

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL ORGANİK KAFESLERİN ADSORBAN OLARAK
KULLANILMASIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
GİDERİMİ**

MELEK DAMLA TEKEL

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL ORGANİK KAFESLERİN ADSORBAN OLARAK
KULLANILMASIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
GİDERİMİ**

MELEK DAMLA TEKEL

Prof. Dr. Nalan TEKİN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT
Jüri Üyesi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Hatice ÖZKAZANÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 19/06/2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı tarafından FHD-2020-2105 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Melek Damla TEKEL

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

(İmza)

Melek Damla TEKEL

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sürecim boyunca , değerli ve kıymetli bilgilerini ve en önemlisi deneyimlerini benimle paylaşmakta sakınca görmeyen, ne zaman ihtiyacım olsa bana her daim zaman, vakit yaratan, her sıkıntı yaşadığımda daima ulaşabildiğim, sevecenliğini, şefkatini ve güleç yüzünü benden hiç ama hiç esirgemeyen ve çalışma hayatım boyunca da bana katmış olduğu manevi ve mesleki bilgilerinden, deneyimlerinden yararlanacağım, danışmanlık görevini sonuna kadar yerine getirmiş olan değerli hocam Prof. Dr. Nalan TEKİN'e ne kadar teşekkür etsem az kalır.

Doğduğum andan bu yana daima maddi, manevi her zaman yanımda olup, kıymetli desteğini benden esirgemeyen, özellikle de bu mesleği bana sevdiren, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca desteklerini ayrıca esirgemeyen, bana daima güç katan değerli babam M. Muhlis TEKEL'e ve benimle sonsuz sevgisini ve değerli bilgilerini paylaşan kardeşim Gökçe TEKEL'e ve Kıymetli Aileme çok teşekkür ederim.

Çalışma sürecim boyunca her zorlandığımda desteklerini hiç esirgemeyen ve her türlü fedakârlıkda bulunan varlıklarıyla bana şanslı olduğumu hissettiren değerli arkadaşlarım Seda Nur MALKOÇ, Büşra DEMİRHAN, Merve OCAK'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi anlamda desteklenmesine imkan sağlamış olan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: FHD-2020-2105) çok teşekkür ederim.

Haziran – 2022

Melek Damla TEKEL

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.1.1. Boyar Maddenin Tarihi.....	3
2.1.2. Boyar Madde ve Özellikleri.....	3
2.1.3. Boyar Maddelerin Çeşitleri.....	4
2.1.3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler.....	4
2.1.3.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler	5
2.1.3.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	5
2.1.3.3.1. Azo Boyar Maddeler.....	6
2.1.3.3.2. Brilliant Yellow ve Özellikleri	7
2.1.4. Çevre ve İnsan Sağlığına Boyar Maddelerin Etkileri.....	8
3. ADSORPSİYON	9
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	9
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	10
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	10
3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	11
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	11
3.2.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi:	12
3.2.2. Ortam pH'sının Etkisi:.....	12
3.2.3. Temas Süresinin ve Adsorbatın Başlangıç Derişiminin Etkisi:	12
3.2.4. Adsorban Miktarının Etkisi:	12
3.2.5. Adsorbanın Yüzey Alanının Etkisi:	13
3.2.6. Karıştırma Hızının Etkisi:	13
3.2.7. Adsorbanın Yapısı.....	13
3.2.8. Adsorban Çeşitleri.....	14
3.2.8.1. Metal-organik kafes yapılar (MOF).....	15
3.2.8.2. MOF'ların Özellikleri ve Sahip Oldukları Avantajlar	16
3.2.8.2.1. (1,2,4,5-Benzentetrakarboksilik) Asit İçeren Metal-Organik Kafes Yapılar.....	16
3.2.8.2.2. Adsorpsiyon İzotermi:.....	17
3.2.8.2.3. Langmuir İzotermi	18
3.2.8.2.4. Freundlich İzotermi.....	19
3.2.8.2.5. Dubinin Radushkevich (DR) İzotermi	20
3.2.8.2.6. Temkin İzotermi	21
3.2.8.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği	21
3.2.8.2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23
4. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ	25

4.1. Literatür Özeti	26
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
5.1. Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler	34
5.2. Cu-MOF ve Ho-MOF Sentezi.....	34
5.3. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF Yapılarının Karakterizasyonu	35
5.4. Adsorpsiyon Deneyleri	35
5.5. Tam Faktöriyel Tasarımla Modelleme	36
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
6.1. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF Yapılarının Karakterizasyonu	38
6.1.1. FTIR Analizi	38
6.1.2. XRD Analizi	39
6.1.3. TGA/DSC Analizi	40
6.1.4. BET Analizi	42
6.1.5. SEM Analizi.....	42
6.2. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF'un Adsorban Olarak Kullanılması İle Brilliant Yellow Adsorpsiyonu	43
6.2.1. Tam Faktöriyel Tasarım ile Deneylerin Tasarımı	43
6.2.2. Varyans Analizi (ANOVA)	44
6.2.3. Ana Etkiler Ve Etkileşim Etkileri	46
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	51
6.4. Parçacık-İçi Difüzyon.....	55
6.5. Adsorpsiyon İzotermi	58
6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	61
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
7.1. Sonuçlar	64
7.2. Öneriler	66
KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	76
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Boyarmaddenin oluşumu	4
Şekil 2.2.	Brilliant Yellow'un kimyasal yapısı	7
Şekil 3.1.	Adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması.....	9
Şekil 3.2.	Moleküllerin adsorban yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyonu.....	10
Şekil 3.3.	MOF'ların oluşum mekanizması.....	15
Şekil 3.4.	1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asitin kimyasal yapısı.....	17
Şekil 6.1.	(a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin FTIR spektrumları	39
Şekil 6.2.	Şekil (a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin XRD grafikleri.....	40
Şekil 6.3.	(a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin TGA/DSC grafikleri.....	41
Şekil 6.4.	(a) Ce(III)-MOF'un 500 µm büyütmede SEM görüntüsü (b) Ce(III)-MOF'un EDX analizi (c) Ho(III)-MOF'un 20 µm büyütmede SEM görüntüsü ve (d) Ho(III)-MOF'un EDX analizi.....	42
Şekil 6.5.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ana etki grafikleri	47
Şekil 6.6.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ana etki grafikleri	47
Şekil 6.7.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için etkileşim grafikleri.....	48
Şekil 6.8.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için etkileşim grafikleri.....	48
Şekil 6.9.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için kontür grafikleri.....	50
Şekil 6.10.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için kontür grafikleri	50
Şekil 6.11.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.....	53
Şekil 6.12.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.....	54
Şekil 6.13.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.....	55
Şekil 6.14.	(Devam) Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.....	56
Şekil 6.15.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.....	57
Şekil 6.16.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'de çizilen Freundlich izoterm grafikleri.....	60
Şekil 6.17.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.....	61
Şekil 6.18.	Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 1/T-ln(q _e /C _e) grafiği.....	62
Şekil 6.19.	Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 1/T-ln(q _e /C _e) grafiği.....	62

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Saygı, 2017).	6
Tablo 2.2. Brilliant Yellow'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar.....	11
Tablo 3.2. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan endüstriyel adsorbanların sınıflandırılması (Yang, 2003)	14
Tablo 4.1. Literatür özeti kapsamında Brilliant Yellow giderimi incelenen çalışmaların genel özeti.....	29
Tablo 4.2. 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'ların farklı kirlilikler için giderim kapasiteleri.....	32
Tablo 4.3. Lantanit/1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'ların kullanılarak boya giderimi	33
Tablo 5.1. Kullanılan kimyasal ve temin edilen firmalar	34
Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	34
Tablo 5.3. 2 ⁴ tam faktöriyel deney tasarımı için seçilen deneysel faktörlerin seviyeleri	37
Tablo 6.1. Ce-MOF ile Brilliant Yellow (BY) adsorpsiyonu için deneysel yanıtlarla birlikte dört değişkenli faktöriyel tasarım matrisi.	44
Tablo 6.2. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regrasyon katsayıları ve etkileri.	45
Tablo 6.3. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regrasyon katsayıları ve etkileri.	46
Tablo 6.4. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler.....	51
Tablo 6.5. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler	52
Tablo 6.6. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve R ² değerleri	58
Tablo 6.7. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve R ² değerleri	58
Tablo 18. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH^0 , ΔS^0 ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C'de hesaplanan ΔG^0 değerleri.....	62
Tablo 6.9. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH^0 , ΔS^0 ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C'de hesaplanan ΔG^0 değerleri.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: Langmuir denkleminde adsorpsiyon entalpisiyle ilgili sabit değer (mg/L)
C _s	: BET denkleminde Çözünenin doyunluk derişimini (mg/L)
C _e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
C _o	: Çözeltideki adsorbatın (boyanın) başlangıç derişimi (mg/L)
C	: Derişim (mg/L)
k _i	: Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti (mg/g)
k ₁	: Yalancı-birinci-mertebe hız modeli hız sabiti (dakika ⁻¹)
k ₂	: Yalancı-ikinci-mertebe hız modeli hız sabiti (g katı/mg dk)
K	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabiti (L/mg boya)
K _F	: Freundlich sabiti ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})
m	: Kütle
n	: Freundlich sabiti
nm	: Nanometre
q _e	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q _m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q _t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)
R ²	: Korelasyon katsayısı
RL	: Langmuir denkleminde boyutsuz sabit ayrılma faktörü.
T	: Mutlak sıcaklık (K)
v	: Çözelti hacmi (L)
ΔS°	: Entropi değişimi, (kJ/molK)
ΔG°	: Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
R ²	: Korelasyon katsayısı

Kısaltmalar

BET	: Brunauer-Emmet-Teller
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
UV-Vs	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışını Kırınımı

METAL ORGANİK KAFESLERİN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASIYLA SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, Ce^{+3} ve Ho^{+3} iyonları ve 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ligandı kullanılarak hidrotermal yöntemle iki adet metal organik kafes yapı sentezlendi. Sırası ile Ce-MOF ve Ho-MOF olarak simgelenen yapılar sulu çözeltiden Brilliant Yellow (BY) boyasının adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanıldı ve adsorpsiyon verimi araştırıldı.

Sentezlenen Ce-MOF ve Ho-MOF örnekleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer, Emmet and Teller (BET), termogravimetrik analiz (TGA/DTA) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) gibi farklı analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Ce-MOF ve Ho-MOF örnekleri için spesifik yüzey alanları $1,51 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $15,50 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlendi.

Boya çözeltilerinin başlangıç derişimi, sıcaklık, adsorban miktarı ve pH gibi dört farklı parametrenin boya adsorpsiyonuna etkileri çalışıldı. Ce-MOF ve Ho-MOF ile BY adsorpsiyonuna dört parametrenin etkisi 2^k tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi uygulanarak belirlendi. Elde edilen deneysel denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Temkin, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve izoterm modelleri ve yalancı-birinci-derece, Elovich, parçacık-ıç difüzyon ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ile analiz edildi.

Deneysel adsorpsiyon denge verilerinin Ce-MOF üzerine BY adsorpsiyonu için Freundlich modeline; Ho-MOF üzerine BY adsorpsiyonu için ise Langmuir izoterm modeline uyduğu bulundu. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine BY adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci-derece kinetik modeli izlediği belirlendi. Ce-MOF ve Ho-MOF ile BY adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden meydana geldiğini gösterdi.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar sentezlenen Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin sulu çözeltilerden BY'un giderimi için yüksek verimli bir potansiyel adsorban olarak değerlendirilebileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Brilliant Yellow, Deneysel Dizayn, Metal Organik Kafes Yapı.

DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING METAL ORGANIC FRAME AS ADSORBANT

ABSTRACT

In this study, two metal organic lattice structures were synthesized by hydrothermal method using Ce^{+3} and Ho^{+3} ions and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid ligand. Respectively, the structures symbolized as Ce-MOF and Ho-MOF, were used as adsorbent for the adsorption of Brilliant Yellow (BY) Colourants from aqueous solution, and the adsorption efficiency was studied.

Synthesized Ce-MOF and Ho-MOF samples were characterized by different analysis methods such as scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Brunauer, Emmet and Teller (BET), thermogravimetric analysis (TGA/DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The specific surface areas of Ce-MOF and Ho-MOF samples were determined as $1.51 \text{ m}^2/\text{g}$ and $15.50 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

The effects of four different parameters such as initial concentration of dye solutions, temperature, and amount of adsorbent and pH on dye adsorption were studied. The effects of four parameters on Ce-MOF and Ho-MOF and BY adsorption were determined by applying the 2^k full factorial experimental design method. Obtained experimental equilibrium adsorption data were analyzed with Langmuir, Temkin, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and isotherm models and pseudo-first-order, Elovich, intra-particle diffusion and pseudo-second-order kinetic models.

It was found that the experimental adsorption equilibrium data fit the Freundlich model for BY adsorption on Ce-MOF, and the Langmuir isotherm model for BY adsorption on Ho-MOF. It was determined that BY adsorption on Ce-MOF and Ho-MOF followed the pseudo-second-order kinetic model. The thermodynamic parameters calculated for BY adsorption with Ce-MOF and Ho-MOF showed that the adsorption process was endothermic and spontaneous.

The results obtained from the study showed that the synthesized Ce-MOF and Ho-MOF samples could be used as a high-efficiency potential adsorbent for the removal of BY from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Brilliant Yellow, Experimental Design, Metal Organic Frame Structures.

1. GİRİŞ

Günümüzün evrensel problemlerden biri de çevre kirliliği problemidir. Çevre kirliliği etkisi sadece bulunduğu bölgenin kirliliğini değil yakın çevresini de etkilediği gibi zamanla tüm dünya nüfsunu da etkilemektedir. Sera gazlarının etkisi, nükleer (çernobil) kazası, sanayi endüstrisinin atmosfere saldığı zehirli gazlar bunun en belirgin örnekleridir. Böylece çevre kirliliği ile mücadelede ülkeler, devletler, kurumlar, kuruluşlar ile uluslararası iş birliği gerekmektedir (Yıldırım, 2003).

İklim değışikliği, küresel ısınma ve tüketim artışıyla birlikte çevre kirliliği de bu değışikliklere bağlı olarak dolaylı yoldan artmakta ve doğal kaynaklarda kirlilik gözlenmektedir. Su, ekosistem içerisinde yaşıyan tüm canlılar için gerekli olan temel doğal kaynaktır. Bu bağlamda Endüstriyel tesislerin artması (tekstil sanayi, ilaç sanayi, boya sanayi, tarım ilaçları) da su kirliliğinin artışından sorumlu olduğu için, doğal su kaynaklarının temizlenmesine yönelik çalışmalar büyük önem taşımaktadır (Ali, 2016).

Özellikle tekstil sanayisinin kirli atık suları, üretim de uygulanan işlemler ve kullanılan ham maddelerin çeşitliliği nedeniyle farklı kirliliklerdedir. Bu suların farklı kirliliklerde olması ise kirli atık suyunun arıtımını zorlaştırmaktadır.

Su kaynaklarında oluşan bu kirlilikleri, gidermek için kullanılan geleneksel metotlar, kimyasal çöktürme, iyon değışirme, membran filtrasyon, biyolojik iyileştirme ve adsorpsiyondur. Bu sayılan yöntemlerin arasında adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki kirliliklerin giderilmesi için hızlı, düşük maliyetli ve geniş bir aralıkta uygulanabilir olan bir yöntem olarak değeriendirilmektedir (Şener,2008).

Birçok araştırma çalışmalarında atık sulardan kirlilik dediğimiz boya maddelerinin uzaklaştırılması için, elektoliz, adsorpsiyon, iyon değışimi, kimyasal koagölasyon ve biyolojik arıtma gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı birçok metod bulunmaktadır. Bunların arasında adsorpsiyon yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Özkılıç,2019).

Adsorpsiyon işleminde istenilen en önemli sınırlayıcı etkenlerden biri de kullanılan adsorbanların giderim kapasiteleridir. Adsorpsiyon işleminde doğa ile dost, kolay sentezlenebilen, doğada bulunması kolay olan, giderim verimi yüksek ve rejenerasyonu

kolay gerekleŖen adsorbanların kullanımı maliyet ve sağlık açısından önemlidir. Bu nedenle, talep edilen özelliklere sahip uygun adsorbanların sentezi ile ilgili çalışmalar günümüzde hızla artmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan Metal Organik Kafesler (MOF) stn mekanik, termal ve iletkenlik özelliklerine sahip olmalarının yanında antibakteriyel davranış da göstermektedirler (Lingamdinne ve diğ.,2016). MOF'ların sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok alanda farklı alanda yer alan çalışmalar için kullanıldığı görülmektedir.

Tüm bunlar bir arada düşünüldüğünde MOF'ların gelecekteki kullanım alanlarının daha da artacağı kaçınılmaz bir gerçektir. Bu çalışmada amaç, su kaynaklarında kirlilik yaratan boyar maddelerden biri olan Brilliant Yellow boyasının adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde MOF'ların sentezlenerek bu boya için yeni bir adsorban olarak denenmesidir. Bu amaçla, tez kapsamında iki adet MOF yapı sentezlendi ve farklı analiz yöntemleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi.

Daha sonra sentezlenen MOF'lar sulu zeltilerden Brilliant Yellow boyasının giderimi için adsorban olarak denendi. Adsorpsiyon işlemine etki eden adsorban miktarı, boya çözeltilerinin başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin katkısı 2^k tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi kullanılarak araştırıldı. Adsorpsiyon işlemi sonucu elde edilen veriler kullanılarak denge adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili parametreler belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

2.1.1. Boyar Maddenin Tarihi

Zamanında ve günümüzde dahi insanlar çevrelerinden fayda sağlamak ve kullandığı birtakım eşyalara ve kendilerine güzel bir görüntü sağlamak gibi sebeplerden dolayı kullanımı tarih öncesi çağlara dayanan boyar maddelere ihtiyaç doğmuştur. Milattan önceki yıllar içerisinde mağara duvarlarındaki resimler, renkli çizimler ve kullandıkları eşyalar boyar maddelerin tarih öncesi çağlardaki varlığını göstermektedir (Çanakçı, 2010).

Eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılan indigo bilinen en eski boyadır. Murex salyangozlarından elde edilmiş olan Fenike Moru ise Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır. İngiliz kimyacı Perkin 1856 yılında, leylak çiçeğinin rengi olarak tanımlanan boya özelliklerine benzer mavi renğinde bir yapı elde etmiştir. 1865 yılında Kekule tarafından benzenin molekül yapısının keşfi ilede yeni çeşit boyalar sentezlenmiş ve sentetik boya üretimi giderek endüstriyel halde büyümeye başlamıştır. 20.nci yüzyılın başında ise, endüstriyel boya maddeleri, doğal boyalara göre daha çok tercih edilen ve boyalar olarak piyasada yerini almıştır (Dalkıran, 2011).

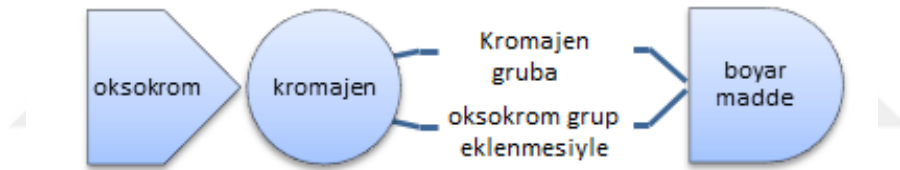
2.1.2. Boyar Madde ve Özellikleri

Boyar madde dediğimiz boyalar, uygun ortam ve koşullarda uygulandığında taşıyıcı üzerine (yüzey, cisim, besinler vb.) tutunup ona renk veren maddelerdir. Doğal veya yapay (sentetik) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğada doğal olarak besinlerin köklerinden, hayvanların derilerinden ve salgı bezlerinden elde edilebildikleri gibi yapay olarak organik yapılu bileşiklerin türevlerinden ya da petrolden de elde edilirler (Saygı, 2017).

Bütün boyar maddeler organik yapılu bileşiklerdir ve genellikle çözelti ya da dispersiyon halinde çeşitli boyama yöntem teknikleriyle uygulanmaktadırlar. Boyanacak cismin kısmı ile fizikokimyasal bir reaksiyon sonucu, cismin yüzeyini devamlı olacak ve sağlam bir şekilde kaplayarak yapı bakımından değiştirirler ve boyalı yüzey üzerine kazıma,

silme, yıkama gibi uygulanan herhangi bir fiziki işlem uygulanması sonucunda yüzey başlangıçtaki renksiz halini alamaz (Akdoğan, 2013).

Boyar madde eldesi, moleküle (-OH, -NH₂, -Cl) gibi kromofor grupları varlığında yapıya (-NH₂, -OH ve -SH) gibi oksokrom grupları katılarak elde edilir. Boyar maddeler, içeriğindeki doymamış gruplar ile renk verebilirler. Sentetik boyar maddelerin çoğu aromatik yapıda ve çift bağ içeren gruplardır. Bunlara kromofor ve oksokrom yapıları maddelerin eklenmesi ile boyar maddeler oluşur. Boyar madde oluşumu Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Boyar maddenin yapısında bulunan kromofor gruplar nükleofil gruplar olup, azo grupları (N=N), etilen grupları (C=C), karbonil grupları (C=O), kükürt grupları (C=S) ve azot-karbon grubu (-C=NH ve -CH=N-) olarak örneklendirilebilir. Oksokrom gruplar ise elektrofil gruplardır ve hidroksil (-OH), amino (-NH₂), karboksil (-COOH), sülfonik (-SO₃H) gibi gruplar örnek olarak verilebilir (Saygı, 2017).



Şekil 2.1. Boyar maddenin oluşumu (Haghighatnia, 2017)

2.1.3. Boyar Maddelerin Çeşitleri

Boyar maddeler çözünürlüklerine, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. (Başer, 1990).

2.1.3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıda sınıflandırılmıştır:

- Nitro ve Nitrozo boyalar
- Karbonil boyalar
- Antrokinon boyalar
- İndigo boyalar
- Polimetin boyalar
- Kükürt boyalar

- Azo boyalar
- Ftalosiyenin boyalar

2.1.3.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre aşağıda sıralanmıştır;

- a) Suda çözünmeyen boyalar:
 - Geçici çözünürlüğü olan boyalar
 - Organik çözücülerde çözünen boyalar
 - Substratta çözünen boyalar
 - Pigmentler
- b) Suda çözünen boyalar:
 - Zwitter iyon karakterli boyalar
 - Suda çözünen katyonik boyalar
 - Suda çözünen anyonik boyalar

2.1.3.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre çeşitleri aşağıda verilmiştir;

- Bazik boyalar
- Asit boyalar
- Direkt boyalar
- Reaktif boyalar
- Küpe boyalar
- Metal boyalar
- Dispersiyon boyalar
- Mordan boyalar
- Krom boyalar
- Oksidasyon boyalar
- Kükürt boyalar
- Ingrain boyalar

Yukarıda kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve boyama özelliklerine göre ayrıntılı olarak sıralanan boyar maddelerin genel olarak sınıflandırılması Tablo 2.1’de kısaca özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Saygı, 2017).

Çözünürlüklerine Göre	Suda Çözünmeyen	Geçici Çözünürlüğü Olan Pigmentler Organik Çözücülerde Çözünen
	Suda Çözünen	Katyonik Zwitter İyon Karakterli Anyonik
Kimyasal Yapısına Göre		Reaktif Bazik Asidik Mordan ve Direkt
Boyama Özelliklerine Göre		Azo Nitro ve Nitroazo Kükürt Polimetin

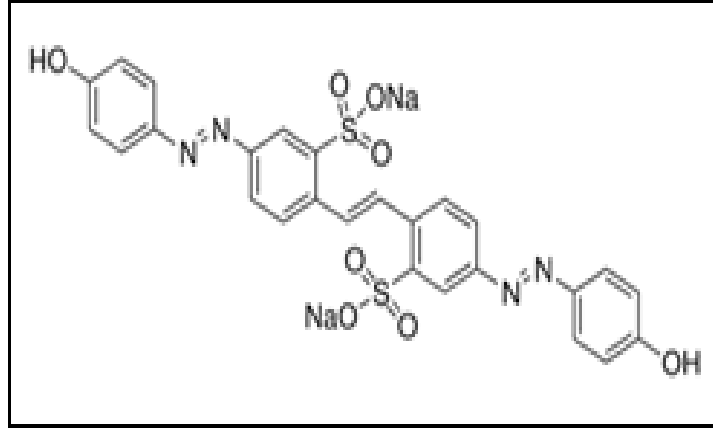
2.1.3.3.1. Azo Boyar Maddeler

Organik boyar maddeler olup kükürt boyar maddeleri hariç tüm boya kullanımlarında azo grubu kullanımı yaygındır. Bu bileşiklerinde en önemli yapı azo ($-N=N-$) gruplarıdır. Yapıda bulunan karbon atomlarından biri düz zincire bağlanabilir diğeri ise aromatik halkaya yapısına bağlanabilir. Yapıda azot atomları arasında sp^2 hibritleşmesi görülür. (Sülkü, 2012) Yapıda azo grubunun artması, oluşan rengin daha koyu olmasını sağlar (Erkut, 2008).

Sanayi endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin birçoğu azo grubu içermektedir. Tekstil sanayisi, ilaç, kâğıt, plastik, boya ve kozmetik endüstrisinde, sentetik liflerin üretimi, gıda, fotoğraf filmi gibi alanlarda kullanımı yaygındır. Azo boyarmaddelerin sanayi de kullanımı ile bazı azo boyarmaddelerin doğa çevre ve insan sağlığı bakımından tehlikeli olduğu gözlemlenmiş ve yasaklanmıştır. Tekstil sanayisinde liflerin boyamasında kullanılan azo boyarmaddelerinin kanserojen etkilere yol açtığı gözlenmiştir (Çanakçı, 2010).

2.1.3.3.2. Brillant Yellow ve Özellikleri

Sülfonik ($-\text{SO}_3$) asitlerin sodyum tuzlarını ($-\text{SO}_3\text{Na}$) içerdği için suda çözünen boyar maddelerden biridir. Anyon yapısının mezomerik kısmı renk oluşumunu sağlar. (Özcan, 1984). Şekil 2.2 'de Brillant Yellow'un kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2. Brillant Yellow'un kimyasal yapısı

Brillant Yellow'un kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda görüldüğü gibi Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Brillant Yellow'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Özcan, 1984)

Fiziksel ve Kimyasal Özellik	
CAS Numarası	30511-11-4
Kapalı Formülü	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	624,55
Mol Numarası	MFD00007489
Renk İndeks Numarası	24890
EC Numarası	221-267-1

2.1.4. Çevre ve İnsan Sağlığına Boyar Maddelerin Etkileri

Sanayinin gelişmesi ile çeşitli eşya, giysi vb gibi cisimleri renklendirmek amacıyla kullanılan boyar maddelerin birçoğu atık sulara karışmakta ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Boyar madde içeren atık sular bitkilere karışıp, bitkilerin yapısındaki klorofilin azalmasına ve bitkilerin büyümemesine sebep olmaktadır. Bu sebeplede tarım arazilerinden ve yeşil ormanlardan yeterli ölçüde verim alınamamaktadır. Denize karışan atık sular ise deniz ekosistemindeki canlıların yapılarında kanserojen, mutajenik, toksik maddelerin birikimine sebep olmaktadır. Dolaylı olarak da olsa temel gereksinimler nedeniyle insan vücuduna geçen bu maddeler, böbrek, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi, gibi ve kanserojen gibi insan vücudunda ciddi hasarlara ve ölümcül hastalıklara neden olabilmektedirler (Puvaneswari ve diğ.,2006). Bu nedenlerden dolayı doğal su kaynaklarının temizliği ekosistemdeki canlılar ve insan sağlığı için tehlikeye neden olmaktadır. Hatta günümüzde kanser ve çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasının nedenlerinden biri de bu doğal kaynakların kirlilikleri de denebilir. Bu nedenle hem atık su kaynaklarından hemde doğal su kaynaklarından boyar maddelerin uzaklaştırılması için çeşitli metotların araştırıldığı birçok sayıda çalışma yapılmıştır (Erdoğdular, 2018).

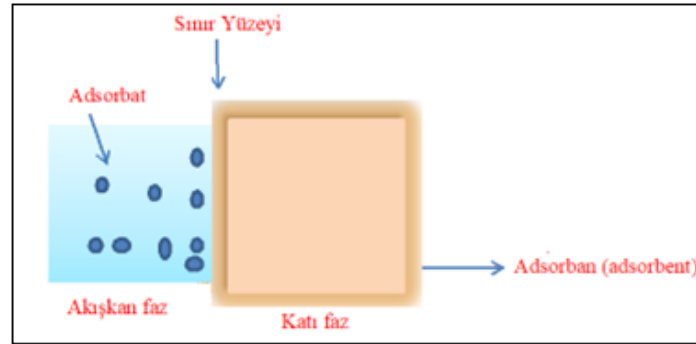
Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminin daha çok tercih edilmesinin sebeplerinde; verimliliği ve seçiciliği yüksek olması, bakım maliyetlerinin düşük olması, çalışılacak alanlarda kullanımının kolaylığı ve farklı tür adsorbanların kullanılabilirliği, etkili ve verimliliği yüksek kolay bir yöntem olması ile daha çok tercih edilen yöntemdir.

Fakat bu yöntemin kullanılabilirliği bu yöntemde kullanılan adsorbanların artan maliyetleriyle nedeniyle kaynak olarak bulması ve çalışılması zordur bu sebeple maliyeti ucuz ve bulunması kolay bir adsorban tercih edilmelidir (Erdoğan, 2010).

3. ADSORPSİYON

İki farklı faz arasındaki yüzeyde belirli maddelerin tutunması olayıdır. Buradaki faz türleri sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı veya gaz-sıvı olabilir (Örtün, 2019). Adsorplanan faz adsorbat, adsorplayıcı faz adsorban olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi daha çok su arıtmalarında yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Diğer arıtma yöntemlerine göre, yöntemin maliyetinin az, kullanım kolaylığı ve arıtma yönteminde, yan ürünlerin denilen kirletici bir ürünün oluşmaması gibi nedenlerden dolayı kullanımı yaygındır. Adsorpsiyona etki eden parametreler adsorbat-adsorban etkileşimleri, adsorbanın yüzey alanı, adsorban-adsorbat oranı, adsorbat partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresidir (Dörtkol, 2014).

