

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

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ DOĞAL ADSORBANLAR İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Timur PAÇACI

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

Yozgat 2017

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

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ DOĞAL ADSORBANLAR İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Timur PAÇACI

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

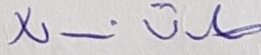
**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 6601-FBE/16-47 kodu ile desteklenmiştir**

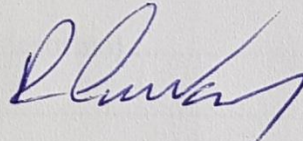
Yozgat 2017

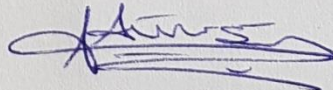
T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110114004 numaralı öğrencisi Timur PAÇACI'nın hazırladığı “**Aktive Edilmiş Doğal Adsorbanlar İle Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Giderilmesi**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 20/11/2017 Pazartesi günü saat 13:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ 

Jüri Üyesi (Danışman) : Doç. Dr. Ramazan COŞKUN 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ali DELİBAŞ 

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 04.../12.../2012 tarih ve 32.. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

04.../12.../2012


Doç. Dr. Fuat KOKSAL
Müdür

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Metilen Mavisi.....	2
1.2. Kuşburnu Çekirdeği.....	2
2. ATIK SULARIN TEMİZLENMESİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER	4
2.1. Çöktürme ve Flokleştirme.....	4
2.2. Hızlı Karıştırma (Koagülasyon veya Pıhtılaştırma).....	4
2.3. İyon değiştirme.....	4
2.4. Havalandırma.....	4
2.5. Membran Filtrasyonu.....	4
2.6. Adsorpsiyon.....	5
2.6.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	5
2.6.2. Kimyasal adsorpsiyon:.....	5
2.6.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	7
2.6.3.1. Adsorpsiyona pH'nin Etkisi.....	7
2.6.3.2. Adsorpsiyona Yüzey Alanının Etkisi.....	7
2.6.3.3. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	7
2.6.3.4. Adsorpsiyona Yüzey Yükünün Etkisi.....	8
2.6.3.5. Adsorpsiyona Molekül Hacmi ve Polaritenin Etkisi.....	8
2.6.3.6. Adsorpsiyona Adsorbat Çözünürlüğünün Etkisi.....	8
2.6.4. Aktif karbon.....	8
2.6.5. Biyosorbanlar ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	9
2.6.6. Adsorpsiyon izotermi.....	11
2.6.6.1. Langmuir İzoterm Denklemi:.....	13

2.6.6.2. Freundlich İzoterm Denklemi	14
2.6.6.3. Langmuir–Freundlich İzotermi	17
2.6.6.4. Polanyi–Manes İzotermi	17
2.6.6.5. Dubinin-Raduschkevich İzotermi	18
2.6.7. Adsorpsiyon Kinetiği:	18
3. BOYA VE BOYAR MADDELER	21
3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	21
3.1.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	22
3.1.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	22
3.1.1.1. (A) Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler.....	22
3.1.1.1. (B) Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler	22
3.1.1.1. (C) Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler	22
3.1.1.2.Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler.....	22
3.1.1.2. (A) Substratta Çözünen Boyar Maddeler.....	23
3.1.1.2. (B) Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler.....	23
3.1.1.2. (C) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler	23
3.1.1.2. (D) Polikondenzasyon Boyar Maddeler.....	23
3.1.1.2. (E) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler	23
3.1.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırması.....	23
3.1.2.1.Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	24
3.1.2.2.Asit Boyar Maddeler	24
3.1.2.3 Direkt Boyar Maddeler (Substantif Boyar Maddeler)	24
3.1.2.4 Mordan Boyar Maddeler	25
3.1.2.5 Reaktif Boyar Maddeler.....	25
3.1.2.6 Küpe Boyar Maddeler	25
3.1.2.7 İnkisaf Boyar Maddeleri	26
3.1.2.8 Metal-Kompleks Boyar Maddeleri	26
3.1.2.9 Dispersiyon Boyar Maddeleri	26
3.1.2.10 Pigment Boyar Maddeleri	26
3.1.3 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	27
3.1.3.1 Azo Boyar Maddeleri.....	27

3.1.3.1 (a) Asidik Azo Boyar Maddeleri	28
3.1.3.1 (b) Bazik Azo Boyar Maddeleri	28
3.1.3.2 Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri	28
3.1.3.3 Polimetin Boyar Maddeleri	29
3.1.3.4 Arilmetin Boyar Maddeleri	29
3.1.3.5 Aza Annulen Boyar Maddeleri	30
3.1.3.6 Karbonil Boyar Maddeleri	30
3.1.3.7 Kükürt Boyar Maddeleri	30
3.1.3.8 İndigo Boyar Maddeleri	31
3.1.3.9 Kinonimin Boyar Maddeler	31
3.1.3.10 Antrakinon Boyar Maddeler	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları	33
4.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar	33
4.3. Adsorban Hazırlama.....	33
4.3.1. H ₂ SO ₄ Çözeltisi ile Muamele	34
4.3.2. H ₃ PO ₄ Çözeltisi ile Muamele	34
4.3.3. H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄ Çözeltisi ile Muamele	34
4.4. Yüzey Karakterizasyonu	36
4.4.1. BET ve BJH Yüzey Alanı Analizi	36
4.4.2. Nötral Yük Noktası pH _{pzc}	36
4.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	36
4.4.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	36
4.4.5. Elementel Analiz.....	36
4.4.6. Boehm Titrasyonu	36
4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	39
4.5.1. Adsorpsiyona pH Etkisi.	40
4.5.2. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi.....	40
4.5.3. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	40
4.5.4 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları.....	40
4.6. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	41

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	42
5.1. BET Analiz Sonuçları	42
5.2. FTIR Analiz Sonuçları	43
5.3. Element Analiz Sonuçları	46
5.4. SEM Analiz Sonuçları.....	47
5.5. Boehm Titrasyon Sonuçları	53
5.6. pH _{pzc} Sonuçları	54
5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	57
5.7.1. Ön Çalışma.....	57
5.7.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	57
5.7.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi.....	59
5.7.4. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi.....	61
5.7.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	62
5.7.6. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	64
5.8. Adsorpsiyon İzotermi.....	66
5.8.1. Langmuir İzotermi	66
5.8.2. Freundlinch İzotermi.....	69
5.8.3. D-R (Dubinin- Radushkevich) İzotermi	72
5.9. Adsorpsiyon Kinetiği	74
5.9.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model.....	74
5.9.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Modeli.....	77
5.9.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	80
5.10. Adsorpsiyon Termodinamiği	83
5.11. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	86
6. SONUÇ	88
7. KAYNAKLAR	91
8. EKLER	100
9. ÖZGEÇMİŞ	105

**AKTİVE EDİLMİŞ KUŞBURNU (ROSACANINA)
ÇEKİRDEKLERİNİ KULLANARAK SIVI ÇÖZELTİLERDEN
BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

Timur PAÇACI

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

2017; 105 sayfa

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Bu çalışmada bölgemizde bol miktarda bulunan kuşburnu çekirdeği doğal adsorban olarak seçildi. Sülfürik asit , fosforik asit ve bu asitlerin hacimce eşit orandaki karışımı ile aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Boyar madde olarak katyonik boya olan metilen mavisi seçildi. Aktive edilen ve işlem görmemiş kuşburnu çekirdekleri SEM, FTIR, BET, Boehm Titrasyonu, pH_{pzc} ve Element Analizi yardımı ile karakterize edildi. Adsorpsiyon yöntemi olarak kesikli (batch) yöntemi kullanıldı. pH, başlangıç boya derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve süre parametrelerinin MM adsorpsiyon miktarına etkileri araştırıldı. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radschevich izoterm modellerine göre, adsorpsiyon kinetik verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine göre hesaplandı. Termodinamik hesaplamalar yapıldı ve aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin tekrar kullanılabilirliği incelendi.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarından aktivasyonun adsorbanın yüzey özelliklerini değiştirdiği ve kullanılan aktivasyon ajanının yüzey özelliklerinde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca aktivasyonun MM'si adsorpsiyonunda ciddi artışa neden olduğu belirlenmiştir. pH'ın adsorpsiyon miktarını çok fazla değiştirmedeği sıcaklığının ise işlem

görmemiş adsorbanın adsorpsiyonunu düşürürken aktive edilen adsorbanların adsorpsiyon miktarında artışa neden olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kapasiteleri KÇ, SKÇ ve KKÇ için sırayla 39,53 mg/g; 181,82 mg/g ve 185,19 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalara göre KÇ'nin MM adsorpsiyonu egzotermik, SKÇ ve KKÇ'nin MM adsorpsiyonu endotermik olarak gerçekleşti. Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında beş kez tekrarlanan adsorpsiyon yüzdesinin SKÇ için % 98 den %95 e, KKÇ için % 95 ten % 94 e düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin en az 5 kez metilen mavisi adsorpsiyonu için tekrar kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metilen Mavisi, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Kuşburnu Çekirdeği

ADSORPTION OF DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING ACTIVATED ROSEHIP (ROSACANINA) SEEDS

Timur PAÇACI

Bozok University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

MSC. Thesis

2017; Page 105

Thesis Supervisor : Assoc. Dr. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

In this study, rosehip seeds, which are abundant in our region, were chosen as natural adsorbent. Usability of rosehip seeds activated with sulfuric acid, phosphoric acid and mix of both acids at the same volume proportion was researched. Methylene blue was choosed as cationic dye. Changes of surface properties of activated and unactivated rosehip seeds were examined by SEM, BET, FTIR, Boehm titration, pH_{pzc} and elemental analysis. Batch adsorption method was applied. Adsorption capacity of methylene blue was evaluated in terms of time, pH, initial solution concentration, adsorbent amount and temperature. The adsorption mechanism was tried to explaine by using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Raduschevich isotherm models and Pseudeu first-order, Pseudeu second-order, intraparticle diffusion kinetic models. Thermodynamic studies were done and reusability of activated adsorbents was investigated.

According to the characterization results, activation changed the surface properties. Significant increases about adsorption capacity were observed as a result of activation. Adsorption capacities for RS, SRS and MRS were calculated as 39,53 mg/g-181,82 mg/g and 185,19 mg/g respectively. pH changes didn't change the adsorption capacities. While temperature increase decrease the adsorption capacity of RS, it undoubtedly increase the adsorption capacity of SRS and MRS. Mechanism of MB adsorption onto rosehip seeds was fit to Langmuir isotherm and pseudo- second order kinetic model. At reusability studies, adsorption capacity percentages decrease from 98% to 95% and from 95% to 94% for SRS

and MRS respectively. These results show that activated rosehip seeds can be used at least five times for methylene blue adsorption

Key Words : Methylene blue, Adsorption, Active Carbon, Rosehip Seeds



TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince her konuda yardımını esirgemeyen, bilgi ve birikiminden faydalandığım danıŐman hocam Sayın Doç. Dr. Ramazan COŐKUN'a teŐekkűrlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca gerek pratik bilgisi gerekse laboratuvar çalıŐmalarındaki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ali DELİBAŐ'a Őukranlarımı bir borç bilirim. Bu çalıŐmayı destekleyen Bozok Őniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Birimine ve Bozok Őniversitesi Kimya Bűlűműnde alıŐan herkese de çok teŐekkűr ederim.



