

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIĞIRKUYRUĞU BİYOKÜTLESİ YARDIMIYLA ATIK SUDAN
METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ**

ELİF SERDAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. JALE GÜLEN**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIĞIRKUYRUĞU BİYOKÜTLESİ YARDIMIYLA ATIK SUDAN
METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ**

Elif SERDAR tarafından hazırlanan tez çalışması 30.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Y. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez konumla ilgili labaratuvarında deney çalışmaları, literatür taramaları ve tezin yazım aşaması sürecinde içtenliği ve yardımseverliğiyle benden desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Jale GÜLEN'E, ayrıca çalışmalarım boyunca yanımda olan ve tezde daha ümitli ilerlememi sağlayan bölüm arkadaşım Ezgi UÇAR'a ve son olarak başarılarımda emeği büyük olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2016

Elif SERDAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
ADSORPSİYON	3
2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	4
2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	4
2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	5
2.1.3 İyonik Adsorpsiyon	5
2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	6
2.2.1 Sıcaklık	6
2.2.2 Adsorban.....	6
2.2.3 Adsorbat	6
2.2.4 pH.....	6
2.2.5 Yüzey Alanı.....	7
2.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.3.1 Freundlich İzotermi.....	8
2.3.2 Langmuir İzotermi	8

2.3.3	Tempkin İzotermi.....	10
2.3.4	Dubinin-Radushkevich İzotermi	10
2.4	Adsorpsiyon Kinetiği	11
2.5	Adsorpsiyon Termodinamiği	13
BÖLÜM 3		
BOYAR MADDELER.....		15
3.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	16
3.2	Boyar Maddelerin İnsan Sağlığı Ve Çevre Üzerindeki Etkisi	19
BÖLÜM 4		
KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....		21
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		28
5.1	Kullanılan Maddeler	28
5.1.1	Metilen Mavisi	28
5.1.2	SığırKuyruğu ve Hazırlanması	29
5.1.3	Sığirkuyruğunun Dozajının Belirlenmesi.....	30
5.2	Kullanılan Cihazlar	31
5.3	Adsorplama Yöntemi	31
BÖLÜM 6		
BULGULAR VE TARTISMA.....		34
6.1	Dengeye Gelme Süresinin Saptanması	34
6.2	Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi.....	35
6.3	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	36
6.4	pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	38
6.5	Adsorpsiyona Kimyasalların Etkisi.....	39
6.6	Adsorpsiyona Artan Madde Miktarının Etkisi Ve Ultrasonik Etki	40
6.7	Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermilere Uygulanması.....	41
6.8	Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	45
6.8.1	Sınır Tabakası Difüzyonu Etkisi	45
6.9	Parçacık İçi Difüzyon Etkisi	48
6.10	Kinetik Modelleme.....	51
6.10.1	Birinci Dereceden Hız Etkisi.....	51
6.10.2	Yalancı İkinci Dereceden Hız Etkisi	54
6.10.3	İkinci Derece Hız Etkisi	58
6.11	Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	60
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		62
KAYNAKLAR		64

ÖZGEÇMİŞ.....	69
---------------	----

SİMGE LİSTESİ

a	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
a_t	Tempkin izoterm sabiti (mg/g)
b	Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b_t	Tempkin izoterm sabiti (L/mg)
C_0	Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)
C_a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Dengedeki cözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Herhangi bir t zamanında cözeltide kalan adsorbat değışimi (mg/L)
E	Dubinin-Radushkevich görünür adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K	İkinci derece hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$)
k	Sınır tabakası difüzyon sabiti (dakika^{-1})
k_1	Birinci derece hız sabiti (dakika^{-1})
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$)
K_c	Görünür denge sabiti
K_c°	Standart termodinamik denge sabiti
K_F	Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [$\text{mg/g} \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$]
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-0.5}$)
m	Adsorban miktarı (g)
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
q_d	Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)
q_e	Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	Herhangi bir t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	Mutlak Sıcaklık (K)
t	Zaman (dakika)
V	Hacim (L)
β	Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol^2/kJ^2)
ϵ	Polanyi potansiyeli (kJ/mol)
ΔC	Başlangıçtaki ve dengedeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki fark (mg/L)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerjisi değışimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH°	Entalpi değışimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS°	Entropi değışimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

KISALTMA LİSTESİ

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DR	Dubinin-Radushkevich
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	Metilen Mavisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektrton Mikroskobu
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X Işını Saçınımı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki 3
Şekil 2.2	Çözelti içerisinde adsorban partikülü 4
Şekil 2.3	Fiziksel adsorpsiyon 5
Şekil 5.1	Metilen mavis molekülünün açık formülü 28
Şekil 5.2	Farklı adsorban dozlarındaki adsorplanma yüzdeleri 31
Şekil 5.3	Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği 32
Şekil 6.1	20 °C’de metilen mavisinin adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresinin grafiği 34
Şekil 6.2	20 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi.. 35
Şekil 6.3	20 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi 36
Şekil 6.4	Başlangıç konsantrasyonlarına karşılık dört farklı sıcaklıktaki adsorplama kapasitelerinin değişimi 37
Şekil 6.5	Farklı pH değerlerine ait denge konsantrasyonları..... 38
Şekil 6.6	Farklı pH değerlerine karşılık adsorplama kapasitesi değerleri 39
Şekil 6.7	Farklı pH değerlerine karşılık adsorplama yüzdelerinin değerleri 39
Şekil 6.8	Eklenen kimyasalların adsorpsiyon kapasitesine etkisi 40
Şekil 6.9	Artan madde miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi..... 41
Şekil 6.10	Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde ultrasonik etki 41
Şekil 6.11	Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izoterm doğruları 42
Şekil 6.12	Dört farklı sıcaklıktaki Langmuir izoterm doğruları..... 42
Şekil 6.13	Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi..... 43
Şekil 6.14	Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Raduskevich izotermi..... 43
Şekil 6.15	20 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi 45
Şekil 6.16	30 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi 46
Şekil 6.17	40 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi 46
Şekil 6.18	50 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi 47
Şekil 6.19	20 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları 49
Şekil 6.20	30 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları 49

Şekil 6.21	40 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları	50
Şekil 6.22	50 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları	50
Şekil 6.23	20 °C’de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları ..	52
Şekil 6.24	30 °C’de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları ..	52
Şekil 6.25	40 °C’de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları ..	53
Şekil 6.26	50 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki birinci derece hız doğruları	53
Şekil 6.27	20 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları.....	55
Şekil 6.28	30 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları.....	55
Şekil 6.29	40 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları.....	56
Şekil 6.30	50 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları.....	56
Şekil 6.31	20 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları .	58
Şekil 6.32	30 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları .	58
Şekil 6.33	40 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları .	59
Şekil 6.34	50 °C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları .	59
Şekil 6.35	Farklı sıcaklıklarda standart termodinamik denge sabiti grafiğı.....	61

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1	Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 6.1	Farklı başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıklarda yüzde adsorpsiyon değerleri	37
Çizelge 6.2	Farklı başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi değerleri	38
Çizelge 6.3	Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm sabitleri.....	44
Çizelge 6.4	Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki sınır tabakası difüzyon eğrilerinin korelasyon katsayıları	47
Çizelge 6.5	Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki sınır tabakası difüzyon hız sabitleri	48
Çizelge 6.6	Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri	51
Çizelge 6.7	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki birinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları	54
Çizelge 6.8	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki birinci derece hız sabitleri.....	54
Çizelge 6.9	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları	57
Çizelge 6.10	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri	57
Çizelge 6.11	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki ikinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları	60
Çizelge 6.12	Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki ikinci derece hız sabitleri.....	60
Çizelge 6.13	Metilen mavisi adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerji değişimi, standart entalpi ve standart entropi değerleri	61

**SIĞIRKUYRUĞU BİYOKÜTLESİ YARDIMIYLA ATIK SUDAN
METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ**

Elif SERDAR

Kimya ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Jale GÜLEN

Boyar maddeler; çeşitli ürünleri boyamak ve bu ürünleri çevre şartlarına karşı daha dayanıklı hale getirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddelerin çok az oranda kullanımları bile çevre ve insan sağlığı açısından zararlı etkiler gösterebilmektedir. Geniş ölçüde kullanımları ise ekosistemde önemli çevresel sorunlara sebebiyet verebilmektedir. Endüstriyel kaynaklı boyar madde bulunduran atık suların arıtımı kolay değildir ve ayrıca ileri arıtma tekniği gerektirir. Adsorpsiyon prosesi, bu türdeki atık suların arıtımında yaygın ve etkili olarak kullanılan ve önemi gittikçe artan bir yöntemdir. Bu çalışmada sığırkuyruğundan elde edilen biyokütle yardımıyla; metilen mavisinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenerek, yapılan deneylerde sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, artan madde miktarı, ultrasonik etki ve ortama ilave edilen kimyasalların adsorpsiyonun verimine olan etkileri gözlenmiştir. Deneylerin ardından elde edilen verilerin; Freundlich, Langmuir, Temkpin ve Dubinin-Radushkevich gibi izoterm modellerine olan uygunluğu tespit edilmeye çalışılmıştır. En son olarak da adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenerek; adsorpsiyon hızını belirleyen mertebe ve adsorpsiyonun serbest Gibbs enerjisi, entalpisi ve entropisi gibi değerler hakkında bilgi edinilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sığırkuyruğu, metilen mavisi, adsorpsiyon, atık su

**ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM WASTEWATER BY USING
BIOMASS NAMED VERBASCUM THAPSES**

Elif SERDAR

Department of Chemical and Metallurgical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Jale GÜLEN

Dyestuffs are widely used to colorize some products and strengthen them against the environmental circumstances. Even only small amount of usage of the dyestuffs may cause harmful effects for human health and the environment. Large amount of usage of them causes significant environmental problems in the ecosystem. The treatment of wastewaters which contain dyestuffs is not easy and requires advanced treatment process. Adsorption process is a method, which is widely and effectively used in the treatment of this kind of wastewaters and its importance is increasing. In this study, the adsorption of methylene blue from aqueous solutions by verbascum thapses was investigated. The effects of some parameters on the adsorption yield such as temperature, pH, initial MB concentration, increasing adsorbent amount, ultrasonic effect were examined. It was tried to find the compatibility of the experimental data to the isotherm models such as Freundlich, Langmuir, Tempkin and Dubinin-Radushkevich. Finally, kinetics and thermodynamics of the adsorption were investigated and got knowledge about the reaction limiting step, free Gibbs energy, enthalpy and entropy of the adsorption.

Keywords: Verbascum Thapses, methylene blue, adsorption, wastewater

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Endüstriyel gelişmeler; dünya nüfusunun ve yaşamsal ihtiyaçların artışıyla paralel olarak artmıştır. İnsanlığın hayat koşullarını iyileştirebilmek amacıyla gerçekleşen bu endüstriyel işlemlerin akabinde, çevre ve insan sağlığını önemli ölçüde tehdit eden kirlilikler meydana gelmektedir. Boyar maddeler ve zehirli ağır metaller bu kirliliklerin büyük kısmını teşkil etmektedir. Çeşitli endüstri alanlarında boyar maddelerin kullanımlarının artması, meydana gelen atık suların daha fazla miktarda renk yüküne sahip olmasına neden olmaktadır. Bahsi geçen atık suların arıtılma olmaksızın deşarj edilmeleri alıcı su ortamında estetik görünüm açısından bozulmalara sebep olur. Bu atık sular, alıcı su ortamlarıyla canlı bünyesine erişebilmekte, ayrıca toksik ve kanserojenik etkide bulunmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı; atık suların arıtılması, özellikle sağlık açısından hayati önem taşımaktadır [1].

Atık sulardan renk gideriminin gerçekleşmesi için, çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemlerden başka biyolojik metotlar da kullanılmaktadır. Fiziksel/kimyasal arıtma yöntemlerinin arasında; flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon, membran prosesleri, anaerobik biyoteknoloji, ozon, ultra filtrasyon ve kimyasal oksidasyon gibi metotlar sayılabilir [2]. Bu yöntemlerin arasından en uygununu seçmenin zorlaşması; atık suda bulunan boyanın cinsine göre renk giderim veriminin farklılık göstermesinden dolayıdır [3].

1.2 Tezin Amacı

Boyar maddeler güneş gibi faktörlere karşı dayanıklı olduklarından dolayı çevre sularında kolayca bozunmazlar. Bu sebeple, boyar maddeler üretildikleri ve ayrıca kullanıldıkları yerlerin çıkışlarındaki sulardan bertaraf edilmelidirler. Atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlerden biyolojik yöntem; boyaların toksisitesinden dolayı uygulanamamakta, oksidasyon kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) düşürülmesini sağlayamamakta ve pıhtılaştırma da önemli atık bırakımına sebep olmaktadır. Tüm bunlardan dolayı, boyar madde gideriminde adsorpsiyon en uygun metot olarak göze çarpmaktadır [4].

Adsorpsiyon yöntemi, renk giderimi için oldukça etkindir. Adsorpsiyon prosesinin avantajları arasında; zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, göreceli olarak daha az miktarda kullanım alanı, organik maddelerin giderim verimlerinin yüksekliği, operasyon ve tasarımda geniş esneklik gibi parametreler sayılabilir [2]. En fazla kullanılan adsorban madde türü aktif karbondur, ancak bundan başka bentonit, zeolit ve odun külü gibi bazı ucuz adsorban maddeler de, ki üretimlerinin kolay olmasıyla bilinirler, renk giderimi prosesi için elverişlidirler. Ancak adsorpsiyon işleminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Adsorpsiyonun ilk yatırım maliyeti yüksektir. Adsorbanın düzenli olarak yenilenmesinin gerekliliği işletim maliyetini arttıran etkenlerdendir. Adsorpsiyon işleminden sonra; arıtmanın tam anlamıyla gerçekleşmesi için, organik madde oksitlenmelidir, çünkü adsorplanmış fazın sıvıdan katı faza geçmesi arıtma bakımından bir çözüm sunmamaktadır [3].

1.3 Hipotez

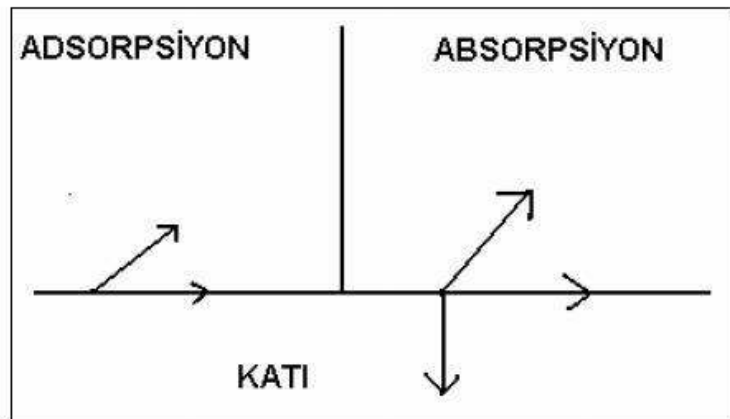
Bu deneysel çalışmada ise; metilen mavisi boyar maddesinin sığırkuyruğu adsorban bitkisi üzerinde adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonları, kimyasalların etkisi, artan madde miktarı ve ultrasonik etki gibi parametrelere bağlı olarak adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyonun hangi izoterm modelince daha iyi temsil edildiği belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

ADSORPSİYON

İki faz arasındaki yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu ve madde yoğunlaşmasının gerçekleştiği proses adsorpsiyon olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinde, bir fazda bulunan moleküller diğer fazın yüzeyinde birikir ve derişimi artar. Bu iki faz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı olabildiği gibi sıvı-katı da olabilmektedir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan madde adsorbat olarak isimlendirilirken adsorplayıcı faz adsorban olarak tanımlanır [5]. Adsorpsiyon; maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası denkleşmemiş kuvvetler dolayısıyla meydana gelir [6].

Katı faz üzerinde sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon, gaz adsorplanıyorsa basınç değişimi söz konusu olmaktadır. Absorpsiyonda ise, adsorpsiyondan farklı olarak yüzeyde tutunan madde katı içinde yayılmaktadır. Bu iki işlemin bir arada gerçekleşmesi sorpsiyon, tutunmuş halde bulunan moleküllerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon prosesi olarak adlandırılır [7].

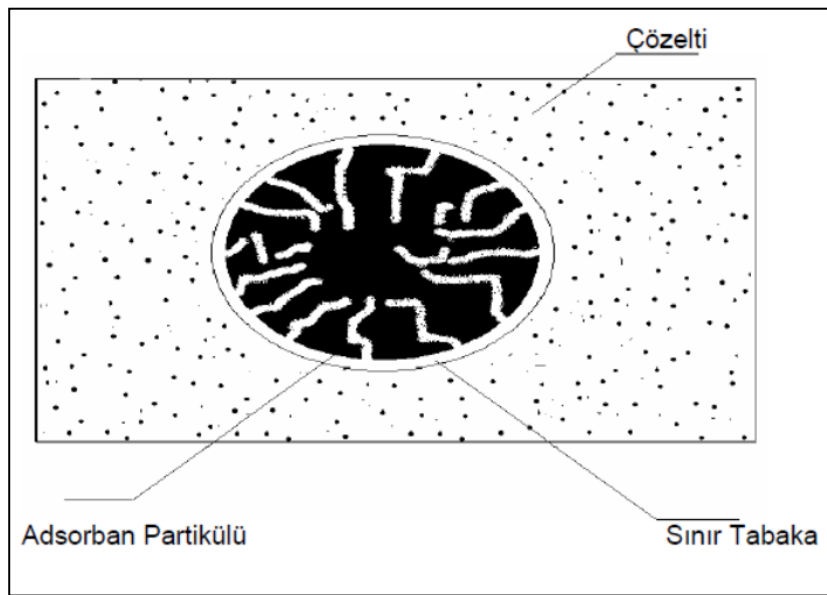


Şekil 2.1 Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki [7]

Katı yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon prosesi, sıvı ve gaz ortamdaki kirleticileri giderebilmesi açısından çevresel olarak büyük bir öneme sahiptir. Adsorpsiyon prosesi; yüksek oranda saflaştırma sağladığından dolayı arıtım işlemlerinin en son aşamasında sıklıkla kullanılmaktadır [8, 9].

2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Ayrılacak olan maddenin katıya duyduğu ilgi; yani başka bir ifadeyle çözücünden kaçma özelliği adsorpsiyon işleminin temel mekanizmasıdır. Sulu sistemlerde, bu iki özelliğin de kombinasyonu önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon esnasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri dinamik bir denge hali meydana getirir. Bir adsorban parçacığının çözelti içerisindeki vaziyeti Şekil 2.2’de gösterilmiştir [10].



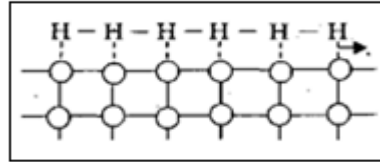
Şekil 2.2 Çözelti içerisinde adsorban partikülü [10]

Adsorplayan maddenin yüzeyiyle adsorplanan kimyasal bileşen arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak üç farklı türde adsorpsiyon prosesi bulunmaktadır.

2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Bu proseste, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon, sıcaklığın artması ile hızlı bir şekilde azalır. Termodinamik açıdan tersinirdir [11]. Moleküller

adsorban yüzeyine Van der Waals kuvvetiyle bağlı dururlar. Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanan madde ve katı moleküller arasındaki çekim sebebiyle kendiliğinden oluşan bir işlemdir [12]. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi (2-5 MJ/mol) düşüktür. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbanın geri kazanımı kolaydır [8].



Şekil 2.3 Fiziksel adsorpsiyon [12]

2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde, adsorplayıcı madde ve adsorplanan madde arasında kimyasal bir bağlanma söz konusudur. Kimyasal bağın uzunluğu duruma göre değişiklik gösterebilir ve bağlanma sürecinde klasik anlamda bilinen kimyasal bileşenlerin oluşmaması olasıdır. Yapışma kuvveti, fiziksel adsorpsiyondakine oranla çok daha büyüktür. Adsorpsiyon prosesi termodinamik anlamda tersinmezdir. Tek tabakalı olarak gerçekleşir. İşlem sırasında ortaya çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde dir. Aktivasyon enerjisi ise 10-50 MJ/mol gibi yüksek değerlerdedir. Bu sebepten dolayı, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıktaki ortamlarda daha hızlı bir şekilde meydana gelir [8].

2.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetleri sebebiyle, iyonik özellikli moleküllerin; yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması iyonik adsorpsiyon olarak tanımlanır. Ortamın pH ve iyonik şiddeti bu tür adsorpsiyona etki eden parametrelerdir. Ayrıca adsorban ile adsorplananın iyonik güçleri ve molekül büyüklükleri de önemlidir [13, 14].

2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.2.1 Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon üzerinde iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklık yükseldikçe, adsorbat moleküllerinin adsorban gözeneklerine ve sınır tabakasından difüzyonu artar. Ayrıca; sıcaklığın değişimi adsorplanma prosesinin denge kapasitesinde değişikliğe sebep olacaktır. Adsorpsiyon prosesi, genelde ekzotermiktir; yani sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artar. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı miktarı yoğunlaşma veya kristalleşme, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyindedir [15].