Adsorpsiyon işlemi sırasında gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu mekanizmada, adsorbatlar yoğun kısımdan, adsorbanın bulunduğu faza doğru ilerler ve sınır yüzeyde toplanırlar. Sınır yüzeyde toplanan adsorbatlar, adsorbanın gözenek kısımlarına yerleşip adsorban yüzeyinde adsorbe olmuş olurlar. Aşağıdaki Şekil 3.1’de adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir (Sülkü, 2012).



Şekil 3.1. Adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması (Sülkü, 2012).

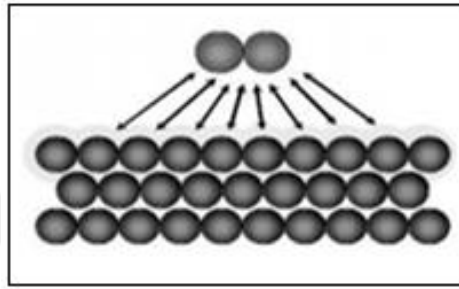
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon çeşitleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

1. İyonik Adsorpsiyon
2. Kimyasal Adsorpsiyon
3. Fiziksel Adsorpsiyon

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

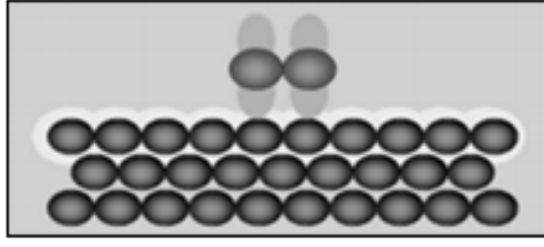
Kirlilik molekülleri ile adsorban olarak kullanılan madde arasında varolan çekim kuvvetleri fiziksel adsorpsiyonda zayıf van der Waals etkileşimi göstermektedir. Bu nedenle adsorbe olan molekül katı faz yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonda bağlanmamış olup yüzey kısımlarında birikir, molekül yüzey kısımlarında serbest hareket halinde bulunur. Oluşan reaksiyon tersinirdir ve aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok katmalı olup reaksiyon hızının sıcaklıkla ters bağlantısı vardır. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil 3.2’de verildi. (Allen ve diğ.,2005).



Şekil 3.2. Moleküllerin adsorban yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyonu (Kayacan, 2007).

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal adsorpsiyonda çok kuvvetlidir. Adsorbat molekülleri yüzeyde bulunan adsorbanın molekülleri ile kimyasal bağlar oluşturur. Bu kimyasal bağlar fiziksel adsorsiyonda var olan van der waals bağlarından daha kuvvetli olan kovalent bağlarıdır. Oluşan kimyasal bağın dayanıklılığı ortama katılan adsorbat için farklılık göstermektedir. Bu olaya kemisorpsiyon da denir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller katı faz yüzeyinde serbest hareket halinde bulunamazlar. Bu işlemde adsorban yüzeyinde adsorplanan moleküller monomoleküler bir tabaka oluşturarak adsorban yüzeyini kaplar ve böylece adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi dolmaktadır. Kuvvetli kimyasal bağlarla bağlandığından adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapıları değişir ve bu nedenle tersinmez bir reaksiyon gerçekleşir. Bu sebeple adsorban ile adsorbatın tekrar kullanımı söz konusu değildir (Allen ve diğ.,2005). Adsorban yüzeyinde oluşan kimyasal adsorpsiyon için Şekil.3.3’te şematik gösterim verildi.



Şekil 3.3. Moleküllerin adsorban yüzeyinde kimyasal adsorpsiyonu (Kayacan, 2007).

3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Katı yüzeyine bir iyonun adsorpsiyon işlemi sırasında elektrostatik çekim kuvvetleri vasıtasıyla tutunması ile gerçekleşir. İyonik adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin birbirini itmesi veya çekmesiyle gerçekleşen adsorpsiyon çeşididir (Tasmakıran, 2010). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farkların kısa bir özeti Tablo 3.1 'de verildi.

Tablo 3.1. Kimyasal ve Fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar (Tasmakıran, 2010).

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban ve adsorbat geri kazanılabilir.	Adsorban ve adsorbat geri kazanılamaz.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Aktivasyon Enerjisi gerekli değildir.	Aktivasyon Enerjisi gereklidir.
Zayıf Vander Waals etkileşimleri vardır.	Kuvvetli iyonik veya kovalent bağlar vardır.
Çok tabakalıdır.	Tek tabakalıdır.

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon veriminin yorumlanmasında önemli olan etkenlerden biride adsorpsiyon yöntemine etki eden faktörlerdir. Bu faktörler aşağıdaki gibidir (Türkyılmaz, 2011);

1. Ortam pH'sı,
2. Ortam sıcaklığı,
3. Adsorbatın başlangıç derişimi,
4. Karıştırma hızı,
5. Adsorban miktarı,

6. Adsorplanan madde,
7. Temas süresi
8. Adsorbanın yüzey alanı

3.2.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi:

Ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisi adsorpsiyon yönteminin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir. Yöntem endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorbanın gözeneklerinin büyür ve yüzeyde adsorplanan madde miktarı artar. Yöntem ekzotermik olduğunda ise sıcaklığın artmasıyla adsorbanın gözenek boyutları küçülür yüzeyde adsorplanan madde miktarının az olmasına sebep olur (Elbağlı, 2016).

3.2.2. Ortam pH'sının Etkisi:

Ortamın pH'sı, adsorplanan maddenin yapısına etki eder ve adsorbanın iyonlaşmasına etki eden bir faktördür. Adsorbanın yüzeyi üzerindeki iyon gruplarını da etki eder. Adsorpsiyon işleminde ortam bazik olduğunda pozitif yüklü iyonların adsorplanması artarken, asidik olduğunda negatif yüklü iyonların adsorplanması artar (Daneshvar ve diğ.,2012).

3.2.3. Temas Süresinin ve Adsorbatın Başlangıç Derişiminin Etkisi:

Adsorbatın başlangıç derişiminin, adsorbe edilmiş adsorbat miktarını etkiler. Adsorbatın başlangıç derişiminin artması başlangıçta adsorplanan madde miktarının artmasına yol açar, geçen süre içersinde ise adsorplanan maddenin miktarında bir azalma meydana gelir. Azalmanın sebebi muhtemelen adsorban yüzeyinde bulunan adsorpsiyon noktalarının doygunluğa ulaşmasıdır (Salleh ve diğ.,2011). Adsorbat başlangıç derişiminde ise temas süresi arttıkça adsorplanan madde miktarı artmaktadır (Sen,T,K ve diğ.,2011).

3.2.4. Adsorban Miktarının Etkisi:

Adsorpsiyon işleminde adsorban miktarının artırmak adsorbatın giderim kapasitesini artırır. Ancak adsorpsiyon işleminin yüzey alanını azaltır ve adsorbatın gideriminin azalmasına sebep olabilir. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için gerekli işlem basamaklarının belirlenmesi gerekmektedir (Öztürk, 2018).

3.2.5. Adsorbanın Yüzey Alanının Etkisi

Adsorpsiyon işleminden maximum verim sağlamak için adsorbanın bütün yüzey alanının kullanılması gerekir bu da adsorban ile adsorbatın temas yüzeyini artırmış olur. Katı parçacıkların çok gözenekli yapılar olması nedeniyle adsorbanın yüzey alanını artırır ve bu da adsorplanan madde miktarının artmasına neden olur (Mahmoud, 2012).

3.2.6. Karıştırma Hızının Etkisi

Adsorpsiyon işleminde maksimum verim sağlamak için optimum karıştırma hızının belirlenmesi önemlidir çünkü karıştırma hızı arttıkça adsorbat ile adsorban arasındaki temas artacak ve adsorpsiyon hızını artıracaktır fakat karıştırma süresi gereğinden fazla olursa adsorbat ile adsorban arasındaki bağın bozulmasına sebep olur (Berkan, 2010).

3.2.7. Adsorbanın Yapısı

Adsorbanın yapısı adsorpsiyon hızı ve verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorbanın yapısı gözeneklidir ve gözenekli yapıda olması doğrudan yüzey alanını etkiler ve adsorplanma yüzdesini artırır. Adsorban içerisinde mikro gözeneklerin olması yüzey alanı artırırken küçük moleküllerin daha kolay adsorplanmasını sağlar. Adsorban içerisinde makro gözeneklerin olması, hacimce büyük moleküllerin adsorplanması için uygundur. Adsorbanların gözenek boyutları, 0,8-2 nm ise mikro gözenekli, 2-50 nm ise mezo gözenekli ve 50 nm üzerinde ise makro gözenekli adsorbanlar olarak isimlendirilirler (Bayraktar, 2012).

Bir maddenin adsorban olabilmesi için sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir (Başar, 2006);

- Geniş bir yüzey alanı olmalı,
- Ucuz ve üretimi kolay ve kolay bulunabilir olmalı,
- Çevre için zararsız olmalıdır,
- Suda çözünmemeli,
- Zehirsiz olmalı.

Adsorpsiyon işleminde doğal ve sentetik olmak üzere farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Doğal adsorbanlar için özellikleri aşağıda verilmiştir (Öğütçü, 2007);

- Adsorbatlarla etkileşim gösterecek yapıları olmalıdır.
- Kolay elde edilebilir olmalıdır.
- Fazla miktarda atık oluşumu gerektirmemelidir.

Sentetik adsorbanların özellikleri ise şu şekilde sıralanabilir (Abdul Mannan.Miah, 2009);

- Fabrikalarda üretimi sağlanır.
- Maliyeti oldukça pahalıdır.
- Zehirli olabildikleri gibi çevreye zararlı olabilirler.
- Üretimini istenilen özellikte olabilir.

Canlı hayatında kullanım şekline, doğada bulunma miktarına ve endüstriyel amaçlı kullanım şekline göre özellikle kil mineralleri, zeolitler, meyve ve sebzelerin kabuk, çekirdek, sap ve kökleri ile çeşitli evsel ve endüstriyel atıklar doğal adsorbanlar grubuna girerler. Aktif alümina, aktif karbon, reçine, metal organik kafesler ve polimerler en çok kullanılan endüstriyel adsorban türleridir (Demir ve Yalçın,2014).

3.2.8. Adsorban Çeşitleri

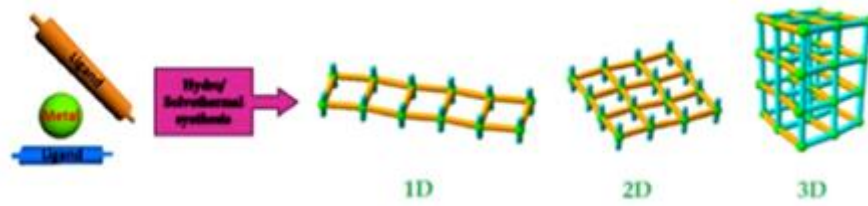
Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban maddeleri değişik yapıdaki maddelerden oluşurlar (Yang, 2003). Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan endüstriyel adsorbanların sıralanması Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar (Yang, 2003)

Mineral Adsorbanlar	Karbon Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif Alüminyum	Aktif Karbonlar	Sentetik Polimerler
Zeolitler	Nanomalzemeler	Karışık Sorbentler
Kil Mineralleri	Mezokarbon Mikroboncuklar	Kompozit Adsorbanlar
Silika Jeller	Fullerenler	Metal Organik Kafesler (MOF)
İnorganik Malzemeler	Karbonlar	

3.2.8.1. Metal-organik kafes yapılar (MOF)

MOF'ler, metal atomu ile ligandın organik bağlar ile birbirine bağlanması sonucu oluşan kafes yapılarıdır. Gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP'ler) olarak da bilinen Metal-Organik kafesler (MOF'ler), tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2-D), üç boyutlu (3-D) kafes yapılarına sahip kristalli ve çok gözenekli malzemeler olup Şekil 3.4'te oluşum mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.3. MOF'ların oluşum mekanizması (Pettinari ve diğ.,2017)

Aktif karbonlar ve zeolitler gibi diğer geleneksel gözenekli katılarla karşılaştırıldığında MOF'ler, kolay sentezleme ve kolay tasarım koşulları nedeniyle özellikle ilgi çekicidir. Hem kolay sentezlenmeleri hem de mevcut metal içeren merkez metal atomu ve bağlayıcıların çeşitliliği nedeniyle, piyasada birçok sentezlenmiş MOF vardır. (Teymourfamiyanasl, 2016). MOF'un karakteristik özelliğini, seçilen metal ve bağlayıcı ligandlar etkilerler. MOF'lar farklı birçok değişik kristal yapılar verebilme özellikleri ve çok geniş yüzey alanlarına sahip olmaları sebebi ile endüstride yaygın uygulama alanına sahiptirler. MOF'lar yapılarından dolayıyla karşı dirençlidirler.

MOF sentezinde kullanılan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Çolakel, 2016);

- Solvothermal
- Hidrotermal
- Mekanik kimyasal
- Sono kimyasal
- Sprey kurutma
- Sol-jel
- Akış kimyası

3.2.8.2. MOF'ların Özellikleri ve Sahip Oldukları Avantajlar

MOF'ların özellikleri ve sahip olduğu avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- MOF'lar geniş yüzey alanına ve gözenek büyüklüğüne sahiptirler (Sun ve diğ., 2006).
- Kırk tenis kortu, bir gram MOF'un yüzey alanı ile kaplanabilir. Bu özellik, malzemenin çok büyük bir depolama kapasitesine sahip olmasını sağlar, bu da MOF'ların sahip olduğu en önemli avantajlarından biridir. (Stock,2012)
- Nano ölçekli MOF'lar ve mezoporöz MOF'lar gibi farklı gözenek boyutuna göre sınıflandırılmış çeşitli MOF türleri vardır.
- Yüksek iç yüzey alanı, MOF'ların en önemli özelliklerinden biridir ve kataliz veya depolamayı içeren birçok potansiyel uygulamada kullanımı yüksektir.
- Zeolit sentezi ile ilgili malzemelerin sentezinde MOF'larda temel olarak karboksilik asitler, imidazoller, tetrazoller gibi organik ligandlar kullanılır (Kıhralı, 2013).
- MOF'ların desorpsiyon işlemi basit bir şekilde yapılabilir ve bu malzemelerin tamamen geri kullanımı sağlanabilir. (Liu ve diğ., 2007).

3.2.8.2.1. (1,2,4,5-Benzentetrakarbonsilik) Asit İçeren Metal-Organik Kafes Yapılar

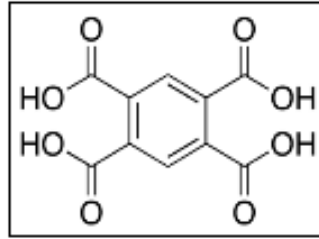
Bir MOF yapının sentezinde izlenen yol, onun olağanüstü yeteneklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar (Surib ve diğ.,2017). MOF'lar solvotermal, hidrotermal, ultrasonik, mekanokimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Özellikle solvotermal ve hidrotermal yöntemler nano-gözenekli yapıların sentezi için en yaygın kullanılan yöntemlerdendir (Ebrahimi ve diğ.,2017). Sentez yöntemi hem organik bağlayıcı hem de merkez metal iyonlarının koordinasyon geometrisinden etkilenir. Bu nedenle uygun organik ligandların seçimi ürün ve özellikleri açısından son derece önemlidir (Surib ve diğ.,2017). 1,2,4,5-benzentetrakarbonsilik asit (btac), sahip olduğu bazı avantajlar nedeni ile MOF'ların sentezi için ideal bir adaydır. Bu avantajlar (Li ve diğ.,2020);

Deprotonlanabilen dört adet karboksil grubuna sahiptir ve sonrasında bir boyutlu polimerik zincir, iki boyutlu tabaka ve üç boyutlu ağ gibi yapılara sahip çeşitli MOF'ları oluşturmak için metal iyonları ile koordinasyon yapabilir.

Deprotonlanma derecesine bağılı olarak hem hidrojen bağ alıcısı hem de vericisi olarak davranabilir.

Sterik engel nedeniyle bazı karboksil grupları metal iyonları ile kompleks oluşturduğu zaman benzen halkası ile aynı düzlemde yer almayabilir ve böylece farklı doğrultularda metal iyonlarına bağlanabilir.

1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asitin kimyasal yapısı Şekil 3.4'te gösterildi.



Şekil 3.4. 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asitin kimyasal yapısı (Luo ve diğ., 2013).

3.2.8.1.3. Lantanit/1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'lar

Lantanit iyonları, büyük yarıçapa ve organik ligandlara karşı yüksek afiniteye sahip oldukları için MOF'ların sentezinde tercih edilmektedirler (Lee ve diğ., 2019). Aynı zamanda lantanit iyonlarının geçiş metallerinden daha yüksek koordinasyon sayısına sahip olmasının, sentezlenecek MOF'lara ayırt edici bir moleküler yapı ve sıra dışı özellikler sağlayabileceği öngörülmüştür. Bu açıdan 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ligandı lantanitler için tercih edilmektedir ve onların kompleksleri kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Tabatabaee ve ark.,2009, Acar, 2016).

3.2.8.2.2. Adsorpsiyon İzotermi:

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon yöntemleri için önemli bir konulardan biridir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat arasındaki etkileşimini açıklayan bir konudur. Bu nedenle de adsorbanın verimi, kalitesi, ne çeşit adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği, adsorpsiyon yönteminin enerjisi hakkında bilgilerin elde edilmesinde yardımcı olur. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi bağlantılarıyla ifade edilir.

Adsorpsiyon işlemi adsorban olarak kullanılan katı yüzeyine adsorplanan kirlilik miktarı ile işlemiden sonra çözeltide kalan kirlilik miktarı arasında bir denge oluşumu olana kadar

devam eder. Çözeltideki adsorbat derişimleri ile adsorban üzerinde tutunan farklı sıcaklıklarda veya sabit sıcaklıkta adsorbat derişimleri belirlenir ve denge adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade edilir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri aşağıda sıralanmıştır (Özkılıç, 2019):

1. Freundlich izotermi,
2. Langmuir izotermi,
3. Dubinin Radushkevich- agener (DRK) izotermi,
4. Temkin adsorpsiyon izotermi
5. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi,
6. De Boer-Lippens adsorpsiyon izotermi
7. Polonyi izotermi.
8. Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi
9. Sylgin-Frumkin adsorpsiyon
10. Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi
11. Kiselev adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uyduğunu ifade edebilmek için adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler, çalışılan tüm izoterm modellerine uygulanıp grafik halinde verilir. Ölçüm sonuçlarının doğrusal bir grafik oluşturması ve elde edilen korelasyon katsayısının (R^2) 0,95'ten büyük olduğunda adsorpsiyon işlemi için en uygun olan izoterm modeli belirlenir. (Kayacan, 2007) Adsorpsiyon işlemlerinde en çok Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmaktadır.

3.2.8.2.3. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, Çözelti içerisinde bulunan adsorbanın yüzeyindeki homojen olan kısımlara çözelti içerisindeki kirliliğin tek tabakalı adsorpsiyonu için geçerlidir. (Güneş, 2016).

Aşağıdaki üç madde Langmuir izotermi için temel varsayımlardır;

1. Adsorpsiyon işleminde adsorban yüzeyi tek tabaka olacak şekilde olarak kaplanır.

2. Adsorbanın tüm yüzeyindeki gözenekler eşittir ve tabaka bir molekül genişliğindedir.
3. Adsorpsiyon bölgeleri adsorbat iyonlarına homojen ölçüde çekim uygular ve adsorban yüzeyinde adsorplanan kirlilik molekülleri birbiri ile etkileşim halinde değildir.

Langmuir izotermi Eşitlik (3.1)'de verilmiştir (Özkılıç, 2019);

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

Langmuir izoterminin doğrusal denklemi Eşitlik (3.2)' de verilmiştir (Özkılıç, 2019);

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.2)$$

Bu eşitliklerde; C_e (mg/ L), adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi, K_L (L/mg, L/mol) sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı Langmuir sabiti, q_m (mg/g), adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q_e (g/g, mg/g veya mol/g), adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı.

Langmuir denkleminde bulunan C_e/q_e ile C_e değerleri arasında grafik çizilirse, elde edilecek grafiğin kesim noktası, $\frac{1}{q_m K_L}$ değerini, eğimi ise $\frac{1}{q_m}$ değerini verir.

3.2.8.2.4. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izoterminin dayandığı temel unsurlar aşağıda sıralanmıştır (Güzide, 2011). Freundlich izoterminin eşitliği Eşitlik (3.3)'te verilmiştir (Dalkıran, 2011);

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Eşitliğin, doğal logaritması alınırsa aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3.4)$$

Bu eşitlikler (3.3-3.4)'de $1/n$, adsorban yüzeyinin heterojenite faktörünü, q_e (mg/g), adsorbanın birim kütlesi başına adsorbatın denge miktarını, K_F ((mg/g)(L/mg)^{1/n})

Freundlich denge sabitini, C_e (mg/L), çözelti içinde adsorbatın denge konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Bu izotermde $\ln(q_e)$ ile $\ln(C_e)$ arasında çizilen doğru grafiğinin eğiminden $1/n$ ve kesim noktasından K_F değerleri belirlenir. Adsorbanın yapısına ve sıcaklığa bağlı olan $1/n$ karakteristik bir sabit olup 1'in üzerinde bulunduğu kimyasal adsorpsiyonu 0'a yakın bulunduğu ise adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade eder (Bayraktar, 2012).

3.2.8.2.5. Dubinin Radushkevich (DR) İzotermi

D-R izoterm modeli çoğunlukla Gauss enerji dağılımına sahip heterojen yüzeylerde adsorpsiyon işleminin mekanizmasını açıklamak için deneysel verilere uygulanan ampirik bir modeldir (Başkan, 2021). Bu izoterm gerçekçi olmayan asimptotik davranışlar sergilediği ve düşük basınç şartlarında Henry yasasına uymadığı için sadece ara adsorban derişimleri için kullanılabilir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri adsorpsiyon işleminin mekanizması ile ilgili bilgiler vermez. Halbuki D-R izoterm modeli kullanılarak gerçekleştirilen bir adsorpsiyon işleminin doğası yani fiziksel adsorpsiyon mu yoksa kimyasal adsorpsiyon mu olduğu belirlenebilir. D-R izotermi sıcaklığa bağlı bir izotermidir. Dubinin-Radushkevich izotermi Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6)'daki gibi verilebilir (Kara ve diğ., 2015):

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR} \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.6)$$

Eşitlik 5 ve Eşitlik 6'da: q_m (mg/g), adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, C_e (mg/L), adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi, ε , Polanyi potansiyeli, q_e (mg/g), birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı, R , Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK), K_{D-R} , D-R izoterm sabiti (mol^2/kJ^2), T , sıcaklık (K)'tır. D-R izoterm denkleminde yer alan ε^2 ile $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde eğimden K_{D-R} ve kesim noktasından q_m belirlenebilir.

Ortalama adsorplama enerjisi, E (kJ/mol), D-R izoterm grafiğinden elde edilen K_{D-R} sabiti kullanılarak, Eşitlik (3.7) yardımı ile hesaplanabilir (Kara ve diğ., 2015).

$$E = (2k_{DR})^{1/2} \quad (3.7)$$

Eşitlik (3.7) yardımı ile bulunacak olan ortalama adsorplama enerjinin değeri eğer 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon işlemi iyon değişimi ile; 8 kJ/mol'den azsa gerçekleşen adsorpsiyon işleminin fiziksel etkileşimler ile olduğu şeklinde yorumlanabilir. Eğer, hesaplanan ortalama adsorplama enerjinin değeri 16 kJ/mol'den daha büyük ise, bu durumda adsorpsiyon işlemi kimyasal etkileşimlerle gerçekleşir (Başkan, 2021).

3.2.8.2.6. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, orta düzeydeki iyon derişimleri için geçerli olup, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon işleminin etkileyeceğini ve süreç esnasında bu etkileşim sebebi ile adsorpsiyon enerjisinde doğrusal bir azalma olacağını dikkate alır (Rona, 2019). Temkin izotermi Eşitlik (3.8)'de verildi (Rona, 2019; Başkan, 2021);

$$q_e = RTb \ln(AC_e) \quad (3.8)$$

Eşitlik 8 lineer hale getirildiğinde Eşitlik 9 elde edilir (Rona, 2019; Başkan, 2021);

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A) + \frac{RT}{b} (\ln C_e) \quad (3.9)$$

Eşitlik 9'da, RT/b yerine B yazılırsa, Eşitlik 10 elde edilir (Rona, 2019; Başkan, 2021);

$$q_e = B(\ln A) + B(\ln C_e) \quad (3.10)$$

Eşitlikler (3.8-3.10)'da R, T, sıcaklık (K), evrensel gaz sabiti (J/mol K), A, denge sabiti (L/g), b ise Temkin izoterm enerji sabitidir (J/mol). Eşitlik (3.10) kullanılarak q_e değerlerinin, $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilirse bulunan doğrunun eğimi b sabitini, kesim değeri ise A denge sabitini verir.

3.2.8.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili adsorbat-adsorban ilişkisini önemli derecede etkileyen, alıkoyma süresi (temas süresi), adsorpsiyon işleminin mekanizması ve buna bağlı olarak

deneysel verilerin matematiksel ve grafiksel olarak yorumlanması oldukça önemlidir (Kayacan, 2007).

Bir adsorpsiyon işlemi için genel mekanizma aşağıdaki gibidir;

1. Sıvı veya gaz fazında olan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir sınır tabakaya doğru yayılır. Söz konusu basamak adsorpsiyon işlemine hareketlilik kazandırdığından dolayı genellikle ihmal edilir.
2. Sınır tabakasına doğru ilerleyen adsorbat durgun yerden geçip adsorbanın gözenek yoğunluğu olan kısma doğru ilerler.
3. İkinci basamaktan sonra adsorbat adsorbanın içinde bulunan gözenek boşluklarına doğru adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği yüzeye ilerler.
4. Son olarak adsorbat adsorbanın gözeneklerinde adsorplanarak tutunur.

Adsorbanın hareketsiz fazda bulunuyor ise 1. basamak yavaş olan basamak olur ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak da adlandırılmaktadır. Zamanla akışkan hareketi artırılrsa, yüzeyde tabaka azalacağından, adsorpsiyon hızı artar. Reaksiyonun son basamağı çok hızlı olduğundan reaksiyon hızı ölçülemez ve ilk basamağında yavaş olmasından dolayı 2. ve 3. Basamaklar reaksiyon hızını belirleyen basamak düşünülebilir. 2. basamak işleminin ilk birkaç dakikasında meydana geldiğinden, reaksiyon hızını 3. Basamağın belirlediği düşünülebilir. (Uzgör, 2008)

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan farklı hız eşitlikleri bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar yalancı birinci derece, Elovich, parçacık içi difüzyon ve yalancı ikinci derece hız eşitlikleridir. Yalancı birinci derece hız eşitliği Eşitlik (3.11)'de verilmiştir. (Chatterjee ve diğ., 2020):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (3.11)$$

Yalancı ikinci derece hız eşitliği Eşitlik (3.12)'de verilmiştir. (Chatterjee ve diğ., 2020):

$$\frac{t}{q_t} = [1/k_2 q_e^2] + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3.12)$$

Elovich hız eşitliği Eşitlik (3.13)'de verilmiştir (Paz,R., ve diğ., 2021):

$$q_t = B + k_t \ln(t) \quad (3.13)$$

Parçacık içi difüzyon kinetik modeli Eşitlik (3.14)'de verildi (Özdemir ve diğ.,2019):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3.14)$$

Bu eşitliklerde; k_1 (dak^{-1}) ve k_2 (g/mg.dak), sırası ile yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız sabitleridir, q_e (mg/g), birim adsorban üzerine adsorplanan boya miktarı, q_t (mg/g), t zamanında adsorplanan boya miktarı, k_t (mg/gdak), adsorpsiyonun başlangıç hız sabiti, B (g/mg), Elovich model sabiti, k_{id} ($\text{mg/gmin}^{1/2}$), parçacık içi difüzyon sabiti ve C , ekstrapolasyon değeridir. $\log(q_e - q_t)$ ile t/q_t değerlerinin t değerine, q_t değerlerinin $\ln(t)$ 'ye ve q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen ayrı grafikler ile k_1 , k_2 , k_t ve k_{id} değerlerinin hesaplanması sağlanır.

3.2.8.2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamikde bazı kavramlar vardır, bu kavramlar; sistem, çevre ve evrendir. Sistem iki maddenin reaksiyona girmesi olarak tanımlarken bu sistem bir çevre içinde gerçekleşir, evren ise bu sistem ve çevrenin bütünüdür. Bu sistem eğer denge halinde ilerliyorsa termodinamik bu oluşumla ilgilendir. Termodinamik, denge halindeki reaksiyonda meydana gelen değişimler ve bunların iç enerji,entalpi,entropi dediğimiz parametrelerle sistemin başlangıç ve son durumları hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Entropi sistemdeki düzensizliklerdir. Sistemler her zaman düzenli halde olmak ister, eğer sistemde düzensizlik varsa sistemin entropisi artar. Adsorpsiyon işleminde sistem daha düzenli hale geçtiği için entropi (düzensizlik) azalır. Sistemlerdeki bu entropi değişimi ise sistemin dengede veya kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında yorum yapabildiğimiz denge ölçütleridir.Bu ölçütlerin derecesini ise serbest enerji fonksiyonu dediğimiz termodinamik parametreler belirler. (Gündoğdu A.2010)

Termodinamik parametreler olan entropi değişimi (ΔS°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entalpi değişimi (ΔH°) adsorpsiyon işleminin doğasını açıklamak için Eşitlik (3.15), Eşitlik (3.16) ve Eşitlik (3.17) kullanılarak hesaplanır (Paz ve diğ., 2021):

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.15)$$

$$\ln(K_c) = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R_g} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R_g T} \right) \quad (3.16)$$

$$\Delta G^\circ = -R_g T \ln(K_c) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.17)$$

Bu eşitliklerde, R, evrensel gaz sabiti, T, sıcaklık ve K_c, adsorpsiyon denge sabitidir. ΔH° değeri, adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını belirlemektedir. ΔH°'ın negatif veya pozitif olması adsorpsiyon işleminin sırası ile ekzotermik veya endotermik olduğunu, ΔS°'in pozitif olması ise düzensizliğin adsorban–adsorbat ara yüzeyinde arttığını göstermektedir. Eşitlik (3.16)'de lnK_c ile 1/T değeri arasında çizilerek elde edilen doğrunun eğimi ΔH°'ı, kesim noktası ise ΔS°'ı verecektir. Belirlenen ΔG° değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden yürüdüğünü belirtir. ΔH° ve ΔS° belirlendikten sonra belirli bir sıcaklık için Eşitlik (3.17) kullanılarak ΔG° hesaplanabilir (Tekin ve diğ.,2015).

4. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ

Geleneksel adsorpsiyon çalışmalarında klasik tek değişkenli optimizasyon teknikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda ise klasik teknikle karşılaştırıldığında daha az deney yapılması, daha düşük maliyet ve daha az laboratuvar çalışması gerekliliği nedeniyle kemometrik teknikler adsorpsiyon işlemleri için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kemometrik tekniklerin en önemli avantajlarından bir tanesi adsorpsiyona etki eden çeşitli parametreler arasındaki etkileşimlerin değerlendirilebilmesidir. Bir diğer avantaj ise incelenen bağımsız değişkenlerin istatistiksel öneminin belirlenebilmesidir (Bingöl ve diğ.,2010).

Deneysel tasarım yönteminde bağımlı değişkeni etkilemesi muhtemel bağımsız değişkenler farklı seviyelerde ele alınarak etkileşimler incelenmektedir. Çok değişkenli istatistiksel teknik yanıt yüzey metodolojisi (RSM), adsorpsiyon işleminde farklı parametrelerin adsorpsiyona olan etkilerinin optimizasyonunu gerçekleştirebilmek için en sık kullanılan yöntemdir. RSM, polinom eşitliğinin adsorpsiyon işlemi sonucu elde edilen deneysel verilere uygulanmasına dayanan istatistiksel ve matematiksel teknikler toplamıdır. Elde edilen eşitliklerin grafik olarak gösterimi, yanıt yüzeyleri olarak adlandırılır. Bu grafikler değişkenlerin seviyelerini optimize ederek en iyi yanıt koşullarına ulaşmak için kullanılır. Deneysel verilere RSM uygulamadan önce adsorpsiyon işlemine etkisi muhtemel değişkenleri içeren deneysel tasarımın oluşturulması ve çalışılacak deneysel bölgedeki deneylerin tanımlanması gerekmektedir (Tekin ve diğ.,2015). Gerekli olduğu taktirde parametrelerin belirlenmesinden önce ön deneme deneyleri yapılabilir. Ön denemeler sonucu elde edilen deneysel bilgiler deneysel tasarım yapılırken seçilecek parametrelerin ve seviyelerin belirlenmesinde önemlidir.

Her faktörün yalnızca deneysel olarak iki seviyede çalışıldığı kısmi (fractional factorial design) faktöriyel tasarım ya da iki seviyeli tam tasarım (full factorial design) en çok kullanılan birinci derece tasarımlardır. Adsorpsiyon işleminde deneysel çalışmalarda farklı seviyelerde birden fazla faktörün düşünülmesi ile işleme etkilerinin incelenmesi açısından tam faktöriyel deney tasarımı kullanılabilir. Bu yöntemde gerçekleştirilecek deney sayısı, $N=n^k$ formülü ile belirlenir. Bu eşitlikte N, deney sayısı, n, seviye sayısı ve k, değişken sayısıdır. Deney tasarım metodunun uygulanması ile adsorpsiyon işleminde adsorbanın adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörler belirlenebilir ve daha az

önemli faktörler elimine edilebilir (Bingol ve diğ.,2010). Böylece adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon verimini ya da adsorplanan madde miktarını etkileyen en önemli faktörler belirlenebilir. Tam faktöriyel tasarımda, adsorpsiyon işleminin sonucuna etki eden faktörlerin hangilerinin ne kadar etkili olduğu belirlenebilir. Bu iki seviyeli tarama tasarımı yönteminde yapılacak adsorpsiyon deney sayısı 2^k formülü ile hesaplanır. Bu formülde k, faktör sayısını, 2 ise seviye sayısını (-1 (düşük) ve +1 (yüksek)) belirtir. Adsorpsiyon verimini etkilemesi muhtemel tüm faktörler için düşük ve yüksek seviyeler belirlenir. Uygun tasarım tablosu oluşturulduktan sonra kodlarla belirtilen değerlerin yerine gerçek değerler yerleştirilerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilir. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörlerin katsayıları istatistiksel analiz programları kullanılarak regresyon denklemi yardımıyla belirlenir. Elde edilen katsayılar belirlenen faktörlerin adsorpsiyon verimine etkisinin büyüklüğünü ifade eder (Tekin ve diğ.,2015).

4.1. Literatür Özeti

Literatürde Brilliant Yellow'un sulu çözeltilerden giderimi için bazı çalışmalar bulunmaktadır. Aşağıda literatürde tespit edilen bu çalışmalar hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Yosida ve ark., 1991, iki farklı çapraz bağlı kitosan lifi (ChF-A ve ChF-B) geliştirmişlerdir. ChF (orijinal çapraz bağlanmamış kitosan lifi), ChF-A ve ChF-B ile Brilliant Yellow adsorpsiyonunu çalışmışlar ve adsorplanan boya miktarının, boya derişimi arttıkça arttığını ve sıcaklık arttıkça azaldığını bulmuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 6,29, sıcaklık 25 °C ve boyanın başlangıç derişimi 624,56 mg/L olduğunda 455,93 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Revathi ve ark., 2010, mezo gözenekli alüminofosfat moleküler elek sentezleyip Brilliant Yellow'un sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak giderim verimini araştırmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitenin bulunması için temas süresi, başlangıç boya derişimi, sıcaklık, pH ve adsorban miktarı gibi çeşitli deneysel koşulları incelemişlerdir. pH7/10, oda sıcaklığına, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, adsorban miktarı 0,0115 mg/L, temas süresi 20 dk olarak çalışıldığında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 11,386 mg/g ulaştığını gözlemişlerdir.

Gay ve ark., 2010, anyonik boya giderimi için adsorban olarak pozitif yük içeren bir silseskioksan ile aşılınmış silika 1,4-diazoniabisiklo[2.2.2]oktan grubunu sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesine pH ve adsorban miktarı gibi etki eden parametreleri araştırmışlar ve maksimum adsorplanan madde miktarını 54 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Fasfous I ve ark., 2012, sulu çözeltilerden Cibacron Brilliant Yellow 3G-P boyasının (CBY) düşük maliyetli bir adsorban olan kahve kabukları ile giderimini incelemişlerdir. Deney koşullarının pH 2, sıcaklık 313 K, boyanın başlangıç derişimi $2,77 \times 10^{-2} \text{M}$, adsorban miktarı 35,04 mg/g olması durumunda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 24,04mg/g olarak belirlemişlerdir. Hesaplanan termodinamik parametreler, CBY'nin kahve kabukları üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Muhammad ve ark., 2012, Remazol Brilliant Yellow [RBY] boyasının giderimi için adsorban olarak karbonize edilmiş yeşil çay kullanmışlardır. Adsorpsiyon yöntemine çeşitli deneysel parametrelerin (boya derişimi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık) etkilerini incelemişler ve pH 9,5, sıcaklık 30 °C, başlangıç boya derişimi 20mg/L, adsorban miktarı 0,006461mg/g, temas süresi 420 dk ve karıştırma hızı 180 rpm'de maksimum adsorplanan madde miktarını 5,24659 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Mittal ve ark., 2012, adsorban olan tavuk tüyleri kullanarak bir anyonik azo boya olan Brilliant Yellow'un sulu çözeltilerden giderilmesini gerçekleştirmişlerdir. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna pH, sıcaklık, boya derişimi ve adsorban miktarının etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun maksimum kapasitesini $9,37 \times 10^9 \text{M}$ olarak tespit etmişlerdir.

Mohan ve ark., 2016, atık sulardan BY'un uzaklaştırılmasında adsorban olarak aktifleştirilmiş kırmızı çamur kullanmışlardır. Adsorpsiyona etki eden çeşitli fizikokimyasal parametreleri (pH, adsorbat derişimi, karıştırma süresi ve sıcaklık) araştırmışlardır. Bu çalışmada pH 2, sıcaklık 300 K, 25 dk karıştırma süresi, 250 rpm karıştırma hızı ve adsorban miktarı 0,6mg/100ml olduğunda maksimum adsorplanan madde miktarını 0,055 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece kinetiği takip ettiğini

bulmuşlardır. Termodinamik çalışmalarda ise, boya adsorpsiyonunun sıcaklık arttıkça arttığını ortaya koymuşlardır.

Tekin ve ark., 2016, Brilliant yellow'un sepiyolit üzerine adsorpsiyonu incelemişler ve adsorpsiyona etki eden çeşitli fizikokimyasal parametreleri çalışmışlardır. Sıcaklık 25 °C, karıştırma süresi 120 dk, karıştırma hızı 120 rpm, adsorban miktarı 0,5mg/100ml, başlangıç boya derişimi $4 \times 10^{-5} \text{M}$ ve pH 5,5'te maksimum adsorpsiyon kapasitesini 2,1631 mg/g olarak belirlemişlerdir. BY'nin sepiolite üzerine adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci-derece kinetik modele uyduğunu bulmuşlardır. Çeşitli izoterm modelleri kullanılarak yapılan analiz sonucunda Koble–Corrigan izoterm modelinin tüm sıcaklıklarda BY adsorpsiyon verileri için ideal olduğunu gözlemlemişler. Yapılan termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu göstermiştir.

Pourfaraj ve ark., 2017, Brilliant Yellow'un giderimi için altıgen mezo gözenekli tabakalı MgAl çift hidroksit (LDH) yapısını basit bir yöntemle sentezlemişler ve adsorban olarak kullanmışlardır. Sentezlenen adsorbanın XRD, SEM, FT-IR ve BET yöntemleri ile yapısı ve morfolojisi çalışılmıştır. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon verilerine Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri uygulanmış ve adsorpsiyonunu Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği belirtilmiştir. Adsorbanın anyonik azo boya için giderim kapasitesi ölçülmüş ve pH 6, oda sıcaklığı, 20 mg/L boya derişimi, 50/50 mg/L adsorban miktarı şartlarında MgAl LDH adsorbanının maksimum adsorplanan madde miktarı 115 mg/g olarak belirlemiştir.

Arora ve ark., 2019, atık ceviz kabuğunun sülfürik asit ile kimyasal modifikasyonu yöntemini kullanarak aktifleştirilmiş ceviz kabuğu tozu (AWP) üretmişler ve SEM, BET ve FTIR analizleri ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen AWP Brilliant Yellow giderimi için adsorban olarak kullanılmış ve adsorpsiyon özellikleri gözlenmiştir. Adsorpsiyon işlemine boya çözeltisinin derişimi, pH, adsorban miktarı ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Denge adsorpsiyon verilerine Langmuir, Temkin ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve Langmuir izoterm modelinin yüksek regresyon katsayısı ile deneysel verilere uygunluğu belirlenmiştir. Optimize edilmiş parametreler altında adsorpsiyonun maksimum kapasitesi 14,68mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen

adsorbanın sulu çözeltilerden boya giderimi için çevre dostu ve düşük maliyetli olduğu belirtilmiştir.

Erdem ve ark., 2019, fonksiyonelleştirilmiş amino ve manyetik özellikli silika ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) nanokompozitini kullanarak, Brilliant Yellow giderimi çalışmışlardır. Karakterizasyon sonuçları, süper paramanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının silika ile kaplandığını ve manyetik özelliğini kaybetmeden amino grupları ile başarılı bir şekilde fonksiyonlaştırıldığını göstermiştir. Adsorpsiyon üzerine adsorban dozajı, temas süresi, pH, sıcaklık ve boya moleküler yapısının etkilerini araştırmışlar. Brilliant Yellow giderimi için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ 'nin Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C'de ve çözeltinin doğal pH'sında 35,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerden ΔG° 'ın negatif olarak belirlenmesi adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu, ΔH° 'ın negatif olarak bulunması ise adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Yukarıda detayları ile açıklanan ve Brilliant Yellow giderimini inceleyen çalışmalar Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Literatür özeti kapsamında Brilliant Yellow giderimi incelenen çalışmaların genel özeti.

Adsorban	Adsorpsiyon parametreleri						Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
	pH	T (°C)	Boyanın başlangıç derişimi (mg/L)	Adsorban miktarı (..mg/L..)	Temas Süresi (dk)	Karıştırma hızı (rpm)		
KitosanFiberleri (ChF)	6,9	25	624,56	100g/...	10080	-	455,93	(Yosida ve ark.1991)
Dabcosil-Al-SiO2	5	25	2-1000	50/20	300	-	54,1	(Gay ve ark.,2010)
KahveKabukları Kullanılarak	2	313 K	$2,77 \times 10^{-2} \text{M}$	35,04	-	-	24,04	(Fasfous,I, ark.,2012)
KarbonizeEdilmiş Atık Yeşil Çay	9,5	30	20 mg/L	0.006461mg/g	420	180	5.24659	(Muhammad ve ark.,2012)
Tavuk Tüyü	2	30	18,74-62,45	20/25	180	-	$9,37 \times 10^9 \text{M}$	(Mittal ve ark.,2012)
Aktifleştirilmiş Kırmızı Çamur	2	30	25-250	600/100	25dk	250 rpm	37,45	(Mohan ve ark., 2016)
Sepiyolit	Doğal çözelti pH'sı	25	0,31-12,49	500/50	120 dk	120 rpm	2,76	(Tekin ve ark.,2016)
MgAl-LDH	6	Oda sıcaklığı	20	50/50	15	-	115	(Pourfaraj ve ark.,2017)
Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğu	2	30	20-100	100/...	120	120	14,68	(Arora ve ark.,2019)
$\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ nanokompozit	Doğal Çözelti pH'sı	30	10-40	500/1000	180	400	35,5	(Erdem ve ark.,2019)
Mezogözenekli aluminafosfat moleküler elek AlPO_4	10	30	100-500	500/50	20	150	18,02	(Revathi ve ark.,2019)

Literatürlerde 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit kullanılarak sentezlenen metal-organik kafes yapılar ile sulu çözeltilerden farklı kirliliklerin giderimi amacı ile bazı çalışmalar bulunmaktadır. Aşağıda literatürde tespit edilen bu çalışmalar hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

(Ebrahimi ve ark., 2017) 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ve bakır (II) asetat kullanılarak sentezlenen bakır (II) metal organik kafes (Cu-MOF) yapı ile Malakit Yeşili (MG) giderimi çalışmışlardır. Cu-MOF'un boya giderim aktivitesi, farklı koşullarda görünür ışık altında araştırılmıştır. Sıcaklık, pH ve boyanın başlangıç derişiminin optimize edilmiş parametre değerleri sırasıyla 25 °C, 9 ve 5 mg/L olarak belirlenmiştir ve adsorpsiyon işleminin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur.

Xiao ve ark., 2018, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H₄BTEC) kullanılarak sentezlenen Zn(II) bazlı oktanükleer polimer, [Zn₈(BTEC)₂(ATZ)₂(μ₃-OH)₂(μ₂-OH)₄(H₂O)₂]_n ile As(V)'nin sulu çözeltilerden giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyona etki eden pH, adsorban dozu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimi gibi bir dizi deneysel koşulu incelemişlerdir. Adsorpsiyon işleminin, yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşulları Box-Behnken tasarım modeli kullanılarak incelenmiştir.

Li ve ark., 2018, kafes yapılı (Zr-MOFs-PUF) membranı ile Rhodamine B, Methylene blue ve Congo red giderimini çalışmışlardır. Nötr yüklü Rodamin B (RB), pozitif yüklü Metilen mavisi (MB) ve negatif yüklü Kongo kırmızısı (CR) membranın filtrasyon performansını araştırmak için kirletici olarak seçilmiştir. Zr-MOFs-PUF membran ile boyaların maksimum giderim verimleri pH 7'de RB için %98,80, pH 9'da MB için %97,57 ve pH 3'te CR için %87,39 olarak belirlenmiştir.

Li ve ark., 2020, yeni bir katyonik metal-organik kafes (MOF) kullanarak kanserojen organik boya moleküllerinin oldukça etkili ve hızlı bir şekilde giderimi sağlamışlardır. Sentezlenen MOF yapısının (In-TATAB[In₃O(COO)₆]⁺) katyonik olması sebebi ile anyonik yapılarla güçlü bir etkileşim sergilediği belirlenmiştir. MOF yapısının anyonik organik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanımının elverişli olduğu tespit edilmiştir.

Trukawka ve arkadaşları çalışmalarında kobalt organik kafes yapılar (CoOF) sentezlemişler ve sentezlenen yapının toksik olmaması ve çevre dostu olması nedeniyle boyar maddelerin giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Sentezlenen CoOF anyonik boya gideriminde kullanılarak kirlilik adsorpsiyon kapasitesi 44,26 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorban olarak kullanılan MOF malzemesinin adsorpsiyon özelliklerinin etkinliğinin test edilmesi için anyonik boya olarak Asit Kırmızısı 18 ile boya adsorpsiyon yöntemi ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Ayrıca standart entalpi, standart Gibbs serbest enerjisi ve standart entropi gibi çeşitli termodinamik parametreleri de incelemişlerdir. Karbonize CoOF adsorbanının tekrar kullanılabilirliği denenmiş ve verimli bir şekilde yeniden kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra karbonize CoOF'un ilk sentezlendiği yapısı ile aynı morfoloji ve özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda anyonik boyanın adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci kinetik modele ve Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.

Sherino ve arkadaşları, katyonik (metilen mavisi, MB) ve anyonik maddelerin etkin şekilde atık sulardan uzaklaştırılması için yeni bir Zn^{2+} metal-organik çerçeve (MOF) (bağlayıcı olarak adipik asit ve ligand olarak benzilimidazol bazlı) (ABim- Zn -MOF) adsorban malzeme sentezlemişlerdir. Yeni sentezlenen adsorbanın Chicago gök mavisi (CSB) için adsorpsiyon kapasitesini 144,26 mg/g olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğunu göstermişlerdir. Sentezlenen adsorbanın su numunesindeki boya karışımı için %98'lik geri kazanım verimi ile çevresel atık su arıtımında mükemmel bir uygulama sergilediğini gözlemlemişlerdir.

Bu ve arkadaşları Zirkonyum bazlı MOF/grafen oksit (UiO-66-NH₂/GO) kompozitleri, farklı miktarlarda grafen oksitin (GO) iyi çözünmüş bir zirkonyum tetraklorür/H₂BDC-NH₂ karışımı içinde ultrasonik olarak dağıtılmasıyla sentezlemişler ve oluşan MOFları XRD, BET, FTIR, SEM, UV, XPS, Raman ve Zeta potansiyeli ile karakterize etmişlerdir. Atık sularda bulunan Eriochrome Black T (EBT) boyasının giderimi için adsorban olarak UiO-66-NH₂/GO kullanılarak adsorpsiyon analizlerini çalışmışlardır ve boyanın konsantrasyonu, zaman, pH ve tuz iyonik etkileri araştırılarak adsorpsiyon için en uygun koşullar elde etmişlerdir. Adsorpsiyon izotermi, kinetikler, mekanizma ve rejenerasyonlarını da araştırmışlardır. Sonuç olarak Adsorpsiyon davranışı Langmuir izotermiyle tutarlı ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uyumlu olduğunu

gözlemlemişler. UiO-66-NH₂/GO-2'nin maximum adsorpsiyon kapasitesini, 263,158 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu çalışmalar sonucu, UiO-66-NH₂/GO-2 adsorbanının organik boya atık suyundan EBT adsorpsiyonu için mükemmel bir adsorban olduğu gözlemlemişlerdir.

Literatürde 1,2,4,5-Benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'lar ile farklı kirliliklerin giderimi çalışmaları yukarıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'ların farklı kirlilikler için giderim kapasiteleri

Adsorban	Kirlilik	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
U-H4btec MOF	Cr ⁺³	12	(Vala ve ark., 2016Fva)
(Cu-MOF)	Malachite Green	166,4	(Ebrahimi ve ark., 2017)
[Zn ₈ (BTEC) ₂ (ATZ) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (μ ₂ -OH) ₄ (H ₂ O) ₂] _n	As(V)	30,67	(Xiao ve ark., 2018)
(Zr-MOFs-PUF)	Rhodamine B	21,23	(Li ve ark., 2018)
	Methylene Blue	17,43	
	Congo Red	22,02	
[(Zn(BTA _{0,5} BPP·5H ₂ O) _n] Zn ⁺² kaynağı, Zn(Cl) ₂	Cu ⁺²	22,60	(Li ve ark., 2020)
	Hg ⁺²	298,51	
	Pb ⁺²	50,08	
[(Fe ₂ BTABPP ₃ ·(H ₂ O) ₃ ·5H ₂ O) _n]	Cu ⁺²	46,64	
	Hg ⁺²	245,70	
	Pb ⁺²	59,17	
[(Zn(BTA _{0,5} BPP·5H ₂ O) _n] (Zn ⁺² kaynağı, Zn(NO ₃) ₂)	Cu ⁺²	23,73	
	Hg ⁺²	359,71	
	Pb ⁺²	131,06	
[(NiBTA _{0,5} BPPH ₂ O) _n]	Pb ⁺²	73,91	
[(Cu ₂ BTABPP ₂ H ₂ O·H ₂ O) _n]	Pb ⁺²	60,72	
UiO-66-(COOH) ₂ /GO	Tetracycline Hydrochloride	164,91	(Wang ve ark., 2020)
CoOF	Acid Red 18	44,26	(Trukawka ve ark 2019)
Abim-Zn-MOF	Chicago sky blue	144,92	(Seherino ve ark 2020)
UiO-66-NH ₂ /GO	Eriochrome Black T	263,16	(Bu ve ark 2020)

Bunun yanı sıra, Lantanit/1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren metal organik kafes yapıların kullanılması ile sulu çözeltilerden boya gideriminin konu alındığı bilginimiz dahilinde bir adet çalışmaya literatürde ulaşılabılmıştır (Lee ve ark., 2019). Aşağıda bu çalışmanın amacı ve sonuçları verilmiştir.

Bu çalışmada, Lee ve ark., 2019, ucuz bir membran adsorban kullanarak boya moleküllerinin yakalanması için yeni bir yaklaşım önermişlerdir. Çalışmada sulu faz içerisinde yeni bir Sm(III)-organik kafes (MOF), $[Sm_2(btc)(H_2btc)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (SmBTC; btc = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid), sentezlenmiştir. Sentezlenen bu metal organik kafes yapının (SmBTC) adsorban olarak kullanılması ile Rhodamine B ve Rose Bengal giderimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda SmBTC kristallerini içeren membranın özellikle Rose Bengal için yüksek adsorpsiyon kapasitesine (380 mg/g) sahip olduğu bulunmuştur. Sentezlenen adsorbanın tekrar kullanılabilirliği deneyerek 3 adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi sonucu adsorpsiyon veriminde önemli bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu membran adsorbanın endüstriyel ölçekte boya moleküllerinin gideriminde yüksek üretkenliğe izin veren mükemmel bir su geçirgenliğine sahip olduğu da belirlenmiştir.

Yukarıda detaylı olarak açıklanan Sm(III)-organik kafesin kullanılması ile Rhodamine B ve Rose Bengal giderimi çalışmasında adsorpsiyona etki eden parametreler ve iki farklı boya için adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.3.'de özetlenmiştir.

Tablo 4.3. Lantanit/1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit içeren MOF'ların kullanılarak boya giderimi

Adsorban	Boya	Adsorpsiyon Parametreleri				Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
		t(°C)	Temas Süresi	Boya Başlangıç Derişim aralığı (mg/L)	Adsorban Miktarı (mg)		
SmBTC	Rose Bengal	Oda sıcaklığı	24 saat	100-500	10	380	(Lee ve ark., 2019)
	Rhodamine B					248	

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Tablo 5.1’de deneyler için kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların temin edildiği firmalar verildi.

Tablo 5.1. Kullanılan kimyasal ve temin edilen firmalar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Brillant Yellow	Acros
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck
Mob 29-Mob 59	Balıkesir Üniv.Fen Fakültesi Fizik Lab.
Etil alkol (CH ₃ OH)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck

Adsorpsiyon deneylerinde hem stok çözeltilerin hem de farklı derişimlerde istenilen çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanıldı. Tablo 5.2.’de adsorpsiyon deneylerinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların marka/modelleri verildi.

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihaz ve Laboratuvar Gereçleri	Marka/Model
Vakum etüvü	NÜVE EV 018 model
pH-metre	Hanna pH 211 Microprocessor pH-meter
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu UV-2450 UV-vis
Isıtmalı Manyetik karıştırıcı	IKA CMAG HS7 model
Cam Malzemeler (Erlen, Balon joje, Mezur, Otomatik pipet)	Iso Lab

5.2. Ce-MOF ve Ho-MOF Sentezi

Ce(III)-MOF yapıları referanstaki reçete takip edilerek sentezlendi (Acar, 2016). 1 mmol 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ve 1 mmol CeCl₃.7H₂O’in sulu çözelti karışımı 23 mL’lik bir Parr-Teflon paslanmaz çelik kaba aktarıldı ve 3 gün 120°C’de tutuldu. Bu sürenin sonunda reaktör hızlıca oda sıcaklığına soğutuldu. Sentezlenen Ce(III)-MOF filtre edilip su ile yıkanarak kristaller toplanıp hava ortamında kurutuldu.

Ho(III)-MOF yapıları referanstaki reçete takip edilerek sentezlendi (Acar, 2016). 1 mmol 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit 10 mL destile su içerisinde çözüldü ve oda

sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. 1 mmol $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit çözeltisine eklendi. Reaksiyon karışımı Parr-Teflon paslanmaz çelik kaba aktarıldı ve 3 gün 120°C 'de tutuldu. Bu sürenin sonunda reaktör hızlıca oda sıcaklığına soğutuldu. Sentezlenen Ho(III)-MOF filtre edilip su ile yıkanarak kristaller toplanıp hava ortamında kurutuldu.

5.3. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF Yapılarının Karakterizasyonu

Sentezlenen Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF yapılarının toz X-ışınımı kırınımı (XRD) analizleri 40 kV voltajda radyasyon kaynağı olarak $\text{CuK}\alpha$ kullanılarak 30 mA akımda 1o/dakika tarama hızında Rigaku Ultima IV X-ray Diffractometer ile gerçekleştirildi. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF yapılarının Fourier-transform infrared (FTIR) spektrumları Bruker Tensor 27 spektrofotometresi ile 2cm^{-1} çözünürlükte, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 30 tarama ile elmas ATR kullanılarak belirlendi. Örneklerin termal özellikleri hava atmosferinde 10°C /dakika ısıtma hızında 25°C ile 800°C sıcaklık aralığında SETARAM SETSYS 1750 TG cihazı kullanılarak çalışıldı. Sentezlenen Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF yapılarının yüzey özellikleri ve elementel analizleri örnek yüzeyleri altın ile kaplanarak 20 kV'luk hızlandırma voltajına sahip bir QUANTA 400 F Alan Emisyon SEM–EDX mikroskopu kullanılarak araştırıldı. Örneklerin spesifik yüzey alanları Quantachrome Corporation, Autosorb-6 Analyzer kullanılarak 77 K 'de N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak belirlendi.

5.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri bilinen pH, adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi ve sıcaklıkta 250 mL'lik erlenlerin içerisine 50 mL Brilliant Yellow çözeltilerinin konularak 3 saat boyunca 200 rpm'de sıcaklık ayarlı bir çoklu karıştırıcıda karıştırılması ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyona pH etkisinin çalışılabilmesi için hazırlanan boya çözeltilerinin pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle ayarlandı. Adsorpsiyon süresinin tamamlanmasından sonra süspansiyondan 4 ml örnek alınıp $0,2\text{ }\mu\text{m}$ 'lik şırınga ucu membran filtreden süzülerek kuvars küvet içine konulup $\lambda_{\text{max}}=400\text{ nm}$ 'de UV-VIS spektrofotometre ile çözeltide kalan Brilliant Yellow derişimi değerleri belirlendi. Kalibrasyon grafiğı $0,2\text{ mgL}^{-1}$ ve 50 mgL^{-1} derişim aralığında hazırlanan boya çözeltileri kullanılarak oluşturuldu ve korelasyon katsayısı 0,9963 olarak belirlendi.

Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında adsorban üzerine adsorplanan Brilliant Yellow miktarı Eşitlik (5.1-5.2) kullanılarak hesaplandı (Erdem ve diğ.,2019).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5.1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (5.2)$$

Bu eşitliklerde; C_0 , C_t , C_e Brilliant Yellow çözeltilerinin başlangıç derişimi (mg/L), herhangi bir t anındaki derişim ve denge derişimi (mg/L), q_t ve q_e , t anında ve dengede MOF'ların üzerine adsorplanan Brilliant Yellow derişimi (mg/g), V, Brilliant Yellow çözeltisinin hacmi (L) ve m, MOF'ların kütlesidir (g).

Ce-MOF için izoterm deneyleri 5 mg adsorban ile, pH 11'de ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda 10 mg/L ve 50 mg/L derişim aralığında değişen derişim değerlerinde hazırlanan boya çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Ce-MOF için kinetik deneyleri ise, 5 mg adsorban, 50 mg/L başlangıç boya derişimi ve pH 11'de 25 °C, 35 °C ve 45 °C'de zamana karşı adsorplanan boyanın miktarındaki değişimin belirlenmesi ile çalışıldı. Ho-MOF için izoterm deneyleri 5 mg adsorban ile, pH 3'te ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda 10 mg/L ve 50 mg/L derişim aralığında, değişen derişim değerlerinde hazırlanan boya çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Ce-MOF için kinetik deneyleri ise, 5 mg adsorban, 50 mg/L başlangıç boya derişimi ve pH 3'te 25 °C, 35 °C ve 45 °C'de zamana karşı adsorplanan boyanın miktarındaki değişimin belirlenmesi ile çalışıldı. Termodinamik niceliklerin belirlenebilmesi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen izoterm deneyleri sonucu elde edilen veriler kullanıldı. Adsorban miktarı, pH, başlangıç boya derişimi ve sıcaklığın Brilliant Yellow adsorpsiyonuna etkisi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlendi.