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Kuşburnu Meyvesi	3
Şekil 2.1	İzoterm Tipleri	13
Şekil 4.1	Adsorban Hazırlama Basamakları	34
Şekil 4.2	Aşağıda NaOH, NaHCO ₃ ve Na ₂ CO ₃ ün Laktonik, Karboksilik Ve Fenolik Gruplar ile Olan Tepkimeleri	38
Şekil 4.3	Aşağıda Fenol,Lakton ve Karboksil Grupların Yapıları	39
Şekil 5.1	KÇ,KKÇ,FKÇ ve SKÇ FTIR spektrumları	44
Şekil 5.2	Boya yüklenmiş KÇ, KKÇ, FKÇ ve SKÇ FTIR spektrumları	46
Şekil 5.3	a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×1000 Görüntüleri	47
Şekil 5.4	a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×2000 Görüntüleri	48
Şekil 5.5	a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×4000 Görüntüleri	49
Şekil 5.6	a)BKÇ b) BSKÇ c) BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklenmiş SEM x 1000 Görüntüleri	50
Şekil 5.7	a) BKÇ b)BSKÇ c)BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklenmiş SEM×2000 Görüntüleri	51
Şekil 5.8	a)BKÇ b) BSKÇ c) BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklenmiş SEM x 4000 Görüntüleri	52
Şekil 5.9	KÇ nin pH _{pzc} Grafiği	54
Şekil 5.10	FKÇ pH _{pzc} Grafiği	55
Şekil 5.11	SKÇ pH _{pzc} Grafiği	55
Şekil 5.12	KKÇ pH _{pzc} Grafiği	56
Şekil 5.13	Adsorpsiyon Miktarına pH Etkisi	58
Şekil 5.14	Adsorpsiyon Miktarına Başlangıç İyon Etkisi	60
Şekil 5.15	Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Yüzdesine Etkisi	61
Şekil 5.16	KÇ Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	62

Şekil 5.17 SKÇ Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	63
Şekil 5.18 KKÇ Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	63
Şekil 5.19 KÇ Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	64
Şekil 5.20 SKÇ Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	65
Şekil 5.21 KKÇ Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	65
Şekil 5.22 KÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	67
Şekil 5.23 SKÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	67
Şekil 5.24 KKÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	68
Şekil 5.25 KÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	70
Şekil 5.26 SKÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	71
Şekil 5.27 KKÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	71
Şekil 5.28 KÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi	72
Şekil 5.29 SKÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi.....	73
Şekil 5.30 KKÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi.....	73
Şekil 5.31 KÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model.....	75
Şekil 5.32 SKÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model.....	76
Şekil 5.33 KKÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model	76
Şekil 5.34 KÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model	77
Şekil 5.35 SKÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model	78
Şekil 5.36 KKÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model	78
Şekil 5.37 KÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli	79
Şekil 5.38 SKÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....	80
Şekil 5.39 KKÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli	80
Şekil 5.40 KÇ üzerine 100 ppm 200 ppm ve 300 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamiği.....	83
Şekil 5.41 SKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamiği.....	84
Şekil 5.42 KKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamiği.....	84
Şekil 5.43 SKÇ ve KKÇ nin Tekrar Kullanılabilirlik Yüzdeleri.....	87

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Falkenmark (1989) Tarafından Önerilen Su Bariyer Farklılığı	1
Tablo 2.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	6
Tablo 2.2 Bazı Tarımsal Katı Atıklar ile Langmuir İzotermine Göre Katyonik ve Anyonik Boya Adsorpsiyonu	10
Tablo 3.1 Boyaya Renk Veren Fonksiyonel Guruplardan Bazıları.	21
Tablo 4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	33
Tablo 5.1 BET Analiz Sonuçlarına Göre Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Gözenek Boyutu	42
Tablo 5.2 BHJ Analiz Sonuçlarına Göre Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Gözenek Boyutu	42
Tablo 5.3 Kuşburnu Çekirdeğinin Element Analizleri	46
Tablo 5.4 Boehm Titrasyonuna Göre KÇ, FKÇ, SKÇ ve KKÇ nin Asit ve Baz Miktarları.....	53
Tablo 5.5 KÇ,FKÇ,SKÇ Ve KKÇ'nin pH_{pzc} Değerleri	56
Tablo 5.6 Bazı Biyosorbanların pH Aralıklarındaki MM Adsorpsiyon Yüzdeleri ...	59
Tablo 5.7 Bazı Biyosorbanların Başlangıç Bopya Derişiminde Boya Uzaklaştırma Yüzdeleri	59
Tablo 5.8 İzoterm Denklemleri	66
Tablo 5.9 Bazı Adsorbanların MM Emilim Değerleri	69
Tablo 5.10 Langmuir ve Freundlich İzoterm Verileri	74
Tablo 5.11 Dubinin-Radushchevich İzoterm Verileri	74
Tablo 5.12 KÇ için Yalancı 1. Derece, Yalancı 2. Derece Vve Parçacık İçi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri .	79
Tablo 5.13 SKÇ için Yalancı 1. Derece, Yalancı 2. Derece ve Parçacık İçi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri .	79
Tablo 5.14 KKÇ İçin Yalancı 1. Derece, Yalancı 2. Derece ve Parçacık içi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri. .	79

Tablo 5.15 KÇ için Parçacık İçi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri	82
Tablo 5.16 SKÇ için Parçacık İçi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri	82
Tablo 5.17 KKÇ için Parçacık İçi Difüzyon Adsorpsiyon Kinetiği Sabitlerinin Farklı MM Başlangıç Derişimindeki Değerleri.	82
Tablo 5.18 KÇ Üzerine 100 ppm 200 ppm ve 300 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri	85
Tablo 5.19 SKÇ Üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri.	85
Tablo 5.20 KKÇ Üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri.	85

KISALTMALAR ve SİMGELER

- b : Molekül başına adsorpsiyon serbest enerjisini ifade eden D-R sabiti ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)
- BET : Yüzey alanı ölçüm yöntemi (Brunauer-Emmett-Teller)
- BJH : Yüzey alanı ölçüm yöntemi (Barrett-Joyner Halenda)
- BFKÇ : Boya yüklü fosforik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- BKÇ : Boya yüklü İşlem görmemiş kuşburnu çekirdeği
- BKKÇ : Boya yüklü %50 Fosforik %50 sülfürik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- BSKÇ : Boya yüklü sülfürik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- C_o : Başlangıç çözelti derişimi ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_e : Denge çözelti derişimi ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
- D-R : Dubinin-Raduskevich izoterm modeli
- E : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Dubinin-Raduskevich sabiti ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- FKÇ : Fosforik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- FTIR : Fourier transform infrared spektroskopisi
- KÇ : İşlem görmemiş kuşburnu çekirdeği
- KKÇ : %50 Fosforik %50 sülfürik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- K_f : Adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$)
- k_1 : Yalancı–birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
- k_2 : Yalancı–ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
- m : adsorban miktarı (g)
- MM : Metilen mavisi
- n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden freundlich sabiti

- pH_{pzc} : Nötral pH Noktası
- SEM : Taramalı elektron mikroskopyu
- SKÇ : Sülfürik asitle işlem görmüş kuşburnu çekirdeği
- TGA : Termogravimetrik Analiz
- $t^{1/2}$: Yalancı-ikinci derece süresi (dk)
- Q_t : t anında 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar ($mg.g^{-1}$)
- Q_e : Denge de 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar ($mg.g^{-1}$)
- V : Çözelti hacmi (mL)
- % A : Adsorpsiyon yüzdesi
- ϵ : Polanyi potansiyeli

1.GİRİŞ

Su hayatın temelini oluşturur. Yeryüzünün yaklaşık $\frac{3}{4}$ ü su olsa bile bunun yalnızca % 0,74 ü içilebilir sudur [1]. Bu durum su sıkıntılarının neden olmaktadır. Ülkeler yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarına göre gruplandırılırlar. Bu sınıflandırmaya göre yıllık kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1000 m^3 'ten az ise su fakiri, $1000-2000 \text{ m}^3$ arasında ise su azlığı çeken ülke ve 2000 m^3 'ten çok ise su zengini ülkeler olarak sınıflandırılabilirler. Bugün ülke nüfusumuzun 80 milyon olduğu kabul edilirse, kişi başına düşen yaklaşık 1400 m^3 'lük yıllık kullanılabilir su miktarıyla su sıkıntısı çeken ülke olduğumuz düşünülebilir [1,2]. Tablo 1.1'de bu durum Falkenmark tarafından gösterilmiştir.

Tablo 1.1 Falkenmark (1989) tarafından önerilen su bariyer farklılığı [3].

İçerik (kişi başına düşen m^3)	Sınıflandırma
>2000	Su sıkıntısı yok
1000-2000	Su sıkıntısı var
600-1000	Kurak
100-600	Aşırı kurak

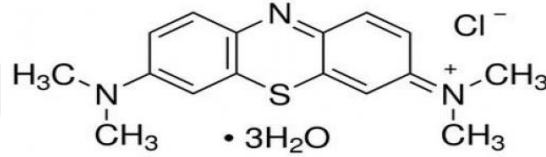
Su kaynakları birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Tekstil önemli miktarda su kullanılan endüstrisi dallarındandır ve Türkiye'de hızlı büyüyen sanayi dalıdır [4]. Fakat önemli su kirliliklerine neden olmaktadır [5]. Hızlı gelişen tekstil endüstrisine sahip olduğumuzdan dolayı oluşan renkli atık suların arıtılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [6]. Atık suların temizlenmesi için birçok yöntem bulunmaktadır.

Bu çalışmada inorganik asitlerle aktive edilen MM'sinin kuşburnu çekirdekleri yardımı ile sulardan uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Çeşitli deneysel parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmış termodinamik ve kinetik incelemeler yapılmıştır.

1.1. Metilen Mavisi

Metilen mavisi gibi tekstil vb. sanayilerde kullanılan boyar maddeler atık olarak sulara karışmakta ve ciddi çevre kirliliğine yol açmaktalar. Katyonik boyar maddeler sınıfından biri olan MM, büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kağıt, ipek, deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında yaygın bir şekilde kullanılır [7]. Kimyasal yapısı aşağıda verilen metilen mavisinin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) ve molekül ağırlığı $319,9 \text{ g.mol}^{-1}$ olan katyonik bir boyadır. Katyonik boyalar genellikle yün, akrilik, naylon ve ipek boyamada kullanılır [8].

Yapısı:



Önemli ölçüde zehirli değildir fakat çeşitli zararlı etkileri bulunmaktadır. Solunması halinde kısa periyotlarda nefes alış verişini artırabilir ve nefes zorluğuna yol açmaktadır. Ağız yolu ile alındığında yanıcı bir his oluşturmakta ve mide bulantısı, kalp atışlarında artışa, şok durumuna, gastrit, sarılık, kusma, ishal ve hücre nekrozlarına neden olabilir [9]. Çeşitli endüstriyel alanlarda ve bilimsel araştırmalarda biosit olarak kullanılan boyar maddelerin çevreye kontrolsüz olarak salınımı çeşitli çevresel problemlere neden olmaktadır. Çok küçük yoğunlukta dahi önemli estetik problemler oluşturabilir ve fotosentetik aktiviteleri engelleyebilmektedir. Ayrıca, insanlar sağlığı üzerinde kanserojen etkileri olmakla birlikte balıklarda değişen derecelerde toksik olduğu bilinmektedir [10].

1.2. Kuşburnu Çekirdeği

Kuşburnu (*Rosa spp.*) *Rosales* takımının *Rosaceae* familyasının *Rosoideae* alt familyasının *Rosa* cinsine dahildir. Bu cinse ait 70–100 kadar tür bulunmaktadır. Kuşburnu ülkemizde Kastamonu, Çorum, Amasya, Tokat, Sivas, Gümüşhane, Erzincan, Erzurum, Bitlis, Van ve Hakkâri illerimizde yoğun olarak yetişmektedir. Halk arasında yabangülü, şillan, deligül, gülburnu, gülelması olarak da bilinir. Çalı

formundadır. Peyzaş açısından güzel görümlü, ekonomik ömrü, 30–40 yıldır. Yaşam süresi çok uzundur. Doğada 300 yıllık kuşburnu çalısı olduğundan bahsedilmektedir. Kuşburnu meyvesinin görünümü Şekil 1.1 de verilmiştir [11].

Kuşburnu posası ve çekirdeği hayvan besini olarak kullanılır. Antioksidan özellikleri araştırılmış olmasına karşın kuşburnu çekirdeği üzerine yeterli çalışma bulunmamaktadır. Kuşburnu çekirdeğinde spektrofotometrik askorbik asit 102.78 mg/100g ,antioksidan aktivite 3844.24 $\mu\text{mol/g}$, kül miktarı %0.74, protein içeriği % 0.41, suda çözünür kurumadde değeri % 8.0, pH değeri 4.7, toplam asit 0.04 g/100g, toplam karotenoid içeriği 50.67/100g ve toplam fenolik madde 4998.59 mg GAE/g olarak hesaplanmıştır [12].



Şekil 1.1 Kuşburnu meyvesi

2. ATIK SULARIN TEMİZLENMESİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

2.1. Çöktürme ve Flokleştirme

Atık suya ilave edilen $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4$ gibi koagülantlar ile flokleştirilen (yumaklaştırılan) kolloidler çöker duruma getirilirler. Bu işlem ile yüksek oranlarda renk giderimi yapıldığı görülmüştür. Kullanılan koagülantlar nedeni ile fazla miktarda çamur oluşmakta ve uzaklaştırılması için maliyet gerektirmektedir [13].

2.2. Hızlı Karıştırma (Koagülasyon veya Pıhtılaştırma)

Bu işlem küçük parçacıkların toplanarak çökmesi işlemine dayanır. İki basamakta gerçekleşir; pıhtılaştırma ve yumaklaştırma. Kolloidleri çöktürmek için yumaklaştırma işlemi kullanılır. İçme suyu tasfiyesinde filtrasyondan önce bulanıklılığı gidermek için koagülasyon işlemi uygulanır [14].