2.2.2 Adsorban

Adsorpsiyon derecesi, özgül yüzey oranı ile doğru orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı olarak açıklanır. Adsorbanın, parçacıklı ve gözenekli yapının sonucu olarak geniş yüzey alanlı olması beklenir [8].

2.2.3 Adsorbat

Suda az çözünebilen yapıdaki adsorbanlarda genelde, adsorpsiyon ile çözünenin sudaki çözünürlüğü ters orantılıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü çözünen bağı kuvvetleneceğinden dolayı adsorpsiyon derecesi azalır. İnorganik bileşikler az adsorplanır; çünkü hidrofilik (suda çözünebilen) yapıya sahiptirler. Hidrofobik maddeler ise tercihi adsorplanır [8].

2.2.4 pH

Önemli parametrelerden biri de çözeltinin pH'ıdır. Reaktif boyar maddelerle çalışmalar yapılmış ve bu çalışmaların sonucunda adsorpsiyon denge kapasitesinin çözeltinin pH'ıyla ters orantılı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Hifroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonuna çözelti pH'ı etkide bulunur. Bundan başka adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör de asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesidir. Genel olarak pH azaldıkça, sulu çözeltilerden organik çözeltilerin adsorpsiyonu artmaktadır.

2.2.5 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olarak tanımlandığından dolayı, maksimum spesifik yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Adsorpsiyonu arttıran parametreler; fazla gözenek hacimli ve daha fazla tanecikli yapıdaki adsorbandır. Yüzey alanının büyük olmasını sağlayan ise, mikroporların hacimce ($d < 2$ nm) adsorbanın içinde fazla yer kaplamasıdır. Bu durum, küçük moleküllerin daha kolay adsorplanmasına elverişli bir ortam sağlar. Büyük moleküller için yüzey alanının makro 50 nm, mikropor için 2-50 nm olması istenir [14].

2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan maddenin miktarı ile denge konsantrasyonu veya denge basıncı arasındaki bağıntı olarak tanımlanır. İzotermi; yüzeye adsorplanan adsorbatın denge şartlarına işaret eder. Adsorbat ile adsorplanan madde miktarı arasında genelde karmaşık bir bağıntı vardır. Konsantrasyon, çözeltiler için kütle birimi, gazlar içinse genelde kısmi basınç ya da mol yüzdesi olarak ifade edilir [13].

Adsorpsiyonun devam etmesi, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltideki kalan madde arasında denge hali gerçekleşinceye kadar sürer. Dengenin kurulmasının ardından ise çözelti konsantrasyonu ve adsorpsiyon miktarında değişiklik oluşmaz. Denge izotermi, model oluşturma ve sistem tasarlanmasında büyük bir öneme sahiptir [13].

İzotermi kullarıma sebepleri; en uygun adsorban alternatifini belirlemek, bir filtredeki adsorbanın ömrünü saptamak ve adsorbanın kalan kapasitesini tespit etmektir. Bir modele uyan belirli bir şarttaki izoterm şartlar değıştirildiğinde aynı modele uymamaktadır. Bu sebepten dolayı, genel olarak tek bir modelin uygulanabilirliği söz konusu değildir. Birçok araştırmacı, Erdös ve Jaeger'ın oluşturduğu genel bir formülden başlayarak pek çok farklı izoterm denklemleri oluşturmuşlardır. Yeni modeller; bulunan eski modellerde bazı varsayımlar yapılarak ilerletilebilir. Langmuir ve Freundlich izotermi, en yaygın olarak kullanılan izoterm denklemleridir [13, 14]

2.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından, prosesi belirten ampirik ifade geliştirilmiştir. Bu ifadeye göre, adsorbanın yüzeyi üzerindeki alanlar farklı türde adsorpsiyon alanlarından oluşmakta ve heterojen yapı göstermektedir.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

q_e = Dengedeki birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge çözeltisindeki madde konsantrasyonu (mg/L)

n = Freundlich sabiti

K_f = Deneysel hesaplanmış adsorpsiyon kapasitesi (mg/g.(L/mg)^{1/n})

Bu ifadede; sabitler adsorban ile adsorbat maddeye ve sıcaklığa bağlıdır. Adsorpsiyon işleminin elverişli olabilmesi için n sabitinin değeri 1'den fazla olmak zorundadır.

Freundlich denklemi doğrusal hale getirilmek için denklemin her iki tarafının logaritması alınır ve aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (2.2)$$

Bu denklemdeki $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafikte çizdirilince eğim ve kayım değerlerinden K_f ve n sabiti tespit edilir [16].

2.3.2 Langmuir İzotermi

Bu izotermde adsorbanın yüzeyindeki bölgede alıcı noktaların bulunduğu varsayılır. Her alıcı nokta yalnızca bir molekül adsorplayabilmektedir. Bu durumda oluşan tabakabir molekül kalınlığında olmaktadır. Bundan başka, adsorpsiyon alanlarının tümü adsorbat moleküllerine karşı eşit derecede çekim kuvveti uygular. Ayrıca adsorbe olan molekül ile bitişik alandaki bir başka molekül arasında herhangi bir şekilde etkileşim bulunmamaktadır. Langmuir izotermi diğer izotermelere göre; katı yüzey üstündeki aktif adsorpsiyon alanlarında oluşan tutulmanın türünü (fiziksel ya da kimyasal) daha iyi açıklar.

Langmuir izotermine göre; adsorpsiyon ile adsorbat başlangıç konsantrasyonu arasında lineer bir bağlantı (doğru orantı) bulunmaktadır. Bu izotermde; maksimum doyma

tabakasında yüzey tek tabaka ile kaplanır. Yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı ise değişmez. Adsorpsiyon enerjisi ise üniform özellik göstermektedir. Adsorpsiyon hızı, artan artan adsorbat konsantrasyonu ve yüzey alanındaki boş alanlar ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Langmuir izotermine göre aşağıdaki kabuller yapılmaktadır.

-Malzemenin yüzeyinin tamamı aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Ayrıca üniformdur.

-Adsorbe edilen moleküller arasında rekabet (etkileşim) yoktur.

-Adsorpsiyon derecesi yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan ya daha küçük ya da eşittir.

-Adsorpsiyonun tamamı aynı mekanizma ile gerçekleşir. Adsorbe edilen her kompleksin ise aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.

Yukarıdaki kabuller ışığında Langmuir tarafından aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$q_e = a \cdot b \cdot C_e / (1 + a \cdot C_e) \quad (2.3)$$

q_e = Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge çözeltisindeki madde konsantrasyonu (mg/L)

a = Langmuir sabiti (L/mg)

b : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Verilen bu eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenirse 2.4 ifadesi elde edilir.

$$C_e/q_e = (C_e/b) + (1/a \cdot b) \quad (2.4)$$

Bu ifadedeki C_e/q_e değerlerine göre C_e değerlerinin değişimi grafik olarak çizdirilip, oluşan doğrunun eğim ve kayım noktalarından sırasıyla $1/a$ ve $1/b$ değerleri hesaplanır [17].

2.3.3 Tempkin İzotermi

Tempkin izotermi, sorpsiyon ısısındaki düşüşü logaritmik olarak değil lineer olarak alçalma gösterdiği sistemler için uygundur. Bu izoterm ampirik bir denklem olmakla birlikte aşağıdaki şekilde gösterilir [13].

$$q_e = a_t + 2,3 \cdot b_t \cdot \log C_e \quad (2.5)$$

q_e = Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge çözeltisindeki madde konsantrasyonu (mg/L)

İfadedeki a_t ve b_t değerleri ise Tempkin izoterm sabitleri olarak isimlendirilir.

a_t ve b_t sabitlerini tespit etmek için, adsorpsiyon kapasitesinin denge konsantrasyonuna karşılık değişimi grafiğe dökülmeli ve eğim ve kayım değerleri belirlenmelidir.

2.3.4 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich (DR) izoterminin geliştirilmesi için öncesinde betimlenmiş olan polanyi adsorpsiyon kapasitesinden yola çıkılmıştır. Bu teori ayrıca hacim dolma teorisi olarak da isimlendirilmektedir. Hacim dolma teorise göre; gazın mikro gözeneğe dolma mekanizması gözeneklerden oluşan yüzeylere tabakalar film oluşturarak gerçekleşmemektedir. Bunun yerine, dolma mekanizması gözeneklerin boyutuna göre (küçükten büyüğe) sırayla olmaktadır. DR izoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir [18, 19].

$$q_e = q_d \exp(-\beta \cdot \epsilon^2) \quad (2.6)$$

q_e : Dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mol/g)

ϵ : Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

q_d : Dubinin Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)

β : Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol²/kJ²)

Eşitlik 2.6'nın lineer hali aşağıdaki şekildedir.

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \cdot \epsilon^2 \quad (2.7)$$

ln q_e ye karşılık ϵ^2 değerleri grafik olarak çizdirildiğinde doğrunun eğim ve kayım değerlerinden adsorpsiyon enerjisi ile adsorpsiyon kapasitesi (q_d) elde edilir.

Sulu çözeltilerdeki Polanyi potansiyeli ϵ 2.8 eşitliğindeki gibi ifade edilmektedir.

$$\epsilon = R.T.\ln[1+(1/C_e)] \quad (2.8)$$

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabiti ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E = (2.\beta)^{-1/2} \quad (2.9)$$

Tek bir mol iyonun çözeltiden katı yüzeyine geçmesi esnasındaki serbest enerjideki değişme; ortalama adsorpsiyon enerjisi olarak tanımlanır [20, 21].

Adsorpsiyon türü hakkında bilgi veren etken; E değerinin büyüklüğüdür [7, 19].

2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetiğinin idrak edilmesiyle birlikte etkin adsorbat-adsorban temas süresi tespit edilir. Bu temas süresi aynı zamanda alıkonma süresi olarak da tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinin hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için gerekli olan önemli adımlardan biri adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesidir. Adsorbanın adsorban tarafından adsorplanması prosesinde dört temel adım bulunmaktadır [8].

- 1.Yığın çözelti aktarımı: Bu aşama genellikle ihmal edilir, çünkü adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik bulunmaktadır.
2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu: Adsorbat çözeltinin içerisinden adsorbanın gözeneklerine yani yüzey sınır tabakasına doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon: Adsorbanın gözeneklerinin boşluğuna doğru ilerleyen adsorbat adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru hareket eder.
4. Sorpsiyon: Adsorbanın gözenek yüzeyinde adsorbatın tutunma prosesinin gerçekleşmesidir.

Adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olduğu durumda; ilk basamak en yavaş ve dolayısıyla adsorpsiyonun hızını belirleyen aşama olabilir. Bundan dolayı; akışkanın

hareket ettirilmesi halinde yüzey tabakasının kalınlığı düşer ve sonuç olarak adsorpsiyon hızı artar. En son basamak tespit edilip ölçülemeyecek derecede hızlı gerçekleştiğinden dolayı ve ayrıca ilk basamakta karıştırmanın iyi olduğu varsayılarak adsorpsiyon prosesinin hızına ters yönde bir etki yapmayacaklarından dolayı hız için belirleyici olan aşama 2. ve 3. basamaklardır [22, 23]. Sınır tabakası difüzyonu, adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında etkilidir. Buna karşılık parçacık içi difüzyon ise daha uzun süren bir prosestir. Bundan dolayı parçacık içi difüzyonun hızı belirleyen temel basamak olduğu kabul edilmektedir [22]. Adsorpsiyon prosesinin ilk dakikalarında sınır tabakası difüzyonunun etkili olup olmadığının tespit edilmesi için $-\log(C_t/C_0)$ ifadesinin zamanla değişiminin grafiği 2.10 eşitliğinden yararlanılarak türetilir. Oluşan eğrinin doğrusallık değeri 1'e ne kadar yaklaşırsa, sınır tabakası difüzyonunun o kadar etkili olduğu kabul edilebilir. Parçacık içi difüzyonun adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi için ise q_t değerine karşılık zamanın kare kökünün grafiği 2.11 eşitliğinden faydalanılarak çizdirilir. Grafiğin eğiminden hız sabitinin değeri bulunur [23].

$$-k.t=2,303.\log (C_t/C_0) \quad (2.10)$$

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Herhangi bir t anındaki çözeltide bulunan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)

k: Sınır tabaka difüzyonu sabiti

$$k_p= q_t/t^{0,5} \quad (2.11)$$

T: Zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dakika}^{-0,5}$)

Aşağıdaki ifadeler; adsorpsiyon hızının hangi kinetik modele uygunluk sağladığını tespit etmek için kullanılır [22, 24, 25].

2.12 ifadesinde birinci derece hız denklemi verilmiştir.

$$dq_t/dt= k_1. (q_e-q_t) \quad (2.12)$$

Bu eşitlik integre edilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log (q_e-q_t)= \log(q_e)-(k_1.t/2.303) \quad (2.13)$$

Bir diğ er hız eşitliğı olan yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız ifadesi ise aşağıda verildiğı gibidir.

$$dq_t/dt=k_1 \cdot (q_e-q_t)^2 \quad (2.14)$$

Bu eşitlik integre edilerek 2.15 ifadesi bulunur.

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (2.15)$$

İkinci derece hız eşitliğı ise aşağıdaki ifadeyle gösterilir.

$$1/(q_e-q_t)=1/q_e+K \cdot t \quad (2.16)$$

k_1 : Hız sabiti (dakika⁻¹)

K : İkinci derece hız sabiti

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti

T : Zaman (dakika)

q_t : Herhangi bir anda t sürede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\log (q_e-q_t)$, t/q_t ile $1/(q_e-q_t)$ değerlerinin t değerine karşı grafiğinin çizdirilmesiyle, k_1 , k_2 ve K değerleri tespit edilir. Adsorpsiyon hızının derecesi, elde edilen bu sabitlerden yararlanılarak bulunabilir [22].

2.5 Adsorpsiyon Termodinamiğı

Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşmesi için aşağıdaki eşitlikte ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin 0'dan küçük olması gerekir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.17)$$

ΔG^0 : Standart gibbs serbest enerji değ iş imi (Kj.mol⁻¹)

ΔH^0 : Entalpi değ iş imi

ΔS^0 : Entropi değ iş imi

T : Mutlak sıcaklık (K)

Belli sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisinin belirlenmesi gerekir. Bunun için de 2.18 eşitliğinden yararlanılarak K_c değeri (denge sabiti) bulunur [13].

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.18)$$

K_c : Görünür denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)

C_e : Denge çözeltisindeki madde derişimi (mg/L)

2.18 eşitliğinden yararlanılarak bulunan K_c değerine karşılık C_0 yani boyar madde derişimlerinin grafiğinin çizdirilmesi sonucu oluşan eğrinin kesim noltasından belirlenen K_c^0 , 2.19 eşitliğinde yerine konarak adsorpsiyon işlemindeki Gibbs serbest enerjisi değişimi hesaplanır.

$$G^0 = -R.T.\ln K_c^0 \quad (2.19)$$

$$\ln K_c^0 = (\Delta S^0 / R) - [(\Delta H^0 / R) \cdot (1/T)] \quad (2.20)$$

R = İdeal gaz sabiti

2.20 ifadesi kullanılıp, $\ln K_c^0$ a karşılık $1/T$ değerlerinin değişimi grafiğe dökülür ve bu grafiğin eğim ve kayım noktalarından ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri belirlenir. Adsorpsiyon prosesinin endotermik olması için ΔH^0 'ın pozitif değerde, ekzotermik olması için ise ΔH^0 değerinin negatif değerde olması gerekmektedir. ΔG^0 'ın ise 0'dan küçük olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret eder. Yani Gibbs serbest enerjisinin 0'dan az olması adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini sağlamaktadır. ΔS^0 'ın pozitif olarak hesaplandığı durumda ise katı ve çözeltinin ara yüzeyindeki rastlantısallık yükselme göstermektedir [25].

BÖLÜM 3

BOYAR MADDELER

Boyar maddeler muamele edildikleri malzemeye; kendiliğinden ya da uygun tepkime maddeleriyle renk veren kimyasallardır. Doğal ve sentetik olmak üzere iki kategoride incelenirler. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin geneli sentetiktir.

Görülen spektrum bölgesi olan 400-700 aralığında absorpsiyonun gerçekleşmesi için bileşikte çift bağların bulunması gereklidir, çünkü çift bağlardaki elektronlar rahatlıkla aktif duruma gelebilmektedir. Boyar maddelerin genelinde benzen, antrasen ve naftalin gibi çift bağ bulunduran aromatik çekirdekler kullanılır. Bahsedilen çekirdekler yalnız başlarına renksiz durumdadırlar; bunun sebebi çekirdeklerin mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleştirmesidir. Yakın durumdaki UV ışınlarını gören böcekler için ise çekirdekler renklidir [26].

Boyar maddeler çoğunlukla fonksiyon grubu ve kromofor olmak üzere iki bileşikten meydana gelirler. Kromofor; boyar maddenin rengini belirleyen önemli bir bileşiktir. Kromoforun yapısında bir ya da daha fazla bağ bulunmaktadır. Değişken olan bu bağlar ışığı absorplayarak boyanın parlak görünmesine sebep olmaktadır. Kromofor; kimyasal yapısına bağlı olarak yedi kategoriye ayrılmaktadır.

Çizelge 3.1 Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar [8]

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Azo grubu	-N=N-
Etilen grubu	=C=C=
Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	-NO ₂
Karboksil grubu	=C=O
Karbon-Azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Azo grubu; boyar maddelerde en çok kullanılan kromofor grubudur. Boyanın yün veya pamuk ipliğine tutunmasını sağlayan ise fonksiyonel gruptur. Değişik türlerdeki tekstil malzemelerinin boyanması için farklı türde fonksiyonel gruplar mevcuttur [27].

3.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeleri; boyama niteliklerine göre aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [8].

- Bazik
- Diazolama
- Substantif
- Mordan
- Asit
- Küp
- Reaktif
- İndigosoller
- Kükürt

- Oksidasyon
- Naftol
- Dispersiyon
- Pigment
- Ftalogen

Bazik boyalar; renksiz anyon ve renkli katyondan oluşan katyonik boyar maddelerdir. Ayrıca bazik boyalar bünyelerinde pozitif yüklü N veya S bulundurlar. Bu bazik karakteristiklerinden dolayı anyonik grup bulunduran liferle bağlanırlar. Bazik boyalar esas olarak poliakrilonitril, göreceli olarak da pamuk ile yün elyafının boyanması işleminde kullanılırlar. Yün lilerinde bulunan -COOH ile elektostatik olarak bağlanabildiklerinden dolayı yün liflerini direkt boyayabilirler. Bazik boyar maddeler materyale parlak renk vermelerine rağmen, ışık ve yaş haslıkları azdır.

Diazolama boyar maddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest -NH₂ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeniyle molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyar maddelere diazolama boyar maddeleri adı verilmektedir.

Substantif boyar maddeler ise, selüloz liflerini ve göreceli de olsa protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler anyonik boyar maddelerdir ve bünyelerinde çözücü grup olarak SO₃Na grubu bulundurlar. Düşük yaş haslıklarına sahip olmalarındaki temel sebep ise sudaki çözünürlüklerinin fazla olmasıdır.

Mordan boyar maddeler ise, genellikle krom gibi metal iyonları ile iç kompleks oluşturabilme yeteneğine sahip olan asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektostatik çekim kuvvetleri yardımıyla öte yandan metal iyonları ile protein liflerine bağlandığından dolayı, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir.

Asit boyar maddelerinin genel formülleri Bm-SO₃⁻Na⁺ şeklindedir. Bu formülde Bm; boyar maddeyi yani renkli kısmı temsil etmektedir. Asit boyar maddelerinin bir molekülünde bir ya da daha çok sülfonik asit grubu (-SO₃H) ya da karboksilik asit grubu (-COOH) bulunmaktadır. Bu boyar maddeler; öncelikli olarak ipek, yün, kağıt, deri,

poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar [8].

Küp boyar maddeleri; suda çözünmezler, yüksek ışık ve yaş haslığına sahiptirler ve boyanmak amacıyla bazik ortamda indirgenerek suda çözünür duruma getirilerek bu halleriyle boyama işlemi gerçekleştirilir. Boyama işleminden sonra lif üstünde oksidasyona uğratarak yeniden çözünmez duruma getirilir.

İndigosoller suda çözünürler ve indirgenmiş küp boyar maddelerinin sülfürik asit ile yaptıkları esterlerin sodyum tuzlarıdır. İndigosoller ile boyama işleminin ardından oksidasyon ve sabunlaştırma işlemleri yapılarak çözünmeyen küp boyar maddeleri haline getirilirler.

Reaktif boyar maddeler ise; selüloz fiberlerini boyama amacıyla kullanılırlar. Bu renkli moleküller; molekül boyutu, yapısı ve kimyasal yapıları sayesinde biyolojik indirgenmeye karşı dayanıklılık gösterirler. Tekstil atık sularında sorun oluşturan bileşiklerdir ve alıcı ortamda biyolojik indirgenmeye uğramaları zordur. Ayrıca selülozik elyafın boyanmasına ve baskısına yararlar. Bundan başka az da olsa; ipek, deri, yün ve naylonun boyanması amacıyla da kullanılırlar. Renkleri son derece parlak olmakla birlikte bu boyar maddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır.

