Kırılmış olan yüzeyde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun görüntüsü.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon farkları şu şekilde sıralanabilir.

- I) Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorbat ve adsorban moleküllerinin arasında ki zayıf bulunan kuvvetler (Van der Walls) etkili olarak iki molekül arasında da elektron alıp verme veya elektronları da paylaşma gibi bir durum yoktur. Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyon da ise moleküller arasında elektron alışverişi veya paylaşımı oluşarak kimyasal bir bağ kurmaktadır bu bağ fiziksel adsorpsiyon ile oluşan bağlara nazaran çok daha kuvvetlidir.
- II) Fiziksel adsorpsiyon tümüyle tersinir bir duruma sahiptir. Aynı sıcaklık ortamında adsorplanmış olan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması durumu yani desorpsiyon olayı söz konusudur buna karşın kimyasal adsorpsiyonda bu olay söz konusu değildir yani tersinmez bir reaksiyon oluşmaktadır.
- III) Fiziksel adsorpsiyon adsorban yüzeyinde sabit bir nokta da durmayıp adsorbat molekülleri üzerinde serbest bir şekilde hareket etmektedir. Bu durum katı halde bulunan adsorbanın yüzey alanının ölçülmesine olanak tanımaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat molekülleri katı yüzeyin belirli bir noktasında reaksiyona girer ve arasında kimyasal bir bağ oluşturur.
- IV) Fiziksel adsorpsiyon sırasında oluşan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol 'ün altındadır ve bu değer kimyasal adsorpsiyonda ise 40 kcal/mol 'den büyük bir değerdir. Oluşan bu değerler kesin olmamakla birlikte fiziksel adsorpsiyonda özellikle dar gözenekli olan adsorbanların olduğu bir durumda adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol 'den fazlada olabilir. Aynı şekilde kimyasal adsorpsiyonda da bu değer 40 kcal/mol 'ün üstünde veya altında olabilir.
- V) Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlı kalırken, kimyasal adsorpsiyonda ise çoklu tabaka (multilayer) şeklinde olmaktadır.
- VI) Fiziksel adsorpsiyonun oluşması için herhangi bir aktivasyon söz konusu değilken kimyasal adsorpsiyonda bu durum bir aktivasyona bağlıdır [33].

Tablo 2. 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması [34,35].

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında gerçekleşir	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal durum gerekir ve her ikisinin arasında da gerçekleştirir.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıkta meydana gelmektedir. Sıcaklık yükseldikçe bu durum azalır	Yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Sıcaklığın yükselmesiyle bu durum artar
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvveti baskındır.	Kimyasal bağlar baskındır.
Adsorpsiyon Isısı	5-10 kcal/mol	10-100 kcal/mol
Olayın hızı ve aktifleşme enerjisi	Çok hızlı olur ve sıfıra yakın bir aktifleşme enerjisinde devam eder	Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirlemektedir
Yüzey örtünmesi	Tek veya çok tabakalı	Sadece tek tabakalı
Tersinirlik	Tersinir bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyonlanmış olan bir gaz, sıcaklık yükseltilerek basıncın düşürülmesiyle de kolay bir şekilde tamamiyle desorplanabilmektedir.	Çoğu kez tersinmezdir ve desorpsiyonu zordur. Desorpsiyon için zorlanması durumunda başka reaksiyonlar gözlemlenebilir.

2.1.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1. Adsorbent yüzeyinin alanı: Yüzey alan büyüklüğü kimyasal reaksiyonlar da pozitif bir etki yaratmaktadır. Bu sebeple adsorbentın yüzey alanı büyüdükçe adsorbat ile olan teması artacak demektir. Kısacası alan büyüdükçe adsorpsiyon buna oranla artmaktadır.
2. Adsorbent gözeneklerinin büyüklüğü: Gözenekleri ne kadar büyük olursa adsorbat moleküllerinin de gözeneklere tutunma olasılığının artmasına neden olur.
3. Adsorbat çözünürlüğü: Çözelti içinde ki maddenin adsorpsiyonu çözünürlüğü ile ters orantılı şeklindedir. Çözücü ve çözünen arasındaki bağ güçlü olması demek adsorpsiyonun da o derece düşük olması demektir. Bu sebeple adsorbatın çözüldükten ayrılması zor bir hal alacağı anlamına gelmektedir(Lundelius kuralı). Böylelikle adsorpsiyonun azalacağı anlamına gelir.
4. Adsorbatın molekül büyüklüğü: Adsorplanacak maddenin moleküllerinin kütlesi küçüldükçe reaksiyona girme hızı fazla olur. Molekül büyüklüğü fazla olması adsorbantın gözeneklere adsorpsiyonu zorlaştırır.
5. İyon yükü: Adsorbent ve adsorbat yüzeti birbiri ile aynı yükte iyonla sahip olursa elektrositativ etkileşimden kaynaklı olarak birbirlerini itmesine sebep olacaktır. Birden fazla madde aynı çözelti içerisinde adsorpsiyonlanırsa iyon yükleri adsorpsiyon için önemi azalır.
6. pH değeri: Parçacık yüzeyleri içerisinde bulunduğu ortamın bazik veya asidik özelliğinden dolayı belirli gruplar içermektedir. Çözelti durumunda bulunmakta olan adsorbat katı durumda bulunan gruplar üzerinde tutunmaktadır. Maddelerin nötral şekilde olduğu pH değerlerinde adsorpsiyonun hızı artar. Bu hidrojen ve hidroksit iyonlarının güçlü bir adsorplanma yeteneğinden kaynaklanmaktadır.
7. Ortamın sıcaklığı: Adsorpsiyonun reaksiyonu sırasında ortama ısı aktardığından dolayı egzotermik bir yapıdadır. Adsorpsiyonun yüzdesi sıcaklık düşmesi ile artmaktadır. Eğer ki reaksiyon ortamdan ısı alan yani endotermik bir yapıda ise adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artmakta olacaktır [36].

2.2 Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon prosesi yüksek derecede saflaştırma oluşturduğundan dolayı arıtmanın en son basamağını oluşturmaktadır [31,32].

Kullanılan Adsorpsiyon prosesleri şu şekilde sıralanabilir; [37].

- Fraksiyon'lama işlemlerinde kullanılır
- Sıvıların renginin giderilmesin de ve saydamlaştırılmasın da,
- Gazları gazlardan ayrılma,
- Buharları gazlardan ayrılma,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması
- Suyun sertliğinin giderimin de,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılma,

2.2.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorben üzerindeki adsorbat madde miktarı ile sıvı içerisinde ki çözülmüş durum da olan maddenin miktarı ile arasındaki bağlantı adsorpsiyon izotermi ile açıklanır.

DeneySEL sonuçların açıklanması için çeşitli adsorpsiyon izoterminin parametrelili modeli vardır. En bilindik olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich modelidir. Homojen bir adsorpsiyon için geliştirilmiş olan Langmuir ve tam tersi olan heterojen ortamlar içinde Freundlich geliştirilmiştir [38].

Yaygın olarak kullanılan bir başka izoterm modeli ise Dubinin-Redushkevich(D-R) dir. Bunlara ek olarak Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiş olan BET izotermi de çok tabakalı izotermi açıklamakla beraber Langmuir izoterminde her bir tabakasında uygulanmış şeklidir [39].

2.2.1.1 Langmuir İzotermi

Yüzey kimsayı alanında çalışmış ve 1932 Nobel Kimya Ödülü sahibi olan Amerikan bilim insanı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 da kimyasal adsorbsiyon için basit bir izoterm denklemi geliştirmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon için de geçerli olan bu denklemin ismi Langmuir denklemidir [25].

Langmuir denklemi aşağıdaki varsayımları içermektedir.

- Katı yüzeyinde bulunan bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi gösterir. Yüzey enerjisi homojen bir durumdadır.
- Adsorplanmış moleküller karşılıklı bir etkileşim içerisine girmezler ve bundan dolayı birim yüzeyde adsorblanan madde miktarı adsorbsiyon hızına bir etkisi olmaz.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizmada gerçekleşir ve adsorbe edilen komplekslerin yapıları aynıdır.
- Adsorbsiyon tek tabakadan meydana gelir ve yüzeydeki moleküller bu tabakadan büyük olamazlar.
- Yüzeyde adsorplanmış olan madde miktarı desorpsiyon hızını etkiler.
- Bu varsayımlara yapılmış olan denklemler Denklem 1.1-1.2-1.3'de gösterilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (1.1) \quad q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.2) \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.3)$$

İfadeler;

qe: Birim Adsorbentin üzerinde toplanmış olan maddenin miktarı(mg/g adsorban),

Ce: Adsorpsiyon sonrasında çözelti deki kalan maddelerin konsantrasyonu(mg/l),

aL: Langmuir sabiti (l/mg),

KL : Adsorbat'ın adsorptivitesine olan sabiti (l/g).

Qmax: Adsorbanın en üst seviyede olduğu adsorplama kapasitesi (mg/g).

Ce/qe'nin değeri, Ce'nin değerine karşı olan değişimin grafiğe geçirilmesi ile ortaya çıkan doğru eğimi aL/KL sabiti değerini verir ve kesim noktasın da ise 1/KL sabitinin değerini vermektedir. Özellikle tek tabakalı olan adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen bir adsorpsiyon sistemlerinde bu tarz bir izoterm denge durumunu tam olarak açıklayamayacaktır. Adsorpsiyonun uygun durumunu bulmak için de boyutsuz olan RL (dağılma) sabiti Denklem 1.4 ile hesaplanmaktadır ve bu sabit ile 0 ve 1 arasında bulunan değerlerin adsorpsiyonun uygun durumunun sağlandığını göstermektedir [40,41]. Tablo 2.2'de RL değerlerine ait olan izoterm tipleri görülmektedir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.4)$$

b (aL) : Langmuir sabiti (l/mg)

C₀: Başlangıçta çözünen maddenin derişimi (mg/l)

Tablo 2. 2. Adsorpsiyonun RL Değerlerine göre özellikleri ve İzoterm Tipleri

RL (Dağılma Sabiti)	İzoterm Tipi
RL>1	Uygun Olmayan
RL=1	Lineer(doğrusal)
0<RL<1	Uygun
RL=0	Tersinmez

2.2.1.2 Freundlich İzotermi

Freundlich bir adsorbantın yüzeyinin üzerindeki adsorblama alanının heterojen olduğunu yani farklı türlerde adsorplanma alanlarının olduğunu düşünmektedir. Bu düşünceyle çözeltinin adsorplanmasını açıklamak için Freundlich denklemini Denklem 1.5'de oluşturmuştur [42].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözelti deki kalan maddelerin konsantrasyonu(mg/l),

q_e : Birim Adsorbentin üzerinde toplanmış olan maddenin miktarı(mg/g adsorban),

K_F : Deneysel olarak hesaplanmış olan adsorpsiyon kapasitesidir.

n : Adsorplamanın yoğunluğu.

Yukarıda ki eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n'nin değeri 1'den büyük olması gerekmektedir. Bu durum (n>1) şeklinde olur ise adsorpsiyon işlemi için makul olduğunu belirtmektedir [43].

Denklem 1.6; Denklem 1. 5'te verilmiş olan denklemin eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal bir hale getirilmesi sonucu elde edilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

Logq_e 'nin logC_e 'ye karşı olan değişimi grafiğe aktarıldığında K_F ve n sabitleri bulunmuş olur. Grafikten elde edilecek olan doğrunun y eksenini kestiği nokta log K_F 'yi ve eğimi de 1/n'i vermiş olacaktır [44].

Freundlich modeli kirleticinin derişimi arttığı sürece dengede adsorplanan mikterlerinde arttığı ve buna bağlı olarak heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu anlatmakta olan daha realist bir modeldir [25].

2.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbat ve adsorban temaslarının süresi olan alıkonma süresi bulunarak adsorpsiyon kinetiği anlaşılmış olmaktadır. Adsorbsiyon işleminin hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için adsorpsiyon kinetiğinin detaylandırılması önemlidir [45]. Çözelti içerisinde olan adsorbatın adsorban

tarafından adsorplanması işlemini aşağıda bulunan 4 basamakla açıklayabiliriz [39,46,47].

1. Gaz yada sıvı sıvı halde bulunabilen adsorbat, adsorbanı kaplayan bir tabakanın sınırına doğru difüze olur. Bu durum Adsorpsiyonun düzeninde bir karışıklığa neden olduğu için bu durum genelde ihmal edilmektedir.
2. Adsorbanı kaplan tabakanın sınırına gelen adsorbat buradan geçerek adsorbanın gözeneklerine ilerler.
3. Sonrasında burada adsorbanın gözeneklerinde hareket eder ve Adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye ilerler.
4. Son olarak adsorbat adsorbanın gözeneklerinin yüzeyine tutunmasıyla da son bulur (sorpsiyon).

Adsorbanın bulunmuş olduğu faz hareketsiz bir şekilde ise birinci basamağı en yavaş ve de adsorpsiyon hızını belirleyecek basamak olabilir. Bu durumda eğer ki akışkan hareketlendirilir ise yüzeydeki tabakanın kalınlığı azalacak ve Adsorpsiyonun hızı artmış olacaktır. Son basamak ölçülmeyecek kadar hızlı olur ise ilk iki basamakta daha iyi bir karıştırma işlemi yapıldığı düşünülüp adsorpsiyon hızına ters bir etki olmayacağından 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olurlar [41,46,47]. Adsorbsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu meydana gelmektedir ve geri kalan adsorbsiyon işlemin süresinde yani daha uzun süreçte ise parçacık difüzyonu meydana gelmektedir ve bu yüzden adsorpsiyon hızını daha uzun bir zaman alan parçacık difüzyonu belirlediği düşünülebilir [41]. Kısacası parçacık içi difüzyon hız belirleyici olan ana basamağı oluşturur [41,47,48].

Sınır tabakası difüzyonunun adsorbsiyon işlemine eksinin olup olmadığını belirlemek için işlemin ilk bir iki dakikasına bakılır.

$-\log C_t/C_0$ Denklem 1.7'de değerinin zamana karşı olan (ilk 5-10 dakikalık kısmı için) grafiği çıkarılır. Ortaya çıkan eğrinin doğrusallığı bir değerine ne kadar yakın olur ise sınır tabakası difüzyonunun etkisi de o denli önemli olduğu anlaşılabılır. Denklem 1.8'de q_t değerinin zamanın kareköküne karşı denk gelen grafiği çıkarılarak adsorbsiyon işlemine parçacık içi difüzyonun etkisi bulunur. Eğim hızı sabiti anlaşılmış olacaktır [49].

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.7)$$

Ct: Her bir temas zamanındaki çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/l).

C0: Başlangıçta bulunan adsorbat derişimi (mg/l)

k: Sınır tabakasındaki difüzyonu sabiti (zaman-1)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.8)$$

qt: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

kp: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemede kullanılan bazı eşitlikler şunlardır [41,47,58,50,51,52,53,54].

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad}t}{2.303} \quad (1.9)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad}q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (1.10)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.11)$$

k_{1,ad} : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_{2,ad}: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq}: Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

k₁, ad, k₂, ad ve k değerleri hesaplanabilmesi için log(q_e-q_t), t/q_t ve 1/(q_e-q_t) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı olarak grafiğe konulmalıdır.

Adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi deneylerden elde edilecek olan verilerin grafikler yardımıyla değerlendirilmesiyle ortaya çıkacaktır.

2.2.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Kimyasal ve fiziksel dönüşümler sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerini belirleyerek bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını incelemek için adsorpsiyon termodinamiği kullanılır.

Kimyasal reaksiyonlara eşlik edecek olan termal olayları ve reaksiyona girecek olan maddelerin termal özelliklerini özellikle de entropi ve entalpinin incelemek ve reaksiyonların istemliliği hakkında ortalama bir ölçüt bulmamıza ve bu denge hakkında bir bilgi edinebilmemize yardımcı olmaktadır [36].

Adsorpsiyonda bulunan adsorbat birikim ile daha düzenli bir hale geçeceği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun spontane olabilmesi (kendiliğinden oluşma)

için Denklem 1.12’de ΔH ve ΔG değerlerinin negatif (egzotermik) olması gerekmektedir [55, 56, 57].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.12)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılacak olan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulabilmek için öncelikli olarak denge sabiti olan K_c Denklem 1.13 yardımı ile hesaplanmaktadır [56, 57, 58].

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.13)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Denklem 1.13 yardımı ile bulunacak olan K_c ’nin C_e ’ye karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan K_c^0 daha sonra Denklem 1.14’e yerleştirilir ve adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuş olur [56, 57, 58].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (1.14) \quad \ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (1.15)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Denklem 1.15 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşılık gelen grafik çizilerek oluşan doğrunun eğim ve kesim noktaları ile ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmış olacaktır [47, 57, 58].

Adsorpsiyonun endotermik olduğunu ΔH^0 'ın pozitif değeri, ve Adsorpsiyonun egzotermik(kendiliğinden) olduğunu ise ΔG^0 'nin negatifliği gösterecektir. Başka bir deyişle adsorpsiyon işlemindeki uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatifliği ile anlaşılmaktadır. ΔS^0 'nin pozitifliği ise katı/çözelti ara yüzeyinde bulunan rastlantısallığın artışı bize gösterir.

2.3 Çörek Otu Küspesi (*Nigella sativa* L.)

