

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO BOYUTTA MANYETİK ÖZELLİKTEKİ
YABANİ KESTANE KABUKLARI İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meryem DAĞLAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ağustos 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTTA MANYETİK ÖZELLİKTEKİ
YABANI KESTANE KABUKLARI İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meryem DAĞLAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

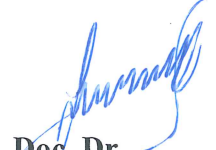
Bu tez 27/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Esra BAĞDA
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Üye



Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Meryem DAĞLAR

17.08.2019

TEŞEKKÜR

Bana bu çalıŐmayı gerçekleŐtirme olanağı sağlayan, tez çalıŐmam sÜresince, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle her tÜrlÜ sorununun çözümünde yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, çok kıymetli danıŐman hocam Doç.Dr. HÜSEYİN ALTUNDAĞ' a çalıŐmalarım sÜresince yardımlarını esirgemeyen, kiŐiliđi ve özellikle hoŐgörüsüyle de bana yön veren, sabrı ve anlayıŐı nedeniyle kendisine minnet duyduğum çok değerli hocam Doç.Dr. ESRA ALTINTIĞ'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayan ve hayatımın her anında sevgilerini yüreğimde hissettiğim canım babam etin DAĞLAR'a, canım annem Sevgi DAĞLAR ve kardeŐlerime sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte içerisinde bulunduğum her zorlukta anlayıŐ gösteren, her tÜrlÜ teŐvik ve fedakârlığı esirgemeyen ve hayatımda oldukları için çok Őanslı olduğumu hissettiğim çok kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
YAPILAN ÇALIŞMALAR	4
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON VE DESORPSİYON.....	7
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	8
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	9
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	10
3.1.3. Değişim adsorpsiyonu	11
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	11
3.2.1. Yüzey alanı	11
3.2.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	12
3.2.3. pH	12
3.2.4. Sıcaklık	12
3.2.5. Temas süresi	12
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	13

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri	14
3.4.1. Langmuir denklemi	14
3.4.2. Freundlich İzotermi	15
3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi	16
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
3.5.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri	17
3.5.1.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli.....	17
3.5.1.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli.....	18
3.5.1.3. Partikül içi difüzyon modelleri.....	18
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	19
3.7. Desorpsiyon	20
3.7.1. Geri kazanım	21

BÖLÜM 4.

BOYARMADDELER	22
4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	24
4.1.1. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	24
4.1.1.1. Azo boyarmaddeler	24
4.1.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler	25
4.1.1.3. Arilmetin boyarmaddeler	25
4.1.1.4. Polimetin boyarmaddeler	25
4.1.1.5. Kükürt boyarmaddeler.....	25
4.1.1.6. Aza (18) annulen boyarmaddeler	26
4.1.1.7. Karbonil boyarmaddeler.....	26
4.1.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler	26
4.1.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....	26
4.1.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	27
4.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	28
4.1.3.1. Asit boyarmaddeler	28
4.1.3.2. Bazik boyarmaddeler	28
4.1.3.3. Dispers boyarmaddeler	29
4.1.3.4. Direk boyarmaddeler	29

4.1.3.5. Küpe boyarmaddeler	29
4.1.3.6. Mordan boyarmaddeler	30
4.1.3.7. Metal-kompleks boyarmaddeler	30
4.1.3.8. Reaktif Boyarmaddeler	30
4.2. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	30
4.3. Denejde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri	31
4.3.1. Metilen mavisi	32

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOD	34
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	34
5.2. Hammadde ve Hazırlanması	35
5.3. Kullanılan Cihazlar	35
5.4. Yabani Kestane ile Fe ₃ O ₄ -YK'nin Hazırlanması	36
5.5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	37
5.6. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	38
5.7. Desorpsiyon Çalışmaları	39

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	40
6.1. FTIR Analizleri	40
6.2. SEM Görüntüleri	41
6.3. XRD Görüntüsü	43
6.4. SEM/EDS Görüntüleri	44
6.5. pH YK - Fe ₃ O ₄ 'te MM Giderim Verimine Etkisi	45
6.6. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi	48
6.7. Adsorpsiyona Zamanın Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	50
6.8. Başlangıç MM Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	54
6.9. Adsorpsiyon İzotermi	56
6.10. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	62
6.11. Adsorpsiyon Termodinamiği	63

6.12. Hazırlanan YK Sorbentinin Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	65
6.13. Fe ₃ O ₄ -YK Adsorbenti ile Adsorplanan MM Geri Kazanımı.....	65

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR	67
----------------	----

KAYNAKLAR	68
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	79
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

mg	: Miligram
mL	: Mililitre
T	Sıcaklık
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
K	: Kelvin
L	: Litre
mm	: Milimetre
M	: Molarite
ΔH^0	: Entalpi
ΔS^0	: Entropi
ΔG^0	: Gibbs enerjisi
Ω	: Ohm
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
^0C	: Celcius
%	: Yüzde
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri .	7
Şekil 3.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van Der Waals etkileşimi).	9
Şekil 3.3. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-Kimyasal bağlar)	10
Şekil 3.4. Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi.	13
Şekil 3.5. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi.	21
Şekil 4.1. Metilen Mavisini Moleküler Yapısı	32
Şekil 5.1. Metilen mavisinin açık formülü	34
Şekil 5.2. Yabani kestane.	35
Şekil 5.3. Yabani kestane kuru dış kabuk.	35
Şekil 5.4. Yabani kestane dış kabuğa manyetik özellik kazandırma.	37
Şekil 5.5. MM boyası için kalibrasyon grafiği	38
Şekil 5.6. Fe ₃ O ₄ -YK analizinin şematik gösterimi	39
Şekil 6.1. Yabani kestane (YK)'nı, Fe ₃ O ₄ -YK, Fe ₃ O ₄ -YK-MM FTIR spektrumu	40
Şekil 6.2. Yabani kestane (YK)'na ait SEM görüntüleri (10 µm)	41
Şekil 6.3. Fe ₃ O ₄ -YK'na SEM görüntüleri (10 µm).	42
Şekil 6.4. Fe ₃ O ₄ -YK-MM'ne ait SEM görüntüleri (25 µm).	43
Şekil 6.5. YK'nin toz, Fe ₃ O ₄ -YK, Fe ₃ O ₄ -YK-MM XRD spektrumu.	43
Şekil 6.6. Fe ₃ O ₄ -YK için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.	44
Şekil 6.7. Fe ₃ O ₄ EDS analizi sonuçları.	45
Şekil 6.8. pH'nın MM giderimi verimine etkisi (MM konsantrasyonu: 25-50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).	47

Şekil 6.9. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 7, MM konsantrasyonu: 25-50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL.	49
Şekil 6.10. Giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonu etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1-0,5 g/100 mL).....	50
Şekil 6.11. MM'nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 25mg/L, Fe ₃ O ₄ -YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7).....	51
Şekil 6.12. MM'nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 50mg/L, Fe ₃ O ₄ -YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7).....	52
Şekil 6.13. MM'nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 25mg/L, Fe ₃ O ₄ -YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7).....	53
Şekil 6.14. . MM'nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 50mg/L, Fe ₃ O ₄ -YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7).....	53
Şekil 6.15. Giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonu etkisi (pH: 7).....	55
Şekil 6.16. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Freundlich izotermleri grafiği	58
Şekil 6.17. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 298K'de elde edilen Langmuir izotermleri grafiği.....	58
Şekil 6.18. YK sorbenti üzerine MY adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Freundlich izotermleri grafiği.	59
Şekil 6.19. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 308K'de elde edilen Langmuir izotermleri grafiği.....	60
Şekil 6.20. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Freundlich izotermleri grafiği..	61
Şekil 6.21. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 318 K'de elde edilen Langmuir izotermleri grafiği.....	61

Şekil 6.22. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	63
Şekil 6.23. Sıcaklığa bağlı olarak K değerlerinin değişimi.....	64
Şekil 6.24. Hazırlanan Fe ₃ O ₄ -YK adsorbanının geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 240 dk, pH:7).....	66

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	11
Tablo 3.2.	RL Sabiti Değerleri ve izoterm Tipleri.....	15
Tablo 4.1.	Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar.	24
Tablo 4.2.	Metilen Mavisı Özellikleri.....	32
Tablo 6.1.	298K’de pH’ın MM giderimi etkisine ait elde edilen veriler.	47
Tablo 6.2.	Karıştırma süresinin 298K’de MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisine ait denklem verileri.....	48
Tablo 6.3.	298K’de giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri.	49
Tablo 6.4.	25-50 mg/L MM’nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 1. Derece denklem verileri.....	51
Tablo 6.5.	25-50 mg/L MM’nin Fe ₃ O ₄ -YK ile adsorpsiyonunun yalancı 2. Derece denklem verileri.....	52
Tablo 6.6.	MM adsorpsiyonu için YK’nin Yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri	54
Tablo 6.7.	298K’de giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri..	55
Tablo 6.8.	298K’de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermli verileri.	57
Tablo 6.9.	303K’de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermli verileri.	59
Tablo 6.10.	318K’de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermli verileri.	60
Tablo 6.11.	Langmuir İzotermli denklem parametreleri.....	62

Tablo 6.12. Freundlich İzotermi denkleminin parametreleri.	62
Tablo 6.13. MM'nin Fe ₃ O ₄ -YK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.	64
Tablo 6.14. MM'nin uzaklaştırılması için YK emici maddesinin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	65

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen Mavisi, Yabani Kestane

Tekstil, kâğıt, baskı, plastik, gıda ve kozmetik gibi birçok endüstride, çeşitli boyalar kullanılmaktadır. Renkli atık sular çevreye birçok endüstri tarafından girmektedir. Bu araştırmada, metilen mavisi (MM) giderimi için yüksek verimli bir adsorban olarak yabani kestane modifiye edilmiştir. Çalışmada, yabani kestane dış kabuğuna manyetik özellik kazandırarak metilen mavisinin (MM) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Nano boyuttaki yabani kestane dış kabuğuna manyetik özellik kazandırmak için Demir (III) kloridhekzahidrat ve Demir (II) sülfat heptahidrat kullanıldı. Hazırlanan nano boyuttaki malzemelerin karakterizasyon çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fourier dönüşümü infrared spektroskopisi (FTIR) ile yapıldı. Manyetik özellik kazandırılmış nano boyuttaki partiküller pH (2-9), boya konsantrasyonu (25-150 mg/L), adsorbent dozaj (0,1-0,5), sıcaklık (298-318K) ve temas süresi (0-240 dk) adsorpsiyon sürecinde 130 rpm karıştırma hızıyla incelendi. Deneysel UV-görünür spektrofotometresi 664 nm dalga boyunda ve farklı parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MM renk boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorpsiyon süreci kinetik, denge ve termodinamik olarak araştırıldı. Sıcaklık ve hesaplanan termodinamik parametrelerin etkileri üzerine yapılan araştırmalar, adsorpsiyon işleminin endotermik niteliğini, incelenen sıcaklık aralığına dayanmaktadır. Langmuir izoterm modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 140,84 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon / desorpsiyon sirkülasyon testi, dördüncü döngüye kadar iyi yeniden kullanılabilirlik performansına sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca, tüm sonuçları dikkate alarak, ucuz bir kaynaktan üretilebilme avantajı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı alım fizibilitesi nedeniyle MM renk boyaların sulu çözeltilerden temizlenmesinde büyük bir vaat sağladığı sonucuna varıldı.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM WET CHESTNUT SHELLS WITH MAGNETIC PROPERTIES NANO SIZE AND AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Chestnuts

In various industries such as textile, paper, printing, plastics, food and cosmetics, various dyestuff are used. Colorful waste water enters the environment through many industries. In this study, wild chestnut was modified as a highly efficient adsorbent for methylene blue (MB) removal. Additionally, it was used to remove methylene blue (MB) from aqueous solutions by adding magnetic property to the outer shell of the wild chestnut. Iron (III) chloride hexahydrate and Iron (II) sulfate heptahydrate were used to give magnetic properties to the wild chestnut outer shell in nanoscale. Nano-sized materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Moreover, nano-sized particles with magnetic property of pH (2-9), dye concentration (25-150 mg / L), adsorbent dosage (0,1-0,5), temperature (298-318K) and contact time (0-240 min) were observed at 130 rpm during the adsorption process. The experiments were carried out at a UV-visible spectrophotometer wavelength of 664 nm and using different parameters. In order to remove MB color dyes from aqueous solutions, the adsorption process was investigated as kinetics, equilibrium and thermodynamics. Studies on the effects of temperature and calculated thermodynamic parameters are based on the endothermic nature of the adsorption process and the differential in temperature. Maximum adsorption capacity was found to be 140,84 mg / g from Langmuir isotherm model. The adsorption / desorption circulation test showed good reusability performance up to the fourth cycle. Furthermore, considering all the results, the advantage of being produced from a cheap source, high adsorption capacity, and rapid procurement feasibility has led to a great promise for cleaning MB color dyes from aqueous solutions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsan sağlığını etkileyen sorunların en önemlilerinden biri çevre kirliliğidir [1]. Endüstriyel faaliyetlerin sonucunda ortaya çıkan atık sular zaman zaman eser miktarlarda bazen de büyük derişimlerde ağır metal içermektedirler [2]. Bütün canlıların hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur [3]. En başta içme suları olmak üzere insan sağlığı göz önünde bulundurularak belirlenen değerlerin sağlanması gerektiğinden sulardan ağır metallerin giderilmesi, çalışmalarda araştırılan önemli konulardan birisi olmuştur [4].

Teknolojinin gelişmesiyle sanayilerde üretim süreçleri sonucunda atık sular oluşmakta ve bu sular bir seri arıtma gereçlerinden sonra alıcı ortamlara verilmektedir. Bilim insanları bu atık suların arıtılmasıyla alakalı araştırmalar ve çalışmalar yapmaktadırlar. Bu çalışmaların temel amacı insan sağlığını korumaktır. Araştırmacıların arıtma yöntemlerinde esas aldığı düşük maliyetli, alternatif ve etkili bir yöntem olmasıdır. Atık sulardan giderim yapmak için kullanılan en yaygın yöntem olan adsorpsiyon işleminde kullandığımız ancak maliyeti yüksek olan aktif karbona alternatif olacak materyaller araştırılmıştır [5].

Uygulanacak arıtma teknolojileri, atık suların kalitatif ve kantitatif özelliklerine dayanarak belirlenmektedir. Sulardan sentetik boyaları gidermek için; iyon değıştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membranfiltrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Ancak maliyet açısından çok yüksek olan bu proseslerin yanında adsorpsiyon ile giderim yüksek etkinliğe sahipliğı ve ekonomik bir yöntem olmasıyla tercih edilir [6]. Daha geniş ve ekonomik olan adsorbanların geliştirilmesi için bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. [7]. Endüstriyel ve tarımsal bazı atıkların adsorban olarak kullanılmaları ile düşük bütçeli adsorbanlar elde edilmektedir [8].

Adsorpsiyon, içme sularında olan safsızlıklar ve renk veren maddelerin giderilmesi [9], çok bileşenli olan karışımların saflaştırılması [10] gibi alanlarda da kullanılmaktadır. En çok tekstil olmak üzere dünyada her sene on binlerce ve tonlarca boya maddesi farklı amaçlar için kullanılmaktadır [11]. Kullanıldıktan sonra bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'i endüstriyel atıklar ve sularda olduğu tahmin edilir [12]. Atık boyaların veya bunların bulunduğu atık suların ilerleme basamaklarının tüm evrelerinde rengi koyu, pH'ı yüksek olan ve çözünmemiş katı, kritik seviyede KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı olan maddeler) ve BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı olan maddeler) içeriğine sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle atık sulardan sentetik boyaların renk giderimi tekstil ve atık su arıtma tesisleri açısından sorun teşkil etmeye devam etmektedir. Suda yaşayan organizmalar için tehlike arz eden bu kimyasallar insan sağlığı üzerinde ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

Sudaki küçük miktarda bulunan boya bile (10–50 mg/L) çay, nehir veya deniz gibi sulardaki ışık girimini azaltarak sudaki canlıların yaşamlarını olumsuz yönde etkiler [13,14]. Ayrıca sentetik boyalar alerjik egzama, cilt tahrişi problemi, mutasyon ve kansere neden olmaktadır. Bunun 2 yanında boyaların üretilmesinde kullanılan bazı kimyasallar, büyük ölçüde zehirli, kanserojen hatta hormonal bozukluklara dahi sebep olmaktadır. Sentetik kimyasallar bahsedildiği üzere çevreye zarar verdiği gibi ekosistemdeki canlılara da zarar vermekte ve ölümüne sebebiyet vermektedir. Bu çalışmalar sentetik boya içeren suların dolaylı veya doğrudan tüketilmesinin özellikle çocuklarda dikkat bozukluğu, alerji, astım, davranış bozukluklarına, hiper aktivite, mide ve deri hastalıkları ve uyku düzensizliklerine sebep olduğunu göstermektedir [15].

Son zamanlarda çeşitli materyallere magnetik özellik kazandırılarak yapılan çalışmaların sayısı artmıştır. Bunun için de yüzeyin şartlara uygun bir madde ile kaplanmış olması gerekmektedir. Kaplama yapılması bu sorunları gidereceği gibi,

kompozit yapının daha fazla fonksiyona sahip olmasına da olanak sağlayacaktır. Kaplamanın amaca uygun olarak yapılabilmesi için organik veya inorganik maddeler ile yapılması gerekmektedir [16].

Yaptığımız çalışmada; Yabani kestane, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları olan Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ün birlikte (ikili) kimyasal çöktürme yöntemi uygulanarak sentezlenmiştir. Demir ile kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar (Fe_3O_4 -Yabani Kestane) çeşitli analitik yöntemler ile karakterize edilerek sulu ortamdan Metilen Mavisi (MM) giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır.

BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Özacar ve arkadaşları (2002), tekstil atık sularındaki Asit, Bazik ve Reaktif boyaların giderilmesi için Pendik-Tümaylar Tic.' den temin edilen bentonitinadsorpsiyon üzerindeki etkisi; tanecik boyutu, pH, temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve sıcaklık gibi parametreleri değiştirilerek incelemiş ve izoterm çalışmaları yapmışlardır. Langmuir ve Freundlich izotermi için adsorpsiyon parametreleri tespit edilmiştir [17].

Guo ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğu ile birlikte aktifleştirilmiş karbon (RHCs)'un üzerine sulu çözeltilerden Malahit Yeşili giderme adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, sıcaklık, adsorbat konsantrasyonun gösterdikleri etkileri incelemişlerdir. Sonuç olarak adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye geldiğini ve konsantrasyonun artışı, pH ve sıcaklık faktörünün etkili olduğunu ve iyonik şiddetinin artması ile birlikte adsorpsiyonda artış gösterdiği belirlenmiştir [18].

Murat Topal ve arkadaşları (2011) adsorbent olarak kullanılan limon kabuğu üzerine sulu çözeltilerden metilen mavisi ile Cu (II) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, sıcaklık etkisi, adsorbant konsantrasyonu ve iyonik şiddetinin etkilerini incelemişlerdir. Optimum pH 7' ye ayarlandığında giderim verimi %83,3 olduğu, en uygun adsorbent miktarının 0,04 g/L olup adsorpsiyon verimi bu sonuçlarda %95,76 değerine ulaştığı belirlenmiştir. En uygun başlangıç bakır derişiminin ise 400 mg/L olduğu ve adsorpsiyon veriminin bu derişimde en yüksek değerine (%98,3) ulaştığı ayrıca en uygun temas süresinin 120 dakikada gerçekleştiği ve en uygun sıcaklığın ise 250 °C olduğu tespit edilmiştir [19].

Gautam ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada Fe-Zn nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanokompozitler ile atık sularından Malahit Yeşili (MY) ve Kongo Kırmızısı (KK) giderimini gerçekleştirmişlerdir. MY ve KK için Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla; 21,74 ve 28,56 mg/g olarak bulmuşlardır [20].

Altıntığ ve arkadaşları (2017), meşe palamudu kabuğundan elde ettikleri aktif karbonu, magnetik hale getirerek sulu çözeltilerden Metilen Mavisini uzaklaştırmayı sağlamışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 357,1 mg/g olarak bulmuşlardır ve adsorpsiyon çalışmasını termodinamik yönden incelemişlerdir [21].

Mouni ve arkadaşları 2018 yılında Metilen Mavisinin (MM) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, ucuz bir adsorban olarak ham bir Cezayirli kaolin numunesi kullanılarak incelemişlerdir. Deneysel veriler, Langmuir izotermleri ile analiz edildi ve bu kaolin örneğindeki MM'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, $T = 25^{\circ}C$ 'de ve $pH = 6,0$ 'da 52,76 mg / g'ya eşit olduğunu ortaya koydu. Hesaplanan termodinamik veriler, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda arttırıldığını gösterir. Suyula yapılan desorpsiyon çalışmaları, adsorbanın, dört döngüden sonra bile MB'yi başarılı bir şekilde koruyabildiğini göstermektedir [22].

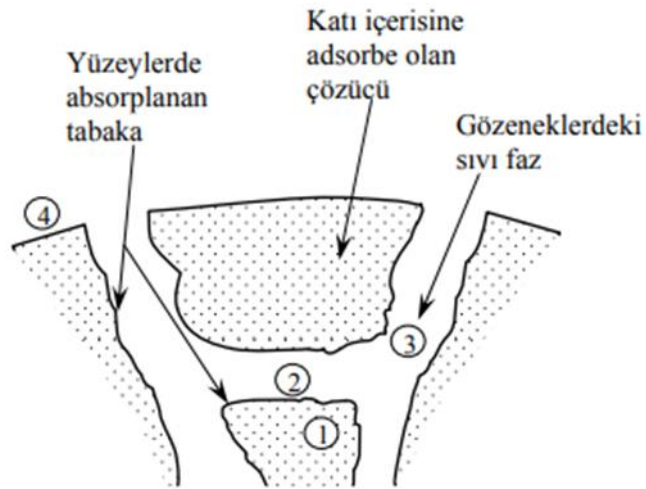
Şimşek ve arkadaşları (2018), sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi için işlem görmemiş BrassicaNapus bitki sapları adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde sabit 120 dakikalık temas süresince, Cu (II) adsorpsiyonu için optimum koşullar 7,3 mg/L bakır (II) iyon derişimi, 5,9 pH, 0,03 g adsorban miktarı ve uygun sıcaklık 306 K bulunmuştur [23].

Türkyılmaz ve arkadaşları (2018), sulu çözeltilerden halositnano kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu pH ve sıcaklık gibi parametreleri kullanarak, adsorpsiyon prosesinin 24 saat içinde dengeye ulaştığını ve halositnano kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının artan pH ve sıcaklıkla arttığını bulmuşlardır.

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir uyum gösterdiğini belirlemişlerdir [24].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON VE DESORPSİYON

Maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden meydana gelen olaya adsorpsiyon denir. Bu işlemde ara yüzey yardımıyla iki faz ayrılarak bir tutunma olayı gerçekleşir [25]. Bu proseste esas, fazların arasındaki yüzeydeki moleküllerin ortamda bulunan diğer moleküllerle etkileşime girmesi sonucu dengeye ulaşmasına dayanır [26]. Bir sıvı veya gazın, katı tanecik tarafından adsorpsiyonu Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri [27].

Yukarıdaki şekil taşınım mekanizmasında oluşan bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve konumunu, numaralarla belirtilen kısımlar ise kütle transfer mekanizmalarını göstermektedir.

Şekerin saflaştırılması, suyun arıtılması, su veya organik çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırılması, sıvı fazlı renkli safsızlıkların giderimi, hassas kimyasalların üretiminde ortamdaki nemin giderilmesinde adsorpsiyon işleminin sık kullanıldığı proseslerdir [28]. Adsorpsiyon işleminin başlıca elemanları adsorbat ve

adsorbandır. Adsorbat, sıvı veya gaz fazından ayrılıp katı yüzeyde tutulması veya birikmesi gereken maddedir. Adsorban ise adsorbatı bulunduğu sıvı veya gaz fazından ayırıp kendi yüzeyinde biriktirebilen katı maddeye verilen addır.

Adsorpsiyon dört aşamada gerçekleşir. Sıvı-katı arasındaki yüzeyde gerçekleşen difüzyona ‘bulk difüzyon’ denirken adsorbanın gözeneklerine ilerlemesiyle gerçekleşen difüzyona ‘film difüzyonu’ denir [29].

Bir diğer aşama olan gözenek difüzyonunda ise gözeneklerde taşınma gerçekleşir. Son aşamada “soprsiyon” olarak bilinen adsorbat moleküllerinin uygun boyuttaki gözeneklerde tutunması işlemi gerçekleşir [30].

Adsorpsiyonun genel özellikleri aşağıda belirtilmiştir:

- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır.
- Adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.
- Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşen olaydır.
- Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hızı azalır.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir.
- Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.
- Adsorpsiyon olayı kısmen tersinebilir; yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir [31].

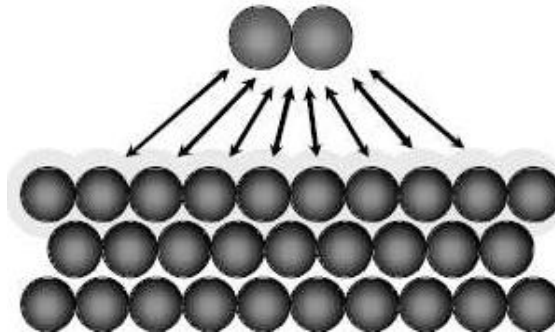
Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama kapasitesi yüksek olan tarımsal adsorplayıcılar arasında mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin kullanılmaktadır [13].

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; kimyasal, fiziksel (van der waals adsorpsiyonu) ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç başlık altında incelenebilir.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki zayıf etkileşim olan van der Waals kuvvetleridir [32]. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda göstermektedir. Bu adsorpsiyon tersinir bir olay olaydır ve basıncın düşmesine bağlı desorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir [33,34]. Fiziksel adsorpsiyon endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Şekil 3.2.'de fiziksel adsorpsiyonun temsili gösterimi gösterilmektedir.



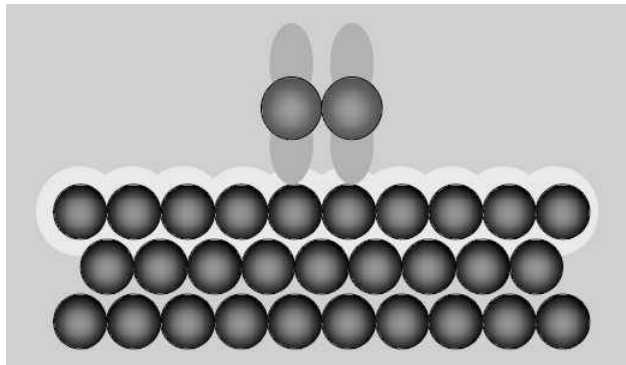
Şekil 3.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van Der Waals etkileşimi)

20. yüzyılın ilk yıllarında fiziksel adsorpsiyonun temellerini açıklamak için birçok çalışma yapılmıştır. Polanyi'yi izleyen bazı araştırmacılar adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanan güçlerin multimoleküler film kalınlığı üzerine etkisini araştırmışlardır. Diğerleri ise Langmuir'in çalışmalarından oldukça etkilenmişlerdir ve tek tabakalı adsorpsiyon ile ilgilenmişlerdir. Kelvin eşitliği uygulamalarına dayanan üçüncü yaklaşımda ise kapileryoğuşmanın etkisi dikkat çekmiştir. Brunauer-Emmet-Teller (BET) 1938'de çok tabakalı adsorpsiyon teorisini ortaya atmıştır [35].

Fiziksel adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma ısısı ile karşılaştırılabilecek kadar düşüktür. Adsorpsiyon ısısı 20 kJ/mol'den daha düşük değere sahiptir. Sıcaklık yükselttilip, basınç düşürülürse, adsorplanmış gaz kolayca desorplanabilir [36].

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbe olacak moleküller yüzeye valans kuvveti ile tutunur. Adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki bir reaksiyondan meydana gelmektedir. Sıcaklıkla kimyasal adsorpsiyon artmaktadır. Gaz ve katı arasındaki reaksiyon eğilimin bulunduğu hallerde kimyasal adsorpsiyon kendini göstermektedir [37]. Kimyasal adsorpsiyonda 200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar meydana gelir [38]. Kimyasal adsorpsiyon ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Sıcaklıktaki artış, adsorpsiyonu artırır. Yalnızca bir tabakalı yani mono moleküler olarak gerçekleşir. Bu sebeple Langmuir izotermi verilerin yorumlanması için en uygun izoterm çeşididir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir [39]. Şekil 3.3.'de kimyasal adsorpsiyonun temsili gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-Kimyasal bağlar)

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [40]

PARAMETRE	FİZİKSEL	KİMYASAL
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler, buharlar	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklık etkisi	Kompleks	Sıcaklıkla azalır
Entalpi çıkışı	Ekzotermik reaksiyon ısıları	Ekzotermik buharlaşma ısısı
Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

3.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Adsorplanan maddeyle adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelen olaya değişim adsorpsiyonu denmektedir. İyon değişiminde bu sınıfta yer almaktadır. Karşıt yükleri bulduran adsorplanan maddeler ile yüzeyin birbirini çekmesi önemlidir. Elektriksel yükü fazla olan iyonlarla küçük çaplı iyonlarda çok iyi şekilde adsorplanır [41].

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1. Yüzey alanı

Adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar [42].

3.2.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Adsorpsiyon dengesini kontrol eden çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyonun önemli faktörlerinden biridir. Maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır [43]. Çözünürlük arttıkça, çözücü ve çözünenin bağı kuvvetlenir sonuç olarak adsorpsiyon derecesi azalır.

Adsorbantın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural geçerlidir; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler ve bu yüzden de çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar [44].

3.2.3. pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Adsorban yüzeyindeki H^+ ve OH^- iyonlarının adsorbe olması nedeniyle etkilenmesidir. Genellikle pH azaldıkça, organik elektrolitlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu artmaktadır [45]. Metallerin farklılığı pH değerini etkilemektedir.

3.2.4. Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi reaksiyonun ekzotermik yada endotermik olmasına bağlıdır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşer. Ekzotermik özellik gösteren adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklık ile ters orantılıdır [46].

3.2.5. Temas süresi

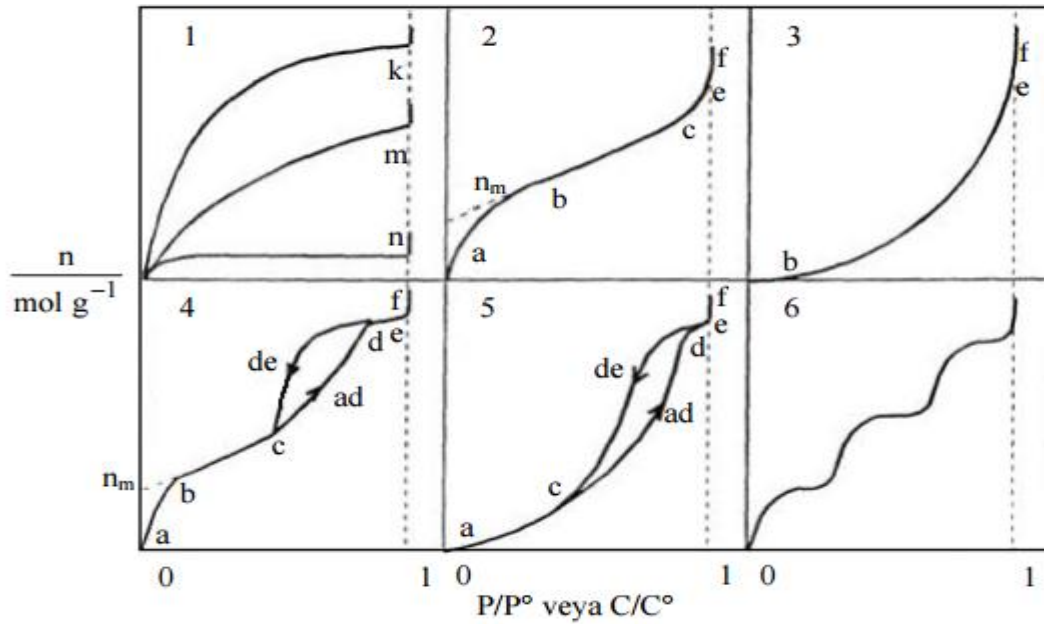
Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan zaman dilimidir. Adsorpsiyon işlemi esnasında çalkalama süresi arttıkça adsorban ve adsorbanlanan moleküllerinin çarpışma süresi artar. Bunun sonucunda adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır. Çalkalama hızı arttıkça adsorban ve adsorblanan

moleküllerinin çarpışma olasılığı da artmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon hızı artar [46, 47].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıdır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği hakkında bilgi verir. Adsorplanan maddenin miktarı, derişimi, sıcaklığı ve adsorplanacak maddenin özellikleri bağlıdır [48].

Bir izoterm bir modele uyarken, şartlar değiştiği zaman ise bu modele uymamaktadır. Bu sebeple uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Genelde kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izotermi'dir [47,49]. Adsorpsiyon izotermi'nin 6 farklı karakteristik özelliği genel olarak Şekil 3.4.'te gösterilmiştir [50].



Şekil 3.4. Adsorpsiyon izotermi'nin altı karakteristik tipi [51].

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

3.4.1. Langmuir denklemi

1916 yılında Langmuir tarafından izoterm denklemini türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültüden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Gaz-katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır [52,53].

Türetmedeki varsayımlar:

- Adsorplananın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
- Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
- Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

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

q_e = adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklem doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

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

C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_m$ sabitinin değerini verirken kayma noktası da $1/b$ q_{max} değerini verir.

Webber ve Chakkravorti tarafından önerilen adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz ayırma olarak bilinen R_L sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır [54].

$$R_L = \frac{1}{1 + KL C_0} \quad (3.3)$$

R_L boyutsuz ayırma faktörü sabiti, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_0 ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir [55].

R_L sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [56,57]. Tablo 3.2.'de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Tablo 3.2. R_L Sabiti Değerleri ve izoterm Tipleri [58]

R_L	İzoterm Tipleri
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve buda farklı türdeki adsorpsiyon alanlarını teşkil eder [59]. Freundlich çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonu aşağıdaki matematiksel denklemi ile ifade edilir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

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

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (3.5)$$

olup, $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur [60,61].

q_e : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_e : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemleri

Brunauer, Emmett ve Teller, adsorban üzerinde adsorplanan gaz moleküllerinin sıkışarak çok tabakalı bir adsorpsiyon oluşturduğu varsayımından hareketle bir izoterm türetmişlerdir. Denklem 3.6.'da verilen BET izotermi olarak bilinen bu eşitlik Langmuir izoterminde izlenen yolun bütün tabakalara uygulanmasıyla çıkarılır.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{nmC} + \frac{C-1}{nmC} \frac{P}{P_0} \quad (3.6)$$

Çok tabakalı bir adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon için türetilen Denklem şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı P/P_0 yerine bağlı denge derişimi C/C_0 alınarak çözümden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır.

Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden, n_m tek tabaka kapasitesi ve C sabiti bulunur [62].

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği etkin adsorplanan madde- adsorban temas süresi belirlendiği gibi adsorpsiyon işleminin hızını ve hangi basamağı tarafından anlaşıldığı da belirlen

- Gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde adsorbanın kaplayan film tabaka sınıra doğru hareket eder. Bu olay yığın akışkan kademe olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı belirleyici değildir [63].
- Film tabakasındaki adsorplanacak madde, durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir. Bu olaya film kütle transferi adı verilir.
- Adsorplanan madde adsorpsiyonun gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonu yapacağı yöne doğru hareket eder ve gözenek difüzyonu olarak adlandırılır.
- Adsorplanan madde adsorpsiyonun gözenek yüzeyinde fiziksel veya kimyasal olarak adsorplanabilir. Bu olay adsorpsiyonun en hızlı kademesidir [64,65].
- Adsorpsiyon dört basamakta meydana gelir.