Kükürt boyar maddeleri; suda çözünmezler. Suda çözünür hale getirmek için bazik ortamda Na_2S ile indirgenirler. Bu indirgenmiş durumundan sonra boyama yapıp ardından oksitlenerek yeniden çözünmez hale getirilirler. Renkleri mattır. Ayrıca fiyatlarının düşüklüğü ve yüksek haslığa sahip olmaları sebebiyle pamuğun boyanmasında sıklıkla kullanılan boyar maddelerdir.

İnkişaf (Naftol) boyar maddeleri; Naftolat ve Diazonyum tuzu gibi suda çözünen iki bileşenin lif üzerinde bir araya gelmesiyle oluşan azo boyar maddelerdir. Bileşenlerin her biri tek başlarına suda çözünmelerine rağmen, lif üzerinde bir araya geldiklerinde suda çözünmemektedirler. Bu sebepten dolayı da yüksek yaş haslığına sahiptirler.

Oksidasyon boyar maddeleri; aromatik aminler gibi küçük moleküllü ara maddelerin asidik ortamdaki oksidasyonu neticesinde liflerin üzerinde meydana gelen boyar maddelerdir.

Pigment boyar maddeleri suda çözünmezler ve liflere karşı herhangi bir affiniteleri de bulunmamaktadır. Pigment boyar maddelerde pigmentin life yardımcı bir madde vasıtasıyla yapıştırılması ile liflerin boyanması işlemi gerçekleşmektedir.

Ftalogen boyar maddeleri; İsoindol türevlerinin metal ya da metal tuzlarıyla birleşmesi sonucu oluşurlar. Ftalosiyanınlerin suda çözünmeyenleri pigment maddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin boyanması amacıyla kullanılırken, sülfö grubu ihtiva eden ve suda çözünen ftalosiyanınler ise substantif boyar madde olarak kullanılırlar.

Dispersiyon boyar maddelri suda çok az miktarda çözünürler. Bu sebepten dolayı sudaki dispersiyonları şeklinde uygulanabilirler. Dispersiyon boyar maddeleri, boyama işlemi esnasında dispersiyon ortamından difüzyon yoluyla hidrofob elyaf üzerine çekilmektedirler [8].

3.2 Boyar Maddelerin İnsan Sağlığı Ve Çevre Üzerindeki Etkisi

Dünyada yıllık boyar madde üretimi yaklaşık bir milyon ton civarındadır. Azo boyar maddeler; pamuklu kumaşları boyamada kullanılırlar ve kullanım oranları dünyada yaklaşık %60-70 gibidir. Azo boyaların karakterize edilmesi tipil olarak -N=N- şeklindedir. İndigo boyalar da, pamuklu kumaşları işleyen tekstil sektörünün büyük bir kısmını meydana getirmektedir. İndigo boyalar; kot kumaşlarla diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyalar suda çözünmezler, bundan dolayı da uygulama prosedürleri komplekstir. İndigo boyanın kullanımı günümüzde ancak; boyanın indirgenip suda çözünür duruma getirilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu boyaların indirgenmesi işleminde, sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) vb. güçlü indirgenler kullanıldığından dolayı boyama banyolarının çıkış suları ve yıkama sularında önemli ölçüde kirlilik sorunu ortaya çıkmaktadır. Çünkü, indirgeyici özellikteki maddeler geri dönüşümü mümkün olmayan türlere yükseltgenmekte ve sülfid, toksik sülfid, tiosülfat ve sülfat gibi maddeler boyama ünitesinden gelmekte olan atık suyun kirlenmesine sebep olmaktadır [27].

Boyar maddeler; ışığa, oksidayona, sıcaklığa ve biyolojik girişimlere direnç gösteren bir yapıya sahiptir. Biyolojik olarak bozunmalarının imkansızlığı ve çevre ile insan sağlığı üzerinde potansiyel zehirlilik göstermelerinden dolayı renkleri atık suların arıtımında

sorunlar oluşturmaktadır. Reaktif boyaların kumaşta tutunamayan miktarlarının fazla olmasına rağmen, hidroliz işlemleri oldukça kolaydır.

KOİ'nin tekstil atık sularındaki konsantrasyonu 1000 mg/L dolaylarında iken, içlerindeki boyar madde konsantrasyonu en fazla 200-400 mg/L civarındadır. Kumaşa bağlanmayan kalıntı boyalar da, tekstil endüstrisinde atık suda renk artışına sebep olmaktadır.

Türkiye'de; tekstilde arıtma işlemleri arzulanan KOİ ve renk giderimini sağlayamamaktadır. Böylelikle alıcı ortamın deşarj sınırlarının üzerine çıkılmaktadır. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre belirli bir renk standardı bulunmamaktadır. Bundan dolayı boyar madde bulunduran arıtma tesislerinin çıkış suları; alıcı ortamın görüntü ve kalitesine olumsuz etkide bulunmaktadır. Doğal su kütleindeki rengin varlığından dolayı estetik bozulma oluşmakta ve bu durum çözünmüş oksijenin geçirimsizliğine engel olmaktadır. Su kütlelerindeki çözünmüş oksijen oranının düşmesi ise suda hayatı önemli derecede etkilemektedir [27].

KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Thakur ve arkadaşları katyonik boya olan metilen mavisi giderimi için titanyum bileşimli, sodyum aljinatla çapraz bağlı poliakrilik asit (SA-cl-poly(AA)-TiO₂) organik/inorganik hidrojel nanokompozitini kullanarak kesikli adsorpsiyon koşullarında çalışmışlardır. Hidrojel; çapraz bağlayıcı, serbest radikal başlatıcı ve TiO₂ nanopartikülleri varlığında, sodyum aljinat (SA) biyopolimeri üzerine akrilik asidin aşırı kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Hidrojel 412.98 g/g değerinde yüksek şişme kapasitesi değeri göstermiştir. Boya çözeltisinin pH'ı, boyanın başlangıç konsantrasyonu, adsorban madde miktarı ve sıcaklık gibi adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametreler incelenmiştir ve uygun bir adsorpsiyon mekanizması önermek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi, yalancı ikinci mertebe kinetik ve Langmuir izoterm eşitliği ile uygunluk göstermiştir. 2257.36 mg/g gibi çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri ile 0.998 gibi yüksek korelasyon katsayısı izoterm eşitliklerinden hesaplanmıştır. Negatif Gibbs serbest enerjisi değerleri; adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) tabiatına işaret etmektedir [28].

Luo ve arkadaşları; (MIL-101-SO₃H olarak ifade edilen) sülfonik asit gruplu bir metal - organik yapıyı, post-sentez metodu olmaksızın direkt olarak sentezlemişler ve metilen mavisi iel malakit yeşilini sulu çözeltiden gidermede kullanmışlardır. MIL-101-SO₃H'ın karakterizasyonu XRD, TEM, XPS, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir. MIL-101-SO₃H üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunun izotermi, termodinamik parametreleri ve kinetik özellikleri araştırılmıştır. Deneysel izoterm verileri, Langmuir izoterm eşitliği kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar;

Langmuir izoterminin adsorpsiyon davranışını tanımlamada uygun bir model olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerjisi fonksiyonuyla hesaplanan termodinamik parametreler ise; adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, endotermik ve entropi-itici güçlü olduğuna işaret etmektedir. Sisteme, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli; korelasyon katsayısının 1'e yakınlığı açısından adsorpsiyon davranışına uygunluk göstermiş, parçacık içi difüzyon aşaması ise hız belirleyici aşama olmuştur. MIL-101-SO₃H₂ın boya adsorpsiyon kapasitelerinin; deneysel aralıktaki başlangıç pH değerleriyle birlikte yükseldiği gözlenmiştir [29].

Marrakchi ve arkadaşlarının çalışmasında; sepiyolit kil ve kitosandan çapraz bağlı kitosan/sepiyolit kompoziti hazırlanmış ve epiklorhidrin kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Kitosan ve sepiyolit kil kompozitlerinin çeşitli ağırlık oranları yüzdeleri arasından, CS50SP50 hem metilen mavisi hem de reaktif turuncu 16 için en iyi adsorban olarak seçilmiştir. 0.2 g/100 mL gibi optimum adsorban dozajında, metilen mavisi ve reaktif turuncu 16'nın adsorpsiyonu üzerinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi (25-400 mg/L) ve pH (3-11) etkisi incelenmiştir. 30 °C sıcaklıkta, CS50SP50 kompozitinin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için reaktif turuncu 16 için sırasıyla 40.986 mg/g ve 190.965 mg/g olarak hesaplanmıştır. İki boyar madde için de uygulanan Freundlich, Langmuir ve Tempkin izoterm modelleri arasından Freundlich izoterm modeli her ikisine de en iyi uygunluğu göstermiştir. İki boyar madde için de; adsorpsiyon prosesini yalancı ikinci mertebe kinetiğin birinci mertebe kinetikten daha iyi temsil ettiği görülmüştür [30].

Peng ve arkadaşları grafitten hazırlanan grafen oksit üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonunu çalıştılar. Metilen mavisi gideriminde pH, KClO₄ konsantrasyonu ve çözeltideki diğer iyonların etkileri gibi parametrelerin etkileri de araştırılmıştır. Adsorban madde yapısının ve yüzeyinin karakterize edilmesinde FTIR, XP ve AFM kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar reaksiyon ortamında bulunan anyonların ve katyonların MB giderimi üzerinde etkili olduğu, ancak yapılan pH değişiminin yabancı iyonlar varlığında giderimde çok fazla etkili olmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermmlerinden yararlanılmıştır.

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon tek tabaka kapasitesinin 2255.35 mg/g olduğu ve reaksiyonun Pseudo ikinci mertebe kinetik ile gerçekleştiği grlmştr [31].

Setiabudi ve arkadaşlarının palm yaprakları üzerinde Metilen mavisinin adsorpsiyonunu çalıştılar. Reaksiyona ait parametreleri optimize etmek için dört değişkenli yüzey merkezli kompozit tasarımı metotundan faydalanılmıştır. Reaksiyona ait araştırılan parametre değerleri adsorban dozu 0,25-2,5 g/L, pH 2-8, MB konsantrasyonu 50-400 mg/L, sıcaklık 30-70  C arasındadır. Reaksiyon koşullarına ait optimum değerler adsorban madde miktarı 2.22 g/L, pH= 6, MB konsantrasyonu 259 mg/L, sıcaklık 53  C'tır ve adsorpsiyon giderimi %88.72'dir. Reaksiyon verilerinin yorumlanması için Langmuir, Freundlich, Tempkin ve DR izoterm modelleri kullanılmıştır. Reaksiyon kinetiklerinin saptanmasında Pseudo birinci, ikinci mertebe ve intra parçacık modellerinden yararlanılmıştır. Freundlich izoterm modeli sistemi en iyi tanımlayan modeldir ve MB giderim reaksiyonu Pseudo ikinci mertebe kinetiğe göredir. 30-55  C arasında yapılan denemelerde MB giderim reaksiyonunun endotermik olduğu, sıcaklık artışının reaksiyon verimini arttırdığı ve reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur. Adsorban madde yüzeyinin karakterize edilmesinde FTIR ve SEM spektrofotometrelerinden yararlanılmıştır [32].

Fan ve arkadaşları sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde belediye atığı ve çay atığının beraber pirolizi ile hazırlanan biyokütleden yararlanmışlardır. Aktif karbonun karakterizasyonu SEM ve FTIR ile yapılmıştır. Reaksiyon verimi üzerinde madde miktarı, temas süresi, pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Yapılan alışmalar adsorpsiyon sisteminin 24 saatte dengeye geldiğini, pH'ın 3'ten 10'a artışının ve adsorban dozu artımının metilen mavisi giderimini olumlu etkilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği pseudo 1. ve 2. mertebe kinetik modelleri üzerinde uygulanmış ve izoterm modellerinin uygulanmasında Langmuir, Freundlich, Tempkin ve DR izoterm modelleri kullanılmıştır. Metilen mavisi reaksiyonu endotermiktir ve sıcaklık artışı adsorpsiyon verimini olumlu etkilemekte, MB reaksiyonu kendiliğinden olmaktadır. Adsorpsiyon reaksiyon pseudo ikinci mertebe kinetiğe göredir. Yüzey difüzyonu kadar parçacık içi difüzyon da adsorpsiyon reaksiyonu üzerinde etki etmektedir [33].

Karaer ve Kaya manyetik kitosan/aktif karbon kompoziti üzerinde metilen mavisini ve reaktif mavi 4 (RB 4) adsorpsiyonunu çalıştılar. Üretilen biyokütle karakterizasyonu için FTIR, SEM, iletim elektron mikroskobu ve dinamik ışık saçılması BET, termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel tarama kalorimetresi gibi cihazlarından yararlanılmıştır. MB ve RB4 giderimi üzerinde başlangıç sıcaklığı ve konsantrasyonunun temas süresi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri adsorpsiyon verilerini yorumlamak için kullanılmıştır. Maksimum giderim kapasitesi, Langmuir'e göre MB için 318 K'de 500 mg/g, 298 K'de RB 4 için 250 mg/g'dır. pH'a göre giderim kapasiteleri MB için 7-11, RB 4 için 3-7 arasında maksimum değerlerdedir. Her iki giderim reaksiyonu Pseudo ikinci mertebe kinetiğe göredir. MB adsorpsiyon reaksiyonu endotermik ve RB 4 adsorpsiyon reaksiyonu ekzotermiktir ve her iki reaksiyon da kendiliğinden olmaktadır [34].

Agarwal ve arkadaşlarının çalışmasında; Ephedra Strabilacea kömürü (ESC), fosforik asit kullanılarak modifiye edilmiş Ephedra Strabilacea (ESP) ve çinko klorit kullanılarak modifiye edilmiş Ephedra Strabilacea kömürü (ESZ) metilen mavisinin adsorpsiyonu için adsorban madde olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi; pH'ın (2-11), adsorban miktarının (0.01-0.1 g), zamanın (1-120 dakika), başlangıç metilen mavisini konsantrasyonunun (30-100 mg/L), çalkalama hızının (120-180 rpm) ve sıcaklığın (298-338 K) bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlara göre; pH'ın artmasıyla metilen mavisini giderimi, ESC, ESP ve ESZ adsorbanları için sırasıyla %48.62, %68.74 ve %46.68 değerlerinden %92.69, %99.71 ve % 5.33 değerlerine çıkmıştır. Bu üç adsorban için optimize pH değerleri sırasıyla 8, 6 ve 9 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca adsorban miktarının 0.01 gramdan 0.1 grama çıkarılmasıyla metilen mavisini giderim yüzdesinin bu üç adsorban için sırasıyla 55.2, 56.19 ve 58.25 değerlerinden 95.81, 99.5 ve 95.5 değerlerine yükselmiştir. ESC, ESP ve ESZ adsorbanları için optimum adsorban miktarları sırasıyla; 0.05, 0.07 ve 0.05 gram olarak bulunmuştur. Deneysel veriler; Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermeleriyle analiz edilmiştir. Sonuçlar; maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin ESC, ESP ve ESZ için sırasıyla 31.152, 21.929 ve 33.037 mg/g değerinde olduğunu göstermiştir. Kinetik veriler yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modellerine uydurulmuştur. Bu adsorbanların üçünün de adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci

derece kinetik ile uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyonun tabiatını tahmin edebilmek için termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Sonuçlar adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir [35].

Jia ve arkadaşlarının çalışmasında; FeCl_3 'ün yardımıyla hidrotermal metot kullanılarak hazırlanan Poli-vinil Alkol (PVA) mikrokürelerinin sülfonasyon ve karbonizasyonu ile, kimyasal olarak aktive edilmiş karbon mikroküreler (CACms) sentezlenmiştir. Hazırlanan örnekler; XRD, SEM ve FTIR yöntemleriyle analiz edilmiştir. Sülfonik gruplu fonksiyonel karbon mikrokürelerin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup katyonik boya giderimi için mükemmel adsorbanlar olduğu görülmüştür. CACms'lerin adsorpsiyon performansını belirlemek için tipik bir katyonik boya olan metilen mavisi seçilmiştir. Sıcaklık, pH, temas süresi, adsorbatın konsantrasyonu gibi parametreler adsorpsiyon kapasitesinin etkisini tespit etmek için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar; CACms'lerin metilen mavisini 474.6'dan 602.4 mg/g'a yükselen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve 20'den 300 mg/L'ye yükselen başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile geniş bir pH aralığında etkin bir biçimde adsorplayabildiğini göstermektedir. Fonksiyonel CACms'lerin kinetik, izoterm ve adsorpsiyon mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. CACms'lerin üzerine adsorpsiyon verileri yalancı ikinci mertebe kinetik modele, birinci mertebeye kıyasla daha fazla uygunluk göstermiştir. Ayrıca Langmuir adsorpsiyon modeli deneysel verileri daha iyi bir şekilde temsil etmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45°C sıcaklıkta 925.9 mg/g değerine ulaşabilmektedir. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon prosesi üzerinde çok önemli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca; adsorpsiyonun serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiş ve adsorpsiyonun endotermik olup kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre; hazırlanan CACms ler metilen mavisi için seçilimli adsorpsiyon özelliği göstermektedir [36].

Hameed metilen mavisi adsorpsiyonu prosesi için papaya tohumunu kullanmıştır. Çalışma 30 °C'de gerçekleştirilmiş olup, denemeler 0.05-1 gram adsorban miktarı, 50-360 mg/L derişim ve 3-10 pH aralığında yapılmıştır. Çeşitli izotermilerin arasından (Freundlich, Tempkin ve Langmuir gibi) Langmuir izoterminin sisteme en uygun olan izoterm olduğu saptanmıştır. Sistem verilerini en iyi şekilde temsil eden model ise

yalancı ikinci mertebe kinetik olmuştur. Makimum adsorpsiyon kapasitesi; 555.557 olarak hesaplanmıştır [37].

Bir diğer çalışmada ise Hameed ve Ahmad; metilen mavisi adsorpsiyonu prosesi için sarımsak kabuğunu kullanarak 4-14 pH, 30, 40, 50 °C sıcaklık ve 25-250 mg/L derişimde denemeler yapmıştır. İzotermeler arasında sistemi en iyi temsil edeni Freundlich olmuştur. Artan sıcaklık ie birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de yükseldiğı (82.64'ten 142.86'ya) saptanmıştır. Parçacık içi difüzyonun, hızı kontrol eden tek basamak olmadığı ve sistemin yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir [38].

Tunç ve arkadaşları ham pamuğun bir boyar madde olan Remazol Black B'ye karşı atıklarını kullanarak çalışmıştır. Sisteme en uygun olan denklemin pH 7'de Freundlich olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonda parçacık içi difüzyon ve dış kütle transferi proseslerinin etkin rol oynadığı bulunmuştur. Bahsedilen reaksiyon ikinci derece kinetik ile gerçekleşmektedir [39].

Jain ve Jayaram çalışmalarında Hindistan'a has bir elma ağacının kabuğundan elde ettikleri adsorban maddeyi metilen mavisi ve menekşe kristali boyasına karşı kullanarak deneme yapmışlardır. Denemelerinde, verim üzerinde pH, sıcaklık ve boyanın derişimi gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. Çalışmada Langmuir izotermi sistemi en iyi biçimde temsil etmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri ise metilen mavisi için 95.2 ve menekşe kristali için 130 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi yalancı ikinci meretebe ile olmuştur. Tepkime endotermiktir ve sıcaklığın yükselmesiyle paralel olarak entropi de artış göstermiştir [40].

Nasuha ve arkadaşlarının çalışmalarında kesikli adsorpsiyon yöntemi ile atık çay kullanılıp metilen mavisinin giderimi incelenmiştir. İncelemeler 30-50 °C sıcaklık, 0.05-1 gram adsorban madde miktarı ve 3-12 pH değerleri aralığında gerçekleşmiştir. Sistemi; Langmuir adsorpsiyon izotermi diğer izotermelere kıyasla daha iyi temsil etmiştir. Sıcaklık değerleri yükseldikçe maksimum adsorpsiyon kapasiteleri artarak 50 °C sıcaklıkta 156 mg/g değerine erişmiştir. Tepkimenin yalancı ikinci derece kinetik model ile gerçekleştiğı belirlenmiştir. Adsorbanın, tepkimenin başlaması ve

sonuçlanmasındaki SEM ve FTIR görüntüleri elde edilmiş ve ardından yorumlanmıştır [41].

Uddin ve arkadaşlarının çalışmasında çay atığı metilen mavisinin giderilmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada; metilen mavisinin derişimi, adsorban madde miktarı, pH ve temas süresi gibi tepkime parametrelerinin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkileri incelenmiş ve sistemin beş saatte denge haline ulaştığı saptanmıştır. Langmuir izotermi sistemi iyi bir biçimde temsil ettiği ve sistem verilerinin yalancı ikinci derece kinetiğe uygunluk gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.16 mg/g olarak bulunmuştur [42].