2.3. İyon Değişirme

Kasyon ve anyon değişirme olarak iki kısımda incelenen iyon değişirme bir iyonun diğer bir iyonla yer değişirmesine dayanan bir yöntemdir. Pozitif bir iyonun diğer bir pozitif iyonla yer değişirmesi kasyon değişirme, negatif bir iyonun negatif iyonla yer değişirmesi anyon değişirme olarak adlandırılır [15].

2.4. Havalandırma

Havalandırmanın amacı gazların sulara transferi veya sulardan giderilmesidir. Bunlar oksijen kazandırmak, karbondioksit gidermek veya kazandırmak, hidrojen sülfür gidermek, metan gidermek, uçucu yağlar ve kimyasal maddelerin giderilmesi olarak sınıflandırılabilir [14].

2.5. Membran Filtrasyonu

Mikroorganizmaların giderimi, yumuşatma, renk ve tuz giderimi gibi birçok amaçla kullanılır. Ticari olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ membran prosesleri mevcuttur. Ayrıca bu membranlar spiral, içi boş elyaf tübular ve levha şeklindedirler [15].

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknolojilerden biridir [16]. Gaz ya da sıvı karışımlardan maddelerin uzaklaştırılması için kullanılır. Katı veya sıvı parçacıkların bir katı yüzeyine bağlandığı bu yöntem endüstride kullanılan önemli yöntemlerdendir. Gaz veya sıvı parçacıkların tutunduğu katılara “adsorban” denir. Adsorplanan maddeye ise “adsorbat” adı verilir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır ve moleküller yüzey tarafından tutulur. Adsorpsiyon ve absorpsiyon iki farklı terimdir; absorpsiyonda moleküller hacimce yakalanırken adsorpsiyonda adsorplanan molekül ile katı yüzey arasında etkileşim gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır;

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon, temel olarak moleküller arası zayıf etkileşimler (Van der Waals) sonucunda adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanır. Adsorban ile adsorbat arasındaki çekim kuvveti adsorbatın kendi içindeki çekim kuvvetinden daha büyük olduğunda fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir.

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon; adsorbanla adsorbat arasındaki güçlü (kimyasal) etkileşimlerden kaynaklanır. Adsorbat katı yüzey ile bir bağ oluşturarak tutunur ve bu etkileşim fiziksel adsorpsiyondan daha kuvvetlidir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir [17].

Ticari uygulamalar için iyi bir adsorban şu özelliklere sahip olmalıdır:

1. Yüksek oranda seçicilik,
2. Düşük miktarda adsorban kullanımı,
3. Hızlı bir tutunma için uygun kinetik ve taşıma özellikleri,
4. Adsorbanın korunması için akışkan ile temasında düşük oranda çözünürlük ve ısıya karşı dayanıklılık,
5. Uzun süreli kullanım için fiziksel dayanıklılık,
6. Kolay aktarım için uygun viskozite,
7. Kirlenmeye karşı yüksek direnç,

8. Kimyasal reaksiyonlara girme isteğinde düşüklük,
9. Rejenere edilme kapasitesinin yüksek olması
10. Mümkün olduğunca düşük maliyetli olmak [18].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [19]

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 egzotermik, yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla egzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde

Adsorbatın adsorban tarafından çekilmesini kontrol eden 3 etken vardır:

- a) adsorbat– adsorban etkileşimi
- b) adsorbat–çözelti etkileşimi
- c) adsorban–çözelti etkileşimi [20]

a) Adsorbat–Adsorban Etkileşimi: Adsorbatın molekül yapısı, yüzey kimyası ve sıvı ortama göre değişmektedir. Bu türdeki adsorpsiyonda fiziksel, kimyasal ve elektrostatik etkileşimlerin üçü de oluşabilir.

b) Adsorbat–Çözelti Etkileşimi: Adsorbatın su ile etkileşiminin azalması ve hidrofobisinin artması adsorbatın adsorban üzerine daha hızlı bir şekilde bağlanmasına neden olur.

c) Adsorban–Çözelti Etkileşimi: Adsorbanın yüzey polaritesi ile değişir. Adsorban yüzeyinde oksijen gibi polar grupları bulundurması adsorbatın adsorpsiyon kapasitesini azaltabilir çünkü adsorban yüzeyi adsorbat yerine hidroksil gruplarını

kendisine doğru çeker. Bu yüzden adsorbanın yüzeyinde su molekülleri yoğunlaşacaktır [21].

2.6.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

2.6.3.1.Adsorpsiyona pH'nin Etkisi

Hidronyum ve hidroksil iyonları adsorbana etki ederek çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyon kinetiğini etkilerler. Asidik ortamlarda adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olma ihtimali artar ve bu durum adsorban yüzeyinin negatif yüklü iyonları tutmasını kolaylaştırır. Bazik ortamlarda ise adsorban yüzeyi negatif yüklü olur ve bu durum pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunu kolaylaştırır.

2.6.3.2.Adsorpsiyona Yüzey Alanının Etkisi

Adsorpsiyon hızı ve miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle adsorbanlar genellikle öğütülerek yüzey alanı arttırılmaya çalışılır. Gözenek büyüklüğü ve sayısı da adsorpsiyonda önemli bir yere sahiptir. Genellikle gözenekli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir.

2.6.3.3.Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Prosesin ekzotermik veya endotermik oluşuna göre sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişir. Adsorpsiyon mekanizmasının genellikle ekzotermik olması adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla düşmesi anlamına gelir ve buna paralel olarak adsorpsiyon istemliliği de sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Termodinamik parametreler ile entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve reaksiyonun istemliliği (ΔG) hesaplanır. Termodinamik parameterler 2.1 ve 2.2 eşitliklerinden hesaplanır;

$$\log (Q/C_e) = -\Delta H/2,303RT + \Delta S /2,303R \quad (2.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST \quad (2.2)$$

T : Sıcaklık (K)

Q : Adsorplama miktar (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan derişim (mg/g)

R : Raydberg sabiti (8,314 j/mol.K)

2.6.3.4. Adsorpsiyona Yüzey Yükünün Etkisi

Adsorbanın yüzey yükü adsorplama kapasitesini ve hızını belirleyen önemli faktörlerdendir. Aktifleştirme ile yüzey yükü değiştirilerek katyonik ve anyonik iyonların daha fazla ve daha az adsorpsiyonu sağlanmaktadır.

2.6.3.5. Adsorpsiyona Molekül Hacmi ve Polaritenin Etkisi

Adsorbatın molekül büyüklüğü ve şekli polariteyi etkilemektedir. Polar moleküllerin suya karşı ilgisi adsorpsiyon hızını ve miktarını pozitif ve negatif yönde etkiler. Polaritesi yüksek olan adsorbatlar su ile etkileşimi fazla olduğu için adsorpsiyon miktarında düşmeye neden olabilir.

2.6.3.6. Adsorpsiyona Adsorbat Çözünürlüğünün Etkisi

Genel olarak çözünürlüğü yüksek olan adsorbatların adsorpsiyon miktarları düşüktür. Çünkü sıvı ile olan etkileşimin artması adsorpsiyon miktarında düşmeye neden olur. İyonik ortamlarda iyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun düşük olduğu nötr türler için ise adsorpsiyonun yüksek olduğu görülmektedir [22].

2.6.4. Aktif Karbon

Suyun temizlenmesi için günümüzde çoğunlukla aktif karbon teknolojisi kullanılmaktadır. %85-95 arasında karbon içeren aktif karbonlar 0.2-0.6 g/cm³ gözenek hacmine sahiptirler [23]. Boya üreticileri gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı (500-2000 m²/ g) nedeni ile adsorban olarak aktif karbonu kullanmaktadırlar [24].

Aktif karbonlar L-karbon ve H-karbon olarak ikiye ayrılır. H- karbonlar güçlü asitleri adsorbe edebilir, pozitif yüklü ve hidrofobiktirler. 700- 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda aktive edilirler. L- karbonlar ise güçlü asitlerle tepkime verirler, negatif

yüklüdürler ve 300-400 °C de aktive edilirler [25]. Fakat aktif karbonların üretimi pahalı ve rejenerasyonu sırasında yüksek basınçlı buhar gerektirir [26,27]. Yapılan araştırmada doğal kil ve mısır yumağının astrazon mavisini adsorblama maliyetinin aktif karbona göre sırayla % 1.7 ve % 4.1 oranında olduğu görülmüştür. Maksilon kırmızısının adsorblama maliyet oranı aktif karbona göre sırayla doğal kil ve mısır yumağı ile %2.4 ve %10.3, telon mavisinin maliyet oranı sırayla %2.9 ve % 5.2 olduğu hesaplanmıştır [28].

Odun kömüründen elde edilen aktif karbonlar genellikle bitkisel kaynaklıdır. Karbonlu yapıların sırayla karbonizasyon ve aktivasyon yöntemleri sonucu elde edilirler. Karbonizasyon yöntemi karbonlu maddelerin havasız ortamda pirolizlenmesi ile uygulanır. Aktivasyon yönteminde ise aktif karbona geniş yüzey alanı ve yoğun gözenekli yapı kazandırılması için termal işlem ile beraber kimyasal yöntemlerde de uygulanabilir.

Dünyada on civarında ülkede aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Bu ülkelerde birçok şekilde üretilen aktif karbonun patenti az sayıdaki şirket eliyle yürütülmektedir [29]. Ana üreticiler USA, Japonya, Hollanda, Filipinler, Çin ve Fransa'dır. Bu ülkeler toplam üretimin %80'nini oluşturmaktadır [30]. 1990 yılında yıllık aktif karbon üretimi 375 000 tondu, bunun %43 ü ABD de, %28 i batı Avrupa da, %21'i Asya da (Çin hariç) tüketiliyor [31]. Aktif karbonun %55 i pudra, %35 i granül ve geri kalanı pelet formundadır. % 80 i sıvı şekilde, geri kalan gaz ve diğer şekillerde kullanılıyor. Kişi başı aktif karbonun yıllık tüketimi Japonya'da 0,5 kg, U.S'de 0,4 kg ve Avrupa'da 0,2 kg dır. Fakat bu miktar U.S.A de 0,5 kg'a çıkarken gelişen ülkelerde hızlı artış gözlenmektedir [30].

2.6.5. Biyosorbanlar ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Son yıllarda düşük maliyeti, işlemin kolaylığı ve etkili olması gibi avantajlarından dolayı adsorpsiyonun bir türü olan biyosorpsiyon teknolojisi atık sulardan boyar madde uzaklaştırılması için iyi bir alternatif oluşturmuştur [32]. Fındık kabuğu, narenciye kabukları, prinç artıkları, çeşitli talaşlar ve otlar, yosunlar, şeker kamışı küsbesi gibi birçok türde biyosorban ile yapılan çalışmalarda özellikle toksik özelliği yüksek olan Cr (VI), Zn(II), Cu(II), Pb(II) gibi ağır metallerin adsorpsiyonuna

çalışılmış ve farklı sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonları, adsorpsiyon süreleri gibi değişkenler ile adsorpsiyonun 6 mg/g ile 400 mg/g arasında çok farklı sonuçlarda olduğu görülmüştür [33]. Muz kabukları ile yapılan MM'si adsorpsiyon çalışmalarında pH 2 de minimum pH 4 te maksimum değerlere ulaşılmıştır [34]. Ayçiçeği küspesinin sülfürik asitle aktivasyonunda pH 6 da maksimum MM adsorpsiyonuna ulaşılmıştır [35]. Sülfürik asitle aktifleştirilmiş talaşlar kullanılarak MM emilimine çalışmış ve 12,49 mg/g değeri elde edilmiştir [36]. Doğal olarak ve tartarik asitle modifiye edilen kayısı çekirdek kabukları kullanılarak MM adsorpsiyonu üzerine çalışmış, doğal adsorban ile 25 °C de, 120 dk da, pH 4 asidik ortamında optimum 66,22 mg/g değerini elde edilirken tartarik asitle modifiye edilen adsorban ile aynı koşullarda 79,54 mg/g değeri elde edilmiştir [37]. Tablo 2.2'de farklı boyalar ile yapılan diğer biyosorpsiyon çalışmalarındaki sonuçlar verilmiştir.