Türkiyede yaklaşık 12 tane kadar nigella (çörek otu) türü bulunmaktadır. Bu yetişen türlerin büyük bir kısmının farmakolojik ve kimyasal incelenmesi yapılmamıştır. Aşağıda bahsedilmiş olan türlerin tohumları tıbbi alanlarda ve baharat olarak kullanılmakta olanlardır. Küspe; yağı çıkarılan bitkisel tohumların arta kalan posasıdır.

Adi çörek otu tohumu (semen nigella sativa): ranunculacea (düğün çiçekgilleri) familyasında bulunan ve halk hekimliğindeki birçok tedavide kullanılmış olan yıllık otsu bitki olan adi çörek otu tohumu ana vatani batı asya ve güney Avrupa olduğu düşünülmektedir. Kuzey, Afrika, Hindistan, Mısır, Türkiye gibi Doğu Akdeniz ülkelerinde gelişmiş bir şekilde tarımı yapılan bir tohumdur. Türkiyede de Afyon, Isparta, Konya, Burdur illerinde yetiştirilmektedir [59,60].

Şam çörek otu tohumu (semen nigella damascena): N. Damascena L. Türünün olgun tohumlusudur. Bir yıllık otsu bitki olan bu türün boyu 20-30 cm şeklindedir. Çiçeği beş parçalı olup açık mavi bir renktedir. Yabani bir şekilde Trakya ve Kuzey Anadolu'da yetişmektedir. Nadirinde olsa bahçe süslemesi için yetiştirildiği gözlemlenmektedir [59].

Yabani çörek otu tohumu (semen nigella arvensis): Kendi türünün olgun tohumlu olanıdır. Bir yıllık bitkidir ve yüksekliği 20 ile 50 cm arasındadır. Kirlili beyaz, yeşilimsi yada mavimsi renklerde olan bu türün çiçeği de beş parçalıdır[59].

Değişik türleri flora da yetiştirilen ve Türkiye de tarımı yapılarak ticarete dönüştürülen tek çörek otu *Nigella sativa* dır [60].

Bu bitkinin tohum ve tohumlarından elde edilmiş olan meteryaller ile fazla sayılarda farmakolojik özellikler barındırdığından dolayı pek çok hastalık tedavisinde kullanılmaktadır. Örneğin iştah açıcılığı, süt arttırıcı, adet söktürücü gibi özelliklerde kullanılan ve bunun yanında saç dökülmesini önleyici, kepek oluşumunu engelleyici özellikleride bulunmaktadır [59].

Ayrıca uçucu ve sabit yağ bileşenlerinin çok fazla sayıda farmakolojik etkilere sahip olduğu yapılan araştırmalar sonucunda bulunmuştur. Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan tohumların sabit ve uçucu yağ oranlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda %0,09 ile %0,36 uçucu yağ ve %24,96 ile %37,17 arasında sabit yağ oranına sahip oldukları belirlenmiştir [60] ve buna ilaveten tohumların içerisinde acı madde ve saponinler de bulunmaktadır [61].

Tablo 2. 3. Yıllara göre Türkiye de çörekotu yetiştirme miktarı [62].

YILLAR	ALAN (dekar)	ÜRETİM (ton)
2012	2299	161
2013	3261	352
2014	1717	140
2015	4681	425
2016	23160	2527



Şekil 2. 4. Çörek otu küspesi görüntüsü



Şekil 2. 5. Çörek otu küspesi görüntüsü

2.4 Boyar Maddeler

400 mm ile 700 mm arasında görünmekte olan boyar maddeler ışığı emebilme yeteneğine sahiptir. Işığı absorbe edebildikleri içinde renksiz görünmektedirler. Değişik yapılarda ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşikler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Renklendiricileri iki ana başlıkta ayırabiliriz.

- İnorganik olan boyar maddeler
- Organik olan boyar maddeler

Renklendiriciler boyalar veya pigmentler olarak bilinirler. Pigmentler sulu ortamlarda çözünmemeleriyle bilinmektedirler. Sulu ortamlarda tümüyle çözünebilen boyar maddeler ise tekstil, tırnak, saç ve deri gibi çeşitli maddelere uygulanır [63].

Boyalar iki adet bileşenden oluşmuş olan küçük yapıli moleküllere sahiptirler. Kromofor ve fonksiyonel olarak adlandırılan bu iki bileşenden ilki kromofor boyaya rengini verir ve ikincisi fonksiyonel grup ise boyanın kumaş yüzeyinde tutulmasını sağlamaktadır [1].

Normal şartlarda hidrokarbonların birçoğu renksiz yapıdadırlar. Fakat kromofor adı verilmiş olan doymamış gruplar bunlara bağlanırlar ise renkli bir görünüm ortaya çıkmış olur. Kromofor grubunun bağlanmış olduğu bu hidrokarbonlara ise kromojen ismi verilmektedir. Kimyasal yapısına göre kromofor yedi ayrı gruba ayrılırlar bunlar Tablo 2.4’de gösterilmektedir [63].

Tablo 2. 4. Kimyasal Yapısına Göre Kromojen Grupları [63].

Kımyasal Yapılar Grubu	İçerisinde Bulunan Bağlar
Nitroso Grup	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grup	-NO ₂
Azo Grup	-N=N-
Etilen Grup	=C=C=
Karboksil Grup	=C=O
Karbon-Azot Grup	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grup	=C=S ve ≡C-S-S-

İkinci seri grubu olarakta bilinen “Oksokrom” moleküllerinin bileşige bağlanarak kromojenlerin tam anlamıyla boyar madde özelliğı kazanması sağlanmış olmaktadır. İkinci seri grup molekülünün oksokrom kromojenine bağlanması sonucu ren şiddeti ve renk derecesi artmış olmaktadır. Bunlar genel olarak -NH₂, -OH tuz oluşturan gruplar yada -COOH veya -SO₃H gibi türevi çözünebilecek olan radikallerdir. Boyaların sınıflara ayrılmasını oksokromozomlar, kromoforlar, kromojenler sağlarken -OH, -NH₂, -SO₃ H, -COOH gibi radikaller ise boyaların kimyasal olarak

sınıflandırılabilmesini sağlamaktadırlar [64]. Boyama özelliklerine görede boyar maddeler sınıflandırılabilir [65].

- Suda Çözünen Küp Boyar Maddesi (İndigosoller)
- Reaktif Boyar Maddesi
- Kükürt Boyar Maddesi
- İnkişaf (Naftol) Boyar Maddesi
- Oksidasyon Boyar Maddesi
- Ftalogen Boyar Maddesi
- Dispersiyon Boyar Maddesi
- Pigment Boyar Maddesi
- Bazık Boyar Maddesi
- Substantif (Direkt) Boyar Maddesi
- Diazolama Boyar Maddesi
- Asit Boyar Maddesi
- Mordan Boyar Maddesi
- Küp Boyar Maddesi

3 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Adsorpsiyon işleminde kullanılmış olan adsorbanlar çokça doğal ve önışlemlerden geçirilmişlerdir. Litaretürler incelendiğinde adsorpsiyon işleminde kullanılmış olan adsorbanlar oldukça düşük maliyetlerde ve kolaylıkla elde edilebilirliğine dikkat edilmiştir. Bu çeşit adsorbanlar hem boyar maddelerin giderilmesinde hemde ağır metallerin giderilmesinde başarılı olduğu görülmektedir.

Sığır gübresinden elde edilmiş olan vermikompost sayesinde endüstriyel atık suların giderilmesinin yanı sıra ayrıca sentetik atık sularından da Zn (II)'nin adsorpsiyon aracılığı ile giderilmesi çalışılmıştır. Belirli parametreler ile çözelti pH'ı alıkonma zamanı, sıcaklık ve patikül boyu gibi çeşitli işlemlere bağlı kalmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini pH 2'de 2,49 mg/g olarak belirlemişlerdir [66].

Direct Yellow 12'nin giderilmesi amacıyla portakal kabuklarından elde edilmiş olan karbon ile sulu çözeltiler aracılığıyla bir çalışma yapılmıştır. 5 g/L karbon kullanılmış ve 125 mg/L boyar madde konsantrasyonun da % 96 oranını tespit etmişlerdir. Çalışma sıcaklığını $27 \pm 2^\circ\text{C}$ yapmışlardır ve buradan çıkan sonuçları ise Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan, Redlich-Peterson, Tempkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyarlamışlardır. Portakal kabuklarından elde ettmiş oldukları karbonun boya gideriminde etkili olduğu sonucuna varmışlardır [67].

Farklı deney durumları ile Antep fıstığını kullanarak da Metilen blue giderilmesi çalışılmıştır. pH (2-10), Antep fıstığının miktarı (0,5-3 g/L) Metilen blue konsantrasyonu ise (100-400 mg/L) alıkonma süresi ise (1-70) ve çözeltinin sıcaklığı ($20-50^\circ\text{C}$) olarak ayarlanmış olan deneysel parametrelerdir. pH 8'de maksimum metilen blu giderilebildiği deneyin sonucunda gözlemlenmiştir [68].

Pomza taşı ile Reaktif mavi 221'in adsorpsiyonu incelenmiştir. Sıcaklığı ve boya derişimini değiştirilerek pH, karıştırma süresini, adsorbant partiküllerinin büyüklüğünü ve miktarını sabit tutulan bir parametre yolu izlemişlerdir. Langmuir izotermine daha iyi uyduğunu adsorpsiyon verilerinde gözlemlemişlerdir ve

termodinamik parametreler sonucunda ise Adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğu tespitine varmışlardır [69].

Limondan elde edilmiş olan katyonları bağlayabilme yeteneği yüksek olan malzeme ile sorbent dozu pH'ı, süresi, sıcaklığı ve başlangıçta bulunan boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonları incelenmiştir. pH'ı 7,3 olarak belirlenmiştir ve sıcaklığın artmasına bağlı olarakta adsorpsiyon kapasitesinin de artmış olduğu belirlenmiştir [70].

Şarap fabrikasından elde edilen üzüm atıkları ile sulu çözeltilerden boyar madde giderilmesi araştırılmıştır. Metilen blu boyar madde olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyonda pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ile adsorban dozunun etkileri incelenmiştir. Uygun koşullar durumunda üzüm atıklarının boyar madde giderimde ucuz ve alternatif bir madde olduğu belirlenmiştir [71].

Yapılan başka bir çalışmada portakal kabuğu kullanılarak metilen blu boyar maddesinin giderilmesi çalışılmıştır. Boyanın konsantrasyon etkisi arttıkça adsorpsiyonun azalacağı görülmüştür. $2,5 \cdot 10^{-5}$ mg/L başlangıç boya konsantrasyonuna sahip olan çözeltinin 18 dakika içerisinde dengeye ulaşabildiği yapılan deneylerce görülmüştür [72].

Polimerik sorbentler kullanılarak Basic Blue 3 boyar maddesinin giderilme işlemleri incelenmiştir. 20-50 °C sıcaklıkta 100, 500 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Langmuir izoterm modeline uygun olduğu yapılan deneylerin sonucunda belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 560,7 mg/g olarak hesaplanmış bulunmaktadır. Lewatit MonoPlus SP 112 sorbentinin endüstriyel atık suları ve sulu çözeltilerde Basic Blue 3 boyar maddesinin giderebileceğinin sonucuna varılmıştır [73].

Reactive Blue 114'ün giderilmesine yönelik bir çalışma Greyfurt kabuğunu kullanarak sulu çözeltiler yapılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. pH 2'de ve 303 K sıcaklıkta 16 mg/g olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi yapılan deney sonucunda görülmüştür [74].

Bazık boyaların giderilmesi işlemi portakal kabuğundan elde edilmiş olan aktif karbon kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada Methylene blue and rhodamine B boyar maddeleri kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerine uygun oldukarı yapılan çalışmalar sonunda görülmüştür. Rhodamine B için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi methylene blue'dan % 11 daha yüksek olduğu tespiti yapılan deneyler sonucunda görülmüştür [75].

Kil üzerine adsorpsiyonu katyonik bir boya olan Bazık Mavi-16 (BB16) boyar maddesi ile yapılan deneylerle çalışılmıştır. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile farklı pH'lardaki adsorpsiyon testleri uygulanmıştır ve adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimler de olduğunun tespit yapılan deneylerin sonucunda gözlenmiştir [76].

Metilen green boyasının sulu çözeltilerden giderimine yönelik kimyasal olarak HCHO (PP) ve H₂SO₄ (APP) ile aktive edilmiş olan patates kabukları kullanılarak bir deney yapılmıştır. PP ve APP 2,5 g/L biosorbent miktarında ve pH 12,0 'da optimum adsorpsiyon şartlarının görüldüğü yapılan deneylerce belirlenmiştir [77].

Tablo 3. 1. Boyar maddelerin ve ağır metallerin gideriminde kullanılan çeşitli adsorbanlar

Adsorban	Adsorbat	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Vermikompost	Kristal viyole Metilen blue	0,78 5,47	[66]
Vermikompost	Zn ⁺²	20,48	[48]
Vermikompost	Kongo red Metilen blue	11,63 174,22	[49]
Mikroorganizmalardan üretilen kompost	Malachite green	150,8	[50]
Vermikompost (kolon)	Kristal viyole	0,78	[51]
Modifiye edilmiş buğday samanı	Metilen blue	205,4	[52]
Limon kabuğu	Metilen blue	227,3	[53]
Salatalık kabuğu	Metilen blue	111,1	[54]

4 MATERYAL VE METOD

4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amacı

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Merck Firması tarafından tedarik edilmiş olup analitik saflıktadır. Çalışmada verimli bir oranda hayvan yemi olarak kullanılmayan çörek otu (*Nigella sativa* L.) küspesi adsorbant olarak kullanılmıştır. Carlo Erba Reagent Firmasından temin edilen Methylene blue ve Malachite green boyar maddesi kullanılmıştır. NaOH ve HCL kullanılarak ortam pH'ı ayarlanmıştır ve ayrıca deneyisel çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır.

Bu deneyde tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Methylene blue ve Malachite green boyar maddesi kullanılmıştır. İlk olarak stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiler boyar madde çözeltisini saf su kullanılarak ayarlanmıştır. Çeşitli konsantrasyonlar hazırlanarak bu konsantrasyonlarda hazırlanmış olan standart çözeltilerin boyar maddenin maksimum absorbans göstergesinin dalga boylarının grafikleri çizilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde ise boyar madde çözeltisinin konsantrasyonu boyar maddenin konsantrasyon-absorbans grafiğinden yardım alınarak hesaplanmıştır.

4.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4. 1. Deneyde kullanılan cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A 0,0001 g duyarlılıkta	Bozok Üniversitesi
Etüv	Elektro Mag. M 6040 P	Bozok Üniversitesi
Buzdolabı	Altus	Bozok Üniversitesi
SEM	FEI Quanta 450 FEG	Bozok Üniversitesi
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spektrum Two	Bozok Üniversitesi
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi
Çalkalayıcı	VWR	Bozok Üniversitesi
pH Metre	WTW 82362 Weilheim	Bozok Üniversitesi
Santrifüj	Elektro Mag. M 815 M	Bozok Üniversitesi

4.3 Adsorbanın Hazırlanması

Bu çalışmada çörek otu küspesi (*Nigella sativa* L.) kullanılmıştır. Yerel marketten elde edilen çörek otu vidalı pres kullanılarak yağı alınarak küspesi elde edilmiştir. Çörek otu küspesi önce filtre kağıdın da normal su ile yıkanmıştır. Suyun rengi normale dönene kadar yıkanan çörek otu küspesi daha sonra saf su ile yıkanmıştır. 50 °C’de etüvde kurutulmuş ve 60 mesh elekten geçirilip homojen bir hale gelmesi sağlanmıştır.

4.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

100-3000 mg/L olarak farklı konsantrasyonlar da hazırlanmış olan boyar madde çözeltilerinden 30 mL alınarak 100 mL ‘lik erlenlerin içine konulmuştur. Erlenlerin herbirine 0,3g çörek otu (*Nigella sativa* L.) küspesi eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemlerin de madde miktarları aynı kalacak şekilde ayarlanarak çalkalayıcı yardımı ile (200 rpm) ile sürekli olarak karışımı sağlanarak 20 °C sabit sıcaklıkta ayrı ayrı olarak gerçekleştirilmiştir.

İzotermier olarak Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Bu izoterm sabitleri elde edilmesi amacın da çeşitli başlangıç boyar maddeleri konsantrasyonları (100-3000 mg/L) uygulanmıştır. İşlem sonrasında ise kalan boyar madde miktarı aynı olacak şekilde karışımın santrifüjlenerek (6000 rpm, 10 dakika) duru fazın spektrofotometrede ölçümü ile bulunmuştur.

4.5 Adsorpsiyon pH Etkisi

Çörek otu (*Nigella sativa* L.) küspesi adsorban olarak kullanılmış olup Methylen blue ve Malachite green adsorbsiyonuna en uygun pH değeri bulunabilmesi için farklı değerlerde ki pH miktarları uygulanmıştır. 100 mL’lik erlene toplamda 30 mL olacak biçimde 100 ppm’lik methylene blue ve Malachite green konsantrasyonu ve 2,6, 3, 4, 5, 8, 10 olarak ayarlanmıştır. pH’ların ayarlanabilmesi için tampon çözeltiler kullanılmıştır. Her bir erlene 0,1 g çörek otu küspesi ilave edilmiştir. Erlenlerin ağız kısımları kapatıldıktan sonra 24 h çalkalanması için karıştırıcıya konulmuştur. Deney çalışmalarının tümü oda sıcaklıkları içerisinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon

işleminin sonunda çözeltiler santrifüjlenerak duru fazın spektrofotometre içerisinde absorbansları okunup konsantrasyonlarının değerleri hesaplanmıştır.