BÖLÜM 5

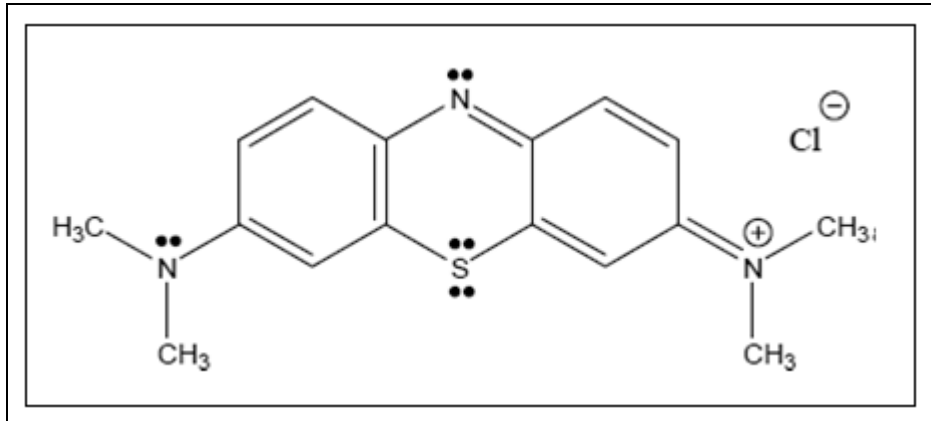
DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Maddeler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmada; adsorban madde olarak sığırkuyruğu bitkisi, boyar madde olarak ise katyonik özellik gösteren metilen mavisi kullanılmıştır.

5.1.1 Metilen Mavisi

Formüsel anlamda ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) olarak ifade edilen metilen mavisi; suda (4 g/L), kloroformda ve etanolde kolaylıkla çözünebilen ve suyu kuvvetle tutma özelliğine sahip olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.1’de, molekül formülünün açık hali ise Şekil 5.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.1 Metilen mavisi molekülünün açık formülü [43]

Çizelge 5.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [44]

Sınıflandırma numarası	52015
Maksimum Absorbans değeri	665 nm
Suda çözünürlük	% 3.55
Alkolde çözünürlük	% 1. 48
İyonizasyon	Asidik
Molekül ağırlığı	319.9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin

Metilen mavisinin boyar madde olarak kullanım alanları arasında difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak, bundan başka da pamuğu saf mavi renge boyamak sayılabilir (43). Metilen mavisi zayıf antiseptik özellik göstermesine rağmen diğer antiseptik beraber çok etkilidir. Ayrıca redoks indikatörü olarak kullanımı yaygındır. Metilen mavisi Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözünmüş O₂ 'nin belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanıldığı gibi süt analizinde redoks indikatörü olarak da kullanılabilir. Bilhassa tekstil alanındaki ve daha önce bahsi geçen diğer alanlardaki kullanımından dolayı atık suda metilen mavisine rastlanma oranı yüksektir. Bu deneysel çalışmada metilen mavisinin adsorbat olarak kullanımı anlatılan bu sebepten dolayıdır [43].

5.1.2 Sığırkuyruğu ve Hazırlanması

Sığırkuyruğu, sıracı otugiller (Scrophulariaceae) familyasından Verbascum cinsini oluşturan iki yıllık bitki türlerine verilen isimdir. Bilimsel sınıflandırma olarak bakıldığında, bitkiler aleminin, kapalı tohumlular bölümünün, iki çenekliler sınıfının Lamiales takımına aittirler.

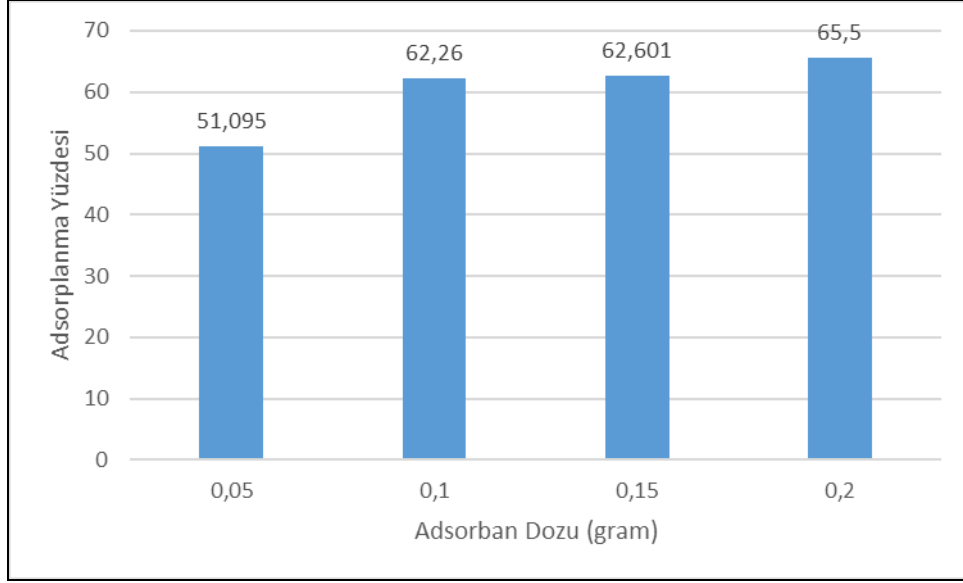
Haziran-Temmuz aylarında parlak sarı renkli çiçekler açan 20 ile 150 cm boylarında iki yıllık otsu bir bitkidir. Genel olarak ekilmemiş yerlerde ve yol kenarlarında bulunurlar. Gövdeleri dik, bazen dallanmış ve yünümsü tüylerle kaplanmıştır. Yaprakları gövdenin alt kısımlarında rozet halinde dizilmiş olup yünümsü tüylüdür. Gövdede bulunan yapraklar ise sapsızdır. Çiçekler gövdenin ucunda sık veya seyrek, az veya çok uzun bir salkım durumunda toplanmışlardır. Çiçeklerin taç ve çanak yaprakları beşer parçalıdır. Meyveleri yuvarlakça olup çok tohumludur.

Türkiye sığırkuyruğu türleri bakımından oldukça zengin olup takriben 200 kadar sığırkuyruğu türü bulunmaktadır. Çiçekleri müsilaj, uçucu yağ ve glikozitler taşır. Balgam söktürücü ve göğüs yumuşatıcı olarak kullanılır. Bazı sığırkuyruğu türlerinin tohumları saponin bulundurdıklarından dolayı balıklar için zehirli olduklarından balık avlamada kullanılır. Kuruduğunda odunsu bir yapıya bürünür ve kolay yanma özelliği vardır.

Deneyisel çalışmada sığırkuyruğu bitkisi önce kurutulmuş, ardından öğütülerek 250 mikrondan küçük parçacıklar adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır. En yüksek giderim 0.2 gram sığırkuyruğu kullanıldığında elde edilmiştir. Sığırkuyruğu 30, 40, 50 ve 60 mg/L (ppm)'lik metilen mavisi çözeltilerine ilave edilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.1.3 Sığırkuyruğunun Dozajının Belirlenmesi

Sığırkuyruğu adsorbanı hazırlandıktan sonra 0.05 g, 0.1 g, 0.15 g ve 0.2 g tartılarak dozun belirlenmesi için denemeler yapılmıştır. Dört farklı sığırkuyruğu miktarı için de giderim yüzdesi değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.2'den de görüleceği üzere maksimum adsorplanma yüzdesi 0.2 gram sığır kuyruğu miktarında tespit edildiği için deneyisel çalışmada bu değer kullanımlarına karar verilmiştir.



Şekil 5.2 Farklı Adsorban Dozlarındaki Adsorplanma Yüzdeleri

5.2 Kullanılan Cihazlar

Isıtıcıly manyetik karıştırıcı: IKA Combi Mag RCTD

Elektronik Terazı: Ohaus EP 214 C

UV Spektrometresi: Shimadzu Double Beam Spectrofotometer UV-150-02

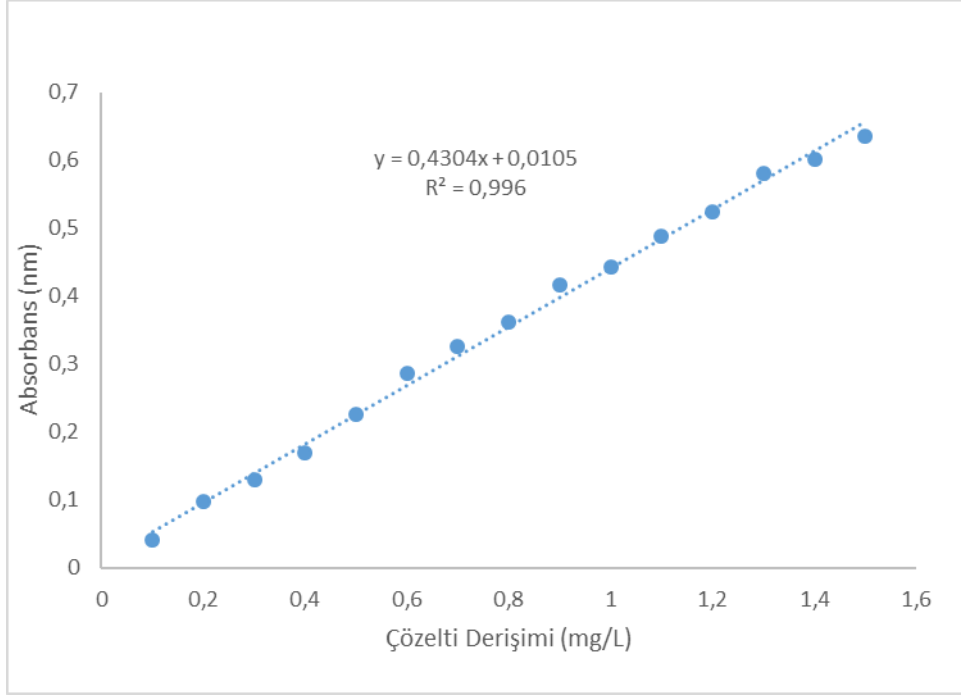
Santrifuj Cihazı: Nuve – NF 615

pH Metre: WTW Series Inolab pHmeter

El tipi öğütücü: IKA Type A 11 Basic

5.3 Adsorplama Yöntemi

Öncelikle 80 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmış, ardından bu çözeltiden 30, 40, 50 ve 60 ppm'lik metilen mavisı çözeltıları elde edilmiştir. Metilen mavisinin maksimum absorbands gösterdiği 665 nm dalga boyundaki ilk absorbands değerleri spektrofotometreden okunmuştur. Elde edilen absorbands değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.3 Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiğı

Numunelerin içeresine 0.2 gram sığırkuyruğı eklenmiştir. Hazırlanan numuneler 20°C, 30°C, 40°C, 50°C sıcaklıklarda dengeye gelinceye kadar adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Çözeltiler cam yününden süzöldükten sonra, santrifüj tüplerine alınmış, katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılmasını sağlamak için 5 dakika aralığında 4300 devir/dakikayla santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden sonra, çözeltilerin üst berrak kısmından alınan örnekler ayrı ayrı spektrofotometre cihazına yerleştirilmiş ve 665 nm dalga boyundaki absorbans değeri ölçölmüştür.

Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan kinetik çalışma denemeleri 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda sürdürölmüştür. Denemelerde sırasıyla 20, 40, 60, 80, 100 ve 120'inci dakikalarda örnekler alınmış, cam yününden süzölmüş ve santrifüj işlemi uygulandıktan sonra spektrofotometre cihazı ile absorbans değeri okunmuştur.

Ortam pH'ının adsorpsiyona olan etkisinin saptanması amacıyla 40 mg/L (ppm) başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri farklı pH değeriinde adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Çalışmalar 20°C sıcaklıkta yürütölmüştür. Denemelerde kullanılan metilen mavisi çözeltileri pH'ları ortalama 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 olacak şekilde 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon bitiminde

çözeltiler cam yününden süzölmüş ve santriföj işlemi uygulandıktan sonra spektrofotometre cihazı ile absorbans değeri okunmuştur.

Deneysel bulguların daha iyi anlaşılması ve yorumlanmasının kolaylaşması açısından birim adsorban (sığırkuyruğu) başına düşen metilen mavisi adsorplama kapasitesi değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$q_e = (\Delta C \cdot V) / m \quad (5.1)$$

q_e : Dengedeki birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

ΔC : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve denge konsantrasyonu arasındaki fark (mg/L)

V : Hacim (L)

m : Adsorban miktarı (g)

Adsorplama yüzdesi miktarları Denklem (6.2)'de verilen formöl yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%A = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (5.2)$$

$\%A$: Adsorplama yüzdesi

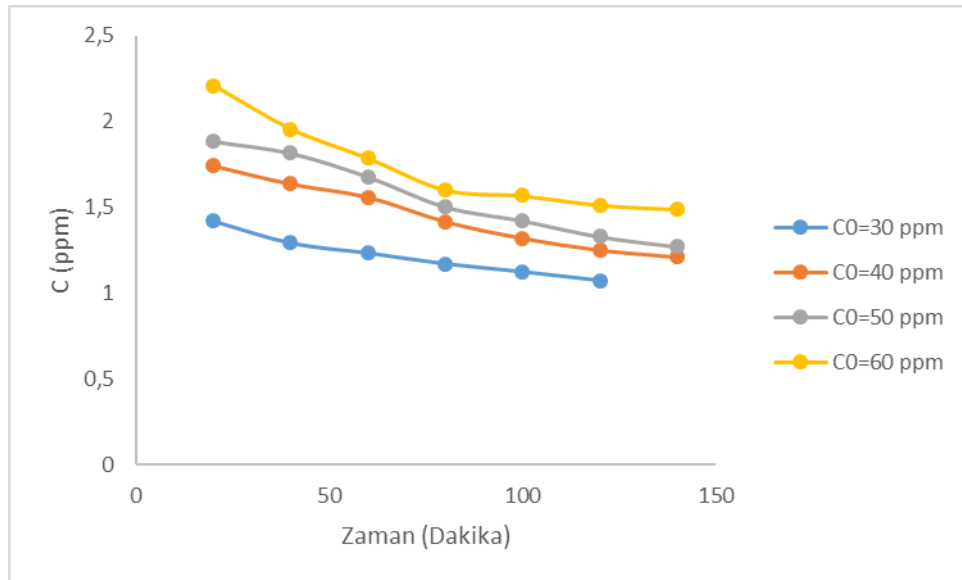
C_0 : Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tüm izoterm ve modeller için yapılan uygunluk analizlerinde en küçük kareler regresyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen doğruların güvenilirlikleri ise korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanarak belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTISMA**6.1 Dengeye Gelme Süresinin Saptanması**

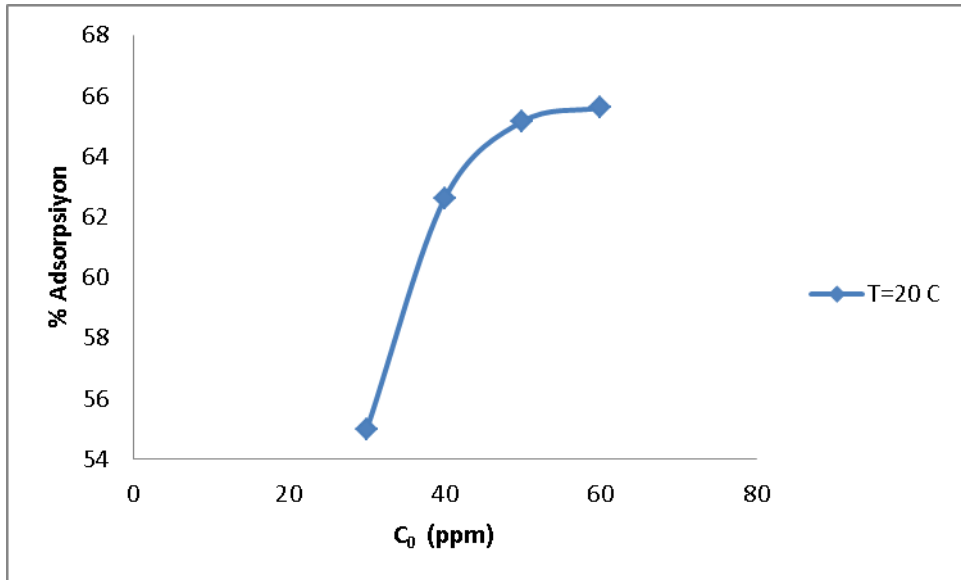
Deneysel çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, 30, 40, 50 ve 60 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan örnekler dengeye ulaşana kadar temas halinde bırakılarak sığırkuyruğu tarafından adsorplanmıştır. 60 ppm’lik başlangıç konsantrasyonuna sahip olan örnek yaklaşık 120 dakika sonunda, 30, 40, 50 ppm’lik başlangıç konsantrasyonuna sahip örnekler ise 140 dakika sonunda dengeye ulaşmıştır. Şekil 6.1’de örneklerin dengeye erişme süreleri görülmektedir.



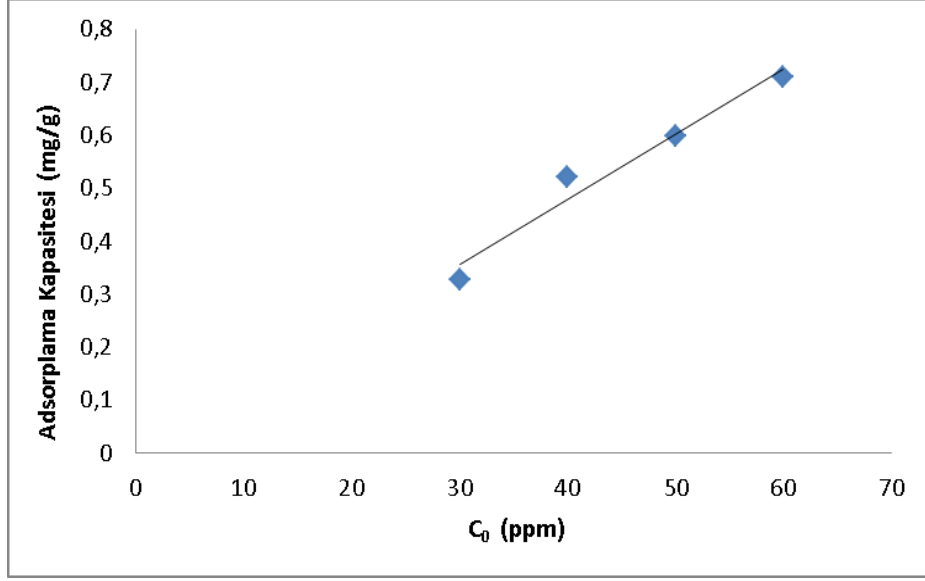
Şekil 6.1 20 °C’de metilen mavisinin adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresinin grafiği

6.2 Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkiyi belirlemek için 30, 40, 50 ve 60 ppm'lik konsantrasyonlara sahip olan metilen mavisi çözeltileri ile çalışılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları; doğal olarak farklı yüzde adsorpsiyon (%A) değerleri ile farklı adsorplama kapasitesi değerlerini vermiştir. Şekil 6.2'de başlangıç konsantrasyonunun yüzde adsorpsiyon üzerindeki etkisinden de görüldüğü üzere başlangıç adsorbat konsantrasyonu yükseldikçe yüzde adsorpsiyon düşüş göstermektedir. Şekil 6.3'te ise başlangıç konsantrasyonu ile adsorplama kapasitesi arasındaki ilişkiden de görüleceği gibi, birim adsorban (sığırkuyruğu) başına adsorplanan metilen mavisinin miktarı giderek yükselmektedir.



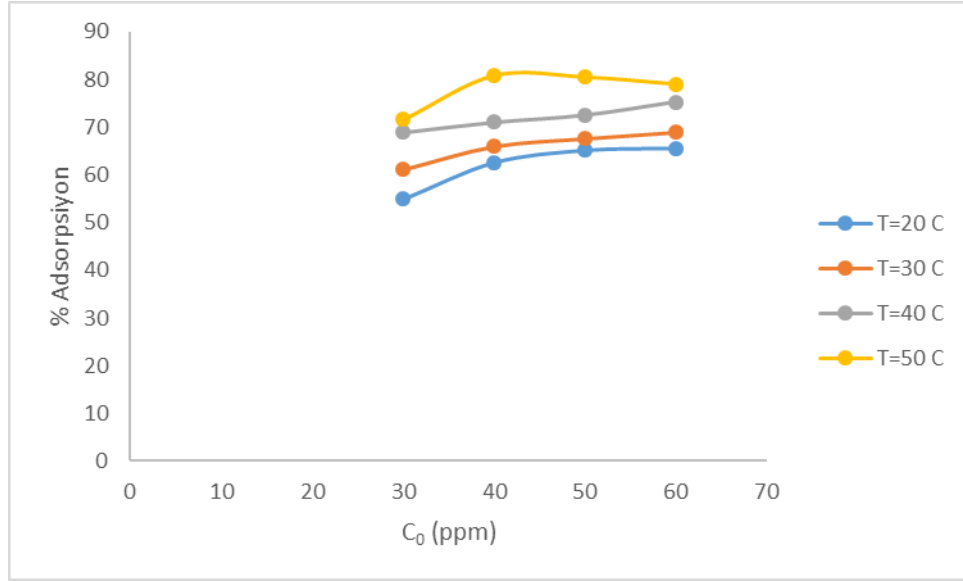
Şekil 6.2 20 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi



Şekil 6.3 20 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi

6.3 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Deneyisel çalışmada başlangıç konsantrasyonuna karşılık; $T=20, 30, 40$ ve 50 °C gibi dört farklı sıcaklık değerindeki adsorplama kapasitelerinin (% Ads) değerleri Şekil 6.4’te grafik halinde gösterilmiştir. Çizelge 6.1 dört farklı sıcaklıktaki yüzde adsorpsiyon değerlerini, Çizelge 6.2 ise yine bahsedilen dört farklı sıcaklıktaki adsorplama kapasitesi değerlerini tablo halinde ifade etmektedir. Bu grafik ve çizelgelere bakıldığında, sıcaklığın adsorplama yüzdesi ve adsorplama kapasitesi değerleri üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bu olumlu etkinin nedeni ise; sıcaklığın yükselmesiyle adsorbat ile adsorban madde arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak yeni adsorpsiyon yüzeylerinin meydana gelmesidir. Bir diğer olası sebep ise, sıcaklığın artmasıyla birlikte parçacık içi difüzyon hızının da yükselme göstermesi olabilir [44].



