

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNA BOYAR
MADDE ADSORPSİYONU**

Abdurrahim YILDIZ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNA BOYAR
MADDE ADSORPSİYONU**

Abdurrahim YILDIZ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından I.F.E/2011-53 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110110008 numaralı öğrencisi Abdurrahim YILDIZ' ın hazırladığı “Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğuna Boyar Madde Adsorpsiyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 25/06/2014 Çarşamba günü saat 10:00’ da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. İsmail AKDENİZ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../2014 tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	viii
ABSTRACT	x
TEŞEKKÜR	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	3
2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler	4
2.1.1. Yüzey Alanı	4
2.1.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri.....	5
2.1.3.pH.....	5
2.1.4. Sıcaklık	5
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	6
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	6
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	6
2.2.3. İyonik Adsorpsiyon.....	8
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	9
2.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.4. Adsorpsiyon Kinetiği	11

2.4.1.Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli	12
2.4.2.Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli.....	12
2.4.3. Parçacık İçi(İntrapartikül) Difüzyon Modeli	13
2.5. Adsorbentler	13
2.6. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Başlıca Adsorbentler.....	14
2.6.1. Doğal ve Yapay Adsorbentler.....	15
2.6.1.1. Aktif Karbon	15
2.6.1.2. Talaş	17
2.6.1.3. Kızılağaç	18
2.6.1.4. Kil.....	19
2.6.1.5. Bentonit	19
3. ATIK SULAR.....	20
3.1 Fiziksel Özellikler	20
3.2. Kimyasal Özellikler.....	20
3.3. Biyolojik Özellikler	21
3.4. Atıksu Arıtım Yöntemleri	21
4. BOYAR MADDELER.....	22
4.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri	22
4.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	22
4.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	24
4.2.1.1. Metilen Mavisi	24
4.3. Atıksularda Boyar Maddelerin Giderilmesi İçin Kullanılan Yöntemler	25
4.3.1. Kimyasal Yöntemler	25
4.3.1.1. Oksidasyon.....	26
4.3.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi	27

4.3.2. Fiziksel Yöntemler.....	27
4.3.2.1. Membran Filtrasyonu	27
4.3.2.2. İyon Değişimi.....	28
4.3.2.3. Adsorpsiyon	28
4.3.3. Biyolojik Yöntemler	29
4.3.3.1. Aerobik Biyolojik Sistem ile Renk Giderimi.....	29
4.3.3.2. Anaerobik Biyolojik Sistem ile Renk Giderimi	30
4.4. Boyar Maddelerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları	32
5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	33
5.3. Adsorbent Hazırlama.....	35
5.3.1. Yanmış Saf Ceviz Kabuğu.....	35
5.3.2. HCl Çözeltileri ile Muamele.....	35
5.3.3. H ₂ SO ₄ Çözeltileri ile Muamele	35
5.3.4. H ₃ PO ₄ ile Muamele.....	36
5.4. Karakterizasyon.....	36
5.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	36
5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	36
5.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	36
5.4.4. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi (BET)	36
5.5. pH _{ZCB} Belirlenmesi.....	37
5.6. Adsorbsiyon Çalışmaları	37
5.6.1. Adsorbsiyona pH Etkisi	38
5.6.2. Adsorbsiyona Başlangıç İyon Değişimi Etkisi.....	38
5.6.3. Adsorbsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	38

5.7. Adsorbsiyon Kinetiği Çalışmaları	38
5.8. Tekrar Kullanabilirlik Çalışmaları	39
6. ARAŞTIRMA BULGULARI, TARTIŞMA	40
6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	40
6.2. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları	42
6.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları	45
6.4. BET Analiz Sonuçları	46
6.5. pH_{ZCB} Hesaplanması.....	47
6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	50
6.6.1. Adsorpsiyona pH etkisi.....	50
6.6.2. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	51
6.6.3. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi.....	54
6.6.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	57
6.7. Adsorpsiyon İzotermi	62
6.7.1. Langmuir İzotermi	63
6.7.2. Freundlich İzotermi	66
6.7.3. D-R(Dubin-Radushkevich) İzotermi	66
6.8. Adsorpsiyon Kinetiği	69
6.8.1. Lagrange 1.Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi.....	69
6.8.2. İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi	72
6.8.3. Parçacık İçi(İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği.....	74
6.9. Tekrar Kullanabilirlik Çalışmaları	79
7. SONUÇ	81
KAYNAKLAR	83
EKLER	91

ÖZGEÇMİŞ.....	92
----------------------	-----------

AKTİVE EDİLMİŞ CEVİZ KABUĞUNA BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

Abdurrahim YILDIZ

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2014; Sayfa:92

Tez Danışmanı:Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Bu çalışmada ceviz kabuğu değişik asitlerle, Hidroklorikasit (HCl), Sülfürükasit (H_2SO_4), Fosforikasit (H_3PO_4) ile aktive edildi. Aktive edilen ceviz kabuğu FTIR, SEM, TGA ve BET yüzey analizleriyle karakterize edildi. Sonraki aşamada aktive edilen ceviz kabuklarının sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

Bu amaçla boya olarak yaygın kullanılan Metilen Mavisi (MM) seçildi ve adsorpsiyon çalışmaları kesikli (batch) yöntemi ile yapıldı. pH, başlangıç boya derişimi, süre ve sıcaklık gibi değişik parametrelerin adsorpsiyona etkileri araştırıldı. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre; adsorpsiyon kinetik verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine göre değerlendirildi.

Elde edilen sonuçlardan aktive etmede kullanılan asidin adsorbanın yüzey morfolojisinde oldukça etkili olduğu ve her bir asidin adsorbanın yüzeyine farklı özellik kattığı gözlemlendi. Aktive edilen ceviz kabuklarının Metilen mavisi giderimini oldukça geliştirdiği, adsorpsiyonun Langmuir İzotermine uyduğu ve adsorpsiyon kapasitelerinin CK için 9,73 mg/g, HCK için 20,04 mg/g, SCK için 19,61 mg/g ve FCK için 38,46 mg/g olduğu bulundu. Kinetik çalışma sonuçlarından adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden Kinetik modeline uyduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının da iyon değişim mekanizmasına uyduğu bulundu. Beş kez tekrarlanan adsorpsiyon desorpsiyon sonuçlarından aktive edilen ceviz kabuklarının adsorpsiyon kapasitelerinin pek fazla değişmediği ve tekrar kullanılabilir oldukları gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Ceviz kabuğu, aktivasyon, adsorpsiyon, metilen mavisi, izoterm-kinetik.

ADSORPTION OF DYES ONTO ACTIVATED WALNUT SHELL

Abdurrahim YILDIZ

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
MSC. Thesis**

2014; Page: 92

Thesis Supervisor: Asst. Assoc. Dr. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

In this study, walnut shell was activated with various acids, such as hydrochloric acid, sulphuric acid and phosphoric acid. Activated walnut shell was characterized by FTIR, SEM, TGA and BET surface area analysis. In the next step, activated walnut shells were investigated usability in removing of dye from aqueous solutions.

For this purpose, methylene blue (MB) widely used was selected and adsorption studies were done with batch method. Effect on adsorption difference of parameters, such as pH, initial dye concentration, time and temperature was investigated. Adsorption isotherms were evaluated according to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Adsorption kinetics data were evaluated according to pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion kinetic models.

From the results obtained, acid which is used to activate was observed to be highly effective in surface morphology of adsorbent and each acid was observed adding to different characteristic on adsorbent surface. Activated walnut shells greatly improves the removal of methylene blue, adsorption of MB onto activated walnut shells fit Langmuir adsorption isotherm, and the adsorption capacity of CK, of HCK, of SCK and of FCK was found to be as 9.73, 20.04, 19.61 and 38.46 mg/g respectively. Obtained results from kinetic studies, adsorption was determined to fit pseudo-second-order kinetic model and mechanism of adsorption was found to be as ion exchange mechanism. Obtained results from adsorption

desorption studies five times repeated, the adsorption capacities of the activated walnut shell were not changed much, and they were observed to be reusable.

Keywords: Walnut shell, activation, adsorption, methylene blue, isotherm-kinetics.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, alıőmalarım süresince desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi, birikim ve hoőgörüsünden yararlandığım Sayın Hocam Yrd. Do. Dr. Ramazan COŞKUN' a sonsuz saygı ve őükranlarımı sunarım.

Ayrıca; teorik ve pratik konularda bilgilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ' a, laboratuvar da bulunan malzemelerin ve cihazların kullanımında yardımcı olan Uzm. Mehmet Gümüş'e, laboratuvar çalıőmalarım sırasında yardımcı olan Enver ER ve laboratuvarımızda çalıőan diğer yüksek lisans arkadaşlarıma, bu araőtırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine, ve ayrıca lisans, yüksek lisans eğitimimde katkıları bulunan değerli hocalarıma çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Aktif karbonun gözenekli yapısı	16
Şekil 4.1: Metilen mavisinin açık formülü ve Molekül yapısı.....	25
Şekil 6.1: Saf CK, HCK, SCK, FCK ların ATR-FTIR spektrumları.....	40
Şekil 6.2: Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx35 görüntüleri.....	42
Şekil 6.3: Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx250 görüntüleri.....	43
Şekil 6.4: Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx500 görüntüleri.....	44
Şekil 6.5: CK ve aktive edilmiş ceviz kabuklarına ait termogramlar	45
Şekil 6.6: CK' nın pH_{ZCB} grafiği.....	47
Şekil 6.7: HCK' nın pH_{ZCB} grafiği.....	48
Şekil 6.8: SCK' nın pH_{ZCB} grafiği	48
Şekil 6.9: FCK' nın pH_{ZCB} grafiği.....	48
Şekil 6.10: Adsorpsiyon miktarına pH etkisi	50
Şekil 6.11: CK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi.....	52
Şekil 6.12: HCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi.....	52
Şekil 6.13: SCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi	53
Şekil 6.14: FCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi	53
Şekil 6.15: Adsorpsiyon miktarına Başlangıç Derişim etkisi,	54
Şekil 6.16: CK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.....	55
Şekil 6.17: HCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.....	56
Şekil 6.18: SCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.....	56
Şekil 6.19: FCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.....	57
Şekil 6.20: CK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi.....	58
Şekil 6.21: HCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi.....	58

Şekil 6.22: SCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi.....	59
Şekil 6.23: FCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi.....	59
Şekil 6.24: 25 °C' da yapılan adsorpsiyon örnekleri.....	60
Şekil 6.25: 35 °C' da yapılan adsorpsiyon örnekleri.....	61
Şekil 6.26: 45 °C' da yapılan adsorpsiyon örnekleri.....	61
Şekil 6.27: 60 °C' da yapılan adsorpsiyon örnekleri.....	62
Şekil 6.28: CK Langmuir adsorpsiyon izotermi.	64
Şekil 6.29: HCK Langmuir adsorpsiyon izotermi.	64
Şekil 6.30: SCK Langmuir adsorpsiyon izotermi.	65
Şekil 6.31: FCK Langmuir adsorpsiyon izotermi.	65
Şekil 6.32: CK Dubinin Radushkevich İzotermi.....	67
Şekil 6.33: HCK Dubinin Radushkevich İzotermi.....	67
Şekil 6.34: SCK Dubinin Radushkevich İzotermi.	68
Şekil 6.35: FCK Dubinin Radushkevich İzotermi.	68
Şekil 6.36: CK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	70
Şekil 6.37: HCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	70
Şekil 6.38: SCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	69
Şekil 6.39: FCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	71
Şekil 6.40: CK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	72
Şekil 6.41: HCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	73
Şekil 6.42: SCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	73
Şekil 6.43: FCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	74
Şekil 6.44: CK parçacık içi difüzyon kinetiği	75
Şekil 6.45: HCK parçacık içi difüzyon kinetiği	75
Şekil 6.46: SCK parçacık içi difüzyon kinetiği.....	76

Şekil 6.47: FCK parçacık içi difüzyon kinetiği.....	76
Şekil 6.48: Tekrar Kullanılabilirlik çalışmaları	80

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	7
Tablo 2.2: Tipik aktif karbon ile ilgili karakteristikler	17
Tablo 5.1: Kullanılan Cihazlar	34
Tablo 6.1: BET Yüzey Alanı tayini sonuçları.....	46
Tablo 6.2: Adsorbanların pH_{ZCB} değerleri	49
Tablo 6.3: Literatürde adsorpsiyon kapasitesi çalışması sonuçları.....	69
Tablo 6.4: İzoterm Sonuçları.	69
Tablo 6.5: CK için adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin karşılaştırılması.....	77
Tablo 6.6: HCK için adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin karşılaştırılması.....	78
Tablo 6.7: SCK için adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin karşılaştırılması	78
Tablo 6.8: FCK için adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin karşılaştırılması	79

KISALTMALAR LİSTESİ

FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	: Termogravametik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (Brunauer-Emmet-Teller)
CK	: Saf Ceviz Kabuğu
HCK	: Hidroklorikasitle aktive edilmiş Ceviz Kabuğu
SCK	: Sülfürükasitle aktive edilmiş Ceviz Kabuğu
FCK	: Fosforikasitle aktive edilmiş Ceviz Kabuğu
MM	: Metilen Mavisi
pH _{ZCB}	: Nötral pH Noktası

1. GİRİŞ

Çevreye karşı duyarlılığın her geçen gün arttığı günümüzde, insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Çevre kirliliği farklı boyutlarda ve çok yönlü olarak karşımıza çıkan, insan kaynaklı ve çözümü yine insana dayalı olan önemli bir sorundur. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızla gelişen sanayileşme, bilim-teknoloji ve artan nüfusla birlikte sanayi kökenli kirleticiler giderek artmakta, ancak yeterli atık arıtım tesislerinin bulunmayışı hızla artan çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara taşımaktadır [1]. Özellikle kimya, besin, tekstil, deri, kâğıt gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmeye başlamakta, su kaynaklarından ve atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması problemi gittikçe önem kazanmaktadır. Sonuç olarak, renkli atık önemli bir kısmını oluşturmaktadır[2]. Bu boyar maddelerin yılda 7×10^5 tondan ve 100.000 den fazlasının ticari olarak mevcut boyaları ürettildiği tahmin ediliyor [3, 4]. Metilen Mavisi pamuk, ipek ve ahşap boyamasında en yaygın olarak kullanılan maddedir. Bu insan ve hayvanların gözlerine kalıcı yaralanmalar meydana getirebileceği gibi göz yanıklarınada neden olabilir. Teneffüs edilerek ağız yoluyla alımından bir yanma hissi üretir iken hızlı veya zor nefes alma, bulantı, kusma, aşırı terleme, zihinsel karışıklık ve methemoglobinemi gibi rahatsızlıkların kısa süre ortaya çıkmasına neden olabilir [5, 6].

Günümüzde çevre kirliliğine neden olan boyar maddelerin giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu boyar madde içeren atık sular üzerinde yoğunlaşmaktadır. Çünkü üretilen boyar maddelerin yaklaşık % 10-15 i atık olarak deşarj edilmektedir. Dünyada renkli ürünlere talep arttıkça bu oranın da artacağı kesindir. Renkli bileşikler atık suyun organik maddeler bakımından genelde az bir miktarını oluştursalar da, deşarj edildikleri noktalarda öncelikle ortamın boyar maddelerce kirlenmesine neden olmaktadır. Deşarj edilen renkli atık sular suda yasayan primer üreticilerin fotosentezi için gerekli olan ışığın geçirgenliğini azaltmakta ve ekosisteme önemli ölçüde zararlar vermektedir. Bu nedenle son yıllarda tekstil ve boyar madde üreten endüstrilerden kaynaklanan renkli atık suların renksizleştirilmesi önemli bir ilgi alanı oluşturmuştur. Fiziksel, kimyasal ve

fizikokimyasal renk giderimi çalışmaları yanında, biyolojik işlemlerle renk giderimi çalışmaları da hız kazanmıştır [7]. Son üç yılda, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik renk giderme yöntemleri bildirilmiştir; bunların birkaçı kâğıt ve tekstil endüstrisi tarafından kabul edilmiştir [16]. Adsorpsiyon sayısız teknikler arasında, en çok tercih edilen bir işlemdir ve bu farklı renklendirici malzemeleri ortamdan uzaklaştırmak için kullanılabilir en iyi sonucu verir [8, 9].

Endüstriyel atık sulardaki renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesinde uygun adsorbanların kullanılması adsorpsiyon prosesinin önemli bir uygulaması olarak dikkat çekmektedir [7]. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorban olarak ortaya çıkmasına rağmen pahalı ve geri yıkama ihtiyacı gibi dezavantajları da mevcuttur [10]. Son zamanlarda çok sayıda çalışmalar doğal malzemeler, biyosorbentler, tarım ve sanayi atık malzemeleri de dahil olmak üzere daha ucuz ve etkili adsorbentler geliştirilmesi için çalışılması gerektiğini ileri sürmüştür [11, 12]. şeker kamışı/vinyl sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar [13], doğal kil/bazik ve asidik boyalar [14] ay çiçeği/ bazik boyalar (Sun ve 13 Doğal zeolit/ bazik boya)[15] yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Bu malzemeler çözültiden boyaların uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada ceviz kabukları ilk olarak asitlerle muamele edilerek aktive edildi. Aktive edilen ceviz kabuklarının FTIR, SEM, TGA ve BET ile karakterize işlemleri yapıldı. Daha sonra aktive edilen ceviz kabuklarının boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla boyar madde olarak metilen mavisi kullanıldı. Elde edilen ceviz kabuklarına pH, süre, sıcaklık, başlangıç iyon derişiminin etkisi incelendi. Adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon çalışmaları yapılarak gerekli parametreler hesaplandı.

2. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin nispeten sabit bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı (adsorbent), tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Adsorpsiyon olayı, yüzeyi ilgilendiren bir durum olduğu için; adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır [17, 92]. Adsorpsiyon miktarı çözeltilinin konsantrasyonu ile değişir. Katıların ve sıvıların içindeki iyon veya moleküller her yönden çekildikleri için, çekim kuvvetleri dengededir. Fakat yüzeydeki moleküllerin çekim kuvvetleri dengesizdir. Bundan dolayı, katı ve sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ve çözülmüş maddeler yüzeyler tarafından çekilirler.

Adsorbent ile hareket eden adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilir. Buna göre de adsorpsiyon olayı, kimyasal veya fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında Van der Waals etkileşimleri şeklinde zayıf etkileşimler söz konusu ise bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır ve fiziksel adsorpsiyon olayı tersinirdir. Eğer adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim Van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa, bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır ve kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır. Kimyasal adsorpsiyon, belli bir aktivasyon enerjisini gerektirdiğinden yavaş bir prosestir. Bu nedenle bu tür adsorpsiyona aktiflenmiş adsorpsiyon adı verilmektedir. Aktivasyon enerjisi gerektirmeyen fiziksel adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık artışı ile azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile artar. Fiziksel adsorpsiyon bir veya birden fazla tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olur. Adsorpsiyon olayı hem katı hem de sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon

olayları incelenmektedir. Eğer katı yüzeyine adsorpsiyon; gaz fazında oluyorsa buna gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında oluyorsa, çözülden adsorpsiyon denir [17, 18].

Gaz veya sıvı fazdaki atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyine adsorplandıklarında hareketlerinde bir azalma olur ve entropileri düşer. Çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında, entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon, genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon olayındaki serbest entalpi değişimi veya Gibbs serbest enerjisi, negatif işaretli olur. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi arasındaki ilişki, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ bağıntısıyla gösterilebilir [19]. Gibbs serbest enerji ile entropinin negatif olması, adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) de genellikle negatif olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret eder [17, 18].

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbentin kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir [17, 20]. Tanecik boyutu küçük olan (yani özel yüzey alanı büyük olan tanecikler) daha fazla adsorplama özelliği gösterir. Ayrıca adsorplanan maddenin türü, ortamın sıcaklığı, pH, iyonik güç, adsorbat konsantrasyonu, temas süresi gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler vardır.

Adsorpsiyon; bu tür parametrelerin bir fonksiyonu olarak, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir. Bir katı tarafından adsorplanan gazın miktarı, adsorbentin ve adsorbatın yapısına, adsorbentin yüzeyine, sıcaklığa ve gazın basıncına bağlıdır. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse, yüzey alanı o derece büyür ve adsorpsiyon artar [17, 21, 22].

2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler şunlardır:

2.1.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olup, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın, toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbentin geniş bir yüzey alanına, gözenek hacimine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması

istenir. Çünkü adsorbentin parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon hızı ise çapa bağlı olarak değişir, yarıçap küçüldükçe adsorplanan miktar artacaktır.

2.1.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Çözünmüş madde, çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. Hidrofilik yapılarından dolayı, inorganik bileşikler genellikle az adsorplanırken, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Ayrıca, çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı orantılıdır.

2.1.3. pH

Ortam pH'ı birçok nedenden dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen iyonları (H^+) ve hidroksil iyonları (OH^-) kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde; farklı iyonların, farklı pH değerlerinde, adsorplama kapasiteleri de farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması, ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha çok düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

2.1.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir ölçüt olup, adsorpsiyonun tipini de belirlemektedir. Adsorpsiyon işlemi, genellikle ekzotermik karakterde olduğu için, adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir [23, 24, 25].

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon; temel olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak üç kısımda incelenir.

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası Van der Waals kuvvetleri etkileşimi ile gaz moleküllerinin, birden çok molekül tabakası olarak, katı yüzeyde tutulması olayıdır. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti, gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler, çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, gözenekli yapıya sahip bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbat gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [24, 25].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısıdan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda; katı adsorbent üzerine, gaz fazından gelen adsorbat, bir molekül tabakası şeklinde tutunmaktadır. Sıcaklık çok yükselirse, fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Bu tip adsorpsiyonda, gaz molekülleri adsorbente kimyasal bağlarla bağlıdır ve olay tersinmezdir.

Adsorbent ile temas eden gaz veya buhar molekülleri ya da başka adsorplanan tanecikler, öncelikle katının en aktif merkezlerinde tutunurlar. Bu aktif merkezler doyurulduktan sonra, katı yüzeyi önce adsorbat tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyonda tamamlanır. Eğer adsorpsiyon fiziksel ise ve birinci tabakanın üzerinde yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimi varsa çok tabakalı adsorpsiyon olur. Fiziksel adsorpsiyonun kaç tabakalı olacağı, adsorbent katının gözenek yapısı ile yakından ilgilidir. Tablo 2.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik, yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde

2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonlar, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.

Çapı küçük ve elektrik yükü büyük olan iyonlar, daha iyi adsorbe olurlar. Çoğu adsorpsiyon olayında; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak, metal ile mikroorganizma arasında kısa sürede dengenin kurulduğu, fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan, kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir. Bazı mikroorganizmaların sulu çözeltilerden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya gibi pek çok mikroorganizmanın, ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmiştir [24, 26].

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarıyla (Q), çözeltilde kalan derişim (C) arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel formüllerle ifadesinde, Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, BET izotermi ve Dubinin Radusckevich izotermi en çok kullanılan izotermilerdendir [27, 28].

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon proseslerinin kantitatif olarak ifadesinde kullanılabilir. Bu izotermi, boyama ve çeşitli saflaştırma işlemlerinde önemli olduğu gibi, iyon değişim reçineleri, suyun yumuşatılması, düşük konsantrasyonlu çözeltilerden iyonların kazanılması ve nadir toprak elementlerinin ayrılmasında da büyük öneme sahiptir [27, 29].

2.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterm denklemi; aynı enerjiye sahip adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan sabit sayıda alanın, adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında, yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır [27,30].

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$C_e/Q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0 \quad (2.1)$$

Q_e :Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

C_e :Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mmol/L)

b :Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

2.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimlerin meydana gelmesi nedeniyle, bazı sistemler Langmuir izoterm denkleminde sapma gösterir. Freundlich izoterm denklemi, sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi ifade eder [27, 30].

Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.3)$$

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

Q_e : Birim adsorbent madde ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mmol/L)

n : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

2.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından, gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan, mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekler, 2-50 nm veya bazende 2-100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler.

Mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona kıyasla, mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi, çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller, mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde, gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer.

Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi, Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle ilgilidir. Bu teoride, karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi $a=f(A)$ ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon, $A = RT \ln (P_s/P)$ de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. $A=0$ doygunluk noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A , benzer şekilde çözeltiler için de $A = RT \ln (C_s/C)$ olarak tanımlanır.

D-R izotermi, eş boyutlu ve tek tip gözenekli yapıya gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Bu yönüyle D-R izotermi, Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine benzemektedir. D-R izotermi;

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.4)$$

denklemleriyle tanımlanır [86]. Burada;

ε (Polanyi potansiyeli): $RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Q : Birim ağırlık başına tutulan boya miktarı (mol/g)

Q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

C_e : Boyanın denge konsantrasyonu (mol/L)

k : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol² /kJ²)

R : Gaz sabiti 8.314×10^3 kJ/mol. K

T : Sıcaklık (K)' tır.

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir bilgi vermezler. Bu nedenle, adsorpsiyon tipini anlamak için D-R izotermi çizilir [31]. D-R izoterminden hesaplanan k değeri kullanılarak, adsorpsiyonun ortalama enerji (E) değeri hesaplanabilir.

$[E = (-2k)^{-0.5}]$ formülü ile hesaplanan bu E değerlerinin büyüklüğünden de adsorpsiyonun tipine karar verilebilir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun tipi, iyon değişim reaksiyonu ile açıklanabilir. E değerinin $E < 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda, adsorpsiyon tipi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. E değerinin $E > 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda ise kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır [32].

2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [33, 34, 35].

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasına gelen madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak da adsorbentin gözenek yüzeyine, adsorplanan maddenin tutunması gerçekleşir.

2.4.1. Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli, en yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biridir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade, 1. dereceden hız ifadesidir [33, 36].

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.5)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2.303) \cdot t \quad (2.6)$$

Bu eşitlikde Q_e ve Q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi (mg/g) ifade etmektedir. k_1 ise hız sabitidir (1/dak).

2.4.2. Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan bir kinetik model olup, aşağıdaki gibi ifade edilebilir [33, 37].

$$dq_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.7)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$t/q_t = [1/k_2 \cdot Q_e^2] + (1/Q_e) \cdot t \quad (2.8)$$

k_2 = Ho yalancı 2. Dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

Q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_t = t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\log(Q_e - Q_t)$ değerlerinin t ve t/Q_t nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe yerleştirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (2.9)$$

Bu eşitlikdeki h ise; başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir (mg.g⁻¹.dak⁻¹).

2.4.3. Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon hız modeli, mekanizmalı denge sisteminde hız değişimini açıklamak amacıyla ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. Parçacık içi difüzyon katsayıları aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenir [33, 38, 39].

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

C: Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C değeri büyükse, sınır tabakasının etkisi o kadar büyüktür.