5.5. Tam Faktöriyel Tasarımla Modelleme

Bir adsorpsiyon işleminin geliştirilebilmesi için, pH, boyanın başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi işlemi etkileyen bir dizi faktörün incelenmesi gereklidir (Gottipati ve diğ.,2010). Ancak her bir faktörün ayrı ayrı incelenmesi oldukça sıkıcı ve zaman alıcıdır. Böylece, faktöriyel bir tasarım, adsorpsiyon işlemini etkileyen tüm parametreleri bir seferde toplu olarak optimize ederek bu zorlukları en aza indirebilir

(Elilbol ve diğ.,2002). Adsorpsiyon işlemi için sürecin en iyi genel optimizasyonunu elde etmek ve toplam deney sayısını azaltmak için faktöriyel tasarım kullanılır (Brasil ve diğ.,2005). Faktöriyel tasarım, genel ana faktör etkilerini ve farklı faktörlerin etkileşimlerini tahmin etmede daha fazla hassasiyet içerir. Yaygın olarak kullanılan bir deneysel tasarım, tüm girdi faktörlerinin her birinin iki seviyede ayarlandığı bir tasarımdır. Bu seviyeler sırasıyla “+1” ve “-1” veya “yüksek” ve “düşük” olarak adlandırılır. Her biri iki düzeyde k faktörün olması durumunda, tam faktöriyel tasarımda 2^k deney vardır. Bu çalışmada, MOF’lar üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyon sürecinin modellenmesi için dört faktörlü iki seviyeli tam faktöriyel tasarım (24 deney) kullanılmıştır. Düşük ve yüksek seviyeler, ön denemelerle belirlendi. Seçilen faktörlerin düşük ve yüksek seviyeleri için değerler Tablo 5.3’te verildi.

Tablo 5.3. 2^4 tam faktöriyel deney tasarımı için seçilen deneysel faktörlerin seviyeleri

Faktörler	Semboller	Düşük Seviye	Yüksek Seviye
		-1	+1
Adsorban miktarı (mg)	A	5	25
Boyanın başlangıç derişimi (mg/L)	B	10	50
pH	C	3	11
Sıcaklık (°C)	D	25	45

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF Yapılarının Karakterizasyonu

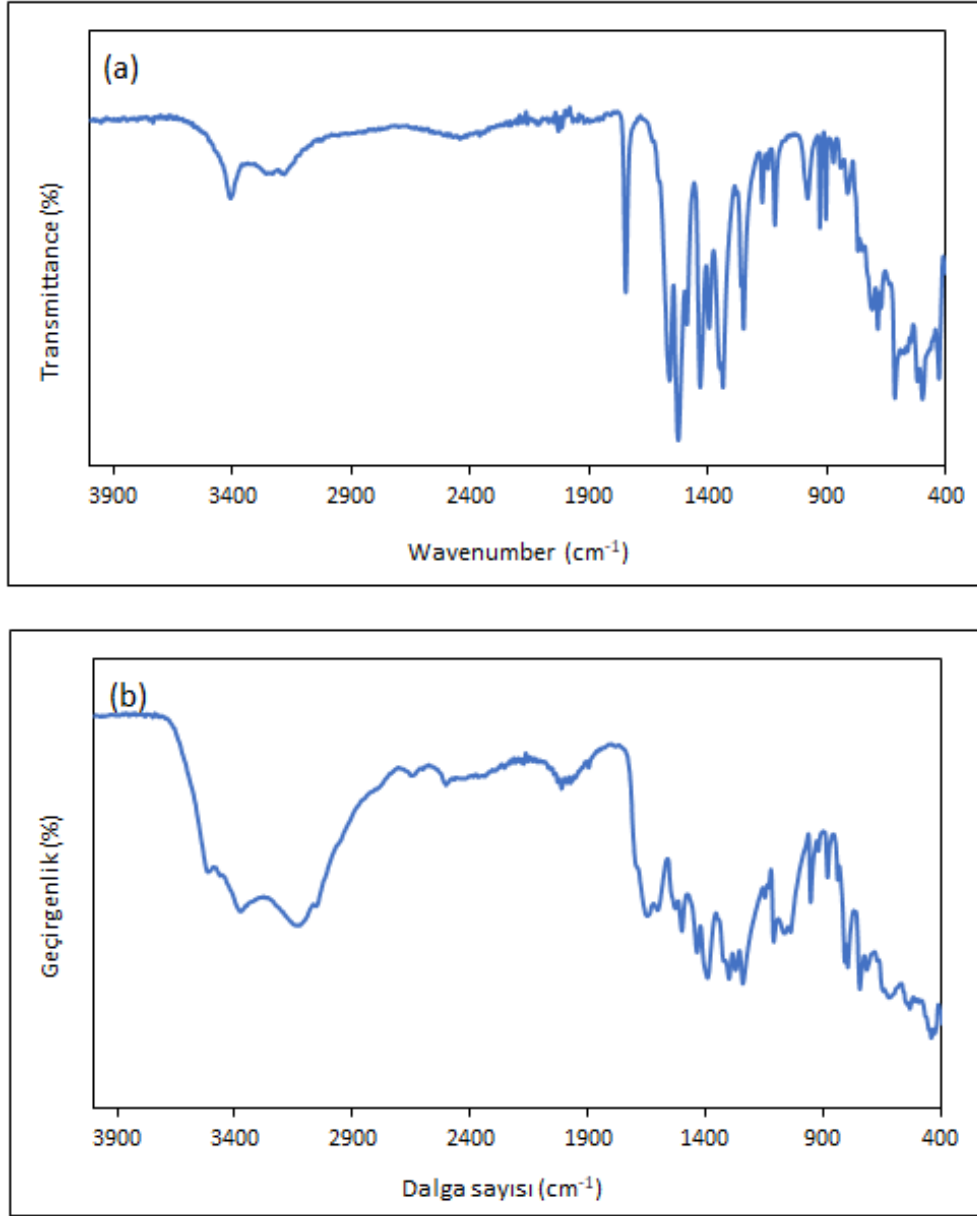
6.1.1. FTIR Analizi

Şekil 6.1’de Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF örneklerinin FTIR grafikleri verildi. Katı Ce(III)-MOF’un spektrumunda 1667 cm^{-1} ’de gözlenen pik 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit’in COO^- grubunun asimetrik gerilme titreşimi ve 1563 ve 1383 cm^{-1} ’de gözlenen iki pik ise simetrik gerilme titreşimleri ile ilgilidir.

Bu sonuçlar Ce(III)-MOF yapısında organik ligandın varlığını gösterir. 1670 ile 1810 cm^{-1} aralığında absorpsiyonun olmaması ise 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ligandı için deprotonasyon işleminin tamamen gerçekleştiğini gösterir. 3472 cm^{-1} ’de gözlenen pik kompleks içerisindeki kafes su moleküllerinden kaynaklanır. Metal organik kafes yapısında Ce-O gerilme titreşimlerinin pikleri ise $500-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Bu sonuç kafes yapı oluştuğunda Ce ile COOH gruplarının koordinasyonunu gösterir (Acar, 2016).

Katı Ho(III)-MOF’un spektrumunda 1507 cm^{-1} ’de antisimetrik ve 1398 cm^{-1} ’de simetrik gerilme titreşimleri olmak üzere karboksilat grubunun karakteristik pikleri görüldü. Protonlanmış karboksilat grupları için 1700 cm^{-1} ’de karakteristik pikin yokluğu ligandın karboksilat gruplarının hepsinin deprotonlandığını gösterdi. 1612 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise bağlayıcı olarak kullanılan ligandın benzen halkasındaki C=C bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

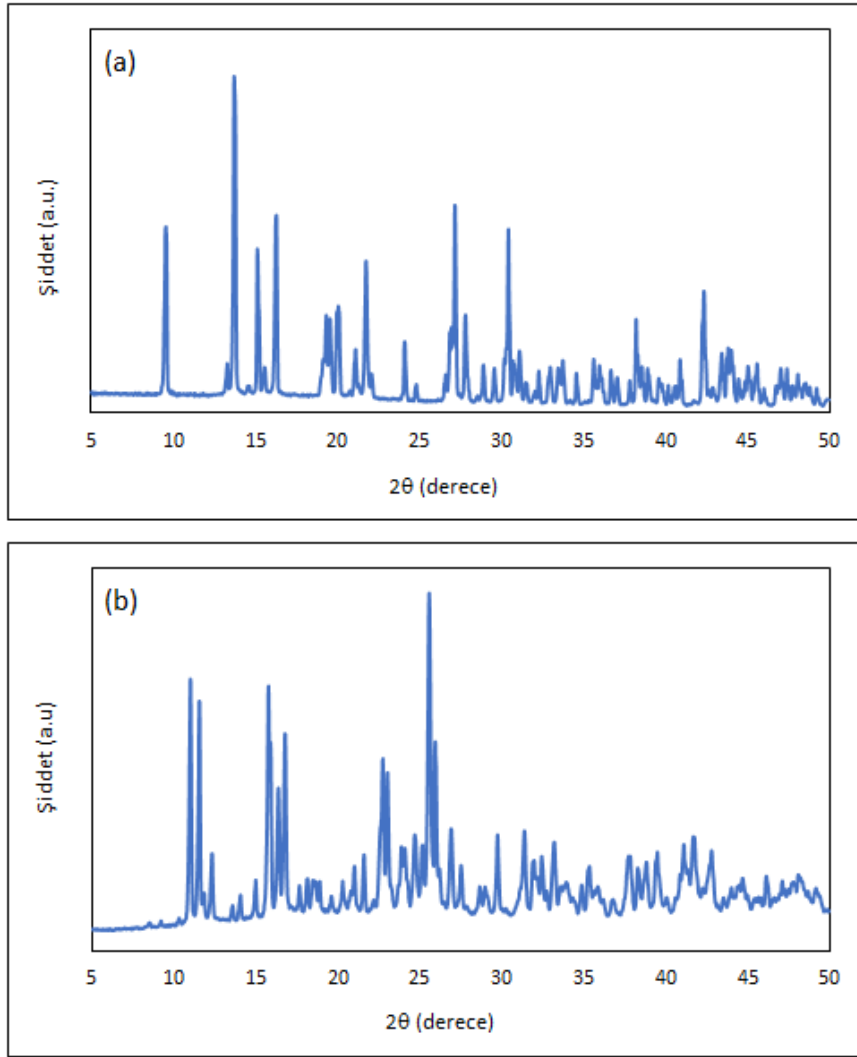
1442 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise benzen halkasının gerilme ve bozunma modlarının ortak olarak ürettiği adsorpsiyon sonucu ortaya çıkmıştır. 629 cm^{-1} civarındaki pik ise C-H bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Metal organik kafes yapısında Ho-O gerilme titreşimlerinin pikleri ise $500-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. (Hou ve ark., 2011; Surib ve ark., 2017).



Şekil 6.1. (a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin FTIR spektrumları

6.1.2. XRD Analizi

Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF örneklerinin XRD analizi ile yapısal karakterizasyonu gerçekleştirildi ve analiz sonucu elde edilen kırınım desenleri Şekil 6.2’de gösterildi. Bütün kırınım piklerinin keskin ve şiddetli olması örneklerin mükemmel bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Gözlenen bütün kırınım piklerinin daha önce rapor edilen XRD spektrumlarındaki pikler ile iyi bir uyum gösterdiği belirlendi (Maiti ve diğ., 2017; Hsieh ve diğ., 2011). Ayrıca herhangi bir safsızlık pikinin gözlenmemesi de sentezlenen MOF yapılarının safsızlığını göstermektedir.



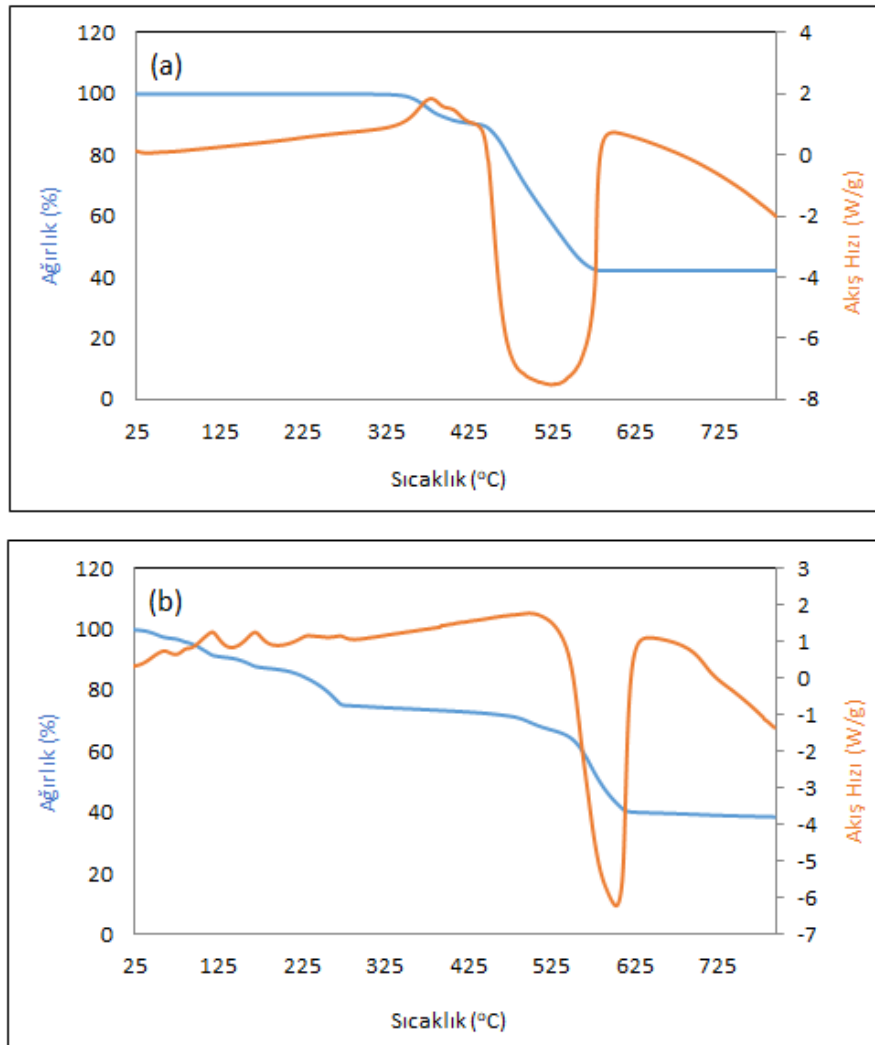
Şekil 6.2. Şekil (a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin XRD grafikleri.

6.1.3. TGA/DSC Analizi

Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF örneklerinin termal karakterizasyonu TGA/DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir ve eğriler Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Ce(III)-MOF’un termal analiz eğrilerinden görüldüğü gibi kütle kaybı iki farklı aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama kütle kaybı 310-445 oC aralığında gerçekleşirken ikinci aşama kütle kaybı 445-580 °C aralığındadır. İlk aşamadaki kütle kaybının koordine su moleküllerinden, ikinci aşama kütle kaybının ise protonlanmış karboksilik grubun bozunmasından kaynaklandığı düşünülebilir (Ren ve diğ.,2008). İlk aşama tamamlandığında yaklaşık %10’luk bir kütle kaybı, ikinci aşama tamamlandığında ise yaklaşık %48’lik bir kütle kaybı yaşanmıştır.

Analiz sonucunda üretilen kalıntının, kalan amorf bileşenler (karbon) ve CeCl_3 'den kaynaklanması olasıdır.

Ho(III)-MOF'un termal analiz eğrilerinden görüldüğü gibi kütle kaybı yaklaşık 40 °C'de başlamış ve 745 °C'de sona ermiştir. İlk aşama kütle kaybı 125 °C'ye kadar gözlenmiş ve %10'luk bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu basamakta adsorplanmış su moleküllerinin yapıdan uzaklaşması olasıdır. Sonraki dört farklı aşamada gerçekleşen kütle kayıpları ise 745 °C'ye kadar devam etmektedir ve %52'lik bir kütle kaybına karşılık gelmektedir. Dört basamaklı kütle kaybının koordine su moleküllerinin uzaklaşması ve sonrasında ise protonlanmış karboksilik grubun bozunmasından kaynaklandığı düşünülebilir (Li ve diğ.,2021). Analiz sonucunda üretilen kalıntının, kalan amorf bileşenler (karbon) ve HoCl_3 'den kaynaklanması olasıdır.



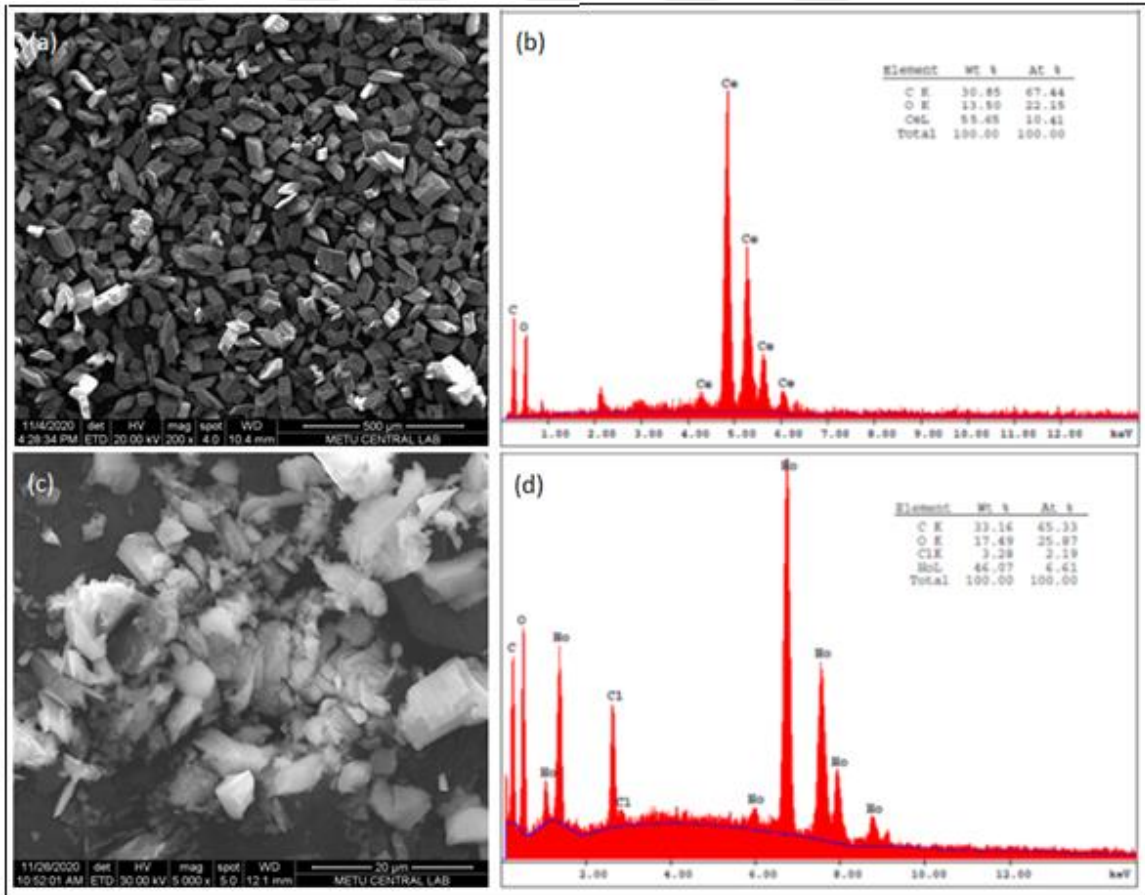
Şekil 6.3. (a) Ce(III)-MOF ve (b) Ho(III)-MOF örneklerinin TGA/DSC grafikleri.

6.1.4. BET Analizi

Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF örneklerinin spesifik yüzey alanının belirlenmesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi vasıtasıyla 77 K'de incelendi. Yapılan analiz sonucunda BET yüzey alanları Ce(III)-MOF için 1,512 m²/g ve Ho(III)-MOF için 15,500 m²/g olarak bulundu.

6.1.5. SEM Analizi

SEM analizi Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF örneklerinin yüzey morfolojilerini araştırmak için kullanılmış ve Şekil 6.4'de analiz sonucu elde edilen SEM görüntüleri gösterilmiştir. Ayrıca SEM-EDX analizleri ile örneklerde bulunan elementlerin kütle miktarları belirlenerek Şekil 6.4'te verildi.



Şekil 6.4. (a) Ce(III)-MOF'un 500 µm büyütmede SEM görüntüsü (b) Ce(III)-MOF'un EDX analizi (c) Ho(III)-MOF'un 20 µm büyütmede SEM görüntüsü ve (d) Ho(III)-MOF'un EDX analizi.

Şekil 6.4 (a)'dan görülebileceği gibi hazırlanan Ce(III)-MOF tamamen kristalize olmuş ve düzenli geometriye sahip parçacıklar içermektedir. Ce(III)-MOF'un EDX analiz sonuçları incelendiğinde yapıda C, O ve Ce elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Şekil 6.4 (c)'de SEM görüntüsü verilen Ho(III)-MOF'un ise heterojen bir yapıya ve daha düzensiz bir geometriye sahip olduğu görülmektedir. Ho(III)-MOF'un EDX analiz sonuçlarına göre yapıda C, O, Cl ve Ho elementleri yer almaktadır. Yapıda az miktarda olsa da Cl'un bulunması reaksiyona girmeden kalan HoCl_3 'den kaynaklanmaktadır.

MOF'ların şekli ve boyutu adsorpsiyon gibi uygulamalar için tek başına sonuçların değerlendirilmesi açısından yeterli olmasa da çok önemlidir. Ce(III)-MOF'un morfolojisi çok homojendir, bu da kristalize fazın saflığını ve sentez yönteminin etkinliğini gösterir. Ho(III)-MOF'un SEM görüntüleri ise çok homojen değildir, çünkü muhtemelen sentez aşamasında birlikte çekirdeklenme ve kristal büyümesi meydana gelir (Khan ve diğ.,2010).

6.2. Ce(III)-MOF ve Ho(III)-MOF'un Adsorban Olarak Kullanılması İle Brilliant Yellow Adsorpsiyonu

6.2.1. Tam Faktöriyel Tasarım ile Deneylerin Tasarımı

Deneyde kullanılan ve Brilliant Yellow adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin (A – adsorban miktarı, B – boyanın başlangıç derişimi, C – pH ve D – sıcaklık) seviyeleri ve aralıkları Tablo 6.1'de verildi. Ce-MOF ve Ho-MOF için adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen adsorplanan Brilliant Yellow miktarları Tablo 6.1'de gösterildi.

Sonuçlar Minitab 16 yazılımı kullanılarak analiz edildi ve ana etkilerle birlikte farklı faktörlerin etkileşimleri belirlendi. 2^4 faktöriyel tasarım için kodlanmış matematiksel model Eşitlik 6.1'de verildi:

$$q_e = X_0 + X_1A + X_2B + X_3C + X_4D + X_5AB + X_6AC + X_7AD + X_8BC + X_9BD + X_{10}CD + X_{11}ABC + X_{12}ABD + X_{13}ACD + X_{14}BCD + X_{15}ABCD \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte, q_e , adsorplanan Brilliant Yellow miktarını, X_0 , adsorplanan boya miktarı için belirlenen sonuçların ortalama değerleri, X_i , diğer regresyon katsayılarını temsil eder. A,

B, C ve D sırası ile pH, boyanın başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerini simgeler.

Tablo 6.1. Ce-MOF ve Ho-MOF ile Brilliant Yellow (BY) adsorpsiyonu için deneysel yanıtlarla birlikte dört değişkenli faktöriyel tasarım matrisi.

Deney No	Bağımsız Değişkenlerin Kod Değerleri				Adsorplanan BY miktarı	
	A	B	C	D	Ce-MOF	Ho-MOF
1	-1	-1	-1	-1	99,36	101,44
2	+1	-1	-1	-1	19,99	20,66
3	-1	+1	-1	-1	260,83	500,32
4	+1	+1	-1	-1	76,21	100,53
5	-1	-1	+1	-1	62,58	57,88
6	+1	-1	+1	-1	12,47	7,09
7	-1	+1	+1	-1	297,49	287,06
8	+1	+1	+1	-1	64,24	18,84
9	-1	-1	-1	+1	47,16	86,40
10	+1	-1	-1	+1	9,72	20,44
11	-1	+1	-1	+1	66,06	331,08
12	+1	+1	-1	+1	22,86	96,29
13	-1	-1	+1	+1	53,85	55,27
14	+1	-1	+1	+1	12,09	11,23
15	-1	+1	+1	+1	301,85	289,77
16	+1	+1	+1	+1	61,63	57,07

6.2.2. Varyans Analizi (ANOVA)

Ana etkiler tahmin edildikten sonra, varyans analizi (ANOVA) yapılarak Brilliant Yellow'un adsorpsiyonunu etkileyen etkileşimli faktörler belirlendi. Her faktörün karelerinin toplamı (SS), süreçteki öneminin bir ölçüsüdür ve SS'nin değeri arttıkça, ilgili faktörün devam eden süreçteki önemi de artar.

Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regresyon katsayıları ve etkileri Tablo 6.2'de verildi. P değeri <0,05 olan her bir faktörün ana ve etkileşim etkileri potansiyel olarak anlamlı kabul edilir (Gottipati ve diğ.,2010).

Tablo 6.2. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regrasyon katsayıları ve etkileri.

Faktör	Etki	Katsayı	Kareler Toplamı	Standart Hata	F-değeri	P-değeri
Sabit		91,77		0,0739		<0,0001
A	-113,75	-56,87	155265	0,0739	592875,08	<0,0001
B	104,24	52,12	130399	0,0739	497923,98	<0,0001
C	33,00	16,50	13069	0,0739	49903,47	<0,0001
D	-39,74	-19,87	18956	0,0739	72384,24	<0,0001
AB	-61,57	-30,79	45495	0,0739	173719,83	<0,0001
AC	-27,59	-13,79	9133	0,0739	34874,48	<0,0001
AD	23,09	11,54	6398	0,0739	24430,56	<0,0001
BC	41,81	20,91	20979	0,0739	80107,57	<0,0001
BD	-21,85	-10,92	5728	0,0739	21872,08	<0,0001
CD	37,90	18,95	17240	0,0739	65831,58	<0,0001
ABC	-33,82	-16,91	13729	0,0739	52421,98	<0,0001
ABD	10,52	5,26	1329	0,0739	5075,51	<0,0001
ACD	-22,75	-11,37	6209	0,0739	23709,44	<0,0001
BCD	24,56	12,28	7240	0,0739	27645,84	<0,0001
ABCD	-14,35	-7,18	2472	0,0739	9437,34	<0,0001

Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regrasyon katsayıları ve etkilerine ait sonuçlar Tablo 6.3'te verildi.

P değeri <0,05 olan her bir faktörün ana ve etkileşim etkileri potansiyel olarak anlamlı kabul edilir (Gottipati ve diğ.,2010). F-değerlerinin belirlenen değerlerinin büyüklüğünün artması da yine ana ve etkileşim etkilerinin potansiyel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.3. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için önemli faktörlerin tahmin edilen regrasyon katsayıları ve etkileri.

Faktör	Etki	Katsayı	Kareler Toplamı	Standart Hata	F-değeri	P-değeri
Sabit		127,58		0,029		<0,0001
A	-172,13	-86,07	355553	0,029	8941928,94	<0,0001
B	165,07	82,53	326976	0,029	8223215,54	<0,0001
C	-59,12	-29,56	41939	0,029	1054740,95	<0,0001
D	-18,28	-9,14	4012	0,029	100906,07	<0,0001
AB	-111,74	-55,87	149833	0,029	3768205,81	<0,0001
AC	23,19	11,59	6457	0,029	162383,96	<0,0001
AD	27,76	13,88	9249	0,029	232601,05	<0,0001
BC	-34,75	-17,38	14492	0,029	364476,27	<0,0001
BD	-14,85	-7,42	2647	0,029	66563,11	<0,0001
CD	28,90	14,45	10023	0,029	252081,41	<0,0001
ABC	10,22	5,11	1253	0,029	31524,25	<0,0001
ABD	22,37	11,18	6004	0,029	150993,63	<0,0001
ACD	-17,19	-8,59	3548	0,029	89225,89	<0,0001
BCD	24,70	12,35	7322	0,029	184151,27	<0,0001
ABCD	-15,17	-7,58	2764	0,029	69500,64	<0,0001

6.2.3. Ana Etkiler Ve Etkileşim Etkileri

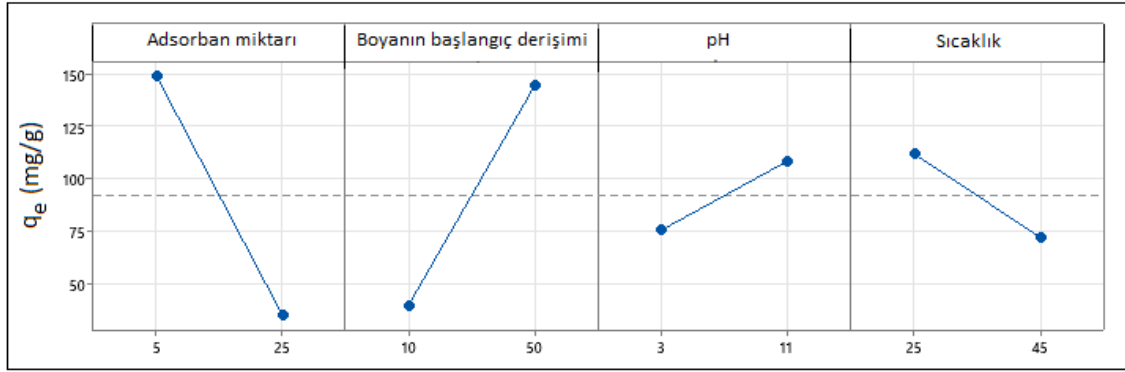
Her faktörün etkisi, $P < 0,05$ 'te (Bingöl ve diğ.,2010) istatistiksel olarak anlamlıdır. Ce-MOF ve Ho-MOF adsorbanları için Brilliant Yellow adsorpsiyonunda faktörlerin ana etkileri ve faktörlerin etkileşimleri yüksek istatistiksel öneme sahiptir. İstatistiksel değerlendirmeler F-değerlerine ve P-değerlerine dayanmaktadır. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu Eşitlik 6.2 ve Eşitlik 6.3'teki lineer eşitliklerle ifade edildi.

$$q_e = 91,77 - 56,87A + 52,12B + 16,50C - 19,87D - 30,79AB - 13,79AC + 11,54AD + 20,91BC - 10,92BD + 18,95CD - 16,91ABC + 5,26ABD - 11,37ACD + 12,28BCD - 7,18ABCD \quad (6.2)$$

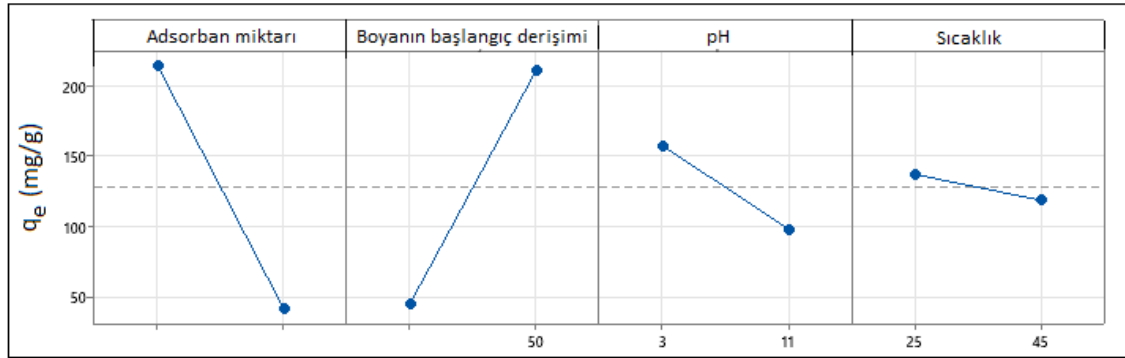
$$q_e = 127,58 - 86,07A + 82,53B - 29,56C - 9,14D - 55,87AB + 11,59AC + 13,88AD - 17,38BC - 7,42BD + 14,45CD + 5,11ABC + 11,18ABD - 8,59ACD + 12,35BCD - 7,58ABCD \quad (6.3)$$

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da sırasıyla Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ana etki grafikleri verildi. Ana etkinin işareti, etkinin yönünü gösterir.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da verilen grafiklerden görülebilir ki, her iki adsorban ile boya adsorpsiyonunda hem adsorban miktarı hem de boyanın başlangıç derişiminin etkisi diğer faktörlere göre daha büyük bir ayrılma derecesi ile karakterize edilir. Temel etkilerin işareti etkinin yönünü gösterir. Adsorban miktarı her iki durumda da pozitif etkiye sahipken, boyanın başlangıç derişimi negatif etki göstermektedir.