Şekil 6.4 Başlangıç konsantrasyonlarına karşılık dört farklı sıcaklıktaki adsorplama kapasitelerinin değişimi

Çizelge 6.1 Farklı başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıklarda yüzde adsorpsiyon değerleri

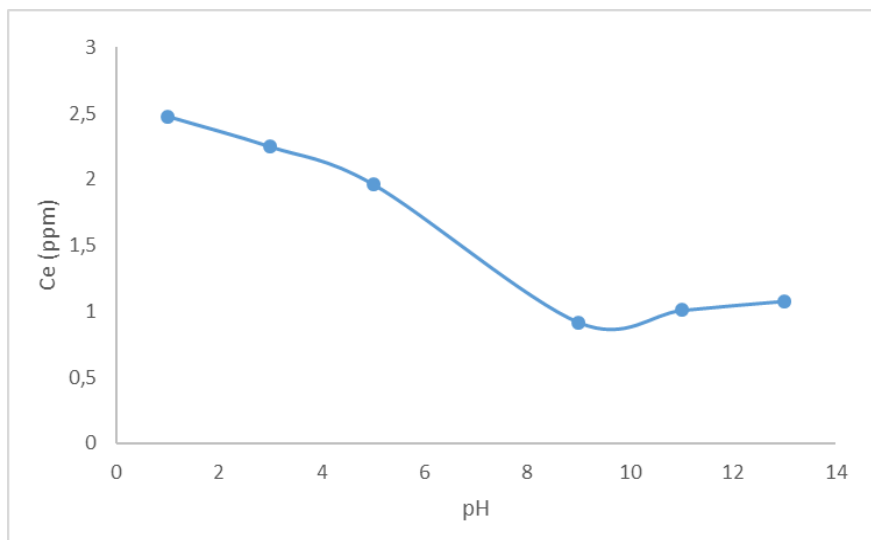
%Adsorpsiyon				
C ₀ (ppm)	T=20 °C	T=30 °C	T=40 °C	T=50 °C
30	54.99	61.12	68.91	71.65
40	62.6	65.99	71	80.73
50	65.15	67.64	72.54	80.44
60	65.6	68.97	75.3	79

Çizelge 6.2 Farklı başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi değerleri

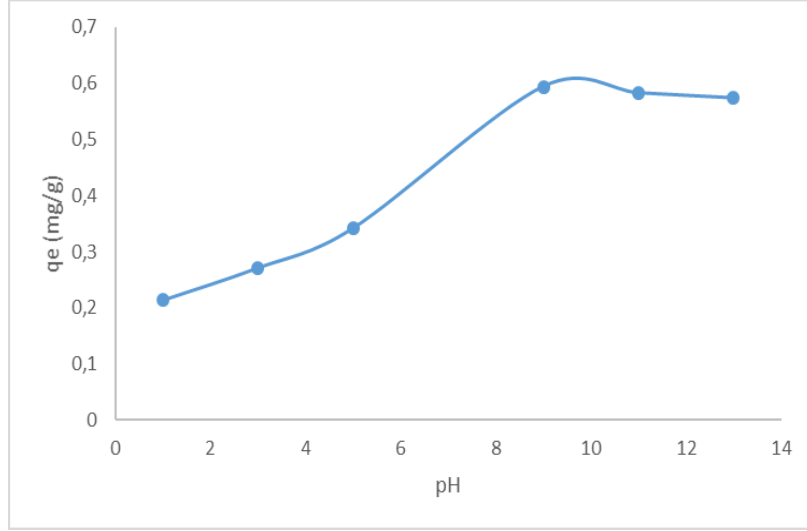
q_e (mg/g)				
C_0 (ppm)	T=20 °C	T=30 °C	T=40 °C	T=50 °C
30	0.3282	0.3648	0.41125	0.5211
40	0.5216	0.5582	0.5919	0.6726
50	0.59885	0.5943	0.6668	0.7394
60	0.7104	0.747	0.8155	0.8556

6.4 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

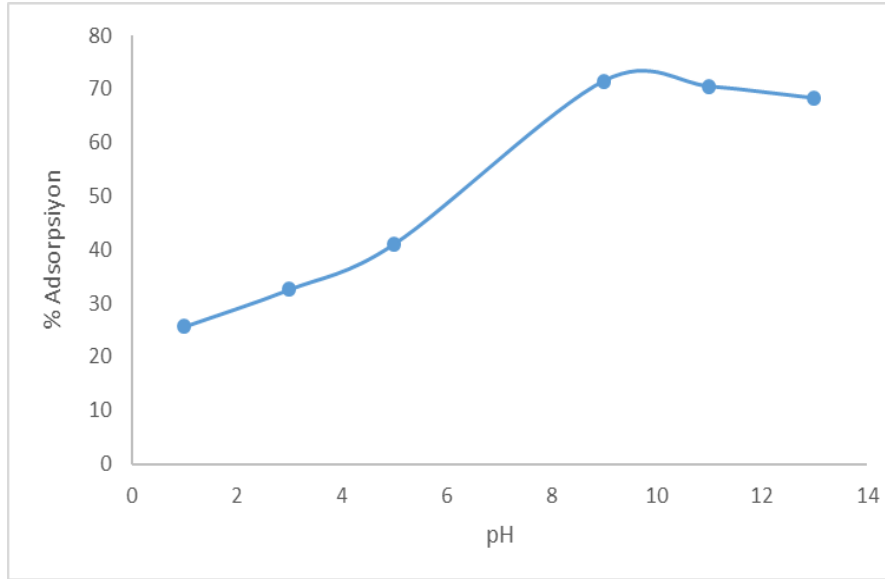
Farklı pH değerlerine karşılık denge konsantrasyonu değerleri Şekil 6.5'te görülmektedir. Adsorplanmadan kalan madde miktarının minimum olduğu pH değeri 9 civarındır. Şekil 6.6'da farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri, Şekil 6.7'de ise bu pH değerlerine karşılık gelen adsorpsiyon yüzdeleri gösterilmiştir. Şekiller beraber incelendiğinde; çözeltini pH'ı 1.5 iken metilen mavisi adsorpsiyonunun minimum olduğu, pH değeri 9'a doğru yaklaştıkça metilen mavisi adsorpsiyonunun yükseldiği görülmektedir. pH 9-13 aralığında ise birbirine yakın sonuçlar alındığı gözlenmektedir.



Şekil 6.5 Farklı pH değerlerine ait denge konsantrasyonları



Şekil 6.6 Farklı pH değerlerine karşılık adsorplama kapasitesi değerleri

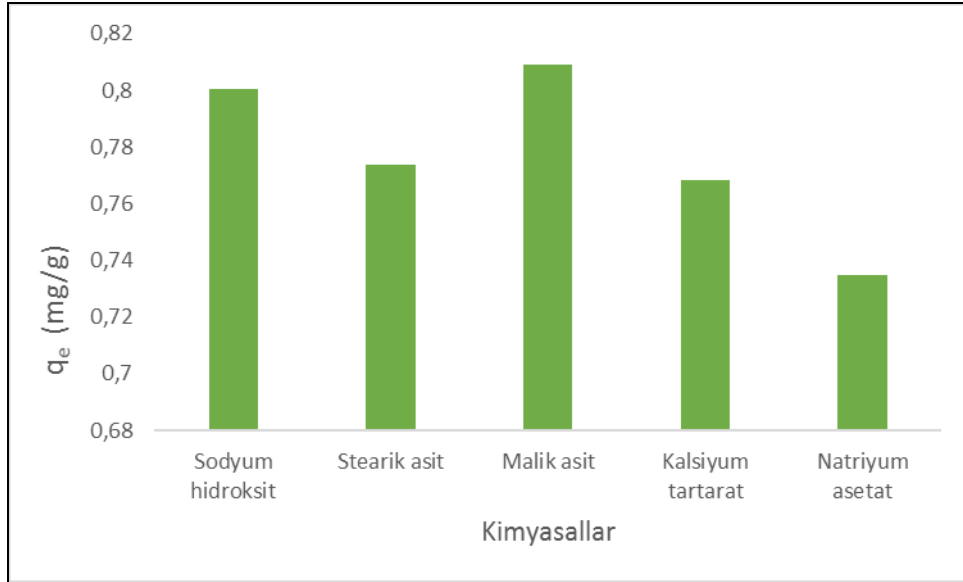


Şekil 6.7 Farklı pH değerlerine karşılık adsorplama yüzdelерinin değerleri

6.5 Adsorpsiyona Kimyasalların Etkisi

Ortama ilave edilen kimyasalların adsorpsiyon işlemine olan etkisini belirlemek için 20 °C sıcaklıkta ve 40 ppm metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunda çalışıldı ve ortama sırasıyla sodyum hidroksit, stearik asit, malik asit, kalsiyum natriyum asetat ve natriyum asetat eklendi. 0.2 gram aktive edilmiş adsorban örneğiyle çalışıldı. Bu amaçla 0.01 molar 50 mL kimyasal çözeltis hazırlandı. 0.2 gram madde ile iki saat temas

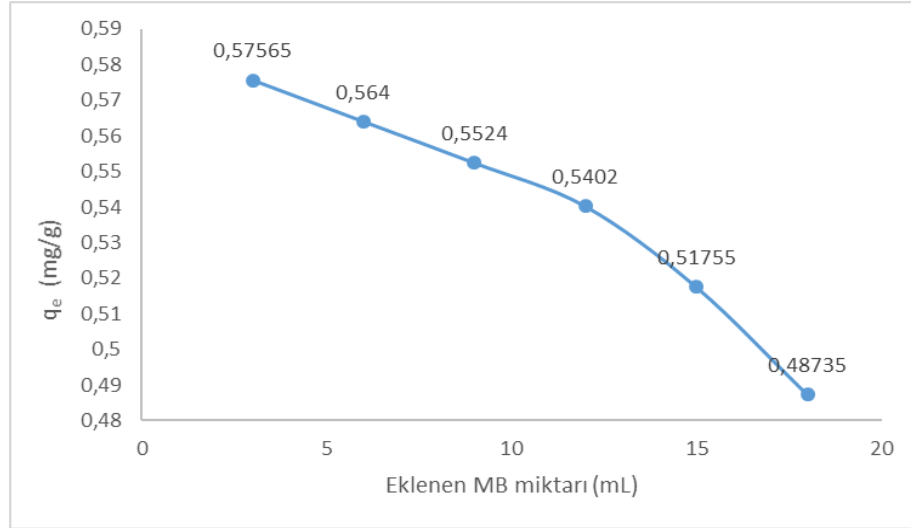
halinde bırakıldı, süzöldü ve yıkanarak kurutuldu. Kimyasalların adsorpsiyona olan etkisini belirleme amacıyla q_e değeri hesaplandı. Şekilden de göröleceğı üzere q_e değeri bu kimyasallar için sırasıyla 0.8004, 0.7737, 0.80915, 0.7685 ve 0.7348 olarak hesaplandı. Maksimum q_e değeri ortama malik asidin eklendiğı durumda tespit edildi.



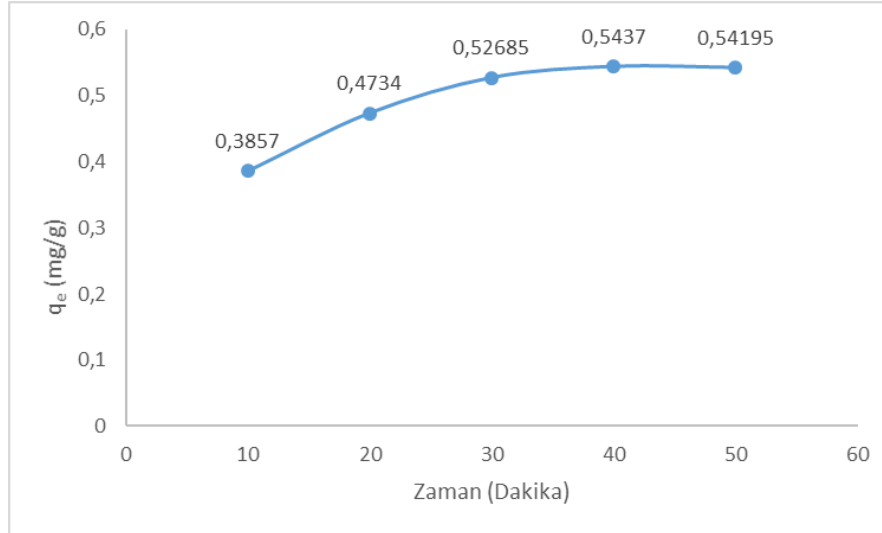
Şekil 6.8 Eklenen kimyasalların adsorpsiyon kapasitesine etkisi

6.6 Adsorpsiyona Artan Madde Miktarının Etkisi Ve Ultrasonik Etki

Artan madde miktarının adsorpsiyon işlemine etkisinin belirlenmesi için 25 mg/mL metilen mavisi çözeltisi 50 mL'ye seyreltilti. $C_0=40$ ppm'de ve oda sıcaklığında çalışıldı. 20'şer dakika ara ile ölçüm alındı ve her seferinde ortama 3 mL metilen mavisi ilave edildi. Sonuç olarak ölçülen absorbans değerlerinin artan madde miktarıyla birlikte giderek yükseldiğı gözlemlendi. Dolayısıyla o andaki adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ortama eklenen her 3 ml metilen mavisi ile birlikte 0.57565 mg/g'dan 0.48735 mg/g değerine düştüğü gözlenmiştir. Ultrasonik etki için de 40 ppm'lik metilen mavisi çözeltisinde çalışıldı. 0.2 gram madde ortama ilave edildi ve 10 dakika ara ile ölçüm alındı. Sistem dengeye geldikten sonra, zaman karşı adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin nasıl değıştiğı tespit edildi. Adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin zamanla 0.3857 mg/g'dan 0.54195 mg/g değerine yükseldiğı görölmüştür.



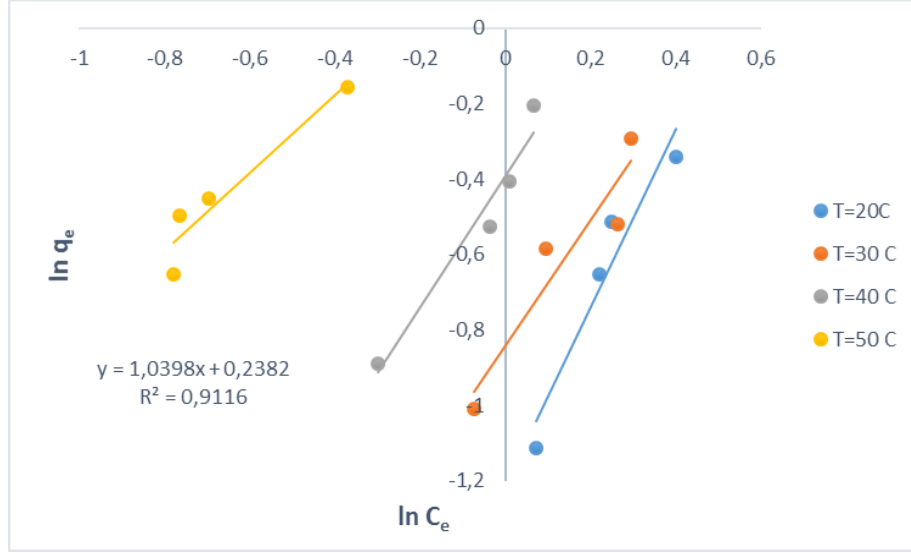
Şekil 6.9 Artan Madde Miktarının Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi



Şekil 6.10 Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde ultrasonik etki

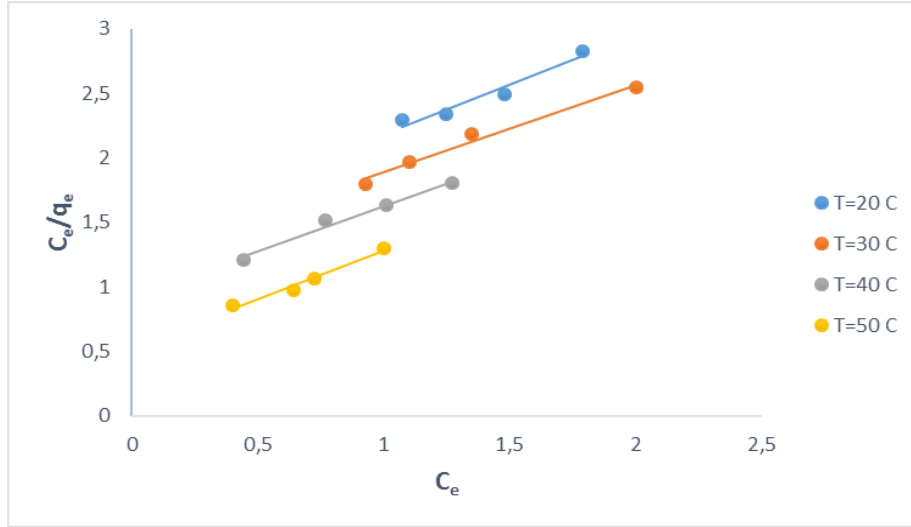
6.7 Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen meilen mavisinin adsorpsiyonu sonunda elde edilen veriler farklı izoterm modellerine (Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich) uyarlanmıştır. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğinin çizdirilmesiyle elde edilen ve Şekil 6.8'de ifade edilen Freundlich doğrusunun eğim ve kayım noktalarından, Freundlich izotermi sabitleri olan K_F ve n değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.11 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izoterm doğruları

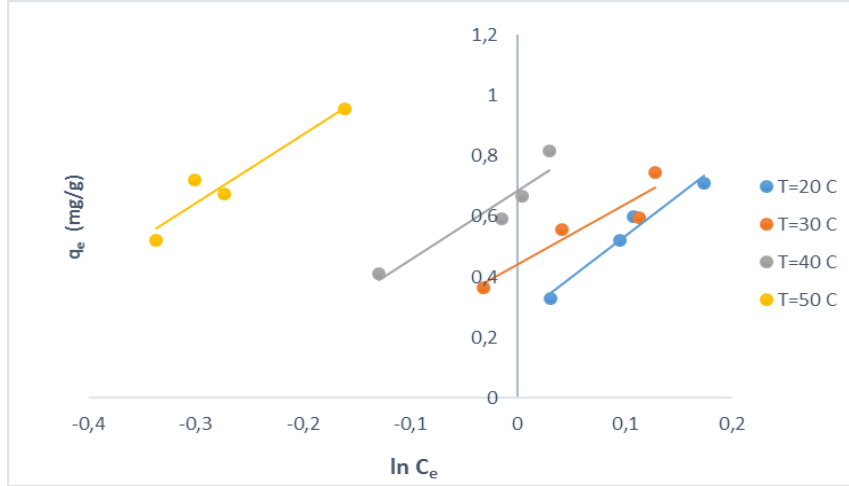
Langmuir izotermine ise, C_e değerine karşılık C_e/q_e değerinin değişimini veren grafik çizdirildiğinde; doğruların eğim ve kayım noktalarından sırasıyla Langmuir sabitleri olan $1/b$ ve $1/a$ değerleri, buradan da b ve a sabitlerinin değerleri hesaplanır. Şekil 6.9'da Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izoterm doğruları gösterilmiştir.