4.6 Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

3000 ppm'lik önceden hazırlanmış olan stok çözeltiden değişik yoğunluklarda 100, 3000 ppm'lik Methylene blue ve Malachite green çözeltileri alınarak toplamda 30 mL'lik olacak biçimde hazırlanarak başlangıç iyon derişimleri hesaplanmıştır. Çözeltilerin pH'sı 10'a ayarlanarak toplam hacimleri 30 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. 0,1 g çörek otu küspesi her bir erene eklenmiştir. Ağzaları kapatılan erenler çalkalayıcı yardımıyla 24 h çalkalanmaya bırakılmıştır. Bütün deneyler oda sıcaklığı seviyesinde yapılmıştır. Adsorpsiyon işleminin sonunda çözeltiler santrifüjlenerak duru fazın spektrofotometre içerisinde absorbansları okunup konsantrasyonlarının değerleri hesaplanmıştır.

4.7 Uygunluk Analizleri

Kinetik, izoterm ve diğer matematiksel modellerden dolayı en düşük kareler regresyonu metodu (R^2) (lineer) adsorpsiyon çalışmasında uygunluk analizi için kullanılmıştır.

5 ARAŞTIRMA BULGULARI

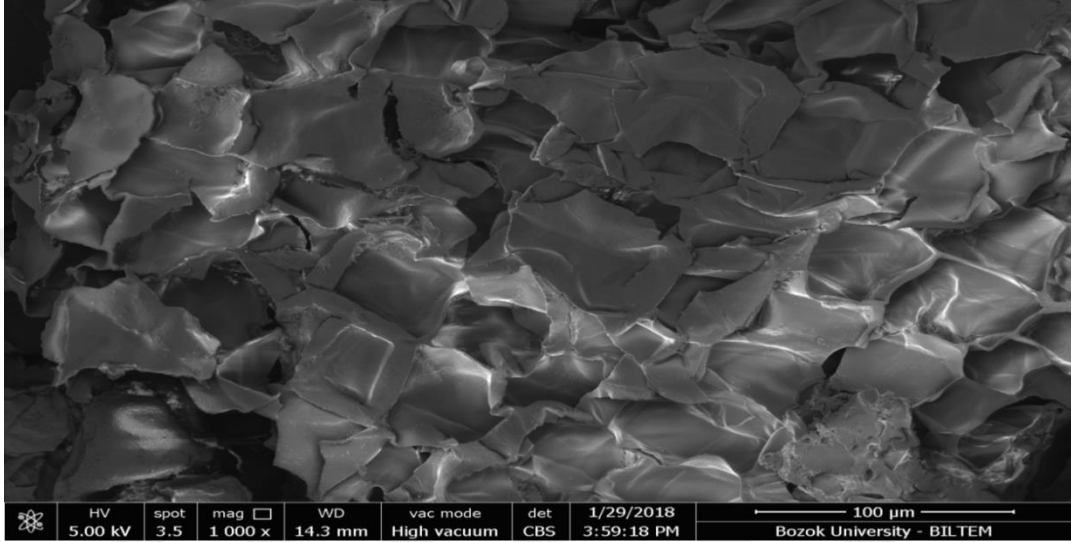
5.1 Karakterizasyon

Hazırlanmış olan absorbanın yüzey morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. SEM görüntülerine bakıldığında morfolojik özelliklerinde adsorpsiyondan sonra değişiklik gösterdiği ve buna bağlı olarak çörek otu küspesinin her iki boyar maddeyi de yüzeyinde tutabildiği gözlemlenmiştir.

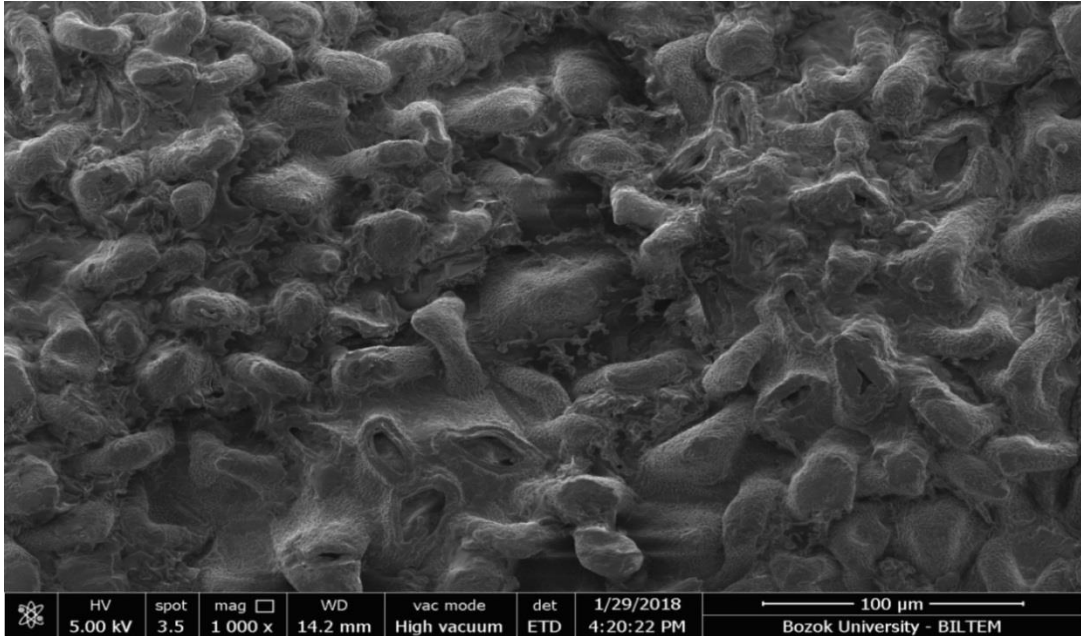
5.1.1 Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları (SEM)

Absorbanın yüzeyinde bulunna morfolojik değişiklikleri gözlemek ve farklılıkları analiz edebilmek için Çörek otu küspesinin ham (boyar madde yüksüz) görüntüleri Şekil 1.1-5.4-5.7-5.10'de verilmektedir. Şekil 5.2-5.5-5.8-5.11'de Methylene blue ve

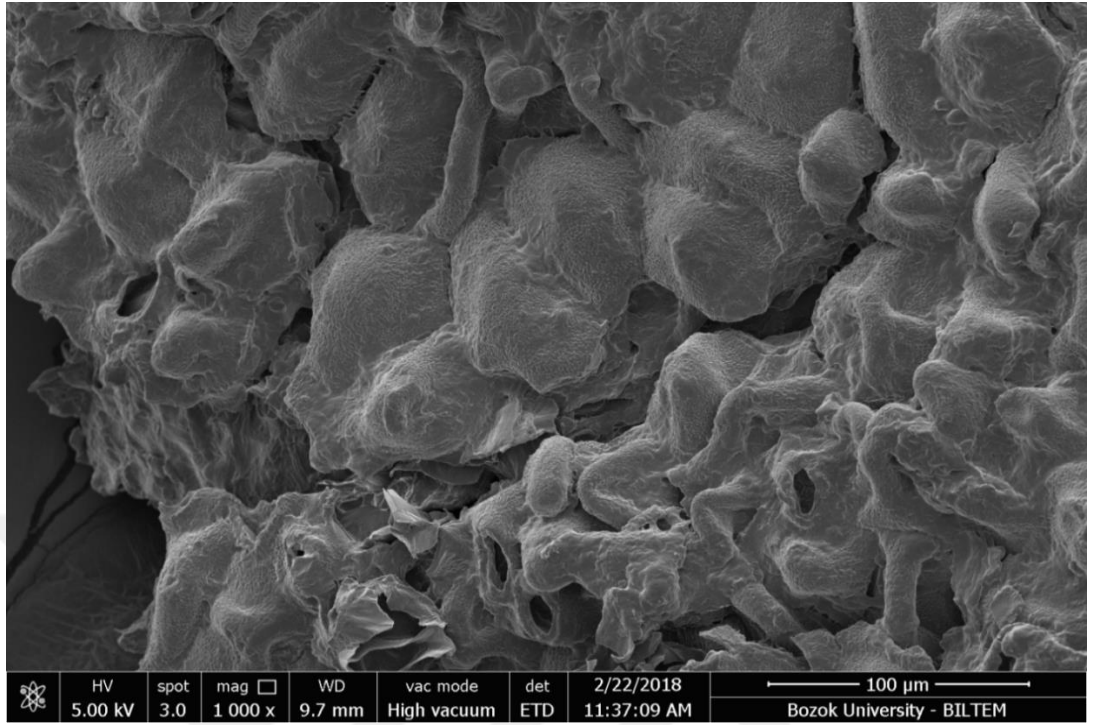
Malachite green yüklü farklı büyütmelelerdeki görüntüleri ise Şekil 5.3-5.6-5.9-5.12’de verilmiştir. Çörek otu küspesinin ve malachite green boyar maddeleri yüklü ve yüksüz görüntüleri arasında önemli ölçüde değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Yüksüz görüntülerinde daha düz bir yüzeye sahip oldukları göze çarparken yüklü olmalarından dolayı gözenekli ve daha pürüzlü bir yüzey göze çarpmaktadır.



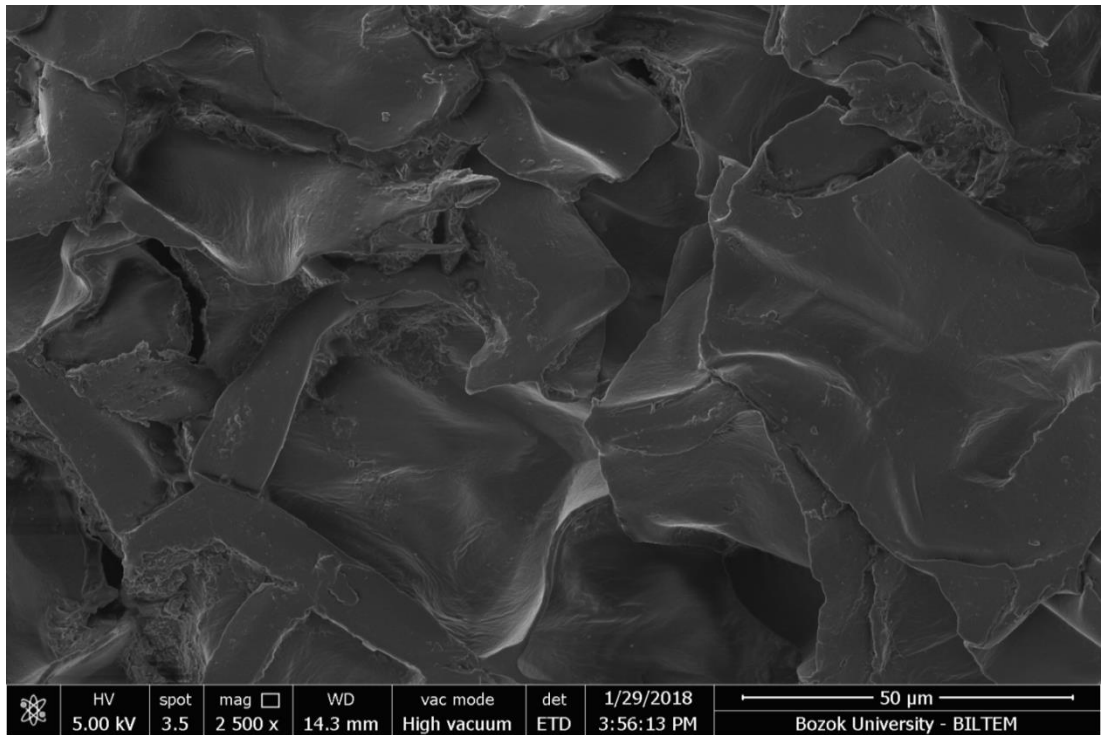
Şekil 5. 1. Hamçörek otu küspesi 1.000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü



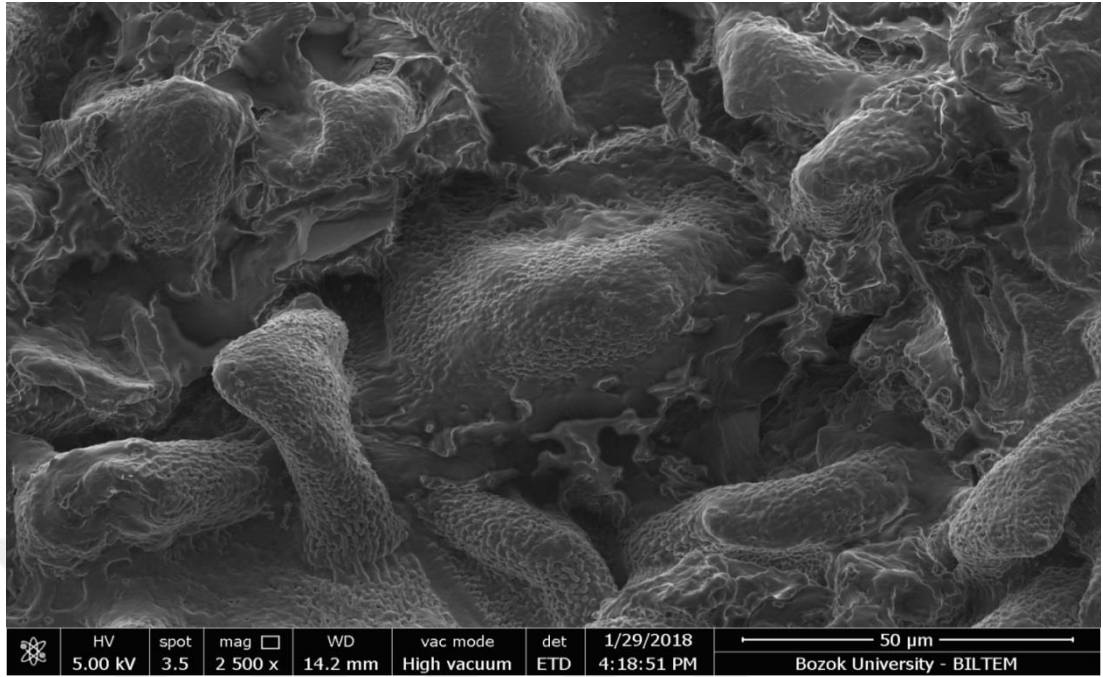
Şekil 5. 2. Çörek otu küspesi Methylene blue 1.000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



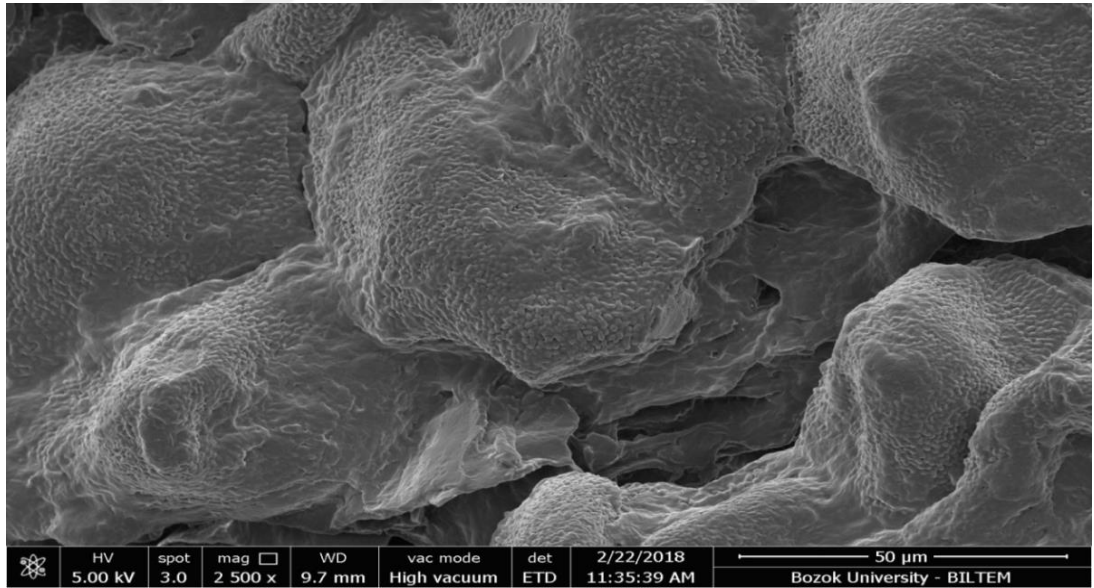
Şekil 5. 3. Çörek otu küspesi Malachite green 1.000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