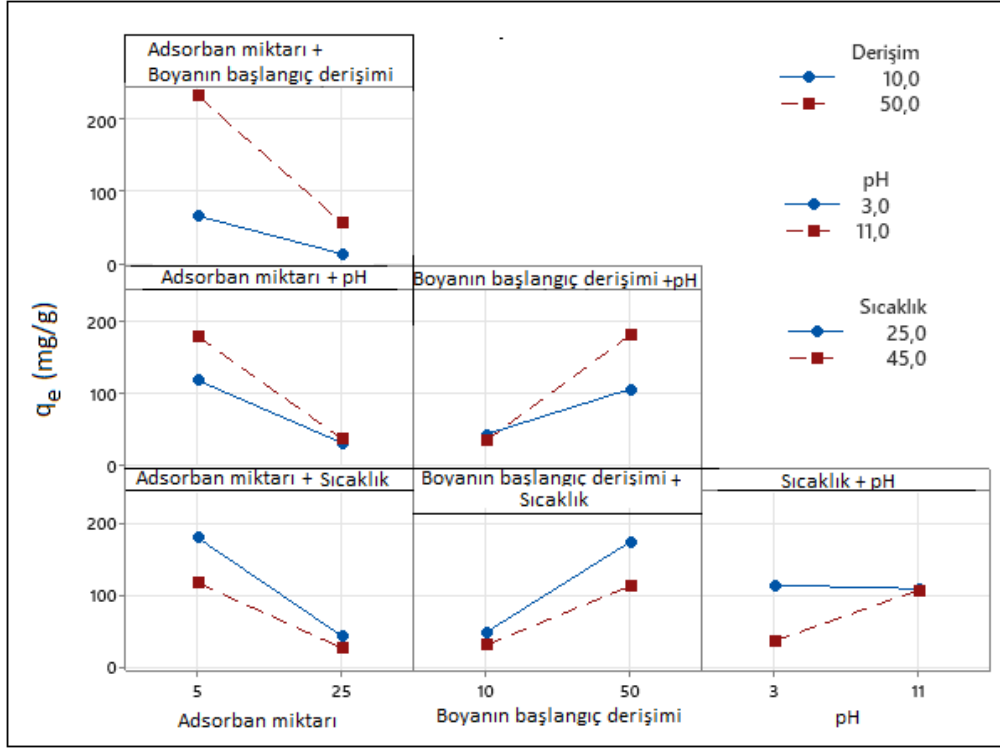
Şekil 6.5. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ana etki grafikleri



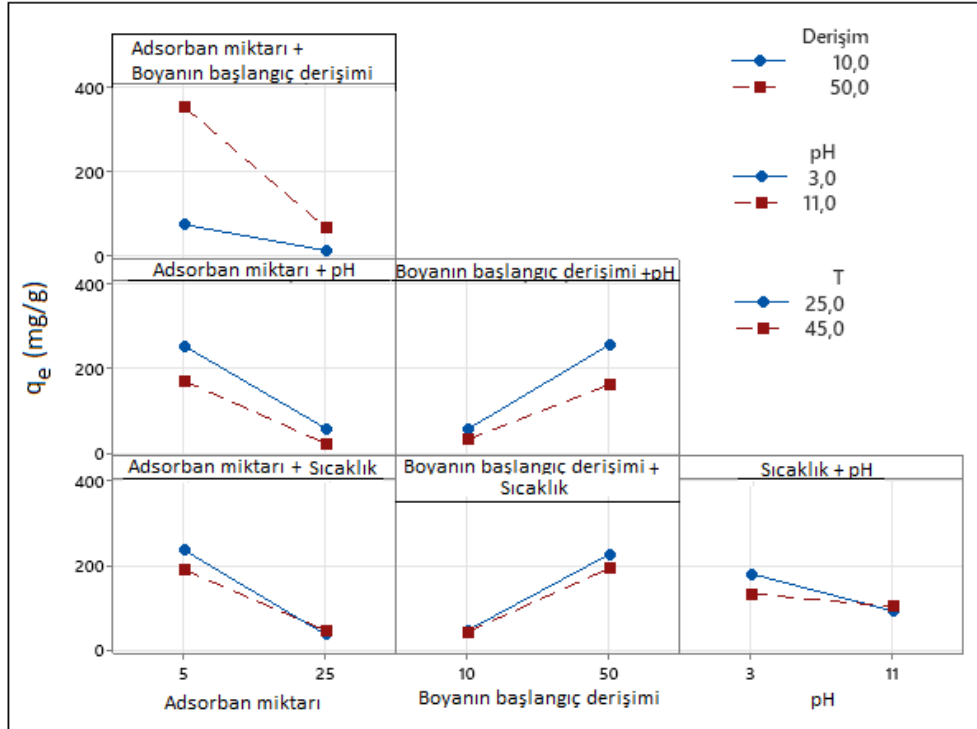
Şekil 6.6. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ana etki grafikleri

Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda faktörlerin etkileşimleri sırasıyla Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verildi. Her iki adsorban ile adsorpsiyon için de etkileşim grafikleri, adsorban miktarı ve boyanın başlangıç derişimi etkileşiminin çok önemli bir rol oynadığını gösterdi. Eşitlik 6.2 ve Eşitlik 6.3’te adsorban miktarı ve boyanın başlangıç derişimi etkileşimini sembolize eden AB sembollerinin önündeki negatif işaret bu etkileşimlerin değerinin artmasıyla adsorplanan Brilliant Yellow miktarının azalacağını göstermektedir. Boyanın başlangıç derişimi ile pH adsorpsiyona etki eden diğer bir önemli etkileşimdir. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu

için bu etki pozitif işarete sahipken Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için negatif işaret gösterir.

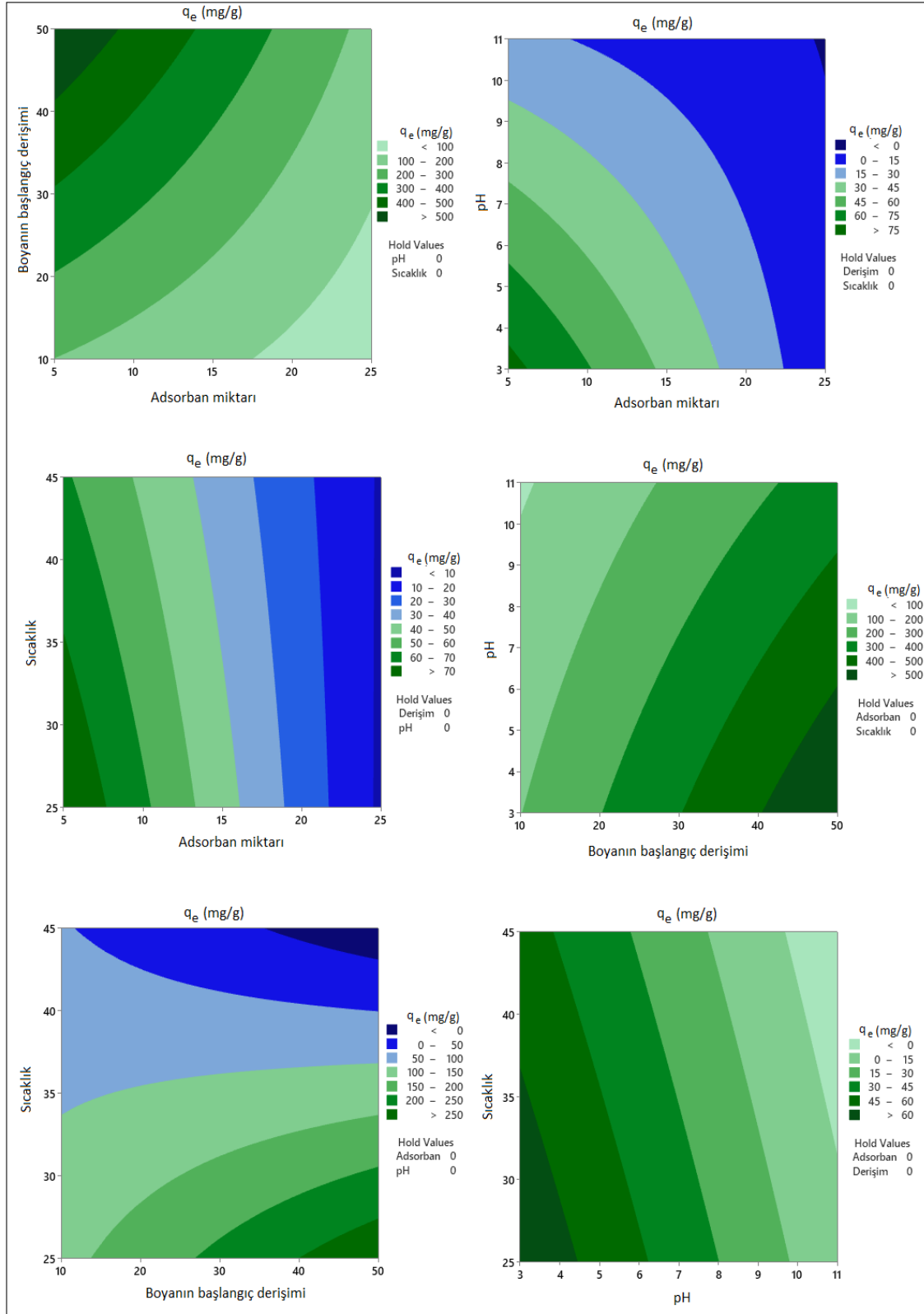


Şekil 6.7. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için etkileşim grafikleri

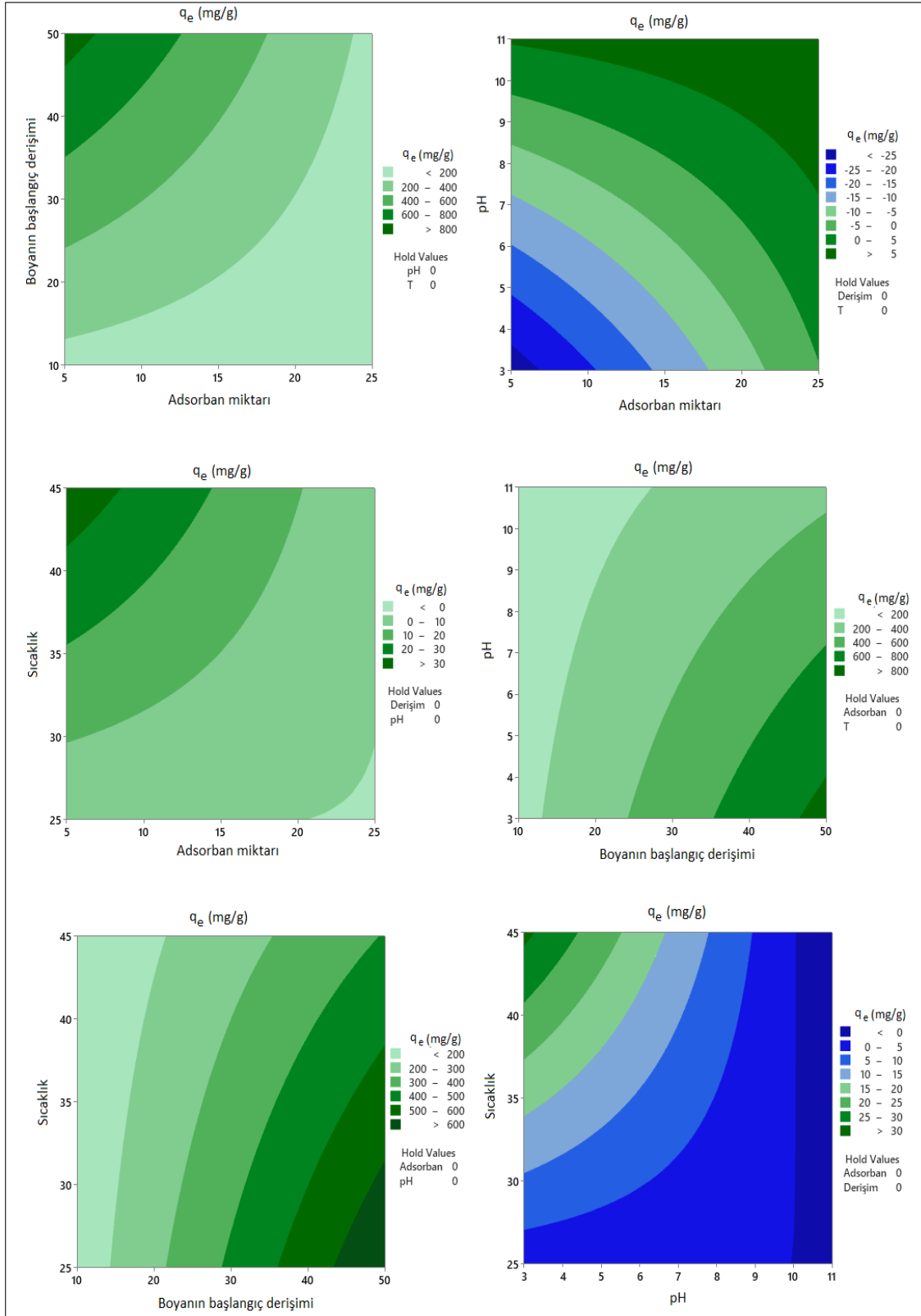


Şekil 6.8. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için etkileşim grafikleri

Esitlik (6.2) ve Eşitlik (6.3)’ten elde edilen kontür grafikleri sırası ile Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da verildi.



Şekil 6.9. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için kontür grafikleri



Şekil 6.10. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için kontür grafikleri

Brilliant Yellow adsorpsiyonu için etkileşimlerin türünün ve miktarının belirlenebilmesi için iki faktörün etkisi, diğer iki faktör sabit tutularak incelendi. Kontür grafikleri adsorban miktarı ve boyanın başlangıç derişimi etkileşiminin çok önemli bir rol oynadığını gösterdi. Ayrıca kontür grafiklerin eğri çizgilerden oluşması adsorpsiyon işlemi için incelenen faktörlerin tüm etkileşimlerinin anlamlı olduğunu gösterdi.

6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Ce-MOF'un Brilliant Yellow adsorpsiyonu için deneysel veriler pH 11, 50 mg/L boya başlangıç derişimi ve 5 mg Ce-MOF için, 200 rpm karıştırma hızında, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, ısıtıcılu çoklu manyetik karıştırıcı kullanılarak elde edilmiştir. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için uygulanan yalancı-birinci derece, parçacık içi difüzyon ve yalancı-ikinci derece kinetik modellerinden belirlenen hız sabitleri, kinetik modellerden hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri ve verilerin modele uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler

Kinetik Modelleri	Parametreler	25 °C	35 °C	45 °C
Yalancı-birinci-derece	k_1 (1/dak)	0,0286	0,0271	0,0243
	q_e (mg/g)	17,99	21,71	7,57
	R^2	0,9705	0,9168	0,9841
Yalancı-ikinci-derece	k^2 (g/mg.dak)	0,0049	0,0042	0,0102
	q_e (mg/g)	303,03	303,03	312,50
	R^2	1,0000	1,0000	1,0000
Parçacık-içi difüzyon	k_{int} [$mg(g.dak^{1/2})^{-1}$]	0,9965	1,2252	0,5244
	C	285,00	286,20	303,25
	R^2	0,9144	0,8733	0,9244
	$k_{int,1}$	1,5828	2,7534	0,8512
	C	281,92	279,28	301,70
	R^2	0,9912	0,9509	0,9791
	$k_{int,2}$	0,3492	0,6843	0,2309
	C	292,89	292,52	306,75
	R^2	0,8639	0,9555	0,8952
Elovich	k_t (mg/gdak)	3,6623	4,5869	1,8506
	B (mg/g)	278,84	278,26	300,32
	R^2	0,9877	0,9833	0,9740

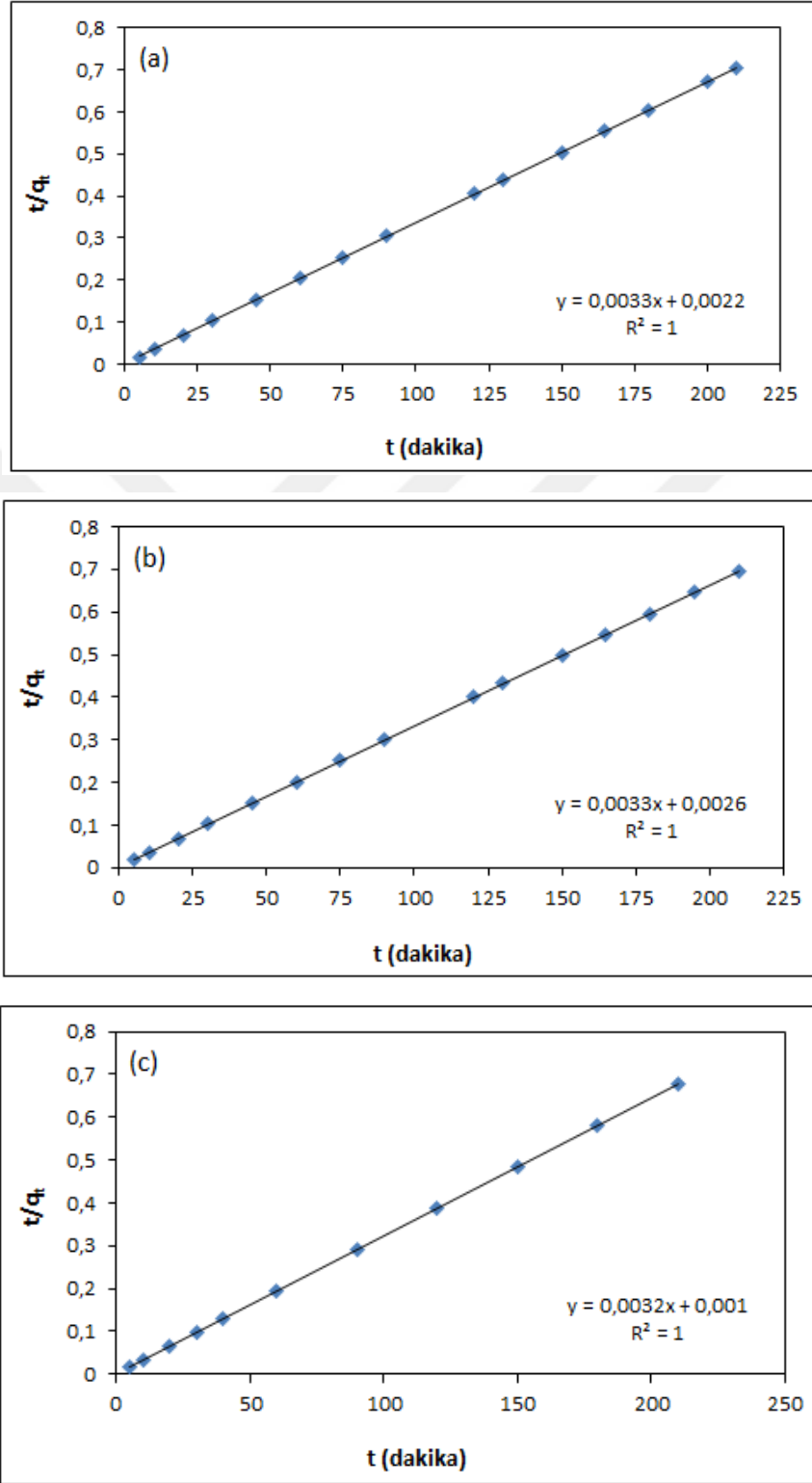
Ho-MOF'un Brilliant Yellow adsorpsiyonu için deneysel veriler pH 3, 50 mg/L boya başlangıç derişimi ve 5 mg Ho-MOF için, 200 rpm karıştırma hızında, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda, ısıtıcılı çoklu manyetik karıştırıcı kullanılarak elde edilmiştir. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için uygulanan parçacık içi difüzyon, yalancı-ikinci derece ve yalancı-birinci derece kinetik modellerinden belirlenen hız sabitleri, kinetik modellerden hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri ve verilerin modele uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler

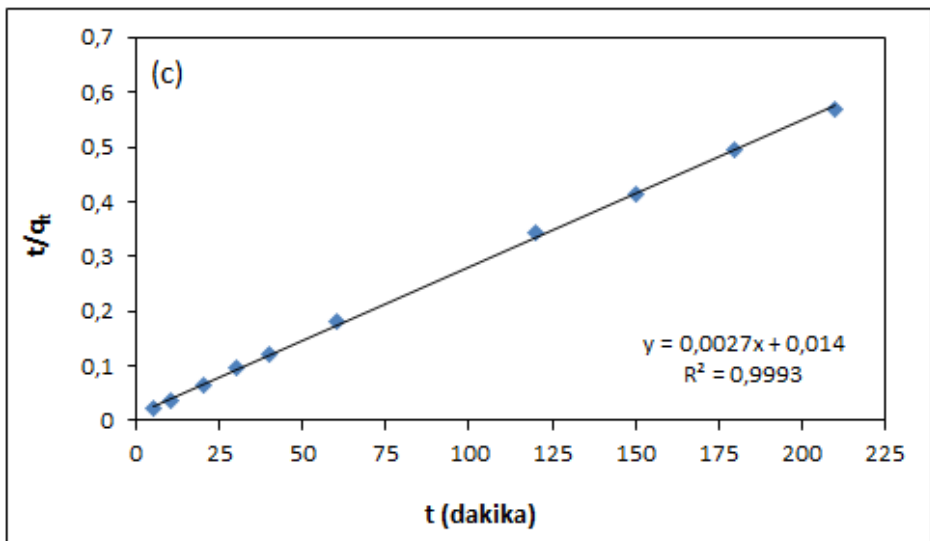
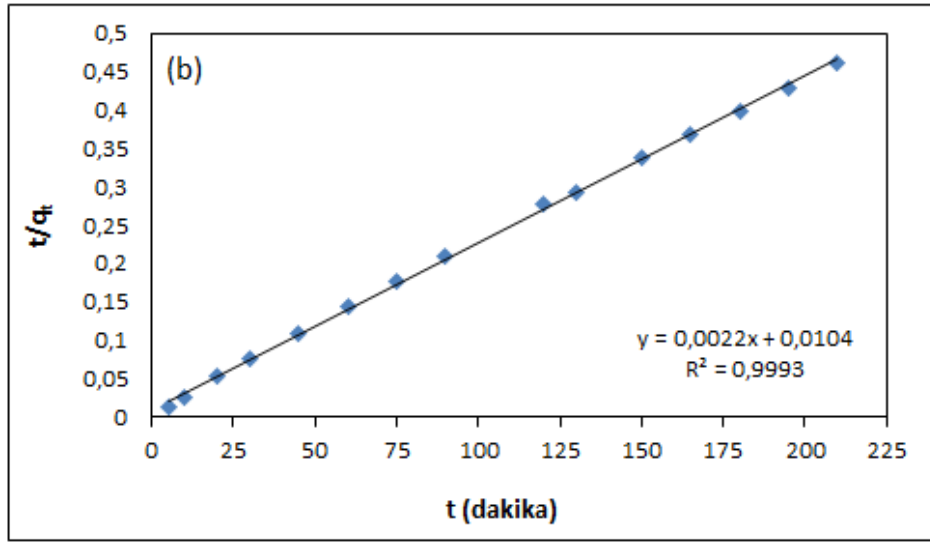
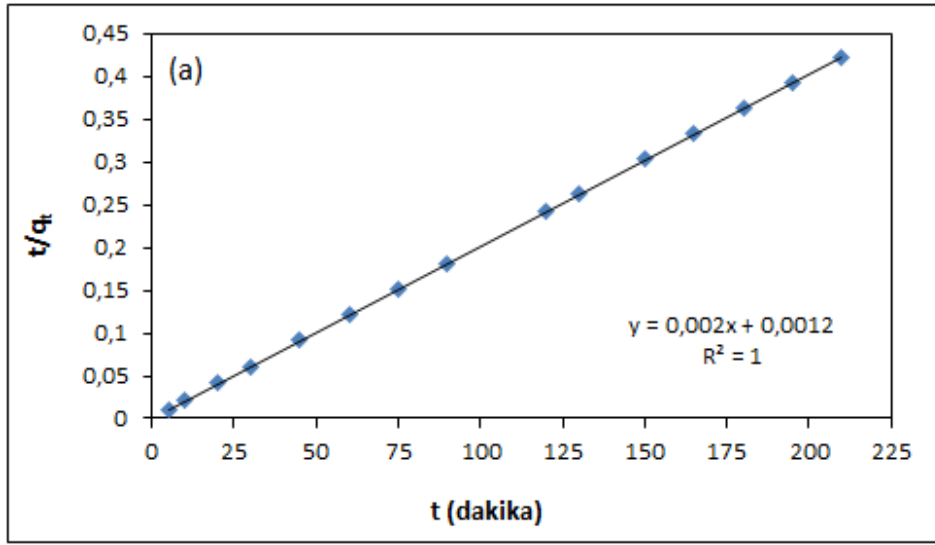
Kinetik Modelleri	Parametreler	25 °C	35 °C	45 °C
Yalancı-birinci-derece	k_1 (1/dak)	0,0208	0,0185	0,0168
	q_e (mg/g)	16,92	116,15	106,25
	R^2	0,7058	0,9387	0,9551
Yalancı-ikinci-derece	k_2 (g/mg.dak)	0,0033	0,0005	0,0005
	q_e (mg/g)	500,00	454,55	370,37
	R^2	1,0000	0,9993	0,9993
Parçacık-içi difüzyon	k_{int} [$mg(g.dak^{1/2})^{-1}$]	3,0164	7,3748	9,0460
	C	460,66	354,11	250,00
	R_2	0,6330	0,9791	0,8530
	$k_{int,1}$	12,3380	8,6602	33,5370
	C	420,26	347,21	161,60
	R^2	0,9746	0,9705	0,9984
	$k_{int,2}$	0,2273	5,6467	6,1621
	C	493,26	375,24	282,46
	R^2	0,8365	0,9001	0,9766
	R^2	0,8365	0,9001	0,9766
Elovich	k_t (mg/gdak)	12,1740	25,621	33,368
	B (mg/g)	437,45	314,65	194,61
	R^2	0,8283	0,9494	0,9666

Regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerleri bir adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uyduğunu değerlendirmek için kullanılabilir. Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'ten, Ce-MOF ve Ho-MOF'un Brilliant Yellow adsorpsiyonu için hesaplanan q_e değerlerinin adsorpsiyon deneyleri sonucu bulunan q_e değerlerine oldukça yakın olması ve belirlenen R^2 değerlerinin 0,99'dan büyük olması sebebiyle Brilliant Yellow adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğu gözlemlendi. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda çizilen yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri sırası ile Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verildi. Yalancı-birinci

meritebe ve Elovich kinetik modellerin deneysel verilere uygulanması sonucu elde edilen kinetik grafikleri Ek'lerde verildi.



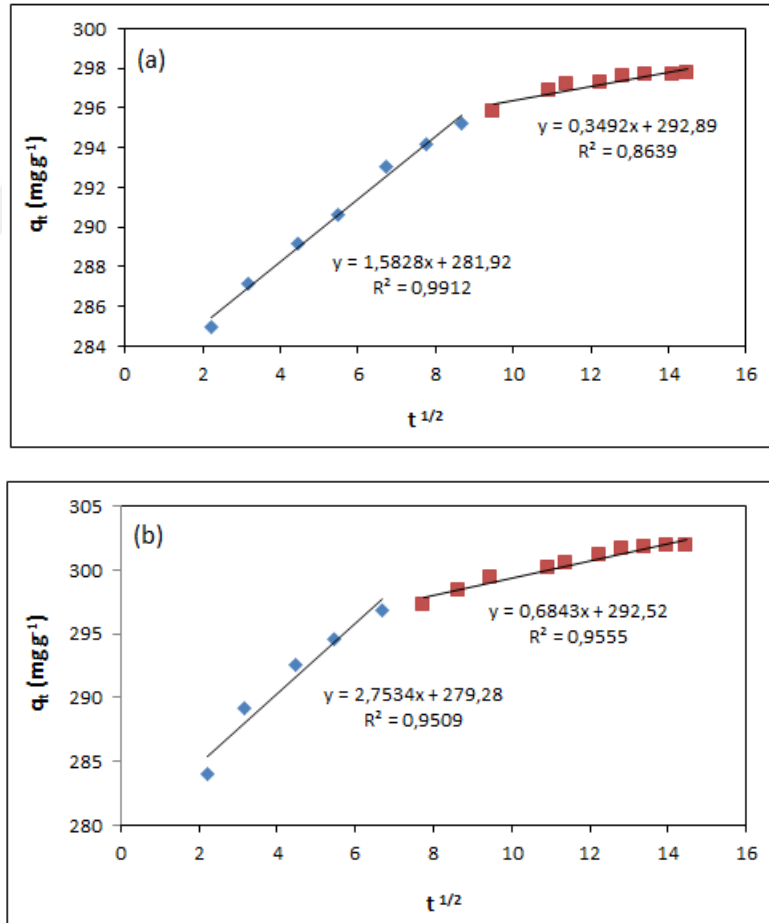
Şekil 6.11. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.