Şekil 6.12 Dört farklı sıcaklıktaki Langmuir izoterm doğruları

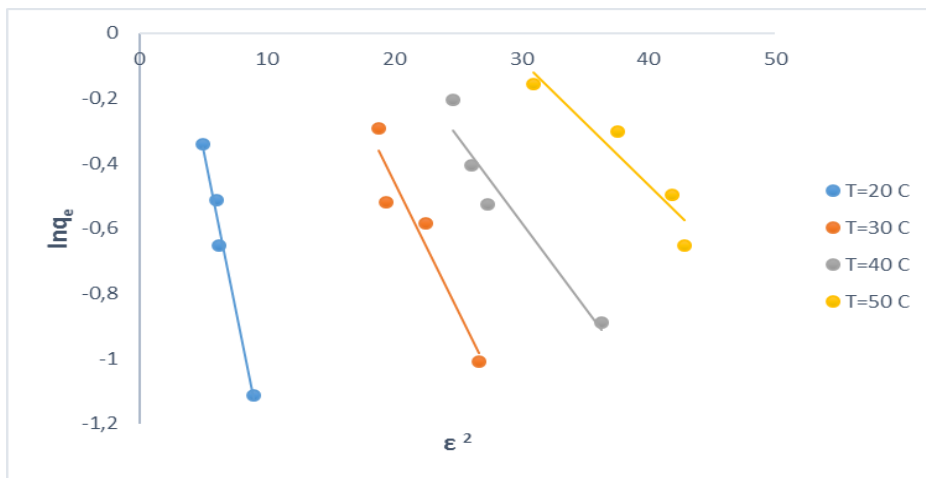
Şekil 6.9 ve Çizelge 6.3'da görüldüğü gibi, deneysel bulgular Langmuir izotermine iyi uyum göstermektedir. Bunun sonucu olarak, adsorpsiyonun tek tabakada meydana geldiği sonucuna varılabilir. Korelasyon katsayısı değerleri ise Freundlich izotermine kıyasla çok daha düşük değerler göstermiştir.

Tempkin izotermi ise; dengedeki adsorplama kapasitesi değerlerine karşılık denge derişimin logaritmasının grafiğinin çizdirilmesiyle oluşturulmuştur. Bahsedilen grafiğın eğim noktasından a_t , kayım noktasından ise b_t Tempkin izoterm sabitleri tespit edilmiştir. Şekil 6.10 ve Çizelge 6.3'ten de farkedileceğı üzere, çalışmadaki deneysel bulgular Tempkin izotermi tarafından iyi bir biçimde temsil edilmiştir.



Şekil 6.13 Farklı sıcaklıklardaki Tempkin izotermi

DR izotermi doğruları; polanyi potansiyelinin karesine karşılık $\ln q_e$ değerlerinin grafiğinin çizdirilmesiyle meydana getirilmiştir. Çizelge 6.3'te grafikteki doğrulardan elde edilen korelasyon katsayılarından dolayı, DR izotermi deney verileriyle iyi uyum sağladığı sonucuna varılabilir. Sıcaklığın yükselmesinin adsorpsiyon enerjisini artmıştır. Tüm izotermiye ait sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.3'de verilmektedir



Şekil 6.14 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Raduskevich izotermi

Çizelge 6.3 Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm sabitleri

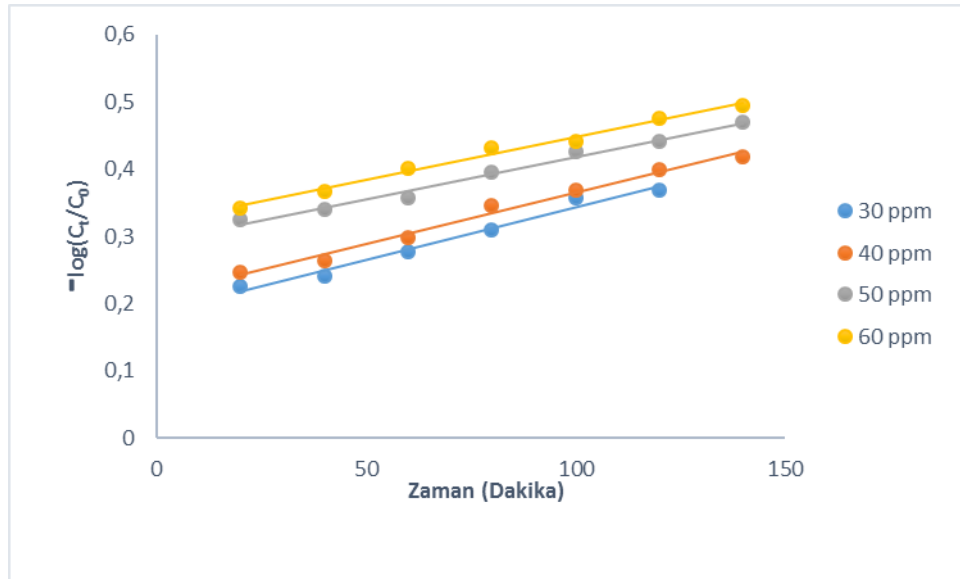
Model	T=20 °C	T=30 °C	T=40 °C	T=50 °C
Freundlich				
$K_F [mg/g.(1/mg)^{1/n}]$	0.2974	0.4312	0.6742	1.7306
n	0.421	0.60245	0.5751	0.9617
R^2	0.924	0.8941	0.9541	0.9116
Langmuir				
a(L/mg)	0.5908	1.3255	1.7956	1.8865
b (mg/g)	1.2067	1.4263	1.4771	1.3193
R^2	0.954	0,9799	0.9825	0.978
Tempkin				
$a_t (1/mg)$	0.263	0.4412	0.6846	1.3235
$b_t (mg/g)$	1.7996	0.8636	0.9874	0.98085
R^2	0.9639	0.8747	0.8979	0.9111
D-R				
$q_d (mmol/g)$	1.8604	3.0691	2.7273	2.8728
$\beta (mol^2/kJ^2)$	0.1945	0.0789	0.0527	0.038
E (kJ/mol)	1.6033	2.5174	3.0802	3.6274
R^2	0.9847	0.9101	0.9279	0.9003

6.8 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

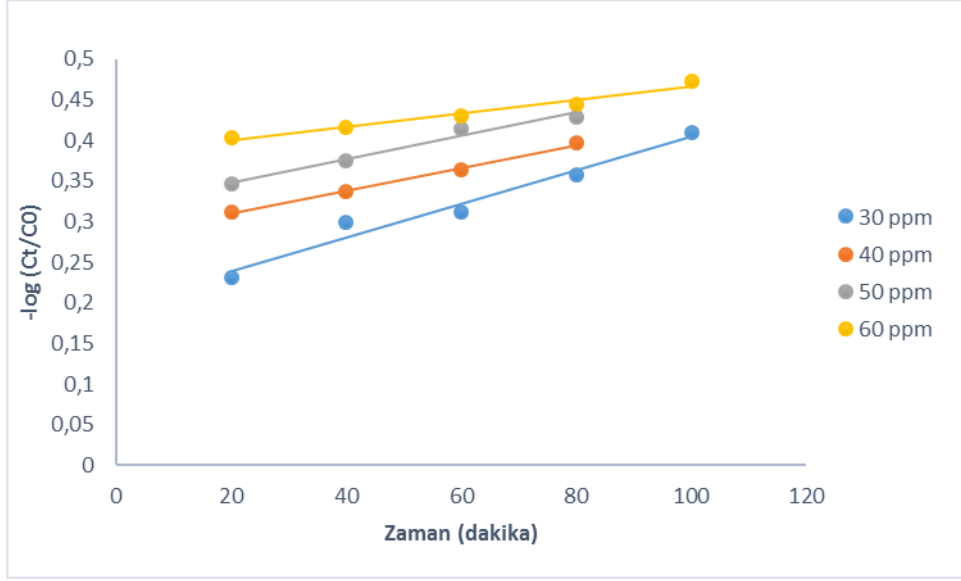
Deneysel çalışmada; kinetik incelemenin gerçekleştirilmesi amacıyla 30, 40, 50 ve 60 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip olan metilen mavisi çözeltileri için 20, 40, 60, 80 ve 100. dakikalarında alınan sonuçlar Lagergren eşitliklerine uygulanarak, elde edilen verilerin sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon modellerine uyumu araştırılmıştır. Sıcaklığın kinetiğe olan etkisini belirleyebilmek için 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklık değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür.

6.8.1 Sınır Tabakası Difüzyonu Etkisi

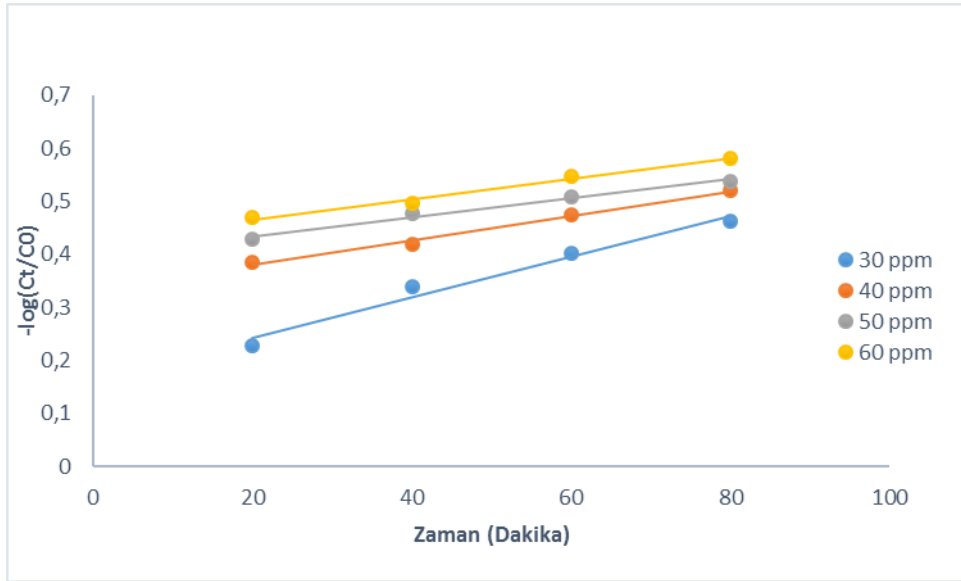
Sınır tabakası difüzyonu aşamasının adsorpsiyonun ilk dakikalarındaki etkisini araştırmak amacıyla $-\log(C_t/C_0)$ değerleri zamana karşı grafik haline getirilerek elde edilen doğruların korelasyon katsayısı değerleri incelenmiştir. (Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15). Meydana gelen doğruların korelasyon katsayılarının 1'e yakın olduğu görülmüştür ki bu durum da adsorpsiyon prosesinin başlangıcında sınır tabakası difüzyonu basamağının etkili olduğunu göstermektedir. Sınır tabakası difüzyonu basamağına ait hız katsayıları Çizelge 6.5'te görüldüğü gibidir.



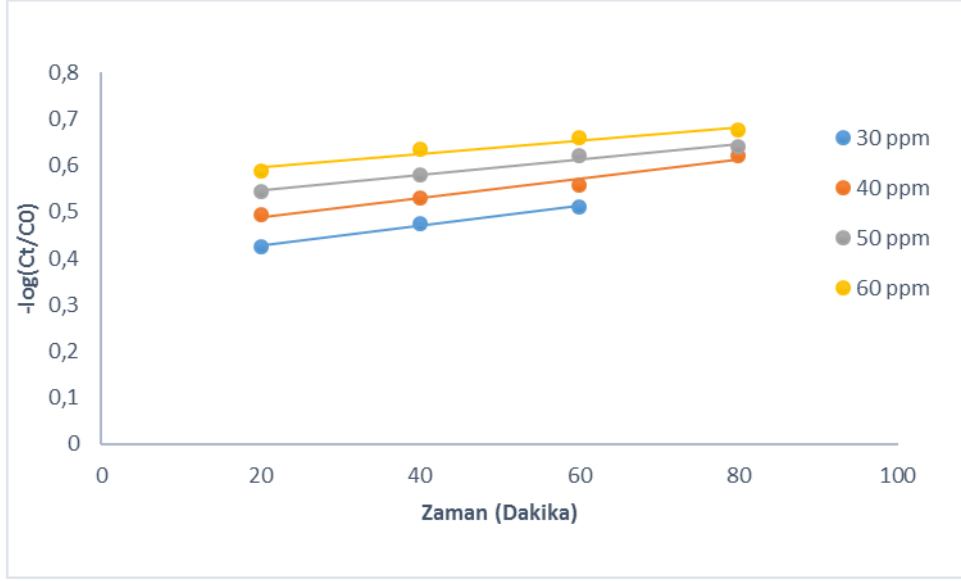
Şekil 6.15 20 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.16 30 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.17 40 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.18 50 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi

Çizelge 6.4 Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki sınır tabakası difüzyon eğrilerinin korelasyon katsayıları

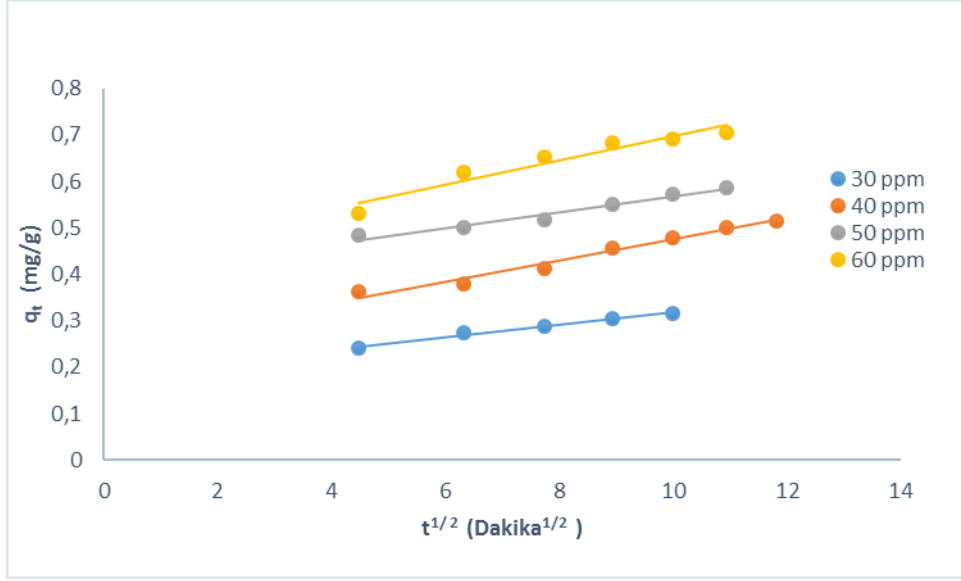
R^2				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.9775	0.9663	0.9732	0.9904
40	0.986	0.9965	0.991	0.9635
50	0.9888	0.9717	0.9811	0.9793
60	0.9889	0.9696	0.9844	0.9423

Çizelge 6.5 Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki sınır tabakası difüzyon hız sabitleri

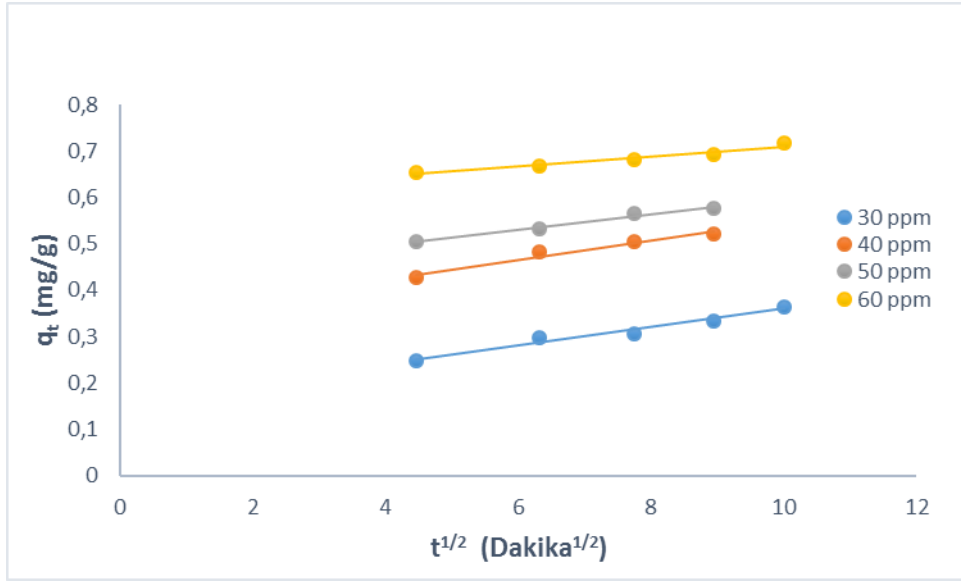
k (dakika ⁻¹)				
C ₀ (ppm)	T=20 °C	T=30 °C	T=40 °C	T=50 °C
30	0.00368	0.00345	0.00299	0.00299
40	0.00484	0.00322	0.00322	0.00184
50	0.00875	0,00322	0.00438	0.00414
60	0.00483	0.00184	0.00391	0.00322

6.9 Parçacık İçi Difüzyon Etkisi

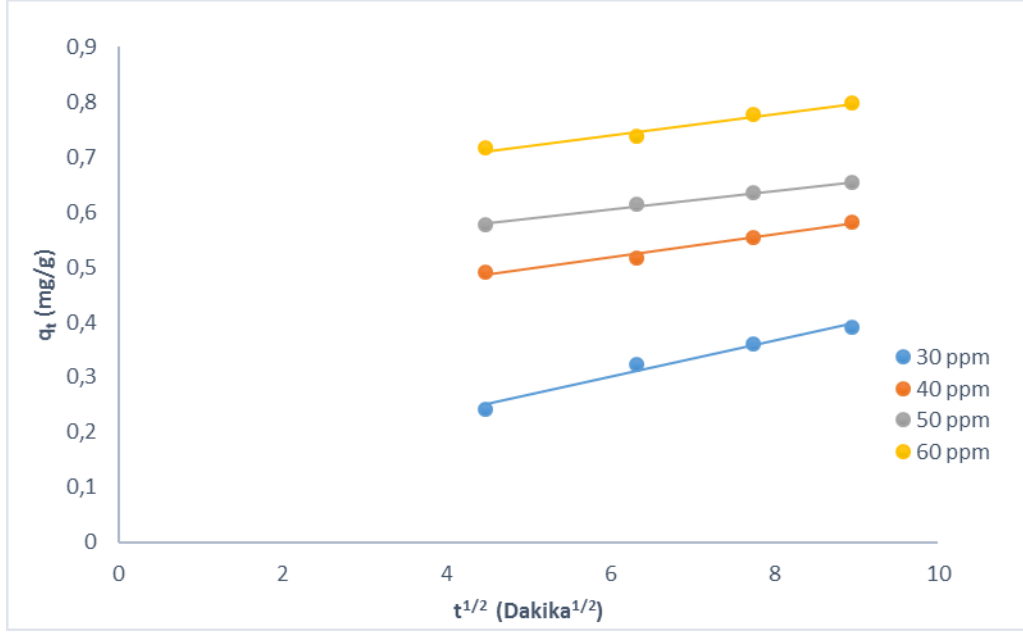
Herhangi bir zamandaki birim adsorban madde yani sığırkuyruğu üzerine adsorplanan metilen mavisinin miktarının yani q_t 'nin zamanın kareköküne karşı olan değerlerinin değişiminin grafik haline getirilmesiyle parçacık içi difüzyonunun farklı sıcaklıklardaki etkisi tespit edilmiştir. Şekil 6.16, 6.17, 6.18 ve 6.19'da sırasıyla 20, 30, 40 ve 50 °C'deki ve 30, 40, 50 ve 60 ppm gibi farklı konsantrasyonlardaki parçacık içi difüzyon eğrileri görülmektedir. Grafiklerdeki verilere göre; başlangıç konsantrasyonlarının 30 ppm'den 60 ppm'e yükselmesiyle birlikte parçacık içi difüzyon hız sabiti yani k_p de yükselme göstermiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için bahsi geçen parçacık içi difüzyon grafiklerindeki doğruların (0,0) orijin noktasından geçmemesinin sebebi; adsorpsiyon hızını kontrol eden tek basamağın parçacık içi difüzyon olmaması, bunun yanında sınır tabakası difüzyonu basamağının da etkili olmasıdır [22]. $t^{1/2}$ (Dakika^{1/2}) q_t (mg/g)



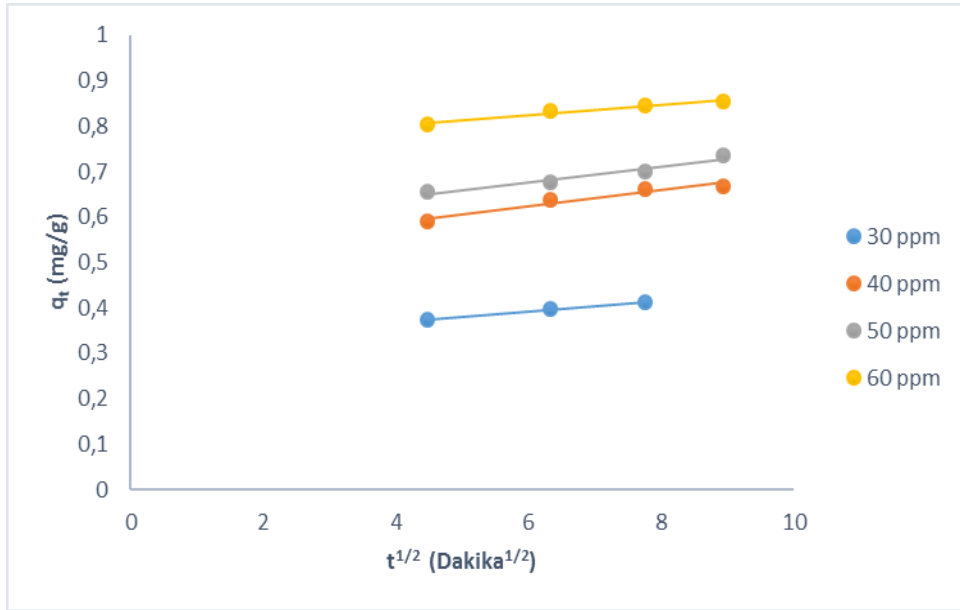
Şekil 6.19 20 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları



Şekil 6.20 30 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları



Şekil 6.21 40 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları



Şekil 6.22 50 °C ve dört farklı başlangıç derişimindeki parçacık içi difüzyon doğruları

Çizelge 6.6 Farklı başlangıç konsantrasyonları ile sıcaklıklardaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

k_p (mg.g ⁻¹ . dakika ^{-1/2})				
C_0 (ppm)	T=20 °C	T=30 °C	T=40 °C	T=50 °C
30	0,0131	0,0199	0,033	0,012
40	0,0226	0,0209	0,0208	0,0179
50	0,0169	0,0168	0,0171	0,0171
60	0,0258	0,011	0,0192	0,0114

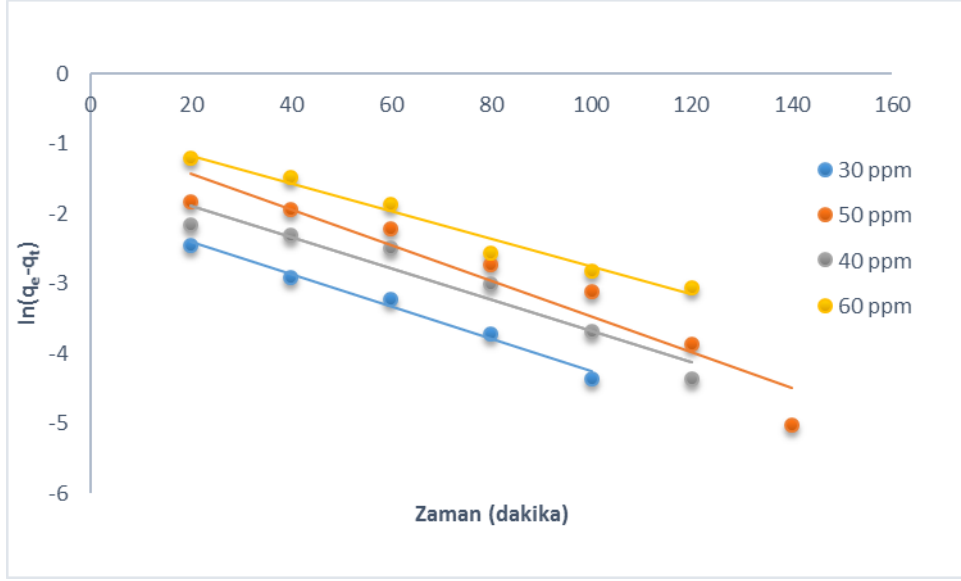
6.10 Kinetik Modelleme

Bir adsorpsiyon işleminde sistemin davranışının birinci dereceden, yalancı ikinci derece ve ikinci dereceden hız kinetiğinden hangi modele daha iyi uygunluk gösterdiği belirlenerek sistem kinetiği incelemeye alınır [22, 25].