Tablo2.2 Bazı tarımsal katı atıklar ile Langmuir izotermine göre katyonik ve anyonik boya adsorpsiyonu [38]

Adsorban	Kullanım şekli	Boya sınıfı	Boya ismi	Max.emilim (mg/g)
Fıstık kabuğu	doğal	anyonik	Günbatımı sarısı	13.99
Fıstık kabuğu	doğal	katyonik	Metilen mavisi	68.03
Hindistancevizi lif özü	doğal	anyonik	Asit pembesi	1.6
Hindistancevizi lif özü	doğal	katyonik	Radomin B	203.2
Pirinç kabuğu	yakılmış	anyonik	İndigo karmin	29.279
Pirinç kabuğu	doğal	katyonik	Metilen mavisi	40.588
Jüt lifi	karbon	anyonik	Eozin sarısı	31.489
Jüt lifi	karbon	katyonik	Malahit yeşili	136.586
Muz lifi	Doğal	anyonik	Asidik parlak mavi	4.42
Muz lifi	doğal	katyonik	radominB	8.5
Portakal kabuğu	doğal	anyonik	Asidik pembe 17	19.88
Portakal kabuğu	doğal	katyonik	Malahit yeşili	483.632
Muz kabuğu	doğal	anyonik	Kongo kırmızısı	18.2
Muz kabuğu	doğal	katyonik	Metilen mavisi	20.8
çam	Aktifleştirilmiş	anyonik	Asit mavisi 264	11.76
çam	Aktifleştirilmiş	katyonik	Metilen mavisi	5.56
turba	doğal	anyonik	Asit mavisi 25	14.4

kitosan	Aktifleştirilmiş	anyonik	Asit turuncusu 10	922.9
kitosan	Aktifleştirilmiş	anyonik	Asit kırmızısı 73	728.2
kitosan	Aktifleştirilmiş	anyonik	Asit kırmızısı 18	693.2
kitosan	Aktifleştirilmiş	anyonik	Asit yeşili 25	645.1
talaş	aktifleştirilmiş	katyonik	Metilen mavisi	111.46
kozalak	aktifleştirilmiş	katyonik	Metilen mavisi	142.24
kozalak	doğal	katyonik	Metilen mavisi	109.89
Fıstık kabuğu	doğal	katyonik	Reaktif siyah5	55.55
Kanala kabuğu	doğal	katyonik	Bazik kırmızı 46	49.00
Talaş	doğal	katyonik	kristal pembesi	37.83
Sarmısak kabuğu	doğal	katyonik	Metilen mavisi	82.64

2.6.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını çözelti denge derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe denir. İzoterm ise sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Adsorpsiyon kinetiği izotermelerden anlaşılabilir fakat adsorpsiyon hızı ile ilgili bilgi elde edilememektedir. Adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenek yapısını anlamak için adsorpsiyon izotermi çok yararlıdır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genel olarak tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç adsorpsiyon izotermi olarak bulunur.

Genellikle buhar fazındaki adsorpsiyon özelliklerini tespit üzere düzenlenen bu izotermelerin bazıları çözelti adsorpsiyonu içinde geçerlidir. Şekil 2.1'deki izoterm tiplerinde P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini verir. Buradaki P_0 doymuş buhar basıncını, C_0 ise doymuş çözeltinin derişimini göstermektedir.

İzoterm tipleri şunlardır;

Tip I: Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Mikrogözeneklerin dolması kısmen düşük basınçlarda ($< 0.1 P/P_0$) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon $\sim 0.5P/P_0$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

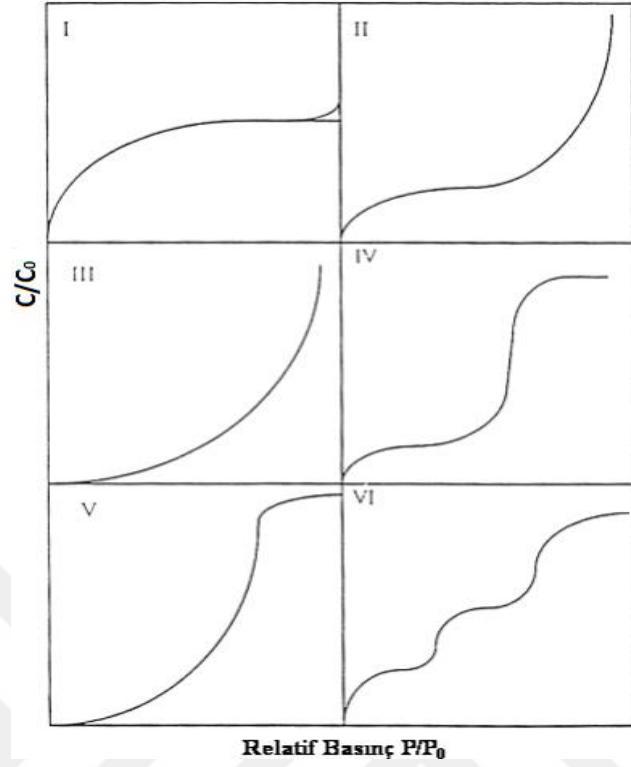
Tip II: Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı olan karbonlarda gözlenmektedir.

Tip III: Kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon miktarı çok az olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip IV: Kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 2.1 incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durum, dar ağızdan dolan gözeneğin geniş ağızdan boşalması olarak açıklanmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip V: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI: Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir .



Şekil 2.1 İzoterm tipleri

Adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan boyar madde miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en fazla kullanılan izoterm modelleridir [39].

2.6.6.1. Langmuir İzoterm Denklemi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu ve her alıcı noktanın yalnızca bir molekül adsorplama yapabileceğini ifade eder. Meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığındadır. Tüm adsorpsiyon alanları adsorban moleküllerine karşı eşit olarak çekim uygular ve adsorbe olan molekül diğer alanlardaki moleküllerle etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilkidir. İzoterm denklemleri her konsantrasyon aralığında kullanılabilir. Deneysel olarak 2.3 eşitliğindeki şekli ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b} \quad (2.3)$$

Denklemden;

q_e : Denge, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban),

C_e : Denge, adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mmol adsorplanan /L çözülti),

A_s : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /g adsorban),

K_b : Adsorpsiyon entalpi sabiti,

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y ekseninin kesim noktası $1/A_s K_b$, eğimi $1/A_s$ 'yi verir. A_s ve K_b 'nin büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesini belirtir. K_b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda biter, adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi anlamına gelir. A_s büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi yüksektir. Genellikle adsorpsiyon ısısı büyük ise K_b , adsorplayıcı geniş yüzey alanına sahip ise A_s büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denkleminde A_s terimi n'ye, K_b ise k'ya karşılık gelir [40,41].

2.6.6.2. Freundlich İzoterm Denklemi

Sistemlerin birçoğu Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun nedeni yüzeylerin genellikle homojen olmaması ve tutulan moleküller arasında etkileşmelerin oluşmasıdır. İdeal olmayan bu sistemler farklı ampirik izotermelere uyabilir. Bunlardan ilki Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genellikle zayıf etkileşimli adsorpsiyonda sonuçların çoğu orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi kullanılarak gösterilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösterir. 2.4'teki eşitlik ile ifade edilir;

$$\frac{x}{m} = kC_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel gösterimi;

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Denklemdede;

x : Tutulan boyar madde miktarı (mmol),

m : Adsorban miktarı (g),

q_e : Adsorbanın dengede adsorpladığı madde miktarı (mmol adsorplanan/g adsorban),

C_e : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L),

k : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi (adsorplananın adsorplama eğilimi).

Denklemdede x/m'e karşı C_e'nin logaritmik grafiğın eğiminden 1/n, y eksenini kesim noktasından log k sabitleri bulunur. k'nın büyük olması adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten gitmesi ile n'nin büyük olması ise izotermin düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n değerlerinin büyük olması adsorbanın adsorpsiyona eğilimli olduğunu ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir [39,40].

Freundlich izotermine göre düşük konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar, konsantrasyonun birinci kuvveti ile orantılı olup (n=1) Henry kanunu ile uyumludur. Yüksek konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar konsantrasyona bağlı olmayıp (n=∞) sabit bir k değerini gösterir. Orta konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon konsantrasyon ile birden küçük sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır (∞>n>1). Adsorpsiyon için denge sabiti 2.6 'daki eşitlik ile hesaplanır. Hesaplanan denge sabiti kullanılarak termodinamik sabitler hesaplanabilir.

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (2.6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.7)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (2.8)$$

Denklemdede;

K_c : Denge sabiti,

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L),

C_{Ae} : Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L)'dur.

ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 : Sırasıyla serbest enerji, entalpi ve entropidir.

$\log K_c$ 'ye karşı $1/T$ doğru grafiğinden ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 hesaplanabilir.

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar L-,S-, H- ve C- tipleridir. Ancak yüksek derişimlerde alt sınıfları vardır.

Giles izoterm sınıflandırılması aşağıdaki gibidir;

S-TİPİ: Bu izotermeler apsis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli moleküller arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkmaktadır.

L-TİPİ: Langmiur tipi izoterm olmakla birlikte apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Bu tip izotermelerde başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artış göstermez.

H-TİPİ: Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok seyreltik çözeltide dahi çok yüksek ilgi bulunmaktadır. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli etkileşimde, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar ve başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir noktadadır.

C-TİPİ: Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır. Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir [42].

2.6.6.3. Langmuir–Freundlich İzotermi

Model, Langmuir ve Freundlich modellerinin karışımıdır ve her iki yüzey (homojen ve heterojen) için uygulanır. Bu model eşitlik 2.9 da verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (2.9)$$

K_S [(L/ μ g)ⁿ] adsorpsiyon afinite katsayısı ve n lineer olmayan (nonlinear) indeksi gösterir [43].

2.6.6.4. Polanyi–Manes İzotermi

Heterojen yüzeylerde uygulanan bir izotermdir. Polanyi tarafından bulunan bu yöntem daha sonra Manes ve ekibi tarafından sulu fazdan organik kirleticilerin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılarak geliştirilmiştir [44,45].

Eşitlikler 2.10 ve 2.11 de verilmiştir.

$$q_e = q_m \times 10^{[a(\frac{\epsilon}{V_s})^b]} \quad (2.10)$$

$$\epsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) [\text{kJ/mol}] \quad (2.11)$$

a [(cm³)^{b+1}/(kgJ^b)] ve b değerleri PMM için uygulanan parametrelerdir. V_s adsorbatın molar hacmi, ϵ Polanyi adsorpsiyon potansiyeli, C_s adsorbatın sudaki çözünürlük değeri, R ideal gaz sabiti T ortam sıcaklığını ifade eder [46-48].

2.6.6.5. Dubinin-Raduschkevich İzotermi

Kritik sıcaklıktaki buharların mikro gözeneğe sahip katılarda adsorpsiyonu için kullanılan deneysel bir yöntemdir [49]. Bu model karakteristik özellikteki sorpsiyon

eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemlerde uygulanır [50]. D-R izoterm modeli düşük konsantrasyon aralığına uygundur ve her türlü yüzeyi tarif etmek için kullanılabilir [51]. Adsorpsiyon mekanizmasının Gaussian enerjisinin heterojen yüzeyde dağılımı ile incelenmesinde D-R izotermi uygundur [52]. D-R izotermi 1 mol iyonun çözültiden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Polanyi tarafından ileri sürülmüştür [53]. Daha sonra Dubinin-Radushkevich tarafından adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu hale getirilmiştir. D-R izoterminde aşağıdaki bağıntı kullanılır:

$$\ln Q = \ln Q_m - k \varepsilon^2 \quad (2.12)$$

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

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

Q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e :Çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

k :Adsorpsiyon sabiti (mol/kJ²)

R :Gaz sabiti (8,314 x 10⁻³ kJ/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

2.6.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini anlamak adsorpsiyon aşamalarını anlamak için gereklidir. Adsorpsiyon işleminde dört aşama bulunmaktadır. Birinci aşamada; adsorbat adsorbanı çevreleyen bir film tabakasına doğru difüze olur (yığın çözelti transportu). Bu aşama genellikle karışık gerçekleştiği için ihmal edilir. İkinci aşamada; adsorbat film tabakasından geçerek adsorbanın gözeneklerine ilerler (sınır tabakası difüzyonu). Üçüncü aşamada; adsorbat gözenek boşluklarından adsorpsiyon yüzeyine yönelir (parçacık içi difüzyon). Dördüncü aşamada; adsorbat ile adsorban arasındaki tutunma meydana gelir (sorpsiyon). Adsorban fazı hareketsiz olduğunda ilk aşama çok yavaş gerçekleştiğinden hızı belirleyen basamak olur. Son basamak ise çok hızlı gerçekleşir. Bu nedenle 2. ve 3. basamaklar hızı belirleyen en önemli basamaklardır. İkinci aşama adsorpsiyonun ilk dakikalarında, üçüncü aşama ise

adsorpsiyonun geri kalan süresinde gerçekleşir ve bu durum 3. aşamanın hızı tam olarak belirlediğini gösterir [54,55].

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için birçok model bulunur. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri bunlardan bazılarıdır ve sıklıkla kullanılır. Bazı tepkimeler kinetik açıdan gerçek derecelerden daha düşük derecelerde (psödo-derece) ele alınabilmektedir. Bu tür tepkimelerle çoğu kez hız bağıntısında yer alan maddelerden bir veya birkaçının derişiminin tepkime boyunca sabit kalması durumunda karşılaşılr. Daha çok çözücünün tepkimeye girdiği veya katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde psödo-derecelerden söz edilebilir.