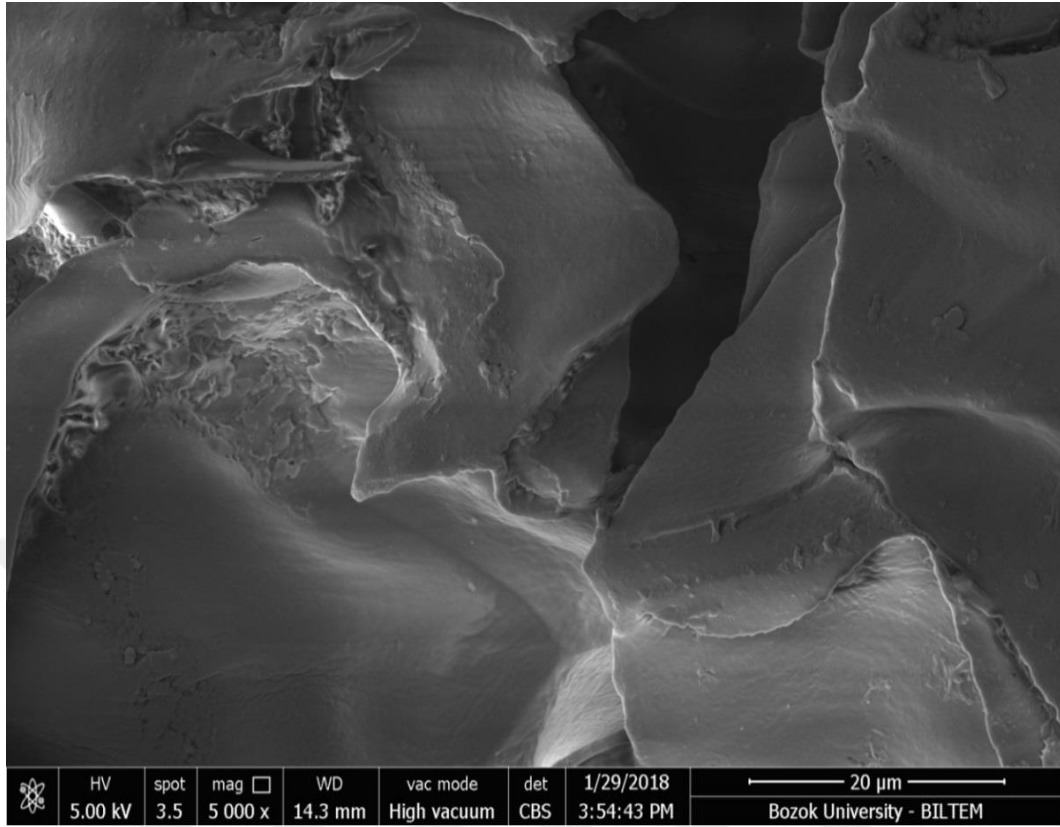
Şekil 5. 4. Ham çörek otu küspesi 2500 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü



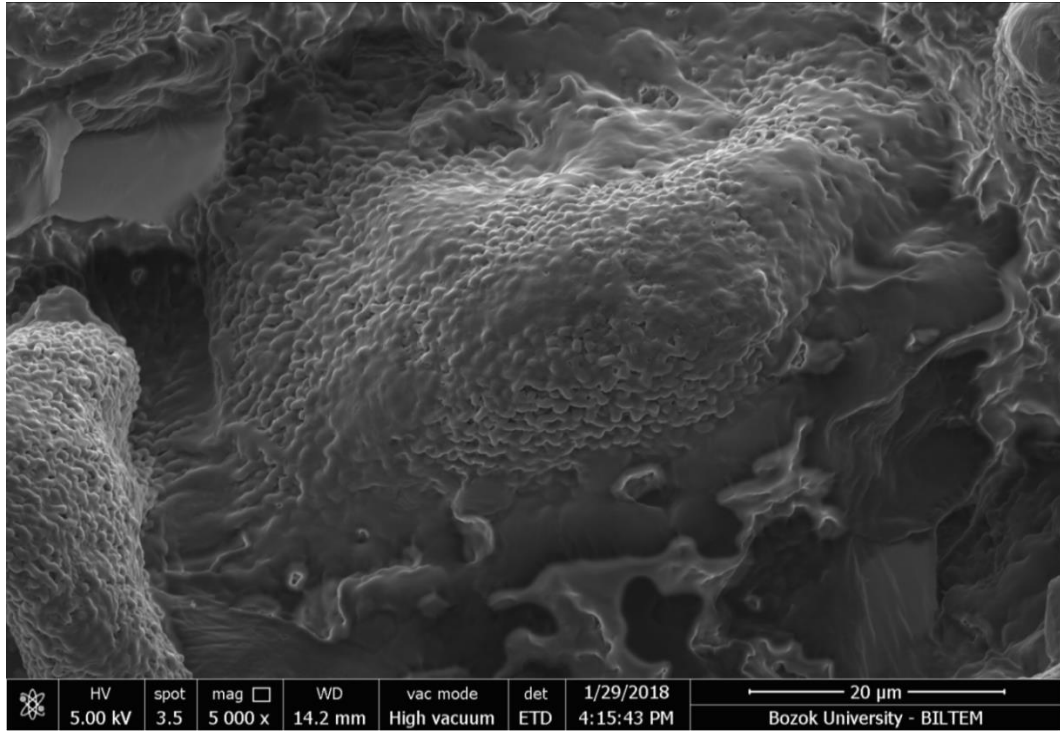
Şekil 5. 5. Çörek otu küspesi Methylene blue 2500 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



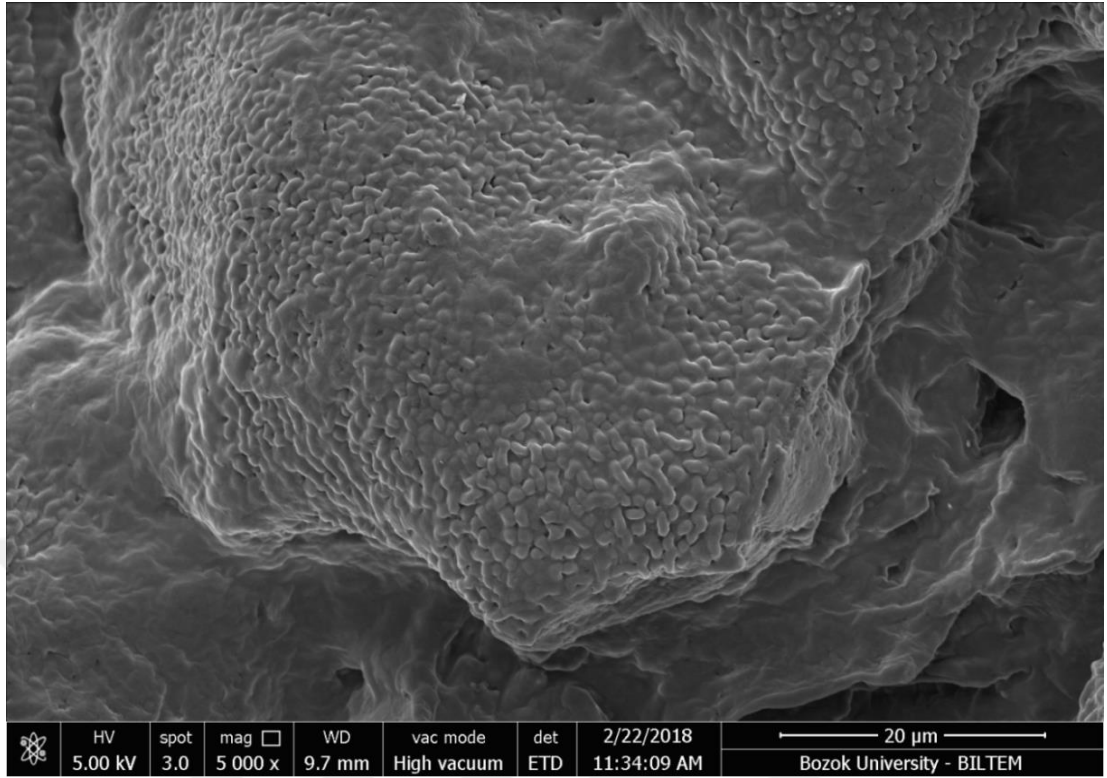
Şekil 5. 6 Çörek otu küspesi Malachite green 2500 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



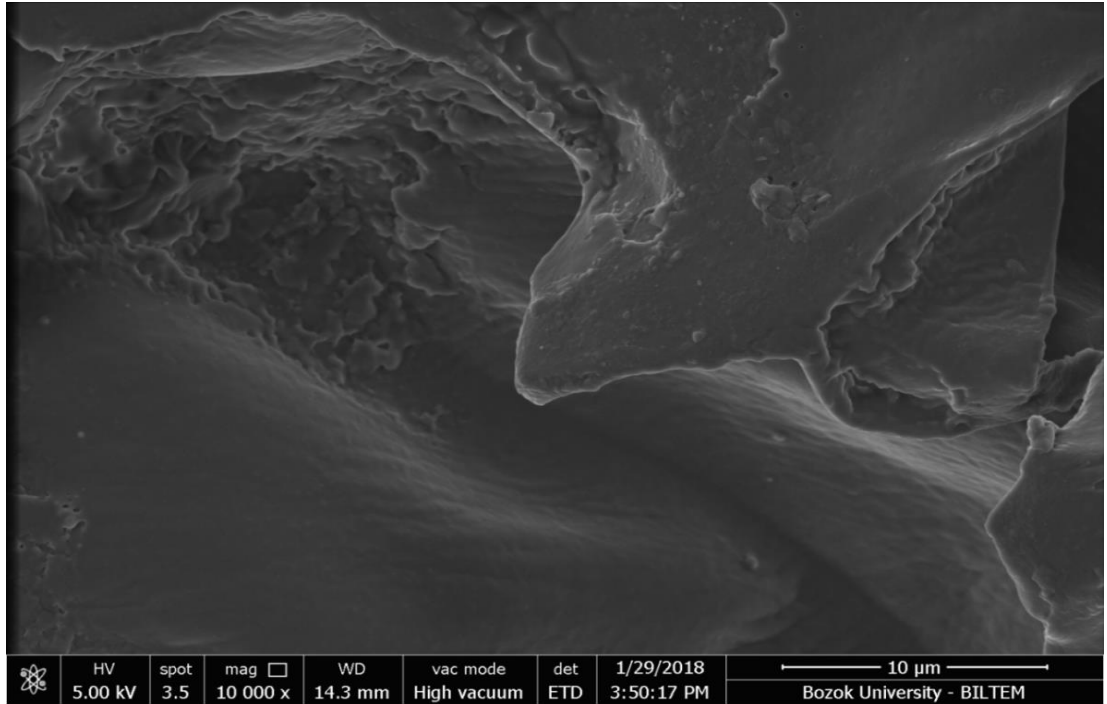
Şekil 5. 7. Ham çörek otu küspesi 5000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü



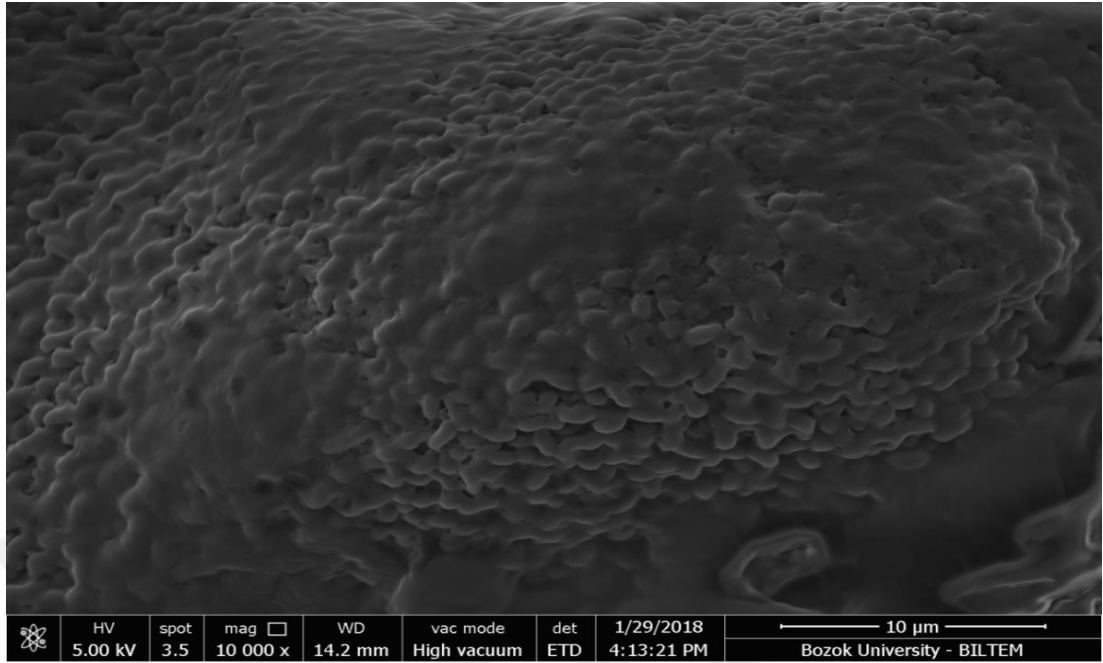
Şekil 5. 8. Çörek otu küspesi Methylene blue 5000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



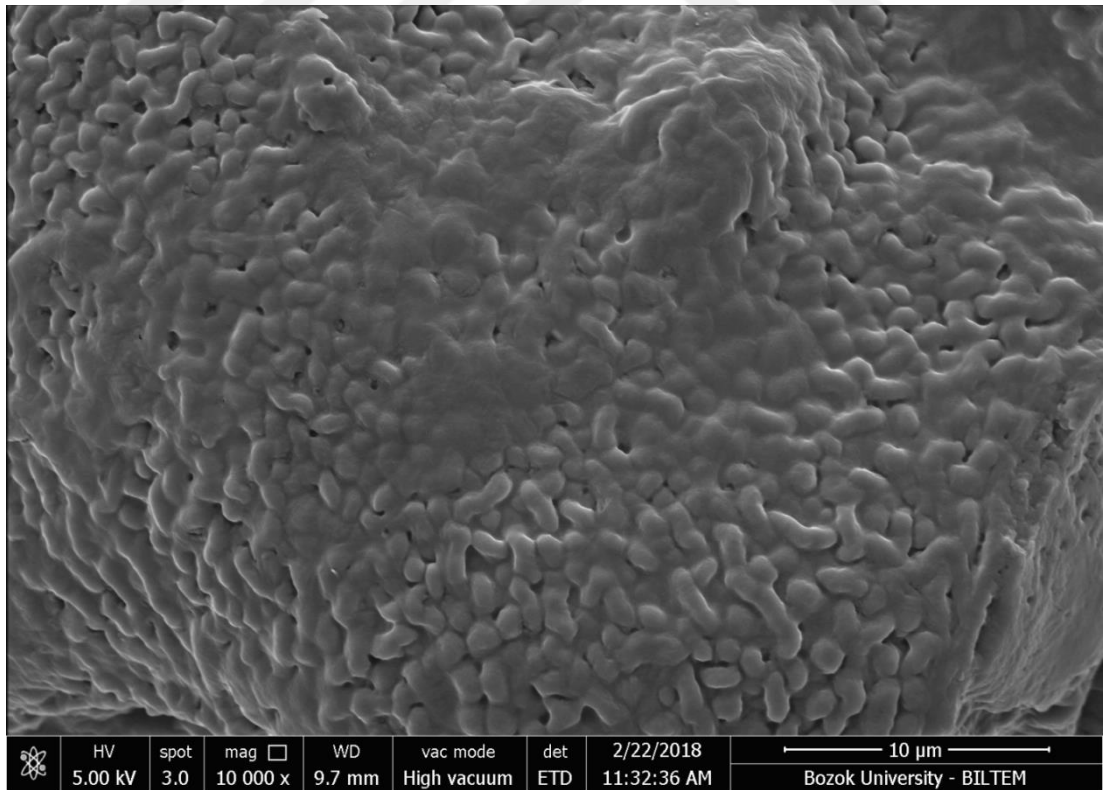
Şekil 5. 9. Çörek otu küspesi Malachite green 5000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



Şekil 5. 10. Ham çörek otu küspesi 10000 büyütümdeki (boya yüksüz) SEM görüntüsü



Şekil 5. 11. Çörek otu küspesi Methylene blue 10000 büyütümdeki (boya yüklü) SEM görüntüsü



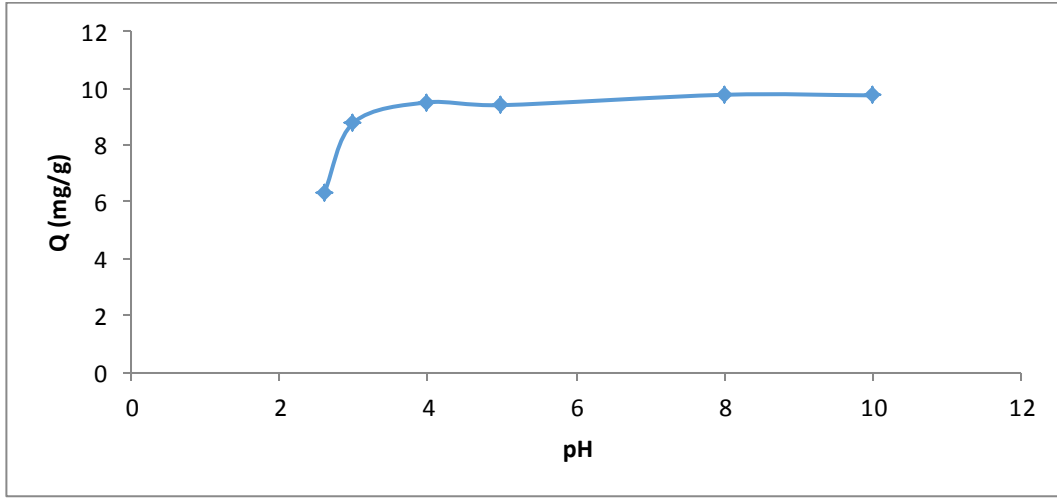
Şekil 5. 12. Çörek otu küspesi Malachite green 10000 büyütümdeki SEM (boya yüklü) görüntüsü

