

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**ELMA KABUĞU (VAN - MURADIYE) KULLANILARAK SULU  
ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Vedat AVCI  
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

VAN - 2017

## TEZ ONAY

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Vedat AVCI tarafından hazırlanan ve Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL danışmanlığında yürütülen “Elma Kabuğu (Van Muradiye) Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu” adlı bu tez, jürimiz tarafından ....02../05/2014 tarihinde oy birliği /oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK (Başkan)

İmza:.....



Yrd. Doç. Dr. İhsan ALACABEY (Üye)

İmza:.....



Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL (Üye)

İmza:.....



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

(imza)

Vedat AVCI

## ÖZET

### ELMA KABUĞU (VAN – MURADIYE ) KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONU

AVCI, Vedat  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL  
Mart 2017, 63 sayfa

Doğada bulunan ancak hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki miktarları her geçen gün artan boyar madde toksik etkileri ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle önem arz etmektedir. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan tekstil boyaları yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında birikebilir. Buldukları ortamlarda birikebilen tekstil boyaları, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir. Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sulara metilen mavisine rastlanmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmaları, Muradiye bölgesinde toplanan elma kabuğu ile yapılmıştır. Metilen mavisinin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan  $pH=5.15$ 'deki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen boyar madde konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Böylelikle  $pH 5.15$ 'de metilen mavisi ile elma kabuğu arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biosorpsiyon, Elma kabuğu, Metilen mavisi

## ABSTRACT

### APPLE SHELL (VAN-MURADIYE) IS USED FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS TEXTILE MATERIALS BY ADSORPTION

AVCI, Vedat

M. Sc., Thesis, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

March 2017, 63 pages

Industrial activities are present in nature but increasing rapidly are important because of the toxic effects of dyeing and environmental damage which are increasing day by day in the amount of water, soil and air environment the textile dyes that appear as a result of uncontrolled in the environment can exhibit toxic effects for their live life methylene blue ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7 bis) phenanthroline chloride has been used sector vlay as a redox indicator in the textile methylene blue is an contained in the waste water.

Adsorption studies have been carried out with apple shells collected in the Muradiye region. The adsorption mechanism at pH= 5.15 one of the physico chemical properties of methylene blue, concentrations and temperature were investigated so that it was observed that there were different adsorption behaviors methylene blue and apple shell at pH 5.15 methylene blue.

**Keywords:** Apple shell, Biosorption, Methylene blue

## ÖNSÖZ

Elma kabuğunun adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi isimli bu çalışma Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile bana rehberlik eden, tez konusunun önerilmesinden tamamlanmasına kadar geçen sürede benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım

Tezimin oluşmasında titizlikle çalışan ve bu konuda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Sayın Veysel BENEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisi ve desteği ile hep yanımda olan, varlığı ile güven veren sevgili eşime ve bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, hep yanımda olan anneme, babama sonsuz teşekkür ederim.

2017

Vedat AVCI

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
2. TEORİK BİLGİ .....	4
2.1. Adsorpsiyon .....	4
2.1.1. Adsorpsiyon türleri.....	5
2.1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	5
2.1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	6
2.1.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	6
2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler .....	7
2.2.2.1. Adsorbent tanecik boyutu .....	7
2.2.2.2. Sıcaklık .....	7
2.2.2.3. Başlangıç adsorbat derişimi.....	8
2.2.2.4. Ortam pH'ı.....	8
2.2.2.5. Adsorbatın çözünürlüğü.....	8
2.2.2.6. Adsorbent yüzey alanı .....	9
2.2.2.7. Adsorban maddeler .....	9
2.3. Adsorpsiyon Oluşum Mekanizması .....	10
2.4. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler .....	11
2.5. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik .....	11
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	12

	<b>Sayfa</b>
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	13
2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler.....	14
2.9. Adsorpsiyon Eşitlikleri .....	16
2.9.1. Langmuir izotermi.....	16
2.9.2. Freundlich izotermi .....	18
2.10. Boya ve Boyar madde Kimyası .....	19
2.11. Metilen Mavisi .....	23
2.12. Literatür Bildirişleri .....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	29
3.1. Materyal .....	29
3.1.1. Elma kabuğu.....	29
3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler .....	29
3.1.3. Deneylerde kullanılan Boyar maddelerin özellikleri .....	29
3.1.3.1. Metilen mavisi .....	29
3.1.4. Kullanılan cihazlar: .....	30
3.1.5 Kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	30
3.2. Yöntem.....	30
4.BULGULAR.....	32
4.1. Elma kabuğu üzerinde metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonuna derişimin etkisi .....	32
4.2. Adsorpsiyon izotermeleri.....	37
4.3. Adsorpsiyon kinetiği .....	41
4.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	55
KAYNAKLAR .....	57
ÖZ GEÇMİŞ .....	63

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. RL sabiti değerleri ve izoterm tipleri.....	18
Çizelge 4.1. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.....	41
Çizelge 4.3. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler .....	54

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1: Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2. 2: Metilen mavisi molekülünün açık formülü.....	27
Şekil 3. 1. Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı.....	29
Şekil 4. 1. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 25ppm, T: 298K].....	32
Şekil 4. 2. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 25 ppm, T: 308K].....	33
Şekil 4. 3. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 25 ppm, T: 318K].....	33
Şekil 4. 4. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 35 ppm, T: 298K].....	33
Şekil 4. 5. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 35 ppm, T: 308K].....	34
Şekil 4. 6. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 35 ppm, T: 318K].....	34
Şekil 4. 7. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 45 ppm, T: 298K].....	35
Şekil 4. 8. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 45 ppm, T: 308K].....	36
Şekil 4. 9. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 45 ppm, T: 318K].....	36
Şekil 4. 10. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (298 K).....	38
Şekil 4. 11. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (308 K).....	39
Şekil 4. 12. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (318 K).....	39
Şekil 4. 13. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).....	40
Şekil 4. 14. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).....	40
Şekil 4. 15. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).....	41
Şekil 4. 16. Metilen mavisinin (25 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.....	43

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4. 17. Metilen mavisinin (25 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	43
Şekil 4. 18. Metilen mavisinin (25 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	44
Şekil 4. 19. Metilen mavisinin (35 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	44
Şekil 4. 20. Metilen mavisinin (35 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	45
Şekil 4. 21. Metilen mavisinin (35 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	45
Şekil 4. 22. Metilen mavisinin (45 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	46
Şekil 4. 23. Metilen mavisinin (45 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	46
Şekil 4. 24. Metilen mavisinin (45 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	47
Şekil 4. 25. Metilen mavisinin (25 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	47
Şekil 4. 26. Metilen mavisinin (25 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	48
Şekil 4. 27. Metilen mavisinin (25 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	48
Şekil 4. 28. Metilen mavisinin (35 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	49
Şekil 4. 29. Metilen mavisinin (35 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	49
Şekil 4. 30. Metilen mavisinin (35 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	50
Şekil 4. 31. Metilen mavisinin (45 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	50
Şekil 4. 32. Metilen mavisinin (45 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	51
Şekil 4. 33. Metilen mavisinin (45 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi. ....	51
Şekil 4. 34. Metilen mavisi için $\ln K_c$ 1/T grafiği (25ppm) .....	53
Şekil 4. 35. Metilen mavisi için $\ln K_c$ 1/T grafiği (35ppm) .....	53
Şekil 4. 36. Metilen mavisi için $\ln K_c$ 1/T grafiği (45ppm) .....	54

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\Delta G$	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta H$	Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S$	Entropi değişimi (kJ/mol K)
A	Toplam yüzey
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabiti
$C_0$	Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)
$C_e$	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
g	Entropi faktörü
$k_f$	Freundlich izotermi sabiti (mol/g)
n	Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)
$q_e$	Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)
$q_m$	Tek tabaka kapasitesi ya da doygunluk kapasitesi (mol/g)
P	Adsorpsiyon denge basıncı
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini
$^{\circ}C$	Celsius (Sıcaklık birimi)
$A^0$	$10^{-10}m$

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
ml	Mililitre
d/d	Devir/dakika
rpm	Dakikadaki devir sayısı
$k_2$	Pseude ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
$k_c$	Denge sabiti
$C_a$	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/L)
$R^2$	Kolerasyon katsayısı
gr	gram

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bilgiler

İnsan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel atıklar neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların, hiç şüphesiz, vazgeçilmez ihtiyacı ve temel yaşam kaynağı sudur. Ancak günümüz fabrikaların üretim sonucu olarak atık sular oluşmaktadır. Günümüzde tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular, içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, renkli oldukları için de çevre estetiği açısından çirkin görüntülere neden olmaktadır. Çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak tanımlanır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Başlıca kirlilik çeşitleri: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirliliktir. Yerkürenin yüzde yetmişini oluşturan su kütlesi (hidrosfer) göz önüne alındığında ise su kirliliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır.

Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler su kirliliğini meydana getiren başlıca etkenlerdir. Bu kirlilik canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Tekstil ve boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde çevre sorunlarının başında gelmektedir. Boya ve tekstil fabrikalarının pek çoğunda arıtma sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiki çeşitli boyar maddeler ve bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal iyonlarından dolayı ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve

gazların çözünlürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksin etki yaptığı bilinmektedir (Serin, 2010; Yağız, 2016).

Çevre kirliliği bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve çevre üzerinde yapısal zararlar meydana getiren, onun niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal dengeyi bozan çeşitli ekolojik zararlardır. Değişik kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirlilik çeşitlerine örnek olarak gösterilebilir. Özellikle su ve havanın canlıların yaşamı için hayati öneme sahip olmalarından dolayı çevre kirliliğinde en çok dikkat çeken alanlardır. Yerleşim alanları, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal ilaçlar, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ile toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca etkenlerdir. Bunların hepsi doğrudan veya dolaylı olarak sadece hali hazırdaki değil aynı zamanda gelecekteki canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir.

Sınırsız ihtiyaçlar ve kıt kaynaklar ilişkisi üzerinden açıklanan insan ve doğa ilişkisi özellikle de günümüzde nüfusun hızla artması ve teknolojik gelişmelerden dolayı çok daha hassas bir noktaya gelmiş bulunmaktadır. Artan insan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürünlerin üretiminin baş döndürücü hızla gelişmesi dünyayı ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek değişik çevre sorunları ile karşı karşıya getirmiştir. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği başta olmak üzere çeşitli sağlık sorunları ve bazı canlıların soylarının tükenmesi gibi birçok sorunu da beraberinde getirmiştir.

Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan ağartma, boyama ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atık su oluşmaktadır (Erdem, 2004; Eser, 2013).

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; çözültü ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon; tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon; katıya adsorplayıcı (adsorban); katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir (Çiçek, 2005; Alacabey, 2014).

Adsorpsiyon, atıkların arıtılmasında maliyeti düşük olduğundan genellikle tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir. Konvansiyonel metod için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimlidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun, atık suda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı boyayı bölmeden, parçalamadan atık sudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003; Eser, 2013).

### **2.1.1. Adsorpsiyon türleri**

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır

#### **2.1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003; Eser, 2013).

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003; Eser, 2013).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin moleköl yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir (Eser, 2013).

### 2.1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması aşağıdaki şekilde yapılır.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır (Yörükoğulları, 1997; Yağız, 2016).

2. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalır, sıcaklık yükseldikçe kimyasal adsorpsiyon ise artar.

3. Yeteri seviyede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikilinin türüne bağlıdır ve türler arasında kimyasal ilgi gerekir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonunun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tek tabakalı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir.

### 2.1.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik Adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı 2003; Eser, 2013). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der

Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Al-Ghouti, 2003; Babel 2003; Eser, 2013).

## **2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

### **2.2.2.1. Adsorbentın tanecik boyutu**

Bir adsorbentın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerden biridir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentın adsorplama hızından daha büyüktür (Keskinler ve ark., 1994; Yağız, 2016).

Adsorbentın tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı buna bağlı olarak artmaktadır.

### **2.2.2.2. Sıcaklık**

Genellikle sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Bunlara ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2007; Yağız, 2016).

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan

türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir, 2006).

### **2.2.2.3. Başlangıç adsorbat derişimi**

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceğinden adsorbant tarafından adsorplanan molekül miktarı da değişecektir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem ve ark., 2004).

### **2.2.2.4. Ortam pH'ı**

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbant yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir (Yağız, 2016).

### **2.2.2.5. Adsorbatın çözünürlüğü**

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir (Yağız, 2016).

### 2.2.2.6. Adsorbentin yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar (Yağız, 2016).

### 2.2.2.7. Adsorban maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel gözenek boyutları büyük reçineler, bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış  $Al_2O_3$ ); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın  $230^{\circ}C$ 'den  $815^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğer killerdir. Asitle ( $H_2SO_4$  veya  $HCl$ ) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur.  $H_2SO_4$  veya  $HCl$  ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılı ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü,  $600-900^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO<sub>2</sub> ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon, özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 A<sup>0</sup>'luk (A<sup>0</sup>=10<sup>-10</sup>m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler) 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10<sup>-4</sup> mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2007).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alüminasilikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler 3-10 A<sup>0</sup> por boyutuna sahiptirler. Zeolitler; kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 A<sup>0</sup> yüzey alanı 300-1200 m<sup>2</sup>/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2007; Yağız, 2016).

### 2.3. Adsorpsiyon Oluşum Mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü ise çeken kuvvet

dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2007).