Yalancı 1. Dereceden kinetik modeli 1. Dereceden hız ifadesidir ve denklem 2.13 ve 2.14 'teki gibidir:

$$dq_t / dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.13)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,303).t \quad (2.14)$$

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

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

k_1 : hız sabiti (1/dk)

Yalancı 2. Dereceden kinetik modeli 2. Dereceden hız ifadesidir ve yalancı 1. Derece kinetik modeli denge temas süresinin ilk 20-30 dk için uygulanabilirken yalancı 2. Dereceden kinetik modeli denge temas süresinin tümü için uygulanabilir. denklemleri 2.15 ve 2.16'daki gibidir;

$$dq_t / dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.15)$$

denklem düzenlendiğinde,

$$t/q_t = [1/k_2 \cdot Q_e^2] + (1/Q_e).t \quad (2.16)$$

k_2 = Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

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

$h = k_2 \cdot Q_e^2$ başlangıç sorpsiyon hızını veren ifadedir (mg/g.dk).

Parçacık içi difüzyon modeli ise mekanizmalı denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak ve hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. 2.17'deki eşitlik ile ifade edilir;

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (2.17)$$

C: Adsorpsiyon mekanizmasındaki sınır tabakasının kalınlığıdır. C değerinin büyümesi sınır tabakasının etkinliğinin de büyüdüğünü gösterir.

k_{id} : parçacık içi difüzyon sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{dk}^{1/2}$)

t : süre (dk)

Q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g) [56-58].

3. BOYA VE BOYAR MADDELER

Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri boyalardır. Günümüzde tekstil, resim, ve üretim endüstrisinde yaklaşık 100,000 farklı boya çeşidi kullanılıyor [59]. Endüstriyel talebi karşılamak için yılda yaklaşık 1.6 milyon ton boya üretiliyor ve bunun % 10-15 kadarı atık olarak sulara bırakılıyor [60]. Bu durum atık sularında yüksek oranda oksidasyon ve kötü koku anlamına gelmektedir [61]. Bu yüzden çevre temizliği açısından boyaların su ekosistemlerinden uzaklaştırılması kaçınılmaz. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ, KOİ, ve AKM içeren sulardır [62]. Marzinkowskinin (1998) raporuna göre 1 kg tekstil % 55 poliester, % 45 pamuk içerir ve yıkamak için 9-14 L su kullanılırken boyama için 75-96L su tüketilmektedir. Bu tür atık suların arıtımında adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon/flokülasyon, ozonlama, kimyasal ve foto-oksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Özellikle boyalı atıksuların arıtımında arıtma verimi yüksek olan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur [63].

Tablo 3.1 Boyaya renk veren fonksiyonel guruplardan bazıları [64].

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	- NO ₂ (veya =NO·OH)
Azo grubu	-N=N
Etilen grubu	-C=C=
Karbonil grubu	-C=O
Karbon-azot grubu	-C=NH ve -CH=N
Kükürt grubu	-C=S ve -C-S-S

3.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyanma özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınmaktadır. Aşağıda çözünürlüklerine, boyanma özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırması verilmiştir.

3.1.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

3.1.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşıması halinde çözünebilir özellik taşımaktadır. Boyar maddenin sentezi için kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünmüyorsa çözünen gruplar eklenerek boyar madde molekülü çözünebilir hale getirilebilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin çözünen (iyonik) grup içermesidir. Suda çözünebilir boyar maddeler tuz içeren grubun karakterine göre 3'e ayrılır.

3.1.1.1. (a) Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen grup olarak en fazla sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ ve $-\text{COO}^- \text{Na}^+$). Renk anyonun yapısından kaynaklanır. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyar maddeler anyonik boyar madde özelliklerindedir .

3.1.1.1. (b) Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grubun bazik özellikte olması ($-\text{NH}_2$) ve asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunması gerekir. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya organik asitler ($-\text{COOH}$) kullanılmaktadır.

3.1.1.1. (c) Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler

Hem asidik hem bazik gruplar içeren boyar maddelerdir. Bu boyalar bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral durumda anyonik boyar madde gibi davranırlar.

3.1.1.2.Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Su yerine farklı çözeltilerde çözünen boyar maddeleri farklı şekillerde sınıflandırabiliriz. Bunlar:

3.1.1.2. (a) Substratta Çözünen Boyar Maddeler

Suda çok küçük parçacıklar halinde dağılarak ve çoğunlukla sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıftadır.

3.1.1.2. (b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler

Bu sınıftaki boyar maddeler her türde organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerine renk vermede kullanılırlar.

3.1.1.2. (c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler

Çeşitli yöntemler ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar. Daha sonra elyaf içinde iken tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu yöntemle göre uygulanırlar.

3.1.1.2. (d) Polikondenzasyon Boyar Maddeler

Elyaf üzerine uygulanma sırasında veya uygulandıktan sonra kendisi ile veya farklı moleküllerle büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bu boyalar elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapısında disülfürleri oluştururlar.

3.1.1.2. (e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler

Bu türde iki ayrı bileşen elyaf içerisinde kimyasal reaksiyonla oluşturulur. Bu bileşenler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftasiyaninler bu boyar madde sınıfı içerisinde yer alır.

3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyar maddenin moleküler ve kimyasal yapısı ile değilde onun hangi yöntemle elyafı boyayabileceğine bakarlar. Bu yüzden bu yöntemlere bakarak boyar maddeler sınıflandırılır:

3.1.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda bulundurlar. Pozitif yük taşıyıcısı olarak azot atomu veya kükürt atomu bulundurlar. Moleküler yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ederler. Anyonik grup bulduran liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar maddenin katyon grubu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Katyonik boyar maddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama şarttır. Işık ve yıkama haslıkları düşük seviyededir .

3.1.2.2. Asit Boyar Maddeler

Genel formülleri $R - SO_3^{-2}Na^+$ şeklinde yazılır. Molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-HSO_3^-$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) bulundurlar. Bu boyar maddeler genellikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, derive besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu sınıfa asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapıyor olması ve organik asitlerinin tuzlarına sahip oluşlarıdır. Asit boyar maddeleri aynı zamanda anyonik boyar maddeler sınıfına girerler. Sülfonik grup içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik sınıfındadır fakat boyama yöntemleri farklı olduğundan asit boyar maddeler sınıfına girmez. Asit boyar madde- elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

3.1.2.3 Direkt Boyar Maddeler (Substantif Boyar Maddeler)

Bu sınıf çoğunlukla sülfonik, nadiren de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Kimyasal yapı yönünden direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir çizgi bulunmaz. Boyama yöntemleri farklıdır. Direkt boyar maddeler ön işlem yapılmadan (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan çekilirler. Elyafın iç liflerinde kimyasal bağ meydana getirilmeden depo edilirler. Renkli olan bölümde bazik grup bulduran direkt boyar maddeler, sulu çözeltilerinde zwitter iyon şeklindedirler. Suyu karşı dayanıklılığı (yas haslıkları) fazla yoktur. Ancak boyama sonrasında yapılabilecek işlemlerle yas haslıkları arttırılabilir.

3.1.2.4 Mordan Boyar Maddeler

Mordan kelimesi boyar maddeyi elyafa bağlayan madde ve bileşik anlamı taşımaktadır. Doğal ve sentetik boyar maddelerin birçoğu bu sınıftadır. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulundurulur. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararlı bileşik oluşturamazlar. Bu yüzden hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı affiniteyi (ilgi) gösteren mordan, öncelikle elyafa yerleştirilir daha sonrasında ise elyaf ile boyar madde reaksiyona sokularak suda çözünmeyen bileşik oluştururlar. Bu şekilde boyar maddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanmış olur. Mordan şeklinde suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyon olan kısımları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen etkileşimler oluşturur. Günümüzde krom tuzları yün boyamada öncelikle kullanılmaktadır.

3.1.2.5 Reaktif Boyar Maddeler

Elyafın sahip olduğu fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ yapabilen reaktif gruplara sahip boyar maddelerdir. Selülozik elyafın boyanması yanında son zamanlarda geliştirilen bu boyar maddeler yün, ipek ve poliamid boyanmasında da ayrıca kullanılır. Gerçek kovalent bağ yardımı ile elyafa güçlü bir şekilde tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmında bulunur. Reaktif boyar maddelerin genelinde bulunan ortak özellik kromofor taşıyan renkli grupla beraber reaktif ve moleküle çözünürlük kazandıran grup içermesidir.

3.1.2.6 Küpe Boyar Maddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bu maddeler indirgeme sonucu suda çözünür hale getirilirler. Bu şekilde elyafa emdirilirler ve oksidasyonla tekrar çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için ise hava oksijeni kullanılır. İndirgeme yardımı ile boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Oluşturulan sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddelerde olduğu gibi elyaf affinitesi yüksektir. Genellikle selülozik elyaflarda kullanılırken bazen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eski

zamanlardan beri bilinmektedir. Bu sınıftaki karbonil grubunun oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimine neden olur.

3.1.2.7 İnkisaf Boyar Maddeleri

Elyaf üzerinde tutunarak son şekline dönüştürülen bütün boyar maddeler bu sınıfta yer alır. Azoik boyar maddeler olarak da isimlendirilen Naftol-AS boyar maddeleri ve ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftadır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa geçirilir sonrasında ikinci bileşenle reaksiyona girilerek suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işlemle birçok renk çeşiti elde edilir.

3.1.2.8 Metal-Kompleks Boyar Maddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddelerinin metal iyonlarının kompleks oluşturması sonucu oluşturulan boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu etkilidir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olarak ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri pamuk, deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

3.1.2.9 Dispersiyon Boyar Maddeleri

Suda çok az miktarda çözünebilen ve bu yüzden sudaki dispersiyonları şeklinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde boyama sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yardımı ile alınır. Boyama işlemi boyar maddenin elyaf üzerinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilir. Dispersiyon boyar maddeleri özellikle poliester elyafın boyanması için kullanılır. Ek olarak poliamid ve akrilik elyafı bu boya türleri ile boyanabilir.

3.1.2.10 Pigment Boyar Maddeleri

Organik ve anorganik pigmentler ile tekstil elyafı boyanabilmektedir. Genellikle organik olanları tercih edilir. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapamazlar. Bağlayıcı

madde olan sentetik reçineler yardımı ile elyaf üzerine tutunurlar. Suda çözünmediklerinden dolayı sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde küçük parçacıklar halinde dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirilme işleminden sonra bozunmaya uğrar. Pigment boyar maddelerin kumaşda ince dağılmış açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları yüksektir. Sürtünme haslığının iyi olmayışı, istenilen her rengin özellikle koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava nedeniyle parçalanabilmesi, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi uygun olmayan özellikleridir. Bu olumsuzlukları gidermek için son yıllarda araştırmalar yapılmış ve gelişmeler elde edilmiştir [65].

3.1.3 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırma yaparken moleküler yapı baz alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki bölümleri de baz alınabilir. Aşağıda boyar maddelerin sentez ve pratik uygulamaları düşünülerek elde edilen kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyar maddeler;

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Aza annulen boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri
- İndigo boyar maddeleri
- Kinonimin boyar maddeleri
- Antrakinin boyar maddeleri

olmak üzere 10 gruba ayrılabilir [65,66].

3.1.3.1 Azo Boyar Maddeleri

Bu sınıf organik boyar maddelerin en önemli türüdür. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışındaki tüm boyar maddelerin yapısında azo grubu yer almaktadır.

Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu yardımı ile (-N=N-) karakterize edilmektedir. Gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup diğeri ise aromatik veya heterosiklik halka olabilir. Bundan dolayı molekül en az bir aril grubu içerir. Azo boyar maddeleri genel olarak $Ar-N=N-R$ şeklinde gösterilebilir. Burada ki -R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubu olabilir. Alifatik gruba sahip azo boyar maddelerinin renk yoğunlukları yüksek değildir fakat renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyar maddelerde azo grubu yer almaz. Bu sınıftaki tüm boyar maddeler sentetik olarak üretilirler. Sentezlerin sulu çözeltisi içinde kolaylıkla değiştirilebilmesi nedeniyle çok sayıda azo boyar maddesi elde edilebilir. Moleküldeki azo grubuna bağlı olarak mono-, dis-, tris-, tetrakis... azo boyar maddeleri şeklinde tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla sayıda içeren sınıfa poliazo boyar maddesi de denilir. Bir azo boyar maddesi formülü, sistematik adı ve pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir [65]. Genel olarak azo boyar maddeleri asidik ve bazik olmak üzere 2 sınıfa ayrılır:

3.1.3.1 (a) Asidik Azo Boyar Maddeleri

Asidik azo boyar maddelerin yapısında bir veya birkaç sülfü grup yer almaktadır. Ek olarak karboksil grup içeren asidik boyar maddeler de yer alır. Bu boyar maddeler suda çözünebilen sodyum tuzları şeklinde kullanılırlar. Asidik azo boyar maddeler çoğunlukla yün ve elyafların boyanmasında kullanılmaktadır.