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g dak^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (dak^{1/2})

Q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_t nin $t^{1/2}$ ye karşı grafiğinde, çoklu lineer korelasyon gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu, ikinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür, yani partikül içi difüzyon hız kontrol derecesinin olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise, final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı, yavaşlamaya başlar.

2.5. Adsorbentler

Metallerin, plastiklerin ve tüm katıların (bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın) bir adsorplama gücü vardır. Yüksek adsorplama gücüne sahip endüstriyel adsorbentler, yüksek gözenek yapısına sahiptir [27, 40].

Ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla; şeker endüstriyel atığı, yeşil alg, akça ağaç talaşı, kayın ağacı talaşı, soya keki, duolit, uçucu kül, fabrika çay atığı, gübre atığı, kırmızı çamur, odun talaşı gibi ucuz adsorbentler kullanıldığı gibi, aktif karbon, alumina, demir oksit gibi pahalı adsorbentler de kullanılmıştır [27, 41].

Adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlu sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmak amacıyla kullanılan metotlardan bir tanesidir. Sulu çözeltilerden krom adsorpsiyonunda; aktif

karbon, sulu bentonit, biomateryaller kullanılan adsorbentlerden birkaçıdır. Fakat bu adsorbentler yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip değildirler. Son yıllarda, su veya atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla, adsorbent olarak polimer liflerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Polimerler, düşük maliyetli olup, yüksek adsorpsiyon kinetiğine ve spesifik yüzey alanına sahiptirler. Özellikle, krom iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorbent yüzeyindeki amino ve karboksil gruplarının varlığının, çok etkili olduğu gözlenmiştir [27, 42].

Son yıllarda; krom uzaklaştırmak amacıyla, yün, talaş, kullanılmış lastik, deniz yosunu, ölü bakteri biokütlesi gibi ucuz veya pahalı, doğal yolla kullanılabilir çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Fakat bu doğal adsorbentlerin çoğu, düşük ağır metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Modifiye edilmiş polimerler yoluyla, ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak önemli bir opsiyondur. Sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla; polietilen, poli(vinil piridin), polianilin, polistiren kompozitleri, poli(akrilo nitril) lifleri kullanılmıştır [27, 43]. Ayrıca, proteinleri ve enzimleri adsorbe etmek amacıyla, pHEMA/ kitosan membranlarını adsorbent madde olarak kullanılmıştır [27, 44].

2.6. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Başlıca Adsorbentler

Adsorpsiyon olayında toz haline getirilmiş katılar enerjilerini azaltmak için başka maddeleri çekerler. Bu katılara adsorban adı verilir. Adsorbanlar, havanın nemini kolayca çekerek inaktif hale geçerler.

Bir maddenin adsorban olabilmesi için sahip olması gereken özellikler şunlardır [45]:

- Zehirsiz olmalı,
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalı,
- Adsorbe olan maddelerle etkileşebilecek gruplar bulundurmalı,
- Birim kütle başına geniş bir yüzey alanı olmalı,
- Suda çözünmemeli,

2.6.1. Doğal ve Yapay Adsorbentler

Adsorpsiyonda doğal ve yapay özellikte birçok adsorban kullanılmaktadır. Doğal adsorbanların özellikleri, aşağıdaki gibi sıralanabilir [46]:

- Her materyale uygulanamazlar.
- Ön işlem gerektirmezler ve üretimleri kolaydır.
- Maliyetleri düşüktür.
- Kolay elde edilebilirler.
- Çok fazla atık oluşturmazlar.

Yapay adsorbanların özellikleri ise şu şekilde sıralanabilir [47]:

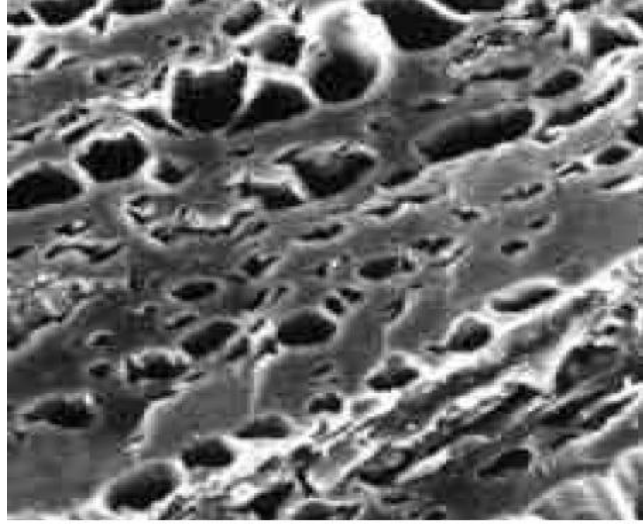
- Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- Üretimi zordur.
- Maliyeti yüksektir.
- Zehirli olabilirler.
- Sağlığa zararlı olabilirler.
- İstenilen özellikte üretilebilirler.

2.6.1.1. Aktif Karbon

Çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan endüstriyel adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Şekil 2.1'de aktif karbonun gözenekli yapısı gösterilmiştir [48].

Çözeltideki molekül ve iyonları, gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebildiklerinden, aktif karbon adsorbent olarak tanımlanır. Aktif karbonun adsorbent olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

1. Belirli maddeleri çekebilmesi için, çekici bir yüzeye sahip olması
2. Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için, geniş bir yüzeye sahip olmasıdır



Şekil 2.1. Aktif karbonun gözenekli yapısı [48]

Atık suların temizlenmesi amacıyla, günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar; taşkömürü, mangal kömürü, turba, linyit gibi çeşitli kömürlerden ve odun, kemik, hindistan cevizi, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleri gibi çeşitli doğal materyallerden elde edilir.

Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler.

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

Toz halindeki aktif karbonlar

Granule aktif karbonlar

Pelet halindeki aktif karbonlardır.

Toz haldeki aktif karbonlar, karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan toz haldeki aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granule ürünler ve peletler, daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Organik ve inorganik maddelerin

uzaklaştırılmasında, granule ve toz haldeki aktif karbonlar mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar, biyolojik olarak işlem görmüş atık suların temizlenmesinde ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren, atık suların temizlenmesi amacıyla yıllardır kullanılmaktadır. Tablo 2.2' de aktif karbonun özellikleri verilmektedir [48].

Tablo 2.2. Tipik aktif karbon ile ilgili karakteristikler

Gerçek Yoğunluk	2.2 g/mL
Parçacık Yoğunluğu	0.73 g/mL
Toplam Porozite	0.71
Makro Gözenek Porozitesi	0.31
Mikro Gözenek Porozitesi	0.40
Makro Gözenek Hacmi	0.47 mL/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.44 mL/g
Özgül Yüzey Alanı	1200 m ² /g
Makro Gözenek Çapı	800 nm
Mikro Gözenek Yan Genişlik	1-2 nm

2.6.1.2. Talaş

Talaş, kereste fabrikalarından elde edilen ve esas olarak selüloz ve lignin içeren atıklardır [49]. Günümüzde ağırlıklı olarak katı yakacak, izolasyon maddesi ve sıkıştırılarak destekleyici madde olarak kullanılmaktadır. Talaşın bol miktarda bulunması ve yan ürün oluşu sebebiyle maliyetinin düşük olması, son zamanlarda talaşa olan ilgiyi artırmıştır.

Çevre kirliliklerinin giderilmesinde ağaç artığı, arpa samanı, fındık ve fıstık kabuğu, araba lastiği ve yosun gübresi gibi maddelerin kullanımı son yıllarda artış göstermiştir [50]. Fakat yapılan incelemeler sonucunda, talaşın bu maddelerden daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

Talaş, yalnızca doğada fazla bulunması açısından değil, aynı zamanda ağır metaller ve tekstil atıkları gibi birçok maddenin atık sularından uzaklaştırılması açısından da önemlidir. Talaş gibi ekonomik değeri düşük birçok maddenin zirai atık olarak meydana gelmesi, bunların doğayla uyumlu hale getirilmeleri sorununu ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple, talaşın atık sularındaki kirleticileri gidermede kullanılması, çevre için yararlı olduğu gibi bu maddenin kullanımını açısından pazar oluşumunu da sağlayabilir.

2.6.1.3. Kızılağaç

Kızılağaç, Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak yetişmekte olup, halk tarafından benimsenerek değerlendirilmektedir. Bu bölgede odun işleyen sanayi kuruluşları da, bu türün odununa ihtiyaçları olduğunu belirterek, çok geniş alanlarda yaygınlaştırılmasını istemektedirler. Bu konuda yapılacak ıslah çalışmaları başta çamsan olmak üzere bu kuruluşlar tarafından desteklenmektedir [51].

Kızılağaç, Doğu Karadeniz Bölgesinde doğal olarak türeyip diğer ağaç türlerine göre oldukça fazla artış gösterir [52].

Kızılağaçlar, kışın yaprağını döken ağaç ya da boylu çalı halinde odunsu bitkilerdir [53].

Odunları hafif sarı renkte olup, hava ile temas ettiğinde rengi kırmızıya döner [54]. Kızılağaçlar, serin ve nemli alanların bitkileridir. Toprak nemi isteği yüksek olmakla birlikte, nemi az olan alanlarda da yetişebilmektedir. En çok dere kenarlarında, bataklık ve durgun sulu yerlerde, nemli orman alanlarında 1200 m yükseltilere kadar çıkabilmektedir. Saf olarak az bulunurken daha çok diğer yapraklı türlerle karışık olarak bulunmaktadır [55].

Kızılağacın ıslak, bataklık ve drenajı güç sahalarda yetişebildiği, köklerinin oksijen yetersizliğine dayanıklı olduğu ve bu itibarla su kaynaklarının kıyıya yakın çevreleri için çok uygun olduğu belirtilmektedir. Sahillerdeki dolgu arazileri için önerilen kızılağaç, akarsu kenarlarının stabilize edilmesinde de başarıyla kullanılacak özelliktedir [56].

Kızılağaç; kaplama, kontrplak, yonga levha, kurşun kalem, kibrit, el aletleri, mobilya, kağıt hamuru, pro kutusu ve çit kazığı yapımı gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılır [57]. Kızılağaç kabuklarının çeşitli katmanları kırmızı, kırmızımsı kahverengi, turuncu ve sarı boya yapımında kullanılır [58].

2.6.1.4. Kil

Kil, doğada bolca bulunan minerallerdendir. İçerisinde en çok kalker, silis, mika ve demir oksit bulunur. Yapısı nedeniyle su çekme özelliği vardır. Bu nedenle, kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler, sulu alüminyum silikatlardır ve $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot H_2O$ kimyasal bileşim formülüyle ifade edilirler. Çok saf olduğu zaman hidrate alümina silikat (kaolinit) olarak adlandırılırlar. Kaolinitin kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir.

Killer; zehirleyici olmamaları, adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması ve yüzey alanlarının geniş olması nedeniyle, adsorpsiyonda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [59].

2.6.1.5. Bentonit

Bentonit, bir çeşit kil mineralidir. Formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ şeklindedir. Ham bentonit, yumuşaktır ve parçaları kırılmaya müsaittir. Ele sürüldüğü zaman yağ görünümlü bir tabaka oluşturur ve yüzeye yapışır. Bentonitler; beyaz, açık sarı, yeşilimsi sarı ve açık pembe renkli olabilirler. Ayrıca çok ince taneciklidirler. Bentonitler, su ile etkileştiklerinde şişerler. Na-bentonit, su ile etkileştiğinde 5–10 kata kadar şişebilen ve ağırlıklı olarak; sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinde kullanılan bentonit türüdür. Ca-bentonit, su ile etkileştiğinde 2–3 katı kadar şişebilir ve kedi kumu ile gıda sektöründe berraklaştırma amacıyla kullanılır. Su ile şişen bentonitin sulu çözeltilerinde pH değerleri; 8,5-9,5 arasında değişirken, şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasında değişir. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem rengine; şişmeyenler ise yeşil, kırmızıve kahverenginin farklı tonlarındaki renklerine sahiptir [60, 61].

3. ATIK SULAR

Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir [62]. Atıksular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ve bu özelliklerinin değişimi açısından incelenmektedirler [63, 65].

3.1 Fiziksel Özellikler

Atık suyun; içerdiği katı miktarı, sıcaklığı, kokusu, renk ve bulanıklığı belli başlı fiziksel özellikleridir. Sularda biyolojik aktivite, yoğunlaşma, viskozite, yüzey gerilimi ve gazların sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla değişir. Koku ve tat suyun kalite değerini etkiler, ayrıca diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden birisidir. Renk ve bulanıklık suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkilerken sudaki katı miktarını, çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin göstergesidir [64].

3.2. Kimyasal Özellikler

- Yağ ve benzeri organik maddeler; havalanmayı, dolayısıyla sudaki oksijen miktarını etkiler. Kalite değeri ve tadı bozar. Kuşları ve balıkları etkiler.
- Deterjan ve pestisitler; köpük oluşturur, havalanmayı etkiler, biyolojik ve kimyasal oksijen gereksinimi artırır, toksiktir.
- pH; sudaki canlı yaşamını ve karbonat dengesini etkiler.
- İletkenlik; çözünmüş maddelerin göstergesidir.
- Tuzluluk(salinite); yoğunluğu, tadı, osmotik basıncı, oksijen miktarını ve iletkenliği değiştirir. Balık türlerini ve yumurtlamayı etkiler.
- Azot, fosfor, ağır metal, radyoaktivite; sudaki canlı yaşamını etkiler. Serbest amonyak ve nitrit toksik etki yaparken, nitrat insan sağlığını etkiler [62, 64, 65].

3.3. Biyolojik Özellikler

- Patojenik bakteri ve virüsler hastalık yapan organizmalardır ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilirler.
- Diğer mikroorganizmalar; atık suda, atıksu arıtımında etken bakteri ve protozoalar da yer alabilir [62, 65].

3.4. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımında temel amaç, endüstriyel ve kentsel atık suların kirlilik düzeyleri kadar, kullanım alanları da dikkate alınarak, uluslararası standartlara uygun olacak şekilde uygun düzeylere indirilmesidir [66]. Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımlar sonucunda, atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve eriştikleri alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı olarak tanımlanabilir [62].

Genel olarak atıksu arıtımını, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür [62, 63].

Fiziksel arıtım işlemleri, atıksuyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sulu ortamdan ayırmanın yanında, doğrudan çözülmüş organik ve inorganik türleri uzaklaştırmaya yönelik yöntemleri kapsar.

Kimyasal arıtma işlemleri, atık sulardaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmına veya daha az zararlı türlerin oluşumuna sebep olurlar.

Biyolojik arıtma işlemleri; doğal ve yapay ortamlarda, kendi ağırlığı ile çökemeyen ya kolloidal tanecikler ve çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan giderimi esasına dayanırlar. Biyolojik işlemler esnasında organik maddelerin bir kısmı enerjiye dönüştürülürken, diğer bir kısmı hücre için gerekli yeni maddelerin biyosentezinde kullanılır. [62, 67].

4. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler, genellikle uygulandığı malzemeye kalıcı olarak rengini veren, yoğun ve karmaşık yapılı organik bileşiklerdir [1]. Tekstil ve dokuma başta olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safranken 19. yüzyıl ortalarında ilk sentetik boyar madde üretimi yapılmıştır [68].

4.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Boyar maddeler başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Pigmentler sulu ortamda çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Diğer taraftan sulu ortamda tümüyle çözünebilen boyalar tekstil materyalleri, saç, tırnak ve deri gibi çeşitli maddelere uygulanırlar organik boyar maddelerin pigmentlerden farkı, yüzeylere spesifik olarak adsorplanabilmeleridir [69].

Boyarlar, bağlandıkları materyale renk veren ve delokalize π elektronlarına sahip aril halkaları içeren aromatik organik bileşiklerdir. Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor, çift bağlar içeren ve oluşturduğu elektron düzeni ile elektromagnetik spektrumundaki görünen ışık aralığında absorblama özelliği olan yapılardır [70]. Boyar madde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfo gibi birinci dereceden substituentlerin ve antioksochrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden substituentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hem de renkli bileşik liflere karşı afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır [70].

4.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, kullanım alanlarına göre birçok şekilde sınıflandırılabilir.

1) Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

a) Suda Çözünen Boyar maddeler

i. Anyonik suda çözünen boyar maddeler

ii. Katyonik suda çözünen boyar maddeler

iii. Amfifilik karakterli boyar maddeler

b) Suda Çözünmeyen Boyar maddeler

i. Substratta çözünen boyar maddeler

ii. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

iii. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

iv. Polikondensasyon boyar maddeleri

v. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

vi. Pigmentler

2) Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

a) Bazik (katyonik) Boyar maddeler

b) Asidik Boyar maddeler

c) Direkt Boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler)

d) Mordan Boyar maddeler

e) Reaktif Boyar maddeler

f) Küpe Boyar maddeler

g) İnkişaf Boyar maddeler

h) Metal kompleks Boyar maddeler

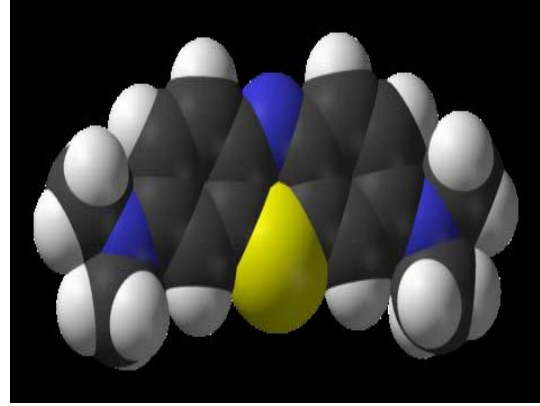
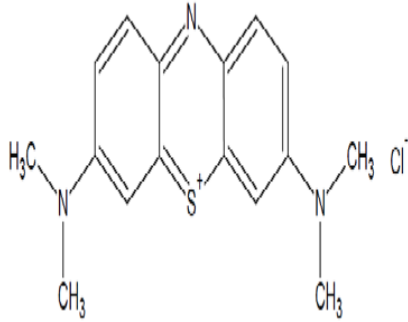
- i) Dispersiyon Boyar maddeler
- j) Pigment Boyar maddeler
- 3) Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması [70]
 - a) Azo Boyar maddeleri
 - b) Nitro ve Nitrozo Boyar maddeleri
 - c) Polimetin Boyar maddeleri
 - d) Arilmetin Boyar maddeleri
 - e) Azo Annulen Boyar maddeleri [18]
 - f) Karbonil Boyar maddeleri
 - g) Kükürt Boyar maddeleri

4.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bazik boyaların kromofor grubu pozitif yüke sahiptir. Böylelikle, nötr tuzu meydana getiren asit kısım (anyon -) renksiz kısmı oluştururken, bazik kısım (katyon +) renkli kısım oluşturur. Örneğin bazik bir boyar madde olan metilen mavisi hidroklorik asidin (asidik) tetramethyl-thionin (bazik) ile nötr bir tuz meydana getirecek şekilde birleşmesinden oluşmuştur. Anyon kökü olan hidroklorik asit renksizdir Tetramethyl-thionin bazı ise renklidir ve metilen mavisi boyasına rengini verir [71].

4.2.1.1. Metilen Mavisi

Katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin boyu 16 \AA^0 , eni 8.4 \AA^0 ve kalınlığı $4,7 \text{ \AA}^0$ olup, oldukça büyük bir moleküldür. Molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metilen mavisinin açık formülü ve Molekül yapısı

Metilen mavisi (MM), büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kâğıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Ancak MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. MM'ye maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi hastalıklar görülebilir [83].

MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır ve 110 °C'de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık % 14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur [38]. Ayrıca 668 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapma özelliğine sahiptir.

4.3. Atık sularda Boyar Maddelerin Giderilmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılacak yöntem atık suyun özelliklerine göre de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir.

4.3.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri çok yoğun bir ilgi görmektedir. Atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin, kullanılan kimyasal veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olması kimyasal yöntemlerin tercih edilmesinin en önemli nedenidir [73]. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler;

oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon'dur.

4.3.1.1. Oksidasyon

Kolay uygulanabilir olması kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemi olmasının temel sebebidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir [74]. Yöntemde birçok farklı oksidant kullanılabilir. H_2O_2 , oksidasyon işleminde kullanılan oksitleyicilerden biridir H_2O_2 kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır [75]. Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit (fenton ayırıcı) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi organohalidleri de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. Bunun yanında proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar. Bu da yöntemin dezavantajı olarak görülebilir. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkilidir. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır [76].

Boyar madde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Sodyum Hipoklorit ($NaOCl$) bu amaçla kullanılan önemli bir bileşiktir. Bu yöntemle Cl^+ boya molekülünün amino grubuna etki etmesi neticesinde azo bağının kırılmasını sağlar [77]. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde $NaOCl$ ile renk giderimi gerçekleşmez.

Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [65, 74].

Bir diğer oksidasyon yöntemi de 1990'ların ortalarında geliştirilen elektrokimyasal yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir [65, 74].

4.3.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözünmüş ve kolloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı görülmüştür. Kimyasal çöktürme kullanılan koagülanlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşması, meydana gelen çamurun bertaraf edilmesinin yüksek maliyet gerektirmesi gibi dezavantajları vardır [65, 74].

4.3.2. Fiziksel Yöntemler

4.3.2.1. Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları % 90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır [78]. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı

tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal maddeler membrandan geçebilmektedir. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [65, 74].

4.3.2.2. İyon Değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [65, 74, 75].

4.3.2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon işleminde en etkili olan adsorbent günümüzde aktif karbon olarak bilinmektedir [79]. Aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olup bir çok adsorbente göre yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir ancak 2 nm den küçük mikropor yapısına sahip olduğu için büyük ölçülerdeki boyalı atık sularda etkili değildirler ve oldukça pahalıdırlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur [76].

4.3.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur [65, 74]. Biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

4.3.3.1. Aerobik Biyolojik Sistem ile Renk Giderimi

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Aerobik renk giderimi amacıyla en yaygın olarak kullanılan sistem aktif çamur ünitesidir. Boyar maddeler kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Biyolojik parçalanma gerçekleşmekle birlikte uzun hidrolik alıkonma sürelerine ihtiyaç duyulduğu için yavaştır. Aktif çamur ünitesi kullanılarak yapılan aerobik renk giderimi çalışmalarında renk gideriminin büyük bir kısmının boyar maddenin biyolojik olarak parçalanmasından ziyade bakteri üzerine adsorpsiyonu ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Bakteri üzerine adsorplanmış bu boyar maddeler aktif çamurun kontrolsüz şartlarda depo alanlarına desarj edilmesi ile anaerobik şartlarda toksik aromatik bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır [80]. Tekstil atıksularının aerobik arıtımında karşılaşılan diğer bir problem de bakterilerin atıksu içerisindeki substrata uyumudur. Tekstil endüstrisinde çok çeşitli kimyasallar ve boya türleri kullanıldığından mikroorganizmaların bu kimyasallara adaptasyonu uzun sürmekte, sonuç olarak sistem performansı düşük olmaktadır [62].

4.3.3.2. Anaerobik Biyolojik Sistem ile Renk Giderimi

Anaerobik arıtma sistemleri özellikle yüksek kirliliğe sahip atıksular için yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir. Renk giderimi amacıyla kullanımı ise son yıllarda boyar maddeleri parçalayabilen bakteri türlerinin izole edilmesi ile önem kazanmıştır [81]. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik renk gideriminin kısa sürede gerçekleşmesi, boyar maddenin adsorpsiyon yerine biyolojik olarak parçalanması açısından aerobik sistemlere göre daha avantajlıdır. Ancak yapılan çalışmalar biyolojik parçalanmadan sonra toksik karsinojen bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca çıkış suyunun oksijenle teması sonucunda rengin geri geldiği de gözlenmiştir [66]. Bu nedenle anaerobik sistemlerin renk gideriminde tek basına kullanımı avantajlı değildir ancak ön arıtma olarak kullanılabilir [73,74].

4.4. Boyar Maddelerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri

Boyar maddelerin tekstil endüstrisinde kullanılması sanayi atık sularında bolca bulunmalarına neden olmaktadır. Bunların canlılar ve doğal çevre üzerinde son derece zararlı etkileri vardır. Bu tür maddelerin göl, deniz ve nehir sularına bulaşması en başta suda yaşayan canlılara zarar verir. Bu zararlar, boyarmaddelerin sudaki oksijen miktarını azaltması suretiyle gerçekleşmekte ve oksijen azlığına bağlı olarak toplu balık ölümleri gibi olaylar gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, söz konusu maddelerin toprağa karışması tarımsal ürünlerin olgunlaşmasına engel olmaktadır. Çünkü bu maddelerin değişik pH değerlerine sahip olması toprağın asitlik durumunu da olumsuz etkileyebilmektedir. Bu tip kimyasalların hücrelerde işlev bozukluklarına neden oldukları da düşünüldüğünde insanlar üzerinde

zehirleyici etkileri de vardır. Bunun sonucu olarak, üst solunum yollarında, gözlerde ve ciltte tahriş, bronşit gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır [82].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları

Deneyleerde kullanılan ceviz kabuğu (Putamine Nucis) Yozgat Merkez Azizlibağlar yöresinden temin edildi.

Deneyleerde adsorbanları aktif etmek için kullanılan asitler H_3PO_4 (Merck), H_2SO_4 (Merck), HCl (Merck), dir.

$NaHCO_3$ (Merck) ile asitle muamele edilmiş adsorbanların pH ları nötr yapılmıştır.

HCl (Merck) ve NaOH (Merck) ortamın pH sı ayarlandı.

Metilen mavisi (Merck)(MM) adsorpsiyonda boyar madde olarak kullanıldı.

Metilen Mavisi değişik derişimlerdeki çözeltilerinin hazırlanması:

Stok Metilen Mavisi (1000 ppm): 1 g Metilen Mavisi alınarak 1000 mL ye saf su ile tamamlandı.

600 ppm M.M: 15 mL 1000 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

500 ppm M.M: 20,8 mL 600 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı:

400 ppm M.M: 20 mL 500 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

300 ppm M.M: 18,75 mL 400 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

250 ppm M.M: 20,8 mL 300 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

200 ppm M.M: 20 mL 250 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

150 ppm M.M: 18,75 mL 200 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltilisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

100 ppm M.M: 16,6 mL 150 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltilisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

75 ppm M.M: 18,75 mL 100 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltilisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

50 ppm M.M: 16,6 mL 75 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltilisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

25 ppm M.M: 12,5 mL 50 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltilisi alınarak 25 mL'ye saf su ile tamamlandı.

5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde ve analiz işlemlerinde kullanılan cihazlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A 0,0001 g duyarlılıkta	Bozok Üniversitesi
Etüv	Elektro. Mag. M 6040 P	Bozok Üniversitesi
Su Banyosu (karıştırıcı)	Memmert	Bozok Üniversitesi
Buzdolabı	Altus	Bozok Üniversitesi
SEM	Jeol 30kv SEM	Kırıkkale Üniversitesi
TGA	Setaram Labsys TG-DTA/DSC	Bozok Üniversitesi
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spektrum Two	Bozok Üniversitesi
UV-Vis Spektrometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei Standart	Bozok Üniversitesi
pH Metre	WTW 82362 Weilheim	Bozok Üniversitesi
BET	Micromertitics Gemini	Erciyes Üniversitesi
Kül Fırını	TSEK elektro-mag	Bozok Üniversitesi

5.3. Adsorbent Hazırlama

Bu çalışmada üç farklı asitle (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) muamele edilmiş ve birde saf olarak sadece yakılmış olmak üzere dört farklı adsorbent kullanılmıştır.