#### **2.4. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler**

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi artırımının son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2007).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

#### **2.5. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik**

Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma

noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948; Eser, 2013).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1. Mikro (çok küçük) Gözenekler: Bunların yarıçapları 15 Å'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2. Yarı Mikro (küçük) Gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. Makro (büyük) Gözenekler: Yarıçapları 150 Å'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

## 2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Katı-sıvı faz sistemlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan 1. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi ilk olarak Lagergren tarafından türetilmiştir. Katı faz konsantrasyonu esas alınarak adsorpsiyon proses için Lagergrenpseude birinci mertebeden hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Eser, 2013).

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = b \exp\left(-\frac{kt}{\tau}\right) \quad (2.1)$$

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

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

t: zaman (dakika)

$k_1$ , : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>)  
 pseudoe ikinci mertebeden hız ifadesine de uygulanmıştır. İkinci mertebeden hız ifadesi

$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir.

$k_2$ ,:Pseude ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

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

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

t: zaman (dakika).

## 2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için aşağıdaki denklemde  $\Delta H$  değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

$\Delta G$  : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta H$  : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S$  : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

$k_c$ : Denge sabiti.

$$I = \frac{\Delta G}{R} \quad (2.4)$$

$K_c$ : Denge sabiti

$C_{ads}$ : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/L)

$C_e$ : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan  $K_c$  aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -R \ln K_c \quad (2.5)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak,  $\ln K_c$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H$ 'ı ve kesişim noktası da  $\Delta S$ 'i verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.6)$$

$\Delta H$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Eser, 2013).

## 2.8. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe

geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Alacabey, 2014).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı  $R^2$ 'nin 0.95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Kayacan, 2007; Alacabey, 2014).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atık su, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

## **2.9. Adsorpsiyon Eşitlikleri**

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için çeşitli izoterm modelleri uygulanır. Bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich izoterm modelleridir.

### **2.9.1. Langmuir izotermi**

Langmuir izoterminin geçerli olduğu adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Boyar maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur. 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. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q = \frac{q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir.  $C_e/q_e$  değerinin  $C_e$  değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi  $1/q_m$  sabitinin değerini verirken kayma noktası da  $1/bq_m$  değerini verir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma  $R_L$  sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır (Namasiyawam ve Kavitha, 2002; Yağız, 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (2.8)$$

Burada,  $R_L$  boyutsuz ayırma faktörü sabiti,  $b$  adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Coise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir (Aksu, 2006).

$R_L$  sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Başbüyük, 2003; Prasad ve Srivastava, 2009). Çizelge 2.1’de  $R_L$  değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Çizelge 2.1.  $R_L$  sabiti değerleri ve izoterm tipleri

$R_L$ ( boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$RL > 1$	Uygun Olmayan
$RL = 1$	Lineer
$0 < RL < 1$	Uygun
$RL = 0$	Tersinmez

### 2.9.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

$C_e$  ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$K_f$  ; Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir.  $K_f$ 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

$n$  ; Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle  $n$  değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Langmuir denklemindeki  $q_m$  terimi  $k'$  ya,  $b$  ise  $n'$  ye karşılık gelmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{n} \ln k + \frac{1-n}{n} \ln C_e \quad (2.10)$$

olup  $\log C_e$  değerlerine karşılık  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçirilirse eğimi  $1/n$  ve kayma değeri  $\log k$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $k$  değerleri bulunur.

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin lineer olduğu izoterm çeşidinin adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir (Özdemir, 2005; Yağız, 2016).

## 2.10. Boya ve Boyar madde Kimyası

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir (Ekinci, 2007; Yağız, 2016).

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme yada silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008; Yağız, 2016).

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşa sabitlenmesini sağlayan gruptur (Correia ve ark., 1994).

Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir (Zollinger, 1991).

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle  $-NH_2$ ,  $-OH$  gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller  $-COOH$  veya  $-SO_3H$ 'dir. Bu oksokromozomlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar. Fakat  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  gibi radikaller boyaların kimyasal sınıflandırılmasından sorumludurlar (Shreve ve Brink, 1977; Yağız,2016). Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar (Seventekin, 1988).

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

Bazik boyar maddeler katyonik boyar maddeler olup renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir (Seventekin, 1988). [ Renkli Katyon ]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bu boyar maddeler yün liflerindeki –COOH grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini direkt olarak boyaya bilmektedir.

Bazik boyar maddeler parlak ve canlı renk vermelerine karşın yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Seventekin, 1988).

Poliakrilonitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyar maddeler, bugün poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin poliakrilonitril lifleri üzerindeki haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Substantif (Direk) boyar maddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup, çözücü grup olarak –SO<sub>3</sub>Na grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıkları gösterirler (Seventekin, 1988).

Diazolama boyar maddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest –NH<sub>2</sub> grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme komponentiyle molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyar maddelere diazolama boyar maddeleri adı verilmektedir (Seventekin, 1988).

Asit boyar maddelerinin genel formülleri Bm<sup>-</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (Bm: Boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla –SO<sub>3</sub>H sülfonik asid grubu veya COOH karboksilik asid grubu içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonikmodifiyeakrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990; Yağız, 2016).

Mordan boyar maddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları

vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyar maddelerdir (Seventekin, 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyar maddelerinin  $H_2SO_4$  ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyar maddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyar maddesi şekline dönüştürülürler (Seventekin, 1988).

Reaktif boyar maddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs, ve ark., 2000; Yağız, 2016).

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktır (Özcan, 1978; Yağız, 2016).

Kükürt boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda  $Na_2S$  ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenerek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyar madde grubudur. Ancak renkleri mattır (Seventekin, 1988).

İnkişaf boyar maddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir. Oksidasyon boyar maddeleri, küçük moleküllü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyar maddelerdir. Ftalogen boyar maddeleri, İsoindol

türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyar maddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyaninler pigment boyar maddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfo grubu içeren suda çözünen ftalosiyanin boyar maddeleri ise substantif boyar maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Seventekin, 1988).

Dispersiyon boyar maddeleri; suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990; Yağız, 2016).

Pigment boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyar madde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmaktadır (Seventekin, 1988).

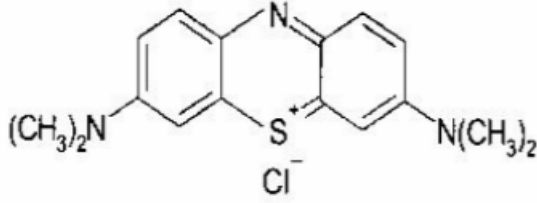
Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için dört özelliğe sahip olması gerekir:

- I) Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.
- II) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.
- III) Elyaf ile boyar madde arasında affinite (=substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.
- IV) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir. Yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır (Kuruloğlu, 2006; Yağız, 2016).

## 2.11. Metilen Mavisi

Metilen mavisi katyonik bir boyadır. Koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmuştur ve kokusuzdur. Metilen mavisinin çalışmamız için seçilme sebebi, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide en çok kullanılan boyar madde olmasıdır. Kullanım alanları kısaca; kağıt boyama, saç boyası, yün ve kumaş boyama gibi. Metilen mavisi, molekül ağırlığı 319.86 g/mol olan

ve  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$  formülü ile ifade edilen bir maddedir. Yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1: Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

Yüksek derecede zehirli olduğu söylenemez fakat çeşitli zararlı etkileri vardır. Solunması durumunda kısa periyotlarda nefes alınmasını artırabilir ve nefes zorluğuna yol açar. Ağızla temasında yanıcı bir his oluşturur ve kalp atışlarında artışa, şok durumuna, mide bulantısı, kusma, ishal, gastrit, siyanoz, sarılık, kuadripleji ve insanda hücre nekrozlarına neden olabilir (Kayacan, 2007).

## 2.12. Literatür Bildirişleri

Granül ya da toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Waranusantigul ve ark., 2003). Bu nedenle son zamanlar da ucuz maliyetli ve iyi boyar madde giderimi sağlaması açısından çeşitli adsorbentler kullanılmıştır.

McKay ve arkadaşları asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller's toprağını incelemiş ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Kumar ve ark., 1987).

Potgieter ve arkadaşları çevreye toksik etkileri olan ve canlı vücudunda birikime sebep olan Cu, Ni, Cr, Pb ağır metallerin bir kil türü olan palysgorskite kili ile kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemiş ve artan temas süresi, adsorbent miktarı ve pH değerleri için başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Potgieter ve ark., 2006).

Gomez-Jimenez ve arkadaşları sulu çözeltiden aktif karbon üzerine 2, 4, 5 triklorasetik asitin adsorpsiyonunu (Gómez-Jimenez ve ark., 1987), Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Asfour ve ark., 1985).

Gürses ve arkadaşları metilen mavisi sorpsiyonuna ait adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Halsey, Henderson, and Harkins–Jura modellerine iyi bir şekilde uyduğu ancak özellikle yüksek konsantrasyonlarda BET ve Freundlich modellerinden saptığı bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpisi ve entropisi  $-7.99$  kJ/mol and  $25.41$  J/K mol olarak bulunmuştur (Gürses ve ark., 2004).

El Qada ve arkadaşları aktifleştirilmiş bütümlü kömürden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, denge adsorpsiyon izotermi araştırılmış; Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izotermi uygulandığı çalışmada, adsorpsiyonun Redlich-Peterson izotermine uyduğu tespit edilmiştir (El Qada ve ark., 2006).

Robinson, Chandran ve Nigam; sentetik tekstil boya atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon ile boyaların giderimini çalışmışlardır. Yürütülen çalışmada tekstil boyar maddelerinin giderimi için ucuz, kolay ulaşılabilen, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının etkinliği detaylı olarak incelenmiştir.  $10 - 200$  mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında yürütülen deneyler, beş tekstil boyasının eşit miktarda birleşimi ile oluşturulan sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent partikül boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür.  $2 \times 4$  mm partikül boyutunda 1g elma posasının, sentetik atık sudan %81'lik boya giderimi ve  $600$  µm partikül boyutunda % 91 giderim ile daha iyi bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir. Elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına kıyasla daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich

izotermine göre incelenmiş ve her iki izotermin de elma posası kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonunda uygulanabileceği belirlenmiştir (Robinson ve ark., 2001).

Hameed ve El- Khaiary, kamyş talaşı üzerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu 300 °C' de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve ayrıca adsorpsiyon izotermini ve kinetiğini de araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması da incelenmiş ve adsorpsiyonun kısa sürede film difüzyonu tarafından kontrol edildiği ve uzun sürede ise por difüzyonu ile kontrol edildiği görülmüştür (Hameed ve El-Khaiary, 2008).

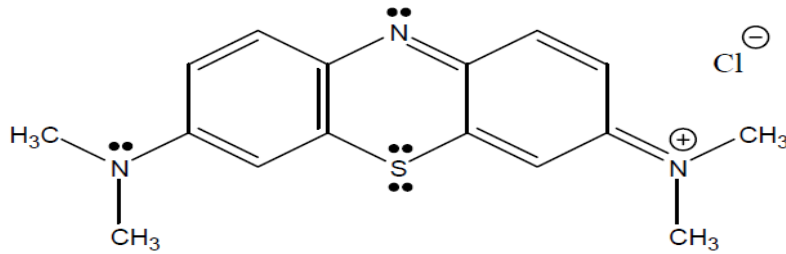
Sartape ve ark, ucuz bir adsorbent olan ağaç elması kabuğu (*limonia acidissima*) kullanarak adsorpsiyon tekniği ile sulu çözülden malaşit yeşilinin giderimini çalışmışlardır. Adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı değişkenlerin etkisi araştırılmış ve optimum deneysel şartlar tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modelinin 299 K de 8,645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyon değişimi gösteren FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Termodinamik sonuçlar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir (Sartape ve ark., 2014).

Guo ve ark. (2005) pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon üzerine sulu çözülden Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş ve artan konsantrasyon, pH ve sıcaklık değerleriyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun artan iyonik şiddetin etkisiyle arttığı belirlenmiştir (Guo ve ark., 2005).

Özer ve ark. kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözülden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya derişim, sıcaklık, parçacık boyutu etkisi incelenmiş olup optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışma sonucuna kurutulmuş fıstık kabuklarının metilen mavisinin çıkarışmasında iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varılmıştır (Özer ve ark., 2007).

Acemioğlu ve ark. yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için biyosorbent olarak *Asperillus wenti* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon üzerine sıcaklık, çözeltinin pH'sı, başlangıç boya derişimi ve denge temas süresi etkileri çalışıldı. Denge temas süresi maksimum boya biyosorpsiyonu için 120 dk olarak bulundu. Sıcaklık arttıkça biyosorplanan boya miktarı azalırken çözelti pH'sı ve başlangıç boya derişiminin artmasıyla boya miktarı arttığı gözlendi (Acemioğlu ve ark., 2005).

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. Pamuğun kalitesi, bazen metilen mavisi adsorplama kapasitesiyle ölçölür ve sonuç metilen mavisi sayısı olarak ifade edilir. Bu sayı incelenen miktar pamuğun serbest karboksil gruplarının sayısıyla ilgilidir. Metilen mavisi sayısı kullanılarak, 1 g tütün tarafından renksizleştirilen % 1'lik metilen mavisi çözeltisinin hacmi de bulunabilir. Ayrıca mangal kömürünün adsorpsiyon gücü de metilen mavisi kullanılarak ölçölür. Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışimlarıyla birlikte çok etkilidir. En yaygın kullanım alanı redoks indikatörü olaraktır. Süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve özünmüş  $O_2$  belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanıldığı rapor edilmektedir.



şekil 2. 2: Metilen mavisi molekülünün açık formölü.

Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Atık sularda bulunan toksik organik maddelerin tayini ve sudan uzaklaştırılması ile ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür (Yaşar ve Özcan, 2004).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Elma kabuğu

Deneyleerde kullanılan elma kabuğu Van ili Muradiye ilçesinde yetiştirilen elmalardan elde edilmiştir. Elma kabukları kurutulduktan sonra öğütücüde öğütüldü ve gözenek büyüklüğü 0.042 mm (420 Mesh) olan elekten geçirildi.