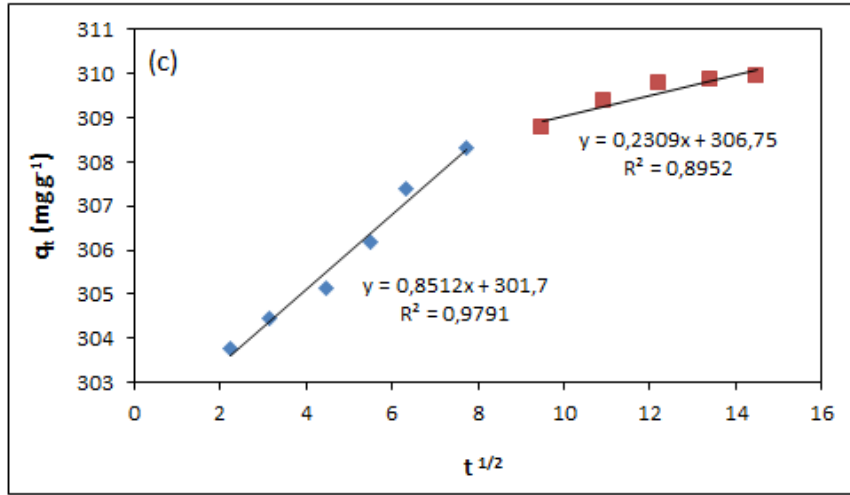
Şekil 6.12. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki yalancı-ikinci derece kinetik grafikleri.

6.4. Parçacık-İçi Difüzyon

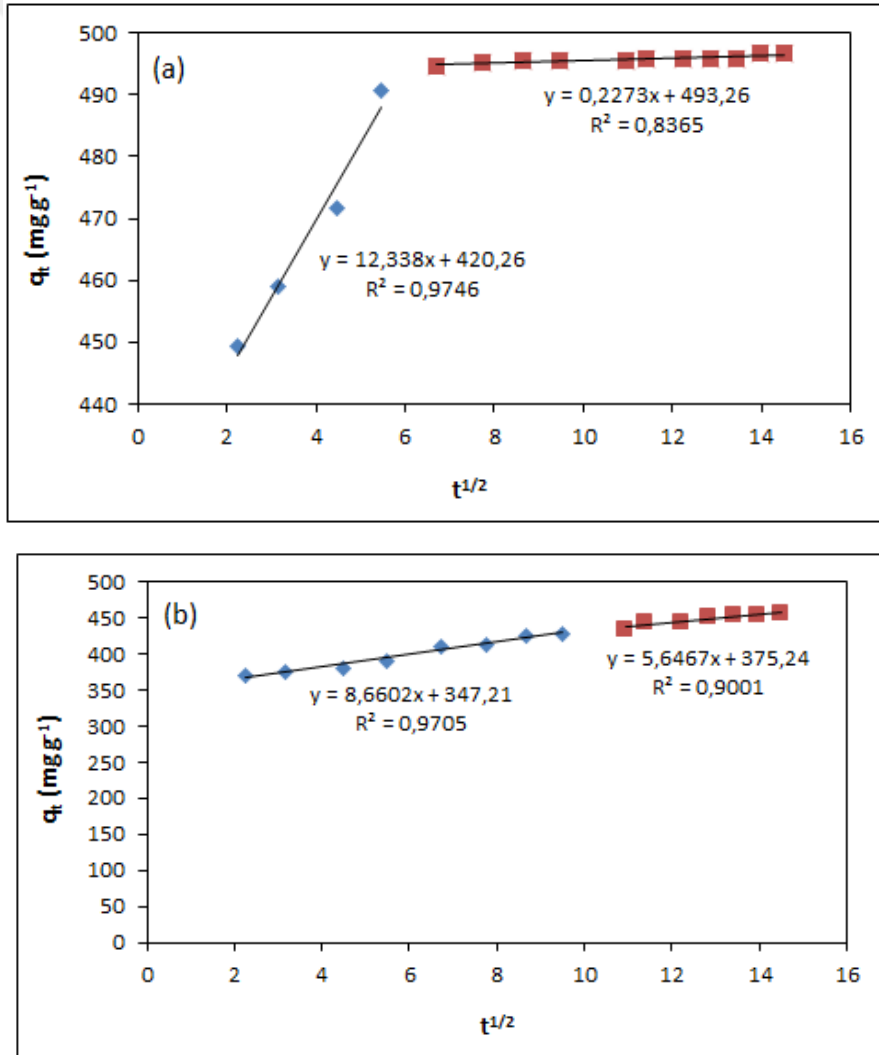
Bu kinetik modelde yer alan üç farklı mekanizma: (i) çözünen boya moleküllerinin katı-sıvı sınır tabakasına difüzyonu veya çözelti içinden adsorbatların adsorbentin dış yüzeyine difüzyonu, kademeli adsorpsiyon işlemi ve son denge aşaması olmak üzere özetlenebilir. Parçacık-içi difüzyon kinetik modelin elde edilen adsorpsiyon verilerine uygulanması ile adsorbanın makro ve mikro gözeneklerinde adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenir. Sulu çözeltilerde bulunan kirleticiler adsorpsiyon işleminin başlangıç aşamasında makro gözeneklere, ilerleyen aşamalarda ise mikro gözeneklere adsorplanırlar (Gökara ve diğ.,2013). Böylece adsorpsiyon işleminde hangi mekanizmanın hız belirleyici basamak olduğu ortaya konabilir. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için çizilen parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’te verildi.



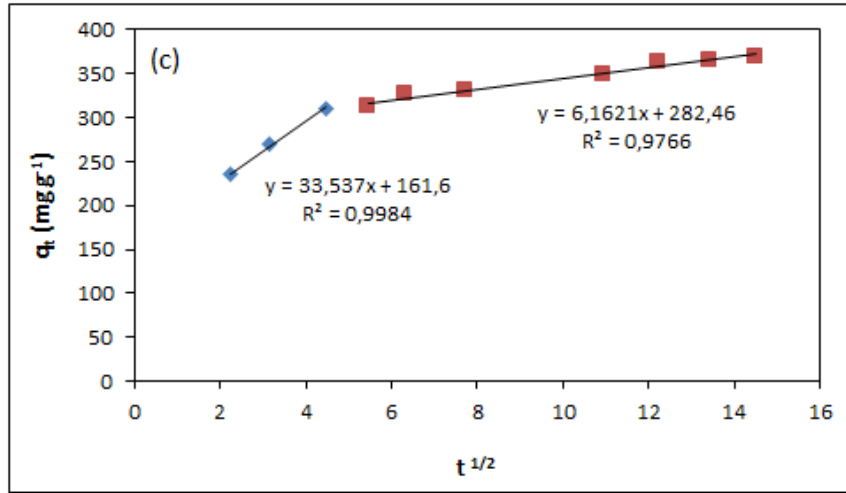
Şekil 6.13. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.



Şekil 6.143. (Devam) Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.



Şekil 6.154. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.



Şekil 6.164. (Devam) Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri.

Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen parçacık içi difüzyon grafiklerde iki farklı basamak belirlendi. Bu farklı basamaklar adsorpsiyon işleminin ilk önce metal organik kafes yapıların yüzeyinde yüzey adsorpsiyonu olarak gerçekleştiği sonrasında parçacık-içi difüzyonun meydana geldiğini ifade etmektedir. Parçacık içi difüzyon kinetik modelinin grafiklerinde bulunan ilk eğri ve ikinci eğri sırası ile sınır tabaka etkisini ve parçacık içi veya gözenek içi difüzyonu gösterir. Çizilen grafiklerde görülen ilk basamağın bulunan $k_{int,1}$ değerleri hem Ce-MOF hem de Ho-MOF adsorbanları için $k_{int,2}$ değerlerinden daha yüksektir. Bu nedenle bu ilk basamağın adsorpsiyon işleminin hız belirleyici basamağı olamayacağı düşünülebilir. İkinci basamakta yer alan doğruların eğimleri ise $k_{int,2}$ değerinin belirlenmesi için kullanıldı. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'te verilen doğruların kesim noktaları sınır tabakasının kalınlığı için bilgi edinilen sınır tabaka etkisini gösterir. Kesim değerlerinin büyük olması durumunda adsorpsiyon işlemi için yüzey adsorpsiyonunun katkısının hız belirleyici basamak için daha büyük olduğunu gösterir (Gülbayır ve diğ.,2008; Tekin ve diğ.,2015). Adsorbanın dış yüzeyi üzerine boyanın adsorpsiyonu doygunluğa ulaştığında Brilliant Yellow molekülleri metal organik kafes yapıların sahip oldukları gözeneklere girerek adsorbanın iç yüzeyine adsorplanırlar. Çözeltide kalan Brilliant Yellow moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu derişiminde gözlenen azalma difüzyon dengeye gelinceye kadar difüzyon hızının azalmasına neden olur. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen $k_{int,2}$ değerlerinin daha düşük olması adsorpsiyon işleminde hız belirleyici basamağın parçacık-içi difüzyon olduğunu gösterir.

6.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon işleminde elde edilen deneysel veriler kullanılarak Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin Brilliant Yellow adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermeleri seçildi ve izoterm sabitleri hesaplandı. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için R^2 değerleri ve izoterm sabitleri sırasıyla Tablo 6.6. ve Tablo 6.7.'de verildi.

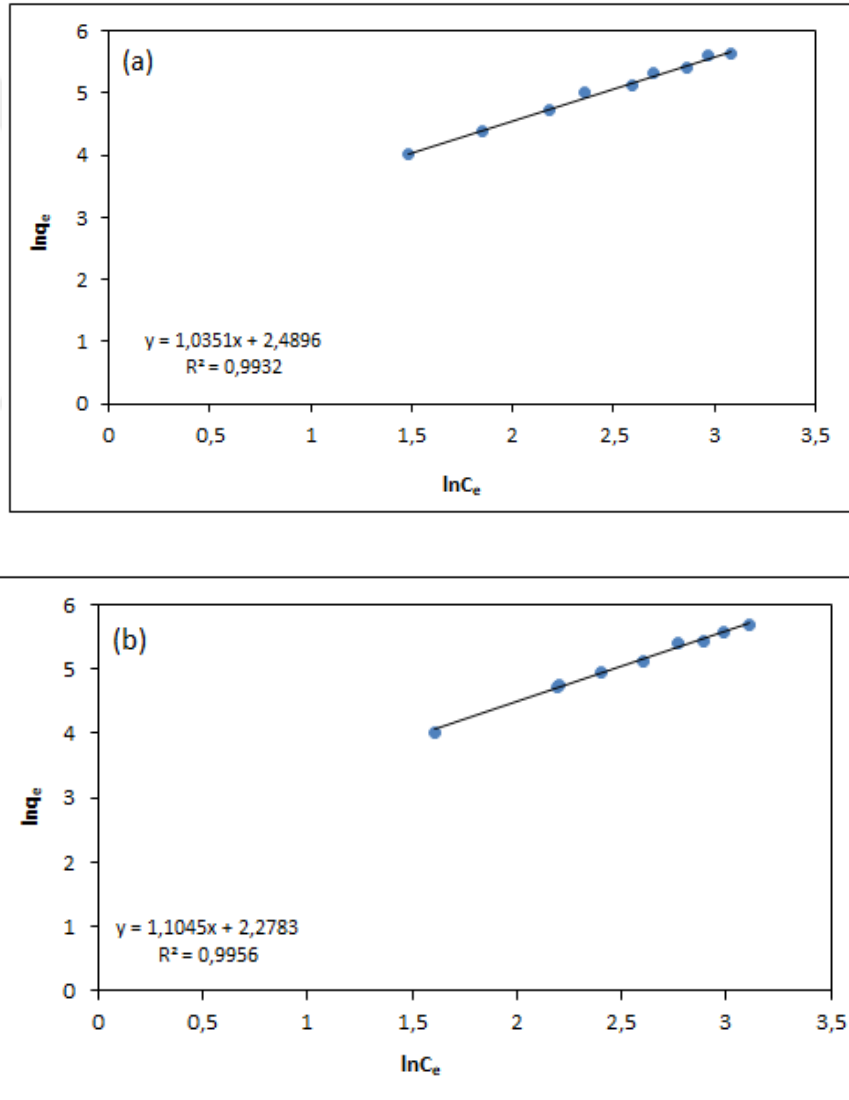
Tablo 6.6. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri

İzoterm	Parametreler	25 °C	35 °C	45 °C
Freundlich	K_F (L/mg)	12,056	9,760	12,150
	n	0,966	0,905	0,967
	R^2	0,993	0,996	0,993
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	236,229	247,968	234,792
	K_{D-R} (mol^2/kJ^2)	6×10^{-6}	8×10^{-6}	6×10^{-6}
	E (kJ/mol)	0,288	0,250	0,289
	R^2	0,855	0,864	0,805
Temkin	K_T (L/mg)	0,278	0,238	0,271
	b (J/mol)	16,876	15,750	17,457
	R^2	0,944	0,951	0,932

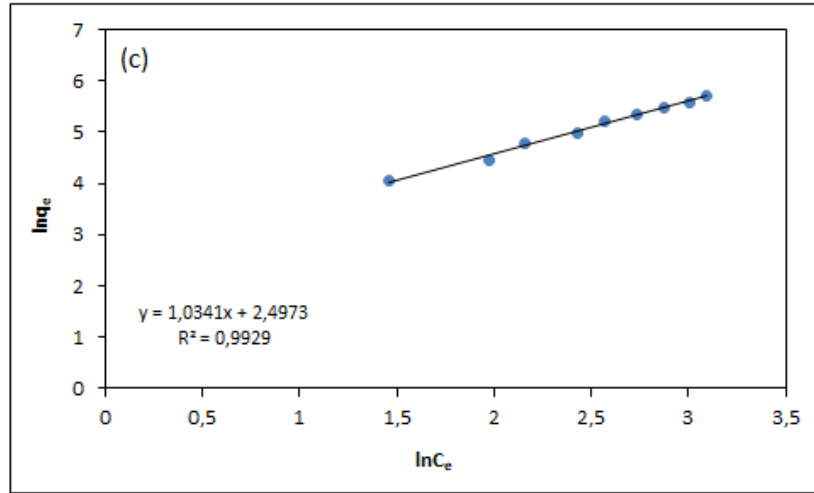
Tablo 6.7. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri

İzoterm	Parametreler	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	q_m (mg/g)	526,316	476,190	384,615
	K_L (L/mg)	9,500	0,042	0,206
	R^2	0,997	0,991	0,997
Freundlich	K_F (L/mg)	484,588	27,495	77,300
	n	6,667	1,448	2,049
	R^2	0,788	0,996	0,989
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	527,420	210,608	266,934
	K_{D-R} (mol^2/kJ^2)	2×10^{-8}	4×10^{-6}	6×10^{-7}
	E (kJ/mol)	5,000	0,353	0,913
	R^2	0,943	0,893	0,904
Temkin	A (L/mg)	1444,682	0,484	1,972
	b (J/mol)	37,150	26,836	31,269
	R^2	0,794	0,982	0,994

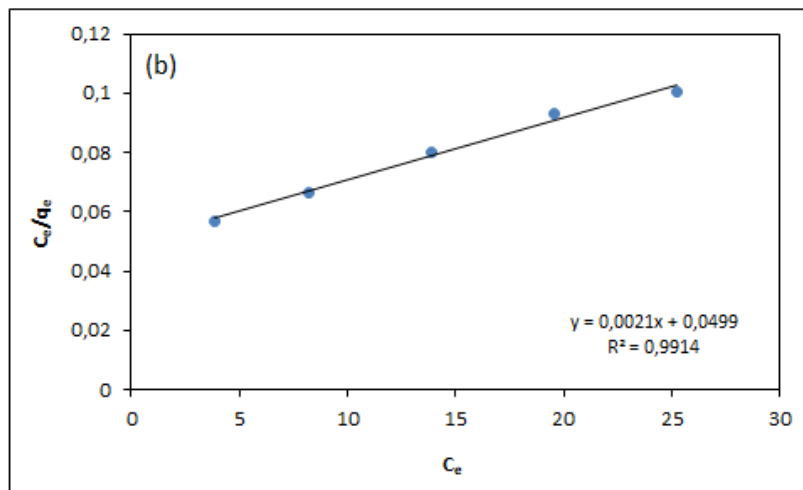
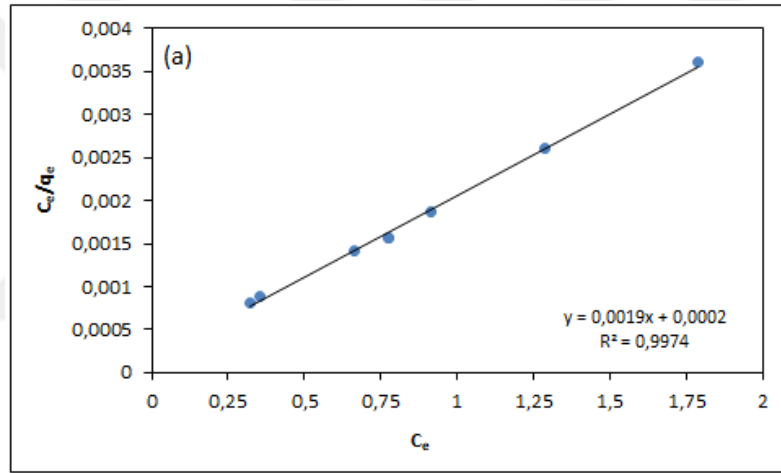
Tablo 6.6. ve Tablo 6.7.'de verilen sonuçlara göre, Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda R^2 değerlerinin çalışılan tüm sıcaklıklar için diğer adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen R^2 değerlerinden daha büyük olması sebebiyle, Freundlich izotermine adsorpsiyon işlemini en iyi açıklayan izoterm olduğu bulundu. Ho-MOF için bu değerlendirme yapıldığında belirlenen R^2 değerlerinin çalışılan üç farklı sıcaklık için de diğer adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen R^2 değerlerinden büyük olması sebebi ile deneysel sonuçlar Langmuir izoterm modeli ile uyumludur. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 25, 35 ve 45 °C'de çizilen Freundlich izoterm grafiği Şekil 6.16'da ve Langmuir izoterm grafiği Şekil 6.17'de verildi.



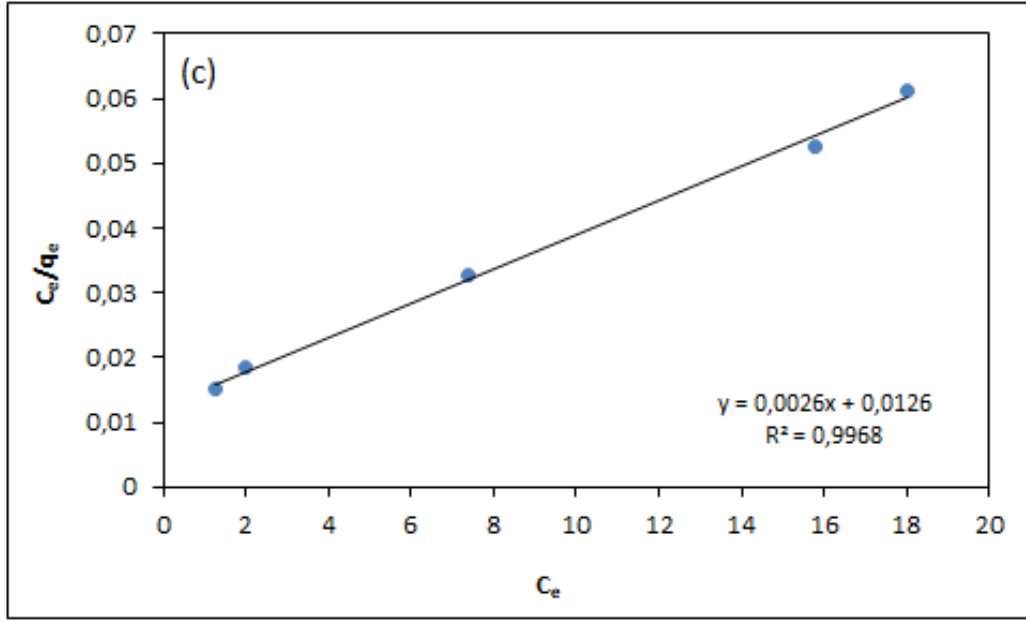
Şekil 6.17. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'de çizilen Freundlich izoterm grafikleri.



Şekil 6.18. (Devam) Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’de çizilen Freundlich izoterm grafikleri.



Şekil 6.19. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.

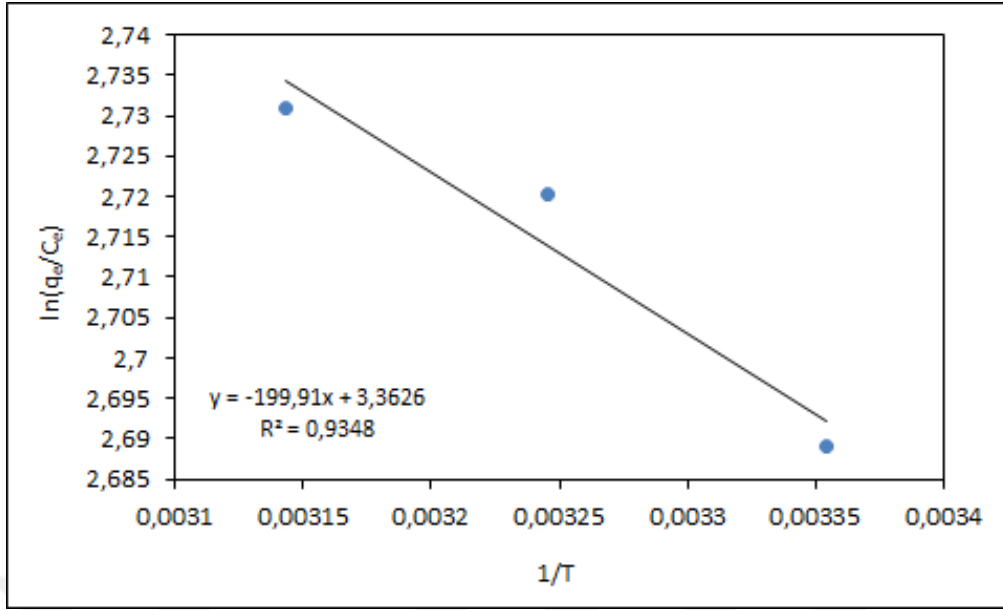


Şekil 6.20. (Devam) Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’de çizilen Langmuir izoterm grafikleri.

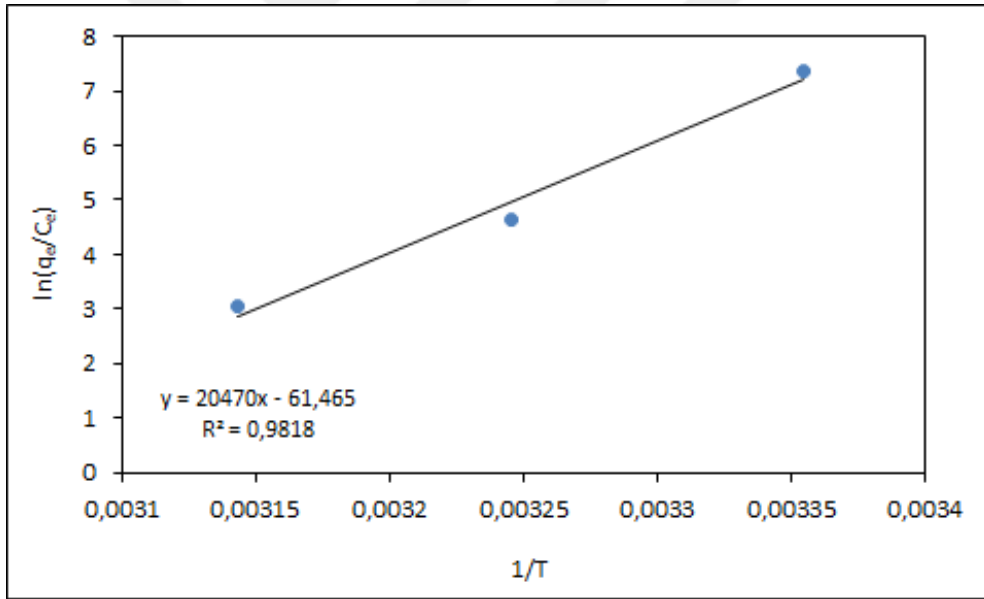
6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasının, adsorban/adsorbat ara yüzeylerinde adsorpsiyon işlemi esnasında oluşan olayların ve adsorpsiyon işleminin yürütücü kuvvetinin anlaşılması ve yorumlanması bir adsorpsiyon işleminde termodinamik parametrelerin belirlenmesi mümkündür.

Bu çalışmada Brilliant Yellow giderimi için termodinamik parametreler üç farklı sıcaklıkta Eşitlik (3.16)’un kullanılması ile $1/T$ ye karşı $\ln K_L$ grafikleri çizilerek ve elde edilen doğruların eğimlerinden yararlanarak ΔH° ve kesim noktalarından yararlanarak da ΔS° değerlerinin hesaplanması ile belirlendi. Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için Şekil 7.17 ve Şekil 7.18.’de verilen grafikler termodinamik parametrelerin hesaplanması için kullanıldı. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktaları kullanılarak hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri ile bu değerler vasıtasıyla çalışılan üç farklı sıcaklık için belirlenen ΔG° değerleri ise Tablo 6.18. ve Tablo 6.19.’da verildi.



Şekil 6.21. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için $1/T$ - $\ln(q_e/C_e)$ grafiği.



Şekil 6.22. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için $1/T$ - $\ln(q_e/C_e)$ grafiği.

Tablo 6.18. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri

T	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol	ΔG° kJ/mol
298	+1,662	+27,957	-6,673
308			-6,953
318			-7,232

Tablo 6.18. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C’de hesaplanan ΔG° değerleri

T	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol	ΔG° kJ/mol
298	-170,188	-511,020	-17,827
308			-12,717
318			-7,606

Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için belirlenen ΔH° değerleri Ce-MOF ile adsorpsiyon için pozitif, Ho-MOF ile adsorpsiyon için ise negatiftir. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi Ce-MOF ile Brilliant Yellow giderimi için endotermik iken Ho-MOF ile Brilliant Yellow giderimi için ekzotermiktir (Tekin ve diğ.,2015).

Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda sıcaklığın artması sonucu adsorplanan boya miktarı artarken, Ho-MOF kullanıldığında azalmaktadır. Aynı şekilde Ce-MOF kullanılması durumunda ΔS° ’ın belirlenen pozitif değeri adsorpsiyon işlemi sırasında katı-sıvı arayüzeyinde su moleküllerinin daha düzensiz yeni bir yapıya sahip olmasıyla ortamdaki düzensizliğin arttığını göstermekteyken, Ho-MOF kullanıldığında ΔS° ’ın hesaplanan negatif değeri adsorpsiyon işlemi sonucunda katı-sıvı arayüzeyinin düzensizliğinin azaldığını gösterir. Her iki adsorbanın kullanılması durumunda belirlenen negatif ΔG° değerleri Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir olay olduğunu göstermektedir. -20 ile 0 kJ/mol arasında değişen serbest enerji değişimi fiziksel adsorpsiyonu, -80 ile -400 kJ/mol arasında değişen serbest enerji değişimi ise kimyasal adsorpsiyonu belirtir (Tekin ve diğ.,2015). Bu çalışmada her iki adsorban için hesaplanan ΔG° değerlerinin büyüklükleri adsorpsiyonun çoğunlukla fiziksel olduğunu göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışma için elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi:

Ce^{+3} ve Ho^{+3} iyonları ve 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ligandı kullanılarak hidrotermal yöntemle Ce-MOF ve Ho-MOF olarak simgelenen iki adet metal organik kafes yapı sentezlendi.

Sentezlenen Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin karakterizasyonları termogravimetrik analiz (TGA/DTA), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), Brunauer, Emmet and Teller (BET), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) gibi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi.

BET analizleri ile belirlenen spesifik yüzey alanları Ce-MOF örneği için 1,51 m²/g ve Ho-MOF örneği için 15,50 m²/g olarak belirlendi.

Ce-MOF ve Ho-MOF örnekleri sulu çözeltiden Brilliant Yellow (BY) boyasının adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanıldı ve adsorpsiyon verimi araştırıldı.

Boya çözeltilerinin başlangıç derişimi, sıcaklık, adsorban miktarı ve pH gibi dört farklı parametrenin boya adsorpsiyonuna etkileri 2^k tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi uygulanarak belirlendi.

Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin sulu çözeltilerden BY adsorpsiyon kapasiteleri, 2^k tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile yapılan optimizasyon sonucu, Ce-MOF için 45 °C'de, pH 11'de, 5 mg adsorban miktarı ve 50 mg/L çözelti başlangıç derişimi için 301,85 mg/g; Ho-MOF için 25 °C'de, pH 3'te, 5 mg adsorban miktarı ve 50 mg/L çözelti başlangıç derişimi için 500,32 mg/g olarak belirlendi.

Optimizasyon işleminden elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın artması ile Ce-MOF üzerine adsorplanan BY miktarının arttığı ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu; Ho-MOF örnekleri için ise sıcaklığın azalmasıyla adsorplanan BY miktarının arttığı ve adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu bulundu.

Optimizasyon işleminden elde edilen sonuçlara göre pH arttıkça Ce-MOF üzerine adsorplanan BY miktarının arttığı pH azaldıkça Ho-MOF örnekleri üzerine adsorplanan BY miktarının azaldığı gözlemlendi.

Optimizasyon işleminden elde edilen sonuçlara göre Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin BY adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarlarının 5 mg ve boya çözeltilerinin başlangıç derişiminin 50 mg/L olması durumunda en yüksek değere ulaştığı belirlendi.

Belirlenen deneysel denge adsorpsiyon verileri Temkin, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Freundlich izoterm modelleri ve Elovich, yalancı-ikinci-derece, parçacık-içi difüzyon ve yalancı-birinci-derece kinetik modelleri kullanılarak analiz edildi.

Deneysel adsorpsiyon denge verilerinin Ce-MOF üzerine BY adsorpsiyonu için Freundlich modeli ile; Ho-MOF üzerine BY adsorpsiyonu için ise Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği bulundu.

Yalancı ikinci derece kinetik model için belirlenen korelasyon katsayılarının yalancı birinci derece kinetik model, parçacık içi difüzyon kinetik modeli ve Temkin kinetik modelin korelasyon katsayılarına göre daha büyük olduğu, böylece Ce-MOF ve Ho-MOF üzerine BY adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-derece kinetik modeli izlediği bulundu.