3.1.3.1 (b) Bazik Azo Boyar Maddeleri

Bazik azo boyar maddelerin yapısında bir yada birkaç amino grup bulunmaktadır. Ayrıca sülfü- karboksil grubu bulunmaz. Bu boyar maddeler suda çözünmediğinden HCl ile oluşturdukları tuzları şeklinde kullanılırlar. Tekstil sanayisinde bu boyar maddeleri kullanılmaz. Bazik azo boyaların kullanım alanı daha çok deri ve kağıt sanayi üzerinedir [67].

3.1.3.2 Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri

Bu sınıftaki boyar maddeler moleküllerinde nitro ve nitrozo grubuyla beraber elektron verici grup da bulundurlar. Nitro veya nitrozo grubu elektron verici grup ile orto konumunda yer alırlar. Nitrozo boyar maddelerinde fenol veya neftoller HNO_2 ile titre edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri farklı boyar maddelerin sentezinde de kullanılır. Tek olarak boyar madde özelliği taşımadıklarından kullanılamazlar. Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturuca özelliğe sahiptir. Ağır metal tuzları ile oluşturdıkları kompleksler boyar madde karakterindedir. Hidroksi nitrozo bileşikleri ve ağır metal tuz kompleksleri pigment veya (eğer başlangıç maddesi süflon grubu içeriyorsa) asit boyar madde özelliğine sahiptir. 1- nitrozo-2 naftol 'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigmentrün B) ışık hasılığının yüksek olması sebebiyle duvar kağıdı ve badana boyasında kullanılır. 1-nitrozo-2-naftol-6-süflon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu naftolgrün B olup bu yün, ipek ve kağıt boyanmasında kullanılır. Ek olarak bu boyar maddeler donuk rengi ve ekonomik olması sebebiyle askeri kamuflaj boyar maddesi olarak da kullanılır.

3.1.3.3 Polimetin Boyar Maddeleri

Bu sınıf renkli bileşiklerin önemli bir kısmını oluşturur. Yapısındaki q yüküne bakılarak polimetin boyar maddeleri sınıflandırılabilir. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeleri olarak sınıflandırılır. Ek olarak metin zincirinin uzunluğuna bakılarak da sınıflandırma yapılabilir. Zincirde $n=0$ ise monometin boyar maddesi, $n=1$ ise trimetin (veya karbo), $n=2$ ise pentametın (veya dikarbo) boyar maddeleri adı verilmektedir.

3.1.3.4 Arilmetin Boyar Maddeleri

Arilmetin boyar maddelerinin genel formülleri Ar-X-Ar olarak gösterilebilir. Bu formülde X, -CH= veya -N= olabilir. X 'in -CH= olduğu koşullarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, -C (Ar) şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri olarak adlandırılır. Bu grup -N= ise aza türevidir. Arilmetin boyar maddelerinin hepsinde ve bunların aza analoglarında X 'le gösterilen bu grup adsorpsiyon kinetiğinin ana unsurudur. Bu tür boyar maddelerin çok sayıdaki reaksiyonu bu grubun elektrofilik

özelliğinden kaynaklanır. Arilmetin boyar maddelerinin aza analogları, kinominin, azin, oksazin ve tiazin sınıflarına ayrılmaktadır. Tiyazinler, kükürt grubu taşırlar ve tiyazin boyar maddelerinin en popüler üyesi metilen mavisidir. Bu tür boyar maddeler sınırlı haslık özellikleri sebebiyle tekstil alanında çok fazla kullanılmaz.

3.1.3.5 Aza Annulen Boyar Maddeleri

Kapalı bir sistemin aromatik yapıda olduğu moleküler orbital teorisi olarak adlandırılan Huckel kuralına göre $(4n+2)$ π elektronlarının sayısı ile belirlenir. $n=1, 2, 3, \dots$ gibi sayma sayıları olduğunda 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemlerin aromatik olabileceği düşünülür fakat aromatikliğin gerçekleşebilmesi için ayrıca elektronların bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekmektedir. Sıra ile C=C ve C-C bağ yapısına sahip olan bir monosiklik halka $[n]$ annulen olarak da adlandırılabilir. $[n]$, π elektronlarının sayısını belirtir. Annulen tipi boyar maddelerin en bilinenleri kanın ve yeşil yapraklıların boyar maddeleri ile ftolasiyanin boyar maddeleridir.

3.1.3.6 Karbonil Boyar Maddeleri

En az iki karbonil grubu içeren ve ek olarak moleküler yapısında konjuge çift bağlar taşıyan boyar maddelerdir. Bu yapıya sahip bileşiklerde karbonil grupları, moleküllerinde uzun zincirli olmayan konjuge sistem bulunmasına rağmen uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluştururlar. Örneğin; antrakina 1-, 1,4- ve 1,5-konumlarında elektron verici grupların bağlanması ile görünür bölgede adsorpsiyon yapan bileşikler oluşturulabilir. Yeşil renkli azo boyar maddesinin moleküler yapısı çok karmaşık olmasına rağmen 1,4- difenilamino antrakina gibi basit yapıdaki ve karbonil grubu içeren boyar maddesi ile bu rengi elde edecek bir bileşik oluşturulur.

3.1.3.7 Kükürt Boyar Maddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan elde edilen, suda çözünmeyen, büyük moleküllere sahip ve renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak sınıflandırılır. Bm-S-S-Bm şeklinde formülize edilebilirler. Bu sınıf boyar maddeler, bazik ortamda Na_2S ile ısıtılırsa

disülfür grupları (...-S-S...) merkaptto gruplarına (...-S-Na⁺) dönüşerek suda çözünme özelliğine sahip leuko bileşikleri oluşturur. Elde edilen bileşiğin tutunma özelliği yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilir. Elyaf tarafından tutulan monomer molekülleri, yıkamadan sonra havadaki oksijen ile yükseltgenerek elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç formuna dönüşürler. Bu kinetikleri ile küpe boyar maddelerine benzerler. Bu sınıftan farkları kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında ucuz olmayan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise Na₂S kullanılır [65].

3.1.3.8 İndigo Boyar Maddeleri

Doğal olarak bitkilerde bulunan indikanın fermantasyonla glikoz ve indoksile dönüştükten sonra havadaki oksijen ile oksitlenerek indigoya dönüşmesi şeklinde üretilmektedir. Ek olarak sentetik yoldan 2-nitrobenzaldehitin asetonla tepkimeye sokulduktan sonra bazik ortamda indigoya dönüşümüyle elde edilmektedirler. Asidik tuzları şeklinde üretilirler. İndigo, indigo türevleri, tioindigo ve tioindigo türevlerinin bu grupta olduğu belirtilmiştir [66].

3.1.3.9 Kinonimin Boyar Maddeler

Bu sınıfta olan boyar maddeler kinonimin ve p-kinondiimin türevleri şeklindedir. Bu bileşikler kolayca tepkimelere girebilmektedir. İndirgenme yolu ile aminlere ve diaminlere dönüşmektedirler. Kinonim boyar maddesinin molekül yapısına aril türevlerinin bağlanmasıyla kinonaniller elde edilir. Kinonanillerin aril radikallerine, azotun konumuna bakılarak para konumuna elektron verici ya da elektron alıcı gruplar bağlanırsa daha koyu renkli boyar maddeler üretilmektedir. Bu sınıfta indamin, indoanilin ve indofenoller bulunmaktadır. İndamin, indoanilin ve indofenoller bazik ve mineral etkisine karşı dirençlidirler, seyreltik asitler ile hidrolize uğrayarak kinoniminler ve kinonlara dönüşürler. Örnek olarak oksazinler, tiazinler ve azinleri verebiliriz. Bu boyalar genellikle deri boyamada kullanılırlar.

3.1.3.10 Antrakinon Boyar Maddeler

Antrakinon boyar maddeler antrakinon türevleridir. Bu sınıfta ki boyar maddeler; oksi-antrakinon, asidik antrakinon ve polisiklik küpe boyar maddeleridir. Oksi-antrakinon boyar maddeleri antrokinon türevleridir. Dioksi-, trioksi- ve polioksi- olarak adlandırılabilirler. Dioksiantrokinon sınıfının en önemlisi alizarin kırmızı boyar maddeleridir. Trioksiantrakinonlar teknik öneme sahiptir. 1,2,3-trioksi antrokinon antragalloldur ve antresen kahvesi ve alizarin kahve boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [67].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları

Deneyde kullanılan kuşburnu çekirdekleri Yozgat yöresinden toplandı. Deneyde %98'lik Merck H₂SO₄ ve %85'lik Merk H₃PO₄ asitleri adsorbanın aktifleştirilmesi amacıyla kullanıldı. Asitle muamele edilmiş adsorbanın nötrleşme işlemi hazırlanan 0,1 M NaHCO₃ (sodyum bikarbonat) ile yapıldı. 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ortamın pH'ı ayarlandı.

4.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisia XB 220A 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-30 kV	Bozok Üniversitesi
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spectrum Two	Bozok Üniversitesi
UV-Vis Spektrometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR Hei Standart	Bozok Üniversitesi
pH metre	Hanna HI 221	Bozok Üniversitesi
Elementel analiz cihazı	LECO-932 CHNS-O	Bozok Üniversitesi
BET	Mikromeritics Gemini VII 2390	Erciyes Üniversitesi

4.3. Adsorban Hazırlama

Bu çalışmada derişik H₂SO₄, derişik H₃PO₄ ve bu asitlerin eşit hacimde alınması sonucu oluşturulan H₂SO₄ -H₃PO₄ karışımı ile muamele edilmiş, kurutulmuş kuşburnu çekirdeklerinden oluşan 3 farklı adsorban kullanılmıştır.

4.3.1. H₂SO₄ Çözeltisi ile Muamele

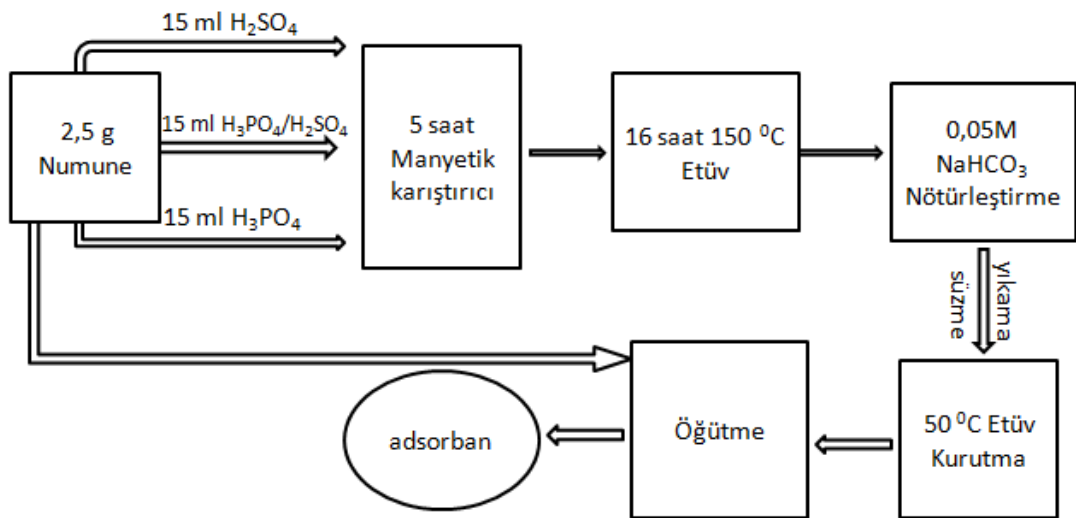
2,5 g kuşburnu çekirdeği öğütülmeden 100 ml erlene kondu ve üzerine 15 ml %98'lik H₂SO₄ ilave edildi. 5 saat manyetik karıştırıcıda 250 rpm ile karıştırıldı ve 150 °C lik etüvde 16 saat bekletildi. 0,05 M lık NaHCO₃ (sodyum bikarbonat çözeltisi) ile yıkama suyu pH 7,0 oluncaya kadar yıkandı. 50 °C deki etüv içerisinde kurutuldu.

4.3.2. H₃PO₄ Çözeltisi ile Muamele

2,5 g kuşburnu çekirdeği öğütülmeden 100 ml erlene kondu ve üzerine 15 ml %85'lik H₃PO₄ ilave edildi. 5 saat manyetik karıştırıcıda 250 rpm ile karıştırıldı ve 150 °C lik etüvde 16 saat bekletildi. 0,05 M lık NaHCO₃ ile yıkama suyu pH 7,0 oluncaya kadar yıkandı. 50 °C deki etüv içerisinde kurutuldu.