Ham ceviz kabuğu asitle muamele edilmeden önce iki defa saf su ile yıkandı ve 85 °C de etüvde kuruldu.

5.3.1. Yanmış Saf Ceviz Kabuğu

2,5 gram ceviz kabuğu saf su ile yıkandıktan sonra porselen kroze konuldu. 150 °C'de 8 saat boyunca kül fırınında yakıldı. Yanmış ceviz kabukları etüvde 80 °C kurutuldu. En son olarak da havanda dövülüp öğütülerek 65 mesh'lik elekten geçirildikten sonra desikatörde saklandı.

5.3.2. HCl Çözeltileri ile Muamele

2,5 gram ceviz kabuğu 100 ml'lik erlene kondu. Üzerine 15 ml HCl çözeltisi ilave edildi daha sonra 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıvı kısmı süzüldü. Geriye kalan ceviz kabukları porselen kroze konuldu ve 150 °C'de 8 saat süre ile kül fırınında yakıldı. Yanmış ceviz kabukları 0,01 M'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkama suyunun pH'ı 7 oluncaya kadar yıkandı ve daha sonra 80 °C' de etüvde kurutuldu. Kurutulan ceviz kabukları havanda dövülüp öğütülerek 65 mesh'lik elekten geçirildikten sonra desikatörde saklandı.

5.3.3. H₂SO₄ Çözeltileri ile Muamele

2,5 gram ceviz kabuğu 100 ml'lik erlene kondu. Üzerine 15 ml H₂SO₄ çözeltisi ilave edildi daha sonra 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıvı kısmı süzüldü. Geriye kalan ceviz kabukları porselen kroze konuldu ve 150 °C'de 8 saat süreyle kül fırınında yakıldı. Yanmış ceviz kabukları 0,01 M'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkama suyunun pH'ı 7 oluncaya kadar yıkandı ve daha sonra 80 °C' de etüvde kurutuldu. Kurutulan ceviz kabukları havanda dövülüp öğütülerek 65 mesh'lik elekten geçirildikten sonra desikatörde saklandı.

5.3.4. H₃PO₄ ile Muamele

2,5 gram ceviz kabuğu 100 ml'lik erlene kondu. Üzerine 15 ml H₃PO₄ çözeltisi ilave edildi daha sonra 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıvı kısmı süzüldü. Geriye kalan ceviz kabukları porselen krozeeye konuldu ve 150 °C'de 8 saat süreyle kül fırınında yakıldı. Yanmış ceviz kabukları 0,01 M'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkama suyunun pH'ı 7 oluncaya kadar yıkandı ve daha sonra 80 °C' de etüvde kurutuldu. Kurutulan ceviz kabukları havanda dövülüp öğütülerek 65 mesh'lik elekten geçirildikten sonra desikatörde saklandı.

5.4. Karakterizasyon

H₃PO₄, H₂SO₄, HCl ile aktive edilen ve saf ceviz kabuğu aşağıda belirtilen teknikliklerle karakterize edilmiştir.

5.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan örneklerin yapısal karakterizasyonu için infared spektrumları, Perkin Elmer marka Spektrum Two model ATR'li FTIR cihazı ile alındı.

5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan örneklerin mikrografları, Jeol 30 kv Model mikroskop ile alındı.

5.4.3. Termogravemetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan örneklerin TGA analizi, 25-500 °C sıcaklık aralığında, akış hızı 200 mL/dak olan Azot (N₂) atmosferinde 10 °C /dak lık ısıtma hızı ile Setaram marka TG-DTA/DSC termal analiz cihazı kullanılarak yapıldı.

5.4.4. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi (BET)

Micromertitics Gemini cihazı ile sonuçlar alındı. Analizler statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı Azot gazı yardımıyla BET yöntemine göre gerçekleştirilmektedir.

Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m²/g veya cm²/g).

5.5. pH_{ZCB} Belirlenmesi

Adsorbanın pH_{ZCB} değerini belirlemek için 0,1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–10 arasında olan 0,1 M KCl çözeltileri ile 24 saat süreyle çalkalandı. Çözeltilerin pH değerleri 0,1 M NaOH ya da 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlandı. Çalkalama sonucunda santrfüj yapılarak çözeltilerin dengeki pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (Δ pH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi ve grafiğin x eksenini y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta, pH_{ZCB} olarak belirlendi [84].

5.6. Adsorbsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmasının tamamı kesikli (batch) proses ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirildi. Adsorban olarak kullanılacak aktive edilmiş ceviz kabuğu $0,3 \pm 0,01$ g tartılarak içerisinde belli konsantrasyonda 25 mL Metilen Mavisini çözeltileri bulunan erlenin içine kondu. Daha sonra pH ları istenen pH ya ayarlandıktan sonra toplam hacim 30 mL ye tamamlanarak ağzı kapatıldı ve erlenler karıştırıcıya yerleştirilerek 125 rpm hızda sabit sıcaklıkta ve zamanda karıştırıldı. Belirli sürelerde numuneler alınarak santrfüjlendi ve numunelerdeki boya absorbansı Uv-Vis Spektrometresi ile 665 nm de tayin edildi. Boya konsantrasyonu daha önce hazırlanmış olan Ek 1.' de verilen Şekil 6.49 çalışma grafiğinden belirlendi. Adsorplanan boya miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$Q=(C_0-C)V/m \quad (5.1)$$

$$\%A= (C_0-C)/C_0 \times 100 \quad (5.2)$$

Q = Bir gram adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı (mg/g)

C₀ = Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C = Boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (ppm)

V = Boya çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorbanın miktarı (g)

%A = Yüzde Adsorbsiyon

5.6.1. Adsorbsiyona pH Etkisi

Çalışmanın bu kısmında başlangıç pH'ının boya giderimine etkisi araştırılarak optimum pH tespit edilmeye çalışılmıştır. pH=2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 olmak üzere on farklı pH larda çalışma yapılmıştır.

100mL'lik erlene 1,5 mL Metilen Mavisi(1000 ppm) alındı. Toplam 30 mL olacak şekilde üzerine 28,5 mL saf su ilave edildi. İlk pH lar NaOH ile bazik ve HCl ile de asidik ayarlanması yapılarak ayarlandı Erlenlerin ağzı kapatılıp sıcaklığı 25 °C ye ayarlanmış karıştırıcıya kondu, 25 °C de 3 saat çalkalandı. Daha sonra alınan bu erlenlerdeki çözeltiler santrifüj tüpüne konup santrifüjlenip katı kısım çöktürüldü. Sıvı kısımları pH ları pH metre ile ölçülüp son pH olarak kaydedildi. En son olarak çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi.

5.6.2. Adsorbsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi

1000 ppm'lik M.M çözeltilerinden, erlenlere 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 ppm'lik M.M çözeltileri hazırlanmıştır (30mL). pH'lar 0,1 M NaOH 10'a ayarlanmıştır. Erlenlerin üzerine 0,3 g adsorben konuldu. 25 °C' de 3 saat boyunca karıştırıcıda karıştırıldı, karıştırıcıdan alınıp santrifüjlendi. Geride kalan kısımların pH'ları ölçüldü ve çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi.

5.6.3. Adsorbsiyona Sıcaklığın Etkisi

50, 100, 200 ppm'lik M.M çözeltileri hazırlandı. İlk ölçüm 25 °C için yapıldı. Dört farklı erlene beş damla 0,1 M NaOH damlatıldı. (pH=10 yapmak için.) ve bu erlenler 50 ppm'lik M.M si çözeltileri ile 30 mL'ye tamamlandı ve son olarak üzerlerine 0,3 g adsorben ilave edilerek 25 °C de 3 saat boyunca karıştırıldı. Erlenlerdeki çözeltiler santrifüjlenerek pH ları ölçüldü ve çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi. Bu işlemlerin aynısı 35, 45, 60 °C de tekrarlandı.

5.7. Adsorbsiyon Kinetiği Çalışmaları

Burada farklı sürelerde adsorbsiyonlar ölçüldü.

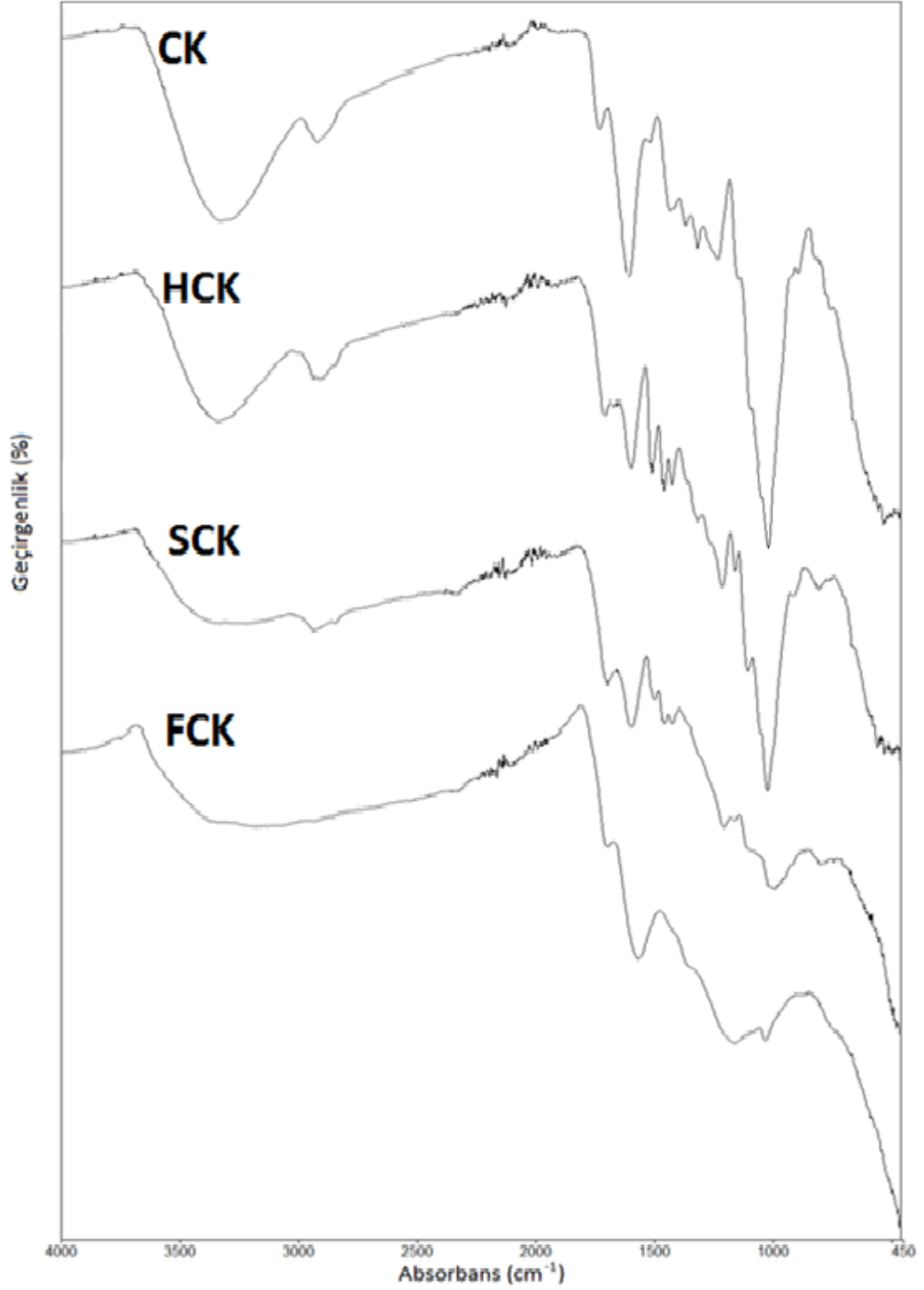
50, 75, 100 ppm'lik M.M çözeltileri hazırlandı. İlk olarak 50 ppm için işlemler yapıldı. Erlene 0,1 M beş damla NaOH kondu (pH=10 ayarlamak için.) ve 50 ppm'lik Metilen Mavisi çözeltisi ile 30 mLye tamamlandı ve üzerine 0,3 g adsorben ilave edildi 25°C de karıştırıcıya kondu ve farklı sürelerde numune alınarak sanrifüjenip çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi. Bu işlemlerin aynısı 75 ve 100 ppm'lik M.M çözeltisi için tekrarlandı.

5.8. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Desorbe edilen adsorbent, MM için optimum adsorpsiyon şartlarında tekrar adsorbent olarak kullanıldı ve adsorpladığı madde miktarı belirlendi. Adsorplanan madde miktarına karşı, kullanım sayısı grafiğe geçirildi.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI, TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Fourier Transform Infared Spektroskopisi (FTIR)



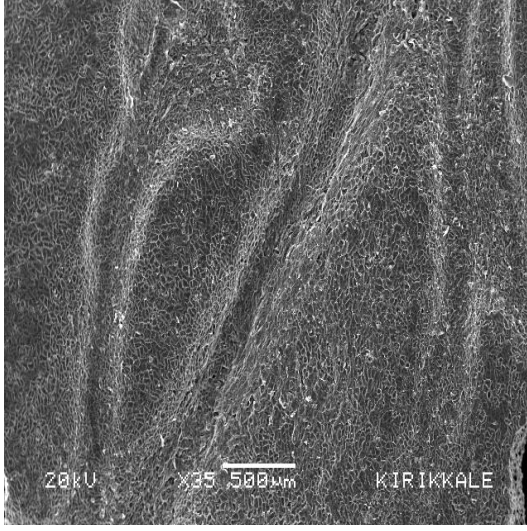
Şekil 6.1. Saf CK, HCK, SCK, FCK ların ATR-FTIR spektrumları

Aktive edilmiş ceviz kabuklarının FTIR spektrumları Şekil 6.1 de gösterilmiştir. Aktive edilen ceviz kabuklarına ait FTIR spektrumları orijinal kabuğun FTIR'ıyla karşılaştırılacak olursa oldukça farklılık olduğu görülmektedir.

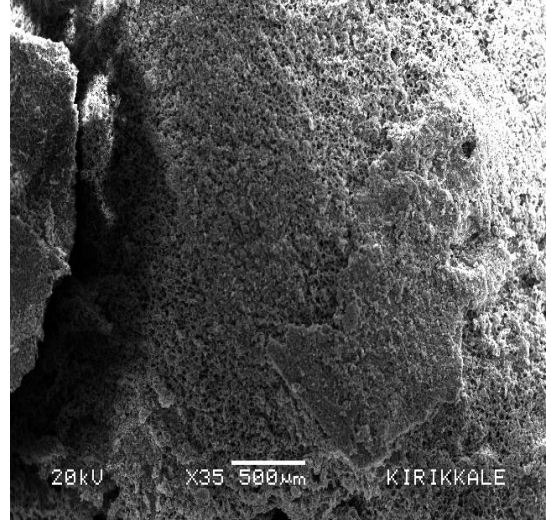
Spektrumları incelediğimizde HCK ile CK ve SCK ile FCK piklerinin kendi aralarında benzerlik gösterdiği görülmüştür. Asitlerin tesir değeri arttığı zaman 3350 cm^{-1} -OH ve 2960 cm^{-1} (alifatik) C-H piklerinin dahada yayvan pik verdiği görülmektedir. 1566 cm^{-1} C=C pikinin yaklaşık olarak bütün modifikasyonda aynı şiddette pik verdiği görülmüştür. SCK ile modifiye edilmiş ceviz kabuğunda C=C pik yoğunluğunun diğer örneklerle göre daha az HCK da ki C=C pik yoğunluğunun ise diğer örneklere göre çok fazla olduğu görülmüştür. 1705 cm^{-1} C=O (karbosilikasit) piki bütün örneklerde vardır. Son olarak da 1100 cm^{-1} C=O (fenolik) pikinin saf CK ve HCK da diğerlerine göre çok daha keskin olduğu gözlenmiştir [84, 85]. Bu değişimler aktivasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir.

6.2. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları

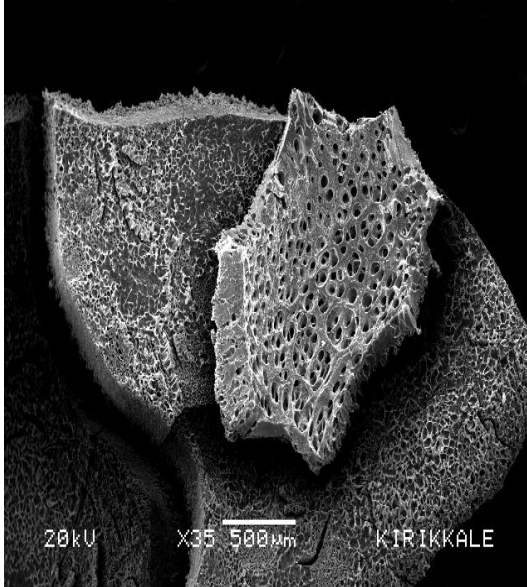
Saf ceviz kabuğu ve asitlerle aktive edilmiş ceviz kabuklarının yüzey analizleri JEOL 30 kv marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değişik büyütmelerde yapıldı. Görüntüler Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4 de verilmiştir.



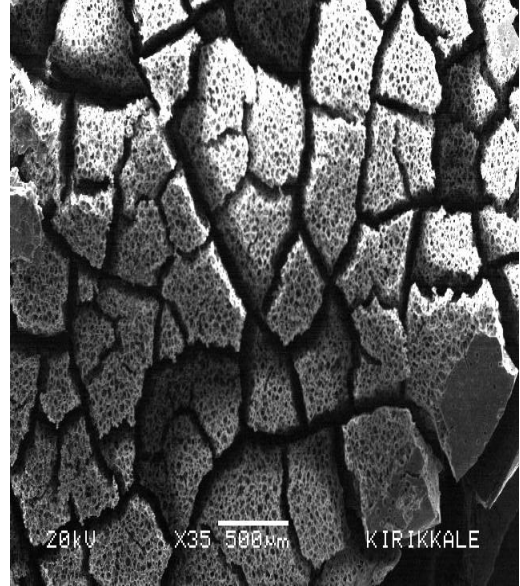
CK



HCK

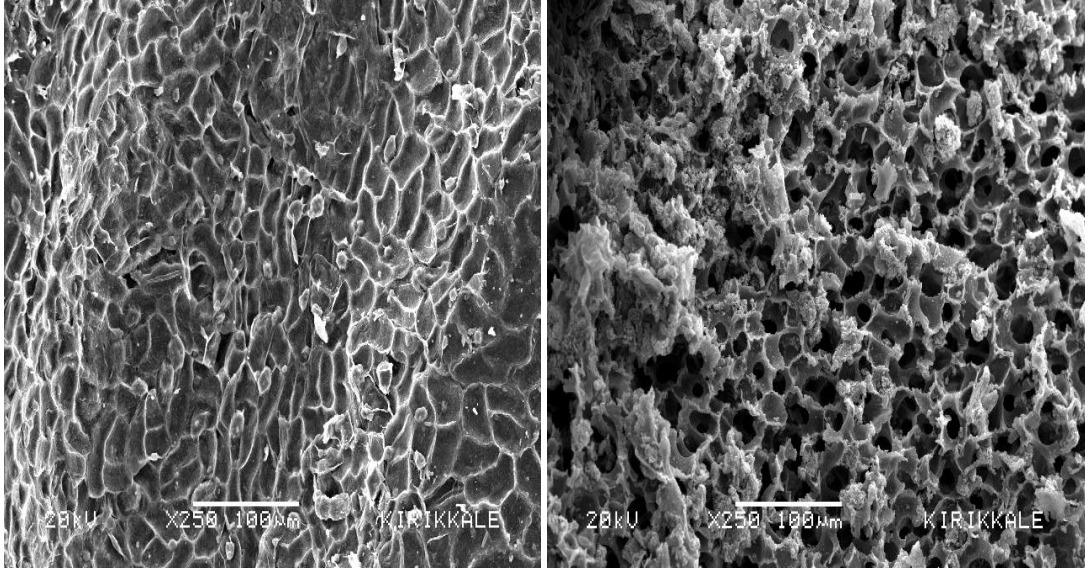


SCK



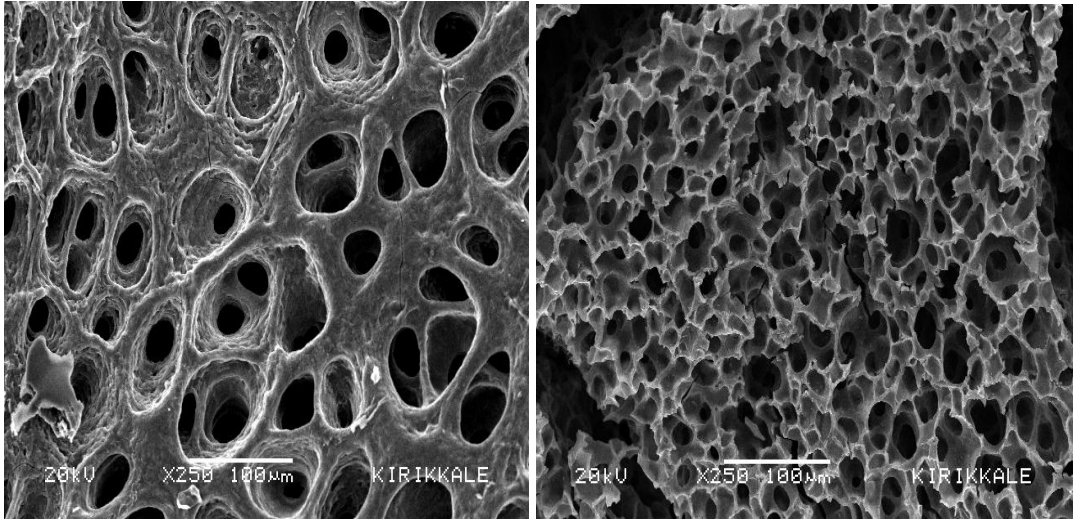
FCK

Şekil 6.2. Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx35 görüntüleri



CK

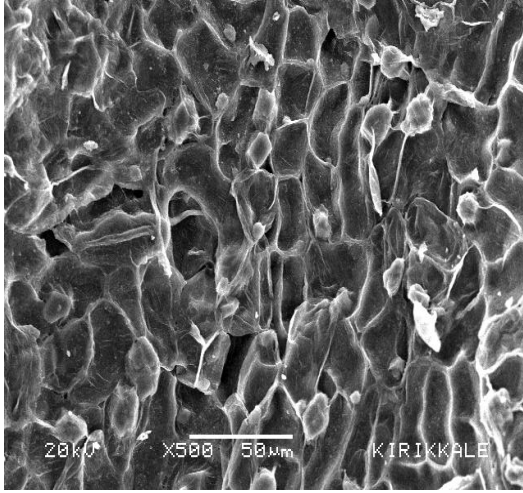
HCK



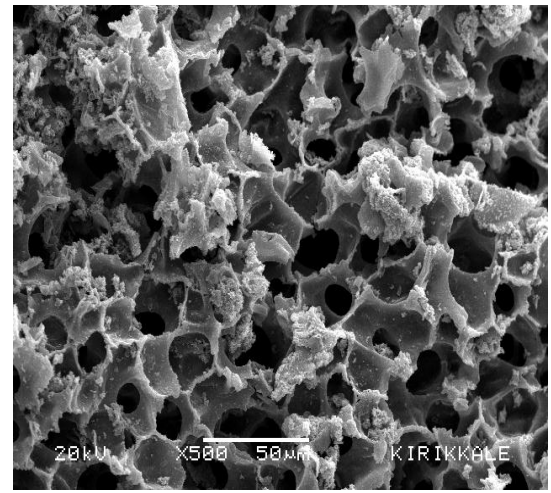
SCK

FCK

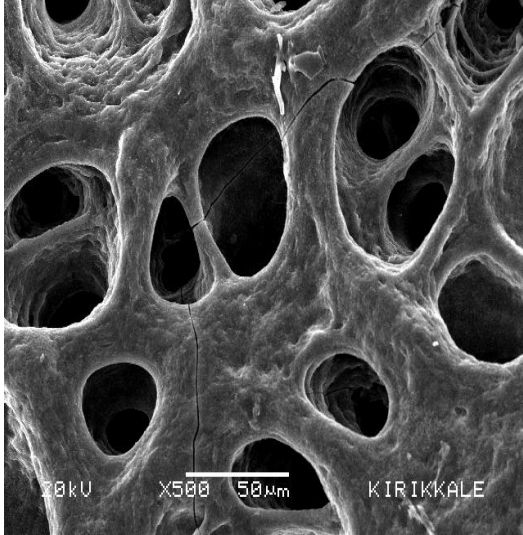
Şekil 6.3. Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx250 görüntüleri



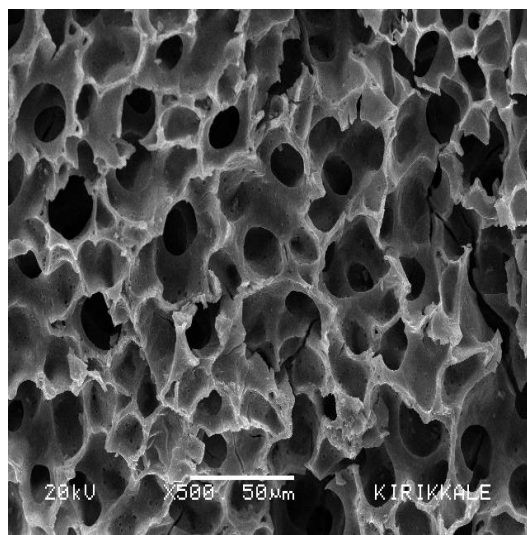
CK



HCK



SCK



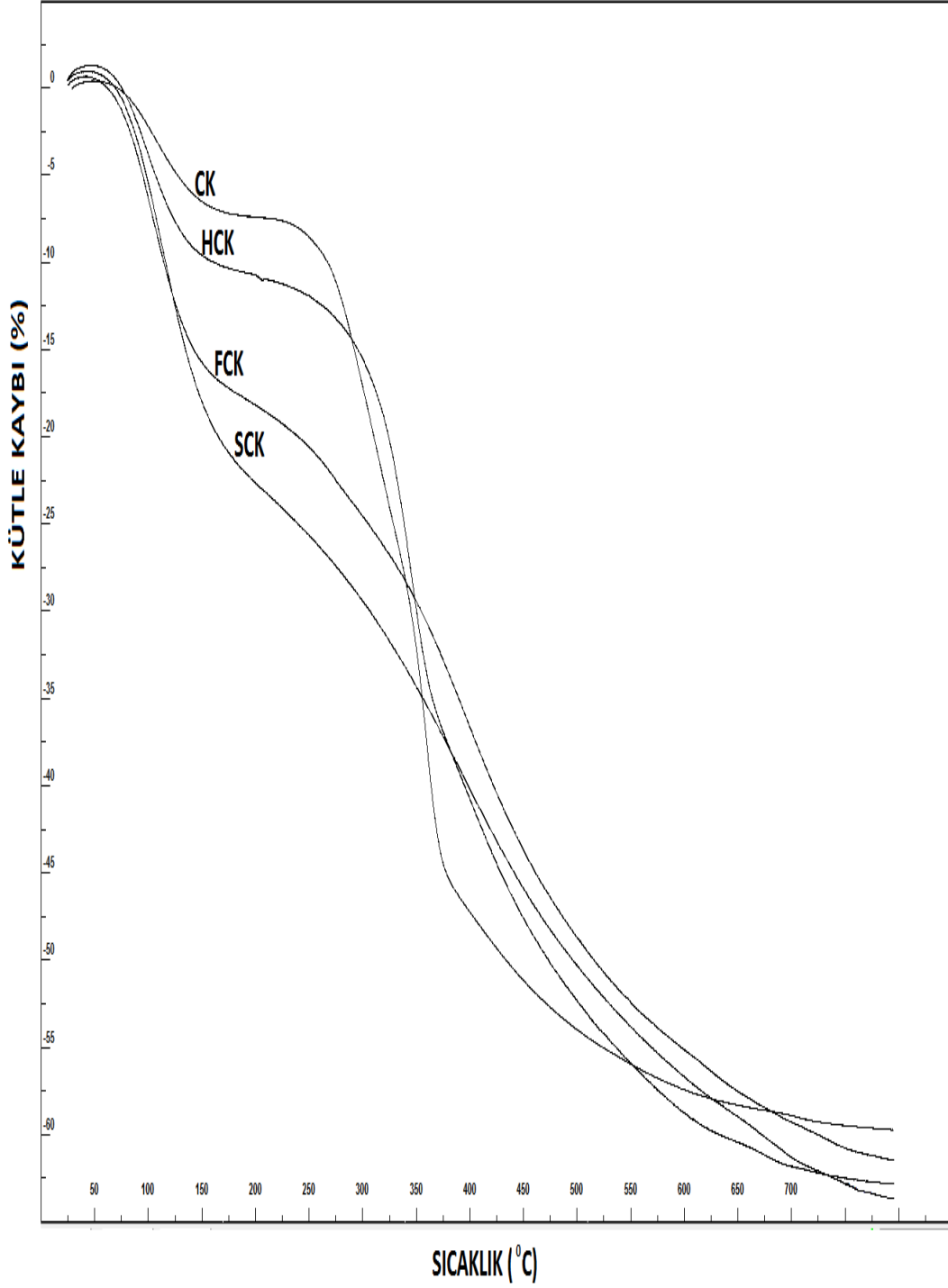
FCK

Şekil 6.4. Orijinal ve aktive edilmiş ceviz kabuklarının SEMx500 görüntüleri

Yukarıdaki aktive edilen ceviz kabuklarına ait SEM görüntüleri orijinal kabuğun SEM görüntüleriyle karşılaştırılacak olunursa aktive edilen ceviz kabuğunun gözenekli yapı oluşturduğu, gözenek büyüklüğünün ve şiddetinin kullanılan aside göre oldukça değiştiği gözlemlendi. Gözenekler incelendiğinde SCK' nın gözeneklerinin büyük ve derinlemesine olduğu, FCK' nın gözenek sayısının ise fazla olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aktive edilmiş ceviz kabuklarının saf ceviz kabuklarına göre gözeneklerinde büyük değişiklikler olduğu görülmüştür.