Ce-MOF ve Ho-MOF ile fenol adsorpsiyonu için 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklar için belirlenen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak termodinamik veriler belirlendi. Belirlenen ΔG^0 ve ΔH^0 değerleri Ce-MOF ve Ho-MOF ile BY adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana gelen Ce-MOF örneği için endotermik, Ho-MOF örneği için ise ekzotermik bir işlem olduğunu ortaya koydu. ΔS^0 değerinin Ce-MOF için pozitif ve Ho-MOF için negatif olması ise çözelti/katı arayüzeyindeki serbestlik derecesinin adsorpsiyon işlemi sırasında Ce-MOF için arttığını Ho-MOF için ise azaldığını gösterdi.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar sentezlenen Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin sulu çözeltilerden BY'in adsorpsiyonu için yüksek verimli potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini gösterdi.

7.2. Öneriler

Çalışma kapsamında sentezlenen Ce-MOF ve Ho-MOF örneklerinin Brilliant Yellow boyası için oldukça yüksek bir giderim verimine sahip olması bu metal organik kafes yapıların Brilliant Yellow gibi bir boyar maddenin yanı sıra günümüzde su kaynaklarını kirlilik açısından tehdit eden ağır metaller, antibiyotikler ve tekstil boyaları gibi toksik özelliğe sahip organik maddeler ve pestisitler gibi toksik tarım ilaçlarının gideriminde kullanılabilirliği için umut vaat etmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdul Mannan.Mıah.(2009). Boyar Madde Yüklendi Zeolit Y Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara,270206
- Ahmad,M.,Khan,A.M.,Farooq,U.,Athar,M.(2012).Carbonized Green Tea Dredge, a Potential Adsorbent for Removal of Remazol Brilliant Yellow Dye, *J. Mater. Environ. Sci*,3(1),149-156
- Akdoğan, M. (2013). Tütün Tarla Atığı ve Tütün Tarla Atığı Aktif Karbonlarının, Atık Sulardan Boyar Madde, Fenol ve Pestisit Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir,342583.
- Ali,K. (2016). Zeytin Prinası ile Sentetik Boyaların Sulu Çözeltilerinden Giderimi ,Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 438601
- Allen,S., Koumanova,B. (2005). Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption.*Journal of the Universty of Chemical Technology Metallurgy*, 40(3),175–192.
- Arora, V., Tiwari, D.P.(2009). Remediation Of Colour Pollutant Malachite Green Dye With Mesoporous Walnut Based Particles As Efficient Adsorbent: Isotherms, Kinetics And Batch Adsorption Equilibrium Study. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 5(3) 231–240.
- Başar, H.M. (2006). Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,222173
- Başer,İ.,İnanıcı,Y.(1990).*Boyarmadde Kimyası*,(482)2. Marmara Üniversitesi, İstanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi
- Başkan,G.(2021). Doğal Ve Demirle Modifiye Edilmiş Manisa (Gördes) Zeolitlerinin Basic Blue 41 ve Oksitetrasiklin Hidroklorür Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Sivas ,708821
- Bayraktar, A.K. (2012).Doğal ve Aktifleştirilmiş KızılAğaç Talaşı ile Sulardan Kurşun (II),Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 321466
- Berkan, P. (2010). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir,266378
- Bingol,D.,Tekin,N.,Alkan,M.(2010). Brilliant Yellow Dye Adsorption Onto Sepiolite Using a Full Factorial Design, *Applied Clay Science* 50(3).315–321.2010.08.015

- Brasil, J.L., Martins, L.C., Ev, R.R., Dupont, J., Dias, S.L.P., Sales, J.A.A., Airol di, C., Lima, E, C.(2005). Factorial design for optimization of flow injection preconcentration procedure for copper(II) determination in natural waters, using 2-aminomethylpyridine grafted silica gel as adsorbent and spectrophotometric detection. *International Journal of Analytical Chemistry*, 15. 475–491
- Bu, J., Yuan, L., Ren, Y., Lv, Y., Meng, Y., Peng, X. (2020). Enhanced removal of Eriochrome Black T in wastewater by zirconium-based MOF/graphene oxide. *Canadian Journal of Chemistry* 2, 12-251 .10.1139/cjc-2019-0368
- Chatterjee, S., Guha, N., Krishnan, S., Singh, A.K., Mathur, P., Rai, D.K. (2020). Selective and Recyclable Congo Red Dye Adsorption by Spherical Fe₃O₄ Nanoparticles Functionalized with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid. *Scientific Reports* 10, 111
- Çanakçı, D. (2010). Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 256361.
- Çanakçı, D. (2006). Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 197957
- Çiçen, G. (2017). Benzotiyazol ve Pirazol Halkası İçeren Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 472444
- Çolakel, A. (2016). Piroteknik Uygulamalar İçin Metal Organik Kafes (MOF) Yapılı Enerjetik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 43988
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption- from Theory to Practice. Adv. Coll. Inter. Adsorption from theory to practice A. Dabrowski Faculty of Chemistry, M. Curie Skłodowska University , 20031 Lublin, Poland, 93: 35-224
- Dak. ky, M. Kham. s, M., Manassra, A. and Mereb, M. (2002) Selective Adsorption of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6, 533-540
- Dalkıran, V. (2011). Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 300062.

- Daneshvar,E, Kousha,M, Sohrabi,M,S; Khataee, A, Converti, A.(2012). Biosorption of Three Acid Dyes by The Brown Macroalga *Stoechospermum Marginatum*: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Journal*, 195–196: 297-306
- Demir,E., Yalçın,H., (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler.*Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* ,7 (2),70-79.1308-0040.
- Dörtkol,M. (2014). Doğal ve Modifiye Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir,374341
- Ebrahimi,A.K., Sheikhshoaie,I., Mehran,M. (2017). Fabrication of a New Superparamagnetic Metal-Organic Framework with Core-Shell Nanocomposite Structures:Characterization,Biocompatibility,and Drug Release Study.*Journal of Molecular Liquids*, 240, 803-809
- Elbağlı,O.G. (2016). Aktif Karbon-Kil-Aljinat Kompozit Malzemesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorbent Özelliklerinin Belirlenmesi: Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Adsorbsiyonunun Araştırılması,Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin ,450716
- Elibol,M. (2002). Response Surface Methodological Approach for Inclusion of Perfluorocarbon in Actinorhodin Fermentation Medium, *Process Biochem.* 38. 667–673
- Erdem,B., Avşar,S.B., Erdem,S., Tekin,N.(2019). Adsorption of light green and brilliant yellow anionic dyes using amino functionalized magnetic silica (Fe₃O₄@SiO₂@NH₂) nanocomposite.*Journal of Dispersion Science and Technology* 40(9).1227-1235
- Erdoğan,S.İ. (2010).Tekstil Atık Suyundaki Boyarmaddelerin Liginin ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 275298
- Erdoğdular,A.O. (2018). Atık Sulardan Kefir Biyokütlesi ile Reaktif Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 532169
- Erkut,E. (2008). Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyar Madde Giderimi.Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 177399
- Eynur,S.Y. (2016). XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 442626

- Fasfous, I.I., Farha, N.A. (2012). Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P Dye from Aqueous Solutions using Coffee Husks as Non-Conventional Low-Cost Sorbent. *World Academy of Science*, 263-269
- Gay, D.S.F., Fernandes, T.H.M., Amavisca, C.V., Cardoso, N.F., Benvenutti, E.V., Costa, T.M.H., Lima, E.C. (2010). Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Desalination* 258, 128–135. 10.1016/j.jenvman.2010.12.010
- Gottipati, R., Mishra, S. (2010). Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design, *Chemical Engineering Journal* 160. 99–107
- Gökara, G. (2013). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 346483
- Gülbayır, D.D. (2008). Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 238137.
- Gündoğdu A. (2010). Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 273654
- Güneş, S. (2016) Portakal (*Citrus sinensis* L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 434017
- Güzide, M.L. (2011). Investigation of Adsorption of Pesticides By Organozeolite From Waste Water. Yüksek Lisans Tezi, Middle East Technical University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 305659
- Haghighatnia, A. (2017) Basic Yellow 28 Tekstil Boyarmaddenin Atık Sulardan Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 483598
- Hsieh, P.Y. (2011). Syntheses, Structures And Properties Of Nanoporous Metalorganic Framework Materials, Doctor of Philosophy, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, United States of America.
- Lee, L.W., Pao, S.Y., Pathak, A., Kang, D.Y., Lu, K.L. (2019). Membrane Adsorber Containing a New Sm(III)-Organic Framework for Dye Removal. *Environmental Science: Nano*, 6, 1067–1076
- Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., Beşirli, N. (2015). Magnetic Vinylphenyl Boronic Acid Microparticles for Cr(VI) Adsorption: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *J. Hazard. Mater.*, 286, 612–623

- Kayacan,S. (2007). Kömür Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 213801
- Khan,N.A.,Haque,Md.M.,Jhung,S.H. (2010).Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4975–4981
- Kıhralı,K.S. (2013) Küresel Isınma ve İklim Değişikliği ile Mücadelede Alternatif bir Çözüm: Metal Organik Kafesler (MOK);Sentez ve CO₂ Tutma, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 343470
- Lingamdinne ve dig. (2016) L.P., Koduru, J.R., Roh, H., Choi, Y., Chang Y., Yang, J.“Adsorption Removal of Co (II) From Waste-Water using graphenen oxide”,*Hydrometallurgy*, 165, 90–96,
- Liu, Y., Eubank, J.F., Cairns, A.J., Eckert,J., Kravtsov,V.C., Luebke,R., Eddaoudi, M. (2007). Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage." *Angewandte Chemie International Edition*
- Li, J., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Zhang, P., Song, B., Cao, W.-C., Liu, H,Y., Huan, S,Y.(2018). Zirconium-Based Metal Organic Frameworks Loaded on Polyurethane Foam Membrane for Simultaneous Removal of Dyes with Different Charges.*Journal of Colloid and Interface Science*, 527,267–279.201805028
- Li, K., Li, J., Zhao, N., Di, B., Ma, Y., Xu, L.(2020).Synthesis, Crystal Structures and Properties of Five Novel Coordination Polymers and Application in Removing Heavy Metals from Water.*Inorganica Chimica Acta*, 507, 119598.
- Li,J.,Dun,L.,Zeng,F.,Li,C., Su,Z.(2021). Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of a New Holmium(III) Coordination Polymer Involving 2,5-Dihydroxy-1,4-terephthalic Acid Dianion as Ligand, *Crystals* 11,1294.11111294
- Luo,Y.,Bernot,K.,Calvez,G.,Freslon,S.P.(2013). 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers. *CrystEngComm*,5, 1882–1896, 10.1039.
- Mahmoud,D.K., Mohd-Salleh, M.A., Karim,W.W., Idris, A., Zainal-Abidin, Z. (2012).Batch Adsorption of Basic Dye Using Acid Treated Kenaf Fibre Char:Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies.*Chemical Engineering Journal*, 181–182,449-457.
- Maiti,S.,Dhawa,T.,Kumar,A., Mallik, Mahanty,S.(2017). CeO₂@C derived from benzene carboxylate bridged metal–organic frameworks: ligand induced morphology evolution and influence on the electrochemical properties as a lithium-ion battery anode, *Sustainable Energy Fuels*.1,288

- Mittal, A., Thakur, V., Gajbe, V. (2012). Evaluation of adsorption characteristics of an anionic azo dye Brilliant Yellow onto hen feathers in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 19,2438–2447.
- Mohan, G.V.K., NagaBabu, A., Kalpana, K., Ravindhranath, K. (2016). Activated red mud as an adsorbent in the removal of anionic dye, brilliant yellow dye, from polluted waters. *International Journal of ChemTech Research*, 9(11) (2016) 01–15.
- Seherino,B.,Abdul-Halim,S.N.,Shahabuddin,S.,Mohamad,S.(2021).Simultaneous removal of carcinogenic anionic and cationic dyes from environmental water using a new Zn-based metal–organic framework. *Separation Science and Technology* 330-343, 10.1080/01496395.2020.1713815
- Stock,N.,Biswas,S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* (112),933-969
- Öğütçü, Ö. (2007). Doğal Adsorban Maddelerin İyonik ve Moleküler Adsorpsiyon Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 202347
- Örtün, H. (2019). .Modifiye Edilmiş Grafen Oksit ile Atık Sulardan Bazı Kirliliklerin Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli,543961
- Özcan, Y.(1984).*Tekstil Elyaf Boyama Tekniği*,(2557) İstanbul Üniversitesi Fatih yayın Evi Matbası,İstanbul: Fatih Yayın Evi,
- Özdemir,İ., Tekin,N, Kara,A. (2019). Magnetic porous polymer microspheres:Synthesis, characterization and adsorption performance for the removal of phenol. *Journal of MacroMolecular Science ,Part a: Pure And Applied Chemistry*. 56(6). 564–576
- Özkılıç,M,A. (2019). Nohuttan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerine Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 611435
- Öztürk,G. (2018). Farklı Adsorbanlar Kullanılarak Atık Sulardan Reaktif Boyaların Gideriminde Adsorpsiyon Koşullarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik,512012
- Pettinari,C., Marchetti,F.,Mosca,N.,Tosi,G.,Drozdov,A.(2017). Application of Metal – Organic frameworks *Society of Chemical Industry*,(66),731-744. DOI:10.1002/pi.531
- Pourfaraj, R., Fatemi, S.J., Kazemi, S.Y., Biparva, P.(2017). Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow.*Journal of Colloid and Interface Science*, 508 ,65–74.

- Puvaneswari, N, Muthukrishnan, J, Gunasekaran, P. (2006), Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes , *Indian Journal of Experimental Biology*, 44(26), 618-619-620.
- Hsieh,P.Y. (2011).Syntheses, Structures And Properties Of Nanoporous Metalorganic Framework Materials, Doctor of Philosophy, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, United States of America,PHIL899
- Paz,R.,Viltres,H., Gupta,N.K., Leyva,C. (2021). Fabrication of magnetic cerium-organic framework-activated carbon composite for charged dye removal from aqueous solutions.*Journal of Molecular Liquids* 337,1-13.116578
- Ren,M,J., Zhang,Z., Zhao,P. Zhang,J. (2008). Three-Dimensional Metal-Organic Hybrid Material Bearing an Open-Framework Self-Assembled by Mononuclear Cerium Benzene Tetracarboxylate Complex, *Asian Journal of Chemistry*, 20(5), 3687-3701
- Revathi, D., Karthikadevi, K., Kannan, C.(2019). A simple chemical precipitation of ceria based (Sm doped-CGO) nanocomposite: structural and electrolytic behaviour for LT-SOFCs.*Journal of Environmental Nanotechnology*, 8(1), 35–41.
- Rona,E,B. (2019). Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metallerin Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,597131
- Salleh,M.A.M.,Mahmoud, D.K., Abdul Karim, W.A.W., Idris, A. (2011). Cationic Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes:A Comprehensive Review, *Desalination*, 280,1–13.
- Saygı,S.(2017). Kil Katkılı POLI(HIPE) Adsorban Üzerinde Metil Moru Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu, Kinetik, İzoterm ve Termodinamik İncelemeler. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 478594
- Sen,T.K., Afroze,S., Ang,H.M. (2011), Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 218, 499-515.
- Sun, D.,Ma,S.,Ke,Y., Collins D,J., Zhou, H-C. (2006). An ,Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake.*Journal of the American Chemical Society* 128(12),3896-3897.
- Sülkü,A.S. (2012). Atık Sulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 322664
- Surib,N.A., Sim,L.C., Leong, K.H., Kuila, A., Saravanan, P., Lo, K.M., Ibrahim, S., Bahnemann, D., Jang, M. (2017). Ag⁺ , Fe³⁺ and Zn²⁺ Intercalated Cadmium (II)-MetalOrganic Frameworks for enhanced Day Light Photocatalysis. *Royal Society of Chemistry Advances* 3(361) , 51272–51280

- Şener, S. (2008). Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 138, 207-214.
- Tabatabaee, M., Sharif, M.A., Vakili, F., Saheli, S. (2009). Hydrothermal synthesis and structural studies of a new coordination polymer of lanthanum(III) with benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *Journal of Rare Earths*, 27(3), 356–361
- Tekin, N., Şafaklı, A., Bingöl, D. (2015). Process modeling and thermodynamics and kinetics evaluation of Basic Yellow 28 adsorption onto sepiolite, *Desalination and Water Treatment* 54. 2023–2035
- Teymourfamianasl, M. (2016). LPG'de Bulunan Tiyofenin MOF'larda Adsorpsiyon Simülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 421235
- Trukawka, M., Cendrowski, K., Peruzynska, M., Augustyniak, A., Nawrotek, P., Drozdik, M., Mijowska, E. (2019). Carbonized metal-organic frameworks with trapped cobalt nanoparticles as biocompatible and efficient azo-dye adsorbent. *Environmental Sciences Europe*, 31, 56. 10.1186/s12302-019-0242-9
- Türkyılmaz, H. (2011). Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi ile F Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 295192
- Uzgör, R. (2008). Portakal Kabuğu Külü Üzerine Mavi Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 177350
- Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, (9780471297413) John Wiley & Sons United States of America: Inc. Publication,
- Yıldırım, E. (2003). Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 133393
- Yıldırım, Ö. (2016). Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 44262
- Yoshida, H., Fukuda, S., Okamoto, A., Kataoka, T. (1991). Recovery of Direct Dye and Acid Dye by Adsorption on Chitosan Fiber – Equilibria. *Water Science and Technology*, 23, 1667–1676.
- Wang, K., Wu, J., Zhu M., ZhenZheng, Y., Tao, X. (2020). Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 284, 121200

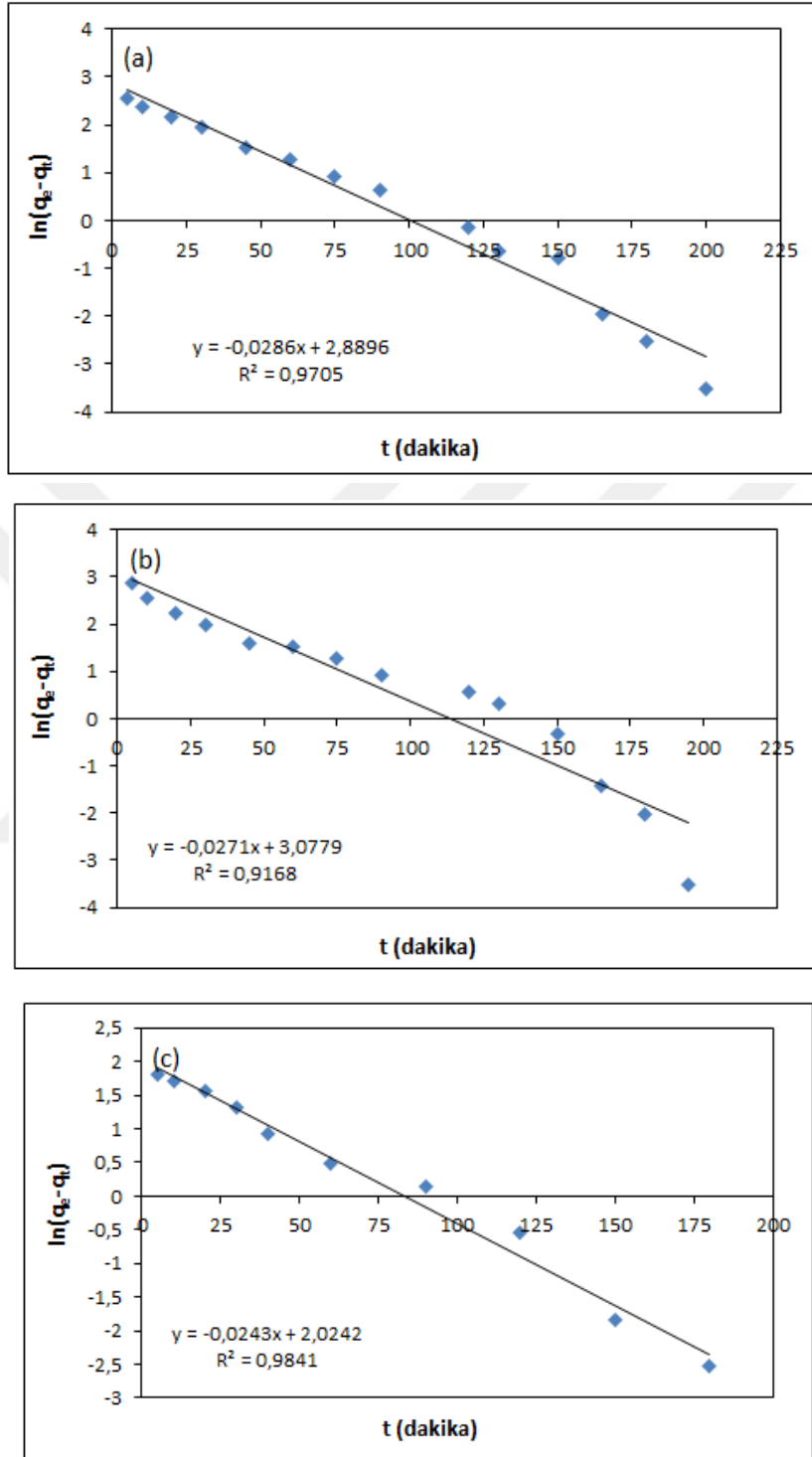
Wang, S., Wei, J., Lv, S., Guo, Z., Jiang, F., Clean .(2013). Removal of Organic Dyes in Environmental Water onto Magnetic-Sulfonic Graphene Nanocomposite. *Soil, Air, Water*, 41(10),992–1001. 10.1002/clen.201200460

Xiao, Y., Zhang, C., Qin, Y., Wu, C., Zheng, X. (2018). Highly Efficient Removal of As(V) from Aqueous Solutions Using a Novel Octanuclear Zn(II)-Based Polymer: Synthesis, Structure, Properties and Optimization Using a Response Surface methodology.*Journal of Solid State Chemistry*,264,6–14.

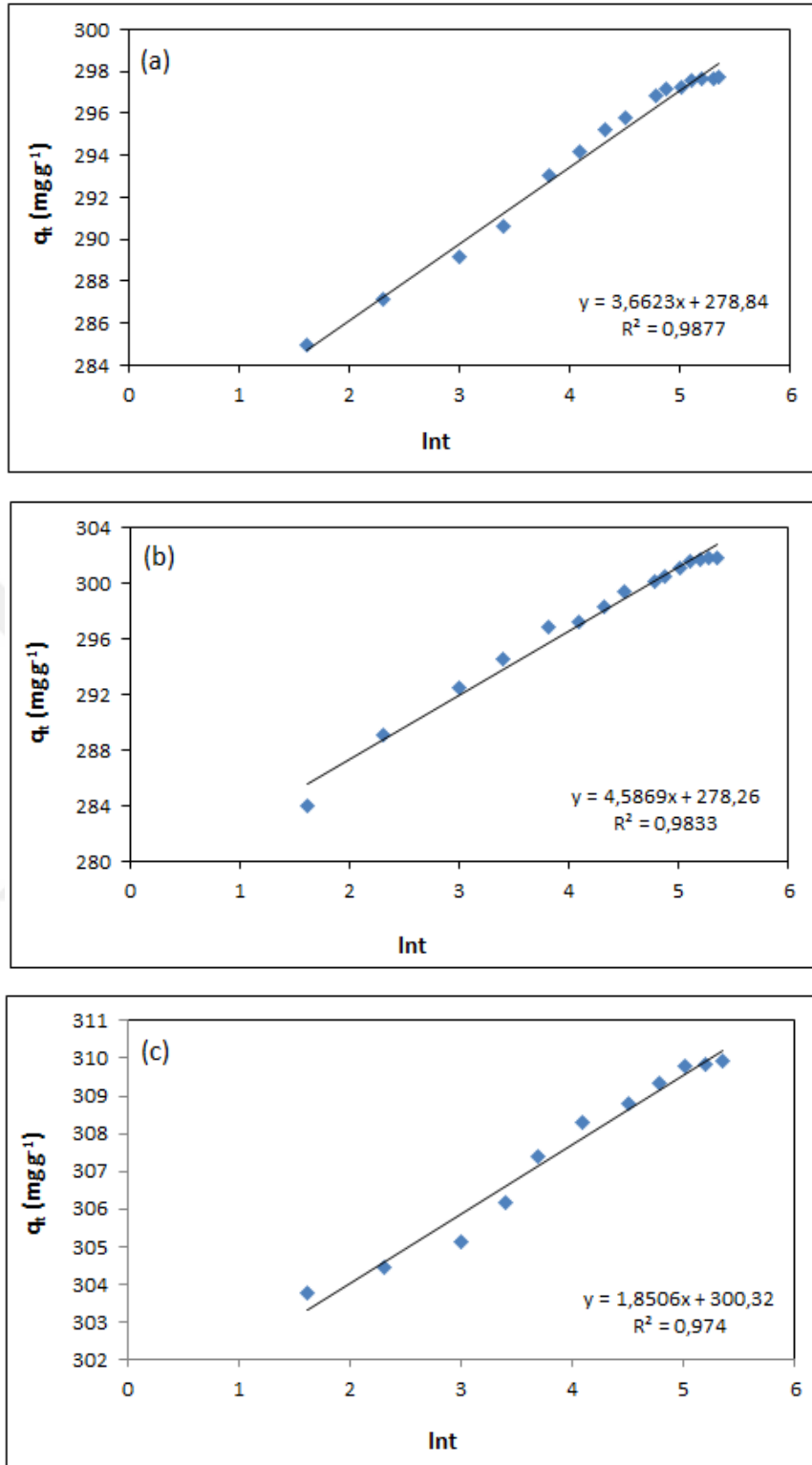




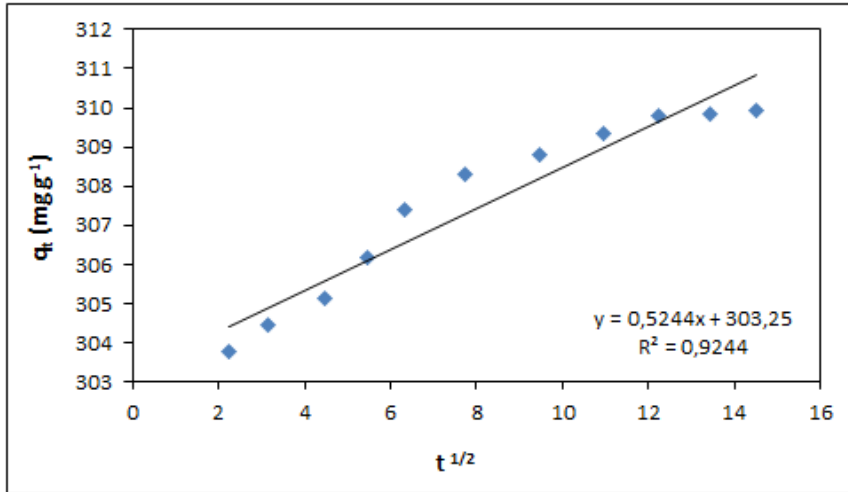
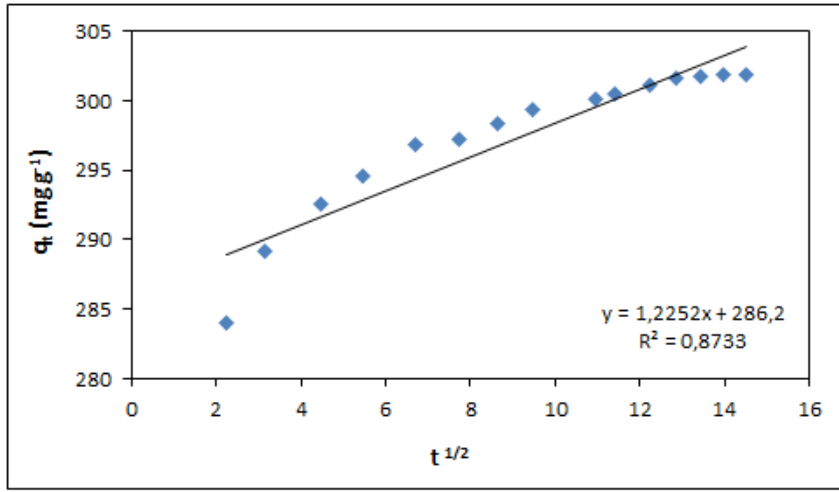
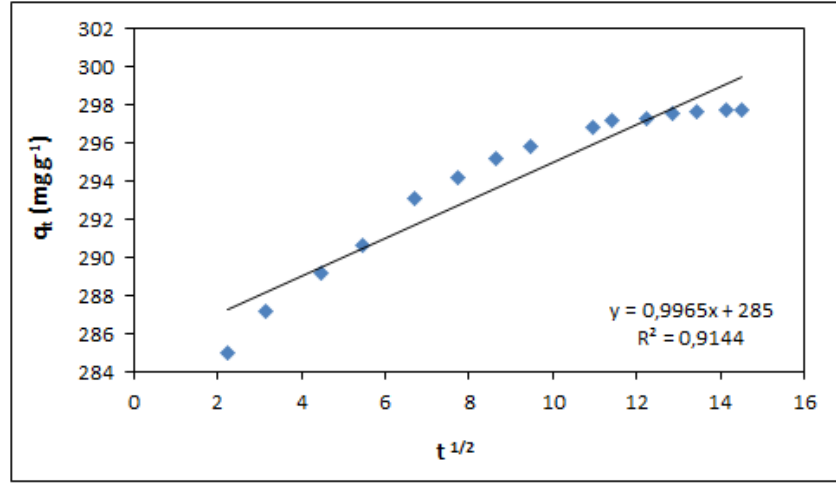
Ek-A



Şekil A.1. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C'deki yalancı-birinci derece kinetik grafikleri.