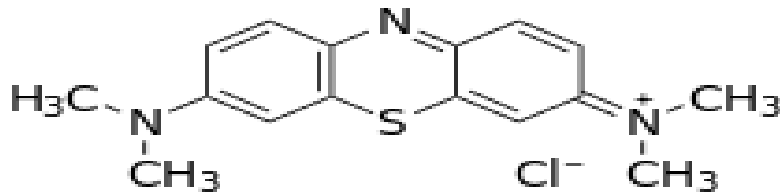
##### 3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneyleerde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl) ve metilen mavisi, analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir.

##### 3.1.3. Deneyleerde kullanılan Boyar maddelerin özellikleri

###### 3.1.3.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi genellikle oksit yüzeyleri ile iletişime girer. 373.9 g/mol molekül ağırlığına sahip olan metilen mavisi bazik karakterli olup 663 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon gösterir. Şekil 3.1' de Metilen Mavisinin açık gösterimi verilmiştir.



Şekil 3. 1. Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı.

### 3.1.4. Kullanılan cihazlar:

**Elektronik Terazı (Radwag):** Maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

**UV spektroskopisi (T80+):** Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonunu okumak için kullanıldı.

**pH metre:** Boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

**Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu:** Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

**Cam malzemeler:** Çeşitli ebatlarda pipet, balon, joje, mezürler, erlen, beher, huniler ve santrifüj tüpleri).

### 3.1.5 Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde kullanılan metilen mavisi için stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra gerekli seyreltmeler yapılarak 25 mg/L, 35 mg/L, 45 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

## 3.2. Yöntem

Adsorpsiyon deneyleri 3 gr elma kabuğu ile 10 ml boya çözeltilerinin 110 d/d karıştırılma hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 3'er mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4200 rpm'de 8dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorpsiyonları, UV-visiblespektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda ( $\lambda_{max}$ ) Metilen mavisi için 663 nm'de ölçüldü. Elma kabuğu üzerine adsorplanan boya madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonun çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

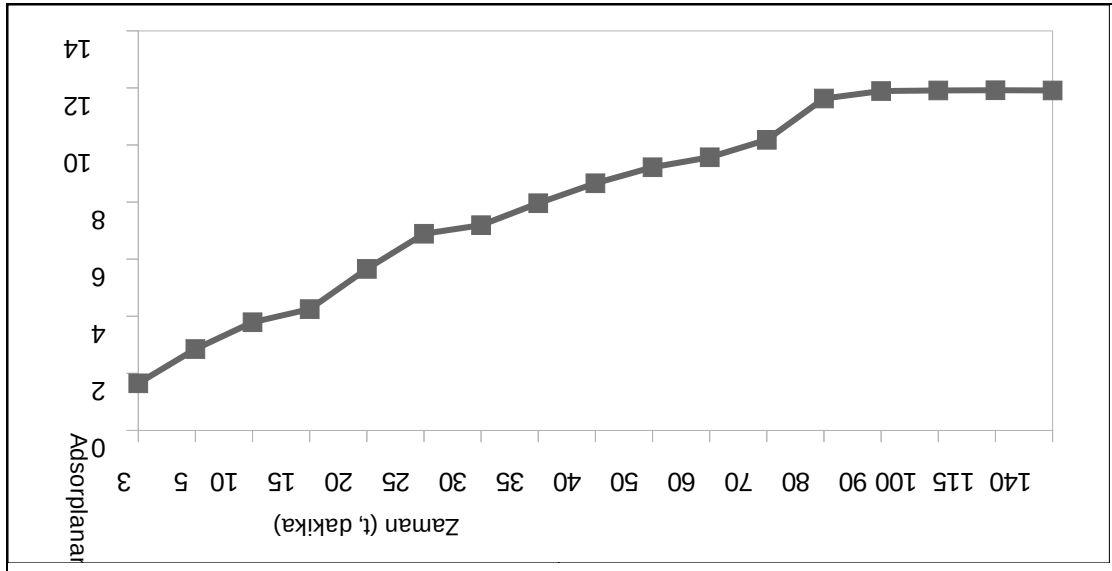
Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 25 mg/L, 35 mg/L, 45 mg/L'lik boya madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Metilen

mavisinin elma kabuğu ile adsorpsiyonunun her bir derişim için 25°C, 35°C ve 45°C’de metilen mavisi için doğal pH 5,15’de gerçekleştirildi.

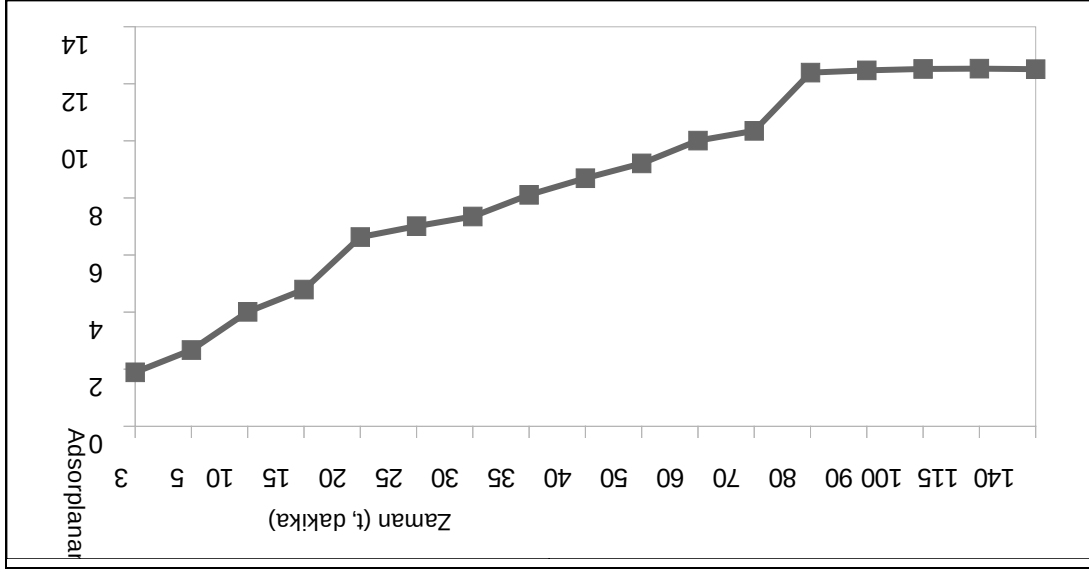
## 4.BULGULAR

### 4.1. Elma kabuğu üzerinde metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonuna derişimin etkisi

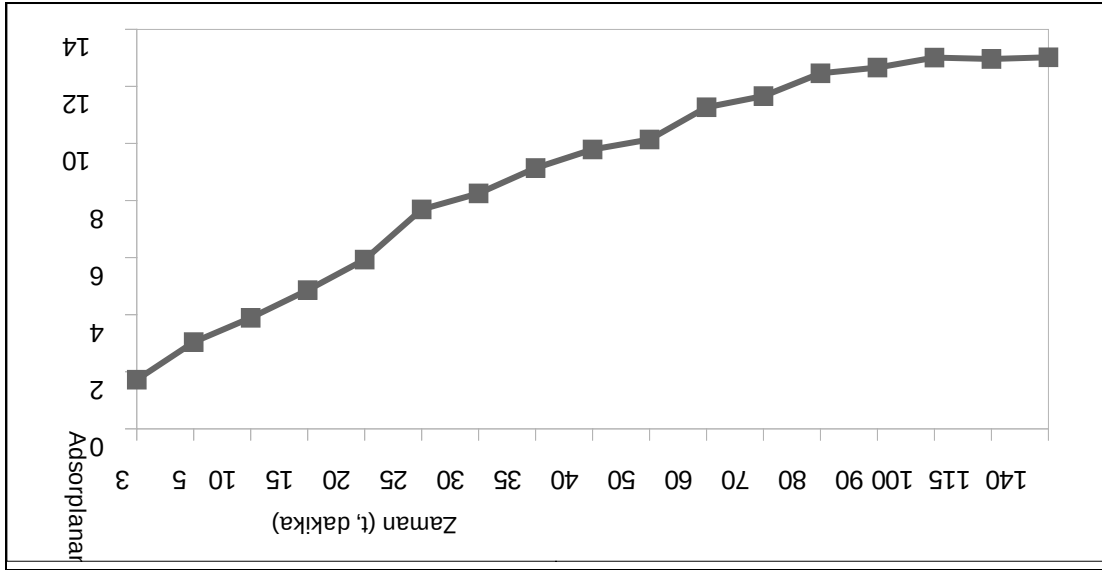
Elma kabuğu adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek amacıyla çözelti 25-45 ppm aralığında farklı çözeltiler kullanılarak değiştirilmiştir. Elma kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi Şekil 4.1' de verilmiştir.



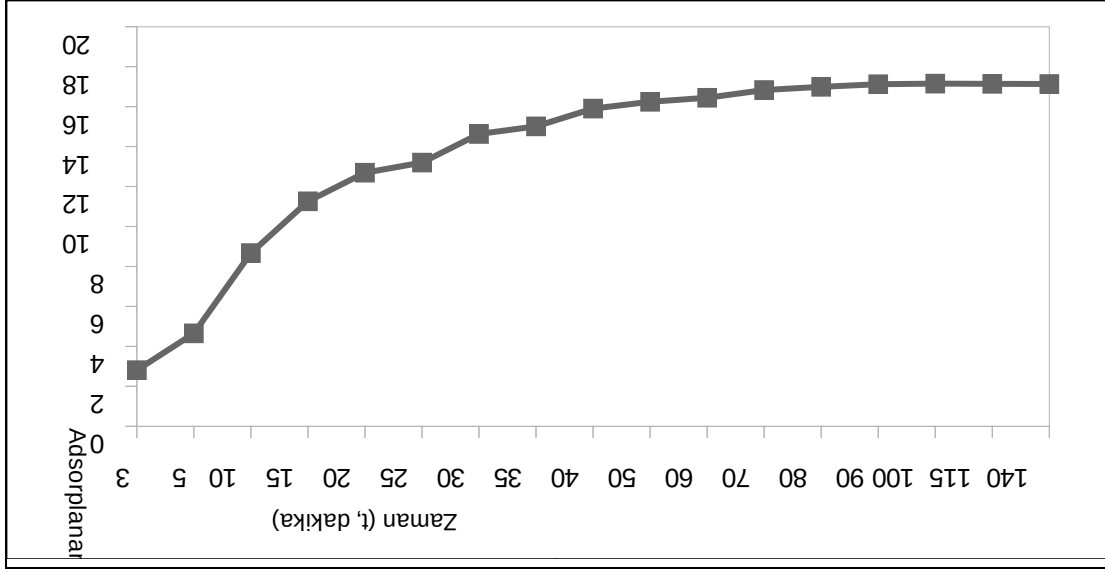
Şekil 4. 1. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 25ppm, T: 298K].



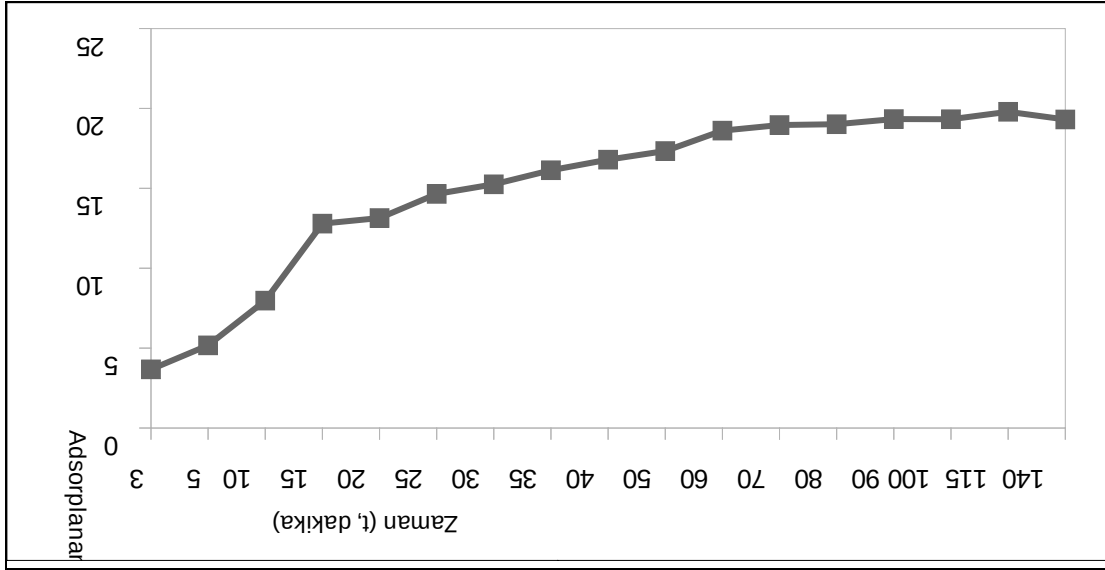
Şekil 4. 2. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 25 ppm, T: 308K].