6.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Şekil 6.5 de saf ceviz kabuğu ve aktive edilmiş ceviz kabuklarına ait termogramlar görülmektedir.



Şekil 6.5. Saf Ceviz Kabuğu ve aktive edilmiş ceviz kabuklarına ait termogramlar

Şekil 6.5. de HCK' nın termogramı CK' nın kine benzerlik gösterdiği görülüyor SCK ve FCK nın termogramlarının kendi içerisinde benzerlik gösterdiği ve saf ceviz kabuğunun termogramından farklı olduğu görülüyor. HCK ve saf CK nın bozunmasının üç basamakta, SCK ve FCK nın ise iki basamakta olduğu görülürken ilk bozunmasında bütün örnekler için aynı olduğu görülmektedir. Aktive edilmemiş CK nın % 55' i bozunmuş aktive edilmiş ceviz kabuklarında % 60-65 'i bozunmuştur [86].

6.4. BET Analiz Sonuçları

Adsorbanların iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Kirlilik oluşturan maddeler adsorbanın yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Çalışmamızda kullandığımız adsorbanların BET yüzey alanı sonuçları aşağıdaki tablo da verilmiştir.

Tablo 6.1. BET Yüzey Alanı tayini sonuçları.

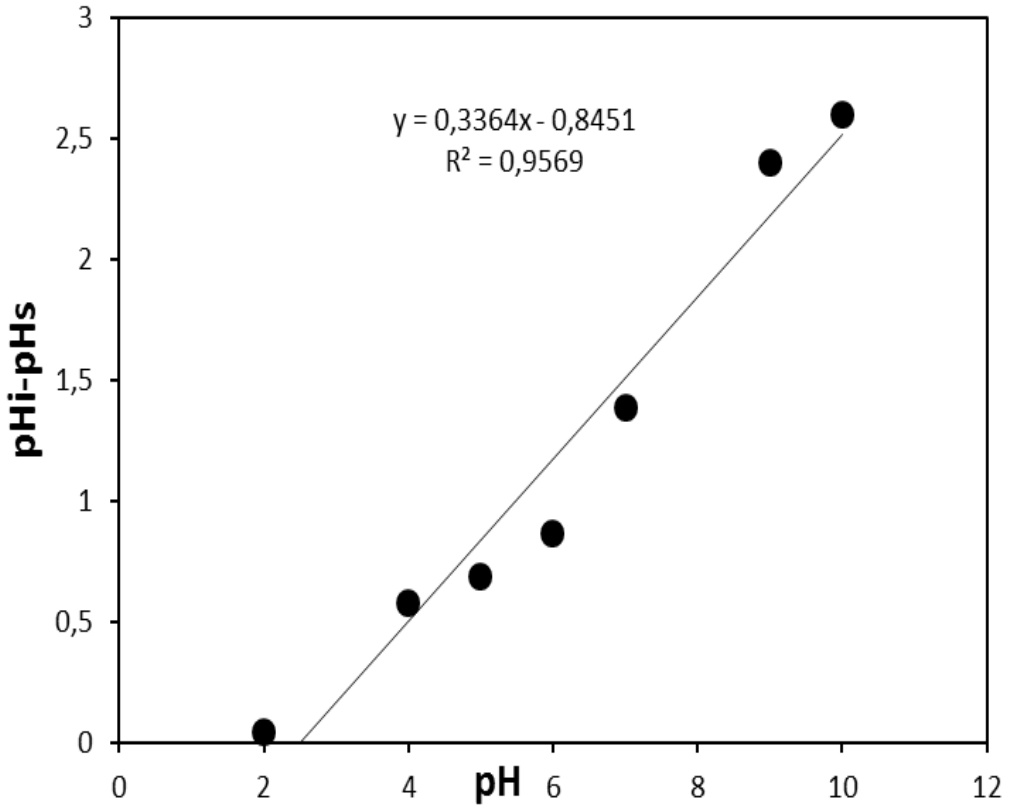
Adsorban Cinsi	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (m^3/g)	Gözenek Boyutu (nm)
CK	0,1501	0,002395	63,55729
HCK	0,2964	0,003971	53,59595
SCK	0,0367	0,000654	71,22753
FCK	0,6324	0,003929	24,85221

Tablodan görüldüğü gibi aktive edilen ceviz kabuklarının yüzey özelliklerinin kullanılan aside göre değiştiği görülmektedir. FCK' nın en yüksek BET yüzey alanına sahip iken SCK' nın en düşük BET yüzey alanına sahip olduğu

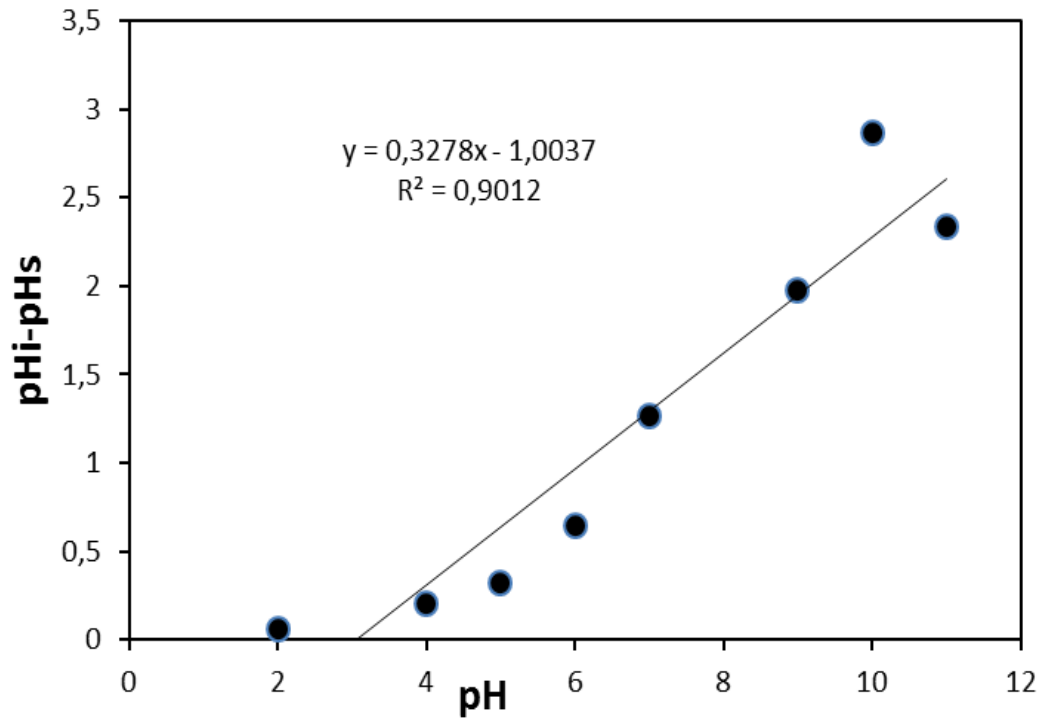
görülmektedir. Literatürde H_2SO_4 ile aktifleştirilmiş aktif karbonun yüzey alanının küçük olmasının sebebi karbonizasyon sıcaklığının düşük olması ($150\text{ }^\circ\text{C}$) ve sülfürik asit ile karbonizasyondan sonra oluşan sülfat tuzlarının olası gözenekleri tıkamış olabileceğinden kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır [15]. Ayrıca yine tablodan görüldüğü gibi SCK' nın gözenek çapı en büyük iken FCK' nın gözenek çapının en düşük olduğu gözlemlendi. Diğer taraftan HCK da ise birim madde miktarı başına gözenek hacminin en yüksek olduğu gözlemlendi.

6.5. pH_{ZCB} Hesaplanması

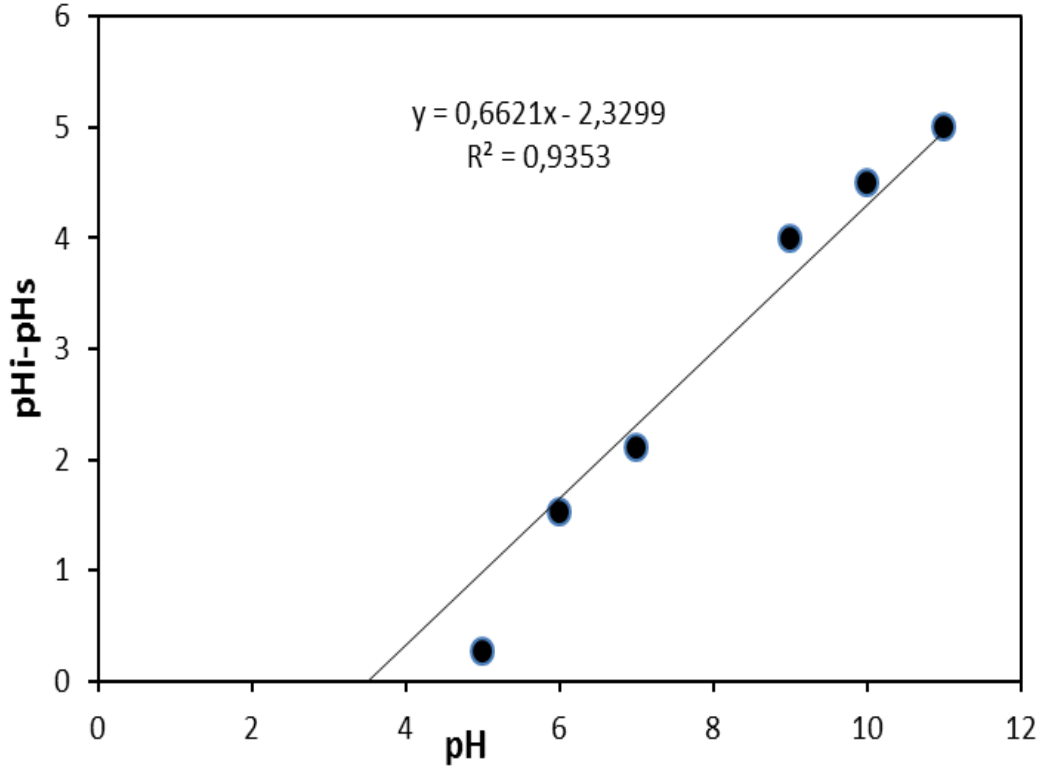
Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı(pH_{ZCB}) yani izoelektrik noktadaki pH değerinin bilinmesi adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur. Adsorbanların nötral pH larını hesaplayabilmek için her bir adsorban için çalışmalar yapıldı ve bu çalışmaların sonuçları aşağıda çizilen grafiklerden kullanıldı.



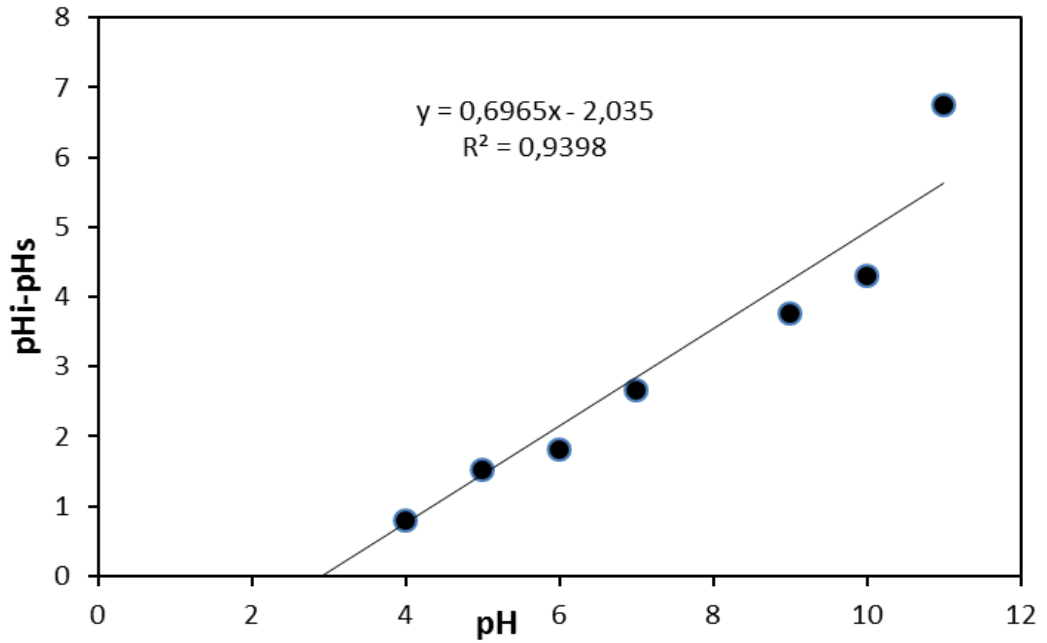
Şekil 6.6. CK' nın pH_{ZCB} grafiği



Şekil 6.7. HCK' nin pH_{ZCB} grafiği



Şekil 6.8. SCK' nin pH_{ZCB} grafiği



Şekil 6.9. FCK' nın pH_{ZCB} grafiği

Yukarıdaki grafiklerden elde edilen sonuçlar Tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6.2. Adsorbanların pH_{ZCB} değerleri

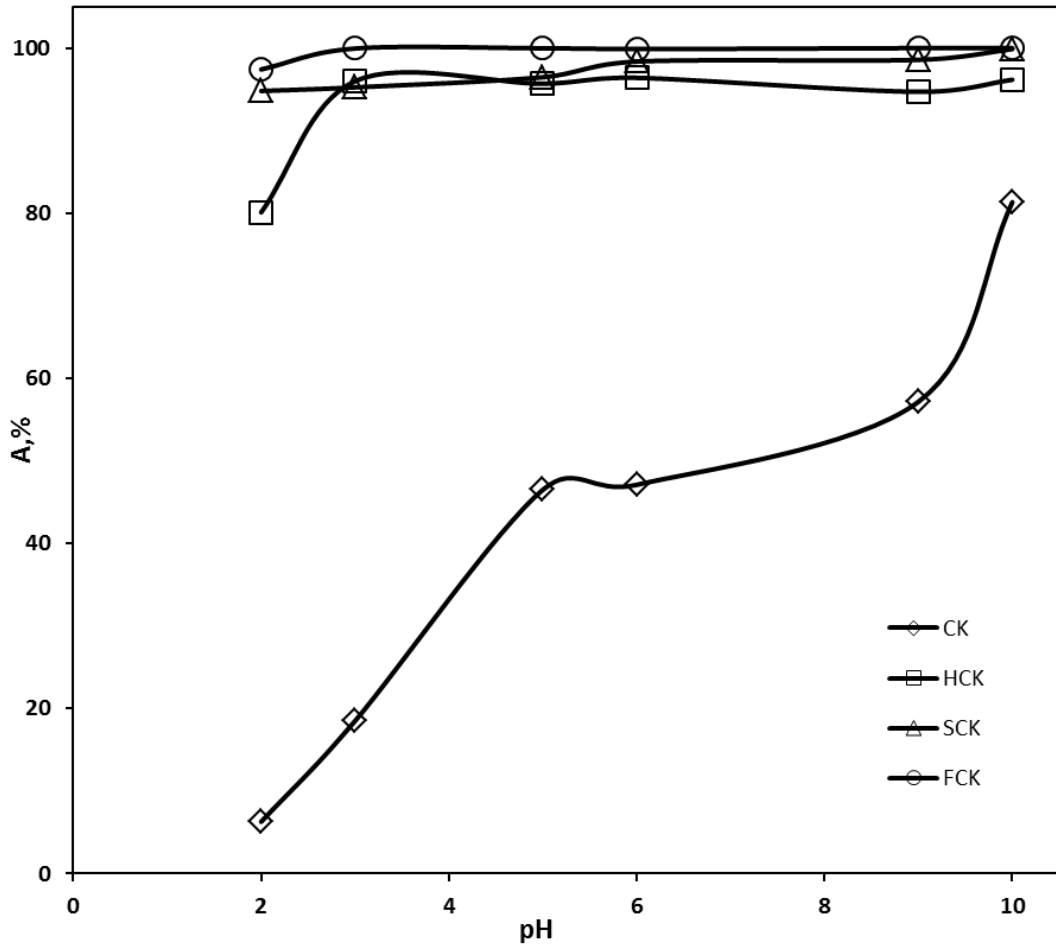
	CK	HCK	SCK	FCK
pH_{ZCB}	2.51	3.06	3.51	2.92

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{ZCB}) yani izoelektrik noktadaki pH değeri adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir [89]. pH'nın pH_{ZCB} 'den büyük olduğu şartlarda, katyonik maddelerin adsorban üzerine tutunması daha kolay olmaktadır. Anyonik türlerin adsorban üzerine tutunması ise pH'nın pH_{ZCB} 'den küçük olduğu şartlarda daha kolaydır [87, 88]. Çünkü pH_{ZCB} 'nin altındaki pH değerlerinde adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. Tablo 5.3 deki değerlere bakıldığı zaman aktive edilen adsorbanların $pH \geq 3$ değerlerinde negatif yüklendiği ve metilen mavisininde katyonik bir boya olduğu düşünülürse $pH \geq 3$ değerlerinde olumlu sonuç alınacağı söylenebilir.

6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

6.6.1. Adsorpsiyona pH etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde özellikle pH önemli bir parametre olup farklı pH değerlerinde adsorbanda bulunan asidik ve bazik grupların protonlanma ve deprotonlanma gerçekleşir. Farklı pH değerlerinde ceviz kabuklarının yüzeyleri ya protonlanır veya deprotonlanabilir. Bura da diğer parametreler (sıcaklık, iyon derişimi, süre) sabit tutularak pH=2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 arasında pH in adsorpsiyona etkisi incelendi. Ceviz kabuğuna metilen mavisinin adsorpsiyonu, pH' in fonksiyonu olarak Şekil 6.10. da gösterildi.



Şekil 6.10. Adsorpsiyon miktarına pH etkisi, T=25°C; C_i=50ppm; t=3 saat

Yukarıdaki şekilde görüldüğü üzere pH 'ın adsorpsiyon üzerinde oldukça etkisi olduğu görülmektedir. Ayrıca yine şekilde görüldüğü gibi CK' nin adsorpsiyon miktarı artan pH la artarken aktive edilmiş ceviz kabuklarının adsorpsiyonun pH la

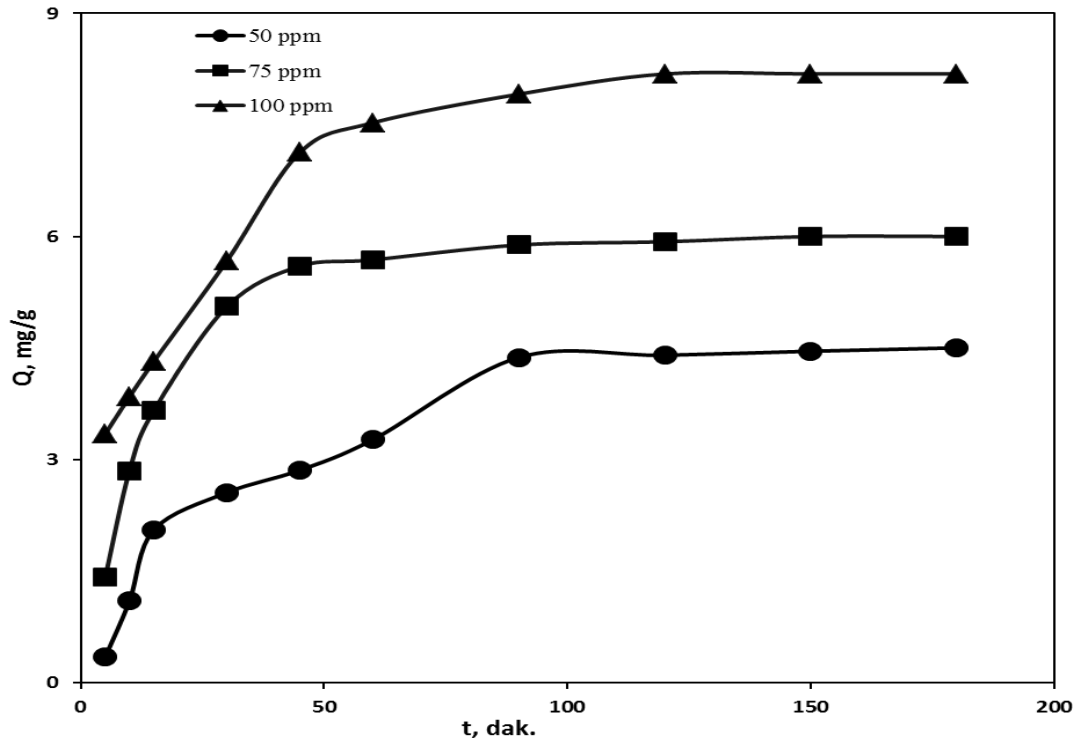
pek fazla değişmediği, pH =10 da; CK da maksimum adsorpsiyon %80 iken aktive edilmiş bütün örneklerde (HCK, SCK, FCK) %100 e çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak da; pH ın artması sonucu yüzeyin deprotonlandığı (negatif yüklendiği) deprotonlanmış ceviz kabukları elektrostatik etkileşim yoluyla, çözeltide bulunan metilen mavisini (kationik bir boya olduğu için) çektiği düşünülebilir. Bu durumunda adsorpsiyonu artırır [84].

CK haricindeki diğer üç örnek pH değişiminden fazla etkilenmemekte, düşük pH ve yüksek pH larda çalışma kolaylılığı sağlayıp yüksek adsorpsiyon sonucu vermektedir.

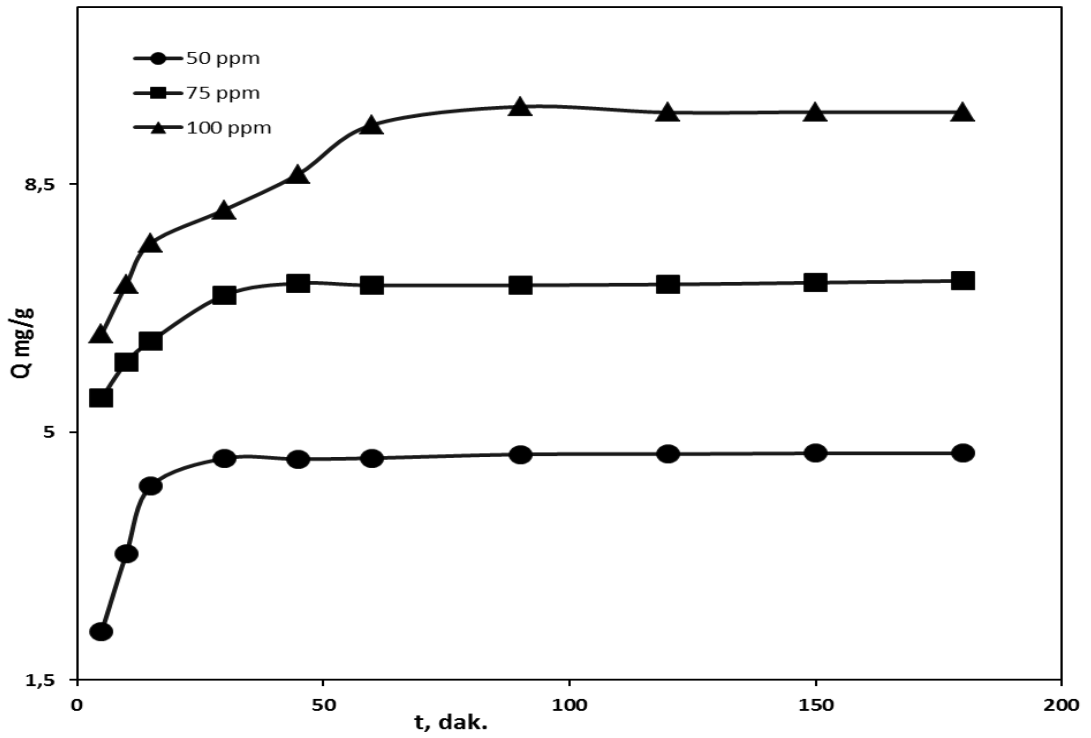
6.6.2. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Aktive edilmiş ceviz kabuklarına metilen mavisini adsorpsiyonunda, adsorpsiyon süresini optimize etmek için, çalışmamızda belirlenen optimum pH değerinde, ve değişik başlangıç iyonu derişimde, farklı adsorpsiyon sürelerinde yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekiller de verilmiştir.