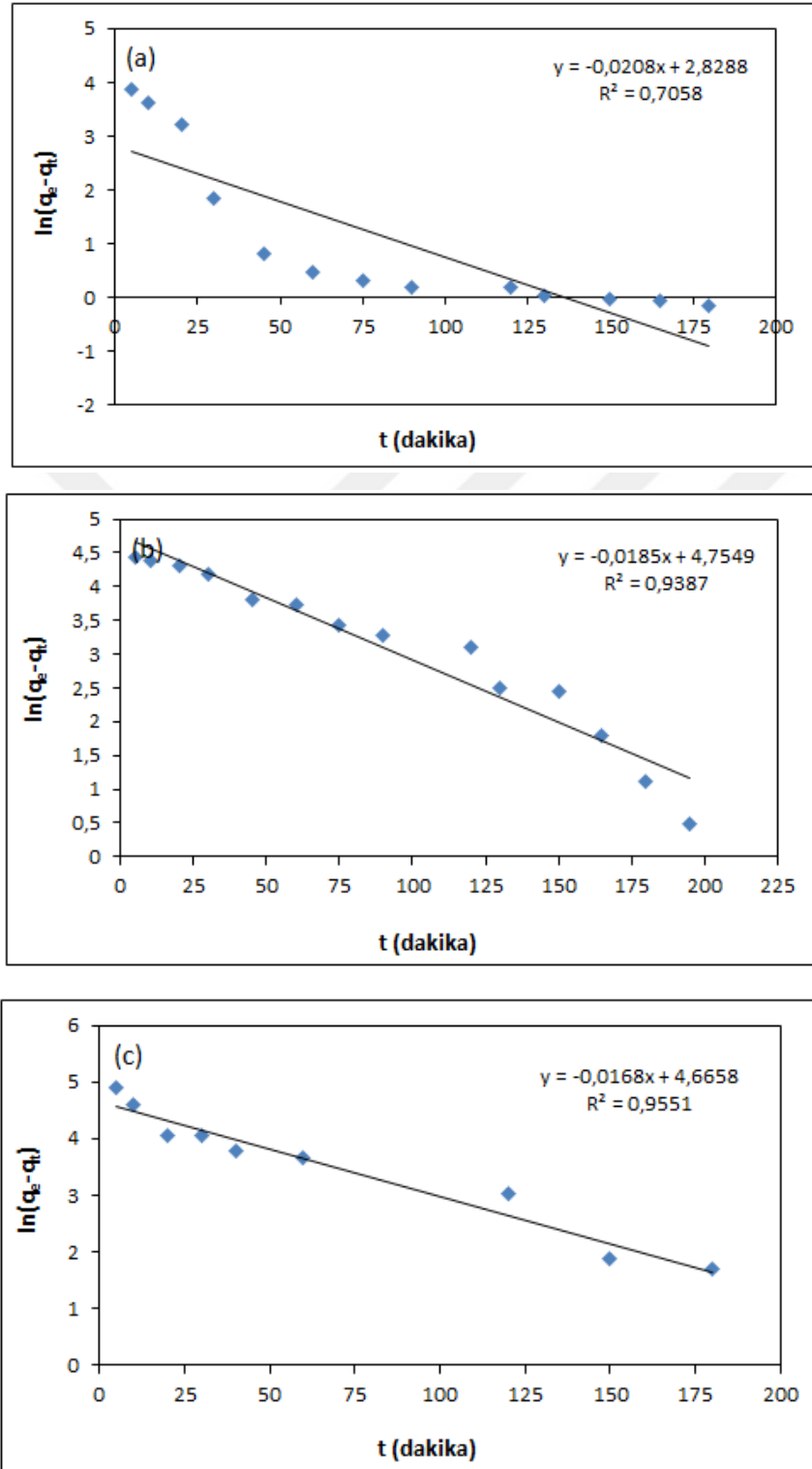


Şekil A.2. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C'deki Elovich kinetik grafikleri.

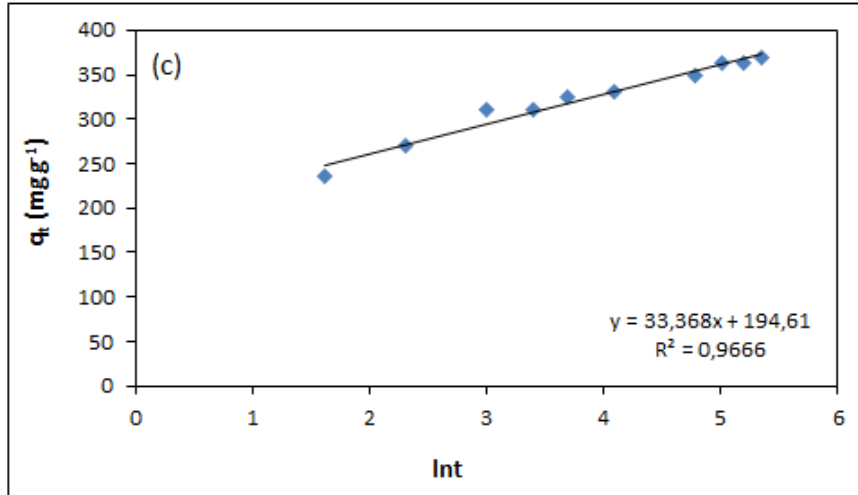
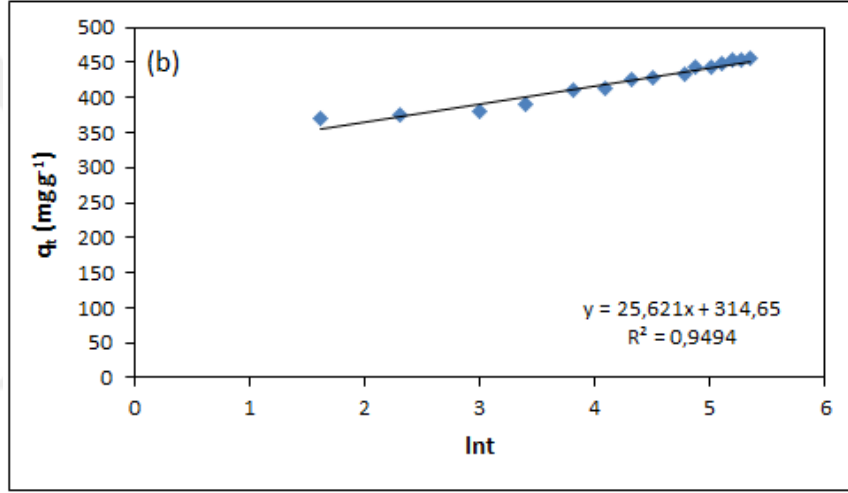
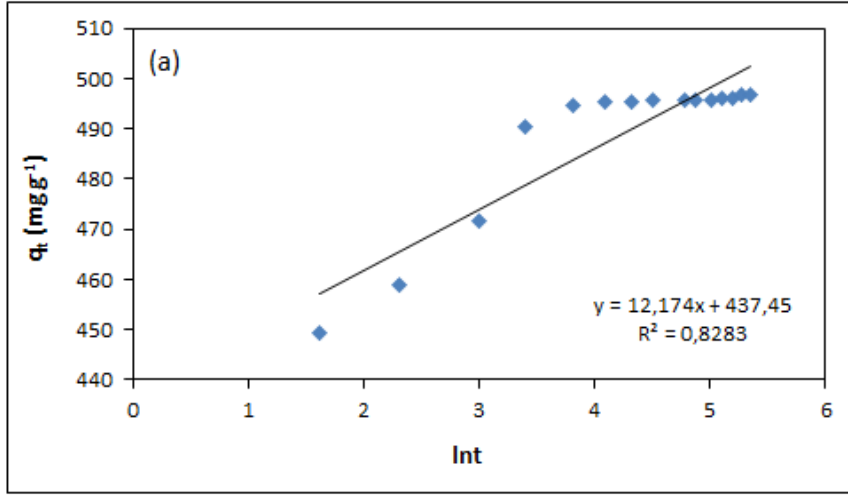


Şekil A.3. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C'deki parçacık içi difüzyon kinetik grafikleri.

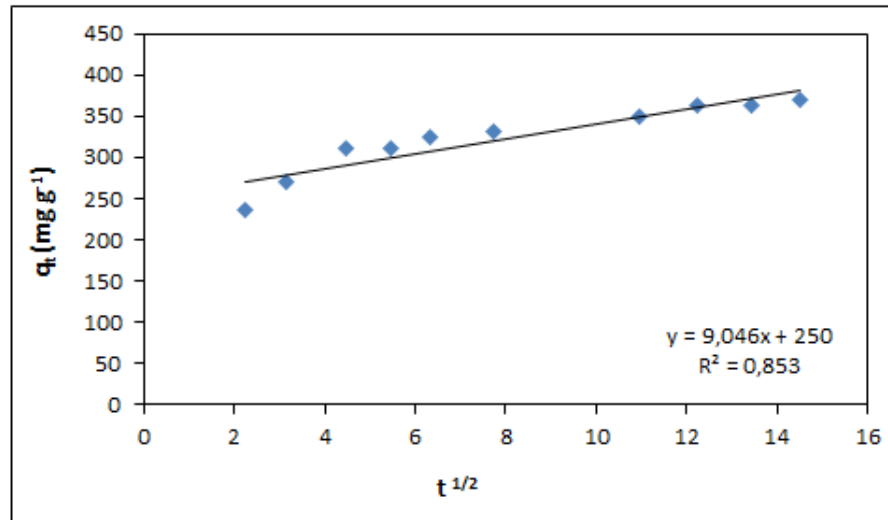
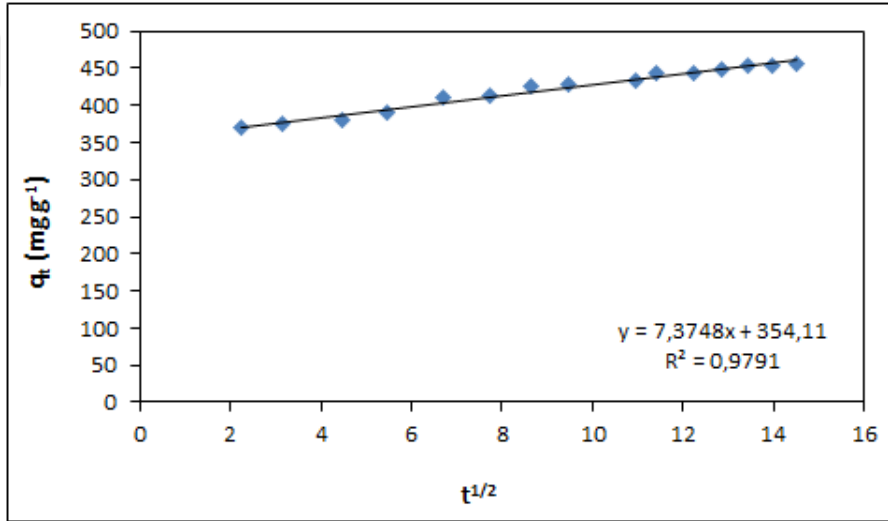
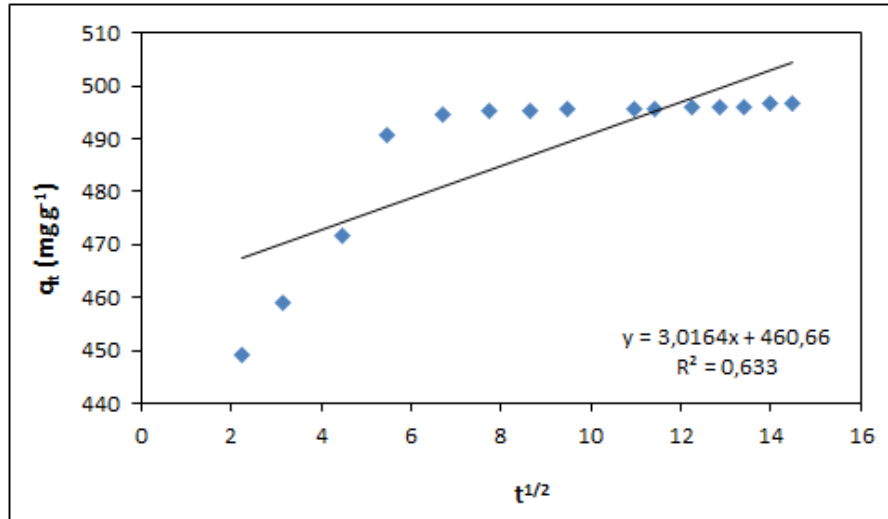
Ek-B



Şekil B.1. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C’deki yalancı-birinci derece kinetik grafikleri.

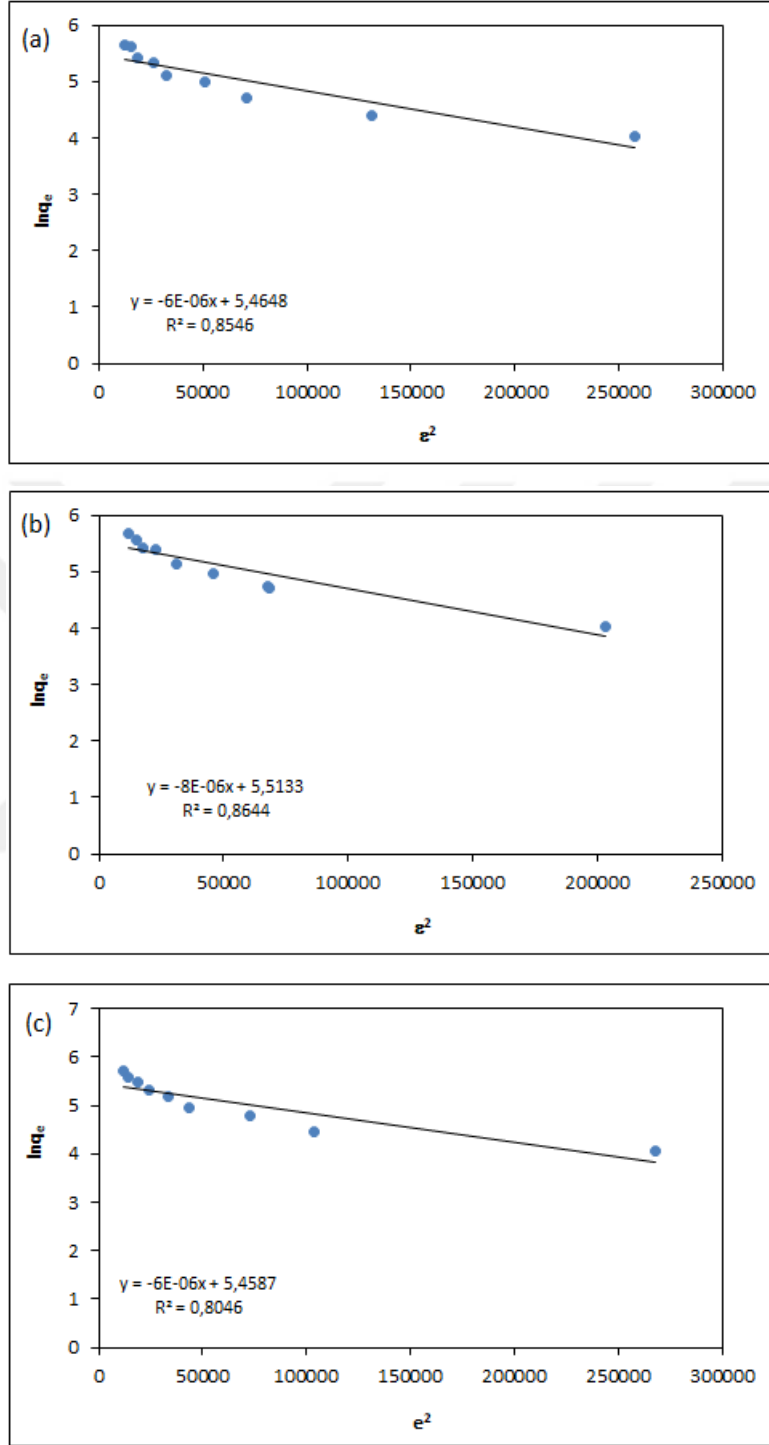


Şekil B.2. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C'deki Elovich kinetik grafikleri.

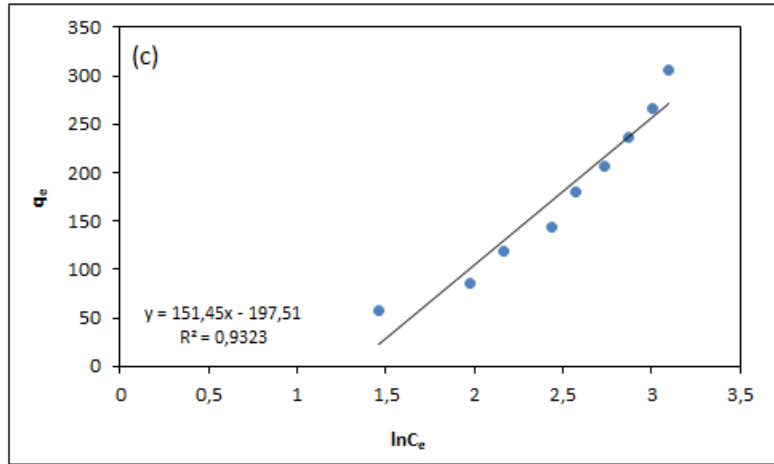
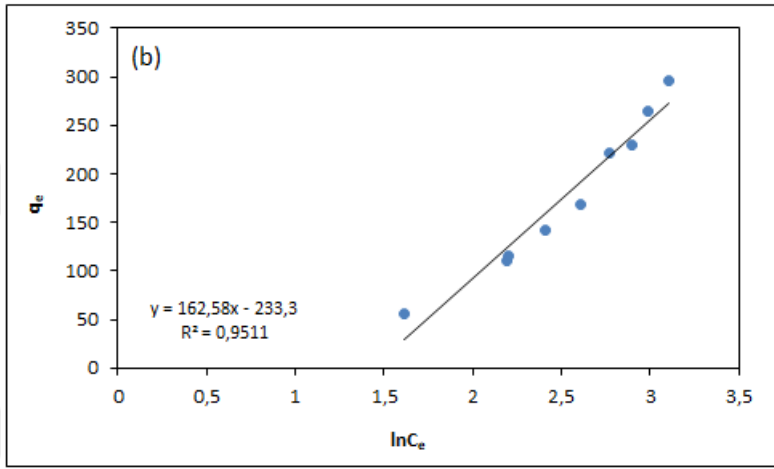
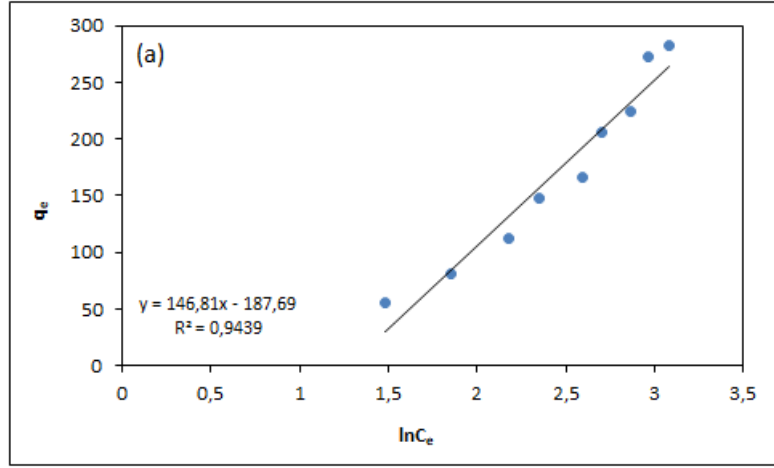


Şekil B.3. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C, ve (c) 45 °C'deki parçacık içi difüzyon kinetik grafikleri.

Ek-C

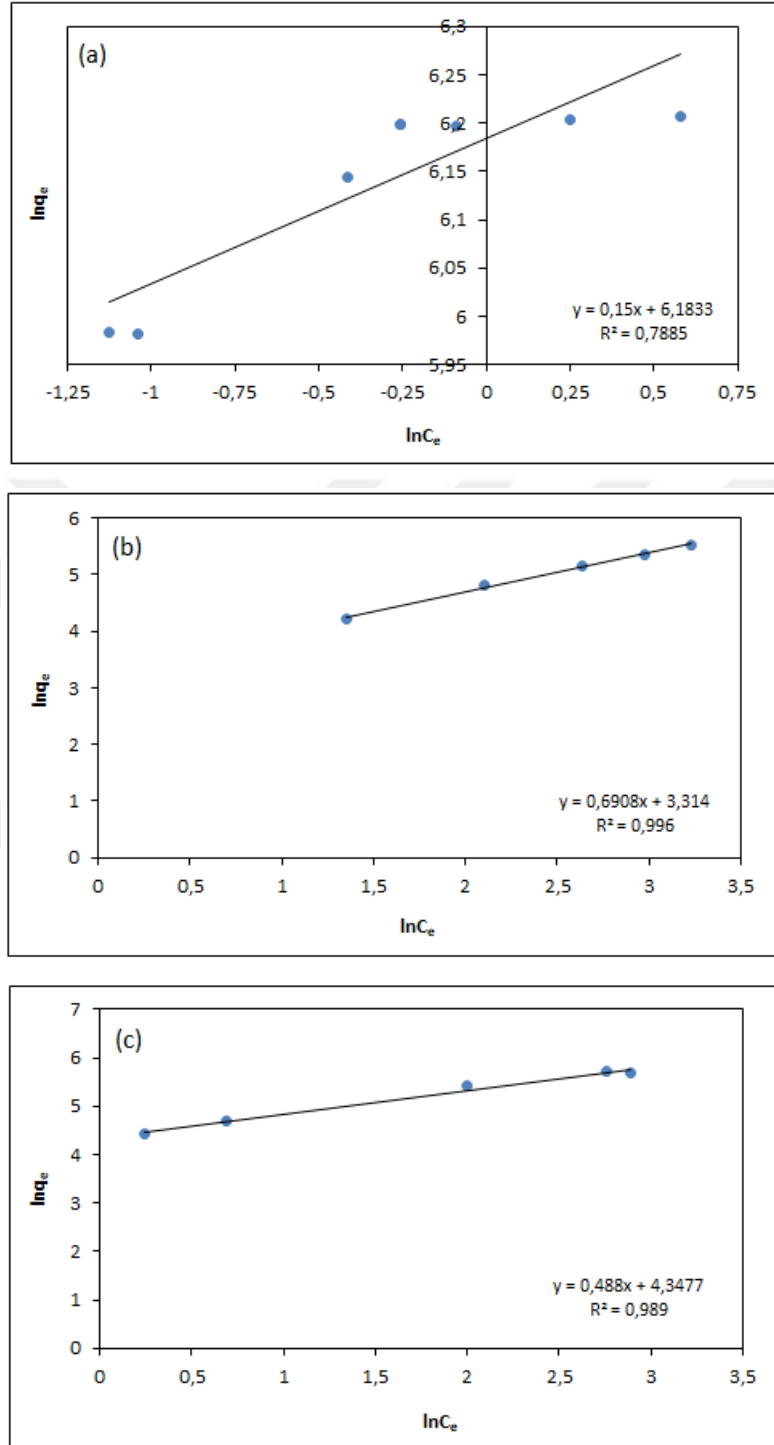


Şekil C.1. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği.

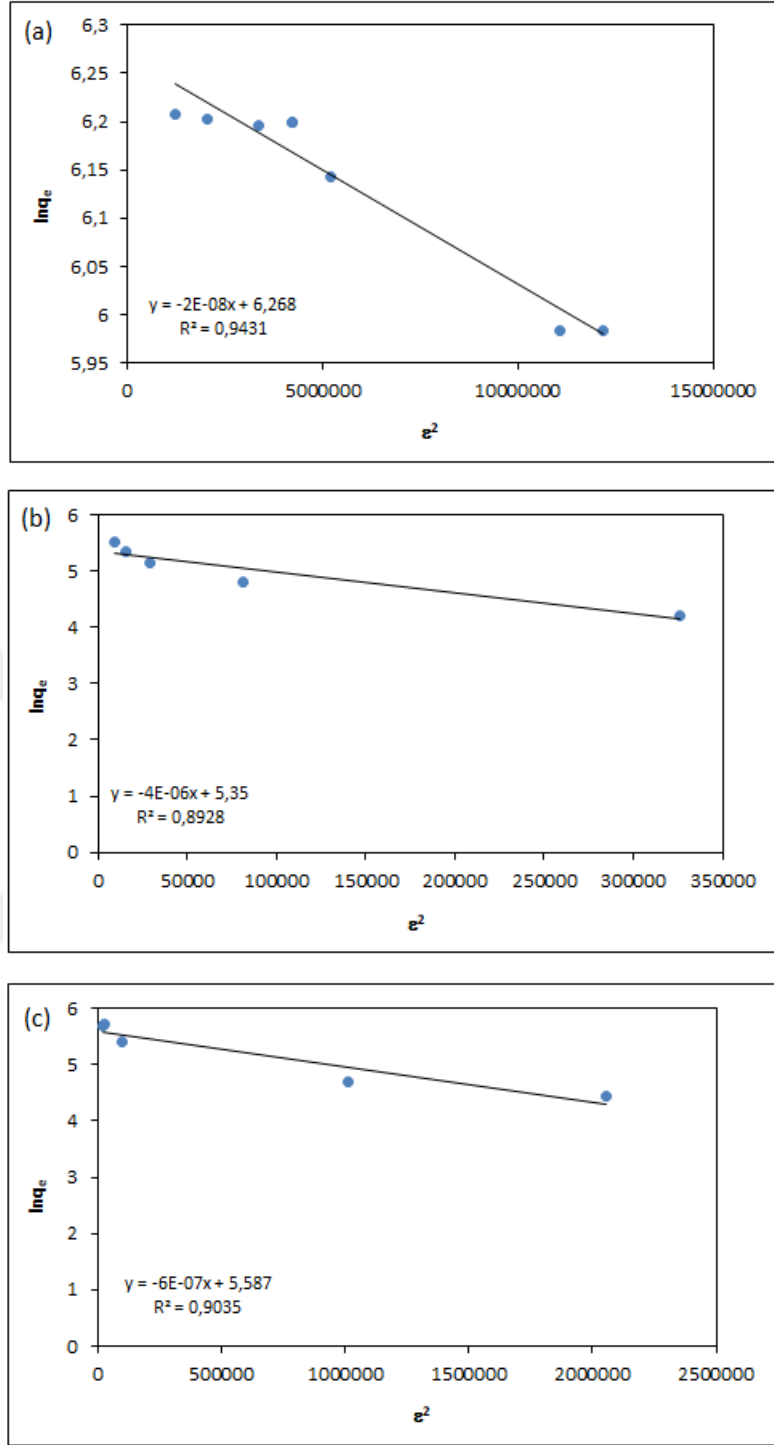


Şekil C.2. Ce-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki Temkin izoterm grafiği.

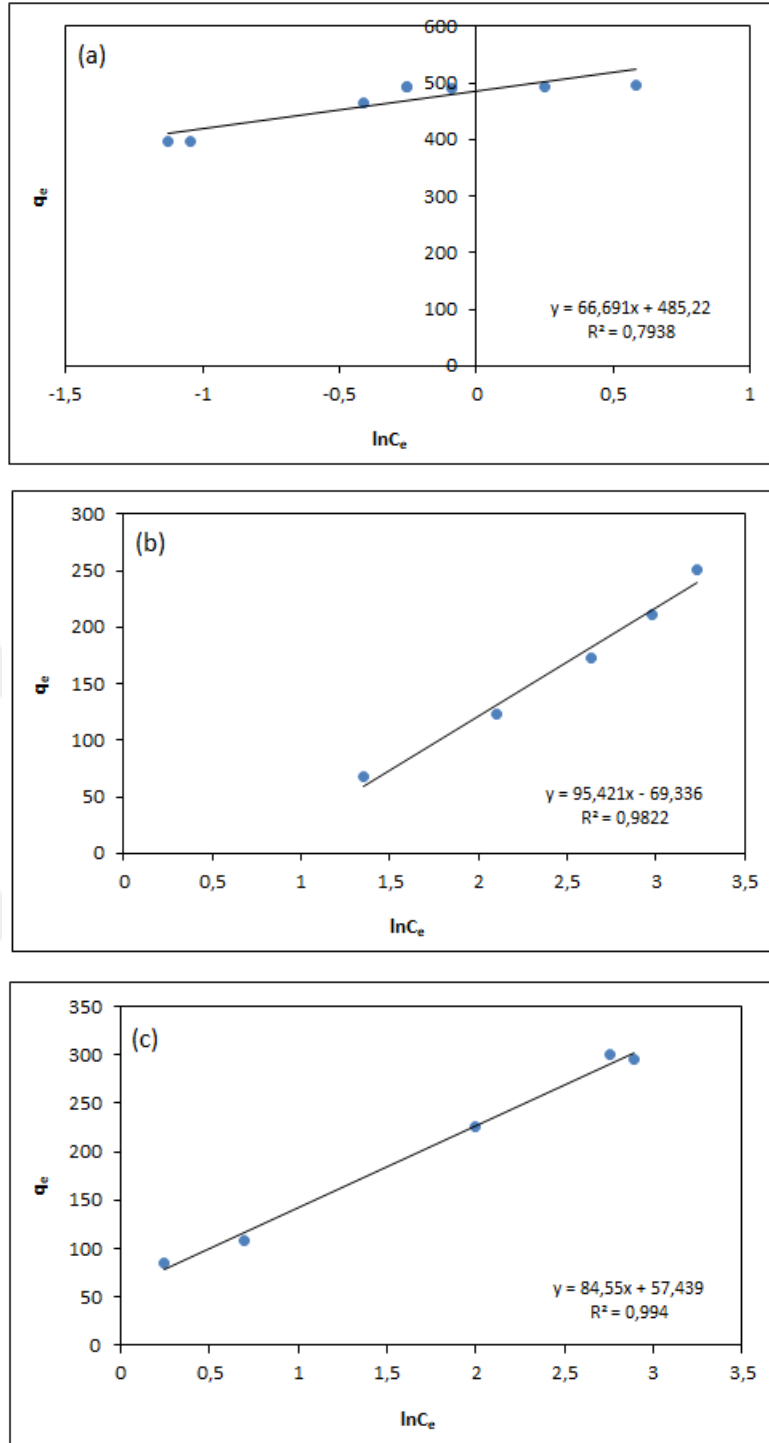
Ek-D



Şekil D.1. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki Freundlich izoterm grafiği.



Şekil D.2. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C’deki Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği.



Şekil D.3. Ho-MOF üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için (a) 25 °C, (b) 35 °C ve (c) 45 °C'deki Temkin izoterm grafiği.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

TEKEL M.D, Tekin N, Subasat H.K.,Çoban M.B.,(2020) "Adsorption Of Textile Dye From Aqueous Solution By Metal-Organic Framework (MOF)" *5.International Conference on Material Science and Technology, (IMSTEC 2020)*, Nevşehir Hacı Bektas Veli University, Cappadocia,Turkey



ÖZGEÇMİŞ

İlkokul öğrenimini Eşrefbey orta okulu, lise öğrenimini Sarkuysan Anadolu Lisesi'nde 2009 yılında tamamladı. 2010-2014 yılları arasında Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Bölümünde öğrenim gördü. 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Gebze Ülker Bisküvi San.AŞ 'de Kalite Kontrol Kimyageri olarak işe başladı ve halen devam etmektedir. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