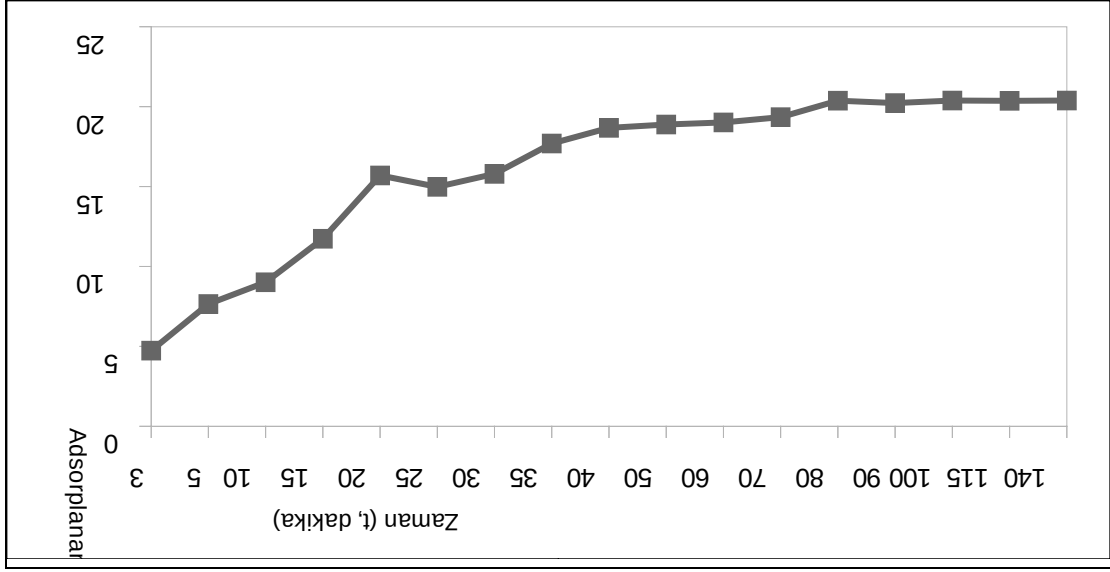
Şekil 4. 3. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 25 ppm, T: 318K].



Şekil 4. 4. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 35 ppm, T: 298K].



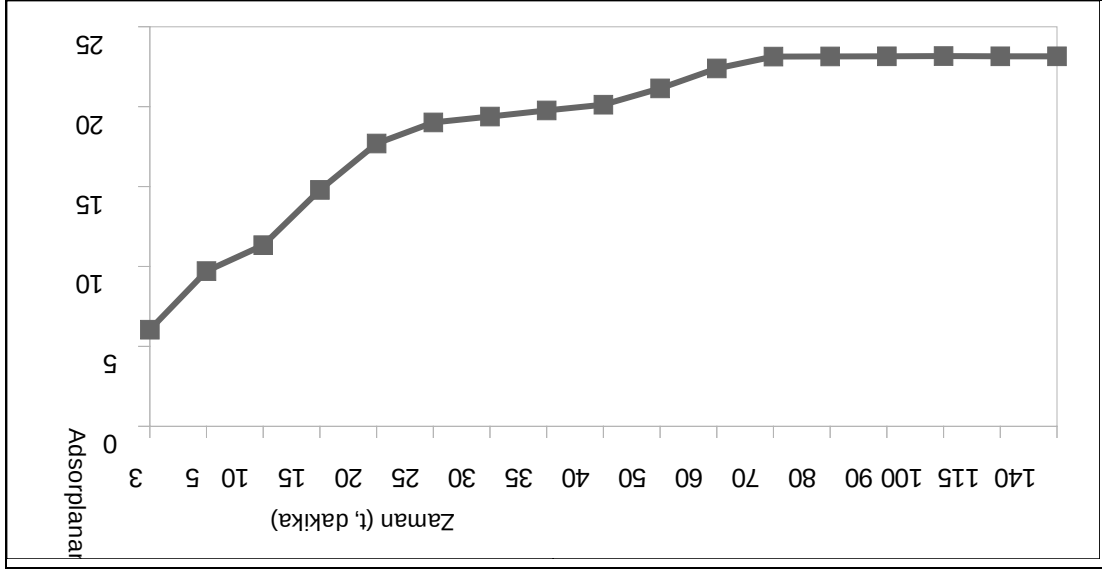
Şekil 4. 5. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 35 ppm, T: 308K].



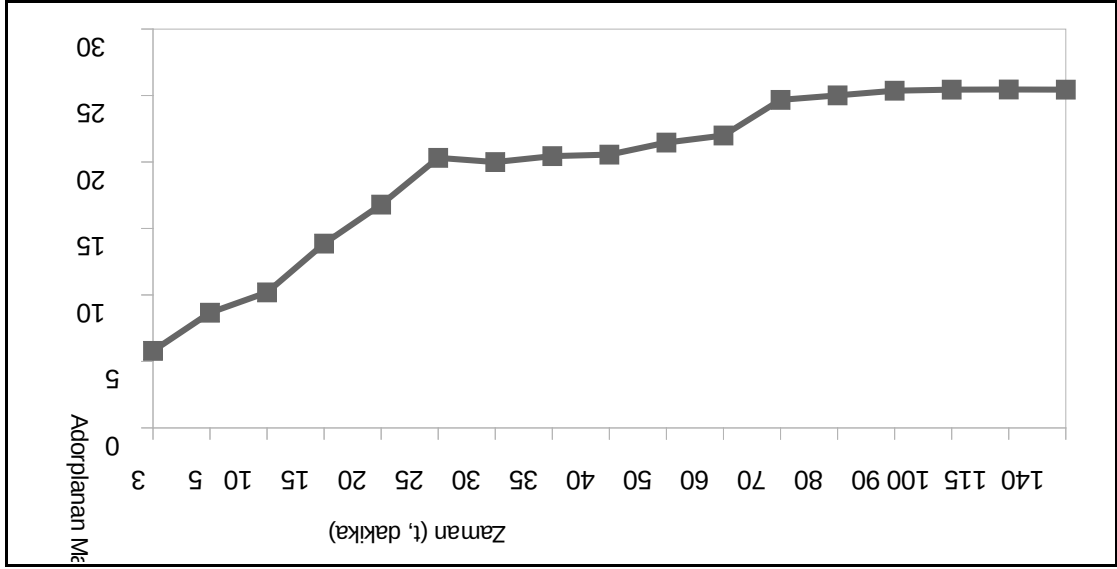
Şekil 4. 6. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 35 ppm, T: 318K].



Şekil 4. 7. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 45 ppm, T: 298K].



Şekil 4. 8. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 45 ppm, T: 308K].



Şekil 4. 9. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [ $C_0$ : 45 ppm, T: 318K].

## 4.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta çözültide kalan denge adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban, adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite, fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermeler son derece önemlidir. Ayrıca bu tür izotermeler kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermelerini tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir (Atalay, 2007). Ancak Voice ve Weber (1983)'in belirttiği gibi bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

Bu çalışmada elma kabuğu kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisi  $T_1$ : 298 K,  $T_2$ : 303 K,  $T_3$ : 313 K deki sıcaklıklarda çözültiden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. 3 gram elma kabuğu numuneleri ve 500 mililitre çözülti her bir deneme için kullanılmıştır.

Denge çalışmalarının yapılması, adsorbentın kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentın yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermeleri sabitlerinin tayini için gereklidir.

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip eşitlik (4.1) ve (4.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir. Hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

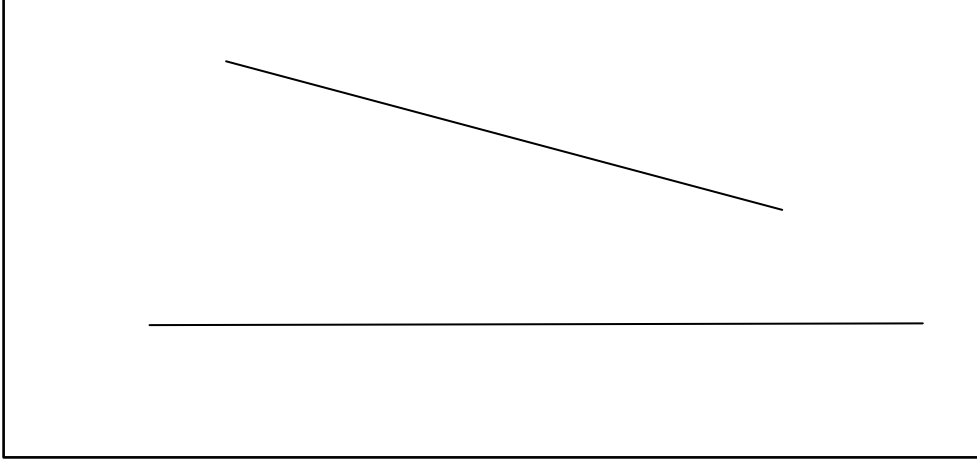
Langmuir bağıntısının lineerformu;

$$C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (4.1)$$

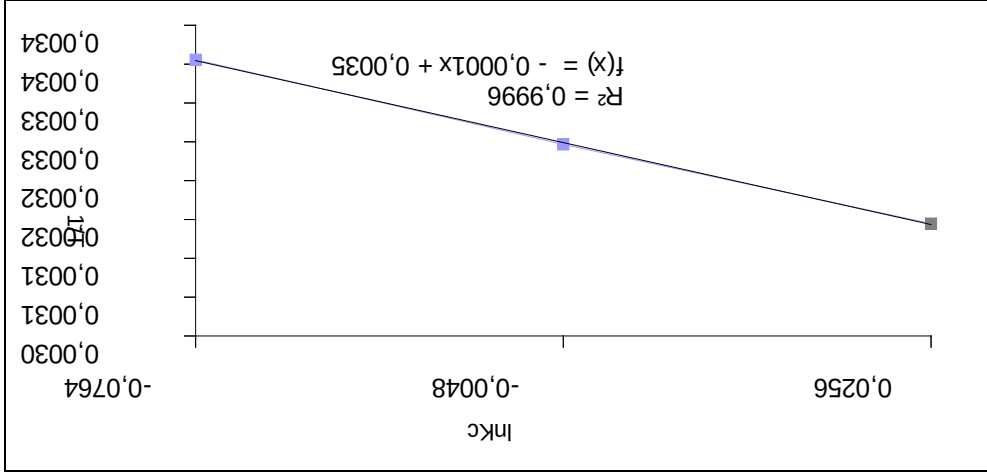
Freundlich bağıntısının lineerformu;

$$\log q_e = \log k_f + n \log C_e \quad (4.2)$$

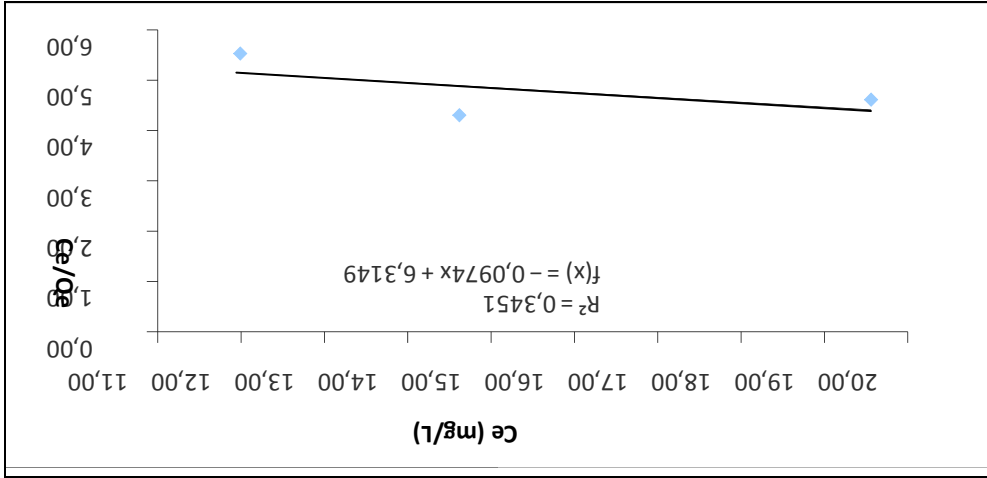
- $C_e$  : Çözeltinin denge derişimi ( mg/L)  
 $q_e$  : Denge de adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı ( mg/g)  
 $q_m$  : Langmuir sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarı ( mg/g)  
 $b$  : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti ( L/mg)  
 $n$  : Freundlich sabiti  
 $K_F$  : Freundlich sabiti ( mg/g)



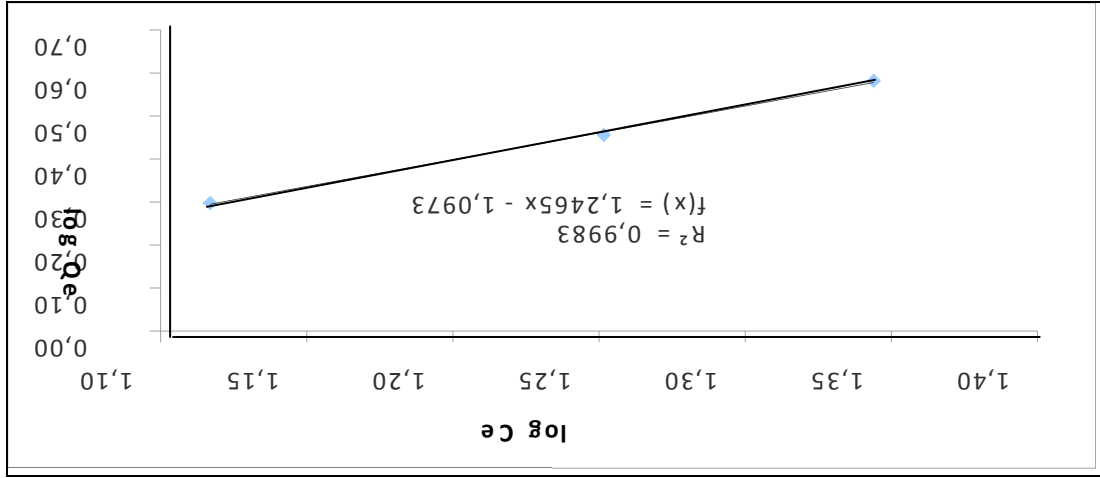
Şekil 4. 10. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (298 K).