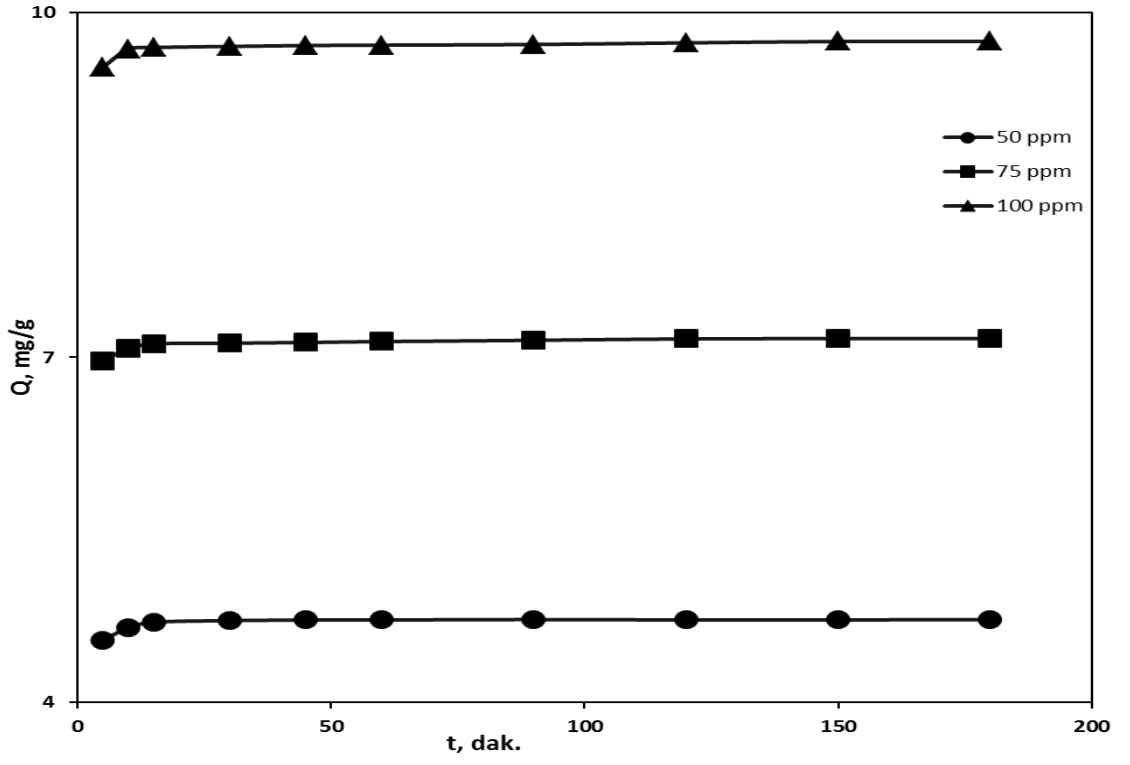
Adsorpsiyonun ilk aşamalarında adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Daha sonraki aşamalarda görülen yavaş adsorpsiyon ise adsorbe olan maddelerin, adsorbanın gözenek içlerine doğru difüzyonla hareket ettiklerine işaret eder. Böylece adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar adsorpsiyonda artış gözlenir. Bundan sonraki aşamada ise adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorpsiyonda önemli bir artış gerçekleşmez [84, 89]. Şekillerde görüldüğü üzere en kısa sürede doygunluğa ulaşan SCK iken en uzun sürede doygunluğa ulaşan CK olduğu tespit edilmiştir. Bu durum SCK' nın gözenek boyutunun büyüklüğüne atfedilebilir. (Tablo 6.1, SEM görüntüleri)



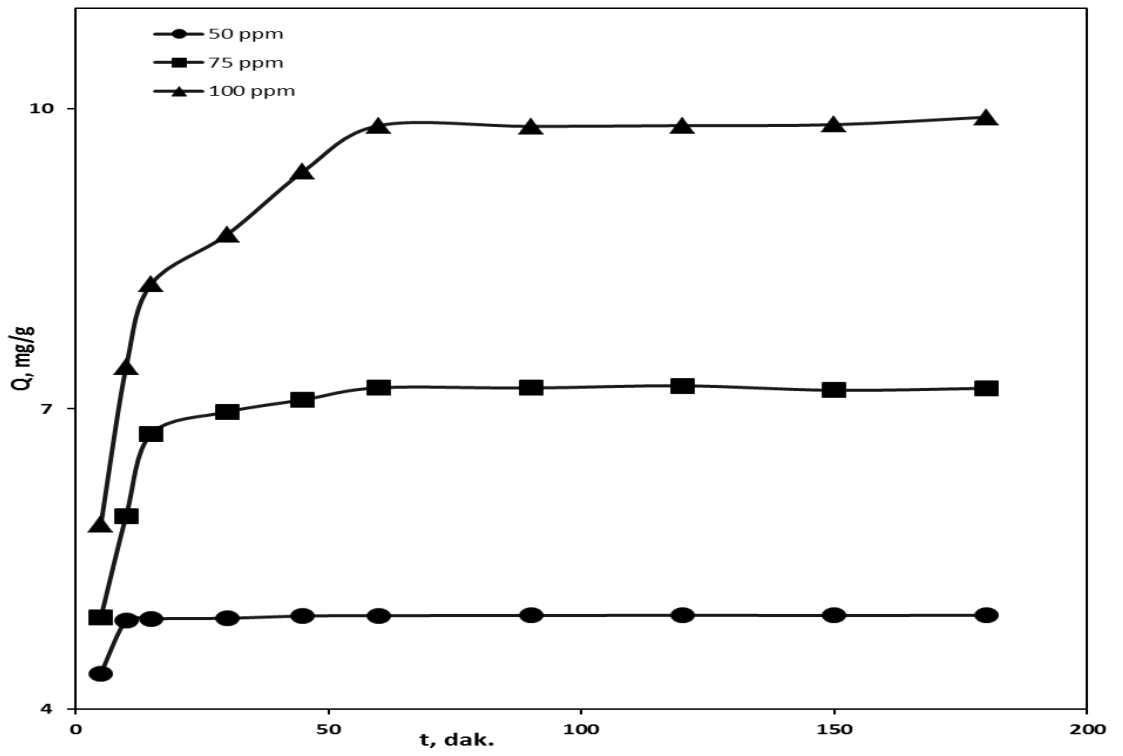
Şekil 6.11. CK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi, T=25°C; pH=10



Şekil 6.12. HCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi, T=25°C; pH=10



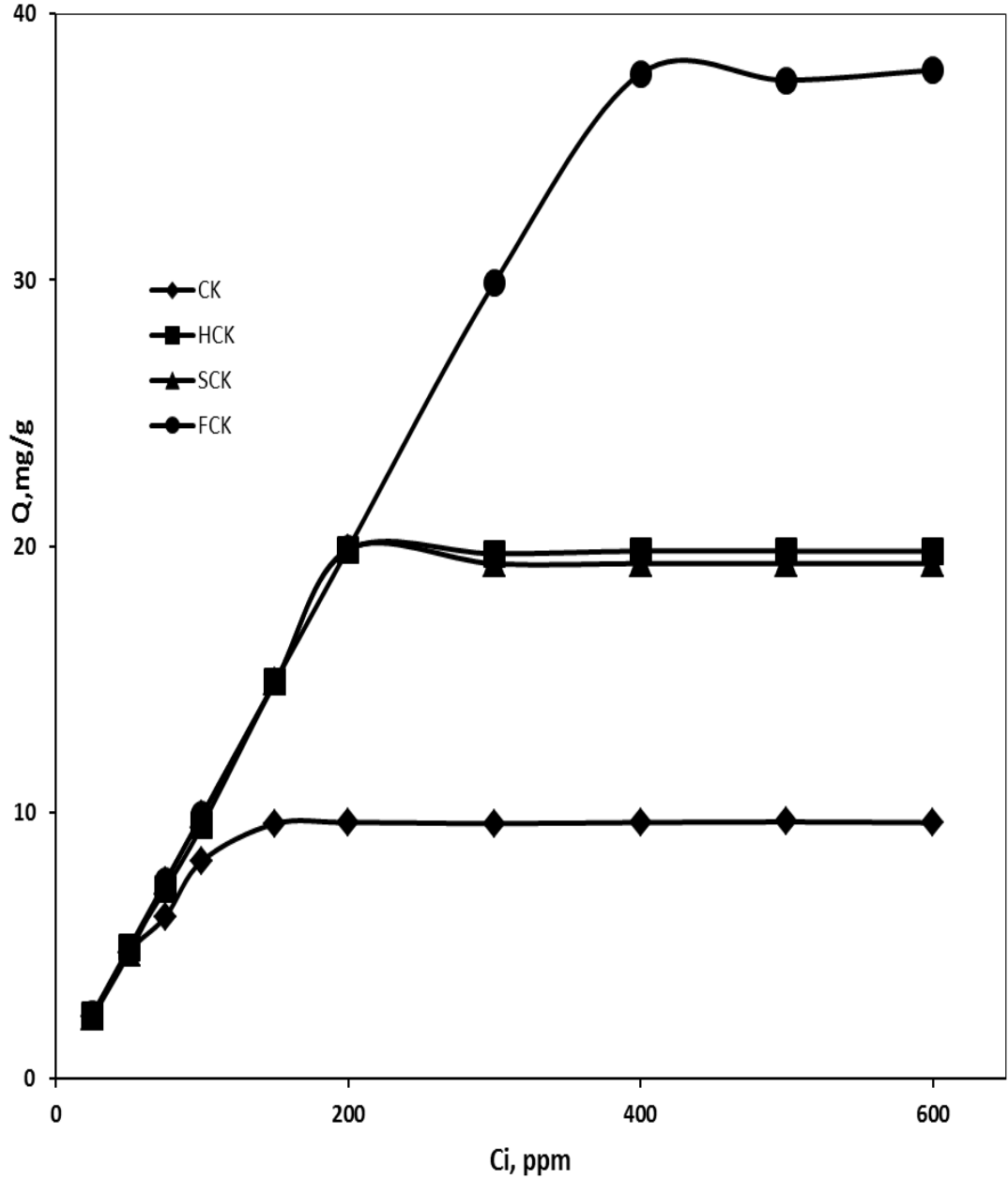
Şekil 6.13. SCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi, T=25°C; pH=10



Şekil 6.14. FCK Metilen Mavisi giderimine sürenin etkisi, T=25°C; pH=10

6.6.3. Adsorbsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi

Bu bölümde metilen mavisinin başlangıç derişiminin adsorbsiyonuna etkisi araştırılmıştır ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6.15 de verilmiştir.



Şekil 6.15. Adsorpsiyon miktarına Başlangıç Derişim etkisi, T=25°C; pH=10; t=3 saat

Şekil 6.15 de görüldüğü gibi başlangıç derişimi arttıkça bütün adsorbanların adsorpsiyon miktarları artmakta ve belli bir derişimden sonra doygunluğa erişerek sabit kalmaktadır. CK da yaklaşık olarak 100 ppm de, HCK ve SCK da 200 ppm de,

FCK da da 400 ppm de doygunluğa ulaşmaktadış. Belli bir derişimden sonra adsorpsiyon miktarının değişmemesi adsorban yzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Şekilde görüldüğü gibi FCK da en yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Bu durum FCK da oluşan aktif merkez sayısı diğer örneklerde oluşan aktif merkez sayısından fazla olması ile açıklanabilir.

Aşağıdaki Şekillerde farklı derişimlerde yapılan çalışmalarımız sonucunda elde edilen son örneklerin fotoğrafları görülmektedir.



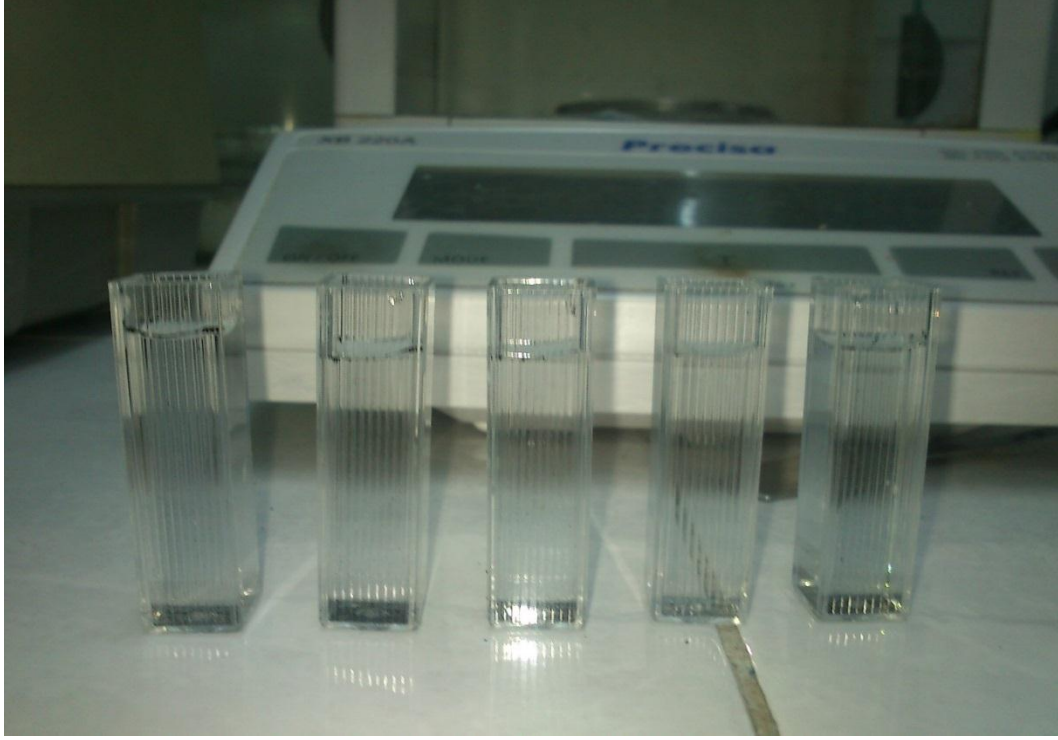
Şekil 6.16. Soldan sağa saf su, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 ppm lik derişimdeki Metilen Mavisi ne CK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan rnekler.



Şekil 6.17. Soldan sağa 75, 100, 150, 200, 300 ppm lik derişimdeki Metilen Mavisi ne HCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.



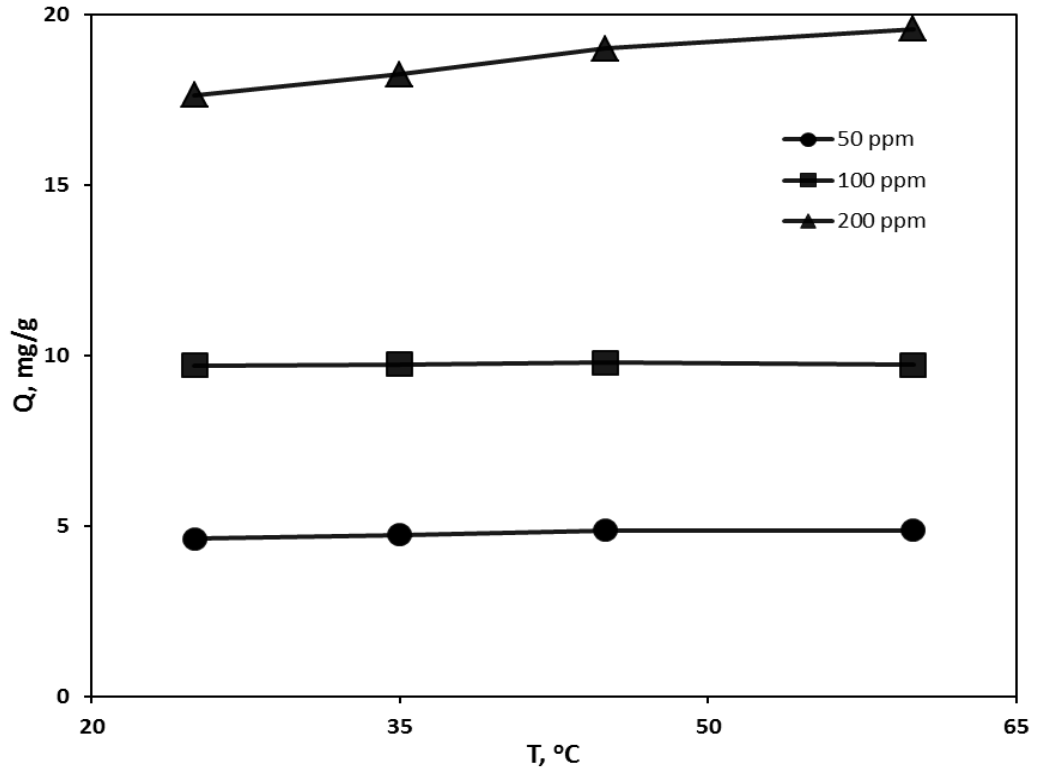
Şekil 6.18. Soldan sağa 75, 100, 150, 200, 300 ppm lik derişimdeki Metilen Mavisi ne SCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.



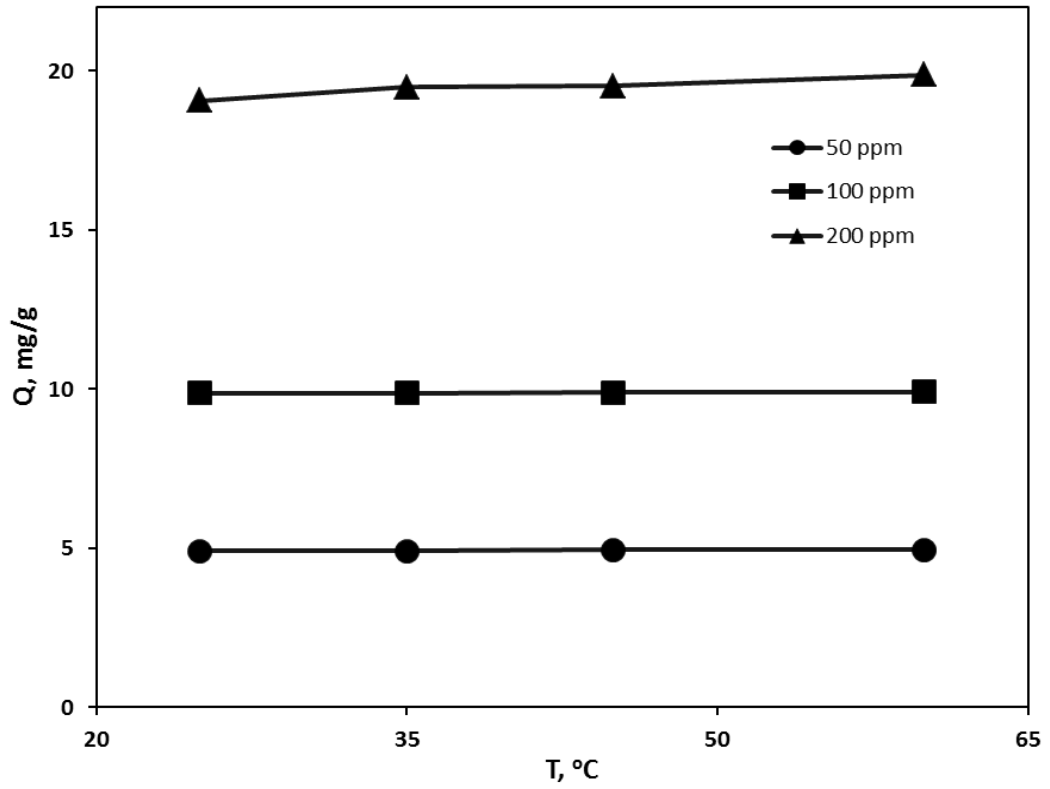
Şekil 6.19. Soldan sağa 75, 100, 150, 200, 300 ppm lik derişimdeki Metilen Mavisi ne FCK ile muamaele edilmesi sonucu oluşan örnekler.

6.6.4. Adsorbsiyona Sıcaklığın Etkisi

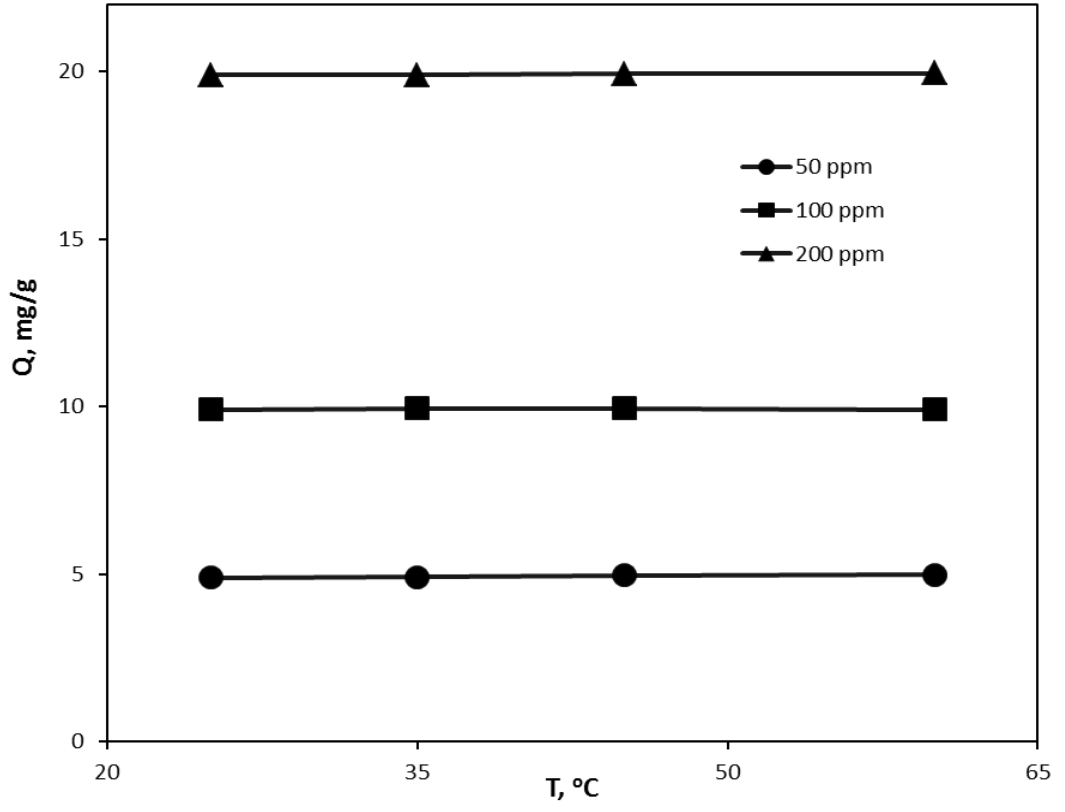
Ceviz kabuğunun üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunda optimum sıcaklığı tespit etmek için farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6.20 de gösterildi. Adsorplanan madde miktarına karşılık, ortam sıcaklıkları grafiğe aktarıldı.



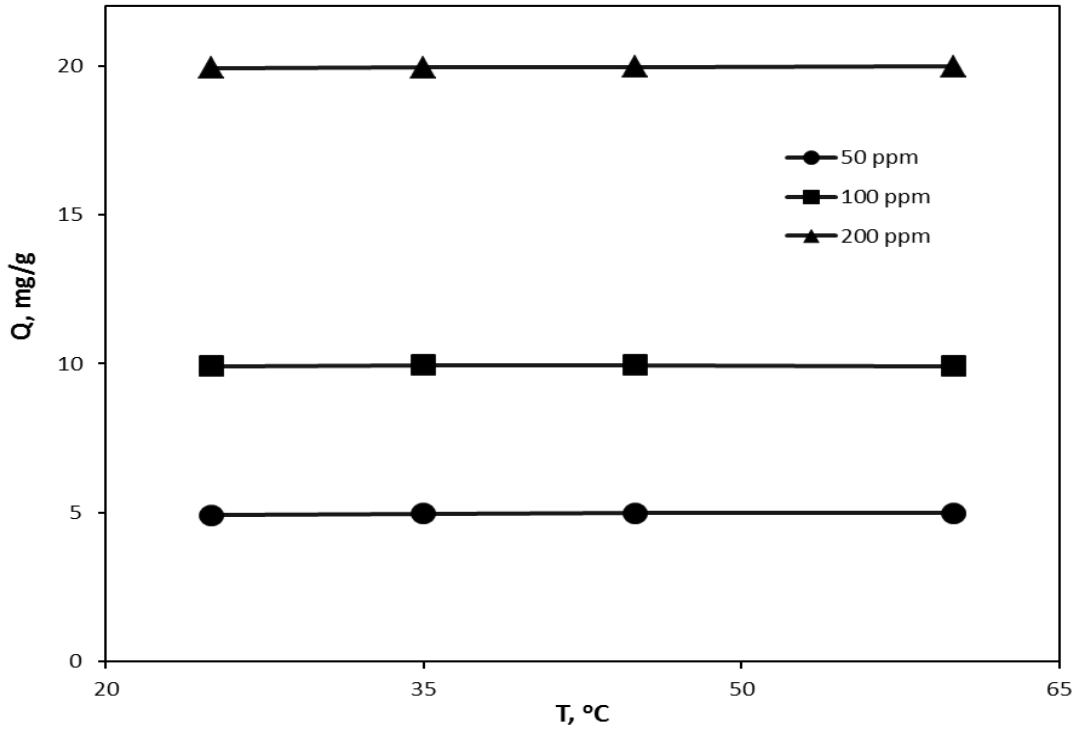
Şekil 6.20. CK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi pH=10; t=3 saat



Şekil 6.21. HCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi pH=10; t=3 saat



Şekil 6.22. SCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi pH=10; t=3 saat



Şekil 6.23. FCK Adsorpsiyon miktarına sıcaklığın etkisi pH=10; t=3 saat

Yukarıdaki şekillerde de görüldüğü gibi aktive edilen ceviz kabuklarının adsorpsiyon miktarının çalışılan derişimlerde sıcaklık değişiminde etkilenmediği söylenebilir. Bu durum aktivasyon sonucu oluşan gözenek yapısının artan sıcaklıkla etkilenmemesi ile açıklanabilir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda elde edilen son örneklerin fotoğrafları aşığıdaki şekillerde göülmektedir.