3.5.1. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

3.5.1.1. Pseudo 1. derece kinetik modeli

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemek için kullanılan farklı kinetik modelleri vardır [66]. Bunlardan en sık kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci dereceden kinetik modelidir. Pseudo kinetik modeli aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası $t = 0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$, denklem şöyle olur:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi (mg/g). k_1 ise; hız sabitini (1/dak) ifade eder. $\log (q_e - q_t)$ 'nin t ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve keseni, denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve birinci-mertebe hız sabiti k_1 i belirlemek için kullanılır.

3.5.1.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Pseudo ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği, aşağıdaki denklem ile açıklanır:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (3.9)$$

q_e : Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

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

k_2 : yalancı ikinci dereceden hız sabiti (L.dk⁻¹)

t : Temas süresi (dk)'dir.

İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli son zamanlarda sulu çözeltilerden sorpsiyon kinetiklerinin analizi için yaygın olarak uygulanan bir modeldir [67].

3.5.1.3. Partikül içi difüzyon modelleri

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki denklem ile belirtilir [68]. Difüzyon mekanizması, pseudo birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net şekilde açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılmaktadır. Parçacık içi difüzyonun olabilirliği aşağıdaki denklem ile belirlenebilir:

$$qt = kid^{1/2} + C \quad (3.10)$$

Burada;

q_t : t zamanı süresince adsorplanan gaz miktarı (mg/g)

k_{id} : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g_{dk})

t : Temas süresi (dk) ve

C : Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabitidir.

Partikül içi difüzyon modelinde q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizilir ve eğim partikül içi difüzyon oran sabitini verir [69].

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon süreci için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlerle belirtilmiştir.

$$\Delta H = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (3.11)$$

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (3.12)$$

Denklemler ile, ΔG° standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° standart entalpi ve ΔS° standart entropidir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln Kc$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$Kc = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.13)$$

Şeklinde ifade edilir [70]. Burada, C_a denge anında adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

Kc sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyon verileri kullanılarak Kc değeri hesaplanır.

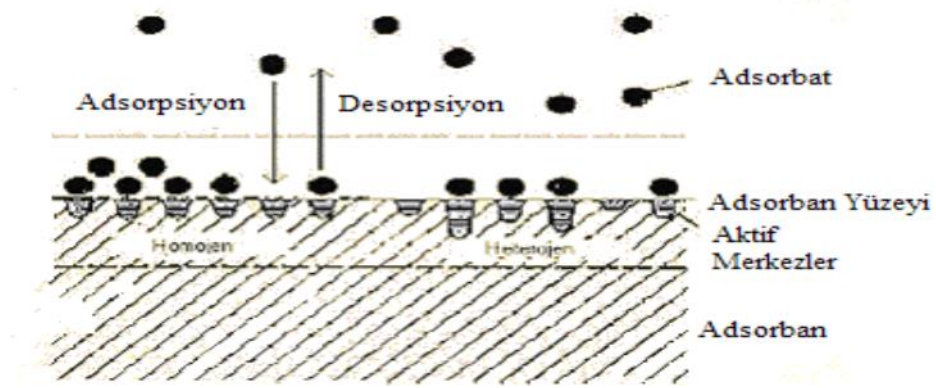
$$\ln Kc = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.14)$$

Eşitliğine göre farklı sıcaklıklarda elde edilen lnKc değerleri 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı, kesişim noktası ise ΔS° 'yi verir. Bu veriler kullanılarak Denklem 3.12. yardımıyla ΔG° hesaplanır [71].

ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik, ΔG° değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° değerinin pozitif olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

3.7. Desorpsiyon

Desorpsiyon, kimyasal olarak adsorplanan maddelerin yanı sıra fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur. Desorpsiyon, bir maddeyi veya bir maddenin emdiği, soğurduğu enerjiyi serbest bırakma halidir. Yani katı bir yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayı desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Aslında desorpsiyon olayı adsorpsiyonla aynı zamanda gerçekleşir [72]. Adsorban üzerinde adsorplanan madde, kendisine oranla daha şiddetli adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren bu madde ise karbon tarafından desorplanır. Bu durum daha fazla tercih edilen adsorplama türlerinin adsorpsiyonu sırasınca devam etmiş olur [72]. Şekil 3.5.'te adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin şematik gösterimi [72]

3.7.1. Geri kazanım

Geri kazanım işlemi, adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırmaktır. Bu nedenle genelde kuvvetli asit veya baz çözeltileri tercih edilmektedir. Her bir adsorpsiyon süreci sonunda adsorban madde bir hacim kaybına uğrar ve böylelikle adsorplama kapasitesini kaybeder. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik açıdan uygunluğunu belirleyen faktörlerden birisi de adsorbanın rejenere olabilme derecesidir [73].

BÖLÜM 4. BOYARMADELER

Halk arasında çoğu kez boya ve boyarmadde terimleri birbiri yerine kullanılsa da bu iki terim bilimsel olarak aynı anlamı taşımamaktadır. Cisim yüzeylerinin dış etkenlerden korunması veya hoş bir görüntü verilmesi için renklendirilmesi amaçlı kullanılan maddelere boya, kendisini (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirmek için kullanılan maddelere ise boyarmadde denilmektedir [74,75].

Boyar maddeler organik kimyada ve kimya endüstrisinin birçok alanında önemli roller üstelenen yapılardır. İlk sentetik boya 1856 yılında W.H Perkin tarafından üretilmiş olup koyu mavi renk olarak bilinen Mauvenie' dir [76].

Boyarmaddeler genelde çözelti ve süspansiyon şeklinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Yüzey ile kimyasal ilişkiye girildiğinden cisim yapı bakımından değişikliğe uğrar. Yüzey hiçbir fiziksel işlem ile eski haline geri döndürülemez. Dolayısıyla boyarmaddeler ile yapılan boyama, dayanıklılığı ve sürekliliği olan, kazıma ile yüzeyden söküp atmanın mümkün olmadığı, daha kaliteli ve profesyonel olarak kullanılan bir renklenme işlemidir [74].

Boyar maddelerin birçoğu metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yeteneğine sahip olan moleküllerdir. Metalleri bünyesine bağlayabilen boyar maddeler, metallerin miktar tayininde sensör olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptirler. Boyar maddeler, 400-700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe edebilmelerinden dolayı renkli görünen maddelerdir [77].

Absorblanan enerji ne kadar az ise dalga boyu o derece büyük olur. Buna yönelik uygulamalarda temel ve önemli olan husus kullanımı planlanan boyar maddenin uygun pH aralığının belirlenmesidir. Adsorplanan enerji, moleküldeki bağ tipine göre

molekülün iskelet yapısında bulunan π bağı sayısı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Yani; bir molekülde enerjisi en düşük olan π bağlarının sayısı ne kadar çok ise molekülün enerjisi o kadar azalacak ve adsorpsiyon sinyali görünür alana o kadar çok kayma gösterecektir. Bu pozitif yöndeki özellik boyar maddelerin görünür bölge dalga boylarında spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilebilmelerine (Kaya ve diğ., 2011) ve sensör (Steinberg ve diğerleri, 2003) olarak kullanılmalarına imkân sağlamaktadır. Bu özellikleri, aynı zamanda metallerin gideriminde kullanılabilme yeteneği de kazandırmış olmaktadır [78].

Günümüzde piyasaya sunulan tüm malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesi boyar maddeler yardımıyla sağlanır. Renklendirilecek malzemeye ve kullanım amacına göre boyar maddeler organik veya inorganik yapıya olabirler [79]. Perkin' in bilime kazandırdığı ilk sentetik boyar madde ile birlikte bir boyar maddenin rengi ile kimyasal yapısı arasındaki bağlantıların ortaya çıkarılması söz konusu olmuştur. Bir bileşiğin renkli olabilmesi için bileşiminde renk verici anlamına gelen “kromofor grupların” bulunması zorunludur.

Renksiz bileşikler olan hidrokarbonlara kromofor grupların bağlanmış olması ile renkli özelliğe sahip kromojen yapılar oluşur. Modern renk teorisine göre kromofor, ışık absorpsiyonu ile elektronları daha yüksek enerji düzeylerine transfer edebilen ve sıklıkla C=C, C=O, C=S, N=N, N=O- NO₂ gibi doymamış atom gruplarını yapısında bulunduran gruplar olarak tanımlanır [80].

Kromojenlerin yapısında bulunan kromofor grupların çokluğu o kromojende renk derinleşmesine imkân tanır ancak bir kromojenin boyar madde özelliğini kazanabilmesi için “oksokrom gruplar” (-OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -X, -COOH, -SO₃H gibi) olarak tanımlanan ikinci bir grubun da molekül iskeletine bağlanmış olması [81]. Aromatik bir halkaya bağlı olan bir oksokrom grup, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin sayesinde aromatik halkanın π - elektronları ile etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetinin artmasına ve renk derinleşmesine sebep olur.

Tablo 4.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar [82].

Yapıdaki Kimyasal Grup	Bağlar
Azo	N=N
Nitro	-NO ₂
Nitrozo	-NO
Etilen	=C=C=
Karbonil	=CO
Karbon-Azot	=C=NH

Boyar maddeler endüstri de tekstil boyamacılığı başta olmak üzere bazı besin ve ilaçların, kozmetik, fotoğraf filmleri gibi bazı maddelerin renklendirilmesinde, deri, lastik, sentetik lif üretiminde, kereste, selüloz ve kâğıt, inşaat, otomotiv, cam ve porselen, makine sanayi, matbaacılık, halı ve kilim dokumacılığı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [83].

4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal kaynaklardan elde edilenlere “doğal boyar maddeler” denmektedir. Bunlar genellikle bitkisel kaynaklı olup birkaç hayvansal kaynaklı (böcek) olanlarıda bulunmaktadır [84].

Organik kimyasal hammaddelerden üretilip doğal kaynaklardan elde edilmeyen boyar maddelere ise “sentetik boyar maddeler” olarak adlandırılır. Sentetik boyar maddelerinin, çözünürlüklerinin çok fazla olmasından kaynaklı endüstriyel atık sularında en yaygın su kirleticileri olarak bulunmaktadır [85].

4.1.1. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

4.1.1.1. Azo boyarmaddeler

Yapısında kromofor grup olarak azo grubu bulunduran boyar maddelerdir. Azo grubu -N=N- grubu olup en yüksek molar absorpsiyon değerlerine sahiptir. Azo boyar

maddeleri diazolama ve katılma tepkimesi dediğimiz iki ardışık tepkime sonucunda hazırlanır [86].

4.1.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

Yapısında nitro veya nitrozo grubu bulunduran genellikle aromatik yapılı organik moleküllerdir. Nitro grubu azo grubu gibi çok yüksek molarabsorplama katsayısı özelliği kazandıran bir kromofor değildir ancak yinedekromofor gruplar arasında sayılır. Fenol ya da naftoller HNO_2 ile reaksiyona sokulursa nitrozolanır [87].

4.1.1.3. Arilmetin boyarmaddeler

Bu gruptaki boyarmaddelerin genel formülü Ar-X=Ar şeklindedir. Bu formülde X, -CH= veya -N= şeklinde olabilir [88].

4.1.1.4. Polimetin boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grubu oluştururlar. Polimetin boyarmaddeler optik özellikleri ve yapısal çeşitliliğinden dolayı çok farklılık gösterebilmektedir. En yaygın kullanım alanı, elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık sensitizörü olarak kullanılmasıdır [89].

4.1.1.5. Kükürt boyarmaddeler

Kükürt içeren karmaşık yapılı organik bileşikler bu grubun üyeleridir. Renkleri parlak değildir. Zeytin yeşili, haki, Siyah, kahverengi ve lacivert gibi koyu renkleri iyi ve ucuzdur. Fenollerin, aromatik aminlerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonlarından meydana gelen boyarmaddelerdir. Kükürt boyarmaddelerinde indirgen olarak Na_2S kullanılır [85].

4.1.1.6. Aza (18) annulen boyarmaddeler

Bu boyarmadde sınıfı, 18p elektronlu ve konjüge durumda çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahiptir. Örnek olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddelerini sayabiliriz [90].

4.1.1.7. Karbonil boyarmaddeler

Karbonil boyarmaddeleri molekül yapısında konjüge çift bağlar ve bunlara konjüge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere verilen addır [91].

4.1.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Genel olarak, suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

4.1.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler

En az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu gruba boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir [92]. Bu grubun suda çözünen boyarmaddeler üç gruba ayrılır [93].

a. Suda çözünen anyonik boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) ve kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b. Suda çözünen katyonik boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (-NH₂), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılır.

4.1.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Başta tekstil endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayrılır.

a. Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer [94].

b. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Burada bulunan boyarmaddeler her tür organik çözücüde çözünme özelliği gösterirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu grup sprej veya lak halinde kullanılabilirler [94].

c. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Bazı indirgenme maddeleri kullanılarak çözünür yapıya getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Elyafın içerisindeyken yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

d. Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Bu boyarmaddeler son yıllarda gelişmeye başlamıştır. Elyafa uygulanırken veya uygulandıktan sonra başka moleküllerle kondanse halde daha büyük moleküller oluştururlar [86].

e. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

Ayrı çift bileşenin elyaf içindeki kimyasal tepkimesi sonucunda oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu sınıf suda çözünmez. Azoik ve ftalosiyanimler bu gruba girmektedir [95].

f. Pigmentler

Tekstil elyafa karşı affinitesi olmayan özel gruba pigmentler denir. Affinitesi olmamasından dolayı reçine gibi bağlayıcı madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunun önemli yanı basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilir olmasıdır [96].

4.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Bu sınıflandırmada boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığı özelliğine bakılır [97].

4.1.3.1. Asit boyarmaddeler

Boyama işleminin asidik banyoda gerçekleştirilmesinden dolayı asit boyarmaddelerin ismini alan bu tür boyarmaddeler yapılarında sülfonik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Genel formülü $Bm-SO_3-Na^+$ şeklinde olmaktadır. Molekül yapılarında sülfonik asit grubu bulunur. pK değeri ise 1-2 arasında olduğundan kuvvetli asittir ve tuzları hidroliz olmamaktadır [98].

Bu boyarmaddelerin molekül ağırlıkları 300-500 arasında değişmektedir. Asit boyarmaddeler kullanılarak genelde parlak renk tonları elde edilebilir [98].

4.1.3.2. Bazik boyarmaddeler

Çoğunlukla organik yapıları bazların hidroklorürü şeklinde bulunan boyarmaddelere denir. Bu boyarmaddelerin renkli olan kısmı katyon iken, $[B.M.NH_3]^+Cl^-$ formülü ile gösterilmektedir.

En karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa mukavemetleri iyi olduğundan, orlon boyamasında geniş ölçüde kullanılırlar. Bunun sonucunda katyonik boyarmaddelerde denebilir. Pozitif taşıyıcı olarak N-S atomunu ihtiva ederler [99].

4.1.3.3. Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeleri iki formda bulunurlar; mikrodispers granüller (veya toz boyarmaddeler) ve sıvı boyarmaddeler. Dispersiyon stabilitesi, kolay karıştırılabilirlik, hazır pH ve doğal yapısı itibariyle köpürmemesi, sıvı boyarmaddeler için bazı gereksinimlerdir.

Kolay kullanımlarının yanında, depolama esnasında konsantrasyon değişimi, çökme, buharlaşma gibi, olumsuzlukları da barındırır. Sıvı boyarmaddelerin depolanması ve kullanılması, özel önlemler gerektirmektedir [100].

4.1.3.4. Direk boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre mono, dis veya poliazolo bileşikleridir. Yapıları sülfü veya karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Direk boyarmaddeler suda çözünen bileşikler olup, selülozik elyafı nötral veya bazik (bazen de asidik) ortamda bir elektrolit varlığında kaynama sıcaklığında boyarlar [100].

4.1.3.5. Küpe boyarmaddeler

Karboksil grubu içermelerinden dolayı suda çözünmeyen bu sınıf boyarmaddeler indirgenme ile suda çözünür hale getirilerek boyama işlemlerinde kullanılabilirler. İndirgeme işlemleri; sodyum hidroksit, sodyum hidro sülfid ve sodyum sülfat gibi indirgen bileşikler ilavesi ile mümkün olabilmektedir [101].

4.1.3.6. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerebilmekte ve bitkisel, hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Mordan elyafa yerleştikten sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanmış olur [102].

4.1.3.7. Metal-kompleks boyarmaddeler

Metal iyonlarının bazı azo boyarmaddeleri ile kompleks oluşturması sonucunda meydana gelirler. Azo grupları, kompleks oluşumunda rol sahibidir. Metal katyonu olarak Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} gibi iyonlar tercih edilir [103].

4.1.3.8. Reaktif Boyarmaddeler

Kimyasal reaksiyonun sonucunda kovalent bağ oluşturduklarından, elde edilen boyanın yıkamaya dayanıklılığı çok yüksek ve renkleri çok parlaktır. Boyama işlemi soğukta bekletmeyle yapıldığından dolayı enerji tasarrufu sağlar. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içindeki difüzyon hızları büyük olacaktır [104].

4.2. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Boyar maddeler üretimi ve tüketimi esnasında, atık sularla birlikte çevreye verilmektedir. Bu da çevrenin kirlenmesine ve canlılar üzerinde çeşitli zararların oluşmasına sebep olmaktadır.