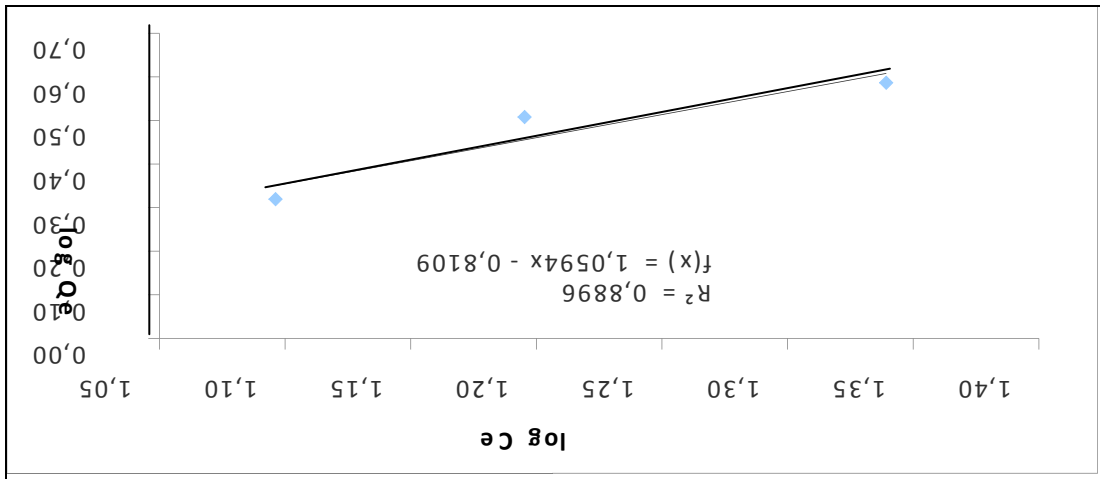
Şekil 4. 11. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (308 K).



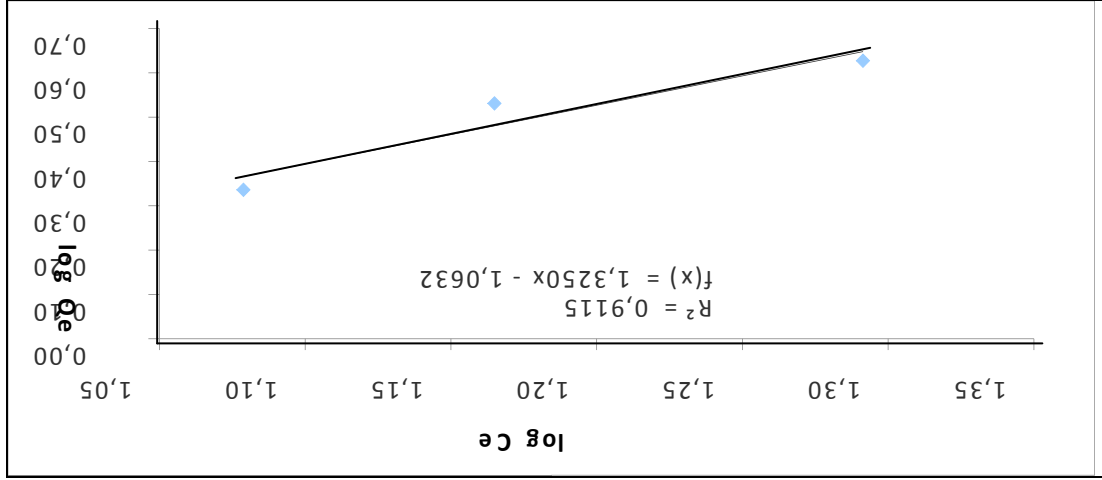
Şekil 4. 12. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon izotermi (318 K).



Şekil 4. 13. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).



Şekil 4. 14. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).



Şekil 4. 15. Elma kabuğu üzerine metilen mavisi için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).

Çizelge 4.1. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
298	2443,3274	-11,0830	0,9867	0,8022	0,3338	0,9983
308	303,0728	-78,9276	0,0111	0,9439	0,4444	0,8896
318	552,7339	-10,2655	0,3451	0,7547	0,3453	0,9115

### 4.3. Adsorpsiyon kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

- Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (4.3)$$

Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin  $t \rightarrow \infty$  için ekstrapolasyonunu hesaplanarak  $q_e$  (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

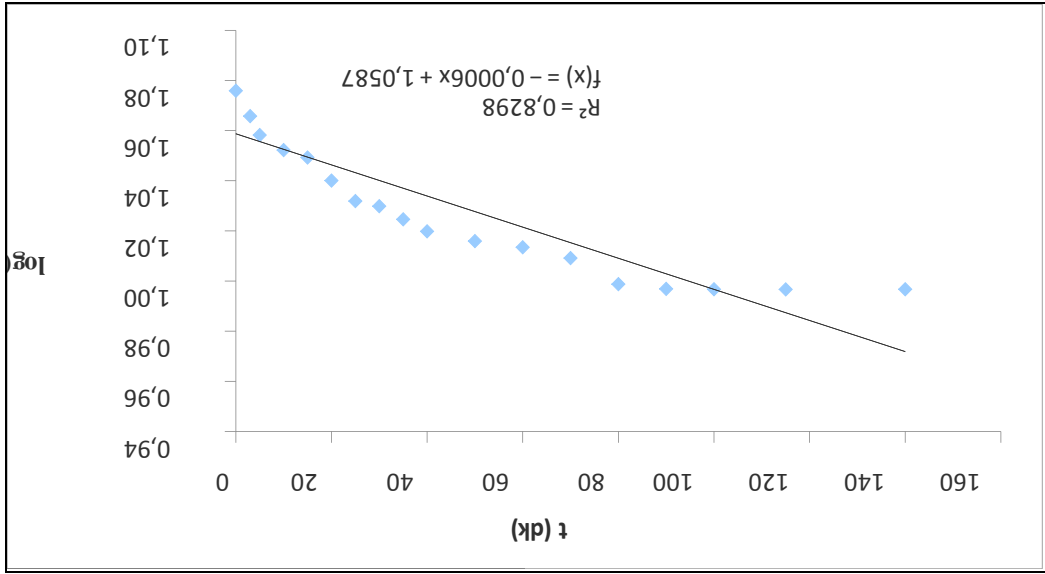
•Yalancı 2. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + (1 / q_e) t \quad (4.4)$$

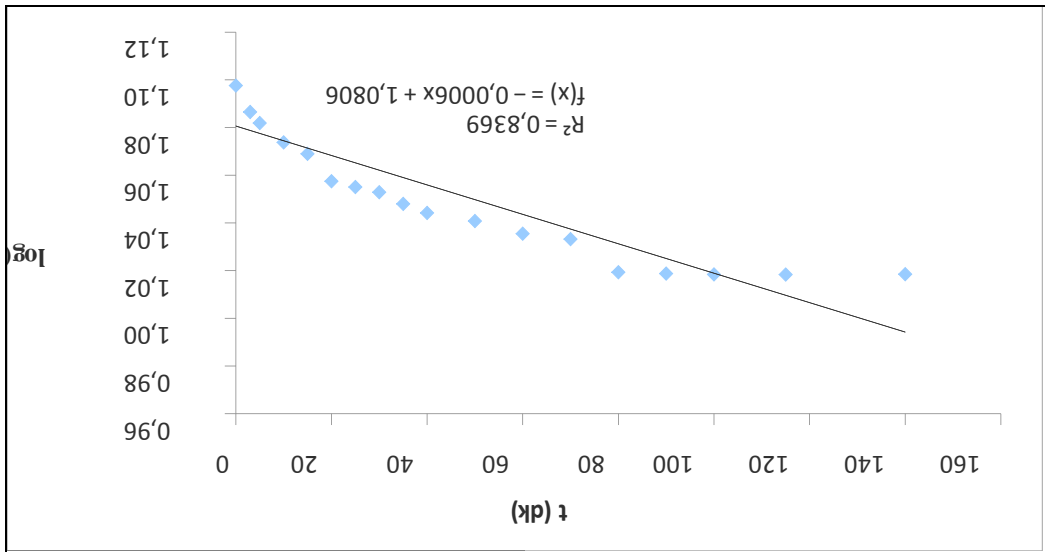
$k_1$  Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )  $k_2$  Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg.dk}$ ).

$q_e$  Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )  $q_t$   $t$  zamanda adsorplanan boyar madde miktarı ( $\text{mg/g}$ ).

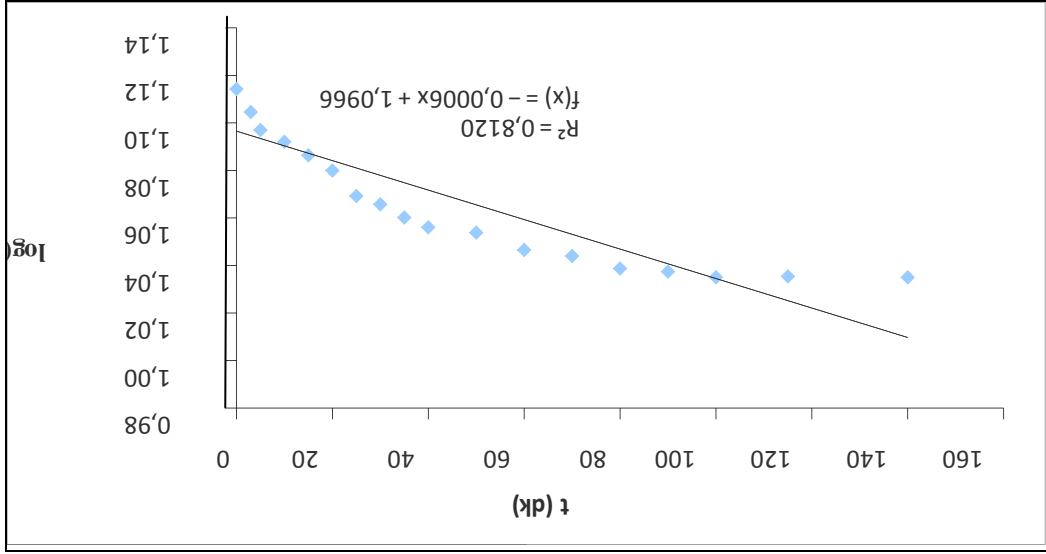
$\log (q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  ve  $t / q_t$  nin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanır (Kayacan, 2007).



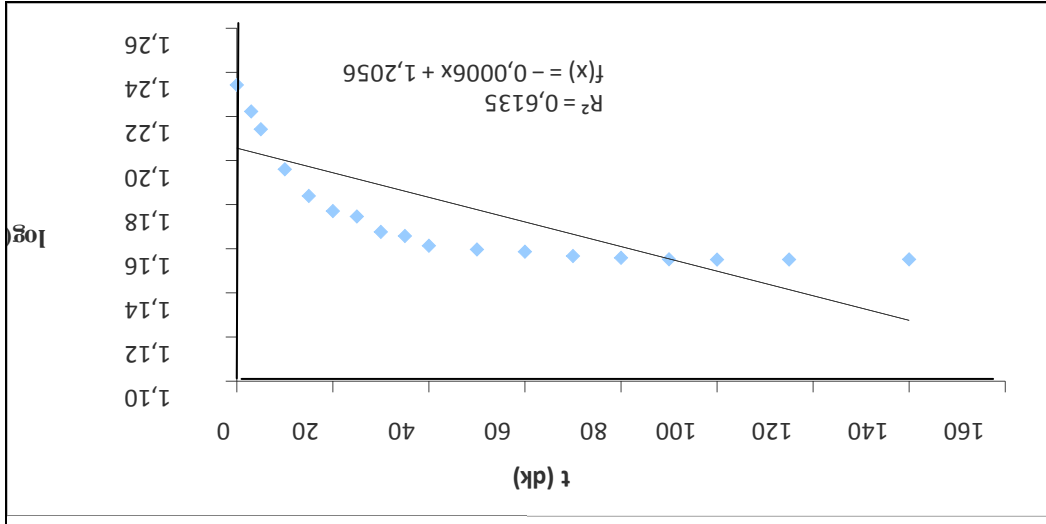
Şekil 4. 16. Metilen mavisinin (25 ppm, 296 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



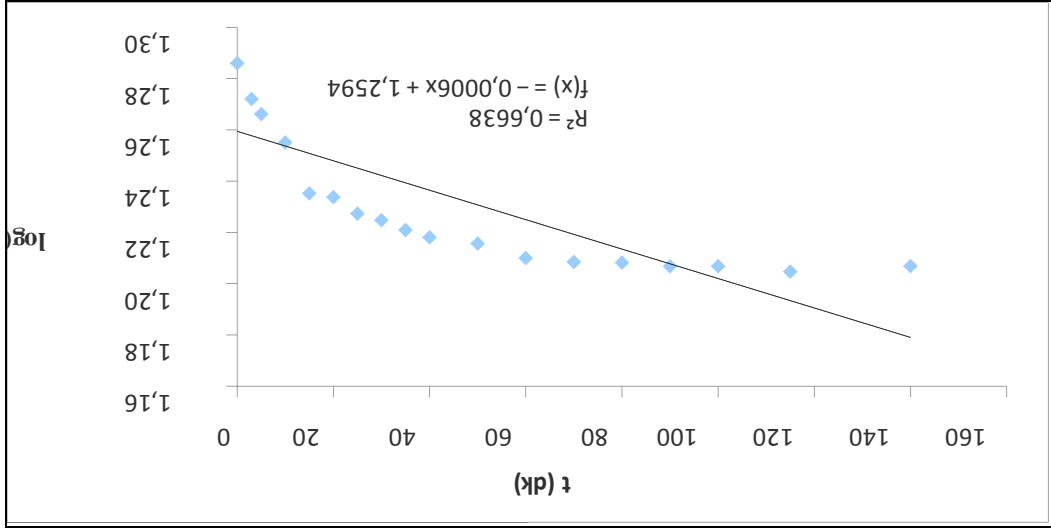
Şekil 4. 17. Metilen mavisinin (25 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