5.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

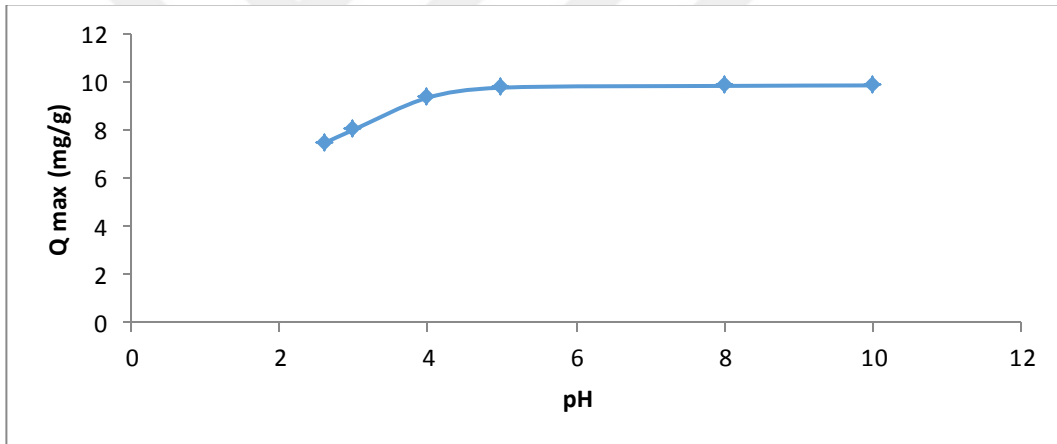
Adsorpsiyona etki eden faktörler incelenmiş ve aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.2.1 Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Önemli parametrelerden biri olan pH adsorbanın yüzeyini ve adsorban türünün parametrelerini etkilemektedir. Adsorban olarak çörek otu kullanılan çalışmada pH'ın boyar maddeler üzerine etkisini araştırmak için diğer değişkenlerin sabit tutulması ile 2,6, 3, 4, 5, 8 ve 10 aralılarındaki pH değerleri ile çörek otu küspesi kullanılarak hem Methylene blue hem de Malachite green için 100 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonlarında 20 °C sıcaklıkta 0,3 g adsorban ilave edilerek 24 saat süren adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler Methylene blue için Şekil 5.14'te ve Malachite green için Şekil 5.13'de gösterilmiştir. Çörek otu adsorpsiyon kapasitesi pH 10'da en yüksek iken pH 4'e kadar ki olan pH artışlarında sabit kaldığı verilerle gözlemlenmiştir. Malachite green de de aynı durum söz konusudur. Elektrostatik etkileşim yolu ile yüzeyi negatif bir yüke sahip olan çörek otunu çekmesi ile bu verilerin elde edildiği düşünülebilir. Benzer sonuçlar pamuk sapı, pamuk atığı ve pamuk tozunun adsorban olarak kullanıldığı ve methylene blue boyar maddesinin gideriminde [78] ve jack meyvesinin kabuklarının adsorban olarak kullanıldığı çalışmada da gözlenmiştir [79]. Metilen blue'nun poly(4-VPy/CrA)-Noxide üzerindeki adsorpsiyon çalışmaların da benzer sonuçlar rastlanmıştır [80]. Methylene blue'nun en üst gideriminin pH 9'da olduğu bulunmuştur. Bu durumu ile birlikte boyar maddedeki çözeltinin pozitif yüklere sahip olduğunu ve adsorbanın da negatif yüklü olduğu sonuçlarla açıklamıştır [81]. Metilen blue adsorpsiyonunda ise hindistan cevizinin atığı kullanılmış olup, en düşük adsorpsiyon kapasitesinin de pH 2'de olduğu gözlemlenmiştir (13 mg/g). Metilen blue'nun asidik bir pH durumunda adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasını nedeni adsorpsiyon bölgelerinde ki boya üzerinde bulunan katyonik gruplarla karşılaşan yüksek H^+ iyonlarının olma durumuna bağlamışlardır.



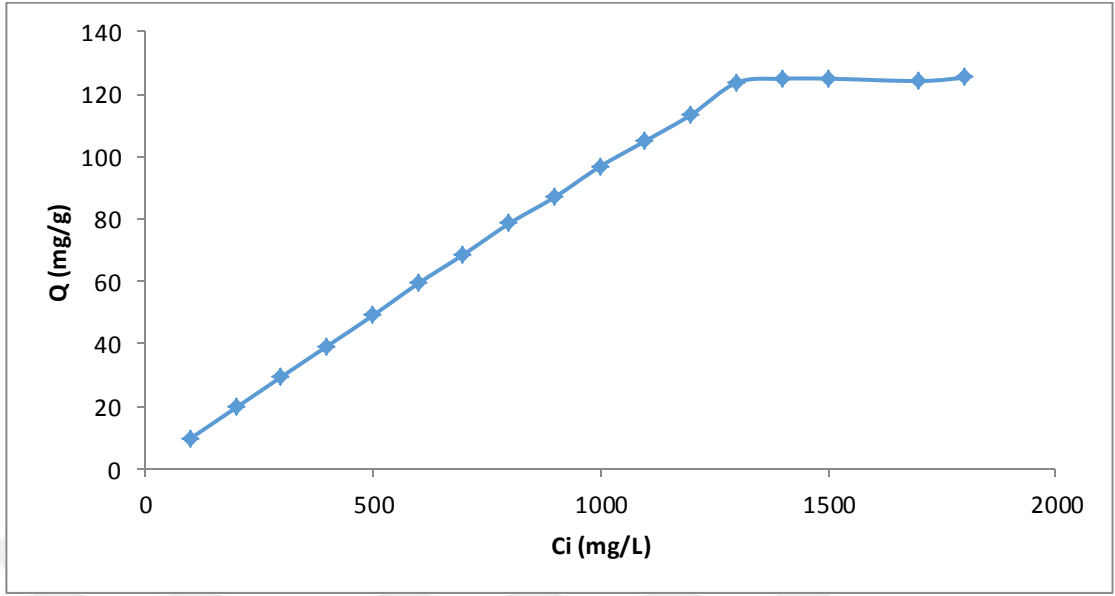
Şekil 5. 13. Methylene blue için pH Etkisi (T=25 0C, Adsorban miktarı:0,3g, t=24 saat, Ci =100 ppm)



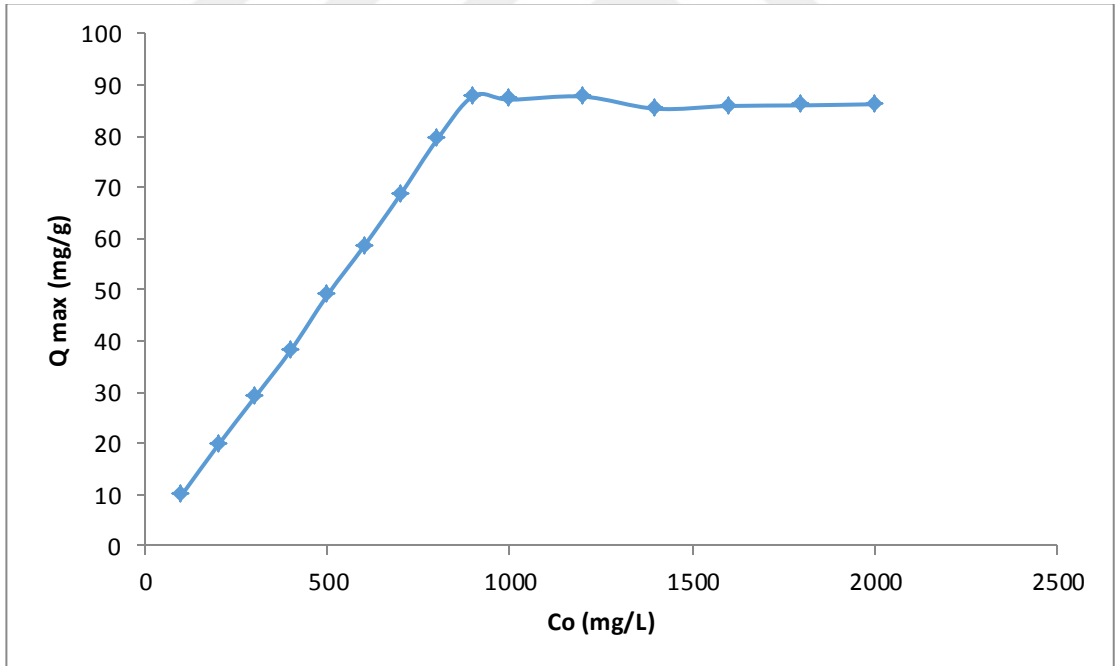
Şekil 5. 14. Malachite green için pH etkisi (T=25 0C, Adsorban miktarı:0,3g, t=24 saat, Ci =100 ppm)

5.2.2 Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

Çörek otu küspesi üzerine Methylene blue'nun ve Malachite green Adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişimlerine olan etkileri yapalına debneyler sonucunda alınan veriler doğrultusunda grafikleştirilmiş biçimde Methylene blue için Şekil 5.15'da ve Malachite green için de Şekil 5.16'de gösterilmektedir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda birim adsorban başına adsoplanan madde miktarına karşı olan iyon derişimi etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5. 15. Methylene blue Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi ;(Adsorban miktarı 0,3 g; t=5 saat)



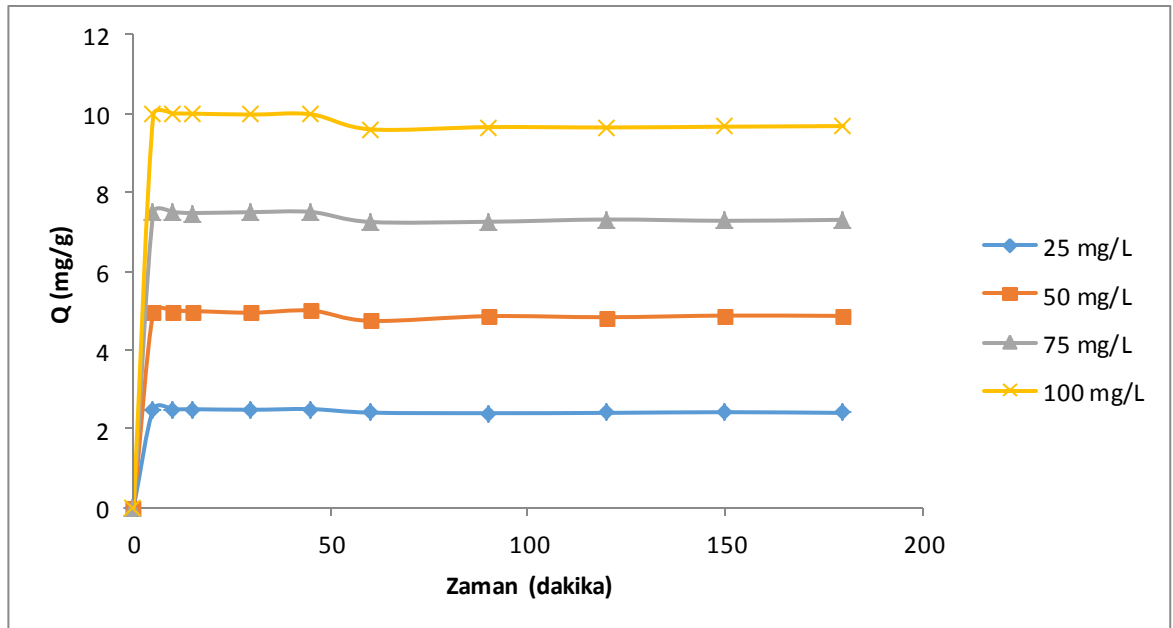
Şekil 5. 16. Malachite green Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi ;(Adsorban miktarı 0,3 g; t=5 saat)

Çörek otu küspesi üzerine pH 8’de başlangıç iyon derişimine olan etkisi Şekil 5.15-5.16’de görüldüğü gibi Methylene blue’nun ve Malachite green başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L’den 1300 mg/L’ye arttıkça adsorpsiyon

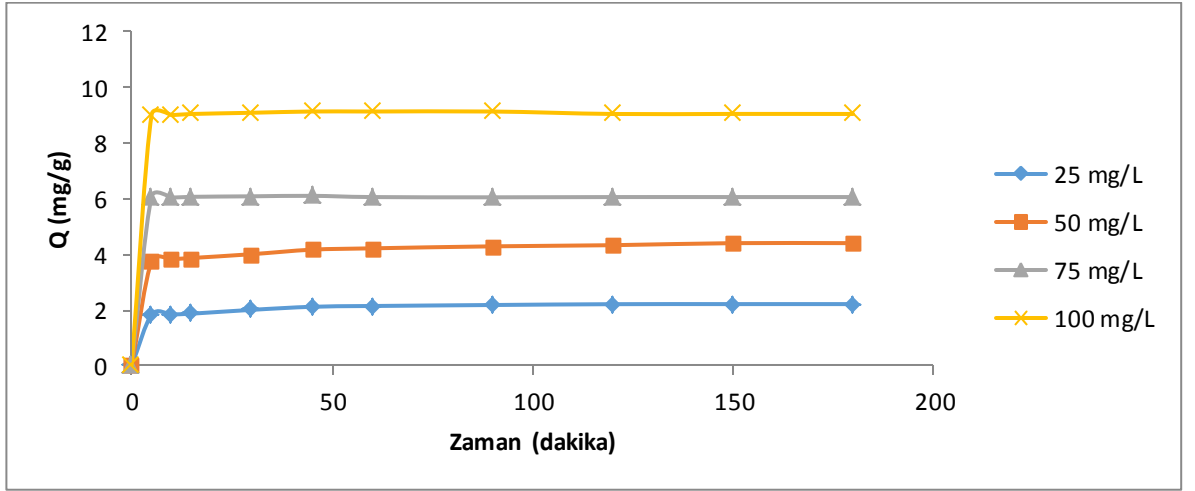
kapasitesinin de ona bağı bir oarnda arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin Methylen blue için 1300 mg/L ve Malachite green için de 1000 mg/L konsantrasyondan itibaren sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bu durumun nedeni ise çörek otu küspesinin fonksiyonel gruplarının doygunluğa erişmesi sonucu olarak açıklanabilir [82].

5.2.3 Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Adsorpsiyon üzerine önemli etkileri bulunan parametrelerden biri de sürenin etkisinin incelenmesidir. Sürenin etkisinin araştırılabilmesi için pH etkisinden elde etmiş olduğumuz veriler doğrultusunda pH 8’de başlangıç iyon derişiminin 100 ppm’de sabit tutulması ile 20 °C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Şekil 5.17’de Methylene blue gideriminde sürenin etkisi ve Şekil 5.18’da Malachite green gideriminde sürenin etkisi görüldüğü gibi farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boyar maddeler adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve belirli zaman aralıklarında bu konsantrasyonlardan alınan örnekler doğrultusunda UV-Vis spektrofotometrede ölçümler yapılmıştır. Adsorpsiyonun her iki boyar madde için de kısa sürede dengeye ulaştığı Şekil 5.17-5.18’da gözlemlenmektedir. Buna benzer sonuçlar da birçok çalışmada da elde edildiği gözlemlenmiştir [83].



Şekil 5. 17. Methylene blue Gideriminde Sürenin Etkisi



Şekil 5. 18. Malachite green Gideriminde Sürenin Etkisi

5.3 Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon mekanizması tespit edilmiş ve Adsorpsiyonun karakteristik özelliklerinin yorumlanması sağlanmıştır.