Boyar madde içeren atık suların doğaya ve insana yönelik oldukça zararlı etkileri olduğu için atık suların içerdiği boyarmadde miktarlarının belirlenmesi ve boyarmaddelerin çeşitli yöntemlerle giderilmesi gerekmektedir. Atık suların hem içeriğindeki boyar maddelerin hem de onların adsorpsiyonla giderilen miktarlarının

belirlenebilmesi amacıyla spektrofotometrik yöntemler kullanılmaktadır. Çoğunlukla organik madde bulunduran sektör tekstil endüstrisidir. Bu alanda 10.000 civarında değişik boyar madde ve pigment kullanılır. Dünyada her yıl 7×10^5 ton civarında boya üretilir. Bu boyalar, çevre açısından yüksek oranda renk, organik madde ve sağlık açısından tehlikeli maddeler içerdiği için ciddi problemlere sebep olabilir [104].

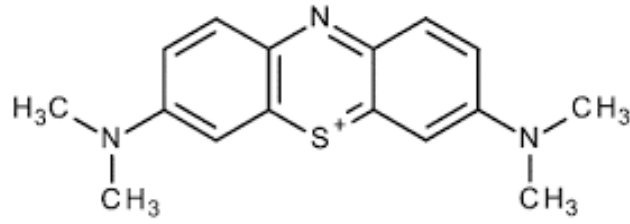
Tekstil endüstrisinin atık suları yüksek oranda boyar madde, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve AKM (Askıda katı madde) içeren atık sularındır [105]. Bu yüksek oranda KOİ ve renk veren maddeler atık suyu estetik açıdan kötüleştirerek, günlük yaşam için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır [106]. Boyaların pek çoğu sucul canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda gerek zehirlilik özelliği gerek güneş ışınlarını absorplaması gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır [107].

Atık suların sağlığı ve çevreyi büyük ölçüde etkilediği için arıtılması zorunludur. Boyar madde içeren atık suyunun arıtılması için kimyasal koagülasyon metodu uygulandığında, yüksek konsantrasyonda kimyasal madde ilavesinden dolayı kirlilik meydana gelmektedir [108].

4.3. Deneyde Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

4.3.1. Metilen mavisi

Metilen Mavisi bir katyonik boya olup Alman kimyacı Heinrich Caro tarafından ilk olarak 1876 yılında hazırlanmıştır. Metilen mavisi (MM) $C_{16}H_{18}N_3SCl$ kimyasal formülü ile biyoloji ve kimya gibi birçok alanda farklı kullanımlara sahip bir aromatik kimyasaldır.



Şekil 4.1. Metilen Mavisi Moleküler Yapısı [109]

Bazik bir boya olan metilen mavisi tetra metil tiyonin olarak da bilinir. Çok kolay yükseltgenen bir boyadır. Yükseltgenen rengi mavi; indirgenmiş rengi beyazdır [110].

Nükleer boya olarak kullanılan türü yapısında çinko bulunduğundan ötürü daha az çözünür ve izole edilirliliği kolay olmasına rağmen zararlı kabul edilir. İndirgen madde ilavesi ile maviden renksiz haline indirgenir. Tablo 4.2.'de MM'nin özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Metilen Mavisi Özellikleri [111]

Kullanılan Adı	Metilen Mavisi
Bilinen Diğer İsmi	Swiss Blue
C.I. Numarası	52015
C.I. Adı	Bazik Mavi 9, Solvent Mavi 8
Sınıfı	Tiyazin
İyonizasyon	Bazik
Ampirik Formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S

Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil toz halindedir. Suda çözüldüğünde mavi renk verir. Hidrat formunda her metilen mavisi molekülü başına 3 adet su molekülü içerir [112].

MM biyoloji, tıp, boya sanayi gibi alanlarda hastalıkların teşhis ve tedavisi, sülfid analizleri, peroksit üretimi gibi birçok amaçla kullanılmaktadır. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak bitkisel lifleri boyamakta çok kullanılır. Aynı zamanda az

da olsa kâğıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarında indikatör olarak kullanılır [113].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yabani kestane dış kabuğuna demir bağlama sırasında, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. pH ayarlamaları için ise HCl (Merck) ve NaOH (Merck) kullanılmıştır. Süzme işlemlerinde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflığa sahiptir. Deneylede kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ve molekül ağırlığı 319,85 g/mol olan metilen mavisi (Merck Almanya) satın alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın deneysel çalışmada kullanılmıştır. Stok MM çözeltisi 1000mg/L olarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden 25-250 mol/L başlangıç konsantrasyonuna sahip deneysel çözeltiler deiyonize su (elektriksel direnç: 18 M Ω cm) ile hazırlanmıştır.

5.2. Hammadde ve Hazırlanması

Araştırmada kullanılan yabani kestane dış kabukları, Sakarya Bölgesi civarında toplanmıştır. Yabani kestane dış kabukları saf sudan 3 kez geçirilerek 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar, bir havan yardımı ile 4 mm'den küçük olana kadar dövüldü ve ufalandı. Yabani kestane dış kabuk Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Yabani kestane



Şekil 5.3. Yabani kestane kuru dış kabuk

5.3. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen manyetit yabani kestane dış kabuk numuneleri destile deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan temin edilerek yıkanmıştır. Metilen mavisi Merck marka kullanılmıştır. Deneyleerde miktar analizleri için Precisa XB 220A marka analitik terazi kullanılmıştır. Karıştırma işlemleri için IKA-WERKE GmbH & Co. kG KS 501 marka digital magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Deney numunelerinin analizi için tayarlar ISOLAB LaborgerateGmbH (Vaziabile Volume) yapılırken ölçümler Smart Accumax elektronik pipet ile gerçekleştirildi. Maddelerin kurutma işlemleri BLULAB marka etüv kullanılarak yapılmıştır.

Belirli bir noktaya odaklanılarak maddelerin SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihaz ile yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir.

Toz formundaki numuneye iletkenlik sağlanması için altın ile kaplama yapılmıştır daha sonra ise SEM ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50µm-200nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. EDS analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile sağlanmıştır. Sonuçlar % elementel oran olarak grafiğe yansıtılmıştır.

FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Metilen mavisi derişimi Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir. pH ölçümleri Mettler TOLEDO Seven Compact marka cihaz ve modifiye edilen örneklerin nitel yapı analizinde Rigaku marka X-Ray difraktometre XRD cihazı ile yapılmıştır. Numune 10° - 80° 2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir.

Modifiye edilen örneklerin BET yüzey alanı ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde MICROMERITIC markalı ASAP 2020 model cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Öğütme ve eleme işlemlerinin ardından, yabancı kestane dış kabuğunun içerdiği azot, hidrojen, kükürt ve karbon miktarlarının elementel analiz ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde LECO marka CHNS 932 model cihaz ile yapılmıştır.

5.4. Yabancı Kestane ile Fe_3O_4 -YK'nin Hazırlanması

3,3 g Yabancı kestane dış kabuğuna 10 mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 40 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklendi. NaOH ile pH 10'a ayarlandıktan sonra 50°C 'de 80 rpm'de 3 saat karıştırmaya bırakıldı.

Hazırlanan kompozitinin rengi değişirken oluşan siyah çökeltinin manyetik özellik gösterdiği çözeltinin bulunduğu behere neodyum mıknatıs yaklaştırıldığında tüm çökeltinin mıknatısa doğru yönelmesiyle anlaşıldı [23].

Manyetik özelliğin kazandırılmasıyla bu karışımdaki safsızlıkların giderilmesi için etanol+su (%50) su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç yardımı ile süzümüştür. Elde edilen siyah renkli manyetik adsorban 70°C etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan

manyetik kompozit ezilerek toz haline getirilmiştir. Tüm bu işlemler sonucunda yabancı kestane dış kabuklarına manyetik özellik kazandırılmış oldu.

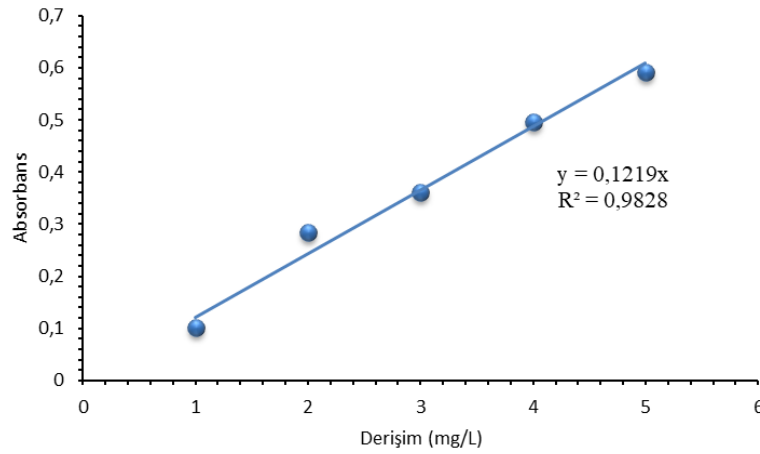
Fe_3O_4 -YK sorbentinin sentez şeması ve hazırlanma aşaması sırasıyla Şekil 5.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Yabancı kestane dış kabuğuna manyetik özellik kazandırma.

5.5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

MM boyar madde çözeltileri, stok çözeltisi 1000 mg / L konsantrasyonunda seyreltilerek elde edildi. Çözeltinin pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Maksimum dalga boylarında ($\lambda_{max} = 664$ nm) UV-VIS spektrofotometrede absorbansları ölçülmüş ve derişime karşı adsorbans verileri ile kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. MM boyası için kalibrasyon grafiği.

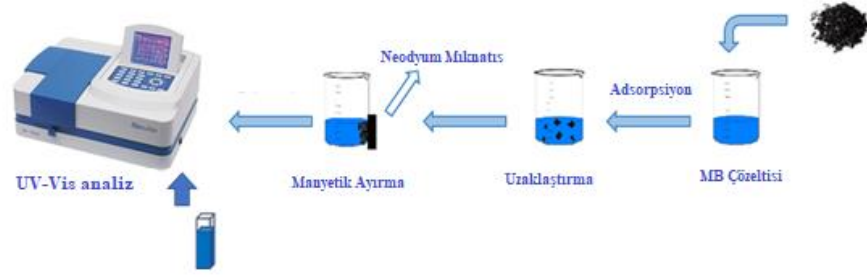
5.6. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

İlk olarak adsorpsiyon deneyleri için adsorbent olarak hazırlanan Fe-yabani kestane adsorbentinin farklı dozajları (0,1–0,5 g / 100mL) erlene ilave edildi ve dengeye ulaşmak için farklı sıcaklıklarda (298-318 K) 130 rpm'lik bir çalkalayıcıda 4 saat tutuldu. MM'nin Fe₃O₄-YK adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun şematik olarak gösterimi Şekil 5.4.'te gösterilmiştir.

İkinci adsorpsiyon deneylerinde ise, 0,1-0,8 g aralığında değişen adsorbent kullanılarak pH= 7'de 130 rpm'de 60 dakika süreyle karıştırılmıştır.

Üçüncü deneyler, MM'nin 100 mg/L başlangıç derişimlerinde, farklı bekletme sürelerinde (10, 20, 30,45, 60, 75, 90, 120, 150 ve 180 dakika), 0,1 g/L adsorbent kullanılarak pH=7 değerinde 130 rpm'de gerçekleştirilmiştir.

Dördüncü deneylerde ise, farklı başlangıç MM derişimlerinde (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 mg/L) pH=7'de, 0,1 g/L adsorbent dozajı, 130 rpm'de, ve 240 dakikada gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonucunda elde edilen numuneler 2,4 µm filtre kağıdı (Whatman) kullanılarak süzölmüş ve Shimadzu UV-2700 marka spektrofotometrede 664 nm dalga boyunda ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.6. Fe₃O₄-YK adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi.

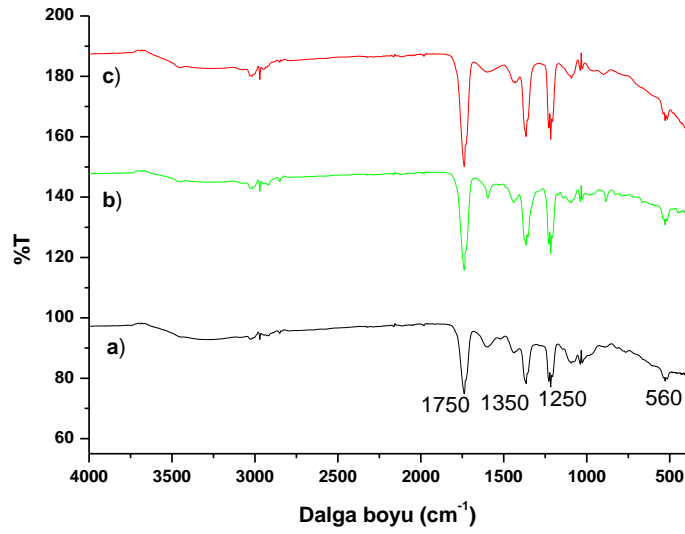
5.7. Desorpsiyon Çalışmaları

Fe₃O₄-YK yüzeyinde tutunmuş olan MM'sini geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizması daha iyi anlamak için, NaOH kullanılarak desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu işlem esnasında her bir adsorplayıcının 0,1 g'ı 100 mg/L olan derişimindeki MM çözeltilerinde, 130 rpm çalkalama hızında, 298 K sıcaklığında 2 saat boyunca çalkalandı. MM çözeltilisinden ayrılarak saf su ile yıkanıp adsorplanmış olan Fe₃O₄-YK örnekleri daha önceden sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış olan etüvde 24 saat boyunca kurutmaya bırakıldı. Kurutulan MM adsorplanmış Fe₃O₄-YK'lardan 0,1 g alınıp, desorbent olarak kullanılan 0,1 M'lık 100 mL çözeltilerde 298 K sıcaklık ve 130 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca çalkalama işlemi yapıldı. Desorpsiyon işlemi 7 kez tekrarlanmıştır. Sonradan ise numuneler mıknatıs yardımıyla ayrılarak süzüntüleri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırıldı.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. FTIR Analizleri

Çalışmada yabani kestane dış kabuğuna Fe_3O_4 bağlanması ve MM ile etkileştirilmesi ile oluşan karışımların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumları alınmıştır Şekil 6.1.'de yabani kestane dış kabuğunun, Fe_3O_4 -YK IR pikleri ve MM ile etkileşen Fe_3O_4 -YK IR pikleri görülmektedir. FTIR analizinde ATR tekniği kullanılmıştır.



Şekil 6.1. FTIR spektrumu a)YK b) Fe_3O_4 -YK c) Fe_3O_4 -YK-MM

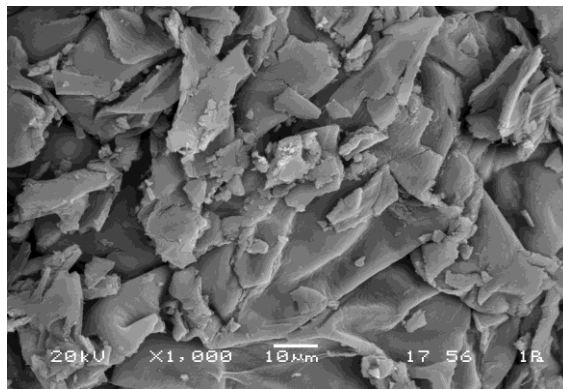
3500 cm^{-1} civarında görülen bant [OH] gruplarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [114]. 1750 cm^{-1} bölgesindeki pikler aromatik C=C gerilimlerinin bu bölgede adsorpsiyon yaptığını belirtmektedir. Ayrıca 1150-1280 cm^{-1} aralığında dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilmelerine karşılık gelir.

500-750 cm^{-1} 'de görülen adsorpsiyon bantları Fe-O titreşimine karşılık gelmektedir [115]. Bizim bu çalışmamızda Fe_3O_4 -YK ve Fe_3O_4 -YK-MM örneklerinde 560 cm^{-1} civarında görülen bant Fe-O titreşim bandıdır.

Fe_3O_4 -YK-MM numunesi için elde edilen sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon işlemi sonucunda 3500 cm^{-1} civarında görülen O-H gerilme pikinde önemli oranda azalma olduğu gözlenmiştir. Bu değişimin nedeni biokütle etkileşiminde öncelikle suyun uzaklaşmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Biokütlenin diğer temel piklerinde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

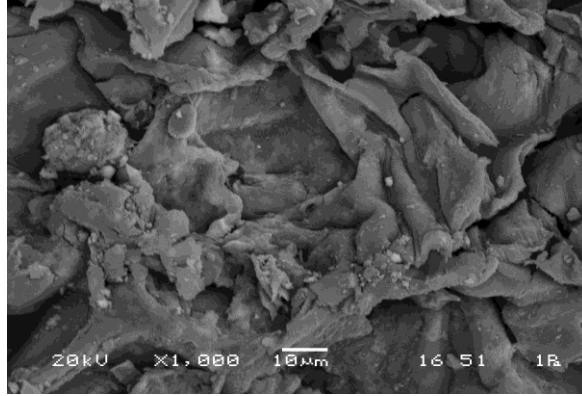
6.2. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılarak ham yabani kestane dış kabuğu, MM adsorpsiyonu öncesinde Fe_3O_4 -YK ve MM adsorpsiyon sonrasında Fe_3O_4 -YK taneciklerinin belli oranlarda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı görülmektedir. Yüzey morfolojisi, taneciklerin şekli ve boyutu SEM görüntülerine göre, elementel analiz hakkındaki bilgiler ise EDS'e göre belirlenmiştir. Yabani kestane kabukları (Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.) yüzey yapısı alınan SEM görüntülerinde gösterilmektedir.



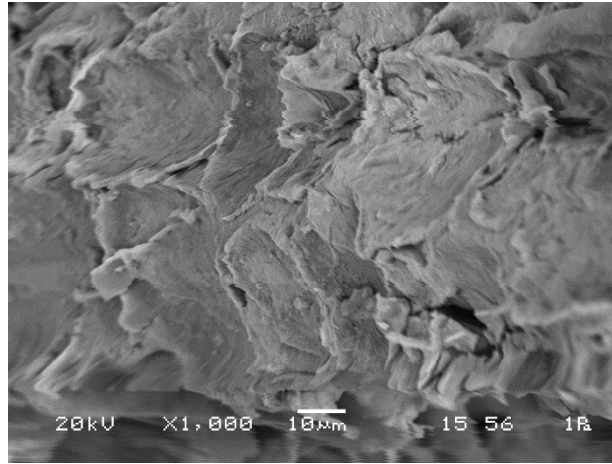
Şekil 6.2. Yabani kestane (YK)'na ait SEM görüntüleri (10 μm).