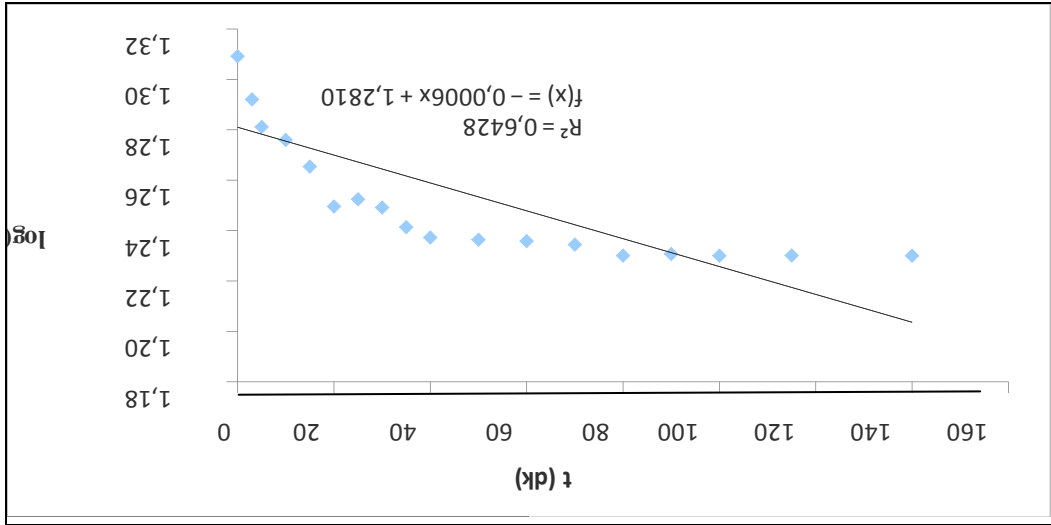
Şekil 4. 18. Metilen mavisinin (25 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yaklaşıtırlmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



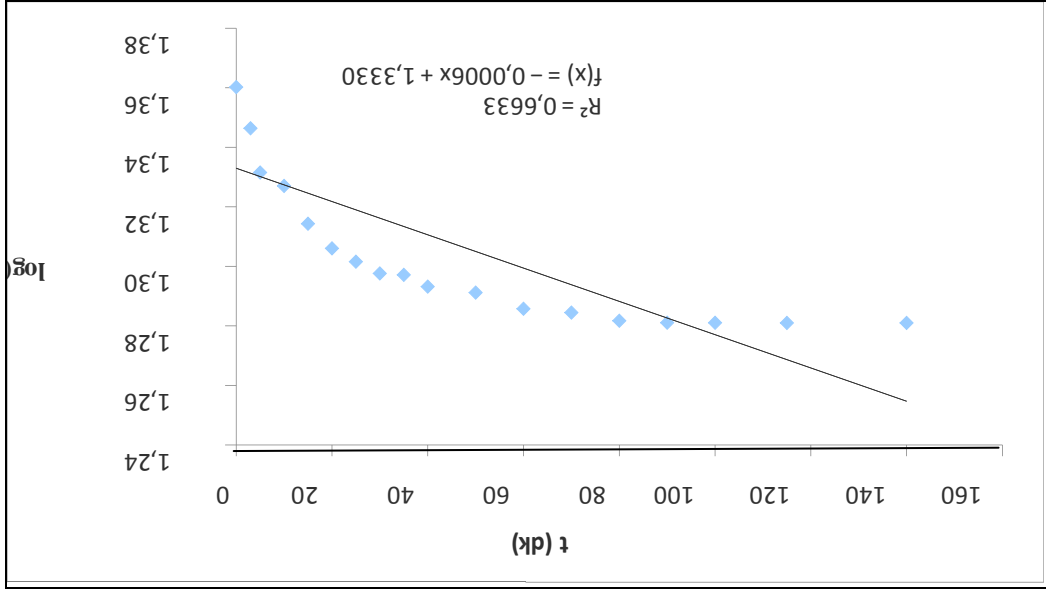
Şekil 4. 19. Metilen mavisinin (35 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yaklaşıtırlmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



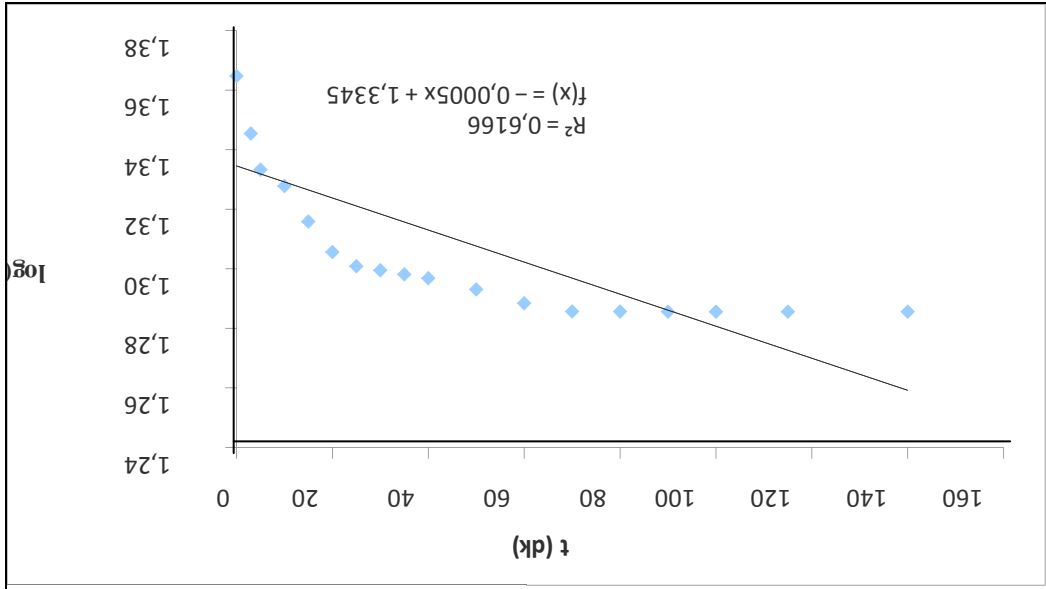
Şekil 4. 20. Metilen mavisinin (35 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



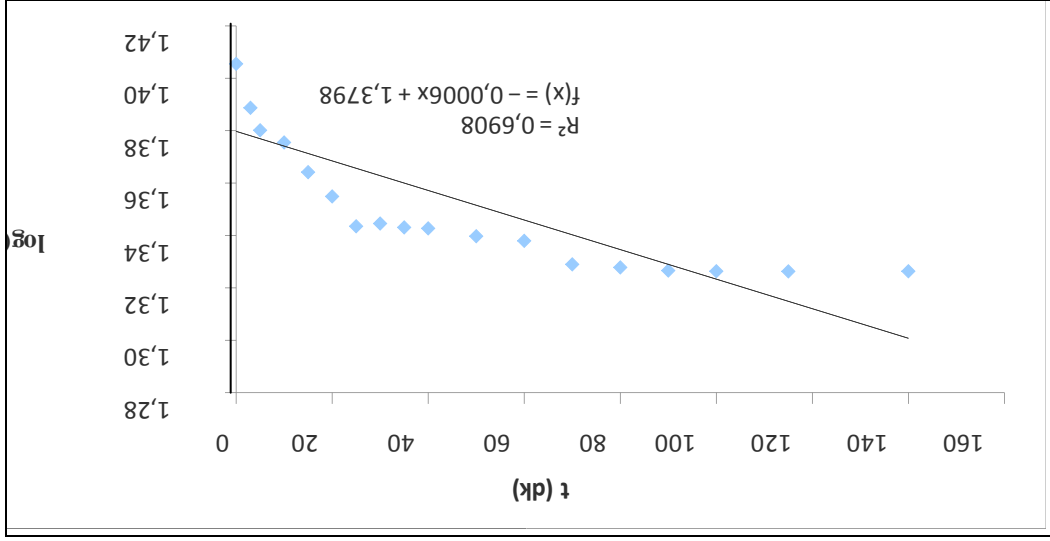
Şekil 4. 21. Metilen mavisinin (35 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



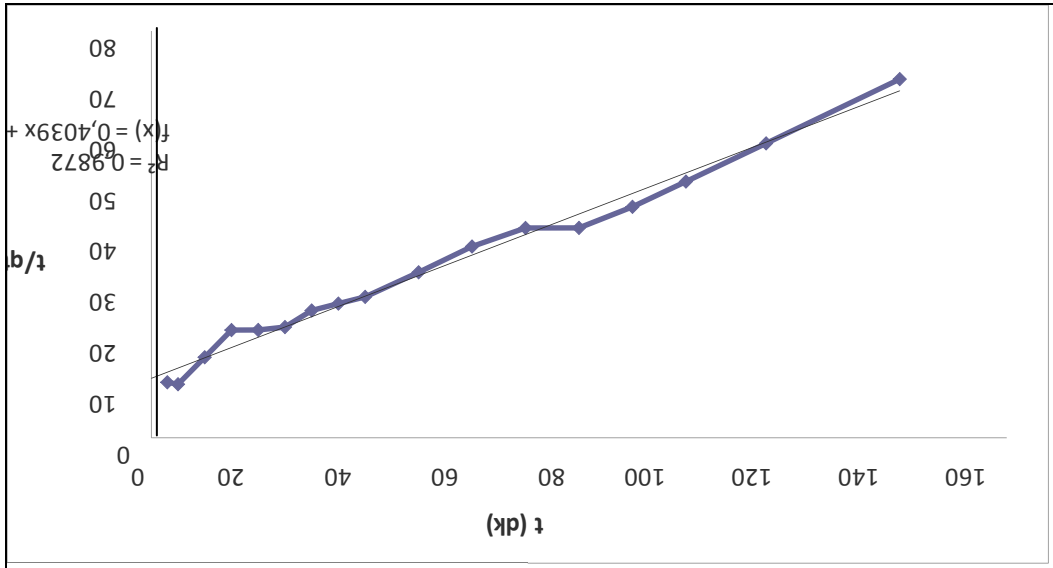
Şekil 4. 22. Metilen mavisinin (45 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



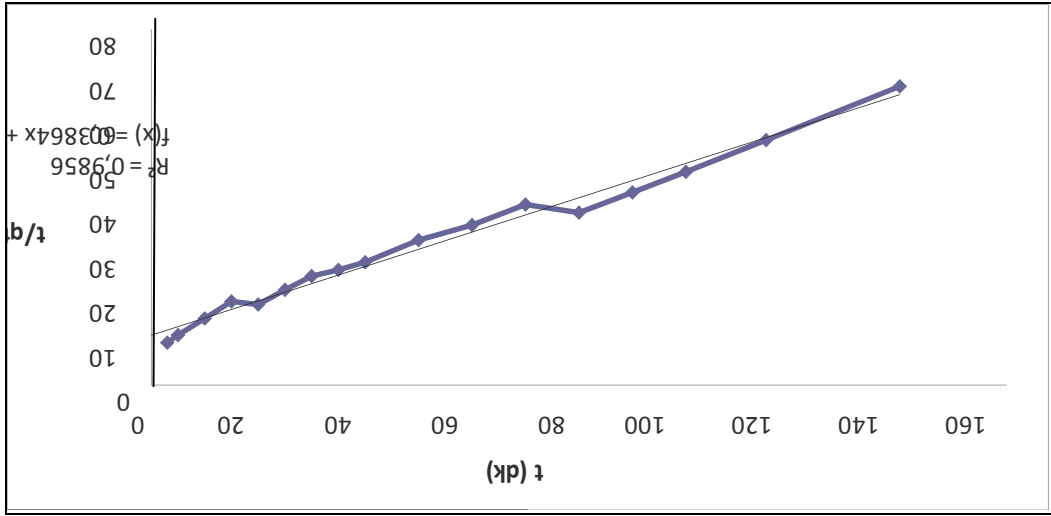
Şekil 4. 23. Metilen mavisinin (45 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



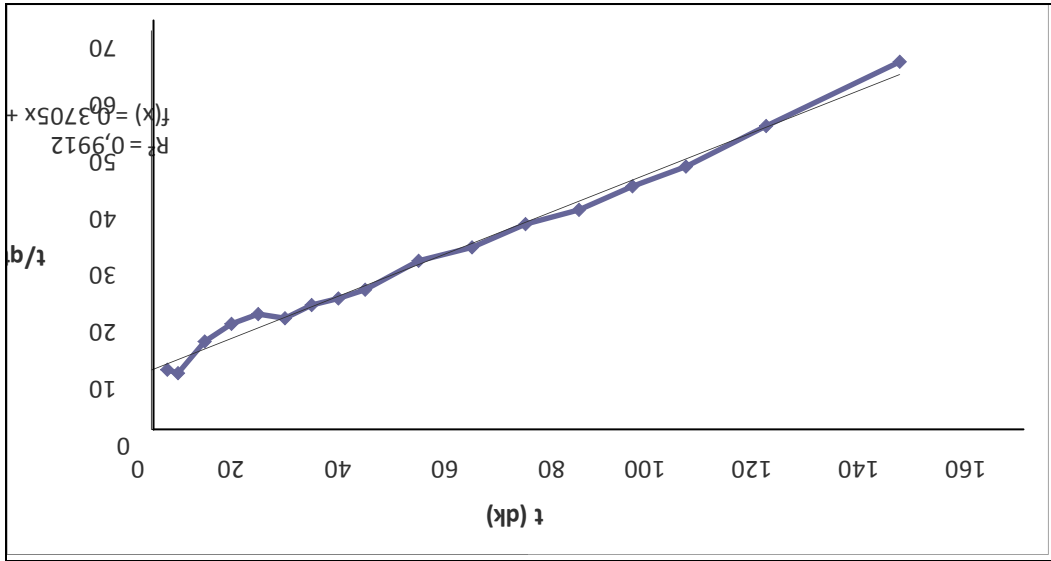
Şekil 4. 24. Metilen mavisinin (45 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için yakınlaştırılmış birinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi



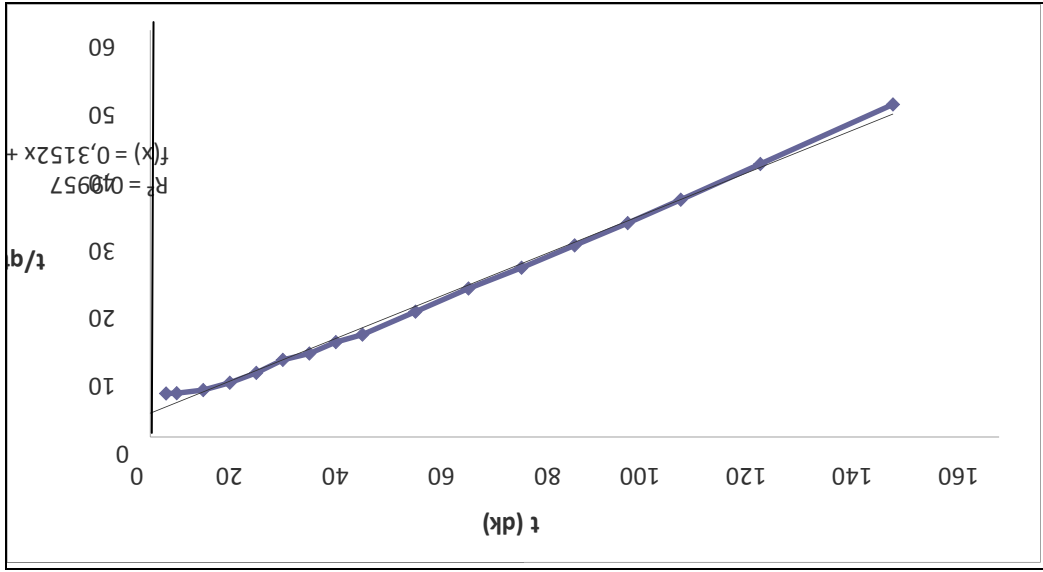
Şekil 4. 25. Metilen mavisinin (25 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



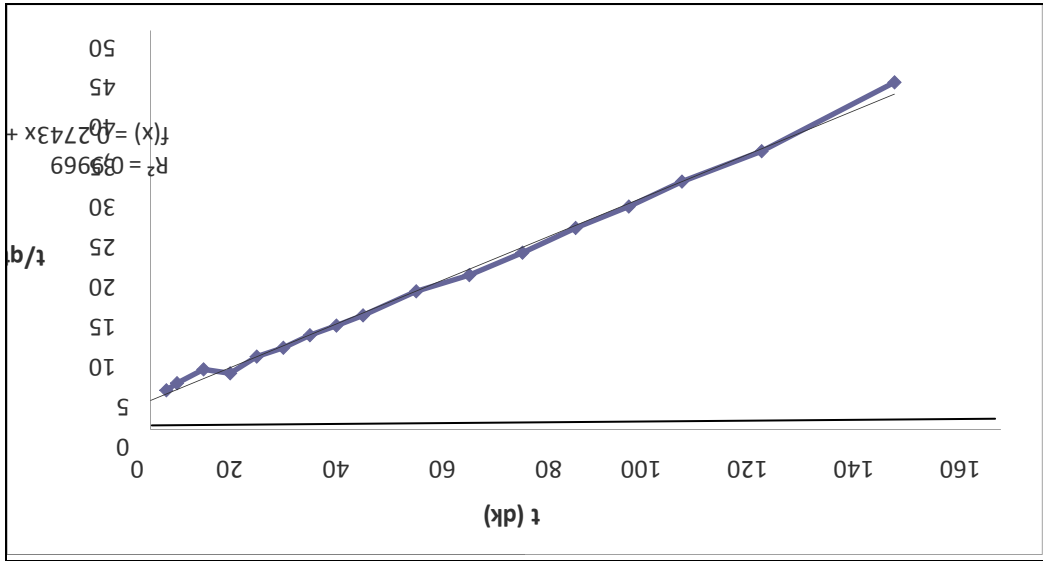
Şekil 4. 26. Metilen mavisinin (25 ppm, 308 K) elma mabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



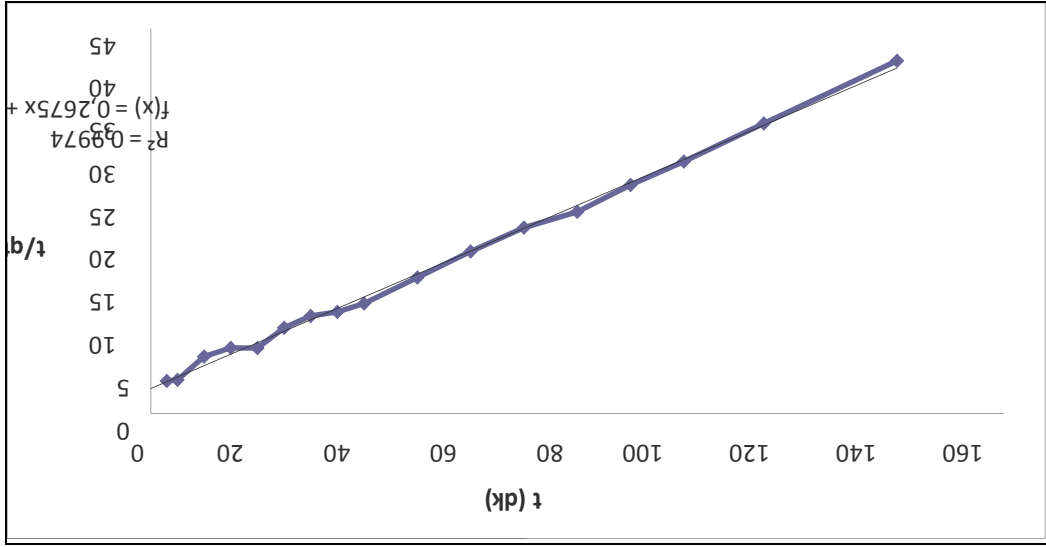
Şekil 4. 27. Metilen mavisinin (25 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertbe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



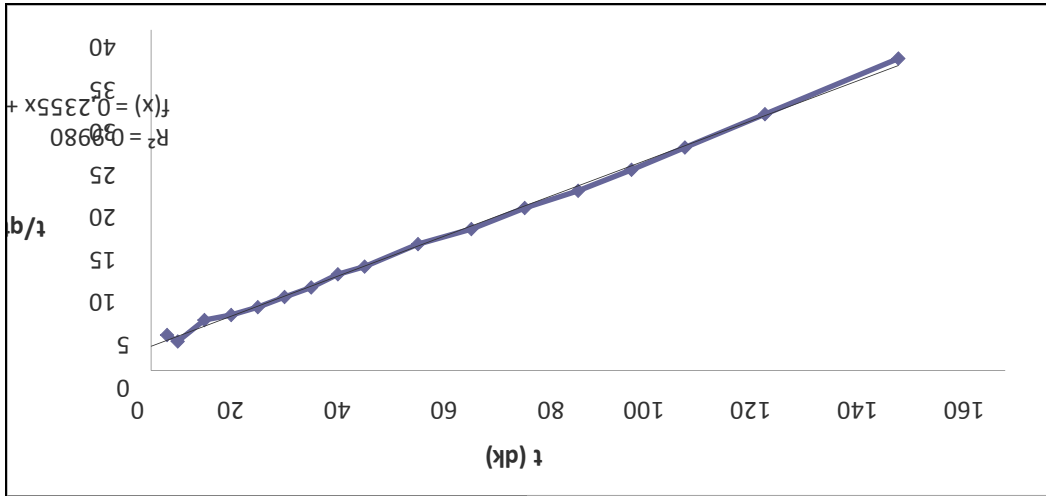
Şekil 4. 28. Metilen mavisinin (35 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



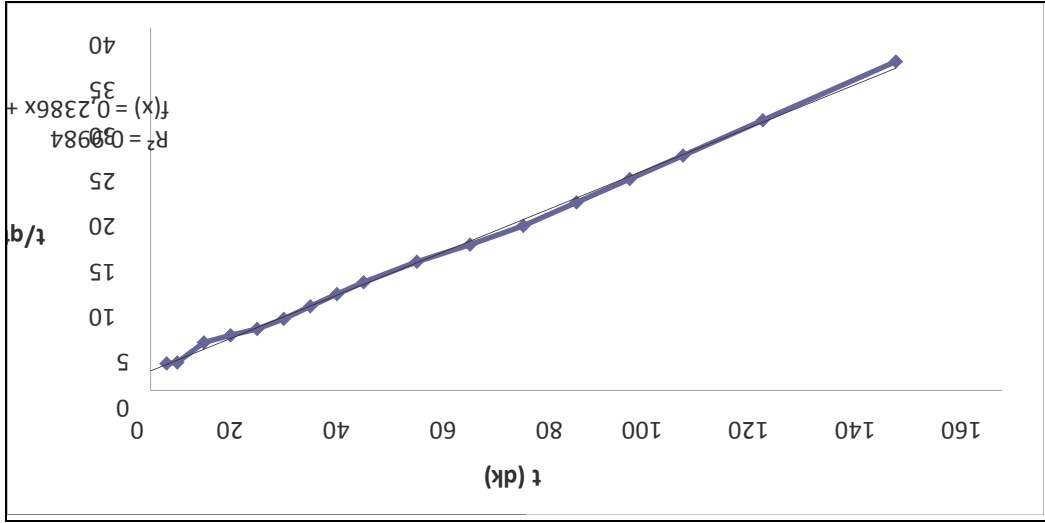
Şekil 4. 29. Metilen mavisinin (35 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



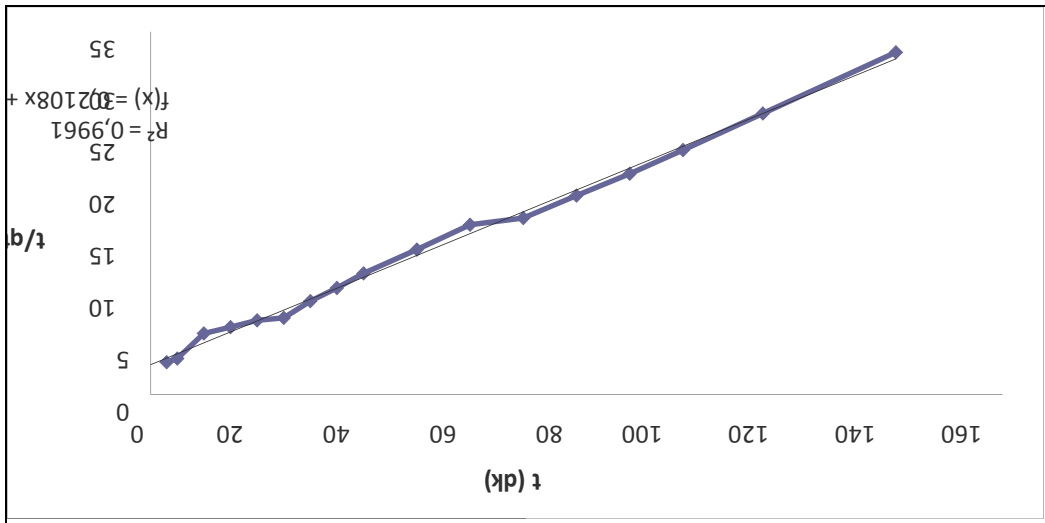
Şekil 4. 30. Metilen mavisinin (35 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 4. 31. Metilen mavisinin (45 ppm, 298 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 4. 32. Metilen mavisinin (45 ppm, 308 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.



Şekil 4. 33. Metilen mavisinin (45 ppm, 318 K) elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için ikinci mertebe kinetiğine sıcaklığın etkisi.