4.3.3. H₂SO₄ -H₃PO₄ Çözeltisi ile Muamele

2,5 g kuşburnu çekirdeği öğütülmeden 100 ml erlene kondu ve üzerine 7,5 ml %98'lik H₂SO₄ ve %85'lik H₃PO₄ ilave edildi. 5 saat manyetik karıştırıcıda 250 rpm ile karıştırıldı ve 150 °C lik etüvde 16 saat bekletildi. 0,05 M lık NaHCO₃ ile yıkama suyu pH 7,0 oluncaya kadar yıkandı. 50 °C deki etüv içerisinde kurutuldu. Adsorban hazırlama basamakları şematik olarak Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Adsorban Hazırlama Basamakları

4.4. Yüzey Karakterizasyonu

4.4.1. BET ve BJH Yüzey Alanı Analizi

Micromertitics Gemini marka yüzey analiz cihazı ile sonuçlar alınmıştır. BET analizinde cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g). Analizler boş denge tüpü kullanılarak statik volumetrik metotla, adsorplayıcı azot gazı kullanılarak alındı.

BJH modeli ise 1951 yılında Kelvin denkleminde göre çok tabakalı adsorpsiyonlar için türetilmiştir. Makro ve mezo gözenekli yapılar için en fazla tercih edilen yöntemdir fakat 1 nm altında ki gözenek boyutlarında güvenilir bilgi vermemektedir [68].

4.4.2. Nötral Yük Noktası pH_{pzc}

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'si (izoelektrik noktasındaki pH değeri) adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir. Bu çalışmada nötral yük noktası bulunurken 0,1 M KCl çözeltisine 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl eklenerek pH değerleri 2-10 arasında ayarlandı. Daha sonra 0,1 g örnek pH'ları ayarlanmış 0,1 M 40 ml KCl çözeltisinde 24 saat çalkalandı. İlk pH ve denge pH değerleri bulundu. y eksenine $pH_{ilk}-pH_{final}$ değeri x eksenine pH_{ilk} değeri yerleştirildi ve x ekseninin y eksenindeki değerinin 0 olduğu notaya bakılarak pH_{pzc} değeri hesaplandı [69].

4.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Odaklanmış elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden mikroskop türüdür. Aktive edilmeden önceki ve aktivasyon sonrasında elde edilen bazı numunelerin SEM görüntüleri 500, 1000, 2000 ve 4000 büyütme oranları için Jeol-30 kV model elektron cihazı kullanılarak belirlenmiş ve oluşan gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. Uygun büyütme oranlarındaki görüntüler seçilmiştir.

4.4.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik enerjinin genellikle 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} arasındaki dalga boylarındaki soğurma spektroskopisine kızıl ötesi soğurma spektroskopisi (IR) denir [70]. Numune yüzeyindeki fonksiyonel grupları bulmak için kullanılan bir yöntemdir. Hazırlanan örneklerin yapısal karakterizasyonu için infared spektrumları, Perkin Elmer marka Spectrum Two model FTIR cihazı ile alındı.

4.4.5. Elementel Analizi

Numunelerin element analizleri LECO-932 CHNS-O marka elementel analiz cihazı ile alınmıştır.

4.4.6. Boehm Titrasyonu

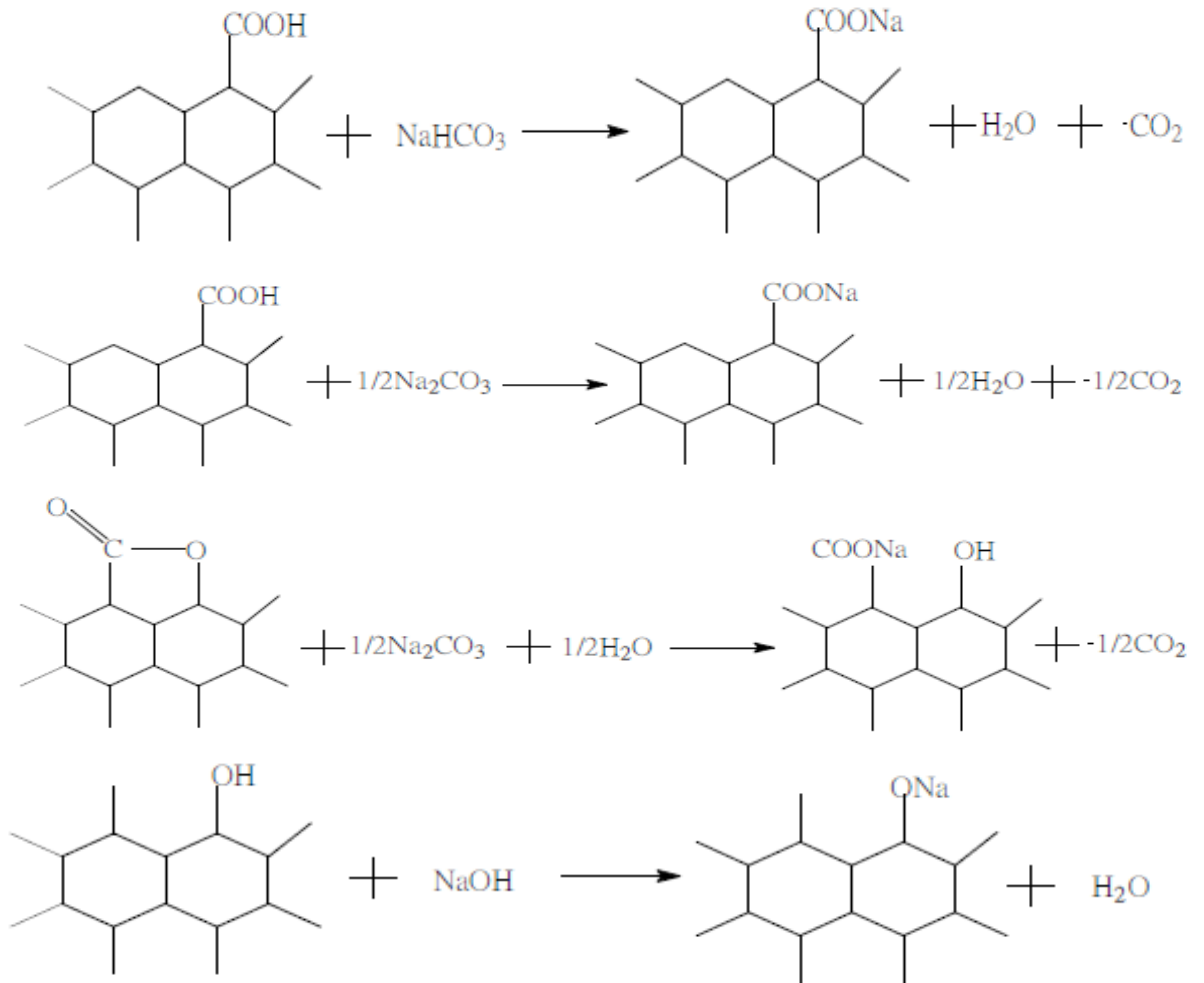
Aktifleşmiş karbon üzerindeki farklı fonksiyonel grup sayısını belirlemek için boehm titrasyonu kullanılır. Şekil 4.3'de fonksiyonel grupların yapıları, Şekil 4.2'de de fonksiyonel grupların NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH ile reaksiyonları verilmiştir. Fenolik grup bulmak için sodyum hidroksit titrasyonu sonucu bulunan değerden sodyum karbonat titrasyonu sonucunda bulunan değer çıkarılır. Sodyum bikarbonat titrasyonu sonucu bulunan miktar karboksilik grubu verir. Sodyum karbonat titrasyonu sonucu bulunan değerden sodyum bikarbonat titrasyonunun değeri çıkarılarak laktonik grup miktarı bulunur. Bu yöntemle gruplar ayrı ayrı hesaplanır. Aktifleştirilmiş karbonun yüzeyindeki asidik ve bazik özellikleri belirlemek için birkaç şekilde Boehm titrasyon metodu uygulanır:

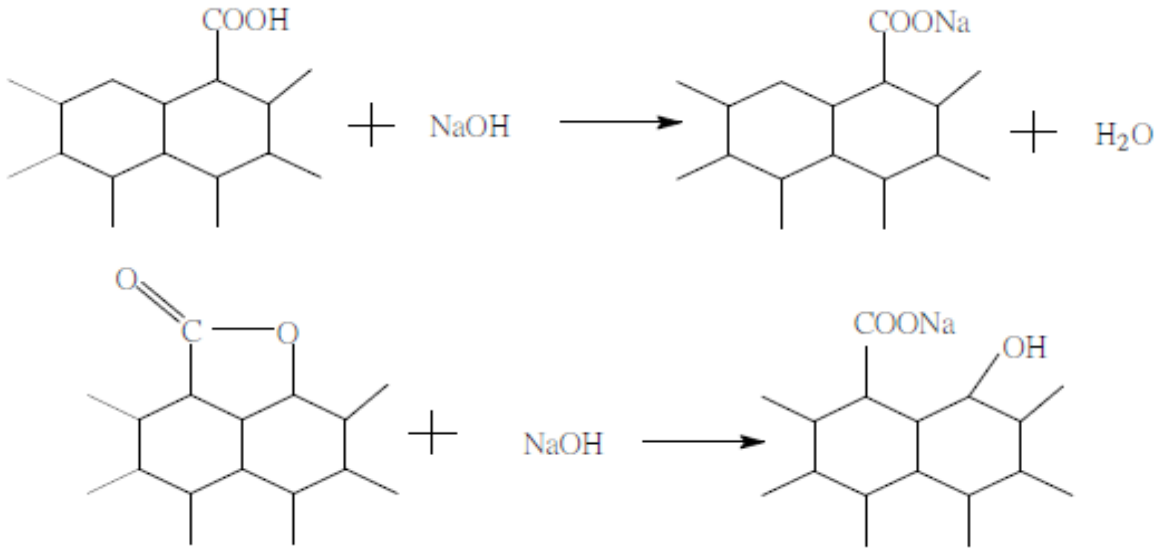
İlk metotta 0,15 g örnek madde alınarak üzerine 20 ml 0,05 M sırasıyla NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , HCl konulur ve 96 saat çalkalanır. Filtre edildikten sonra 0,1 M HCl ve NaOH ile nötrale edilir. NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 ün nötralizasyonu HCl ile HCl nin nötralizasyonu NaOH ile yapılır.

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

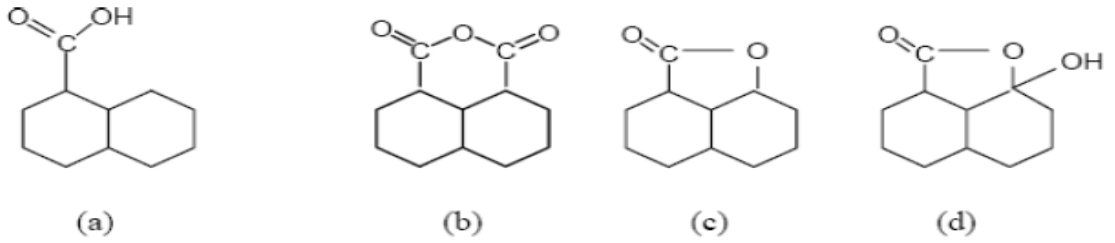
$$C_{\text{NaOH}} \times 20 \cdot 10^{-3} = 0,1\text{ M} \times V_e \quad (V_e = \text{eşdeğer noktaya ulaşılan kadar eklenen HCl hacmi})$$

Bu denklemden n_{NaOH} değeri bulunur ve başlangıçtaki 1 mmol NaOH dan çıkarılarak karboksilik, laktonik ve fenolik grupların nötralizasyonu için gereken NaOH mikratı hesaplanır. Bu işlem sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve hidroklorik asit için uygulanarak hangi grup için ne kadar reaktif kullanıldığı belirlenerek yüzeydeki fonksiyonel grupların sayısı belirlenmeye çalışılır [80]. Çalışmamızda kullanmış olduğumuz ikinci metotta 0,5 g örnek üzerine 40 ml 0,1 M NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve HCl 100 ml lik şişelere konular, 24 saat çalkalanır ve filtre edilir. 0,1 M HCl ile 20 ml lik kalan bazlar (NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3) titre edilir. Kalan 20 ml asit (HCl) ise 0,1 M NaOH ile titre edilir [71]. NaOH, NaHCO_3 ve Na_2CO_3 ün laktonik, karboksilik ve fenolik gruplar ile olan tepkimeleri aşağıda verilmiştir [72].