5.3.1 Langmuir İzotermi

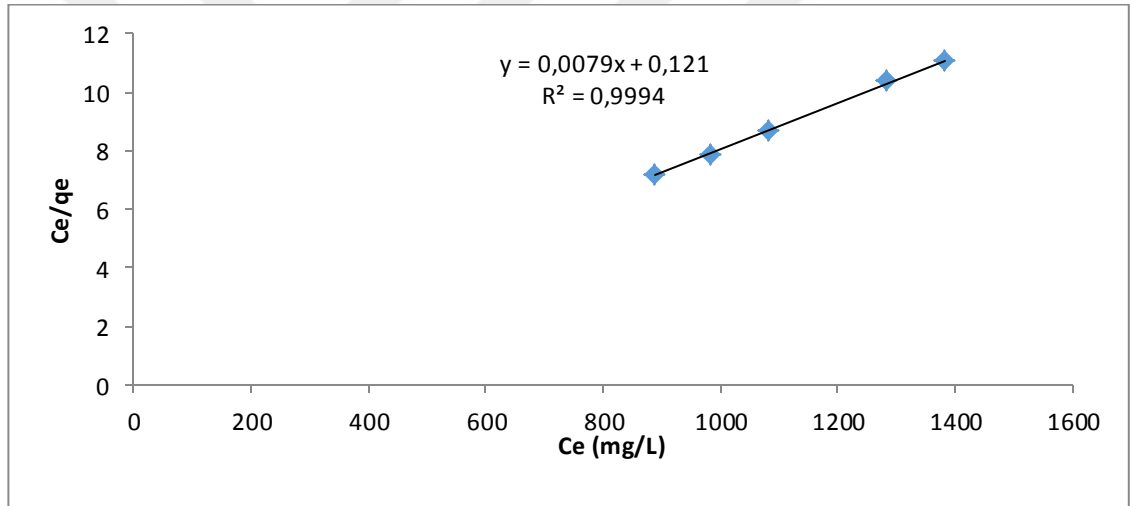
Deneylerden elde edilen veriler doğrultusunda C_e/Q_e 'ye karşı C_e grafiğine aktarılması sonucu hesaplanarak Langmuir İzotermi verileri Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablo 5.2'de bazı adsorbanlar ile Methylene blue ve Malachite green boyar maddeleri üzerine adsorpsiyon kapasiteleri literatürde bulunan değerleriyle birlikte karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 5. 1. Langmuir İzotermi Katsayıları

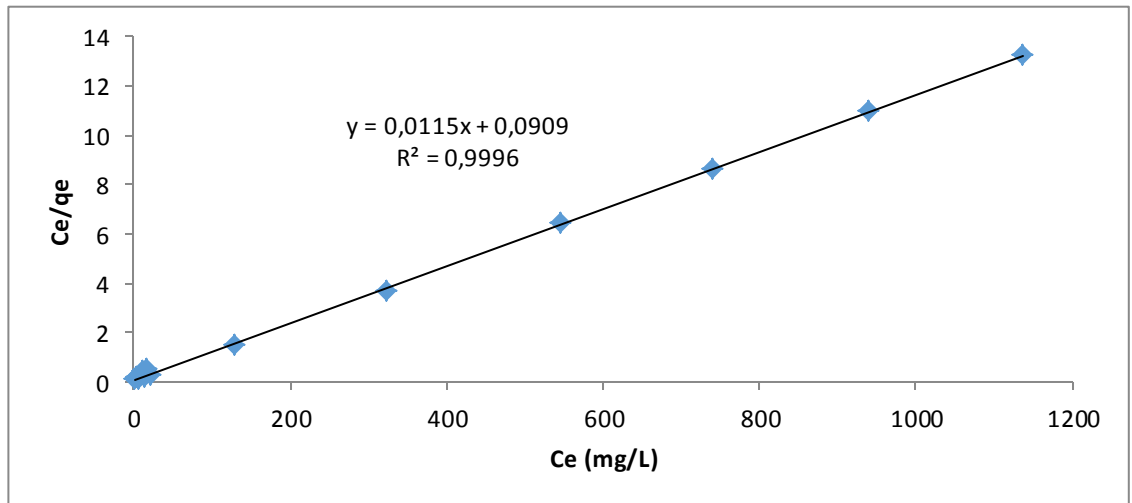
Adsorban	Boyar Madde	K_L	a_L	Q_{max}	R^2
Çörek otu küspesi	Methylene blue	8,264	0,0652	126,748	0,9994
Çörek otu küspesi	Malachite green	11,001	0,126	87,309	0,9996

Tablo 5. 2. Langmuir İzotermi Katsayılarının Karşılaştırılması

Adsorban	Boyar Madde	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Perlit		0,73	[84]
Çim atıkları		80,63	[79]
Balkabak kabuğu gövdesi		15,33	[85]
Çörek otu küspesi	Methylene blue	126,748	Bu çalışma
Çörek otu küspesi	Malachite green	87,309	Bu çalışma



Şekil 5. 19.Langmuir İzotermi Methylene blue için



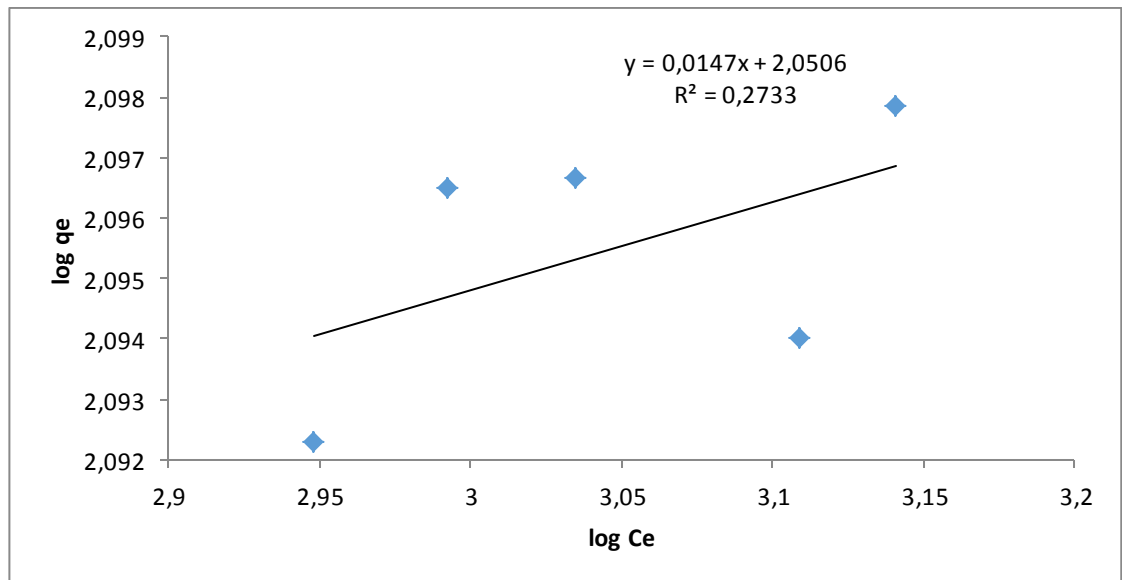
Şekil 5. 20. Langmuir İzotermi Malachite green için

5.3.2 Freundlich İzotermi

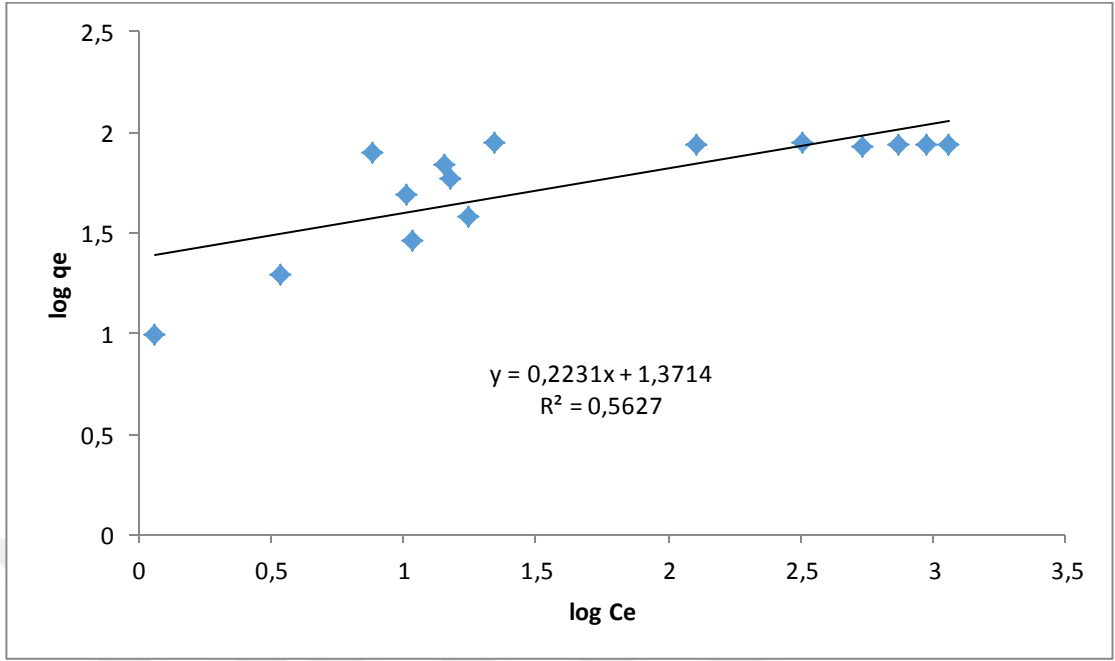
Başlangıç iyon derişimi üzerinden elde edilen veriler doğrultusunda Freundlich denkleminde yararlanılarak Methylene blue ve Malachite green için $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği Freundlich İzotermi Methylene blue için Şekil 5.21'de ve Freundlich İzotermi Malachite green için Şekil 5.22'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Tablo 5.3'de ise Freundlich izoterm katsayıları gösterilmiştir.

Tablo 5. 3. Freundlich İzoterm Katsayıları

Adsorban	Boyar Madde	n_F	K_F	R^2
Çörek otu küspesi	Methylene blue	68,0272	112,357	0,2733
Çörek otu küspesi	Malachite green	4,482	23,517	0,5627



Şekil 5. 21. Freundlich İzotermi Methylene blue için



Şekil 5. 22. Freundlich İzotermi Malachite green için

5.4 Adsorpsiyon Kinetiği

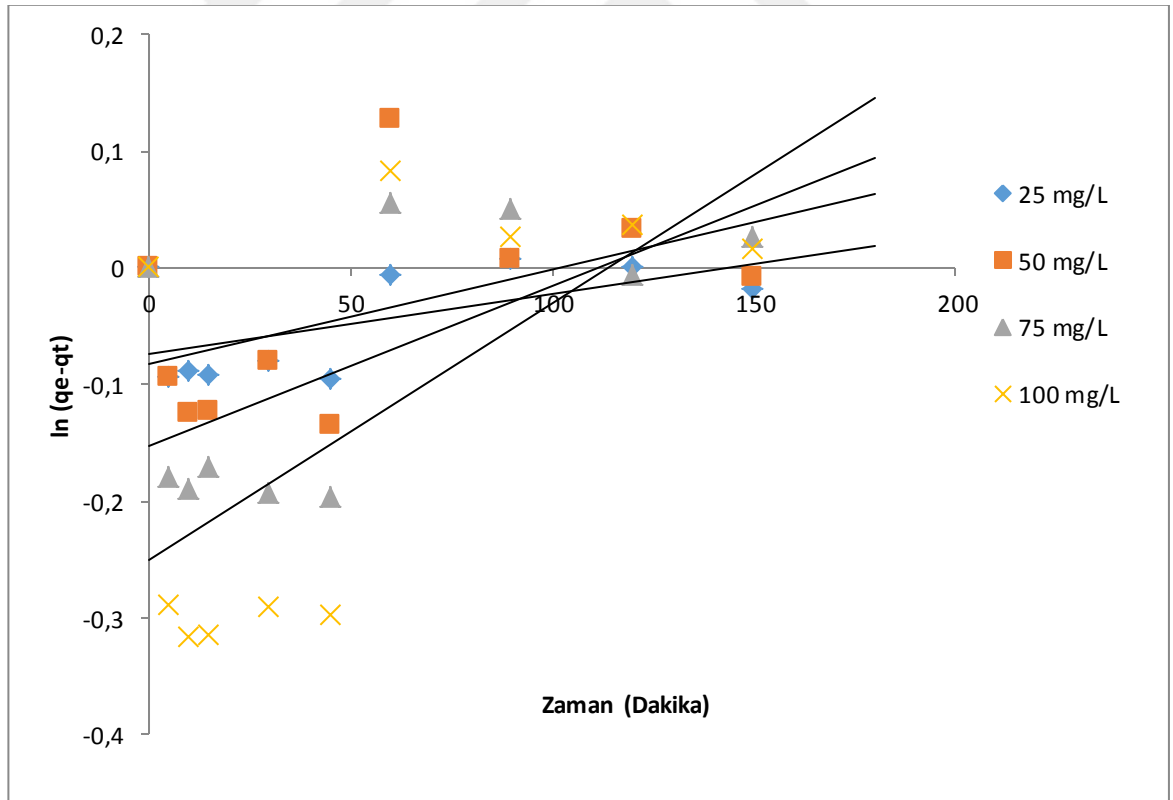
Langrange birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık difüzyon hız kinetiği modellerine bakılarak bir adsorpsiyonun sistem kinetiği incelenmektedir.

5.4.1 Langrange 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği değerlendirilmesi

Log (qe-qt) değerlerinin zamana karşı grafikleri langrange birinci ve ikinci dereceden hız etkisinin saptanması için Methylene blue için Şekil 5.23-5.25’de ve Malachite green için Şekil 5.24-5.26’da çizilmiştir. Birinci ve ikinci dereceden hız katsayıları ise Methylene blue için Tablo 5.4-5.6’da ve Malachite green için Tablo 5.5-5.7’de verilmiştir.

Tablo 5. 4. Metilen Blue İçin Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$) (dakika-1)
pH=8

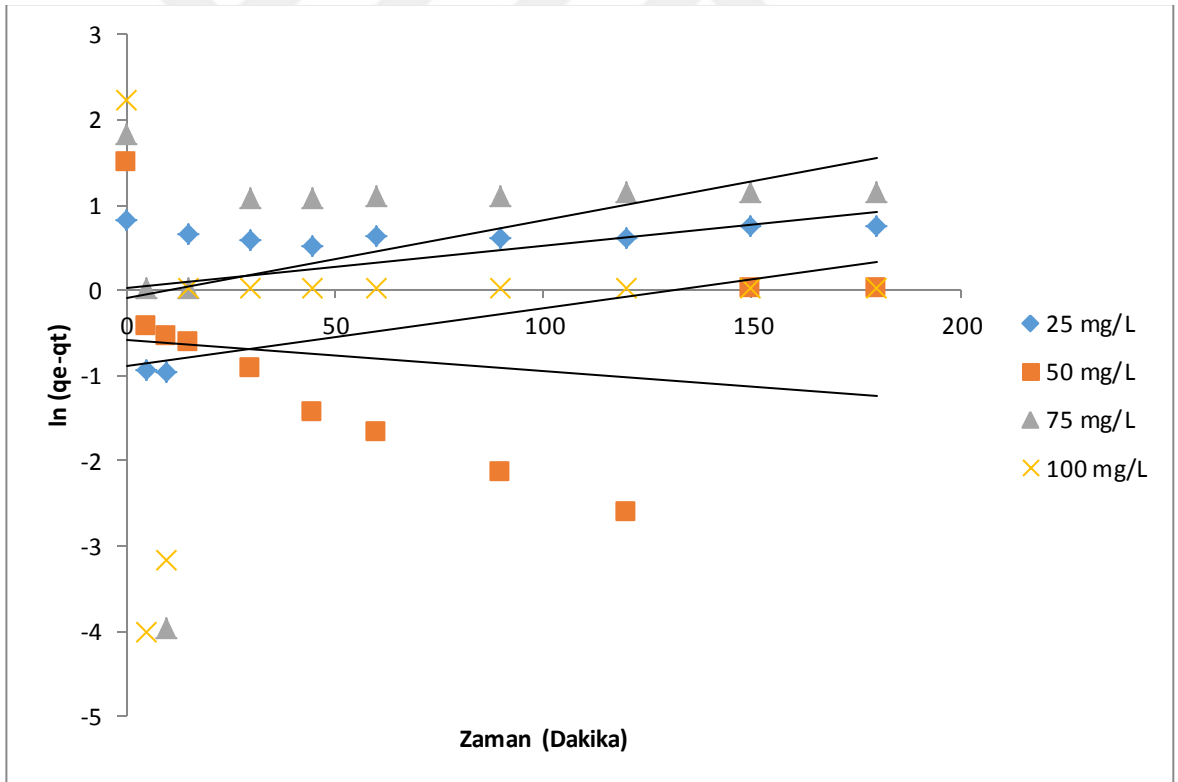
Başlangıç Methylene blue Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{1,ad}$	R^2
25	0,842	0,00115	0,339
50	1,210	0,00184	0,2475
75	0,703	0,00322	0,3942
100	0,561	0,00506	0,4133



Şekil 5. 23. M. Blue İçin Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği (pH=8)

Tablo 5. 5.Malachite Green İçin Birinci Dereceden Hız Katsayıları ($k_{1,ad}$)(dakika-1)

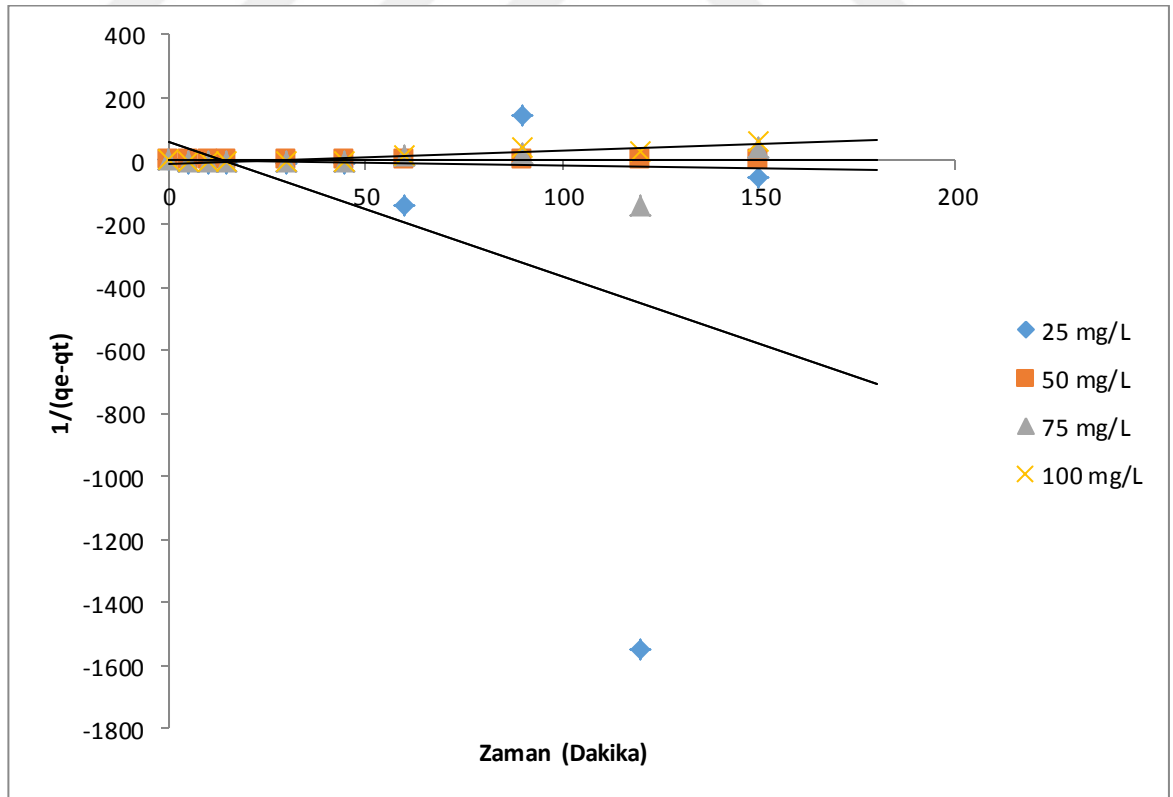
Başlangıç Methylene blue Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{1,ad}$	R^2
25	1,0715	0,0112	0,2177
50	0,262	0,0085	0,0407
75	0,822	0,0209	0,131
100	0,126	0,0158	0,0642