#### 4.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde Gibbs serbest entalpisi ( $\Delta G$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ), adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) değerleri önemli yer tutar. Bu nicelikler sırayla eşitlik (4.5), (4.6), (4.7), (4.8)'de yaralanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.5)$$

$\Delta G$  : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerji (kJ/mol)

$\Delta H$  : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S$  : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan  $K_c$ , eşitlik 4.6 yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = C_{ads} / C_e \quad (4.6)$$

$K_c$  : Denge sabiti

$C_{ads}$  : Adsorban tarafından tutulan madde konsantasyonu (mg/L)

$C_e$  : Çözeltide kalan madde konsantasyonu (mg/L)

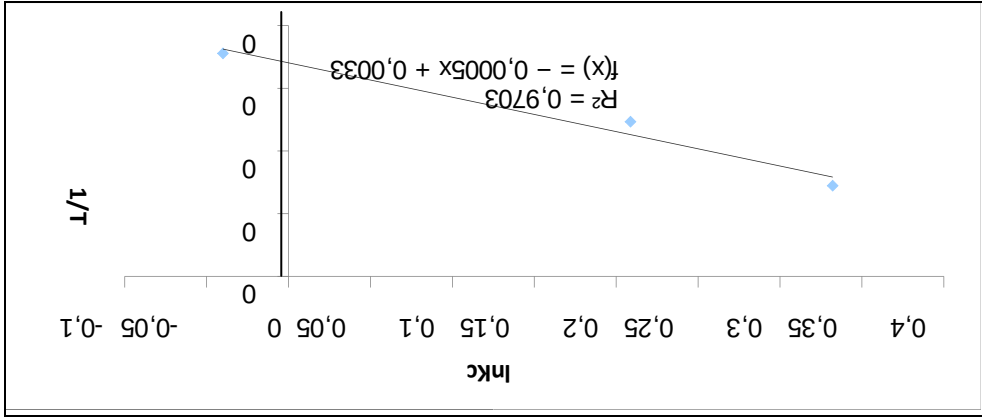
Eşitlik 4.6 yardımı ile bulunan  $K_c$ 'nin başlangıç madde konsantrasyonlarına ( $C_0$ ) karşı çizilen grafikten bulunan (doğrunun kesim noktası) ( $K_c$ ), Eşitlik 4.7'de yerine yazılırsa adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -R T \ln K_c \quad (4.7)$$

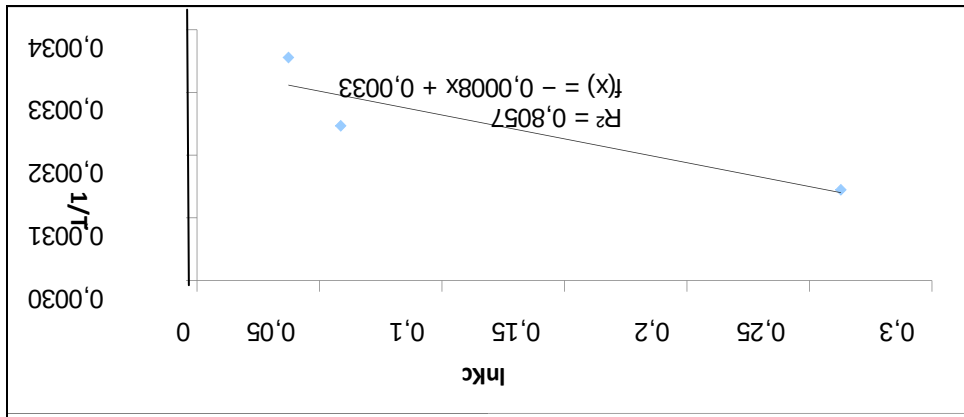
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{T}}{R} \quad (4.8)$$

**R** : Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

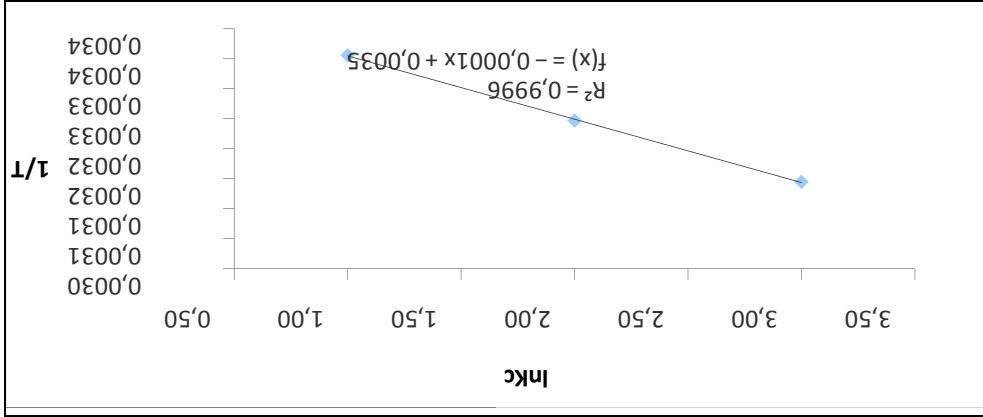
Eşitlik 4.8 kullanılarak,  $\ln K_c$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H^\ddagger$ 'ı ve kesim noktası  $\Delta S^\ddagger$ 'ı vermektedir.  $\Delta H^\ddagger$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\ddagger$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\ddagger$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Kabak, 2008).



Şekil 4. 34. Metilen mavisi için  $\ln K_c$   $1/T$  grafiği (25ppm).



Şekil 4. 35. Metilen mavisi için  $\ln K_c$   $1/T$  grafiği (35ppm).



Şekil 4. 36. Metilen mavisi için  $\ln K_c$   $1/T$  grafiği (45ppm).

Çizelge 4.3. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	$K_c$ , Sabit	$\Delta G$ , J/mol	$\Delta H$ , J/mol	$\Delta S$ , J/mol
298	1,0380	-92,5068		
308	1,0604	-150,2715	0,0008	0,0291
318	1,3006	-694,8997		

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklık ve derişimlerde (25 ppm, 35 ppm, 45 ppm) değerinde araştırılmıştır. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde adsorplanan ağır metallerin miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir. Yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin elma kabuğunun üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin metilen mavisinin konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştii gözlenmiştir.

Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde pH 5.15'de çalışılmıştır. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla  $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de  $R^2 > 0.9983$ ;  $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de  $R^2 > 0.8896$ ;  $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de  $R^2 > 0.9115$  olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Langmuir izoterm sabitleri de hesaplanmıştır. Korelasyon faktörleri incelendiğinde metilen mavisinin, elma kabuğu üzerindeki sorpsiyonunun lineer olmaması nedeniyle Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyum sağladığı hesaplanmıştır.

Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametrelerden biri olan  $\Delta H$  değerinin pozitif bulunması da prosesin endotermik olduğunu işaret etmektedir. Metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu  $\Delta H$  değerlerinin pozitif işaretli bulunmasından anlaşılmaktadır ( Bkz. Çizelege 4.3).

$\Delta S$ 'nin pozitif değeri sorpsiyon sırasında metilen mavisini çözeltisi ve elma kabuğu arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Sorpsiyon proseslerientalpik ve entropik katkılarla oluşur ki bu tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını açıklar.

Gibbs serbest enalpisi  $\Delta G$ 'lerin negatif çıkması adsorpsiyonun elma kabuğu üzerinde de kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Bkz.Çizelge 4.3).

Çözeltideki metilen mavisi çözeltisinin elma kabuğu ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının çoğunlukla arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda hızlı olduğu daha sonra sabitleştiği görüldü. Bu adsorpsiyon olayında beklenen bir durumdur. Literatürdeki bilgilerde bu durumu desteklemektedir (Kul, 1999; Akyüz ve ark., 2001; Abollino ve ark., 2003; Çokadar ve ark., 2003; Çalışkan ve ark., 2005; Koyuncu ve ark., 2005).

Metilen mavisinin bütün sıcaklık değerleri için elma kabuğu üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin yakınlştırılmış ikinci mertebe kinetik modelle iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Korrelasyon faktörü  $R^2$  0,99 'un üzerinde bulunmuştur.

Bilindiği gibi adsorpsiyon proseslerinde ortamın pH'ı çok önemli bir faktördür. Çünkü pH, adsorbentin yüzey yüküne ve adsorbantın iyonlaşma derecesine etki etmektedir. Yaptığımız çalışmada metilen mavisinin elma kabuğu üzerindeki sorpsiyonuna pH = 5.15'deki etkisi incelenmiştir. Farklı pH'larda tekrarlanacak çalışmalarla bu sorpsiyon proseslerine daha fazla açıklık getirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **37 (7)** : 1619 -1627.
- Acemioğlu, B. 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*, **106 (1)**: 73-81.
- Alacabey, İ., 2014. Doğal ve Aktive edilmiş Van Gölü Sediment (dip çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Van.
- Al-Degs, Y.,Khratsheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N. 2000. Effect of carbon surface chemistry on theremoval of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, **34**: 927-935.
- Aksu, Z. 2006. Competitive Biosorption of Phenoland Chromium(VI) From Binary Mixture sonto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering Journal*, **7**: 183-193.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Ozer N.M., 2001. FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite form Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, **565-566**: 493-496.
- Atalay, N., 2007. *Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., and El-Geundi, M.S. 1985. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35A-21.
- Bagdat Yaşar, S, Özcan, M. 2004. Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6 (2)**, 50-58.

- Babel, S. and Kuriniawon, T.A., 2003. "Low-Cost adsorbents for heavy metal saptolce from contaminated water: a rewiew". *Journal of Hazardous Materials*. **97** (1–3): 219–243.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990. Boyar madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, İstanbul, 214 s.
- Başıbüyük, M. 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (MaxilonRed BL-N) on to Live ActivatedSludgeSystem. *Process Biochemistry*, **38**: 1311-1316.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No :42, s:1111.
- Correia, V.M., Stephenson T. and Judd, S.J. 1994. Characterisation of Textile Watewaters – a Review. *Environmental Technology*, **15**: 917-929.
- Çalışkan, E., 2005. *Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık(Clarias gariepinus burchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Çiçek, H., 2005. *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması* ( Yüksek Lisans Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 114 s.
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B., 2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Çevre Koruma Dergisi*, **12** (46): 38-42.
- Ekinci, İ. 2007. Bir tekstil boyası olan poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin.
- El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M. 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, **124**: 103–110.
- Erdem, B., 2004. "Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, (yüksek lisans tezi, basılmamış) Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. 2004. Theremoval of heavy metal cations by naturalze olites. *Journal of Colloidand Interface Science*, **280**: 309-314.
- Eser, E., 2013. Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Van.
- Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R. 2004. Açıkyıldız, M., Yalçın, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, **26**: 310 –314.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies on Attapulgate. *Journal of American. Chemical. Society*, **70(10)**: 3265-3270.
- Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U., Navarrete-Guijosa, A.1987. Adsorption of 2,4, 5 - T by active carbons from aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **38** – 113.
- Guo, Y.P., Zhao, J.Z., Zhang, H., Yang, S.F., Wang, Z.C. 2005. The Adsorption of Colored Dyes By Rice Husk-Based Porous Carbons. *Dyes Pigments*, **51**: 25-40.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F. 2008. Kinetics And Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char. *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 701-708.
- Jura, G. and Harkins, W.D. (1944) Surfaces of Solids. XI. Determination of the Decrease ( $\pi$ ) of Free Surface Energy of a Solid by an Adsorbed Film. *Journal of the American Chemical Society*, **67**: 1356-1362.
- Kabak, H., 2008. *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi* (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden boyar maddelerin Uzaklaştırılması (Yüksek Lisans Tezi)*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E.1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- Koyuncu, H., Kul, A., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalimli, A., 2005. 3-Hidroksibenzaldehitin Doğal ve Aktive Edilmiş Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244.
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin ticari aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarının incelenmesi*, (doktora tezi).Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Kumar, S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D. 1987. Removal of phenols by adsorption on fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **37(4)**: 281-290.
- Kuruloğlu, H., E. 2006. Aspergillusoryzae ile procionblau boyar maddesinin renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Namasiyawam, C. and Kavitha, D. 2002. Removal of Congo Red From Water by Adsorption on to Activated Carbon Prepared From Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, **54**: 47-58.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347p.
- Özcan, Y., 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, İstanbul, 460.
- Özdemir, Y. 2005. Katyonik boyar maddelerin seyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özdemir, F., A. 2008. Atık sulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Özer, A. 2007. Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.

- Prasad, R.K and Srivastava, S.N. 2009. Sorption of Distillery Spent Wash Onto Fly Ash: Kinetics and Mass Transfer Studies. *Chemical Engineering Journal*, **146 (1)**: 90–97.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S. 2006. Kalibantonga, P. D., Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, **19**: 463–470.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, **77**: 247-255.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-653.
- Sartape, A. S., Aniruddha, M.M., Jadhav, V.V., Raut, P.D., Anuse, M.A., Kolekar, S.S. 2014. Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution with Adsorption Technique Using Limonia Acidissima (Wood Apple) Shell As Low Cost Adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press.
- Serin, D., S. 2010. Supranol Yellow 4 GL boyar maddesi Ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Seventekin, N., 1988. Boyar madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
- Shreve, R.N., BRING, J.A., 1977. Chemical Process Industries, Mc Graw-Hill Book Company, 867s.
- Tatlı, İ. A., 2003. Çeşitli Tekstil boyar maddelerin Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi (yüksek lisans tezi) Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tekir, O.,2006. Fındık Zürufundan Aktif Karbon Eldesi Ve Bazı Ağır Metallerin İyonlarının Adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Yağız, A.,2016. Elma Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil boyar maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Ordu.
- Yıldırım, E., 2003. Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle boyar madde Giderimi, (yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 57.
- Yörükoğulları, E. 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Wang, S. and Li, H. 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments*, **72**: 308-314.
- Voice, T. C. and Weber, W.J. 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I. Theory and background. *Water Research*, **17(10)**, 1433-1441.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza) Environmental Pollution, 125 : 385-392. Zollinger, H. 1991. Color Chemistry VCH, Weinheim, Germany, 496 p.

## **ÖZ GEÇMİŞ**

Vedat AVCI, 1978 yılında Van'ın Muradiye ilçesinde doğdu. İlkokulu Muradiye'de, ortaokulu Erciş'te, Lise öğrenimini Van'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2001 yılında bitirdi. 2012 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:10/04/2017

Tez Başlığı / Konusu:

ELMA KABUĞU (VAN - MURADIYE) KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN  
TEKSTİL BOYARMADDELERİN ADSORPSİYONU

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 76 sayfalık kısmına ilişkin, 10/04/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 13 (onüç) tir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

  
Tarih ve İmza  
10.04.2017

Adı Soyadı: Vedat AVCI

Öğrenci No: 12911210225

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: FİZİKO KİMYA

Statüsü: Y.Lisans  Doktora 

DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR  
Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR

  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

11.04.2017