Şekil 6.24. 25 °C de yapılan adsorpsiyon sonucu elde edilen örnekler Soldan sağa saf su CK, HCK, SCK, FCK 25 °C c= 50 ppm



Şekil 6.25 35⁰ C de yapılan adsorpsiyon sonucu elde edilen örnekler Soldan sağa sırası ile saf su CK, HCK, SCK, FCK 35⁰C c= 50 ppm



Şekil6.26 45⁰ C de yapılan adsorpsiyon sonucu elde edilen örnekler Soldan sağa sırası ile saf su CK, HCK, SCK, FCK 45⁰C c= 50 ppm



Şekil6.27 60 °C de yapılan adsorpsiyon sonucu elde edilen örnekler Soldan sağa saf su CK, HCK, SCK, FCK 60 °C c= 50 ppm

6.7. Adsorbsiyon İzotermi

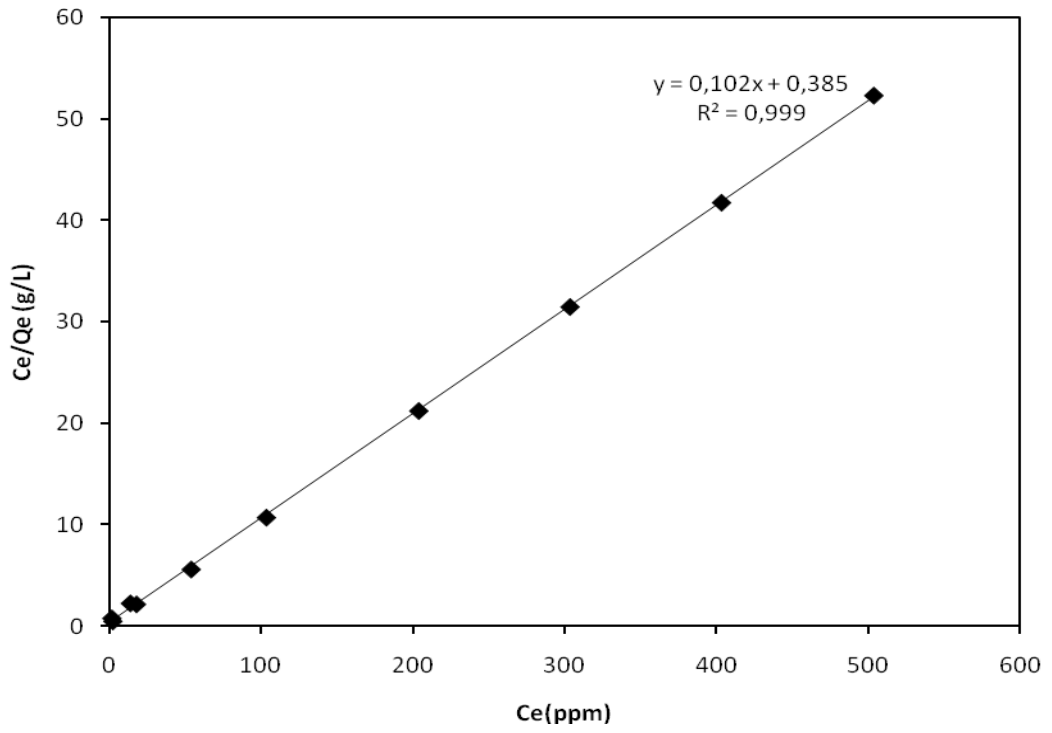
Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyonun karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi çizilerek, deneysel sonuçlar değerlendirildi. Adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 6.4 de verilmiştir.

6.7.1. Langmuir İzotermleri

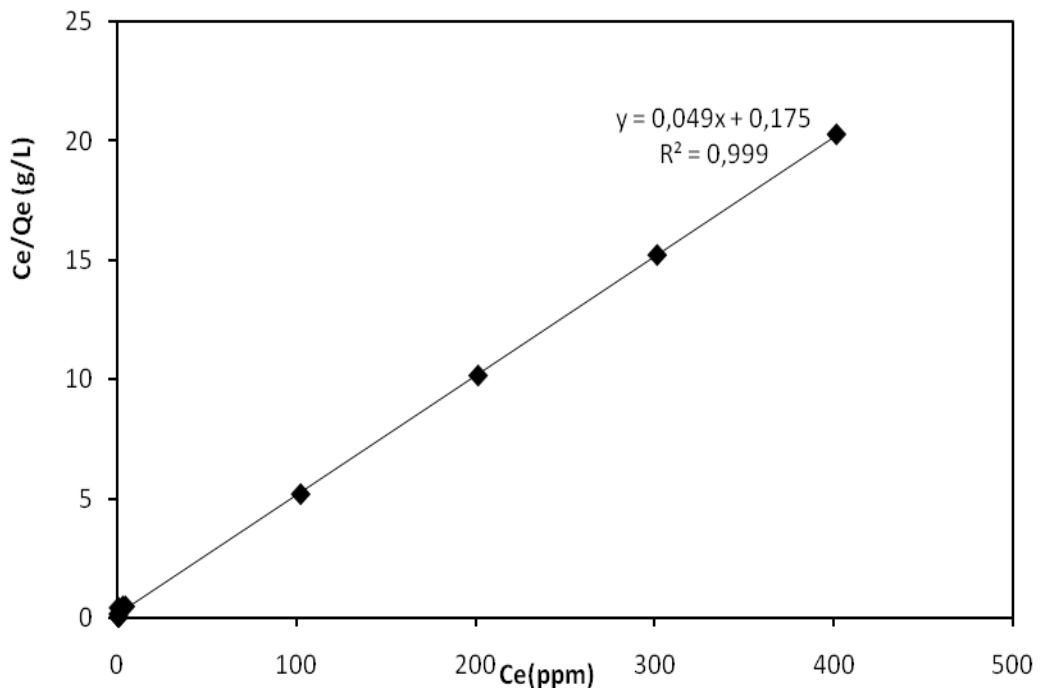
Langmuir İzotermleri C_e/Q_e ye karşı C_e grafiğe geçilerek aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon kapasiteleri (Q_0) ve doğrunun kesim noktasından da adsorpsiyon sabiti (b) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılırsa FCK' ninin en yüksek olduğu görülmektedir bu durumda FCK'nın yüksek yüzey alanı ile açıklanabilir (Tablo 6.1, Sem görüntüleri). Ayrıca bazı adsorbanların M.M adsorpsiyon kapasitesi değerleri Tablo 6.3 de verilmiştir.

Tablo 6.3. Bazı adsorbanların M.M adsorpsiyon kapasitesi [57]

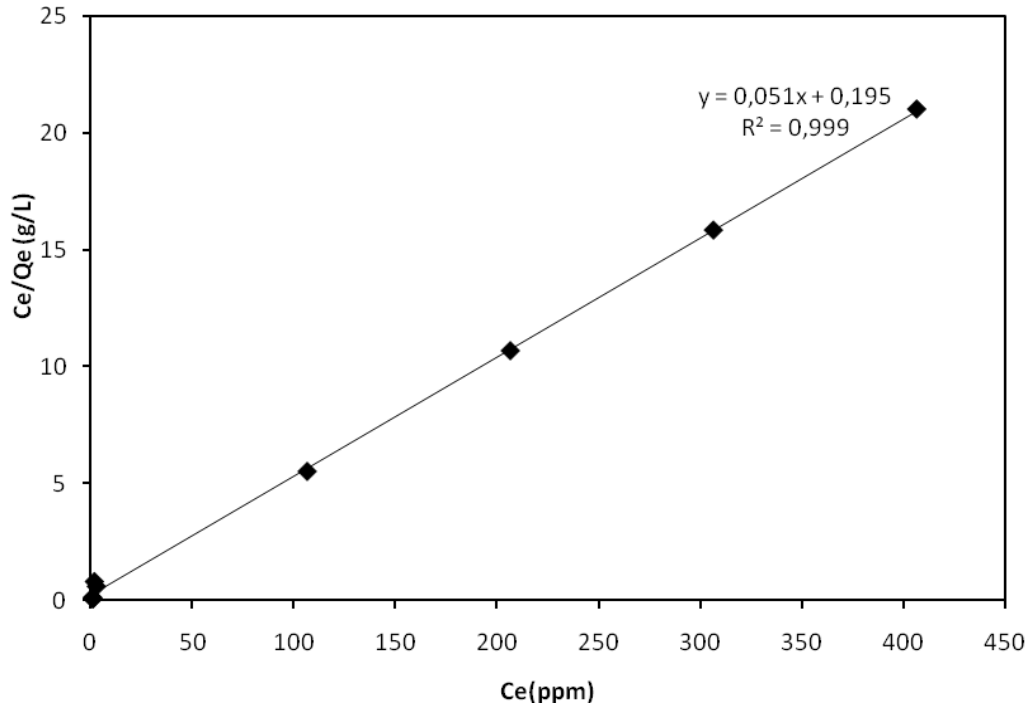
Adsorbent Türü	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Zift	33
Mısır Kocanı	0,84
Ahşap Köknar	1,21
Badem Kabuğu	1,33
Kayısı Çekirdeği	4,11
Lif Özü	5,87
Fındık Kabuğu	8,82
CK	9,73 [Bu Çalışmada]
HCK	20,04 [Bu Çalışmada]
SCK	19,61 [Bu Çalışmada]
FCK	38,46 [Bu Çalışmada]



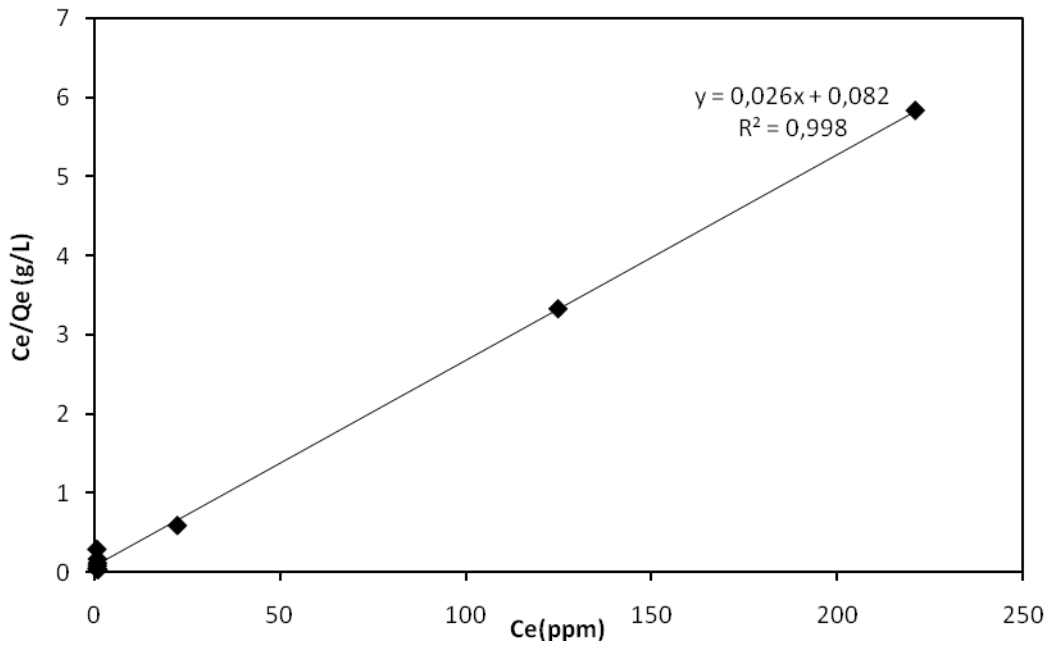
Şekil 6.28 CK Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği.



Şekil 6.29 HCK Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiği.



Şekil 6.30 SCK Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.31 FCK Langmuir adsorpsiyon izotermi.

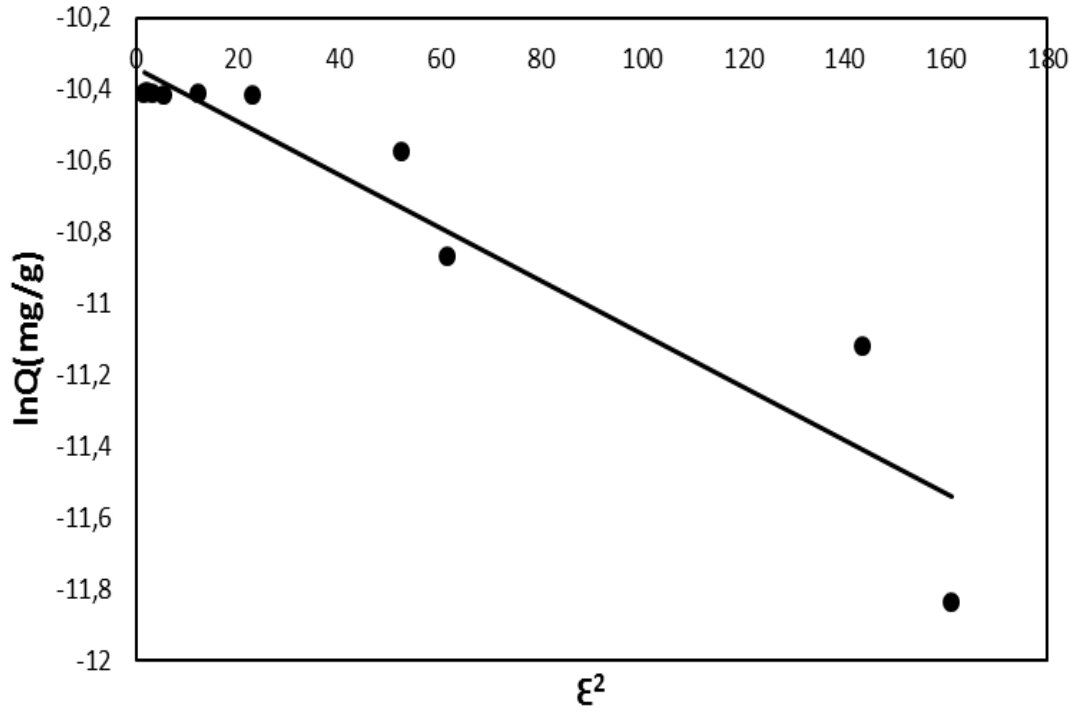
6.7.2. Freundlich İzotermleri

Yaptığımız adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmelerinin Freundlich İzotermine uygun bir grafikler vermediği için grafikler gösterilmemiştir.

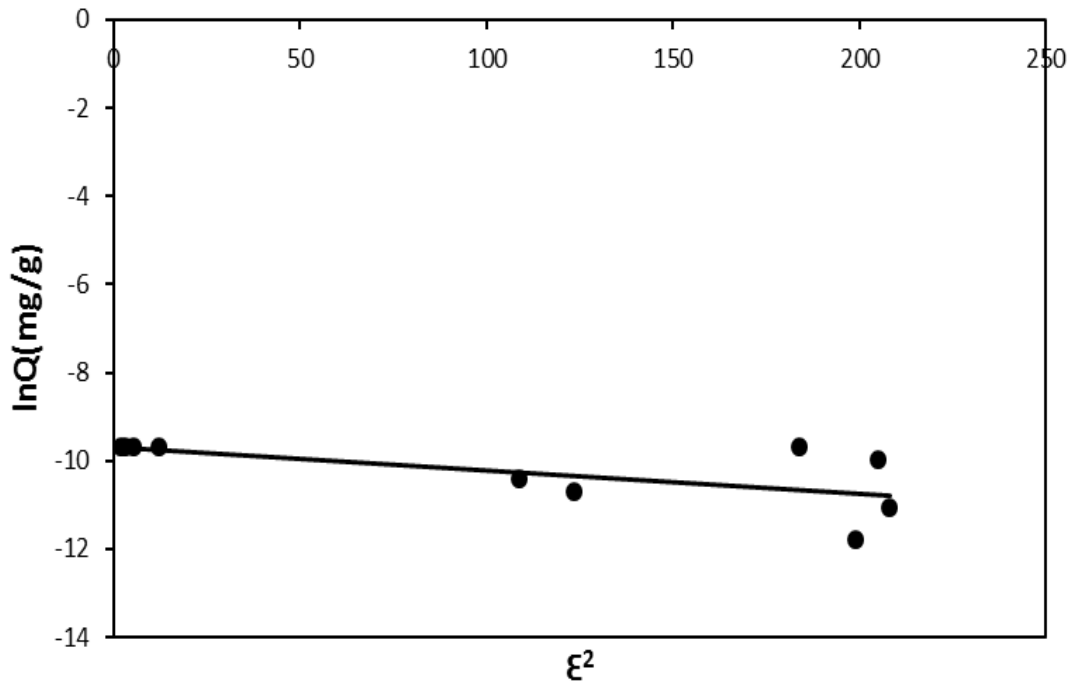
6.7.3. D-R (Dubin-Radushkevich) İzotermleri

Dubinin Radushkevich izotermleri adsorpsiyon tipini anlamamızı sağlar [16]. Aktive edilmiş ceviz kabuğuna metilen mavisinin desorpsiyon mekanizmasını belirlemek için $\ln Q'$ ya karşı ϵ^2 grafiğe geçirilerek D-R izotermleri çizilmiştir. Grafiklerden elde edilen değerler Tablo 6.4 de gösterilmiştir.

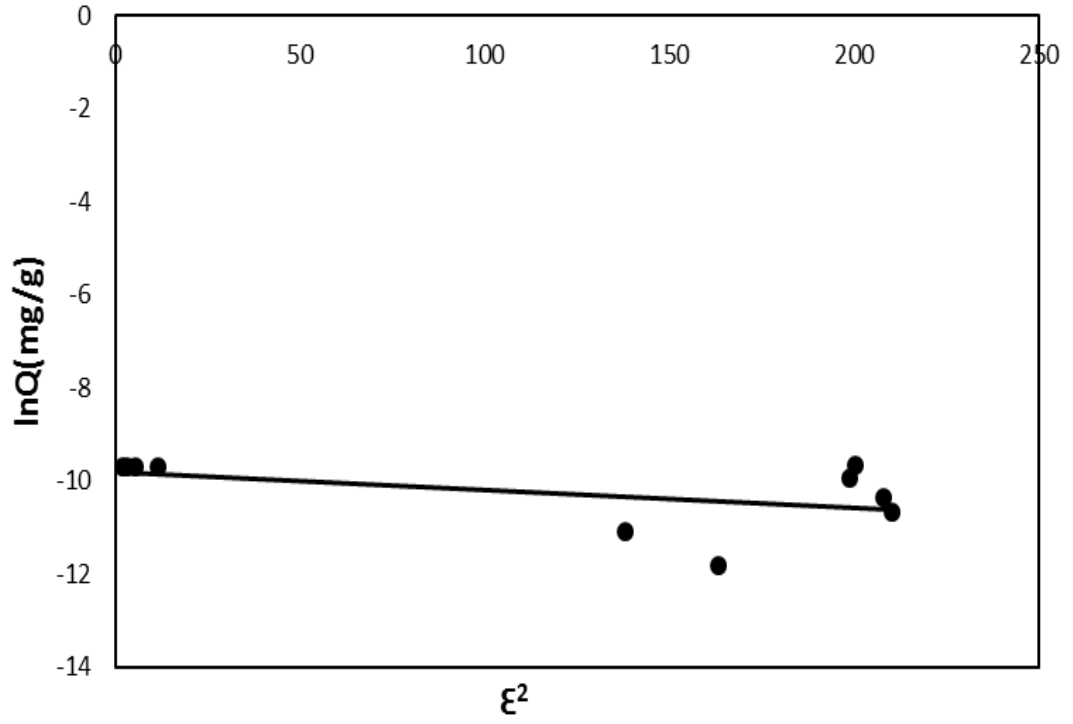
E değerlerini 8-16 kJ/mol aralığı iyon değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük seviyeleride Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, 8 kJ/mol' den daha büyük seviyeleride kimyasal adsorpsiyona karşılık gelmektedir [32]. Tablo 6.4' de görüldüğü üzere aktive edilmiş ceviz kabuklarına Metilen mavisinin adsorpsiyonunda bütün örneklerin değerlerinin 8-16 kJ/mol arasında olduğu görülmektedir. Bundan dolayı aktive edilmiş ceviz kabuklarına Metilen mavisinin adsorpsiyonun iyon değişim mekanizmasının etkili olduğu düşünülmektedir.



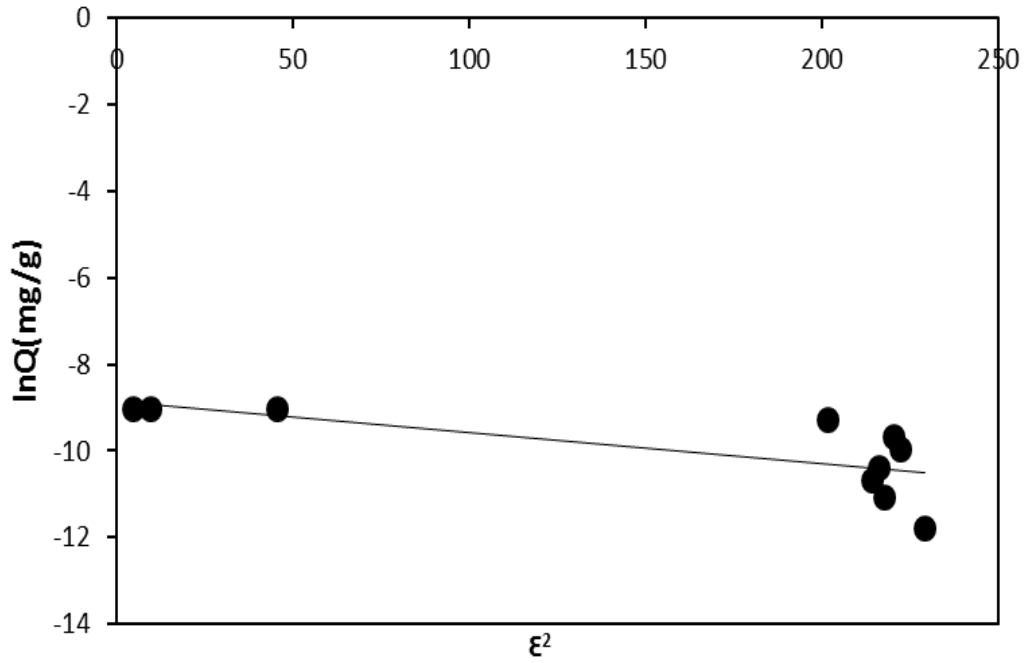
Şekil 6.32 CK Dubinin Radushkevich İzotermi.



Şekil 6.33 HCK Dubinin Radushkevich İzotermi.



Şekil 6.34 SCK Dubinin Radushkevich İzoterminin.



Şekil 6.35 FCK Dubinin Radushkevich İzoterminin.

Tablo 6.4. İzoterm Sonuçları.

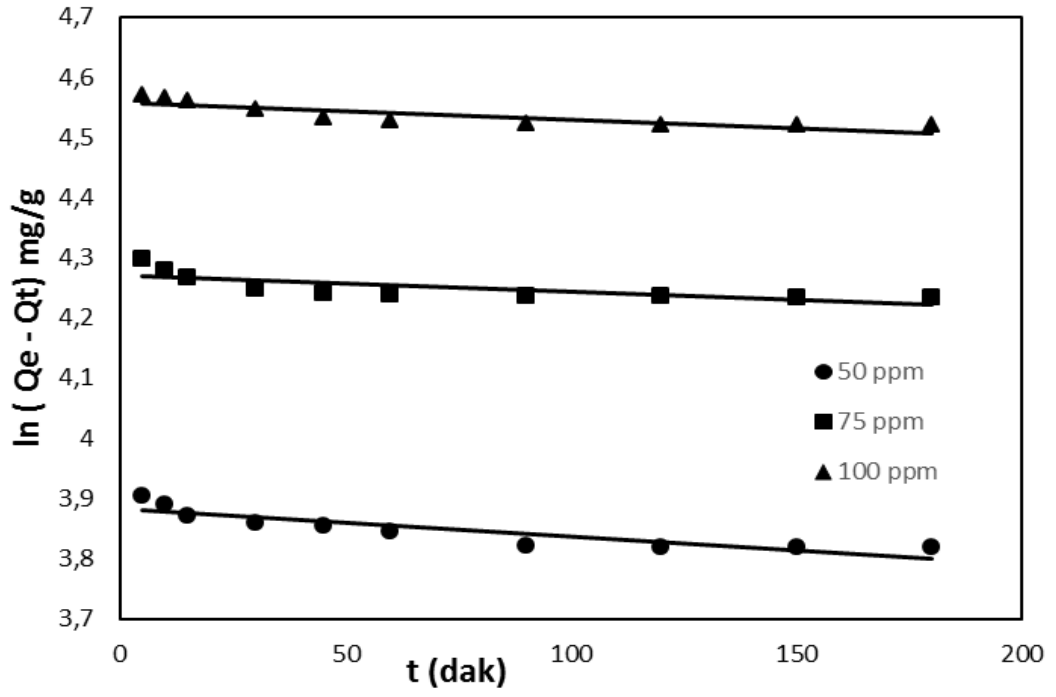
	Langmuir Model			D-R Model		
	Q ₀ (mg/g)	b(L/mg)	R ²	Q _m (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E kJ/mol
CK	9,73	0,26	0,9998	44,8	75 x10 ⁻⁴	8,16
HCK	20,04	0,28	0,9997	9,6	52x 10 ⁻⁴	9,80
SCK	19,61	0,26	0,9992	19,2	38x 10 ⁻⁴	11,47
FCK	38,46	0,31	0,9983	16,0	71x 10 ⁻⁴	8,39

6.8. Adsorbsiyon Kinetiği

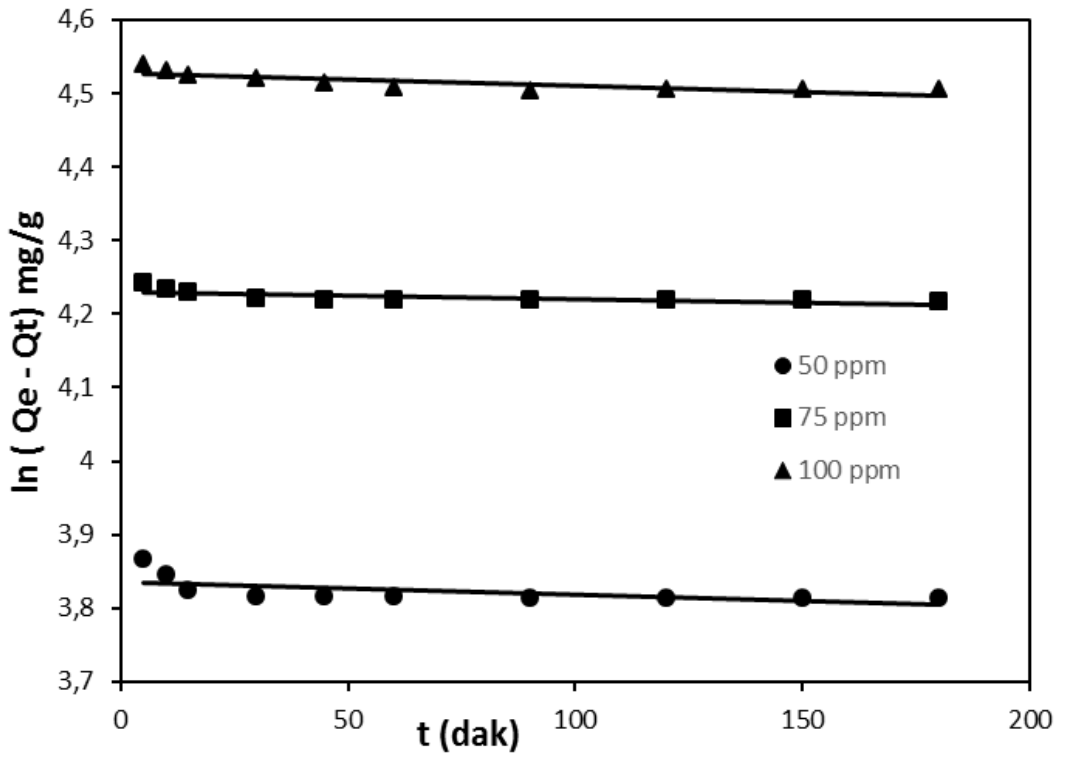
Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken Lagrange birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon hız kinetiği modeline uygunluğuna bakıldığı görülmektedir [72]. Aktive edilmiş ceviz kabuğuna metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin elde edilen deneysel veriler aşağıdaki kinetik modellere uygulanıp ve parçacık içi difüzyon hız denklemi kullanılarak, adsorpsiyona parçacık difüzyon etkisi incelenmiştir.