Yaban kestanesi dış kabuğu adsorpsiyon öncesi görüntüsünde açıkça görüldüğü üzere kestane kabuğu yüzeyi daha gözenekli ve pürüzsüzdür.



Şekil 6.3. Fe₃O₄-YK'na SEM görüntüleri (10µm).

Demirle kaplanmış YK SEM görüntüsünde küçük beyazlıkların oluşumu demir varlığından kaynaklanmıştır.

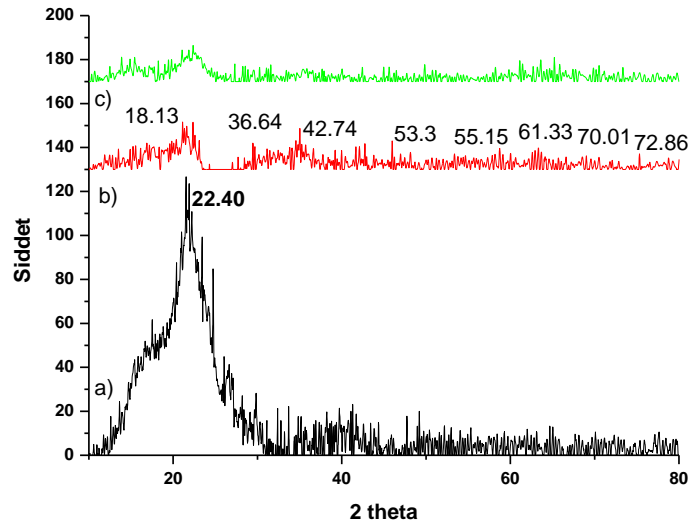


Şekil 6.4. Fe₃O₄-YK-MM'ne ait SEM görüntüleri (10µm).

Şekil 6.4.'te Fe₃O₄-YK adsorpsiyonu sonucunda parçacıkların gözenekler ile kısmen etkileşmesiyle birlikte fotoğraflar incelendiğinde MM'nin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu, yüzeyinin ise daha homojen bir görünüm kazandığı görülmektedir.

6.3. XRD Görüntüsü

YK, Fe₃O₄-YK ve MM Fe₃O₄-YK ait örneklerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 6.5. XRD spektrumu a) YK b) Fe₃O₄-YK c) Fe₃O₄-YK-MM

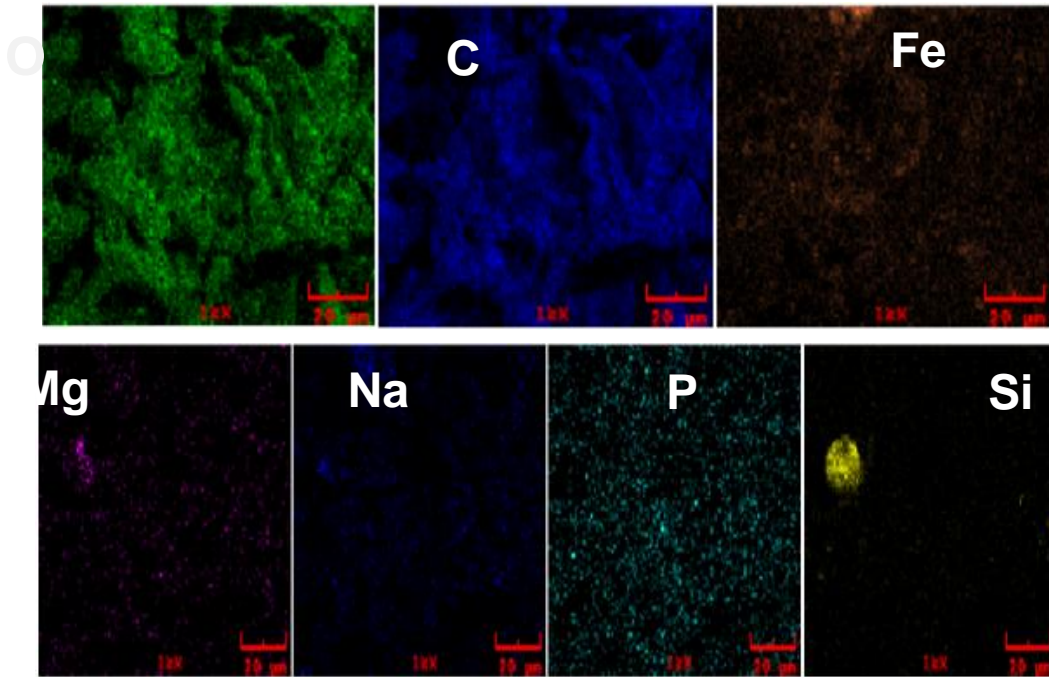
XRD spektrumu incelendiği 2 θ karakteristik yansıma piki 22,05° de görülmüştür. Görülen bu pikler sayesinde YK'nın amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

Fe₃O₄-YK nanokompozitlerin XRD spektrumu incelendiğinde karakteristik yansıma 2 θ pikleri 18.14°, 35.06°, 42.74°, 53.02°, 61.05° ve 70.09° de görülmektedir.

Fe₃O₄-YK nanokompozitlerin MM ile toz XRD spektrumu incelendiğinde karakteristik yansıma 2 θ pikleri şekilde verilmiştir. MM ile adsorpsiyonu sonrası gözlemlenen bu pikler amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasında karakteristik bir pik gözlenmemiştir.

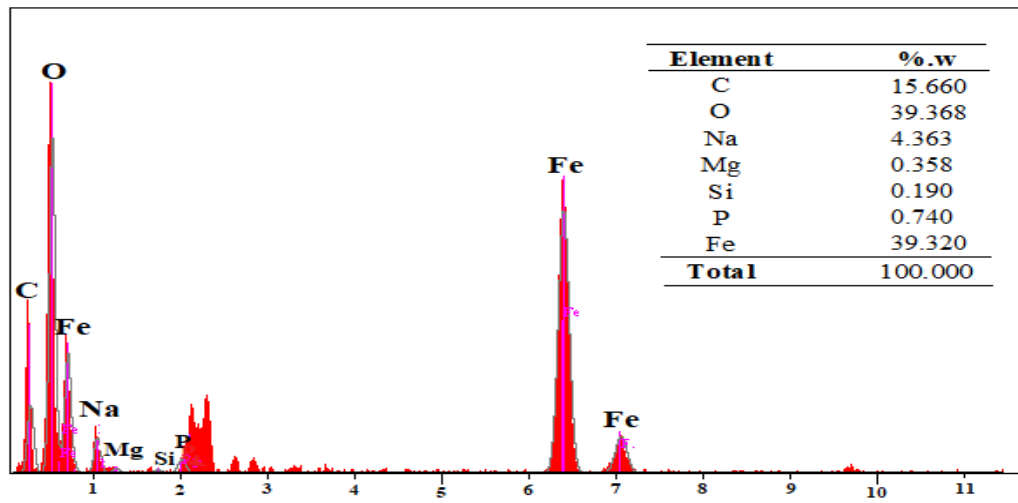
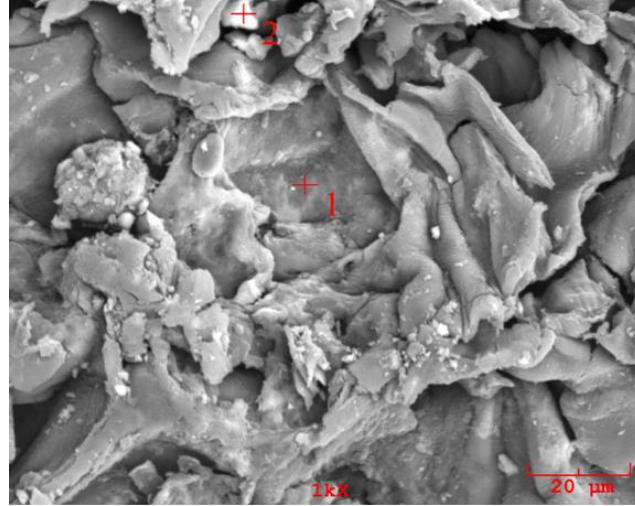
6.4. SEM/EDS Görüntüleri

Fe_3O_4 -YK element yapısı hakkında bilgi elde etmek için SEM görüntüsünden yararlanarak EDS analizi yapılmıştır. Fe_3O_4 -YK sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüsü Şekil 6.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Fe_3O_4 -YK için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.

6.6.'da gösterilen EDS görüntülerinde Fe_3O_4 -YK'nin yüzeyi Fe_3O_4 sorbentinden kaynaklanan Fe ve O elementlerini içermektedir. Aynı zamanda YK yapısından C, Mg, Na ve P bulunmaktadır. Silisyum topraktan gelmiş olup yapıda eser miktarda bulunmaktadır.



Şekil 6.7. Fe₃O₄-YK EDS analizi sonuçları.

Şekil 6.7.'de görüldüğü gibi partiküllerin EDS analizleri incelendiğinde % ağırlıkça yüksek olan Fe kaynağı olarak Fe₃O₄ tespit edilmiştir. C ve O elementi YK'den kaynaklanmaktadır. Ayrıca Fe₃O₄ partikülleri ile ilgili Fe ve O elementleri manyetik sorbentinin yüzeyi boyunca homojen bir şekilde dağıtılmış olduğu görülmektedir.

6.5. pH YK - Fe₃O₄'te MM Giderim Verimine Etkisi

pH katı madde yüzeylerindeki partiküller üzerinde boyanın adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametrelerden biridir. Boyarmadde çözeltisinin pH'sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar [116]. Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşim, sulu ortamın pH'sını iki şekilde etkiler. Birincisi boyarmaddeler, farklı fonksiyonel

gruplara ve doymamış bağlara sahip kompleks aromatik organik bileşikler oldukları için farklı pH'larda farklı iyonlaşma potansiyellerine sahiptirler.

İkincisi adsorbent yüzeyi, farklı fonksiyonel gruplu biyopolimerler gibi hareket eder. Böylece zeta potansiyeli formunda ölçülebilen adsorbent üzerindeki net yük de pH'ya bağlıdır. Bu durumda boyarmadde ve adsorbent arasındaki etkileşim boyarmadde molekülü ve adsorbent yüzeyindeki yüklerin kombinasyonunun bir sonucu olacaktır [106].

pH etkisinin (%) Fe₃O₄-YK sorbenti üzerine etkisini araştırmak amacıyla MM çözeltilerinin magnetik adsorpsiyonunda, (2,0 - 9,0) arasında değişen başlangıç pH değerlerinde, 25 ve 50 mg.L⁻¹ konsantrasyonunda, 298K'de MM çözeltileri hazırlanmıştır. pH'ın MM giderimi etkisine ait veriler Tablo 6.1.'de, grafiği ise 6.12.'de gösterilmiştir.

$$qe = \frac{Co - Ce}{V} \times m \quad (6.1)$$

$$\% = \frac{Co - Ce}{Co} \times 100 \quad (6.2)$$

qe = Adsorbentin (metilen mavisi) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

Co = Adsorbentin(adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

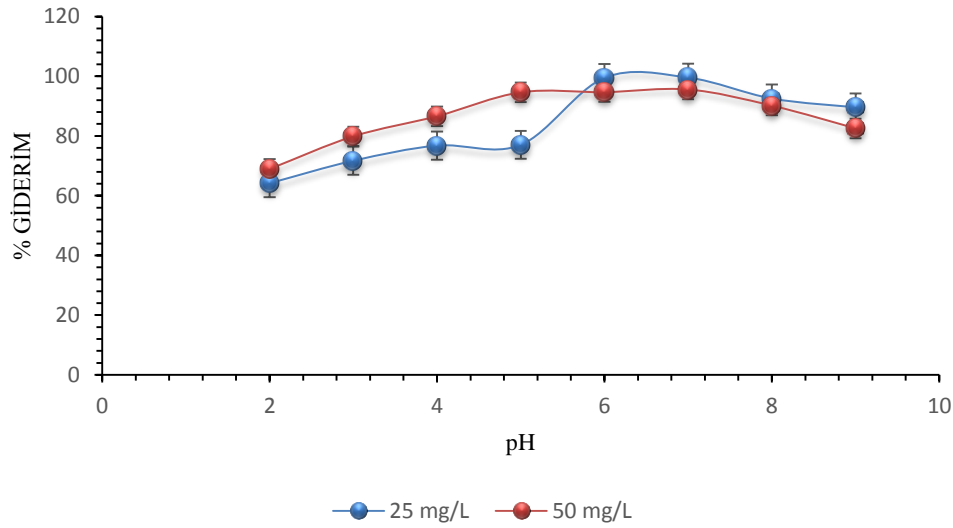
Ce = Adsorbentin(metilen mavisi) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbentin ağırlığı (g)

Tablo 6.1. 298K'de pH'in MM giderimi etkisine ait elde edilen veriler

pH	25 mg/L				50 mg/L			
	Absorbans	Ce(mg/L ⁻¹)	q _e (mg/g ⁻¹)	%Giderim	Absorbans	Ce(mg/L ⁻¹)	q _e (mg/g ⁻¹)	% Giderim
2	2,19	8,96	16,04	64,17	3,80	15,53	34,47	68,94
3	0,35	14,15	35,85	71,71	2,46	10,06	39,93	79,87
4	0,28	11,61	38,39	76,78	1,63	6,69	43,30	86,61
5	0,28	11,49	38,51	77,02	0,66	2,69	47,30	94,61
6	0,07	0,27	49,73	99,46	0,65	2,66	47,33	94,67
7	0,06	0,23	49,77	99,54	0,54	2,22	47,78	95,56
8	0,92	3,74	46,26	92,53	1,20	4,92	45,08	90,16
9	1,27	5,20	44,80	89,60	2,14	8,73	41,27	82,54



Şekil 6.8. pH'in MM giderimi verimine etkisi (MM konsantrasyonu: 25-50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).

Şekil 6.8.'de görüldüğü gibi MM'nin giderim verimi pH'ının artması ile birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun artmaktadır. pH 7'dan sonra hafif bir azalma meydana gelmekte ve pH 7 ve sonrasında ise adsorpsiyon neredeyse sabitlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak ortamdaki OH iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklandığı düşünülebilir. pH 7'nin üzerinde olduğunda giderim yüzdesinde bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak bazik pH ortamında ortamdaki fazla OH iyonunun katyonik yapıdaki boyarmadde ile kompleks oluşturup adsorpsiyonu azalttığı düşünülmektedir. pH 9'dan sonra daha yüksek bir pH ile çalışmamamızın sebebi yapının çökelti oluşturmasıdır. Her bir deney 3 tekrarda yapılmıştır.

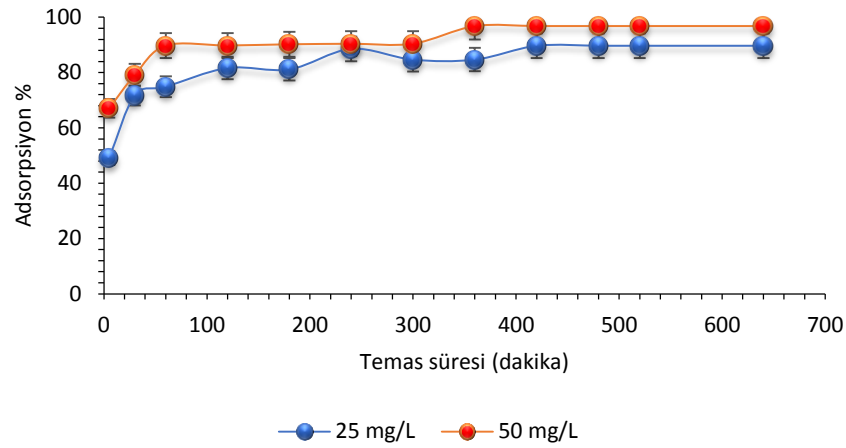
6.6. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Kullanılan adsorbanın doğası, adsorbanın değişebilen sorpsiyon merkezleri ve tutulan maddenin özelliğinin adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi üzerine etkisinin büyük olduğunu göstermiştir. Zamanın artışı ile önce adsorpsiyon değeri artmış ve belli bir süre sonrasında ise dengeye erişilerek boyarmadde tutunumu sabit kalmıştır.

Şekil 6.16'da karıştırma süresindeki değişimin üzerinde (%) giderim verimi Tablo 6.2.'de ise 298K'de karıştırma süresinin MM adsorpsiyonu üzerine etki eden denklem verileri gösterilmektedir.

Tablo 6.2. Karıştırma süresinin 298K'de MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisine ait denklem verileri.