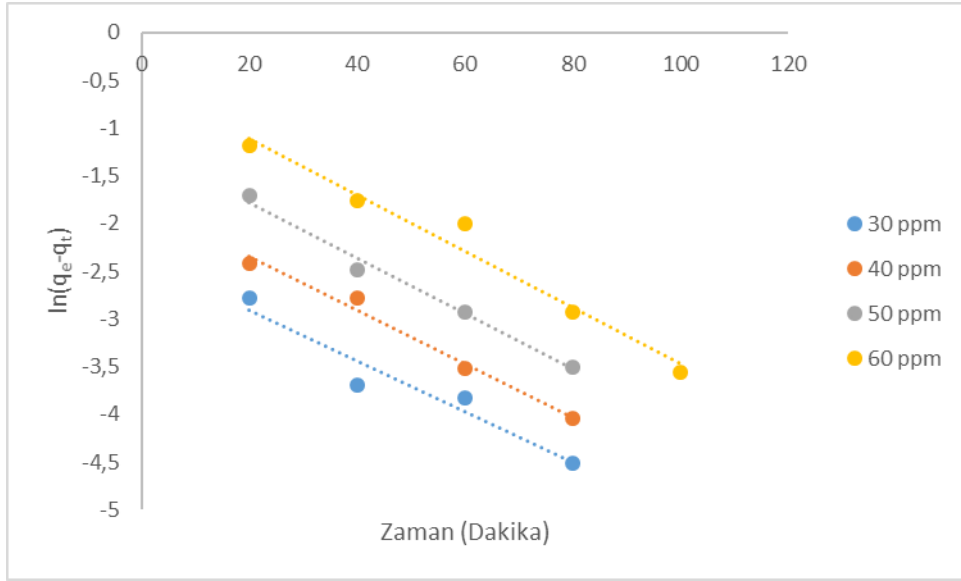
Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada; metilen mavisi-sığır kuyruğu sisteminin kinetik sonuçlarının en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik model tarafından temsil edildiği tespit edilmiştir.

6.10.1 Birinci Dereceden Hız Etkisi

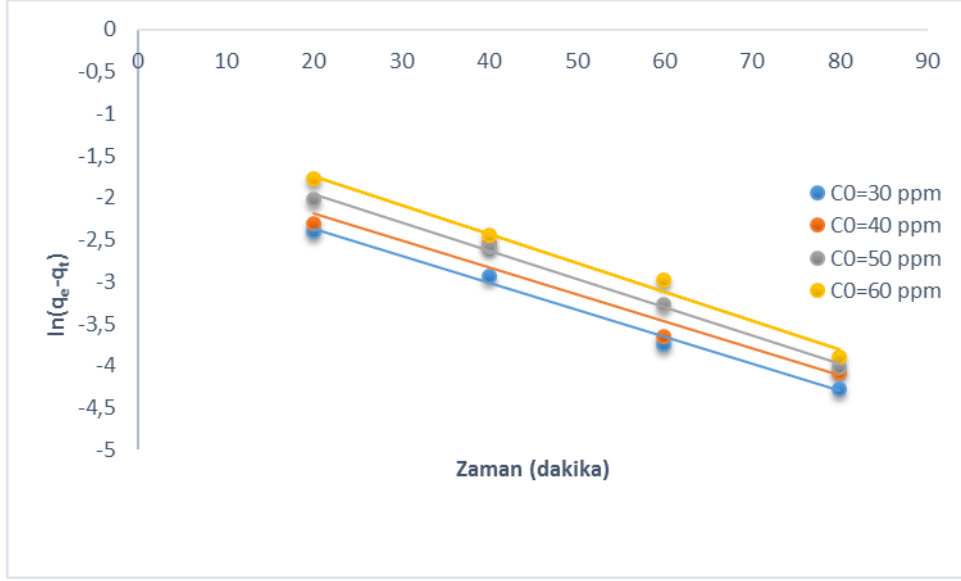
Şekil 6.20, Şekil 6. 21, Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'te farklı dört farklı sıcaklıkta $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı değişimi grafiğe dökülerek adsorpsiyon üzerinde birinci dereceden hız etkisinin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Çizelge 6.7 birinci dereceden hız eğrilerine ait korelasyon katsayılarını, Çizelge 6.8 ise bu grafiklerden elde edilen birinci derece hız sabitlerini (k_1) göstermektedir.



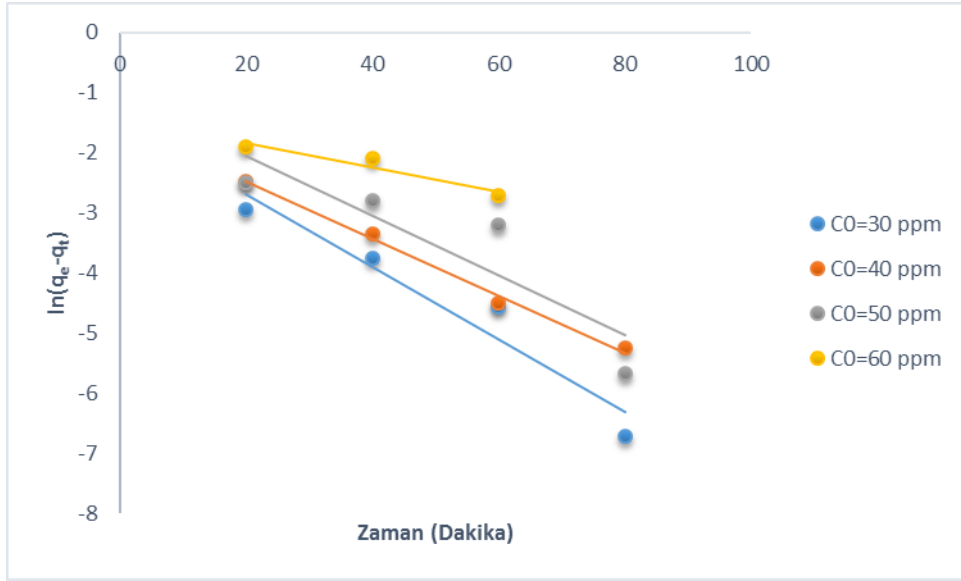
Şekil 6.23 20 °C'de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları



Şekil 6.24 30 °C'de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları



Şekil 6.25 40 °C'de ve dört farklı başlangıç derişiminde birinci derece hız doğruları



Şekil 6.26 50 °C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki birinci derece hız doğruları

Çizelge 6.7 Farklı başlangıç derişimlerdeki ve sıcaklıklardaki birinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları

R^2				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0,9848	0.931	0.9928	0.9301
40	0.9307	0.9851	0.9432	0.994
50	0.9149	0.9862	0.9964	0,7847
60	0.9747	0.971	0.9888	0.9054

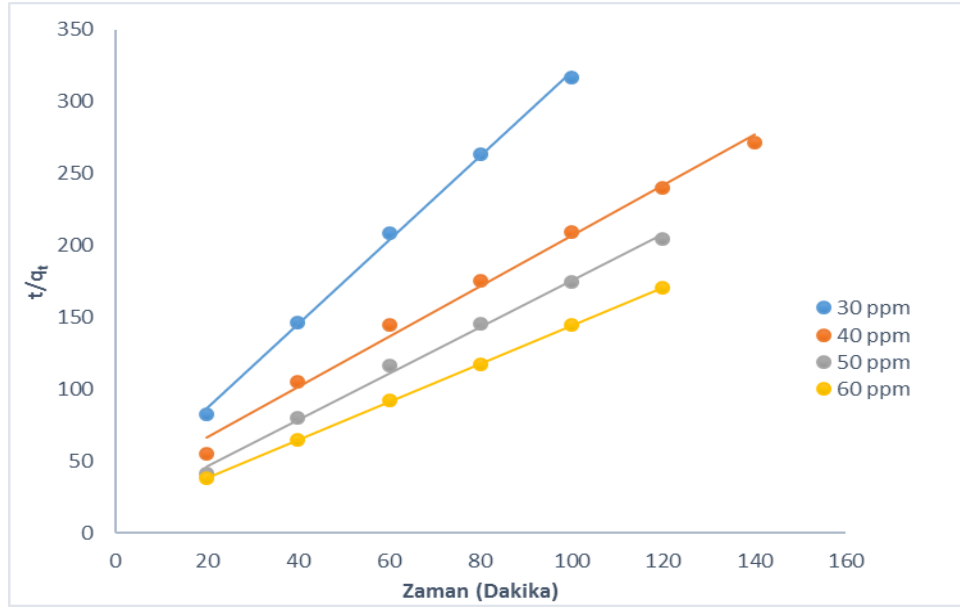
Çizelge 6.8 Farklı başlangıç derişimlerdeki ve sıcaklıklardaki birinci derece hız sabitleri

k_1 (dakika ⁻¹)				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.0231	0.0267	0.0322	0.0606
40	0.0224	0.0282	0.0322	0.0474
50	0.0255	0.0292	0.0336	0.0498
60	0.0198	0.0295	0.0345	0.0204

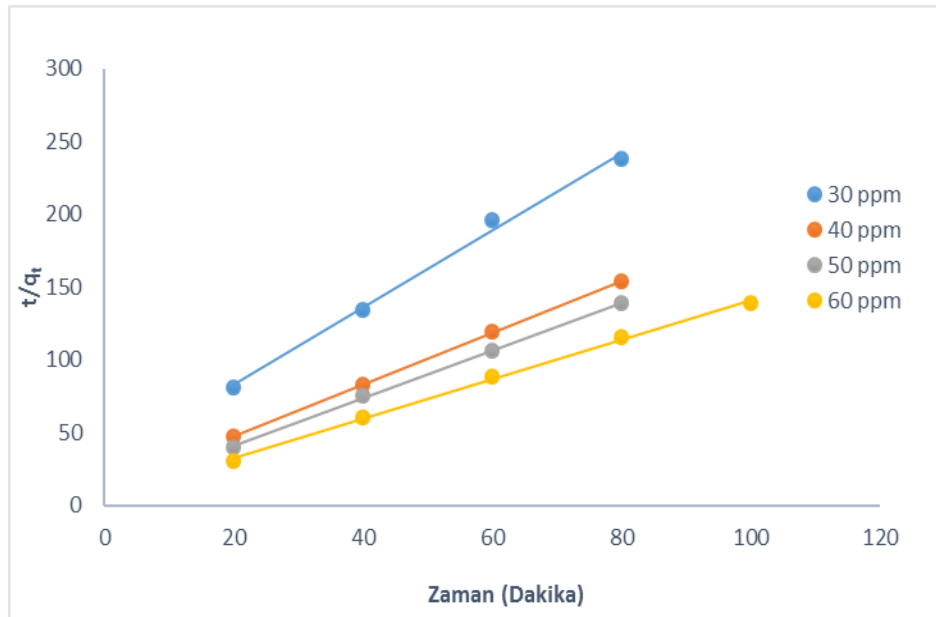
6.10.2 Yalancı İkinci Dereceden Hız Etkisi

Adsorpsiyon üzerinde yalancı ikinci derece hız etkisinin belirlenebilmesi için dört farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunda zaman (t) değerlerine karşılık t/q_t değerleri

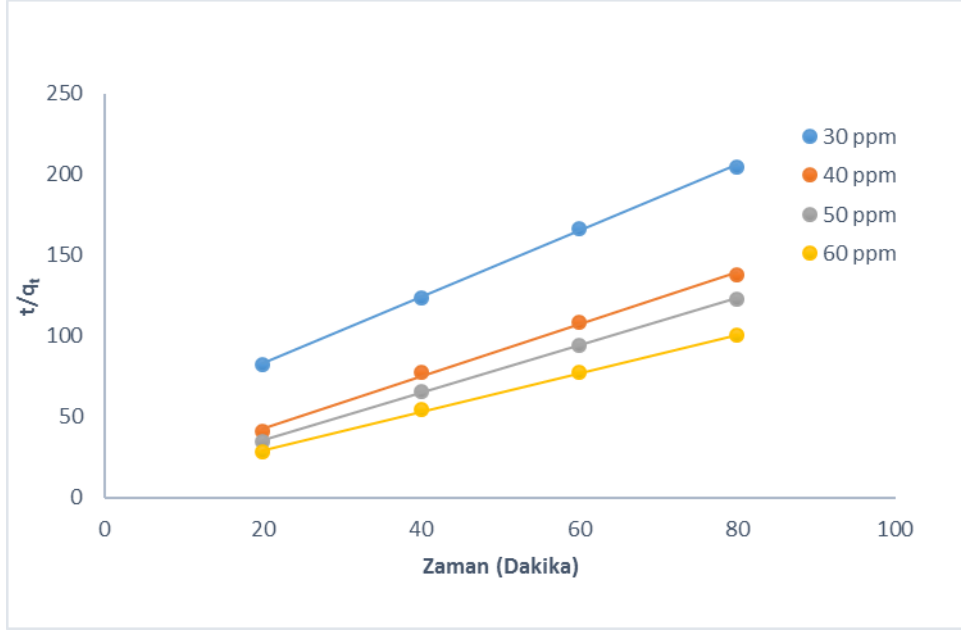
grafiğe dökülmüştür. Bu dört farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonundaki yalancı ikinci derece hız doğruları Şekil 6.24, Şekil 6.25, Şekil 6.26 ve Şekil 6.27'deki grafiklerde gösterilmektedir. Bu grafiklerdeki doğrulardan elde edilen korelasyon katsayıları Çizelge 6.9'da, yalancı ikinci derece hız sabitleri ise Çizelge 6.10'da tablolastırılmıştır.



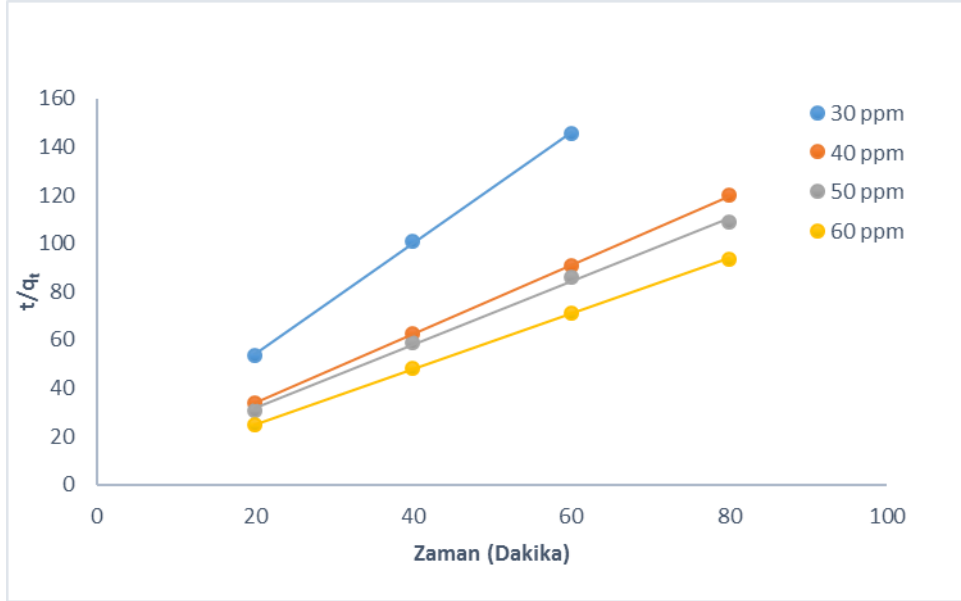
Şekil 6.27 20 °C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.28 30 °C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.29 40 °C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.30 50 °C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki yalancı ikinci derece hız doğruları

Çizelge 6.9 Farklı başlangıç derişimlerdeki ve sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları

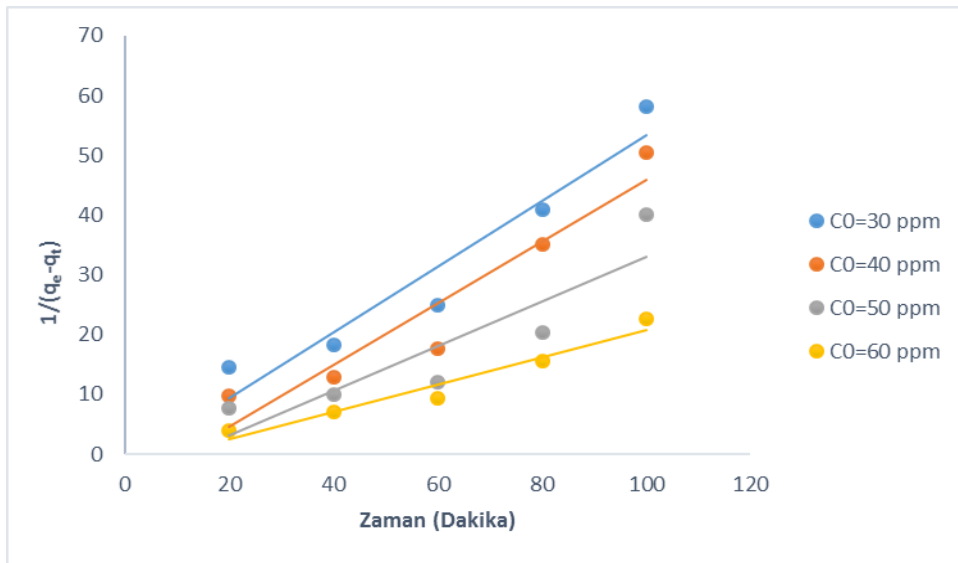
R^2				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.9985	0.9944	0.9995	0.9934
40	0.9924	0.9999	0.9969	0.9999
50	0.9961	0.9992	0.9852	0.9976
60	0.9999	0.9985	0.9952	1

Çizelge 6.10 Farklı başlangıç derişimlerdeki ve sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece hız sabitleri