6.8.1. Lagrange 1.Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

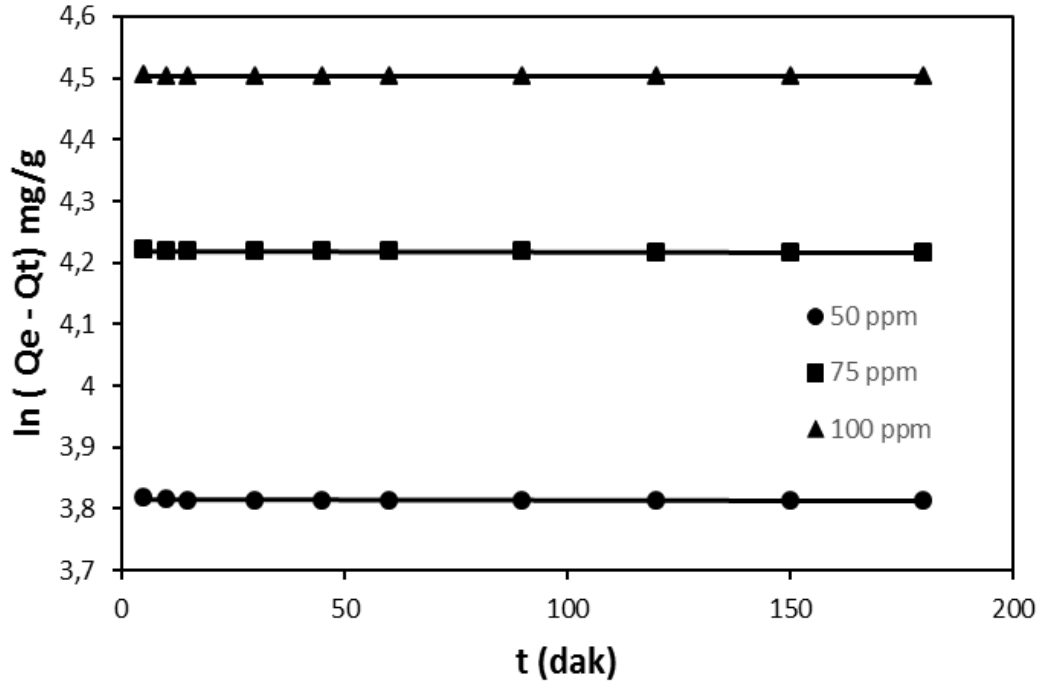
Lagrange birinci dereceden hız etkisinin saptanması için log (Q_e-Q_t) değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6.36, Şekil 6.37, Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'da verilmiştir.



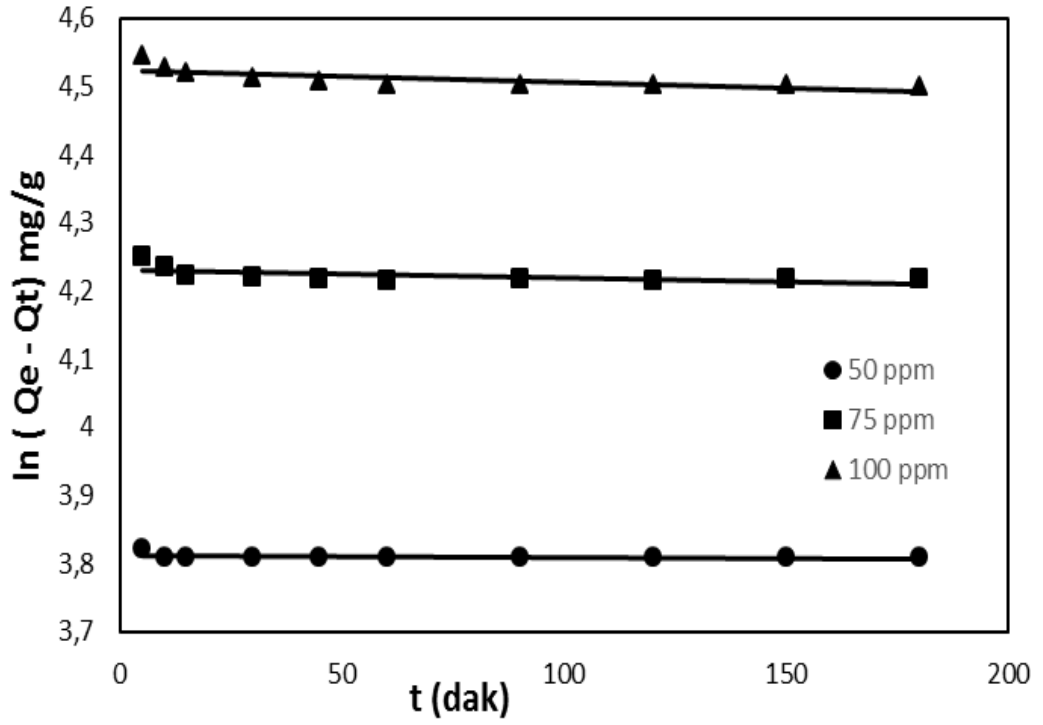
Şekil 6.36 CK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.37 HCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.38 SCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

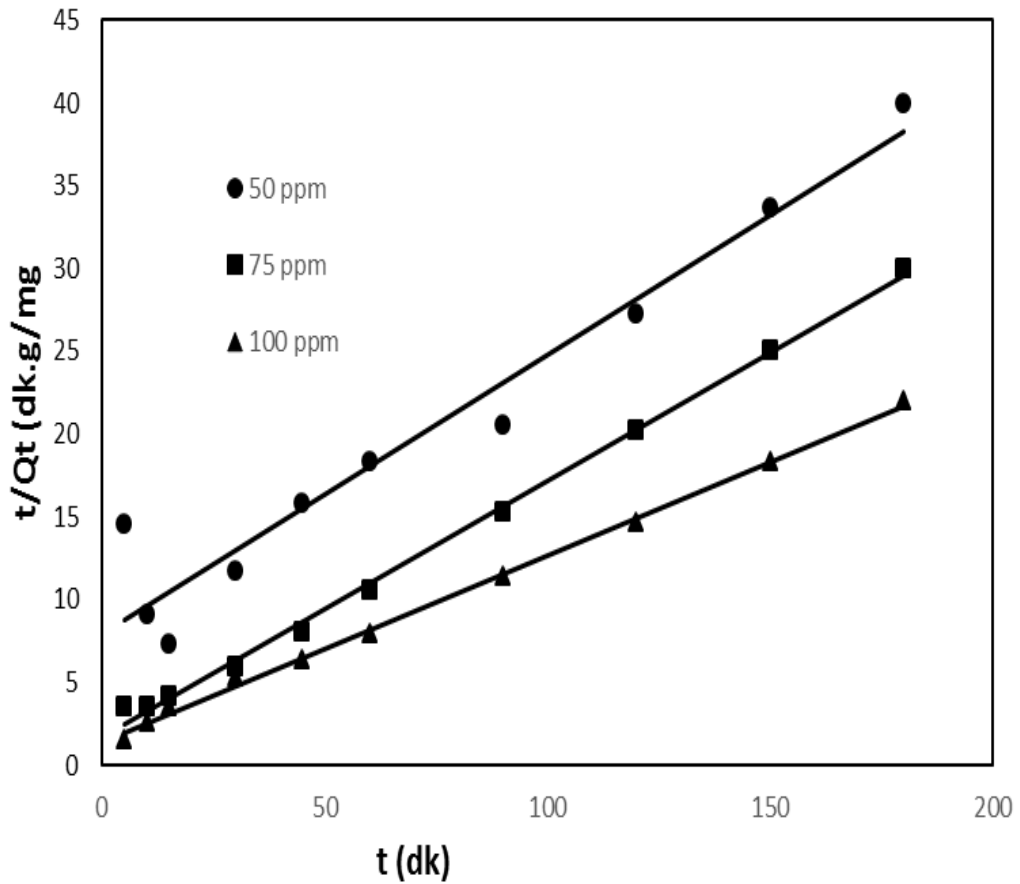


Şekil 6.39 FCK Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

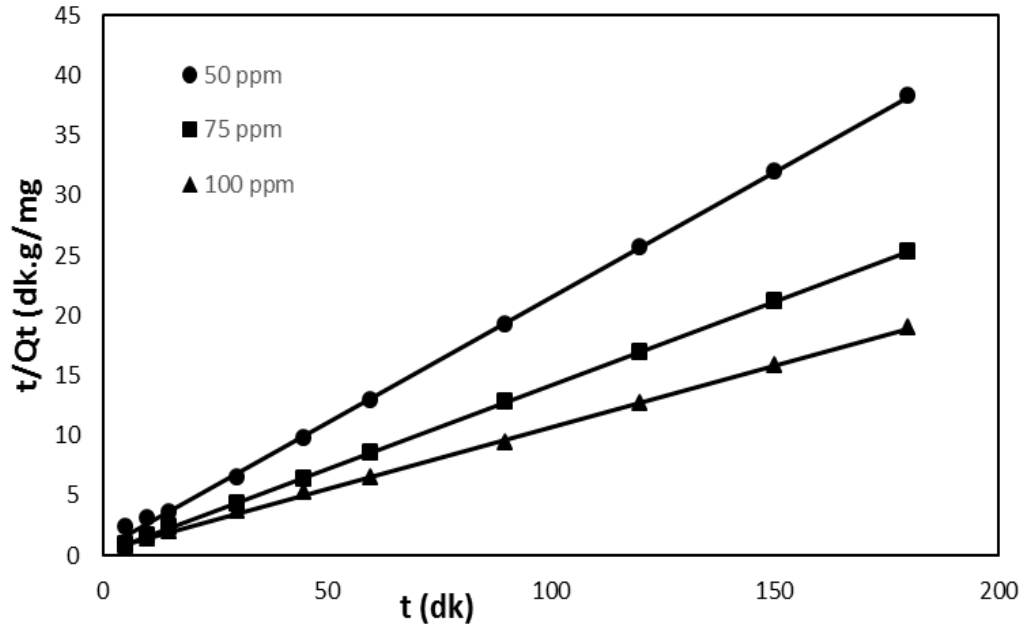
Şekil 6.36, Şekil 6.37, Şekil 6.38 ve Şekil 6.39 deki grafiklerinden elde edilen regresyon katsayıları (R^2) Tablo 6.5, Tablo 6.6, Tablo 6.7 ve Tablo 6.8’ de verilmiştir. Düşük R^2 değerlerinden dolayı metilen mavisinin hem CK hemde aktive edilmiş HCK, SCK ve FCK’ ya adsorpsiyonunun birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uymadığı söylenebilir.

6.8.2. İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

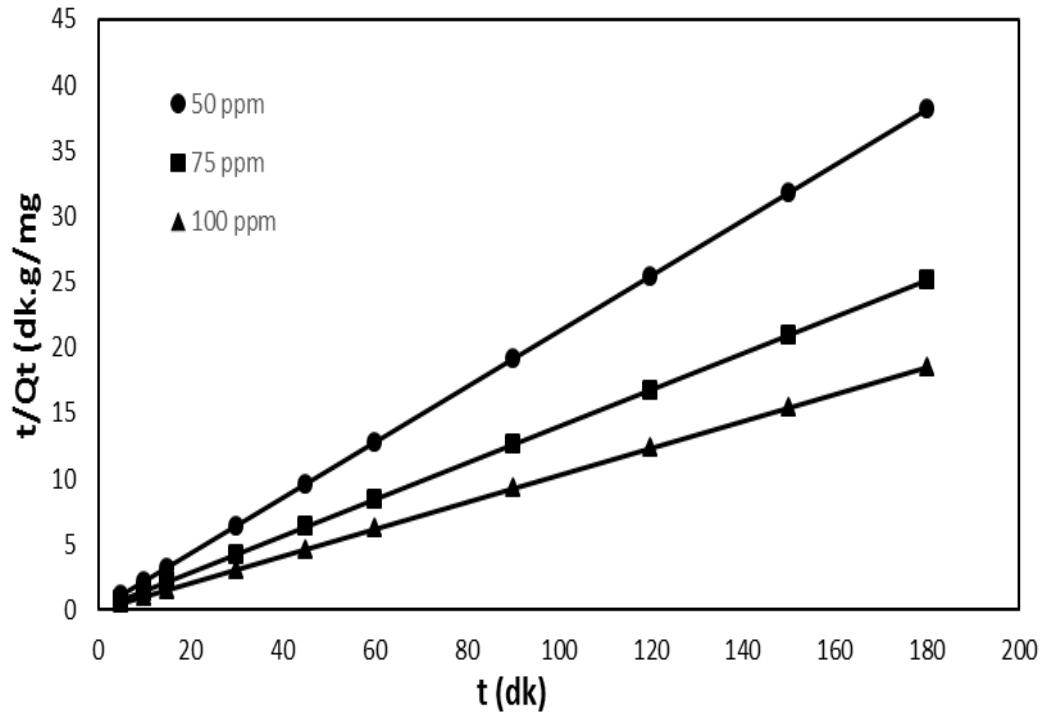
İkinci dereceden hız etkisinin saptanması için t/q_t değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6.40, Şekil 6.41, Şekil 6.42 ve Şekil 6.43’de verilmistir. Tablo 6.5, Tablo 6.6, Tablo 6.7 ve Tablo 6.8 de ikinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları verilmiş ve ikinci dereceden hız sabitleri gösterilmiştir.



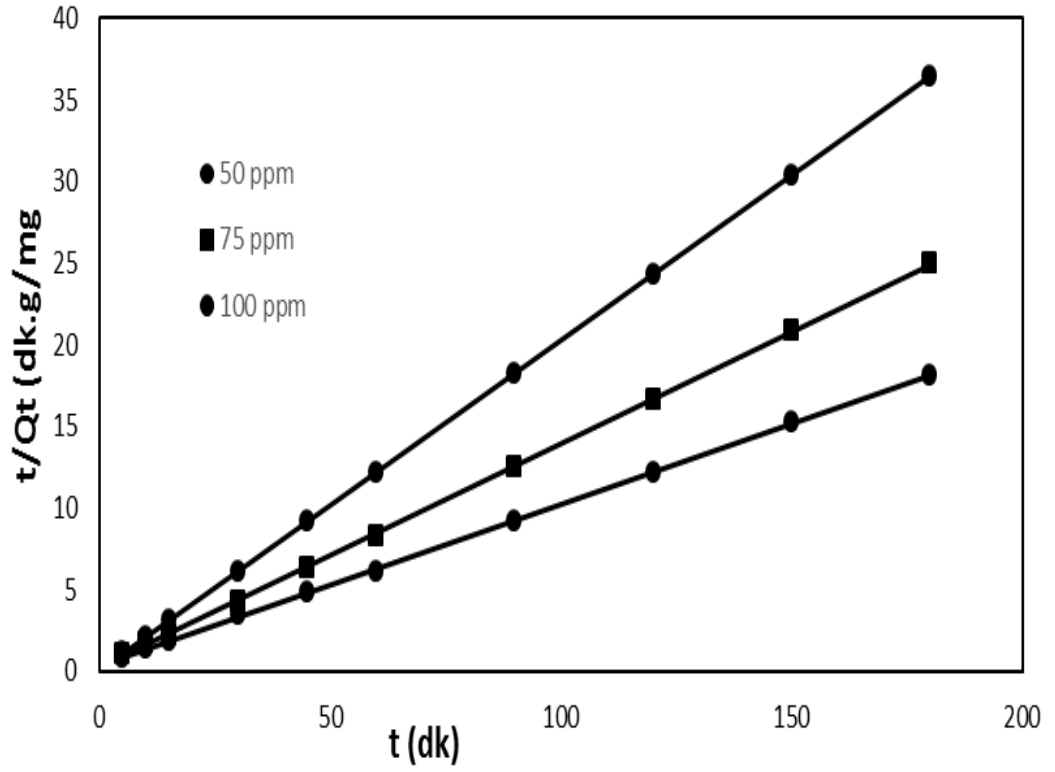
Şekil 6.40 CK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.41 HCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.42 SCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

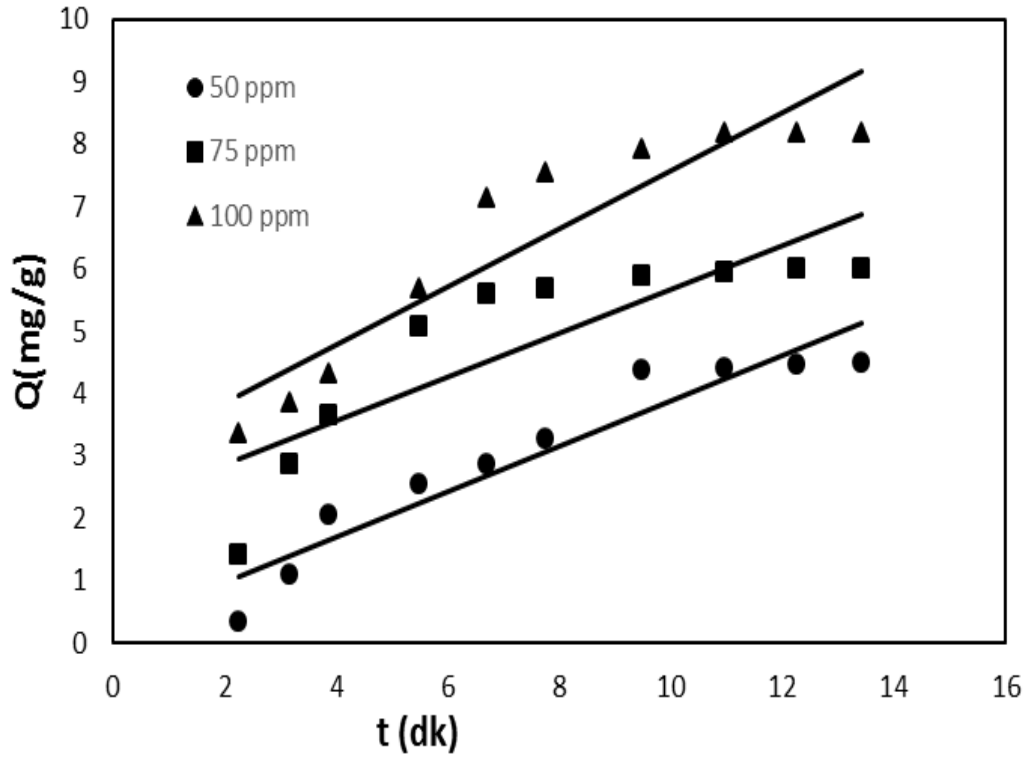


Şekil 6.43 FCK İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

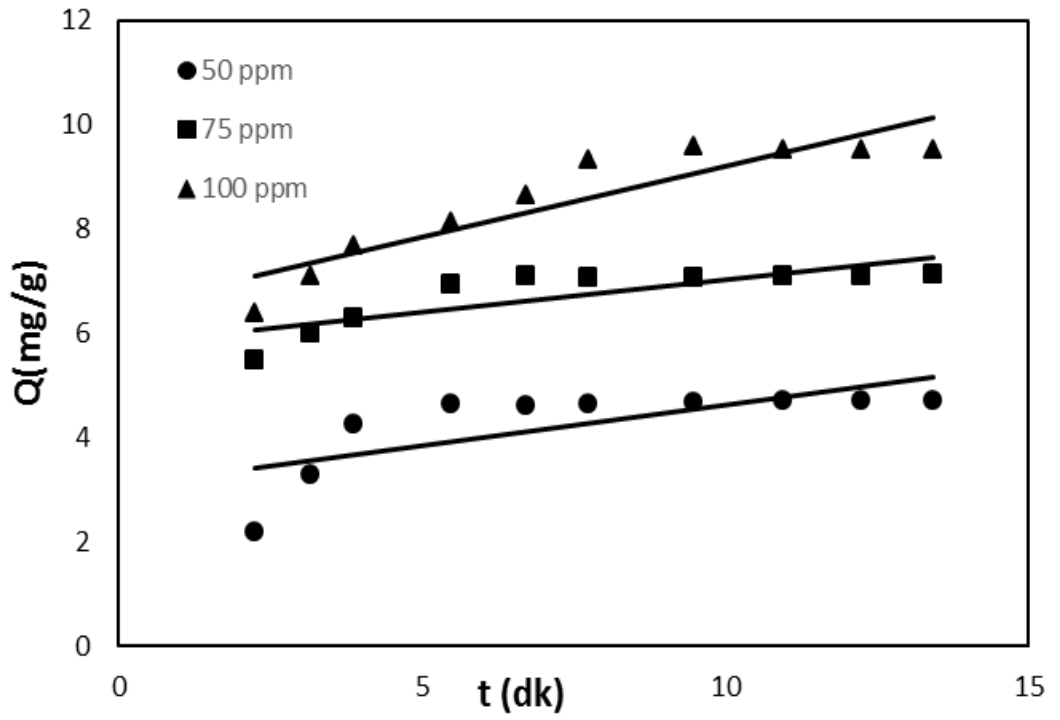
Tablo 6.5, Tablo 6.6, Tablo 6.7 ve Tablo 6.8 de ki deneysel ve teorik Q_e değerlerinin birbirine yakın olması ve yüksek R^2 değerlerinden dolayı metilen mavisinin CK ve aktive edilmiş HCK, SCK ve FCK' ya adsorpsiyonunun ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu söylenebilir.

6.8.3. Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği

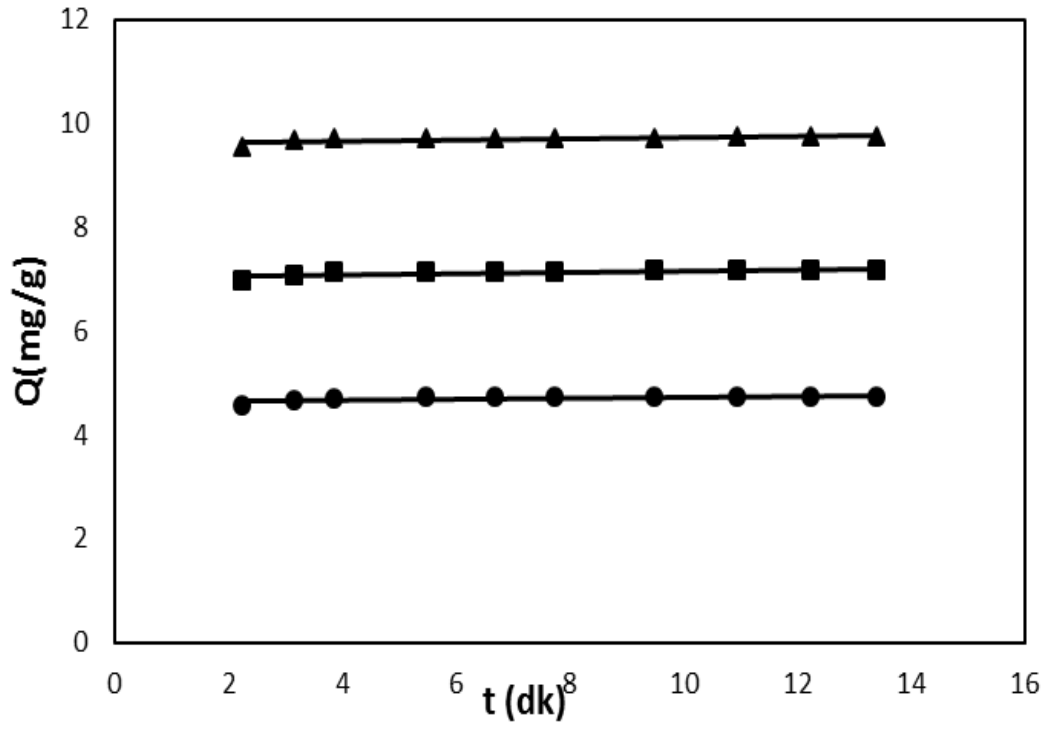
Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması amacıyla herhangi bir andaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı değerlerinin (qt) zamanın kareköküne karşı farklı derişimler için grafiğe aktarılmıştır. (Şekil 6.44, Şekil 6.45, Şekil 6.46 ve Şekil 6.47).