Zaman (dk)	25 mg/L				50mg/L			
	Abs	Ce(mg/L ⁻¹)	qt	%	Abs	Ce(mg/L ⁻¹)	qt	%
5	0,31	12,73	12,26	49,06	0,29	8,24	41,76	67,05
30	1,72	7,06	17,94	71,74	0,46	5,21	44,79	79,15
60	1,53	6,28	18,72	74,87	0,45	2,56	47,44	89,76
120	1,12	4,59	20,41	81,64	0,44	2,55	47,44	89,78
180	1,15	4,71	20,29	81,15	0,42	2,45	47,55	90,22
240	0,70	2,86	22,14	88,55	0,42	2,40	47,60	90,40
300	0,94	3,84	21,16	84,65	0,42	2,39	47,61	90,45
360	0,94	3,83	21,17	84,67	0,14	0,80	49,20	96,78
420	0,63	2,58	22,42	89,68	0,14	0,80	49,20	96,81
480	0,63	2,58	22,42	89,68	0,14	0,80	49,20	96,81
520	0,63	2,58	22,42	89,68	0,14	0,80	49,20	96,81
640	0,63	2,58	22,42	89,68	0,14	0,80	49,20	96,81

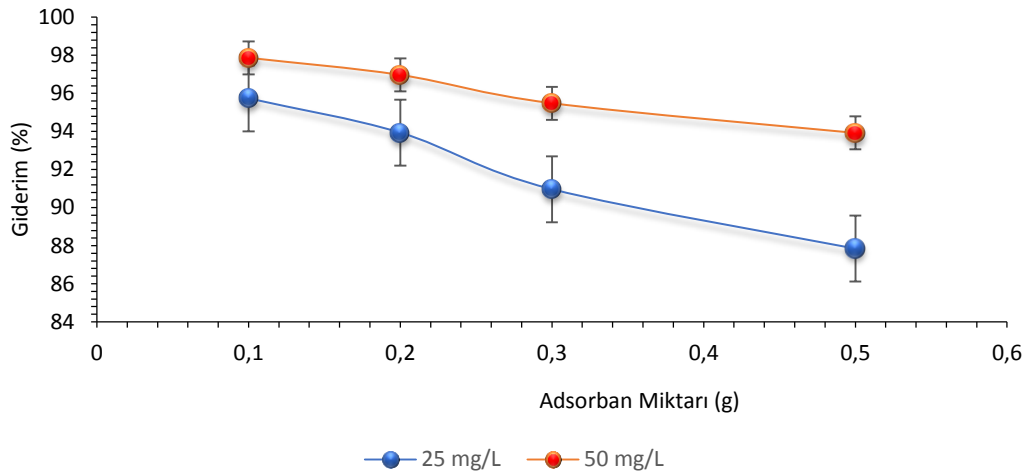


Şekil 6.9. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 7, MM konsantrasyonu: 25-50 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100mL)

Yukarıdaki şekilden görüleceği gibi adsorpsiyon verimi (%), her iki konsantrasyon için karıştırma süresinin artmasıyla birlikte lineer bir artış göstermekte sonrasında ise sabit kalmaktadır. Denge süresinden sonra 25 mg/L konsantrasyondaki madde için %90'a yakın 50 mg/L konsantrasyondaki maddede ise %90'ın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir ve 240 dakika sonunda denge durumuna ulaşılmıştır. Kesin sonucun belirlenebilmesi için 420 dakika boyunca devam edilmiştir. Sonuç olarak karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi 240 dakika olarak belirlenmiştir. Tablo 6.3.'te MM konsantrasyonlarının farklı adsorban miktarlarına etkisi Şekil 6.10.'te ise MM konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi gösterilmiştir.

Tablo 6.3. 298K'de giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri.

Miktar (g)	25 mg/L		50 mg/L	
	Abs	%	Abs	%
0,1	0,14	95,74	0,14	97,87
0,2	0,20	93,94	0,20	96,97
0,3	0,30	90,97	0,30	95,48
0,5	0,40	87,85	0,40	93,92



Şekil 6.10. Giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonu etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298 K, adsorbant miktarı: 0,1-0,5 g/100 mL).

Çözeltiye eklenecek adsorbent miktarı, adsorplanacak boyar madde miktarının verimini etkileyen önemli faktörler arasındadır. Kullanılacak adsorbent miktarının az olması durumunda, gerçekleştirilecek maksimum adsorpsiyon verimi azalabilir. Çözeltiye fazla miktarda adsorbent eklenmesi durumunda ise, çözelti içinde toplanmalar meydana gelip, adsorpsiyon verimini olumsuz yönde etkileyebilir [108].

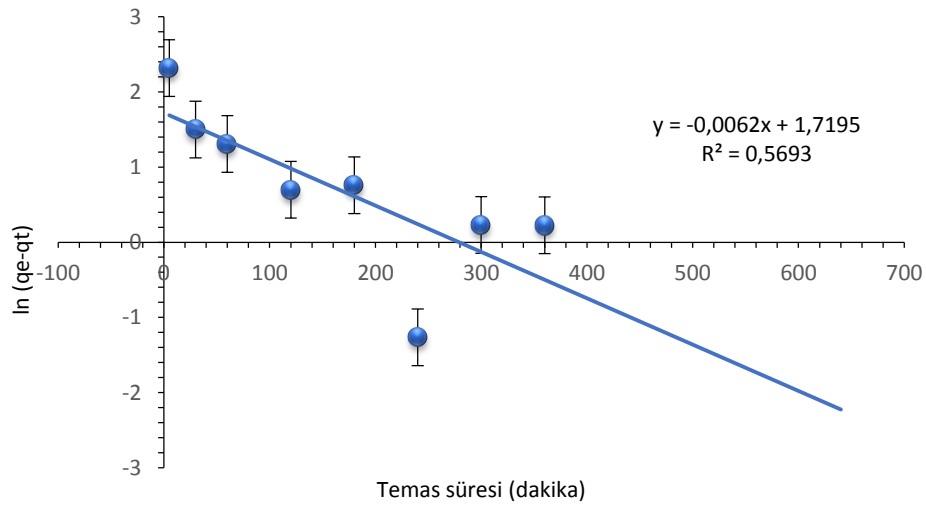
Eğrilerden gözlemlendiği gibi boyarmaddenin giderim yüzdesi adsorbant miktarı arttıkça azalmaktadır. 0,1 g ile 0,2 g arasında bir fark olmadığından çalışmaya 0,1 g ile devam edilmiştir.

6.7. Adsorpsiyona Zamanın Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

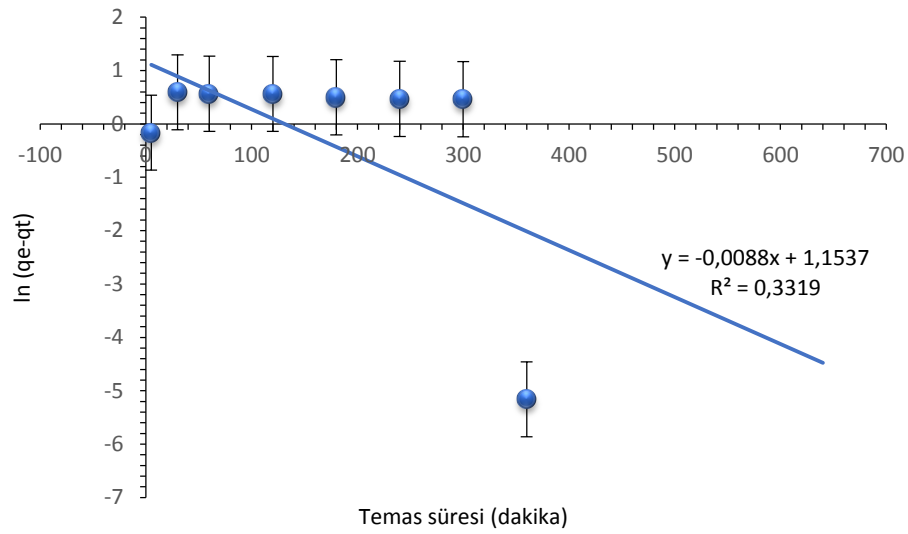
MM'nin Fe₃O₄-YK adsorbenti adsorpsiyonunun kinetik mekanizması psödo 1. ve 2. dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenir. Bu analizlerde hazırlanan 0,1 g Fe₃O₄-YK ile 25 ve 50 mg/L derişimdeki çözeltilere ait olan psödo birinci derece denklem verileri Tablo 6.4'de verildi. MM çözeltisinin zamana karşı ln(qe-qt) doğrusu Şekil 6.11. ve 6.12.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.4. 25-50 mg/L MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo birinci Derece denklem verileri

Zaman (dk)	25 mg/L		50mg/L	
	qe(mg/L ⁻¹)	ln(qe-qt)	qe(mg/L ⁻¹)	ln(qe-qt)
5	12,26	2,32	48,35	-0,16
30	17,94	1,50	47,39	0,59
60	18,72	1,31	47,44	0,57
120	20,41	0,70	47,44	0,56
180	20,29	0,76	47,55	0,50
240	22,14	-1,26	47,60	0,47
300	21,16	0,23	47,61	0,46
360	21,16	0,22	49,20	-5,16
420	22,42		49,20	
480	22,42		49,20	
520	22,42		49,20	
640	22,42		49,20	



Şekil 6.11. MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo birinci dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 25mg/L, Fe₃O₄-YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7)

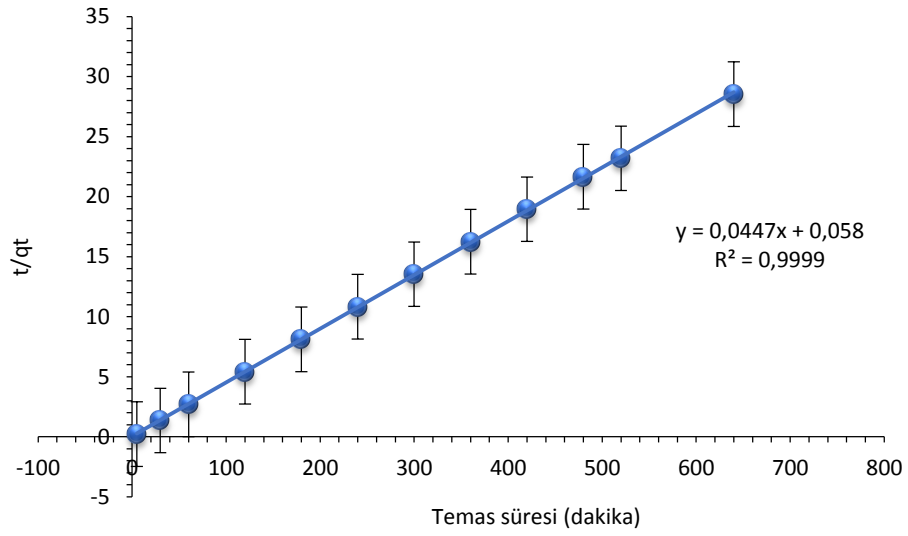


Şekil 6.12. MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo birinci kinetiği (MM konsantrasyonu: 50mg/L, Fe₃O₄-YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7)

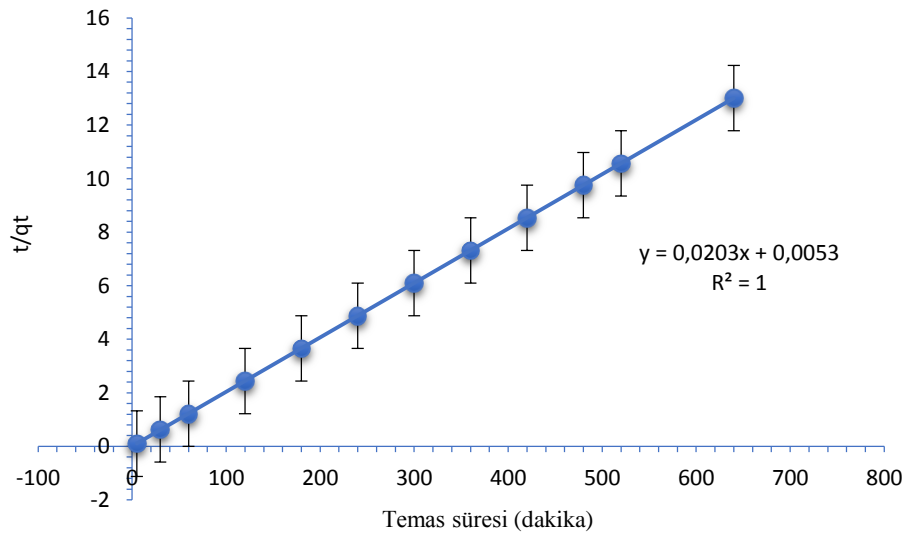
Hazırlamış olduğumuz 0,1 g Fe₃O₄-YK ile 25 ve 50 mg/L derişimdeki çözeltilere ait olan psödo ikinci derece denklem verileri Tablo 6.5'de verildi. MM çözeltilisinin zamana karşı t/qt doğrusu Şekil 6.13. ve 6.14.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.5. 25-50 mg/L MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo ikinci Derece denklem verileri

Zaman (dk)	25 mg/L		50mg/L	
	Qt	t/qt	qt	t/qt
5	12,26	0,22	48,35	0,10
30	17,94	1,35	47,39	0,63
60	18,72	2,71	47,44	1,22
120	20,41	5,41	47,44	2,44
180	20,29	8,12	47,55	3,66
240	22,14	10,83	47,60	4,88
300	21,16	13,54	47,61	6,10
360	21,16	16,24	49,20	7,32
420	22,42	18,95	49,20	8,54
480	22,42	21,65	49,20	9,75
520	22,42	23,19	49,20	10,57
640	22,42	28,54	49,20	13,01



Şekil 6.13. MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo ikinci dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 25mg/L, Fe₃O₄-YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7)



Şekil 6.14. MM'nin Fe₃O₄-YK ile adsorpsiyonunun psödo ikinci dereceden kinetiği (MM konsantrasyonu: 50mg/L, Fe₃O₄-YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7)

Tablo 6.6. MM adsorpsiyonu için YK'nin psödo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C ₀ (mg L ⁻¹)	Psödo birinci derece				Psödo ikinci derece		
	q _{eexp}	k ₁ ×10 ³ (dak ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ ×10 ³ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²
25	6,50	0,014	52,42	0,5693	0,77	22,37	0,999
50	6,50	0,020	14,24	0,3319	0,38	49,26	1,00

Adsorpsiyon prosesinin bir modele uygun olup olmamasına karar verilmesinde kinetik modelin lineerliği çok önemlidir. İkinci derece denklemde ki R² değerleri sonuçlar göz önüne alındığında, birinci derece denklemden daha yüksektir. Bir kinetik modelin hangi adsorpsiyon sistemini tarif ettiğine karar verebilmek için ikinci kriter olarak, deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirine yakınlığı olarak belirtebiliriz. Yalancı ikinci derece denklemi için bu değerler birinci derece denklemden daha yakın bulmuştur. Dolayısıyla, MM adsorpsiyonu ikinci derece denklem ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Benzer yaklaşımlar literatürde boyaların adsorpsiyonu için yapılmıştır [118].

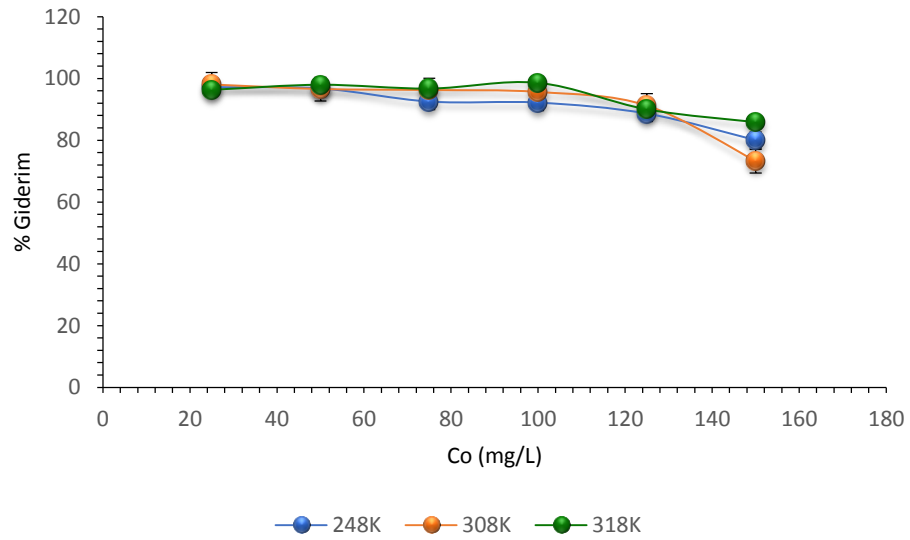
6.8. Başlangıç MM Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu, sulu ve katı fazlar arasındaki bütün moleküllerin kütle transfer direncini yenmek için önemli bir yürütücü kuvvet sağlar [119].

Deneylere, MM çözeltilerinin başlangıç derişimleri değiştirilerek yaban keşanesi dış kabuğu yüzeyinde hiç adsorbat adsorpsiyonu meydana gelmeyinceye kadar devam edilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Adsorbatın adsorplanan miktarının konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir [120].

Tablo 6.7. 298K’de giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonunun farklı adsorban miktarlarının etkisine ait denklem verileri.

Co	298 K			308 K			318 K		
	Abs	Ce/qe	%	Abs	Ce/qe	%	Abs	Ce/qe	%
25	0,08	0,03	97,19	0,06	0,02	98,05	0,11	0,04	96,34
50	0,19	0,03	96,77	0,20	0,03	96,59	0,12	0,02	97,96
75	0,65	0,08	92,53	0,33	0,04	96,25	0,29	0,03	96,73
100	0,91	0,08	92,19	0,51	0,04	95,64	0,16	0,01	98,59
125	1,66	0,13	88,63	0,64	0,10	91,24	1,46	0,11	90,00
150	1,75	0,25	80,02	0,94	0,36	73,25	2,48	0,16	85,87



Şekil 6.15. Giderim verimi üzerindeki MM başlangıç konsantrasyonu etkisi (Fe_3O_4 -YK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 7)

6.9. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengede miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntılara veya eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik ve hem de pratik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi [121].

Freundlich izotermi deneysel bir eşitliktir aynı zamanda düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik logaritmik formda aşağıdaki gibi verilir [122]:

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \quad (6.1)$$

Freundlich sabiti olan n , adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile iyi bir uyum sağlıyorsa $1/n$ değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar fazla sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar [123]. Yukarıdaki (6) denklemine göre $\ln q_e - \ln C_e$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğim ve kesim noktası değerinden izoterm sabitleri K_f ve n belirlenebilmektedir [121]. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyduğunu belirlemek için regresyon katsayısının 1'e yakın değerde olması gerekir. Sonuçlar incelendiğinde, elde edilen eğrilerden hesaplanan regresyon katsayılarının 0.80-0.59 aralığında olması adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile iyi bir şekilde örtüşmediği görülmektedir.