Şekil 5. 24. Malachite green için Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Tablo 5. 6. Methylene blue için İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika) (pH=8)

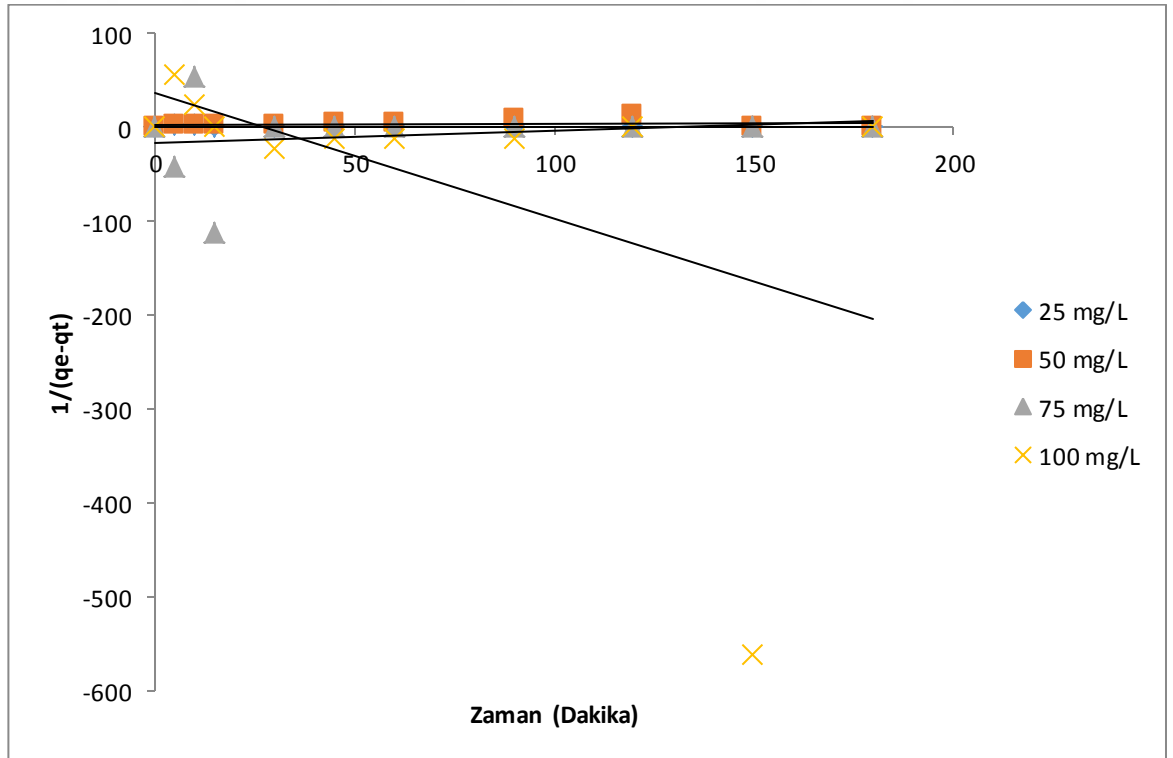
Başlangıç Methylene blue Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	k	R^2
25	0,0171	4,2665	0,2044
50	12,0481	0,0008	0,2475
75	6,5480	0,0014	0,3942
100	0,1090	0,4113	0,8603



Şekil 5. 25. Methylene Blue için İkinci Dereceden Hız Grafiği (pH=8)

Tablo 5. 7. Malachite green için İkinci Dereceden Hız Katsayıları (k) (g/mg.dakika)

Başlangıç Methylene blue Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	k	R^2
25	0,756	0,0063	0,2082
50	0,357	0,0131	0,0368
75	0,0576	0,1317	0,0414
100	0,0273	1,3357	0,2367



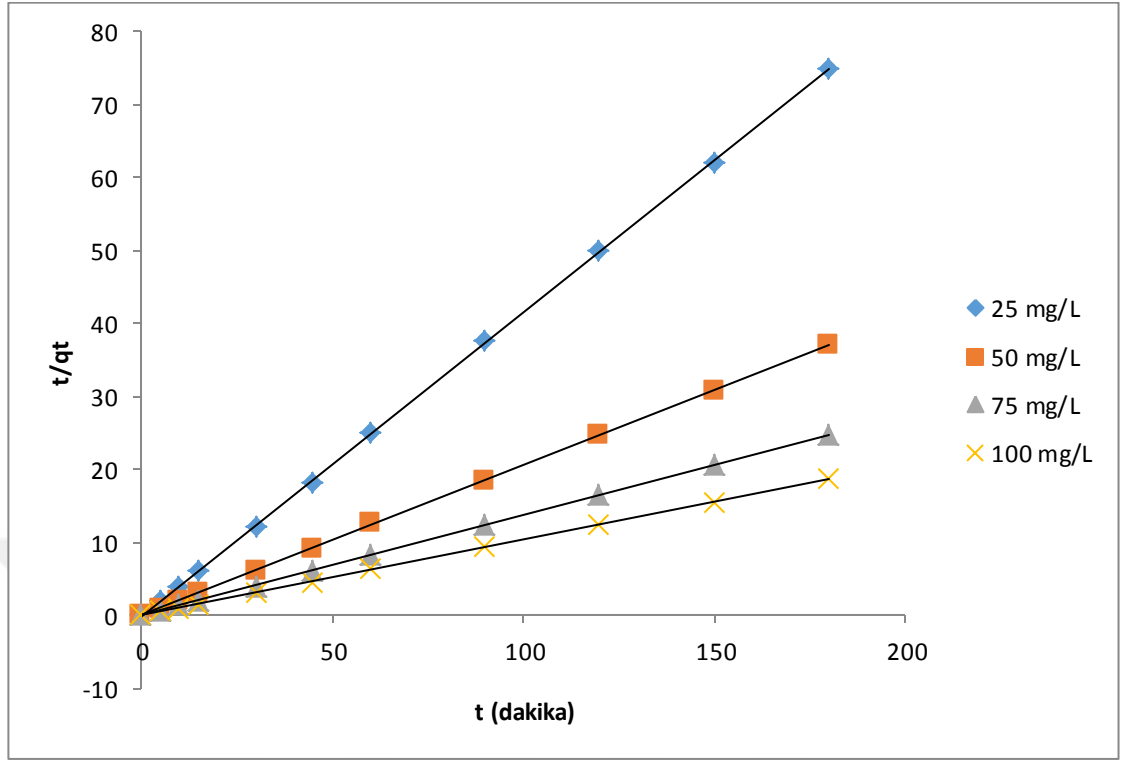
Şekil 5. 26. Malachite green için İkinci Dereceden Hız Grafiği

5.4.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

t/q_t değerinin zamana karşı grafiği çizilerek yalancı ikinci dereceden hız etkisinin saptanabilmesi sağlanmıştır. Bu veriler doğrultusunda Methylene blue için yalancı ikinci derece kinetik modeli Şekil 5.27’de ve Malachite green için yalancı ikinci derece kinetik modeli Şekil 5.28’de gösterilmiştir. Yalancı ikinci dereceden hız etkisi grafiğine ait korelasyon katsayıları ve yalancı ikinci dereceden hız sabitleri Methylene blue için Tablo 5.8’de ve Malachite green için Tablo 5.9’da gösterilmektedir.

Tablo 5. 8. Methylene blue için Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) (g/mg,dakika) Değerleri (pH=8)

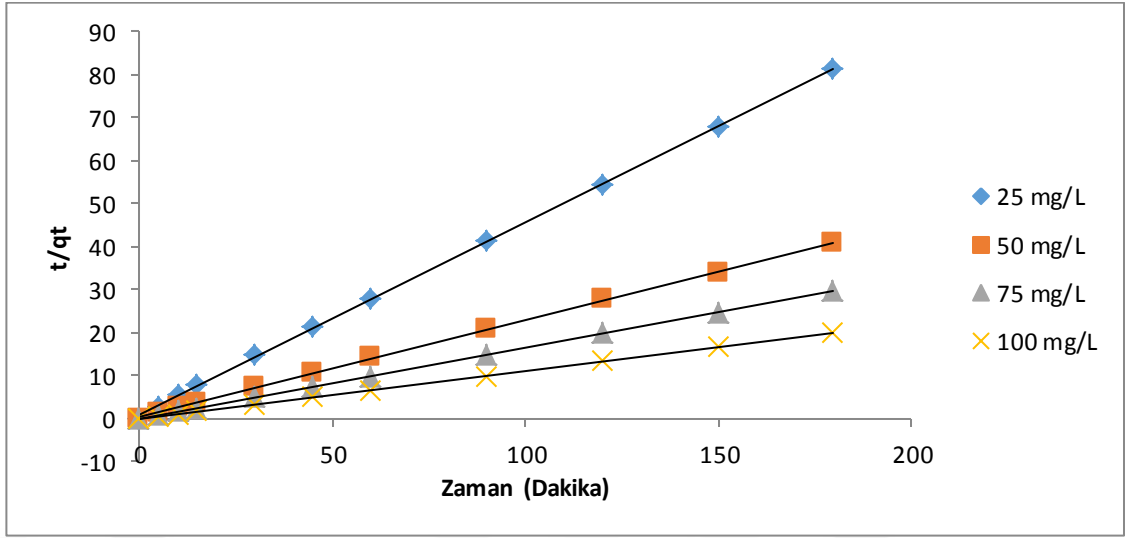
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{2,ad}$	R^2
25	2,398	0,840	0,9999
50	4,849	1,191	0,9999
75	7,272	0,409	0,9999
100	9,643	0,254	0,9999



Şekil 5. 27. Methylene blue için Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Tablo 5. 9. Malachite green İçin Yalancı İkinci Dereceden Hız Katsayılarının ($k_{2,ad}$) ($g/mg.dakika$) Değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	q_e	$k_{2,ad}$	R^2
25	2,236	0,222	0,9998
50	4,426	0,117	0,9997
75	6,0532	3,003	1
100	9,0497	0,686	1



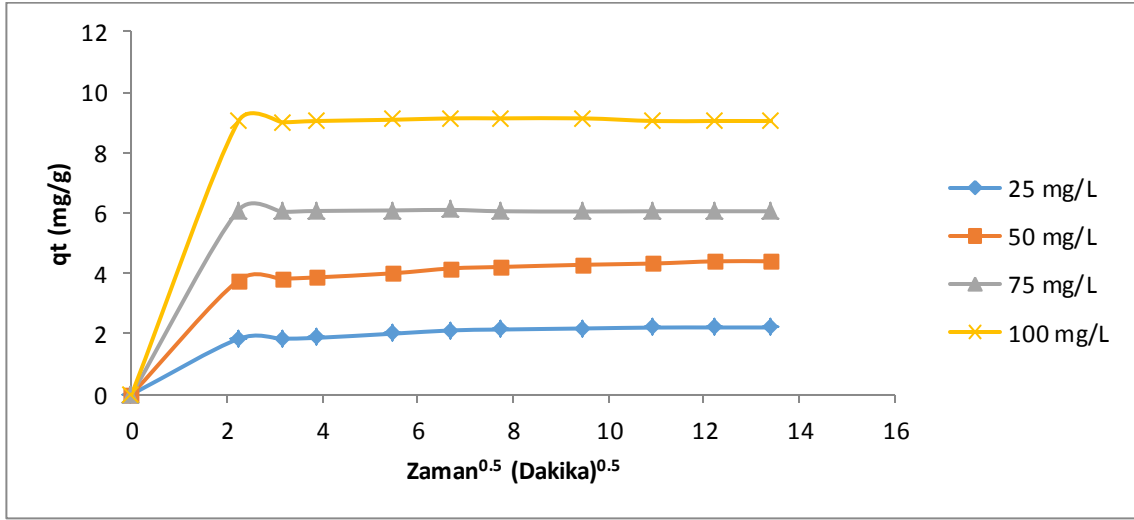
Şekil 5.28. Malachite green için Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

5.4.3 Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği

Parçacık içi difüzyon etkisi herhangi bir andaki birim absorban üzerine absorplanan adsorbat miktarı değerlerinin (qt) zamanın kareköküne karşı olan değişimleri ile hesaplanmaktadır. Methylene blue için Şekil 5.29-5.31’de ve Malachite green için Şekil 5.30-5.32’de bu alınan veriler gösterilmektedir. Methylene blue için Tablo 5.10’da ve Malachite green için Tablo 5.11’de gösterilen veriler elde edilen grafiklerin eğiliminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları bulunmuş ve bu hesaplar doğrultusunda gösterilmiştir.

Tablo 5.10. Methylene blue için parçacık içi difüzyon kinetiği

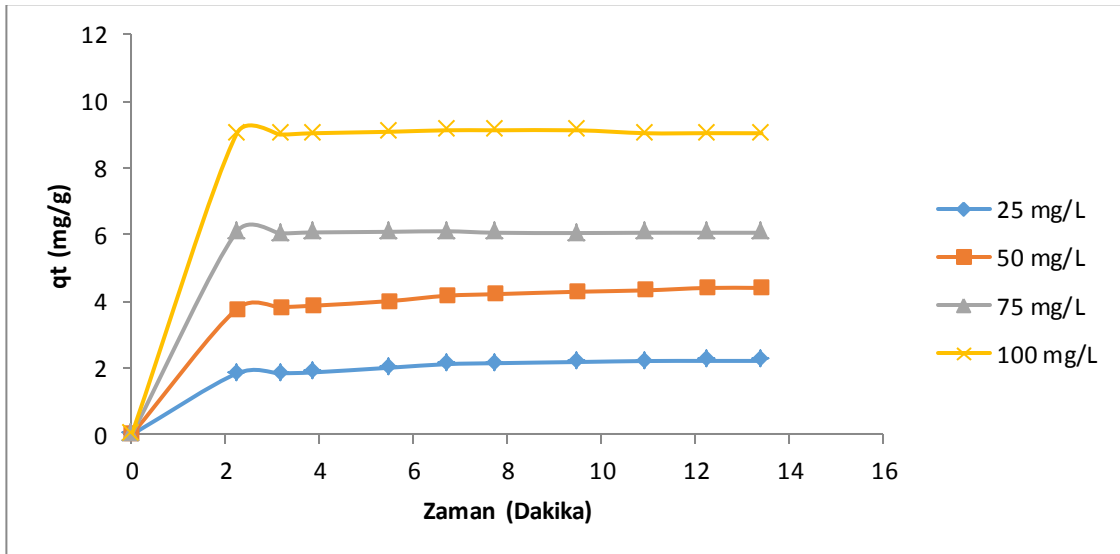
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	$k_{id}(mgg^{-1} dk^{-1/2})$	R^2
25	0,819	1
50	1,6835	1
75	2,7197	1
100	4,0357	1