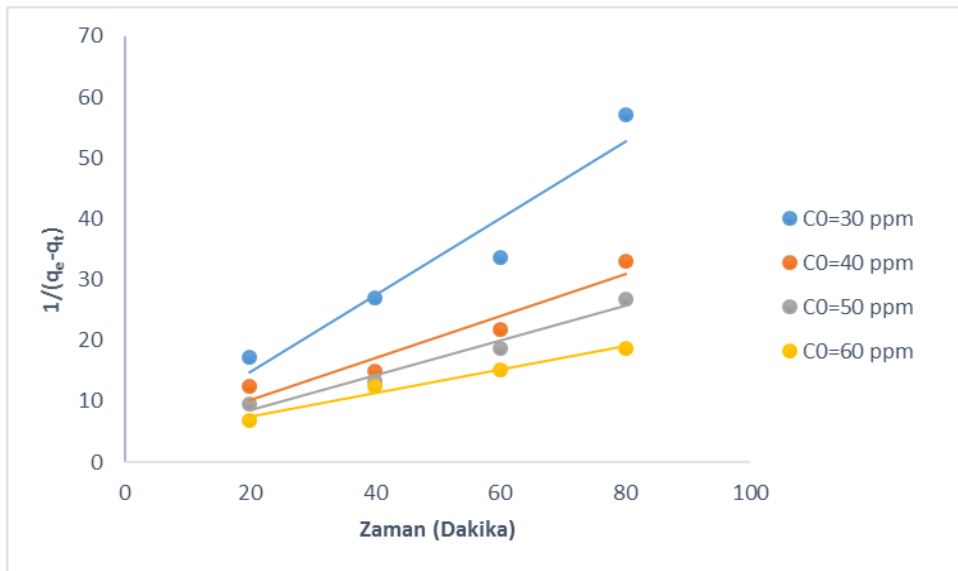
$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{dakika}^{-1})$				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.3082	0.2405	0.09975	0.6384
40	0.0981	0.2769	0.2379	0.3797
50	0.1835	0.3426	0.35415	0.3042
60	0.1534	0.3861	0.2871	0.6224

6.10.3 İkinci Derece Hız Etkisi

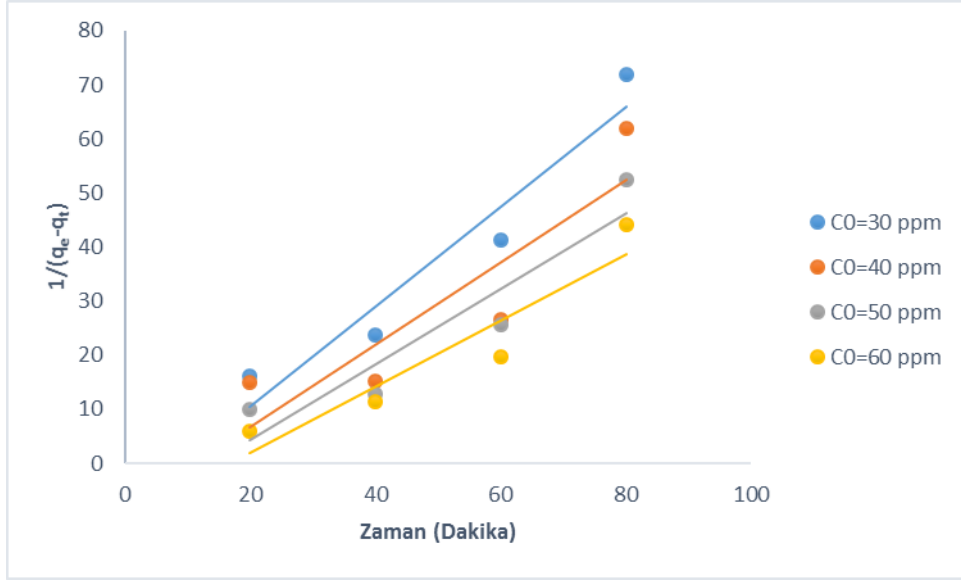
Deneysel çalışmada adsorpsiyon üzerinde ikinci derece hız etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla dört farklı sıcaklık ve dört farklı başlangıç konsantrasyonunda Şekil 6.28, Şekil 6.29, Şekil 6.30 ve Şekil 6.31'deki grafiklerde zamana karşı $1/(q_e - q_t)$ değerleri çizdirilmiştir. Ayrıca Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12'de sırasıyla bu grafiklerden elde edilen doğrulara ait korelasyon katsayıları ile ikinci derece hız sabitleri tablo halinde verilmiştir.



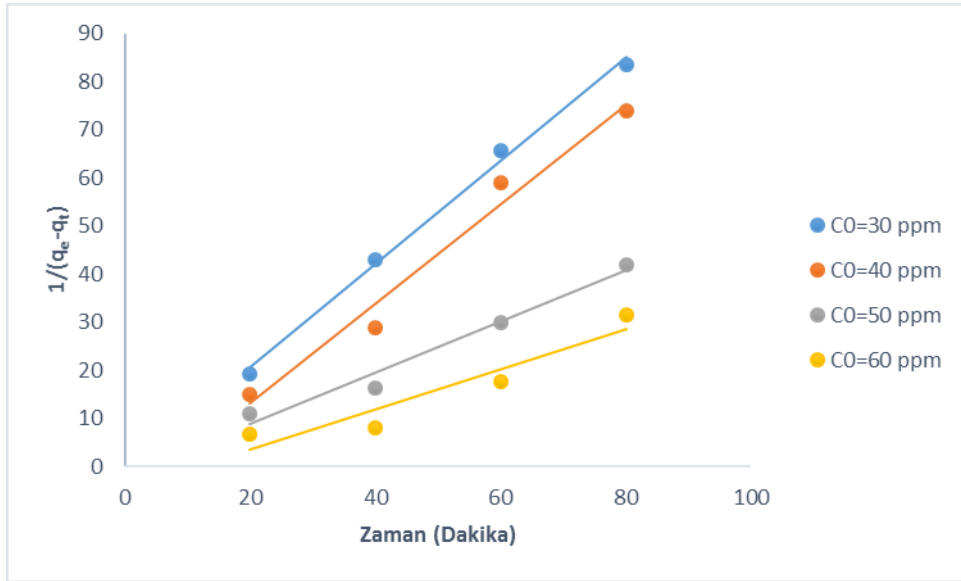
Şekil 6.31 20⁰C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.32 30⁰C'de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.33 40⁰C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları



Şekil 6.34 50⁰C’de ve dört farklı başlangıç derişimindeki ikinci derece hız doğruları

Çizelge 6.11 Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki ikinci derece hız doğrularının korelasyon katsayıları

R^2				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.9256	0.9234	0.9267	0.9958
40	0.9051	0.9235	0.7635	0.9764
50	0.808	0.9702	0.8715	0.9714
60	0.9456	0.9728	0.8861	0.8988

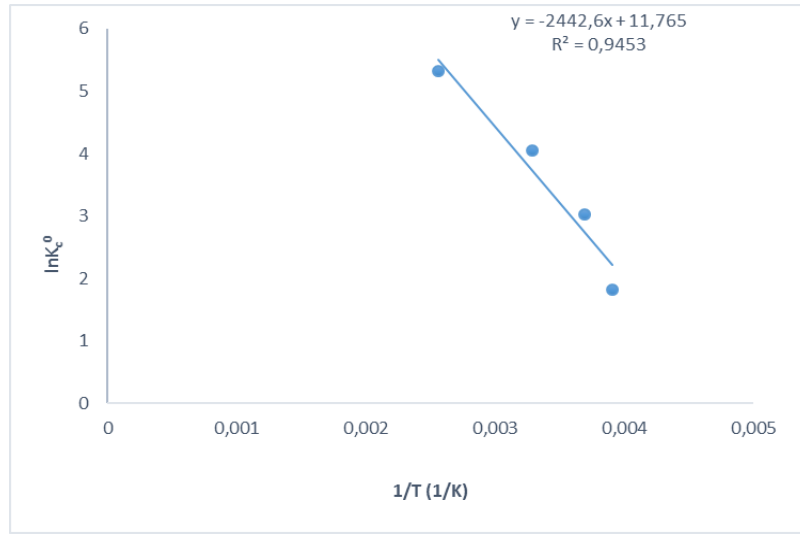
Çizelge 6.12 Farklı başlangıç derişimlerindeki ve sıcaklıklardaki ikinci derece hız sabitleri

$K\text{ (g.mg}^{-1}\text{.dakika}^{-1}\text{)}$				
C_0 (ppm)	$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
30	0.5491	0.6327	0.9267	1.0794
40	0.5175	0.3445	0.7635	1.0376
50	0.3752	0.2858	0.7025	0.5315
60	0.2291	0.1914	0.6149	0.4214

6.11 Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Termodinamik incelemenin gerçekleştirilmesi amacıyla ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri bulunmuştur. Bu hesaplamanın yapılabilmesi için, $T=20, 30, 40$ ve $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta K_c^0

tespit edilmiştir. Daha sonra $1/T$ değerlerine karşılık $\ln K_c^0$ değerlerinin grafiklerinin çizdirilmesiyle, elde edilen doğrunun eğim ve kayımından ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmıştır. K_c^0 değerlerinin 2.17 denkleminde yerine konmasıyla her sıcaklık değeri için ayrı ayrı serbest Gibbs enerji değişimleri tespit edilmiştir. Çizelge 6.13'te bahsi geçen değerler tablo halinde verilmiştir. ΔG^0 'nin negatif bulunması adsorpsiyon reaksiyonunun spontane yani kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir. Entalpi değerinin pozitif hesaplanması adsorpsiyon tepkimesinin endotermik, entropinin pozitif bulunması ise katı/çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın artışı gösterir.



Şekil 6.35 Farklı sıcaklıklarda standart termodinamik denge sabiti grafiği

Çizelge 6.13 Metilen mavisi adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerji değişimi, standart entalpi ve standart entropi değerleri

	$\Delta G^0 \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H^0 \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta S^0 \text{ (kJ/mol.K)}$
T=20 °C	-4.4299	20.307	0.098
T=30 °C	-7,6161		
T=40 °C	-10.524		
T=50 °C	-14.301		

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sığırkuyruğu bitkisi üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon denemelerinde 30, 40, 50 ve 60 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi boyar maddesi numuneleri için dengeye gelme süreleri tespit edilmiştir. 30 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonuna sahip metilen mavisi numunsinin ortalama 120 dakika sonunda; 40, 50 ve 60 ppm'lik numunelerin ise 140 dakika sonunda dengeye ulaştıkları gözlenmiştir.

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorplanma işlemi üzerine etkisin belirlenmesi amacı ile 30, 40, 50 ve 60 ppm olmak üzere farklı metilen mavisi konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerinin azaldığı, birim adsorban yani sığır kuyruğu başına giderilen metilen mavisi miktarının ise arttığı görülmüştür. Bu durum adsorban yüzeyindeki uygun alanların öncelikli olarak doldurulması ile açıklanabilmektedir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini tespit edebilmek için 20, 30, 40 ve 50 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun açıklaması ise, sıcaklığın artmasıyla adsorban moleküllerinin aktivitelerinin yükselmesidir.

Yapılan denemelerde adsorplama kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri pH (9-13) aralığında pek fazla değişmemekle birlikte en yüksek adsorpsiyon verimi pH 9'da

görülmüştür. Dolayısıyla adsorplanmadan kalan madde miktarının en düşük olduğu pH değeri 9 civarındır. Düşük pH'larda adsorplama kapasitesinin düşük olmasının sebebi; adsorban yüzeyinin hidrojen tabakası ile sarılmış vaziyette olması ve bu durumun bir sonucu olarak metilen mavis iyonlarının adsorbandaki aktif bölgelere tutunamaması olarak açıklanabilir [46,47].

Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler; Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin Radushkevich izoterm modeline uygulanmıştır. Sonuç olarak sistemi en iyi temsil eden izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen basamakların belirlenmesi amacıyla parçacık içi difüzyon ve sınır tabakası difüzyonunun etkisi araştırılmıştır. Her iki basamağa ait olan elde edilen grafiklerdeki korelasyon katsayılarının yüksek olması ve parçacık içi difüzyon eğrisinin orijinden geçmemesi hem sınır tabakası difüzyonunun hem de parçacık içi difüzyonun reaksiyon hızına etki ettiğini göstermektedir. Sistem kinetiğini en iyi biçimde modelleyen hız denkleminin ise yalancı ikinci mertebeden hız denklemi olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucunda elde edilen ΔH^0 'ın pozitif olması ve 20 kJ/mol civarında olması ve DR görünür adsorpsiyon enerjisi değerinin çalışılan tüm sıcaklık değerleri için 8 KJ/mol'den az çıkması gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel karakterli olduğuna işaret eden bir kanıttır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen standart Gibbs serbest enerjisindeki değişim değerlerinin negatif çıkması ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden meydana geldiğine işaret etmektedir [48, 49, 50, 51, 52].

Çalışmada elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda sığırkuyruğu bitkisinin metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Ucuz ve kolay elde edilebilir olması endüstriyel olarak kullanımını daha da cazip hale getirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Başbuğ, M., (2008). Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atık Suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] Mahramanlioğlu, M. ve Arkan, B., (2002). “Kömürden Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde Uzaklaştırılması”, Türkiye 13. Kömür Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak.
- [3] Kapdan, İ.K. ve Kargı, F., (2000). “Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi”, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24:161-169.
- [4] Çınarlı, A., Kızılcıklı, İ. ve Mahramanlioğlu, M., (2005). “Kirlenilmiş Toprakta Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde Uzaklaştırılması”, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-19 Kasım 1995, İstanbul.
- [5] Noll, K. E., Gounaris V., and Hou, W. S., (1991). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press.
- [6] Mısırlı, Z., Balkara, T. ve Göktaş, A. A. (1997). “Sintering Behaviour of Sepiolite”, Ceramics International, 23: 305-311.
- [7] Uğur, F. A. (2005). Kil Minerallerinin Radyoaktif Mineralleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Savcı, S., (2005). Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9] Wong, J. W., Webster, M.G., Halverson, C.A., Hengel, M.J., Ngim, K.K ve Ebeler, S.E., (2003). “Multiresidue Pesticide Analysis in Wines by Solid-Phase Extraction and Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection with Selective Ion Monitoring”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (5): 1148-1161

- [10] McKay, G., (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, CRC Press, New York, 186.
- [11] Şencan, S. Demirbaş, E., Kobya, M. ve Öncel, S., (2002). "Removal of Ni (II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon", Biosource Technology, 84 (3): 291-293.
- [12] Göde, F., (2002). Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 119, Konya.
- [13] Kabak, H., (2008). Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Güven, D., (2009). Boyar Madde Giderimi, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- [15] Erkurt, F.E., (2006). Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16] Annadurai, G., Ling, L.y. ve Lee, J., (2007). "Biodegradation of Phenol by Pseudomona Pictorum on Immobilized with Chitin", African Journal of Biotechnology, 6:296-303.
- [17] Langmuir, I., (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", Journal of American Chemical Society, 40(9):1361-1403.
- [18] Atalay, E.D., (2007). Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [19] Fu., L., Wang, J., Lu, H., Su, Y. Ve Ren, A., (2008). "Comment on 'The Removal of Phenolic Compounds from Ageous Solutions by Organophilic Bentonite'", Journal of Hazardous Materials, 151:851-854.
- [20] Hobson, J.P., (1969). "Physical Adsorption Isotherms Extending from Ultrahigh Vacuum to Vapure Pressure, Journal of Physical Chemistry, 73(8):2720-2727.
- [21] Igwe, J.C. ve Abia, A.A., (2007). "Equilibrium Sorption Isotherm Studies of Cd(II), Pb(II) and ZN(II) Ions Detoxification from Waste Water Using Unmodified and EDTA-modified Maize Husk", Electronic Journal of Biotechnology, 10(4):536-548.
- [22] Başbüyük, M. Ve Forster, C.F., (2003). "An Examination of the Adsorption Charackteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System", Process Biochemistry, 38:1311-1316.
- [23] Şahan, A., (2007). Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] Ho, Y.S. ve McKAy, G., (1999). "Pseudo-second Order Model for Sorption Processes", Process Biochemistry, 34:451-465.

- [25] Aksu, Z., (2002). "Determination of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*", *Process Biochemistry*, 38: 89-99.
- [26] İçoğlu, H.İ., (2006). Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulanma Yöntemlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [27] Kaykioğlu, G. Ve Debik, E., (2006). "Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4:59-68.
- [28] Thakur, S., Pandey, S. Ve Aratiba, A.O., (2016). "Development of a Sodium Alginate-based Organic/Inorganic Superabsorbent Composite Hydrogel for Adsorption of Methylene Blue", *Carbohydrate Polymers*, 153:34-46.
- [29] Luo, X., Fu, S., Du, Y., Guo, J. Ve Li, B., (2016). "Adsorption of Methylene Blue and Malachite Green from Aqueous solution by Sulfonic Acid Group Modified MIL-101", *Microporous and Mesoporous Materials*, 237:268-274.
- [30] Marrakchi, F., Khanday, W.A., Asif, M. Ve Hameed, B.H., (2016). "Cross-linked Chitosan/Sepiolite Composite for the adsorption of Methylene Blue and Reactive Orange 16", *International Journal of Biological Macromolecules*, 93:1231-1239.
- [31] Peng, W., Li, H., Liu, Y. ve Song, S., (2016). "Adsorption of Methylene Blue on Graphene Oxide Prepared from Amorphous Graphite: Effects of pH and Foreign Ions", *Journal of Molecular Liquids*, 222:82-87
- [32] Setiabudi, H.D., Jusoh, R., Suhaimi, S.F.R.M. ve Masrur, S.F., (2016). "Adsorption of Methylene blue onto Oil Palm leaves: Process Optimization, Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63: 363-370.
- [33] Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., Wang, Z. ve Li, X., (2016). "Biochar Prepared from Co-pyrolysis of Municipal Sewage Sludge and Tea Waste for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetics, Isotherm, Thermodynamic and Mechanism", *Journal of Molecular Liquids*, 220: 432-441.
- [34] Karaer, H. ve Kaya, İ., (2016). "Synthesis, Characterization of Magnetic Chitosan/Active Charcoal Composite and Using at the Adsorption of Methylene blue and Reactive Blue4", *Microporous and Mesoporous Materials*, 232: 26-38.
- [35] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Ghasemi, N., Shahivand, M. ve Ghasemi, M., (2016). "Kinetics, Equilibrium Studies and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Ephedra Strobilacea Saw Dust and Modified Using Fosforic Acid and Zinc Chloride", *Journal of Molecular Liquids*, 218:208-218.
- [36] Jia, Z., Li, Z., Li, Y. ve Zhu, R., (2016). "Adsorption Performance and Mechanism of Methylene Blue on Chemically Activated Carbon Spheres Derived from Hydrothermally-prepared Poly (vinyl alcohol) Microspheres", *Journal of Molecular Liquids*, 220: 56-62.

- [37] Hameed, B.H., (2009). "Evaluation of Papaya Seeds as a novel Non-conventional Low-cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue" *Journal of Hazardous Materials*, 162: 939-944.
- [38] Hameed, B.H. ve Ahmad, A.A., (2009). "Batch Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 164: 870-875.
- [39] Tunç, Ö., Tanacı, H. ve Aksu, Z., (2009). "Potential Use of Cotton Plant Wastes for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye", *Journal of Hazardous Materials*, 163: 187-198.
- [40] Jain, S. Ve Jayaram, R., (2009). "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Low-cost Adsorbent: Wood Apple Shell (*Feronia Acidissima*)", *Desalination*, 250 (3): 921-927.
- [41] Nasuha, N., Hameed, B.H. ve Mohd Din, A., (2009). "Rejected Tea as a Potential Low-cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3): 126-132.
- [42] Uddin, T., Islam, A., Mahmud, S. ve Rukanuzzaman M., (2009). "Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 164: 53-60.
- [43] Yaşar, S.B. ve Özcan, M., (2004). "Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı" *BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (2): 50-58.
- [44] Kertmen, M., (2006). *Fabrika Atık Sularının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [45] Aksu, Z., (2002). "Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling", *Biochemical Engineering Journal*, 7:79-84.
- [46] Hang, R. Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J ve Liu, H., (2007). "Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Rice Husk in a Fixed Bed Column", *Journal of Hazardous Materials*, 141: 713-718.
- [47] Wang, X. S., Zhou, Y., ve Sun, C., (2008). "The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products", *Journal of Hazardous Materials*, 157: 374-385.
- [48] Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L. ve McCarthy, J. F., (1994). "Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models", *Environmental Science Technology*, 28: 38-46.
- [49] Ayar, N., (2001). *Bitümlü Üzerinde Pestisitlerin (MCPA, 2,4-D) Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- [50] Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J., (2007). "Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree's Leaves", *Journal of Hazardous Materials*, 141: 156-162.

- [51] Tan, Ö., Tanacı, H. ve Aksu, Z., (2009). "Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon", Chemical Engineering Journal, 127: 111-119.
- [52] Özer, D., Dursun, G. ve Özer, A., (2007). "Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Dehydrated Peanut Hull", Journal of Hazardous Materials, 144: 171-179.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif SERDAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.07.1988-İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca, Boşnakça
E-posta : elif_serdar1988@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Cağaloğlu Anadolu Lisesi	2006

YAYINLARI

Bildiri

1. Serdar, E. ve Gülen, J., (2016). “Sığırkuyruğu Biyokütlesi Yardımıyla Atık Sudan Metilen Mavisi Giderimi , ICAME Konferans, Nisan 2016, İstanbul.

Proje

1. Pirina Yağından Biyodizel Üretim Prosesi, Lisans Tasarım Projesi (İTÜ)