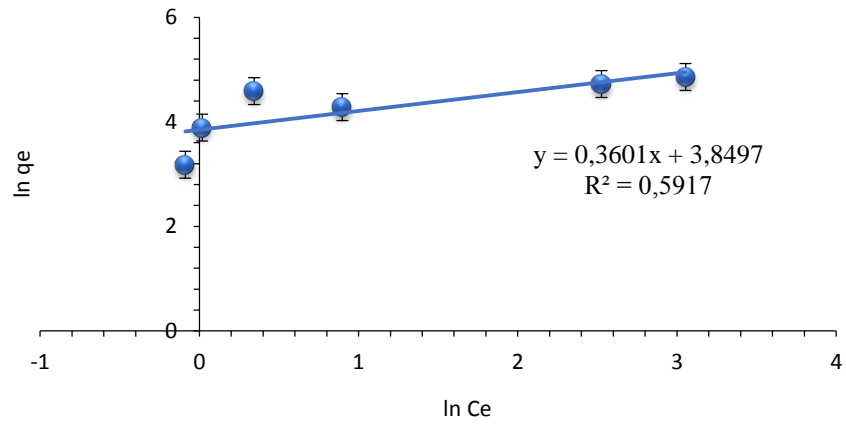
Langmuir izotermi, birden fazla sayıda birbirine benzeyen noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamakta kullanılan izotermidir. Bu model katı yüzeyindeki adsorpsiyon işleminde enerjinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorplanan moleküllerin hareketinin mümkün olmadığını kabul etmektedir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle verilebilir [124]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (6.2)$$

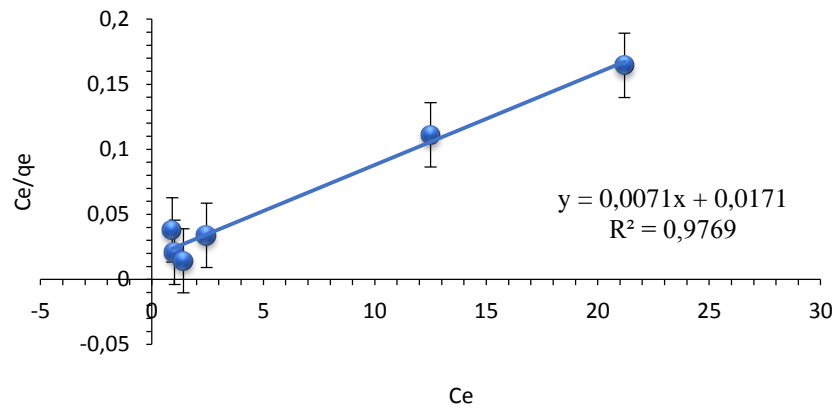
C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen eğrinin, eğimi $1/q_m$ ve ordinatın kesim noktası $1/q_m K_L$ olan doğrusal bir eğim verecektir [122]. Görüldüğü gibi deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların regrasyon katsayısı 0,97-0,99 arasında değişmektedir. Bu deneysel veriler sonucunda sistemin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğunu görülmektedir. Langmuir izotermi, yüzeyin homojen dağılımlı olduğunu gösterir [121].

Tablo 6.8. 298K'de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri

Başlangıç MM (mgL ⁻¹)	C _e (mgL ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
25	0,91	24,08	0,04	-0,09	3,18
50	1,02	48,98	0,02	0,02	3,89
75	2,45	72,54	0,03	0,90	4,28
100	1,41	98,59	0,02	0,34	4,59
125	12,50	112,50	0,11	2,52	4,72
150	21,20	128,80	0,16	3,05	4,86



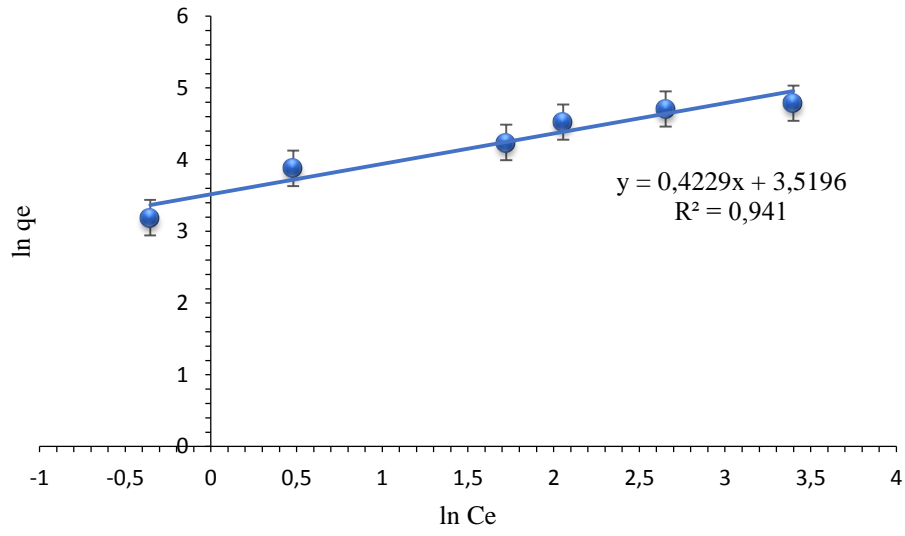
Şekil 6.16. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 298K’de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği



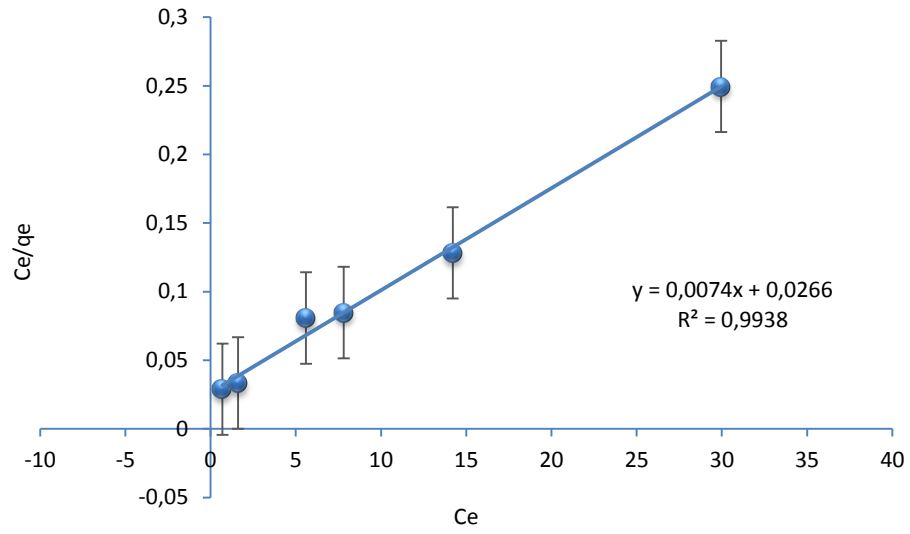
Şekil 6.17. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 298K’de elde edilen Langmuir İzotermleri grafiği

Tablo 6.9. 308K’de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri.

Başlangıç MM (mg/L ⁻¹)	C _e (mg/L ⁻¹)	q _e (mg/g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
25	0,70	24,30	0,03	-0,35	3,19
50	1,62	48,38	0,03	0,48	3,88
75	5,60	69,40	0,08	1,72	4,24
100	7,81	92,19	0,08	2,05	4,52
125	14,21	110,79	0,13	2,65	4,71
150	29,96	120,04	0,25	3,40	4,79



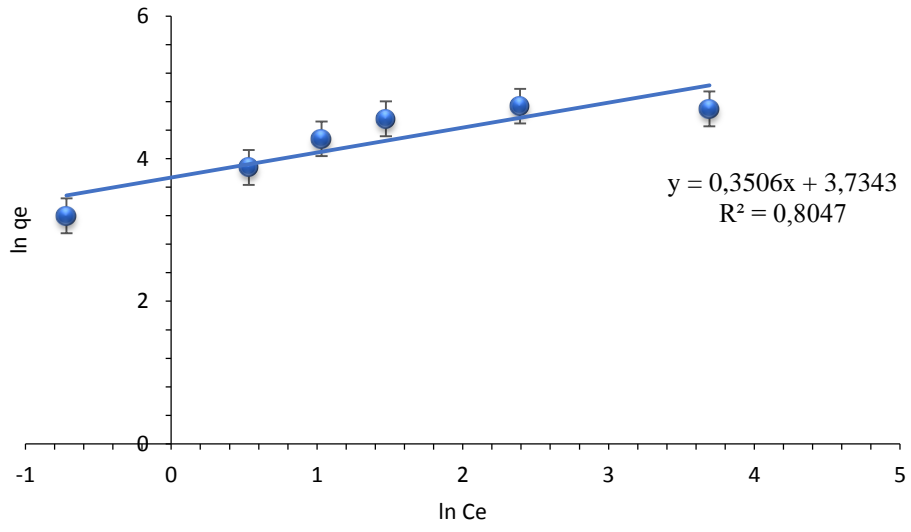
Şekil 6.18. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 308K’de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği.



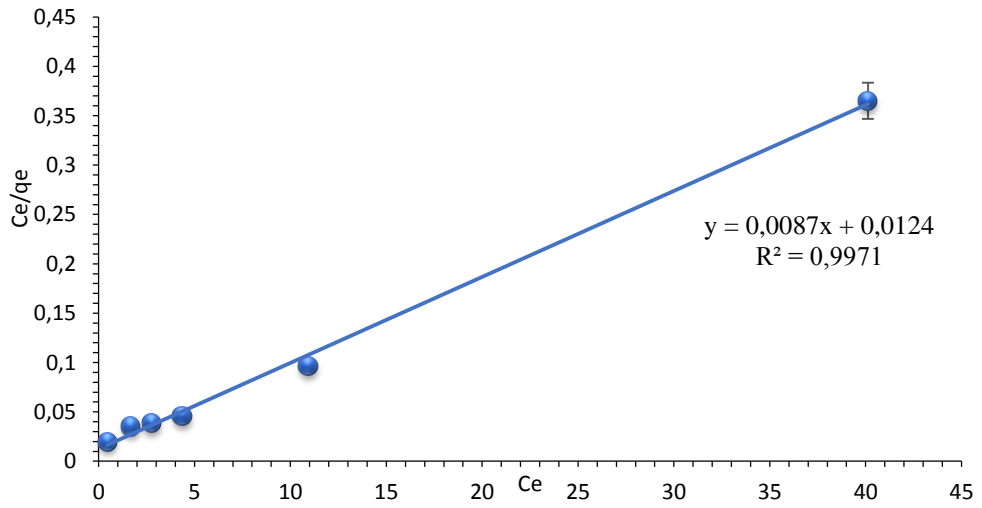
Şekil 6.19. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 308K’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği.

Tablo 6.10. 318K’de YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi verileri

Başlangıç MM (mg/L ⁻¹)	C _e (mg/L ⁻¹)	q _e (mg/g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
25	0,49	24,51	0,02	-0,72	3,20
50	1,70	48,30	0,03	0,53	3,88
75	2,80	72,19	0,04	1,03	4,28
100	4,36	95,64	0,04	1,47	4,56
125	10,95	114,05	0,10	2,39	4,74
150	40,12	109,88	0,36	3,69	4,70



Şekil 6.20. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Freundlich İzotermleri grafiği.



Şekil 6.21. YK sorbenti üzerine MM adsorpsiyonu için 318K'de elde edilen Langmuir izotermleri grafiği.

Tablo 6.11. Freundlich İzotermi denklemin parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	K_f	$n(l/mg)$	R^2
298	Fe ₃ O ₄ -YK	24,2	2,7	0,59
308	Fe ₃ O ₄ -YK	19,1	2,3	0,94
318	Fe ₃ O ₄ -YK	35,0	2,8	0,80

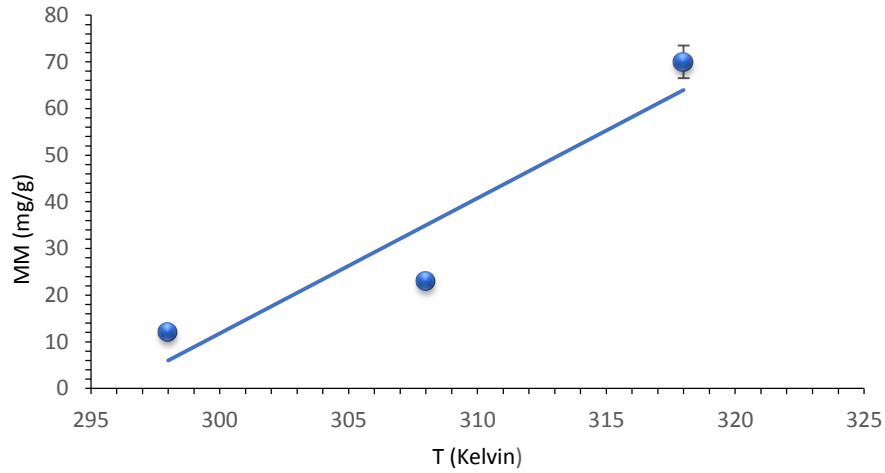
Tablo 6.12. Langmuir İzotermi denklemin parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$q_m(mg/g)$	$b(l/mg)$	R^2
298	Fe ₃ O ₄ -YK	140,84	0,41	0,97
308	Fe ₃ O ₄ -YK	135,13	0,27	0,99
318	Fe ₃ O ₄ -YK	114,94	0,70	0,99

Langmuir denkleminde elde edilen korelasyon katsayıları Freundlich denkleminde elde edilenlerden daha yüksektir. Yabani kestane dış kabuk ile MM adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varıldı [125,126]. Langmuir eşitliği ile yabani kestanenin MM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 140,84 mg g⁻¹ olarak hesaplandı.

6.10. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

0,1 g yabani kestane dış kabuk ve 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki MM çözeltileri kullanılarak, 298 ile 318 K sıcaklıkları arasında sıcaklığın MM adsorpsiyonuna etkisi çalışıldı.



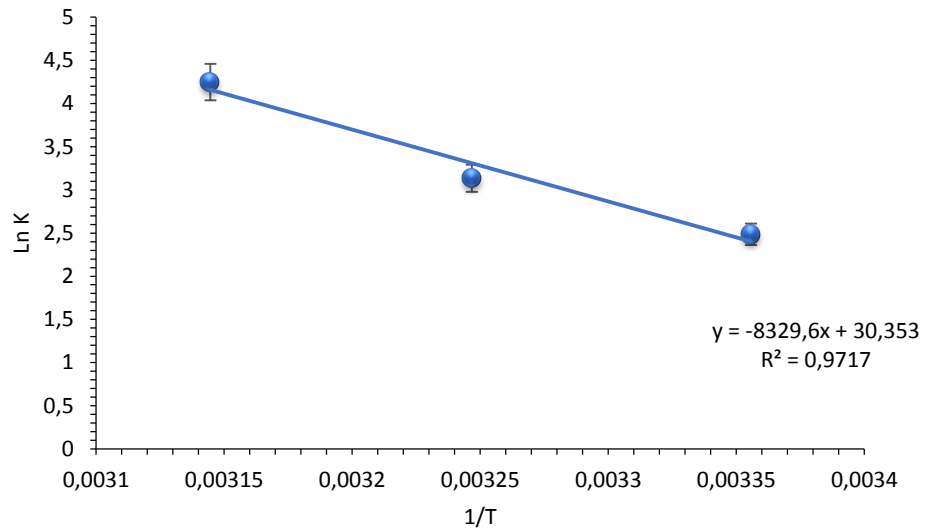
6.22.Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Şekil 6.22.'de sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile MM adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir ki bu da MM adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir [120]. Şekilden de anlaşıldığı gibi sıcaklık artışıyla YK yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir.

Bunun nedeni artan sıcaklık ile beraber düşük sıcaklıklarda daha hareketsiz olan, hacimce büyük MM moleküllerinin hareketindeki artmadır [124].

6.11. Adsorpsiyon Termodinamiği

0,1 g demir kaplı yabani kestane dış kabuk ve 100 mg L^{-1} konsantrasyonundaki MM çözeltileri kullanılarak, 298 ile 318 K sıcaklıkları arasında sıcaklığın MM adsorpsiyonuna etkisi çalışıldı.



Şekil 6.23. Termodinamik verilere ait grafik

Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve ΔG° 'nin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun spontane olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca ΔG nin sıcaklığın yükselmesiyle artması MM'nin yüksek sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını göstermektedir. ΔH° 'nin pozitif değer çıkması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif çıkan ΔS° değerleri adsorbentın adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde artmış olan rastlantısallığı göstermektedir [127]. ΔS° değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 6.13. MM'nin Fe₃O₄-YK adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

Numune	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (j/mol)
Fe ₃ O ₄ -YK	298	-6,17	69,00	0,252
	308	-8,04		
	318	-11,23		

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (6.3)$$

$$\ln K_D = \frac{b_2}{b_1} \quad (6.4)$$

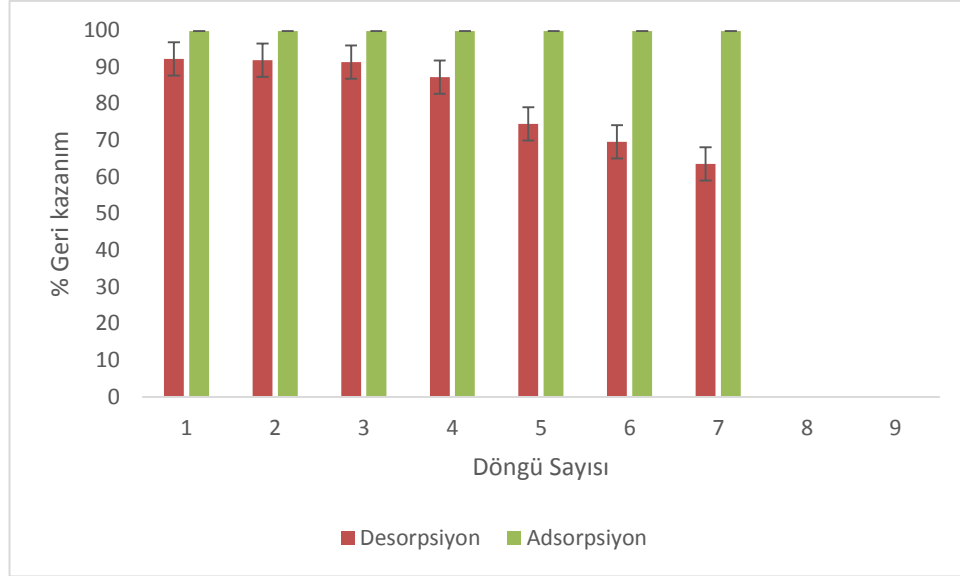
6.12. Hazırlanan YK Sorbentinin Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Tablo 6.14. MM adsorpsiyon kapasitesinin farklı adsorbanlarla karşılaştırılması.

Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Miktar (g/mL)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Fındık kabuğu	9	308	0,1/100	1x10 ⁻⁴ mol/L	45,6	[128]
Elma Kabuğu	6	298	0,1/100	16-320	13,71	[129]
Meşe palamudu kabuğu	4	298	0,05g/100mL	50-250	357,1	[130]
Kivi kabuğu	5	318	0,75	50-150	9,67	[131]
Kabak çekirdeği kabuğu	4,28	318	0,1/50	250	147,05	[132]
Melamin üre reçinesi	7-8	298	0,1/50	2-20	81,41	[133]
YK	7	298	0,1	25-150	140,84	Bu çalışmada

6.13. Fe₃O₄-YK Adsorbenti ile Adsorplanan MM Geri Kazanımı

Şekil 6.28.'de adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait veriler görülmektedir. Yabani kestane üzerinde tutunmuş olan MM'yi geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0,1 g yabani kestane ile 0,05, 0,1, 0,2 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Fe₃O₄-YK üzerine MM adsorpsiyon işleminden sonra döngüsel olarak desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Sistemin uygun olabilmesi için adsorbanın tekrar kullanılabilirliğe sahip olması gerekir.



Şekil 6.24. Hazırlanan Fe₃O₄-YK adsorbanının geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 240 dk, pH:7).

Şekilden de anlaşıldığı üzere adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda yapılan çalışmalar boyunca bir azalma görülmemiştir. Desorpsiyonda 1. ve 7. döngüde %14 azalma meydana gelmiştir. Bu azalma ile de görülmektedir ki YK tekrar kullanım için uygun bir adsorbenttir. İşlemler sonucunda MM' in %63 ü geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göstermektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada yaban kestanesi dış kabuğu kullanılmıştır. Fe₃O₄-YK magnetik nanoparçacıklar ise Fe⁺²ve Fe⁺³ ün kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. YK ve Fe₃O₄-YK adsorbentlerinin fizikokimyasal özellikleri ve morfolojisi FTIR, XRD, element analizi ise SEM-EDS analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere gözenekli bir yapıda ve manyetik olmasından dolayıyla adsorpsiyon işleminde başarı sağladığı görülmüştür. FTIR spektrumundaki yapı fonksiyonel grup yönünden oldukça zengin olduğu görülmüştür. Fe₃O₄-YK örneklerinde Fe, Mg, O, P, Na, C, Si varlığı saptanmıştır. XRD sonuçları incelendiğinde yapının amorf ve kristalli olduğu tespit edilmiştir. Fe₃O₄-YK ile yapılan MM adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir ve Freundlich denklemlerinin değerleri, gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon için uygun şartların pH=7, karıştırma süresi 240 dk, miktarı 0,1 g ve sıcaklık için uygun değer 298 K olarak belirlenmiştir. 298 K' da $\Delta G = -6,17$ kJ/mol, $\Delta H = 69.00$ kJ/mol ve $\Delta S = 0,252$ J/mol bulunmuştur. Çalışmamız deneysel verilere göre Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir. Çalışmanın tüm şartları altında, Fe₃O₄-YK üzerine MM'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max}=140,84 mg/g bulunmuştur. Langmuir izotermine R² değerinin 0,95'ten daha büyük değerde olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalkalamalı sistemde 7 kez tekrar edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 7. döngü sonrasında bile üst düzey bir iyileşme performansına sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuçlardan da görüldüğü Fe₃O₄-YK örneklerinin metilen mavisi gideriminde etkili olmasından dolayı atık sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında çevre dostu, ucuz maliyetli ve etkili yöntem olarak çalışılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aman T., Kazi A.A, Sabri M. U., Bano Q., 'Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent' *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 63, 116–121, 2008.
- [2] Jiang Y., Pang H. and Liao B., 'Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse', *Journal of Hazardous Materials* 164, 1–9, 2009.
- [3] Serin, D. 2010. Supranol Yellow 4 GL Boyarmaddesi Ve Nikel (II) Ğyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde Ğncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliğı Ana Bilim Dalı, Mersin.
- [4] Güngör, S., Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [5] Acharya, J., Sahub, J.N., . Mohanty, C.R., Meikap, B.C, 2009, Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal* 149, 249–262.
- [6] Deniz, T., Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözümlerden Ağır Metallerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [7] Ahmedna, M., Marshall, W., Rao, R., 2000. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties.
- [8] G. Crini, Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review, *Bioresource Technol.* 97(2006) 1061-1085.
- [9] Mohanty, K., Das, D., Biswas, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115, 121-131, 2005.
- [10] Karaca, S., Gürses, A., Bayrak, R., 2004. Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite.
- [11] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.

- [12] Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.
- [13] Nigam, P., Armour, G., Banat, I., Singh, D. ve Marchant, R., 2000, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresource technology*, 72 (3), 219-226.
- [14] Robinson, T., Chandran, B. ve Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water research*, 36 (11), 2824-2830.
- [15] Brillas, E., Martínez-Huitle, A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review.
- [16] Y.P. Guo, J.Z. Zhao, H. Zhang, S.F. Yang, Z.C. Wang, The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons, *Dyes Pigments* 51(2005) 25-40.
- [17] Özacar, M., Ay, Z., Şengil, A., (2002). Bentotit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu.
- [18] Guo, Y. P., Zhao, J. Z., Zhang, H., Yang, S. F., Wang, Z. C., The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons. *Dyes Pigments*. 51: 25-40, 2005.
- [19] Topal, M., Topal, E., Aslan, S., (2011). Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi
- [20] Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Sing, S. K., Chattopadhyaya, M. C., Synthesis of biometallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and congo red in water. *J. Mol. Liq.*, 212: 227-236, 2015.
- [21] Altıntığ, E., Altundağ, H., Tüzen, M., Sarı, A., Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chem. Eng. Res. Des.*, 122: 151-163, 2017.
- [22] Mouni, L., Belkhir, L., Bollinger, C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madani, K., Remini, H., (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies.
- [23] Turkyılmaz, A., Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği
- [24] Weber, W.J., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.

- [25] Kılıç, M., 2009, Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s.
- [26] Perry, R. H., Green, D., Perry's chemical engineer handbook, sixth edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1984.
- [27] (Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. ve Sing, K. S., 2013, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press.
- [28] Singh, V. P., and Yadava, R. N. (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.
- [29] Mc Kay, G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste water, CRC Press, USA.
- [30] Beler Baykal, B., Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) Istanbul Technical University, Istanbul.
- [31] Davidson, H. W., Wiggs, P. K. C., Churchouse, A. H., Maggs, F. A. P., and Bradley, R. S., Manufactured carbon. Pergamon Press., Oxford, 1968.
- [32] Bansal, R. C., Goyal, M., Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor&Francis Group, USA, 2005.
- [33] Dumanlı, N., Altay, K., Aktas, M., 2011. Moleculer detection and identification of anaplasma and ehrlichia species in cattle from Turkey.
- [34] Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] Özçimen, D., 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] Bozkaya, O. (2010). Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aşılınmış poli(etilen tereftalat) lifler ile seçimli adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., and Wuc, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd²⁺ by Streptomyces sp. K33 and HL-12, Journal of Hazardous Materials, 164, 423–431.

- [38] Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., and Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, 158 , 605–614.
- [39] Bottani, J., Tascon, D., 2008. Chapter three- energetics of gas adsorption by carbons: thermodynamic quantities.
- [40] Özdemir, S. 2008. Ağır metallerin değişik termofilik bakterilerdeki akümülyasyonu, biyosorbsiyonu ve çevre biyoteknolojisinde kullanımı üzerine çalışmalar, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır,198.
- [41] Sarıkaya, Y. (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [42] Üstün, N. (2005). Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko (II), bakır (I) ve krom (III) adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Oremusová, J., 2007, Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy, department of physical chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava.
- [44] Abak, H., Alkan, M., Doğan, M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut Shell: Kinetics, mechanism and activation parameters.
- [45] Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. and Wuc, C., 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd²⁺ by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 423–431.
- [46] Erdoğan, Y.A, 2005. Atık sulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [47] Yıldız, H., 2010, Sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zuru ile kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 58 s.
- [48] Mc Kay, G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste water, CRC Press, USA.
- [49] Monser, L., Adhoum, N., 2002. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon.
- [50] Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 133 s.

- [51] Şahin, M., Görçay, H., Kır, E., Şahin, Y., 2009. Removal of calcium and magnesium using polyaniline and derivatives modified PVDF cation-Exchange membranes by donnan dialysis.
- [52] Şeker, A. F., Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [53] İskeçeli, M., 2010, Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi giderilmesinde kullanılması, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 73 s.
- [54] Bütün, V., Liu, S., Azeau, X., Cai, Y., Armes, P., 2006. A brief review of 'schizophrenic' block copolymers.
- [55] Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon.
- [56] Çeşmeli, E., Troubleyn, H., Daems, m., Vansteenkiste, D., TUuyttens, C., (2010). M1263 Weight Reduction by Means of an Intra gastric Balloon in Daily Routine Practice: Results at Removal and in Longterm.
- [57] Avcı, G., (2008). Inhibitor effect of N,N'- methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl.
- [58] Gupta, N., Amritphale, S. S. ve Chandra, N. (2008). Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull, Journal of Hazardous Materials, 163, 1194-1198.
- [59] Condon, J. B. (2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.
- [60] Gökara, G., İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [61] Machida, M., Aikawa, M., and Tatsumoto, H. (2005). Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, Journal of Hazardous Materials, B120, 271-275.
- [62] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almedia, M. F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. J. Environ. Manage., 85: 833-846, 2007.
- [63] Sarıkaya, O., (2005). Effect of the substrate temperature on properties of plasma sprayed Al₂O₃ coatings.

- [64] Namasiyawam, C., Kavitha, D., (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste.
- [65] Aksu, Z., Karabayır, G., 2008, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology*, 99, 7730-7741.
- [66] Başbüyük, M. 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live cctivated sludge system. *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.
- [67] Prasad, R., Srivastava, N., (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics, mechanism, process design and factorial design.
- [68] Dağlı, S., ve Akça, L. (2007). Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, *itüdergisi/e mühendislik*, 17, 51-59.
- [69] Özdemir, Y., Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [70] Özacar, M., Şengil, İ.A. and Türkmenler, H., 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143, 32–42.
- [71] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28, 294–302.
- [72] Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah, S.S., Khalid, A.M. and McKay, G., 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 604–613.
- [73] Seyidoğlu, G. Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 15-16, (2009).
- [74] Ho, Y. S., Mackay, G., Pseuda second order model for sorption process. *Process Biochem.*, 34: 451-465, 1999.
- [75] Azizian, S., Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interf. Sci.*, 276: 47-52, 2004.
- [76] Alkan, M., Doğan, M., “Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite”, *Fresenius Environ Bull.*, (2003) 12(5), 418.

- [77] Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q. B., and Yu, H. Q., Isotherm, kinetics and thermodynamics of dye biyosorption by anaerobic sludge. *Sep. Purif. Technol.*, 50: 1-7, 2006.
- [78] Acemioğlu, B., Alma, M., (2001). Equilibrium Studies on Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution onto Cellulose.
- [79] Yıldız, H., 2010, Sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zurufu ile kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 58 s.
- [80] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [81] Erdoğan, A. Y., Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [82] Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [83] Zollinger, A., Ganter, M., (2003). Continuous intravascular blood gas monitoring: development, current techniques, and clinical use of a commercial device
- [84] Karadeniz, H., (2010). Electrochemical sensing of silver tags labelled DNA immobilized onto disposable graphite electrodes.
- [85] İter, Z., Demir, A., Kaya, İ., (2015). Thermodynamics of poly(7-methoxy-2-acetylbenzofurane methyl methacrylate-co-styrene) and poly(2-acetylbenzofurane methyl methacrylate-co-styrene)-probe interactions at different temperatures by inverse gas chromatography.
- [86] Karakuş, S., Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [87] İçoğlu, H. İ., Pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [88] Cebecioğlu, F.N., 2010. Reaktif Orange 14 ve Reaktif Blue 2 Tekstil Boyalarının Beyaz Çürükçül *Fungus Lentinus concinnus* İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [89] Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [90] Santos, A. (2005). Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular Sludge. Phd thesis, University of Arizona
- [91] Erel, Y., (2012). A bacterial bioreporter panel to assay the cytotoxicity of atmospheric particulate matter.
- [92] Taner, M., Altaş, Y., Tel, H., (2006). Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide.
- [93] Kaya, A., Çiftçi, C., (2010). Preparation of poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions.
- [94] Malik, P.K. 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56; 239-249.
- [95] Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *App. Surf. Sci.*, 255: 8890-8896, 2009.
- [96] Özyay, G., 2012. Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomaplex Blue CR-L' nin Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [97] Kirişken, B. ve Kalkan, A. "Tekstil boyarmaddeleri", Bitirme Çalışması, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa, 2002.
- [98] Gündüz, F., Bayrak, B., (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies.
- [99] Akın, İ., Eker, R., Kazak, Ö., Bingöl, H., (2006). A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution.
- [100] Uysal, T., Golding, D., Boreham, J., Kirste, D., Baublays, A., Esterle, S., (2011). Adsorption and mineral trapping dominate CO₂ storage in coal systems.
- [101] Aytaç, E., 2011. Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıklarının Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [102] Karakuş, S., Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [103] Pekkuz, H. 2006. Talaşın yüzey özelliklerinin boyarmadde adsorpsiyonu ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 3
- [104] Altındış, E., (2012). Staphylococcus aureus FhuD2 Is Involved in the Early Phase of Staphylococcal Dissemination and Generates Protective Immunity in Mice.
- [105] Akçalı, A., (2010). P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial materials.
- [106] Crini, G., Non-Conventional low cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technol., 97(9): 1061-1085, 2006.
- [107] Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. Bioresour Technol., 97(3): 512-521, 2006.
- [108] Kılıç, M., "Nohut Samanı Tarla Atığının Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Gideriminde Düşük Maliyetli Biyosorbent Olarak Değerlendirilmesi". Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Müh. Mimarlık Fakültesi, 2013.
- [109] Chen, L.C. "Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone". Wat. Res. (2000) 34 (3), 974.
- [110] He, L. L., Wang, Y. X., Wu, X. X., Liu, X. P., Wang, X., Liu, B., Wang, X., 2015, "Enhancement of the Binding Affinity of Methylene Blue to Site I in Human Serum Albumin by Cupric and Ferric Ions", Luminescence, The Journal of Biological and Chemical Luminescence, Vol. 30, pp. 1380-1388.
- [111] Tong, C., Hu, Z., 2011, "Methylene Blue as a DNA Probe for a Comparative Study of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ Ions Binding to Calf Thymus DNA", Journal of Luminescence, Vol. 131, pp. 2133-2139.
- [112] Prah S.,2007. Optical Absorption of Methylene Blue. Medical Laser Center,Oregon.
- [113] Al-Rasheed, R., Cardin, D. J., (2003). Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1, Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. Aldrich. Chemosphere 51:925-933.

- [114] Gholivand, M. B., Ahmadi, E., Haseli, M., 2017, "A Novel Voltammetric Sensor for Nevirapine, Based on Modified Graphite Electrode by MWCNs/Poly(Methylene Blue)/Gold Nanoparticle", *Analytical Biochemistry*, Vol. 527, pp. 4-12.
- [115] Bulut, Y., Aydın, H., "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", *Desalination*, (2006) 194, 259.
- [116] Alkan, M., Doğan, M., "Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite", *Fresenius Environ Bull.*, (2003) 12(5), 418.
- [117] Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Senturk, H.B. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2136–2147, 2011.
- [118] Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M., "Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent", *Process Biochem.*, (2005) 40, 119.
- [119] Teker, M., Imamoglu, M., Bocek, N. Adsorption of some textile dyes on activated carbon prepared from rice hulls. *Fresen. Environ. Bull.* 18(5A), 709-714, 2009.
- [120] Mutlu, S., Halosit/poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [121] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution*. 120, 229-248 (2000).
- [122] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [123] Alkan, M., Demirbaş, O., and Dogan, M., Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous and mesoporous materials* 101, 3, 388-396 (2007).
- [124] Sun, L., Wan, S., Luo, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies, *Bioresource Technol.*, 140, 406-413, 2013.
- [125] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M. Separation, preconcentration, and recovery of Pd(II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine. *Sep. Sci. Technol.*, 46, 2032-2040, 2011.

- [126] Doğan, M., and Alkan, M., *Chemosphere*. 50, 517-528 (2003).
- [127] Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., Boysan, F. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicol. Environ. Chem.*, 94, 1283-1293, 2012.
- [128] Abak, H., Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Temmuz 2008.
- [129] Seyitoğlu, M., Sulu çözeltilerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması, Haziran 2011.
- [130] Altıntığ, E., Altundağ, H., Tüzen, M., Sarı, A., Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent, 2017.
- [131] Yağız, A., Kivi kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu, 2014.
- [132] şamdan, C., Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Aralık 2013.
- [133] Özdemir, A., Atık sulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Meryem DAĞLAR, 25.03.1995 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve Liseyi İstanbul, Pendik'te tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yüksek Lisans öğrenimi devam etmektedir.