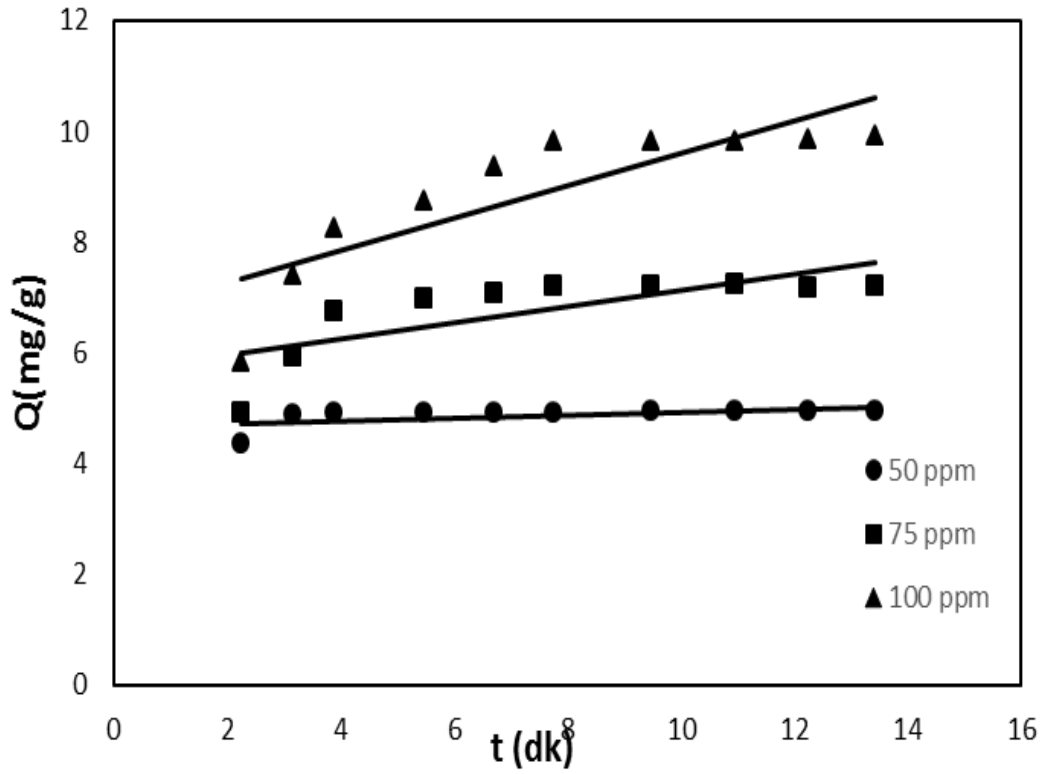
Şekil 6.44 CK parçacık içi difüzyon kinetiği



Şekil 6.45 HCK parçacık içi difüzyon kinetiği



Şekil 6.46 SCK parçacık içi difüzyon kinetiği



Şekil 6.47 FCK parçacık içi difüzyon kinetiği

Elde edilen grafiklerin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları hesaplandı ve hesaplanan hız katsayıları Tablo 6.4, Tablo 6.5, Tablo 6.6 ve Tablo 6.7 verilmiştir. Tablo 6.4, Tablo 6.5, Tablo 6.6 ve Tablo 6.7 de gösterilen değerler ve Şekil 6.44, Şekil 6.45, Şekil 6.46 ve Şekil 6.47 grafikler incelendiği zaman elde edilen eğriler başlangıç noktasından geçmediği için parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olmadığı düşünülebilir [90] .

Tablo 6.5. CK için Yalancı 1.Derece, Yalancı 2. Derece ve partikül içi difüzyon adsorpsiyon sabitlerinin, M.M' nin farklı başlangıç derişimlerinde karşılaştırılması.

Kinetik Model							
	Qe deneysel (mg g ⁻¹)	Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği			Parçacık İçi Difüzyon Kinetiği	
		R ²	Qe teorik (mg g ⁻¹)	k ₂ x 10 ⁶ (dak ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	R ²
50 ppm	4,744	0,7227	5,93	0,125	0,946	0,465	0,866
75 ppm	6,090	0,5549	6,40	0,581	0,997	0,350	0,724
100ppm	8,186	0,7893	8,84	0,724	0,998	0,363	0,906

Tablo 6.6. HCK için Yalacı 1.Derece, Yalancı 2. Derece ve partikül içi difüzyon adsorpsiyon sabitlerinin, M.M' nin farklı başlangıç derişimlerinde karşılaştırılması.

Kinetik Model							
	Qe deneysel (mg g ⁻¹)	Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği			Parçacık İçi Difüzyon Kinetiği	
		R ²	Qe teorik (mg g ⁻¹)	k ₂ x 10 ⁶ (dak ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	R ²
50 ppm	4,905	0,3586	4,80	1,58	0,999	0,272	0,834
75 ppm	7,137	0,4813	7,19	5	0,999	0,122	0,655
100ppm	9,518	0,6781	9,80	2,5	0,999	0,154	0,514

Tablo 6.7. SCK için Yalacı 1.Derece, Yalancı 2. Derece ve partikül içi difüzyon adsorpsiyon sabitlerinin, M.M' nin farklı başlangıç derişimlerinde karşılaştırılması.

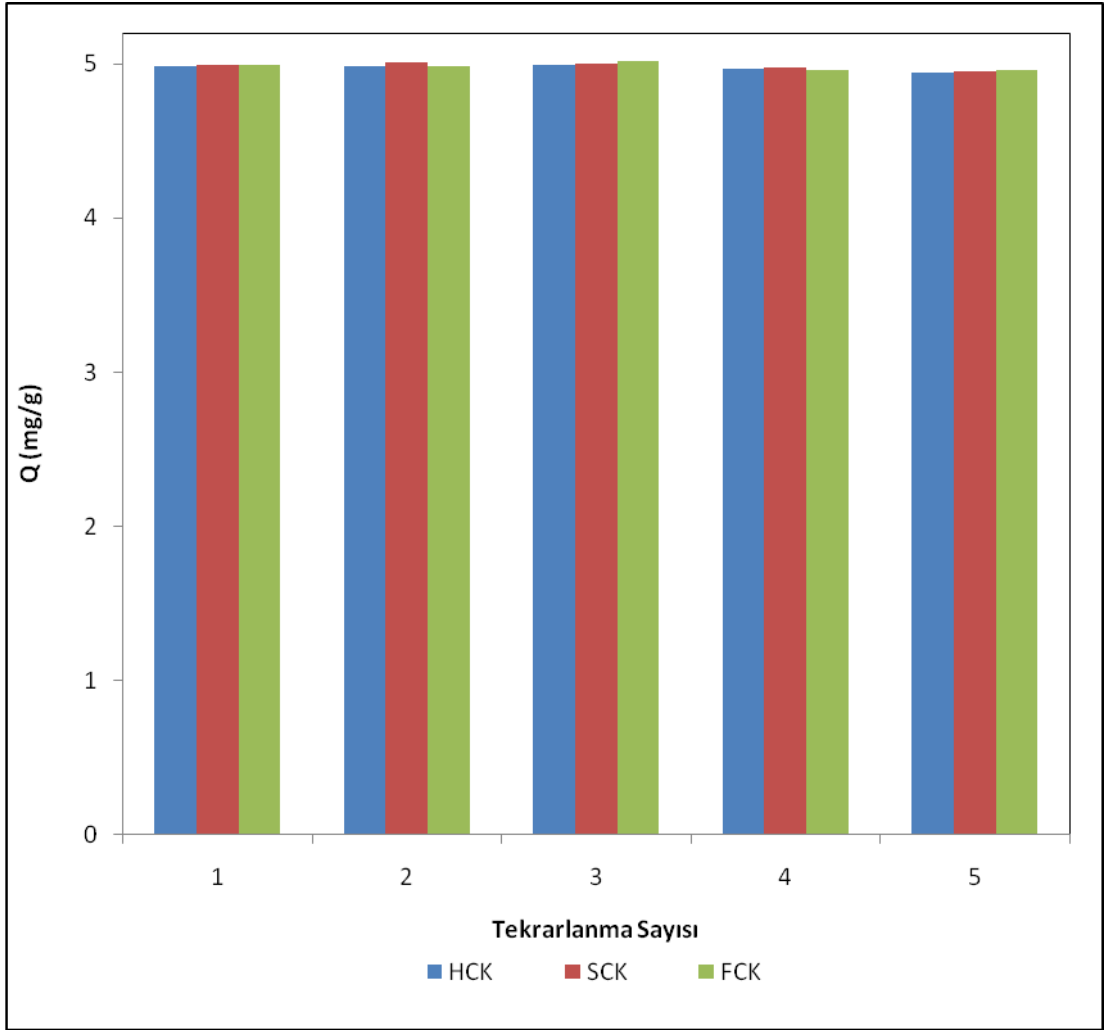
Kinetik Model							
	Qe deneysel (mg g ⁻¹)	Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği			Parçacık İçi Difüzyon Kinetiği	
		R ²	Qe teorik (mg g ⁻¹)	k ₂ x 10 ⁶ (dak ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	R ²
50 ppm	4,72	0,2999	4,73	50	1	0,012	0,540
75 ppm	7,408	0,4874	7,19	50	1	0,011	0,629
100ppm	9,905	0,4177	9,80	100	1	0,009	0,445

Tablo 6.8. FCK için Yalacı 1.Derece, Yalancı 2. Derece ve partikül içi difüzyon adsorpsiyon sabitlerinin, M.M nin farklı başlangıç derişimlerinde karşılaştırılması.

Kinetik Model							
	Qe deneysel (mg g ⁻¹)	Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği			Parçacık İçi Difüzyon Kinetiği	
		R ²	Qe teorik (mg g ⁻¹)	k ₂ x 10 ⁶ (dak ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	R ²
50 ppm	4,917	0,1977	4,95	20	1	0,294	0,714
75 ppm	7,413	0,388	7,29	5	0,999	0,144	0,549
100ppm	9,915	0,5481	10,2	2,94	0,999	0,025	0,304

6.9. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Aktive edilmiş ceviz kabuklarının tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, 1 M HNO₃ ile desorbe edilen ceviz kabuklarının adsorpsiyon işlemlerinde anlatıldığı şekilde adsorpsiyon çalışmaları 5 defa tekrarlandı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6.48' de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi, ceviz kabukları kullanılarak yapılan adsorpsiyon desorpsiyon çalışmasında tekrar kullanılabilirlik sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak değişmediği gözlemlendi. Aktive edilmiş ceviz kabuklarının metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılabileceği görüldü.



Şekil 6.48 Tekrar Kullanılabilirlik çalışmaları $C_i=50$ ppm; $T=25$ °C; $t=3$ saat

7. SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

1. Yapılan karakterizasyon sonuçlarından ceviz kabuğunun değişik asitlerle aktive edilebileceği,
2. Aktive edilen ceviz kabuklarının FITIR spektrumlarının orijinal ceviz kabuğunkinden farklı olduğu,
3. Aktive edilen ceviz kabuklarının SEM görüntülerinin orijinal ceviz kabuğunun görüntülerine göre çok farklılık gösterdiği ve SCK'nın gözeneklerinin büyük ve derinlemesine, FCK'nın ve HCK'nın gözeneklerinin ise yüzeysel fakat FCK'nın gözenek sayısının fazla olduğu,
4. TGA sonuçlarından CK ve aktive edilmiş ceviz kabuğunun başlangıç bozunma sıcaklığının değişmediği gözlemlendi. CK ve HCK'nın üç basamakta bozunurken SCK ve FCK'nın iki basamakta bozunduğu, CK'nın % 55' i aktive edilmiş ceviz kabuklarında % 60-65 'nin bozunduğu,
5. Aktivasyonda kullanılan asidin adsorbanın yüzey morfolojisinde oldukça etkili olduğu ve her bir asidin adsorbanın yüzeyine farklı özellik kattığı,
6. CK, HCK, SCK ve FCK'nın nötral pH değerlerinden adsorpsiyonun $\text{pH} \geq 3$ de bütün örneklerde olumlu sonuçlar alınabileceği ve ayrıca aktive edilmiş ceviz kabuklarının yüksek ve düşük pH larda çalışma kolaylığı sağladığı, $\text{pH}=10$ da %100 ye yakın adsorpsiyon verdiği,
7. Kinetik çalışma sonuçlarından SCK'nın diğer adsorbanlara göre en kısa sürede adsorpsiyon doygunluğuna ulaştığı,
8. Aktive edilmiş ceviz kabuklarına metilen mavisinin adsorpsiyonunun Langmuir tipi izoterme uyduğu ve CK, HCK, SCK ve FCK için adsorpsiyon kapasitelerinin sırası ile 9,73; 20,04; 19,61 ve 38,46 mg/g olduğu bulundu.

9. Aktive edilmiş ceviz kabuklarına metilen mavisinin adsorpsiyonunda D-R izotermindeki E değerlerinin bütün örneklerde 8-16 kJ/mol arasında olduğundan adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişim mekanizmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

10. Aktive edilen ceviz kabuklarının adsorpsiyon miktarlarının sıcaklık değişiminden etkilenmediği için geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilme kolaylığı sağlayacaktır.

11. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.

12. Aktive edilmiş ceviz kabuklarının Metilen mavisi gibi boyar maddelerin sulu ortamlarında giderilmesinde alternatif adsorbent olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Özmetin, E. İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2007.
2. K. Ravi, B. Deebika, K. Balu, Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *J. Hazard. Mater.* B122 (2005) 75–83.
3. G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 81–87.
4. J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes Pigments* 69 (2006) 196–203.
5. D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 295–300.
6. I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination* 225 (2008) 13–28.
7. Kocaer F. O. ve Alkan U. “Boyar Madde Đceren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Muhendislik-Minarlık Fakultesi Dergisi*, 7(1):47-55, (2002).
8. A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *J. Hazard. Mater.* B101 (2003) 31–42.
9. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke, Carbon materials in environmental applications, in: L.R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, New York, 2001, pp. 1–66.
10. Al-Qudah, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research*, 34 (3): 4295-4303, 2000.
11. M.R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1235–1239.
12. M. Sleiman, D.L. Vildoza, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Appl. Catal. B* 77 (2007) 1–11.

13. McKay, G. Design Models For Adsorption System In Wastewater Treatment. J. Chem. Tech. Biotechnol., 31: 717-772., 1981.
14. Juang, R.S. Tseng, R.L., WU, F.C., LEE, S.H., Adsorption behaviour of Reactive Dyes From Aqueous Solutions on Chitosan. J. Chem. Tech. Biotechnol., 70:391-399,1997.
15. El-Geundi, M.S. Color Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques. Water Research, 25:3:271-273, 1991.
16. Meshko, V. Markovska, L. Mincheva, M. Rodrigues, A.E. Adsorption of Basic Dyes On Granular Activated Carbon and Natural Zeolite. Water Research, 35 (14): 3357-3366, 2001.
17. Kalaycı, G, Polianilin/AktifKarbon Kompozit Maddesinin Sentez ve Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Sütcü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2008.
18. Erdik, E, Sarıkaya, Y. Temel Üniversite Kimyası, Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık, Ltd, Şti, Ankara, 1984.
19. Yadava, K.P, Tyagi, B.S, Singh, V.N, Effect of Temperature on The Removal of Lead (II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite, Journal of Chemical Technology, 51, 47, 1991.
20. Erdem, E, Çölgeçen, G, Donat, R, The Removal of Textile Dyes by Diatomite Earth, Journal of Colloid and Interface Science, 282,3144-319,2005.
21. Perrich, J.R, Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment, Crs Press Inc, Florida, 1981.
22. Singer, P. C, Yen, C, Adsorption of Alkyl Phenols by Activated Carbon, In Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase (Editors: Suffet, I. H, and McGuire, M.J.), 1,167-189, Ann Arbor Science Publishers, 1980.
23. Canbazoğlu, M, Dünyada Altın ve Gümüş Madenciliğinde Kullanılan Sıvı Atık Arıtma Teknikleri, Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108, 1996.
24. Öztekin, B, Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) iyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2009.
25. Yılmaz, N, Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2007.
26. Hıdıroğlu, B.N, Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.

27. Kabaş, N.G., Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
28. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1997.
29. Gürses, A., Deneysel Fizikokimya, Kültür ve Eğitim Vakfı Yayınları, Erzurum, 1996.
30. Moral, E., Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
31. Singh, T.S., Pant, K.K., Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As (III) on Activated Alumina, Separation and Purification Technology, 36 (2), 139, 2004.
32. Mahramanoglu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth, Journal of Fluorine Chemistry, 115, 41, 2002.
33. Aydın, S., Arsenat ve Arsenit İyonlarının Modifiye Edilmiş Beydelit, Zeolit ve Sepiyolit Mineralleri ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2010.
34. Do, D.D., Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics, Series on Chem. Eng., Vol. 2, Imperial College Press, Singapore, 1998.
35. Seader J.D., Herley E.J., Separation Process Principles, John Wiley and Sons, New York, 1998.
36. Lagergren, S., About The Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4), 1-39, 1898.
37. Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465, 1999.
38. Noroozi, B., ve ark., Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of A Cationic Dye by A Natural Adsorbent-Silkworm Pupa, Journal of Hazardous Materials, B139, 167-174, 2007.
39. Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., Mc Graw-Hill Co., New York, 1982.
40. Bayram, E., Atık Sularda Kirletici Olarak Bulunabilen Bazı Ftalik Asit Esterlerinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılmasının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 2004.

41. Bayat, B., Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes, The Case of Chromium(VI) and Cadmium (II), Journal of Hazardous Materials, B95, 275-290. 2002.
42. Deng, S., Bai, R., Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium with Aminated Polyacrylonitrile Fibers: Performance and Mechanisms, Water Research, 38 (9), 2424-2432, 2004.
43. Kumar, P., Ray, M., Chakraborty, S., Hexavalent Chromium Removal from Wastewater Using Aniline Formaldehyde Condensate Coated Silica Gel, Journal of Hazardous Materials, 2006.
44. Bayramoğlu, G., Denizli, A., Arıca, Y., Procion Gren H-46 Takılı Phema/Kitosan Membranlarının Proteinleri ve Enzimleri Adsorplama Seçiciliğinin ve Kapasitelerinin HPLC ile Tayini, In: II. Ulusal Kromatografi Kongresi, Pp.1-15, Kmkale, 2001.
45. Başar, H.M., "Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran, 2006.
46. Öğütçü, Ö., "Doğal Adsorban Maddelerin İyonik ve Moleküler Adsorpsiyon Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, 2007.
47. Ahmaruzzaman, Md., "Adsorption Of Phenolic Compounds on Low-Cost-Adsorbents", 2008.
48. Savlak, S., Adsorpsiyon Yöntemi ile Cr (VI) Giderimi ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2008.
49. H. Teng and T.S. Yeh, Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 58-65.
50. Singh, D.K., Tıwari, D.P., Saksena, D.N., Indian J. Environ, 35. 1993
51. Atasoy, H., Hızlı Gelişen Türlerle İlgili Olarak Doğu Karadeniz Bölgesinde Yapılan Çalışmalar, Hızlı Gelişen Türlerle Yapılan Ağaçlandırma Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Yapılacak Çalışmalar, Yayın No: 083, 209- 216, 1998.
52. Batu, F. ve Kapucu, F., Doğu Karadeniz Bölgesi Kızılağaç Meşcerelerinde Bonitet Endeksi ve Hasılat Tablolarının Düzenlenmesi, 1. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 1995, Trabzon, Bildiriler Kitabı, 349-362.
53. Ager, A.A., Stettler, R.F., Genetics of red alder and its implications for future management, In: Hibbs, D.E., Tarrant, R.F., eds. The biology and management of *red alder*, Corvallis: Oregon State University: 92-105, 1994.

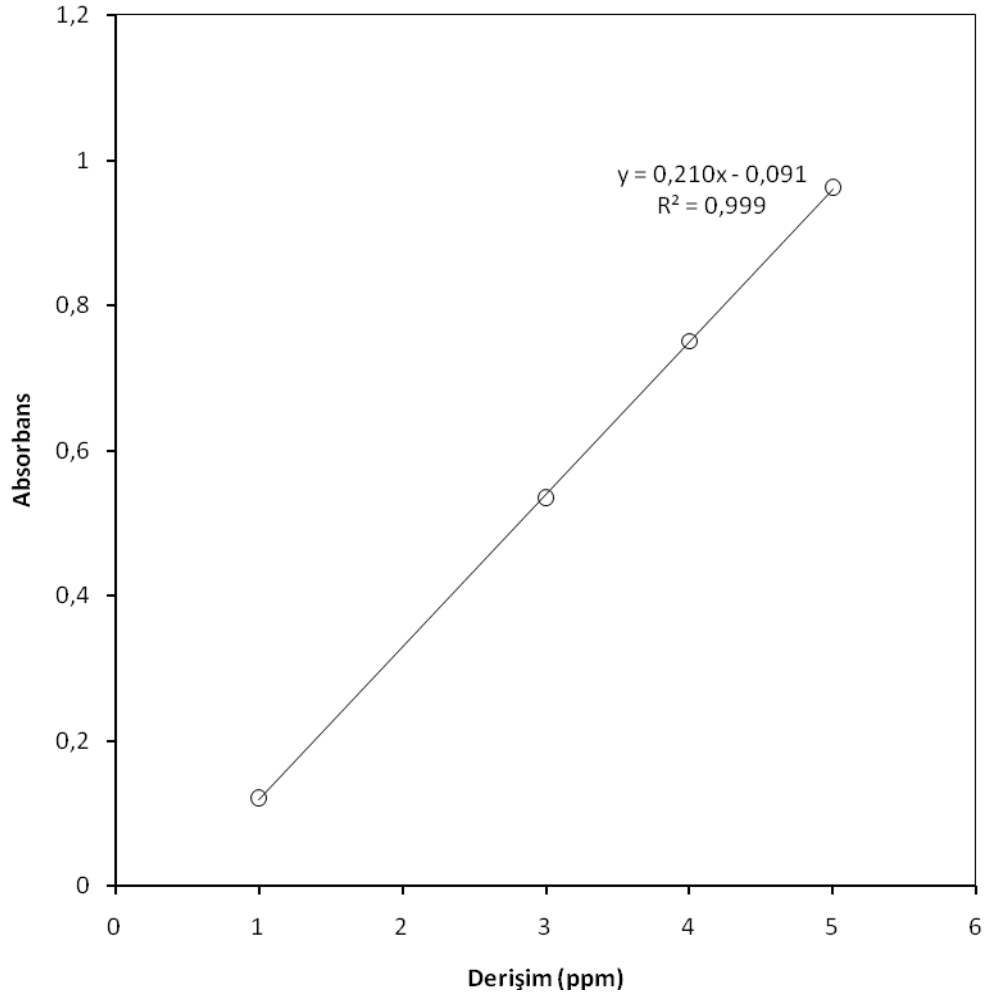
54. Anşin, R. ve Özkan, Z.C., Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta), Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 167, Fakülte Yayın No : 19, Trabzon, 1997.
55. Erdem, G., " SakallıKızılağaç Tohumlarında Tohum Kaynağıve Bazıİşlemlerin Çimlenmeye Etkileri Üzerine Bir Araştırma",Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 2007.
56. Ürgenç, S., Ağaç ve Süs Bitkileri, Fidanlık ve Yetiştirme Tekniği, İ.Ü., Üniversite Yayın No: 6376, Fakülte Yayın No: 418, İstanbul, 1992.
57. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A reviewMohd. Rafatullaha,, Othman Sulaimana, Rokiah Hashima, Anees Ahmadb, 2009
58. Moerman, D.E., Native American ethnobotany, Timber Press, Postland, Oregon, 927, 1998.
59. Erbil, C., 'Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Mühendislik Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 1983.
60. Albayrak, F, Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanibelirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s. 1990.
61. Tetik, S.,Killer üzerine asit boyaalarının adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 61 s. 2001
62. Gönen, F., Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
63. Metcalf, L., Eddy, H. P., 1991. Wastewater Engineering. 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
64. Temelli, M., Tutuklanmış Scenedesmus quadricauda ile Remazol Brilliant Blue-r ve Orange 16 Tekstil Boyar Maddelerin Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale. 2005.
65. Akın, A.B., Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon, hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
66. Metcalf, L., Eddy, H. P.,. Wastewater Engineering. 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126. 1991

67. Gönenç, I.E., Endüstriyel atıksuların ön arıtması. Su kirlenmesi araştırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri No:1, İstanbul Sanayi Odası,16-19. Gupta, V.K., Rastogi, A., 2008. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 153: 759–766., 1991.
68. Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G.,Şeker, R., Özcan, E. Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya. . 1998
69. Savcı, S.,Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum spicatum* tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.
70. Başer, İ., İnancı, Y., Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, s. 2115, 1990.
71. Lakshmanraj, L., Gurusamy, A., Gobinath, M.B., Chandramohan, R. Studies on thebiosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*, *Journal of Hazardous Materials*, 169:1141–1145, 2009
72. Aksu, Z., “Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling”, *Biochemical Engineering Journal*, 7: 79–84. (2001),
73. Socha, K., Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12: 52-56, 1991.
74. Kocaer, F. O., Alkan, U. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1. 197 , , 2002
75. Zepp, RG., Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (Ph 3-8) Of Iron (II) with hidrojen peroksit: The Phot-Fenton Reaction. *Trans II Environ Sci Technol*. 26: 313-319, 1992.
76. Balcı, B. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) mullanılarak udsorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, ., 2007
77. Slokar, Y. M., Marechal, A.M.L., Methods of decoloration of textile wastewaters, dyes and pigments, 37(4): 335-356. 1998.
78. Machenbach, I. Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*, 96: 7-11., ., 1998

79. Gurusamy A. Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: Batch Kinetics Studies. Iranian Polynter Jourual, 1: 237-244, ., 2002
80. Banat, M.I., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial decolorization of textile dye containing effluents a review. Bioresource Technology, Vol: 58: 217 -227. 1997.
81. Huang, C.R., Lin, Y.K., Shu, H.Y., Wastewater decolorization and TOC reduction by sequential treatment, American Dyestuff Reporter, 11: 15 18. 1994.
82. Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Conco Red Solutions, Journal of Environmental Management, 71 (2004) 217–229.
83. Vadivelan, V. ve Kumar, K.V., Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, Journal of Colloid .
84. A.K Bayraktar, Doğal Ve Aktifleştirilmiş kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(İ), Nikel(İ), Metilen Mavisive Rodamin B'nin Uzaklaştırılması Yüksek Lisans Tezi Trabzon, 2012.
85. E. Özkan , Çeşitli Biyosorbentlerle Sulu Çözeltilerinden Ağır Metal(Cr+6) Ve Boyar Madde (Metilen Mavisisi) Gideriminin İncelenmesi Doktora Tezi Erzurum, 2011.
86. Y. Dilci, Amidoksim Destekli Poliester Liflere Metal Adsorpsiyonu Yüksek Lisan Tezi Yozgat, 2011.
87. Schwarz, J.A., Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130 (1989) 157–64.
88. Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menendez, J.A., Leon, C.A., Leon, Y. Ve Scaroni, A.W., An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons, Carbon, 35 (1997) 1339–1348.
89. Alberty, R.A. ve Silbey, R.J., Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 1990
90. Jain, C.K., Sharma, K., Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics, Water and Soil Pollution, 137, 1, 2002.
91. S.M. Ghoreishi, R. Haghghi, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, Chem. Eng. J. 95 (2003) 163–169.

- 92.** Choy, K.K.H., Mckay, G., Porter, J.F., Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71, 1999.

EK 1: Çalışma Eğrisi



Şekil 6.49 Aktive Edilen Ceviz Kabuğuna Metilen Mavisi adsorpsiyonuna ait Çalışma Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kayseri’ de doğan Abdurrahim YILDIZ, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Müncübe Cıngıllıoğlu İlkokulu, Sümer İlköğretim Okulu ve Kayseri Lisesi’ nde tamamlamıştır. 2005 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2009 yılında mezun olmuştur.

2010 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında hazırladığı “**Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğuna Boyar Madde Adsorpsiyonu**” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Turan Güneş Bulvarı No:68

Çankaya / ANKARA

Telefon: 0 530 4030406

E-posta: yildiz_38_kayseri@hotmail.com