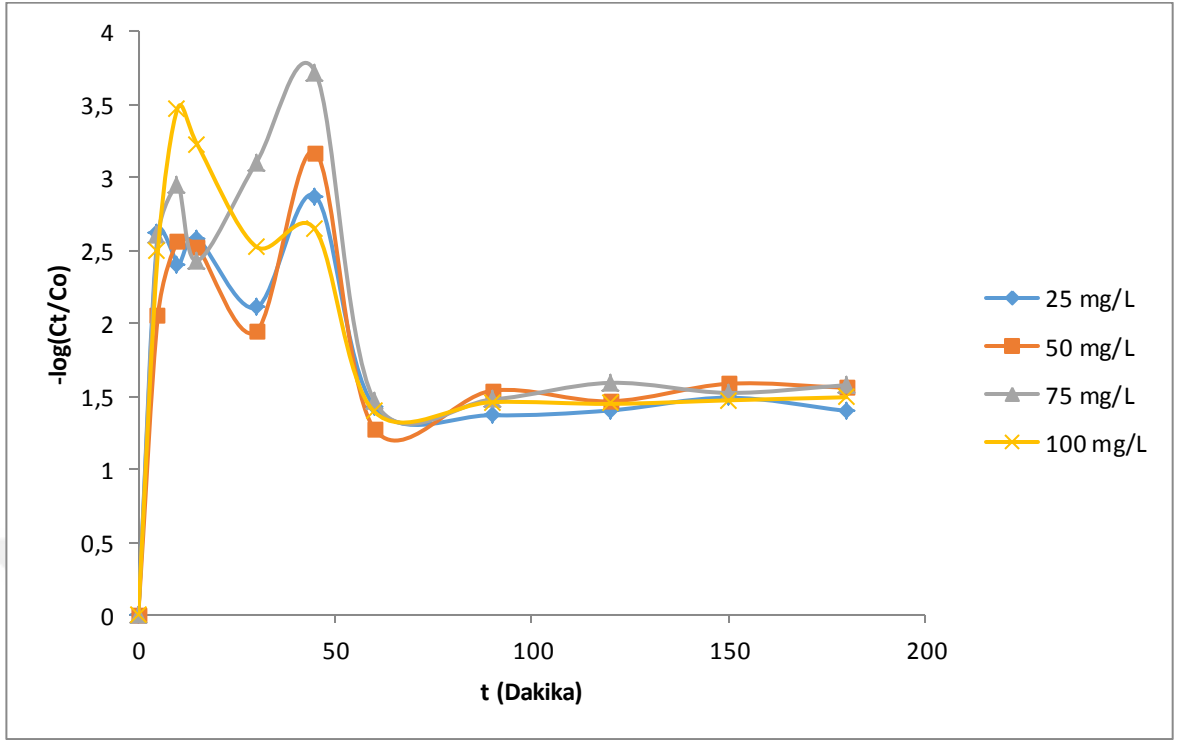
Şekil 5. 29. Metilen Blue İçin Parçacık İçi Difüzyon Etkisi

Tablo 5. 11. Malachite green için parçacık içi difüzyon kinetiği

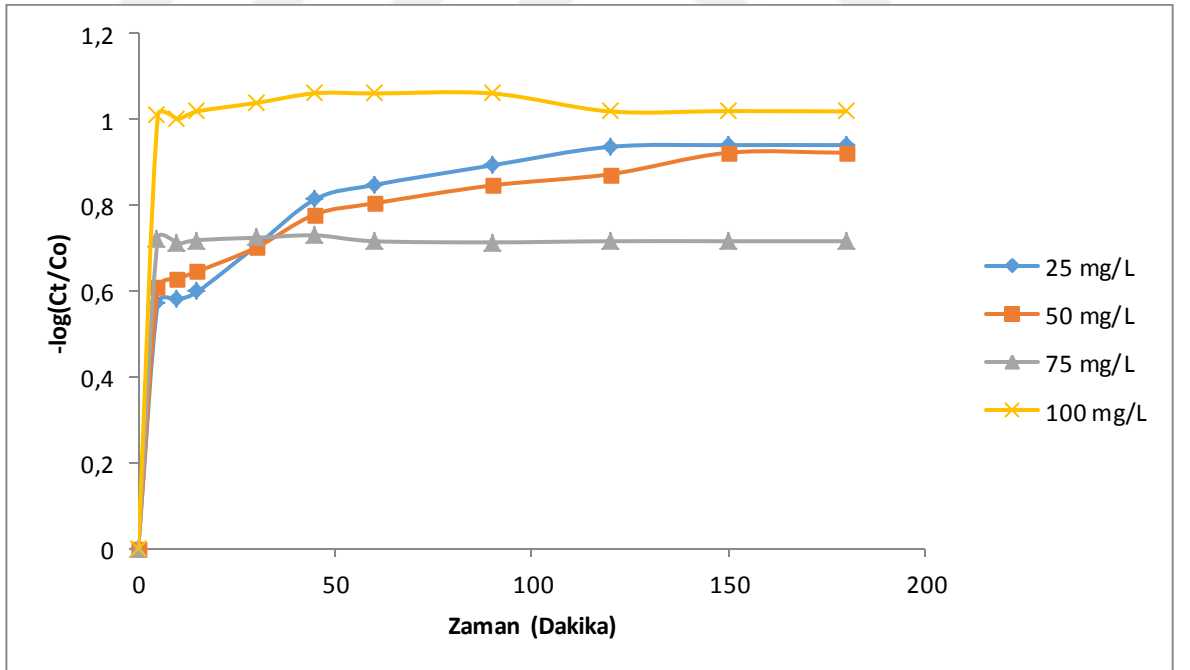
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	$k_{id}(mgg^{-1} dk^{-1/2})$	R^2
25	1,1154	1
50	2,2164	1
75	3,3457	1
100	4,4579	1



Şekil 5. 30. Malachite green İçin Parçacık İçi Difüzyon Etkisi



Şekil 5. 31. Methylene Blue Film Difüzyonu



Şekil 5. 32. Malachite green Film Difüzyonu

6 TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Çalışmada sulu çözeltilerden Methylene blue ve Malachite green boyar maddelerinin giderimi için çörek otu küspesi (*Nigella sativa* L.) adsorban olarak kullanılmıştır.
2. Kesikli bir sistemde küspenin (*Nigella sativa* L.) adsorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve alıkonma zamanının etkisi çalışılmıştır.
3. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir İzoterm Modeli hem Methylene blue ($R^2=0,999$) hem de Malachite green ($R^2=0,9996$) için en uygun izotermdir.
4. Ayrıca adsorpsiyonun kinetiği de çalışılmış ve her iki boyar maddenin de yalancı ikinci derece kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.
5. Çörek otu küspesinin morfolojik özellikleri SEM ile tespit edilmiştir. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra elde edilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyondan sonra yüzeyin boyar maddeyi tuttuğu görülmüştür.
6. Sonuç olarak Methylene blue ve Malachite green boyar maddelerinin gideriminde çörek otu küspesinin etkili, maliyetsiz ve tekstil endüstrisinde deşarj edilen atıksuların arıtılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür.

7 KAYNAKLAR

1. Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J.,1994. Characterization Of Textile Wastewaters-A Review, Environmental Technology, 15 :917-929.
2. Chern, J.M., Huang, S.N. 1998. Study Of Nonlinear Wave Propagation Theory. Dye Adsorption By Activated Carbon. Industrial Chemical Reasch, 37:253- 257.
3. Al-Degs, Y., Khrasheh, M.A.M., Allen, S.J, Ahmad, M.N., 2000. Effect Of Carbon Surface Chemistry On The Removal Of Reactive Dyes From Textile Effluent. Water Researce, 34 (3):927-935.
4. Yoo, E.S., Libra, J., Adrian, L., 2001. Mechanism Of Decolorization Of Azo Dyes In Anaerobic Mixed Culture. J. Environ. Engrg 127(9): 844-849.
5. İc1 Watercare 1991. Color In The Textile Effluent Environmental Brief No.1 Introduction To The Environmental Brief, İc1 Colors Textile Dyes Technology Group.
6. Işık, M., Sponza, D., 2001. Tekstil Atıksularının Oluşumu, Karakterizasyonu Ve Arıtım Yöntemleri. İv. Ulusal Ekoloji Ve Çevre Kongresi, 5-8 Ekim, Bodrum.
7. Mckay, G., 1981. Design Models For Adsorption System In Wastewater Treatment. J. Chem. Tech. Biotechnol., 31: 717-772.
8. Mckay, G., 1982. Adsorption Of Dyestuffs From Aqueous Solutions With Activated Carbon I : Equilibrium And Batch Contact-Time Studies. J. Chem. Tech. Biotechnol., 32: 759-731.
9. Blum, D.J.W., Suffet, I.H., Duguet, J.P. 1993. Estimating The Activated Carbon Adsorption Of Organic Chemicals In Water. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 23:121-136.
10. Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption Of Basic Dyes On Granular Activated Carbon And Natural Zeolite. Water Research, 35 (14): 3357-3366.
11. Sun, G., Xu, X., 1997. Sunflower Stalks As Adsorbents For Color Removal From Textile Wastewater. Ind. Eng. Chem. Res., 36:808-812.
12. Rytwo, G., Nir, S., Chepsin, M., Margules, L., 2000. Adsorption And Interactions Of Methyl Gren With Montmorillonite And Sepiolite. J Colloid And Interface Sci, 222:12-19.

13. Nassar, M.M., Hamoda, M.F., Radwan, G.H., 1995. Adsorption Equilibria Of Basic Dyestuff Onto Palm-Fruit Bunch Particles. *Water Science Technology*, 32:27-32.
14. Nassar, M.M., 1999. Intaparticle Diffusion Of Basic Red And Basic Yellow Dyes On Palm Fruit Bunch. *Water Science Technology*, 40:133-139.
15. Low, K.S., Lee, C.K., Heng, L.L., 1993. Sorption Of Basic Dyes By *Hydrilla Verticillata*, *Environmental Technology*, 14:115-124.
16. Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., 1997. Spectroscopy Of Rhodamine 6g Adsorbed On Sepiolite Aqueous Suspensions. *J. Colloid Interface Sci*, 187:1:105-112.
17. Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H., 1997. Adsorption Behaviour Of Reactive Dyes From Aqueous Solutions On Chitosan. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70:391-399.
18. Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., 1991. Comparative Cost Of Colour Removal From Textile Effluents Using Natural Adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50:257-264.
19. El-Geundi, M.S., 1991. Color Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques. *Water Research*, 25:3:271-273.
20. Al-Qudah, Z., 2000. Adsorption Of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34:295-4303.
21. Navasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal Of Dyes From Aqueous Solutions By Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Techonology*, 57:37-43.
22. Sarıkaya Y., "Fizikokimya", 1. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara(1993).
23. Z. Tez, Doktora Tezi, A.Ü.F.F., Ankara (1977).
24. <http://www.kimyaevi.org> 26.03.2013.
25. M. Hercan., Çörek Otu (*Nigella Sativa L.*) İle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2012.
26. Beler Baykal, B., Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program (ders notları) İstanbul Technical University, İstanbul.
27. Sarıkaya, Y. Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara (2003).

28. Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
29. Başural, Y. (1996). Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
30. Özmert, S., “Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma“, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta. (2005).
31. Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. Adsorption Techonology For Air And Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
32. Weber, J.R. Physicochemical Processes For Water Quality Control. Wiley Inderscience, Usa, 1972.
33. Ersoy, B., (2000) “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi Ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması“, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
34. F. Güzel, Fındık ve badem kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi Doktora Tezi, D.Ü.F.F., Diyarbakır (1991).
35. S. Yıldız., “Fizikokimya I“, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya (1995).
36. Etcı, Ö., “Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi“ , Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojiler Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze,(2008).
37. Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
38. Suen, S.Y.,” A comparison of isotherm and kinetic models for binarysolute adsorption to affinity membranes”. Journal of Chemical Technological Biotechnology, 65,249-257,(1995).
39. Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering. Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519s.
40. Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comperative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. Waste Management, 21:695-702.

41. Basibuyuk, M. And Forster, C. F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red Bl-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
42. Freundlich, H., "Colloid and Capillary Chemistry", Methuen, (1926).
43. Mckay, G., 1996. Use Of Adsorbents For The Removal Of Pollutions From Wastewater. *Crc Press*, New York, 186s.
44. Chiou, M.S., Ya-Li, H., 2002. Equilibrium And Kinetic Modeling Of Adsorption Of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads. *Journal Of Hazardous Materials*, B93:233-248.
45. Ho, Y. S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34:451-465.
46. Chu, H. C. And Chen, K. M., 2002a. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. *Process Bio.*, 37:595-600. 2002b. Reuse Of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes For The Adsorption Of Basic Dyes On Biomass. *Process Bio.*, 37 : 1129-1134.
47. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum Spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2):179-183.
48. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum Demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2):197-200.
49. Waranusantigul, P., Pokethityook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S., 2003. Kinetics Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela Polyrhiza*). *Environmental Pollution*, 125:385-392.
50. Ho, Ys., Wase, Daj., Forster, Cf., 1996. Kinetic Studies Of Competitive Heavy Metal Adsorption By Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technol*, 17:71-7.
51. Benguella, B. And Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies. *Water Res.*, 36:2463-74.
52. Raji, C., Anrudhan, T. S., 1998. Batch Cr(VI) Removal By Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics And Thermodynamics. *Water Res.*, 32(12):3772-3780.

53. Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998. Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living *Rhizopus Nigricans*, *Water Res.*, 32(5):1437-44.
54. Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus Niger*, *Bioresource Techno.*, 70:95-104.
55. Tünay, O. Ve Kabdaşlı, 1996. I. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.
56. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal Of Pcb's From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53:655-665.
57. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances In Environ. Res.*, 6:533-540.
58. Aksu, Z., 2002. Determination Of The Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters Of The Batch Biosorption Of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38:89-99.
59. Baytop, B., "Türkiye'de bitkiler ile tedavi", 2.Baskı, Nobel Tıp Kitapevleri Ltd. Şti, 189-190,(1999).
60. Türker, I., Bayrak, A. "Çörekotu (*nigella sativa* L.)'nun sabit ve uçucu yağ kompozisyonunun araştırılması", *Ekim Sayısı*, Standard, 128-137, (1997).
61. Kar, Y., "Çörekotu (*nigella sativa* L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi". Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya , 102, (2008).
62. <http://www.tuik.gov.tr/Start.do?jsessionid=5h0LhbjQ0sn1x7v9sybVsdK14J6SvyLYt35tQ7fMQ12ymF7r1pNK!1273191576> 27.11.2017
63. Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry* Vch, Weinheim, Germany, 496s
64. Shreve, R.N., Brigg, J.A., 1977. *Chemical Process Industries*, Mcgraw-Hill Book Company, 867s.
65. Seventekin, N., 1988. *Boyar Madde Kimyasına Giriş*. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
66. Pereira Jordão, C. P., Braganc, R., Fernandes, A., Ribeiro, K. L., Nascimento, B. S., Barros, P. M., Zn(II) adsorption from synthetic

solution and kaolin wastewater onto vermicompost, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 804–811, 2009.

67. Khaled, A., Nemr, A. E., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*. Volume 238, Issues 1–3, March 2009, Pages 210–232.
68. Moussavi, G., Khosravi R., 2011. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*. Volume 89, Issue 10, October 2011, Pages 2182–2189.
69. Aksu, A., Murathan A., Koçyiğit H., Reaktif Mavi 221'in Pomza İle Adsorpsiyonu ve Kinetiği. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, Cilt 26, No 4, 807-812, 2011.
70. Arslanoğlu H., Altundoğan, S. H., Tümen, F., Limondan Elde Edilen Sorbent Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazik Mavi-3 Giderilmesi Üzerine Çalışmalar. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
71. Polat, S., Kılıça, M., Pütüna, A. E., Pütünb, E., 2012. Şarap Fabrikası Üzüm Atıkları İle Metilen Mavisini Giderimi. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
72. Khatod, I., Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by neem leaf and orange peel powder, *Int. J. Chem. Technol. Res.* 5 (2013) 572–577.
73. Wawrzekiewicz, Monika. "Removal of CI Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters." *Chemical engineering journal* 217 (2013): 414-425.
74. Argun, M. E., Güçlü, B., Karatas, M., Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1079–1084.
75. Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L., Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* Volume 62, December 2014, Pages 437–445.
76. Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., ve Evcin, A., 2014. Bazik Mavi-16 Boyar maddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1:2 pp:29-38.

77. Sharma, N., Tiwari, D. P., Singh, S. K., The efficiency appraisal for removal of Malachite Green by potato peel and neem bark: isotherm and kinetic studies, *Int. J. Chem. Environ. Eng.* 5 (2014) 84–88.
78. Ertas, M, Acemioglu, B., Alma, M. H., Usta, M., 2010. Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution Using Cotton Stalk, Cotton Waste and Cotton Dust, *Journal of Hazardous Materials*, 183(2010), 421-427.
79. Hameed, B. H., Removal of Cationic Dye From Aqueous Solution Using Jackfruit Peel as Non-conventional Low-cost Sorbent *Jornal of Hazardous Material* 162(2009), 344-350.
80. Coşkun, R., (2011). Removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption onto crosslinked poly(4-vinylpyridine/ crotonic acid) and its N-oxide derivative. *Polym. Bull.* (2011) 67:125–140.
81. B.H. Hameed , D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 65–72.
82. A.K. Bayraktar, Doğal Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun, Nikel, Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Trabzon, 2012.
83. Mckay, G., 1998. Application of surface diffusion model to adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption* 4 (3&4), 361– 372.
84. Acemioglu, B., 2005. Batch Kinetic Study of Sorption of Methylene Blue by Perlit, *Chemical Engineering Journal*, 106(2005), 73-81.
85. Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., 2008. Removal of Basic Dye from Aqueous Medium Using a Novel Agricultural Waste Material: Pumpkin Seed Hull, *Journal of Hazardous Material* 155(2008), 601-609.

8 ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Elbistan Kahramanmaraş'da doğan Halis SEÇME, ilk, orta ve lise öğrenimini Mersin'de tamamlamıştır. 2011 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında başarılı bir şekilde bitirmiştir.

2015 yılında Bozok Üniversitesi Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalında Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI danışmanlığında **“Çörek Otu (*Nigella sativa* L.) Küspesinin Sulu Çözeltilerden Boya Gideriminde Kullanımının Araştırılması”** başlıklı teziyle Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır ve devam etmektedir.

İletişim Bilgileri

Adres : Turgut Türkalp Mahallesi Toroslar MERSİN

Telefon: 0 (534) 270 46 90

E-posta: halissecme@gmail.com