Şekil 4.2 NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ ün laktonik, karboksilik ve fenolik gruplar ile olan tepkimeleri



(a)

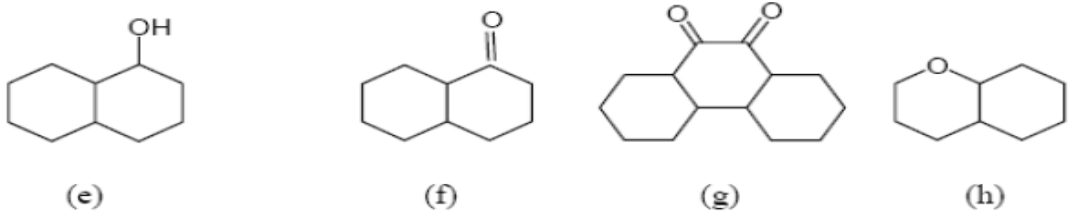
(b)

(c)

(d)

a : karboksil grubu

b, c, d : lakton grupları



(e)

(f)

(g)

(h)

e : fenol grubu

f,g,h : kinon grupları

Şekil 4.3 Fenol, lakton ve karboksil grupların yapıları [73]

4.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 50 mL'lik erlenlerde kesikli (batch) proses ile yapıldı. Adsorban olarak kullanılacak aktive edilmiş 0,1 g kuşburnu çekirdekleri tartılarak içerisinde farklı konsantrasyonlarda 30 mL metilen mavisi çözeltisi bulunan erlenlerin içine kondu. pH'ları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlandıktan sonra erlenler karıştırıcıya yerleştirilerek 250 rpm hızda 5 saat 25 °C de karıştırıldı. Numuneler alınarak santrifüjlendi ve numunelerdeki boya adsorbansı Uv-Vis Spektrometresi ile 665 nm de tayin edildi. Daha önceden hazırlanan ve EK 1'de verilen çalışma eğrisi yardımı ile adsorplanan boya miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı;

$$Q=(C_0-C)V/m \quad (4.1)$$

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 = Adsorbantı miktarı (g)

4.5.1. Adsorpsiyona pH Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde başlangıç pH'ının boya giderimine etkisi araştırılarak optimum pH tespit edilmeye çalışılmıştır. pH 2-10 aralığında sekiz farklı pH'da çalışma yapılmıştır.

100 mL'lik erlenlere 0,1'er g numune, 30 mL 100 ppm derişiminde MM'si konuldu. pH'lar 2-10 aralığında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile ayarlandı. Erlenlerin ağzı kapatılıp karıştırıcıya kondu ve 5 saat 25 °C de çalkalandı. Daha sonra alınan çözeltiler santrifüjlenerek sıvı kısımlarının pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi.

4.5.2. Adsorbsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

1000 ppm'lik M.M çözeltilisinden, 50 mL'lik erlenlere 50, 100, 150, 200, 400, 600 ve 800 ppm'lik 30 mL M.M'si çözeltileri hazırlanmıştır. pH'lar 0,1 M NaOH ile pH 10'a ayarlanmıştır. Erlenlere 0,1'er g adsorban konuldu. 25 °C de 5 saat boyunca 200 rpm de karıştırıldı ve 5 saatin sonunda karıştırıcıdan alınıp santrifüjlendi. Çalışma eğrisi kullanılarak UV ölçümü sonucunda adsorpsiyon miktarı belirlendi.

4.5.3. Adsorbsiyona Sıcaklığın Etkisi

100, 200 ,300,400, 600 ve 800 ppm'lik M.M çözeltileri hazırlandı. 0,1 g KÇ 100, 200 ve 300 ppm'lik çözeltilere, 0,1 g KKÇ ve SKÇ 400, 600 ve 800 ppm'lik MM'si çözeltilerine konularak çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH ile pH 10'a ayarlandı. 25, 35, 45 ve 60 °C'deki su banyolarında 5 saat 200 rpm'de çalkalandı ve adsorpsiyon miktarları UV cihazı ile ölçüldü.

4.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

50, 75, 100 ppm'lik MM çözeltileri hazırlanarak 100 mL'lik erlenlere 0,1 g adsorban konuldu. pH'lar 0,1 M NaOH ile pH 10'a ayarlandı. 200 rpm ile çalkalanan numunelerden 5, 10, 15, 30 ,45 ,60, 90, 120, 150, 180 ve 240. dakikalarda örnekler alınarak adsorpsiyon miktarları belirlendi.

4.6. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

MM'si adsorpsiyonu yapılan 0,1 g numune 30 mL 1 M HNO₃ ile 1 saat 200 rpm'de çalkalanarak desorpsiyonu yapıldı ve saf su ile pH 7 olana kadar yıkandı. Tekrar adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Aynı işlem 5 kez tekrarlanarak adsorpsiyon kapasiteleri ölçüldü ve grafik oluşturuldu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1. BET ve BJH Analiz Sonuçları

Hazırlanan adsorbanların BET ve BJH yüzey analizi sonuçları Tablo 5.1 ve Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.1 BET analiz sonuçlarına göre yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu

Adsorban cinsi	Birim miktara düşen yüzey alanı (m ² /g)	Birim miktara düşen gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek boyutu (nm)	Doyurulma basınçları (mm Hg)	Bağlı basınç (P/P ₀)
KÇ	0,0436	0,000201	18,40697	697	0,98
FKÇ	0,2201	0,001149	20,87676	701	0,98
SKÇ	0,0459	0,000297	25,89564	687	0,98
KKÇ	1,7739	0,006791	15,31280	714	0,98

Tablo 5.2 BJH analiz sonuçlarına göre yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu

Adsorban cinsi	Birim miktara düşen yüzey alanı (m ² /g)	Birim miktara düşen gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek boyutu (nm)	Doyurulma basınçları (mmHg)
KÇ	0,021	0,000205	39,0624	697
FKÇ	0,169	0,001132	26,7182	701
SKÇ	0,030	0,000320	42,1422	687
KKÇ	0,588	0,005583	37,9788	714

Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'den alınan BET ve BJH sonuçlarına göre adsorbanlarımızın gözenek boyutları mezo gözenek yapısındadır (2 nm-50 nm) [73]. Tablo 5.1 deki sonuçlara göre FKÇ nin yüzey alanında ve gözenek hacminde KÇ ye göre yaklaşık 5 katlık bir artış olduğu gözlenirken gözenek boyutunda çok az artış olduğu görülmektedir. SKÇ nin yüzey alanı ve gözenek hacminde önemli bir değişiklik olmazken gözenek boyutlarında kıyaslanabilir artış gözlemlendi.. Bu sonuçlara bakıldığında sülfürik asit muamelesinin sadece gözenek boyutunu arttırdığı fakat yüzey alanında önemli bir değişiklik yapmadığı, fosforik asit muamelesinde gözenek boyutunda değişiklik olmazken yüzey alanında anlamlı artış olduğu, fosforik asit ve sülfürik asit karışımı ile yapılan modifikasyon sonucunda gözenek boyutları hafif küçülürken yüzey alanı ve gözenek sayısında

önemli artışlar olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.1 deki sonuçlara göre bağıl basınç (P/P_0) değerinin 0,98 olması mikrodan çok makro gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 5.1 ve 5.2'deki sonuçlardan BJH ile BET analizi arasında sayısal farklılıklar olmasına karşılık artış ve azalmalarda paralellik olduğu görülmektedir. FKÇ'nin yüzey alanı azalırken KKÇ'nin yüzey alanı artışının çok yüksek olduğu görülmektedir. Gözenek hacminde SKÇ için önemli bir değişiklik görülmezken KKÇ nin gözenek hacminde önemli artışlar dikkat çekmektedir. Gözenek boyutları ölçümlerinde ise sadece FKÇ de değişiklik göze çarpmaktadır. BET analizine göre FKÇ de gözenek boyutu artarken BJH ölçümünde azalma gözleniyor. Diğer sonuçlar da paralellik göstermektedir.

Ek 2,3,4 ve 5'de BET izoterm grafikleri verilmiştir. Grafiklere bakıldığında benzer sonuçlar alındığı görülmüştür. Grafiklerin hepsi $c < 1$ değerinde ve şekil olarak da tip 3 izoterm modeline uygun olduğu anlaşılmıştır. Tip 3'e göre maddelerimiz asimtot olmadığı için çok katmanlıdır [74].

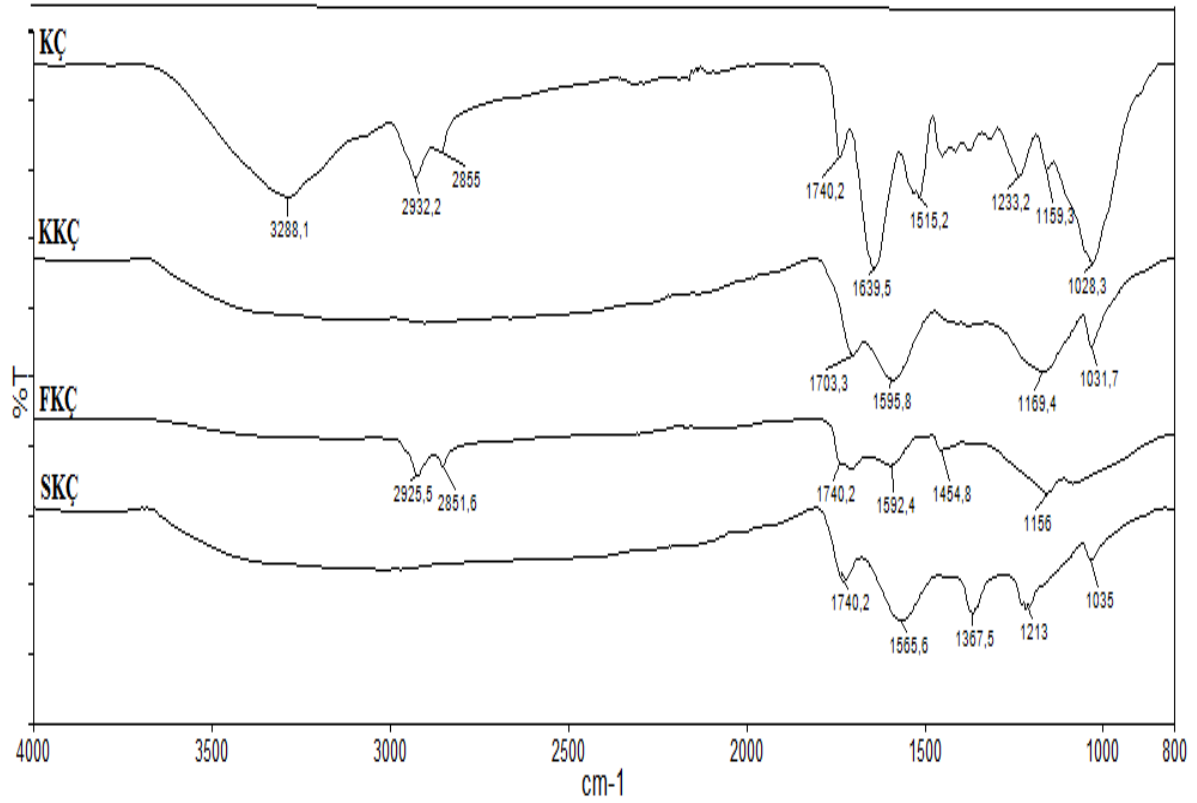
5.2. FTIR Analiz Sonuçları

FTIR spektrumunda bant aralıkları fonksiyonel grupları belirler fakat yanındaki grup soğurma miktarını değiştirdiğinden bant aralıklarında oynamalar gerçekleşebilir. Bazı gruplar ve bant aralıkları aşağıdaki gibidir:

3700-3200 cm^{-1} bandı selülozik yapıdaki polisakkaritlerde -OH , 2962-2853 cm^{-1} bandı alkenlerdeki CH_2 simetrik titreşim bandını, 1740-1610 cm^{-1} bandı -COO ve karbonil titreşimini, 1650-1500 cm^{-1} bandı C-C aromatik yapıdaki lignin bükülmesini, 1423-1417 cm^{-1} fenolik -OH ve karboksilat C- O gerilmesini, 1350-1200 cm^{-1} bandı karboksilik asit titreşimini gösterir [75]. Fenoldeki C-O açılma deformasyonu genellikle 1260-1180 cm^{-1} bandında görülür ve karboksilik asitteki C-O-H açılma deformasyonu genellikle 1440-1395 cm^{-1} bandında görülür [70]. 1600-1585 cm^{-1} ve 1500-1400 cm^{-1} bandı C-C açılma deformasyonu içeren aromatik titreşimi gösterir [76]. 1600-1450 cm^{-1} bant aralığı piron gruplardaki doymamış C=C simetrik gerilmesini ve karboksil grubunu gösterir. 3700-3584 cm^{-1} bant aralığı genellikle serbest fenoldeki hidrojen bağına katılmayan O-H gerilmesini gösterir.

3550-3200 cm^{-1} bandı hidrojen bağına katılan O-H bağı, 3400-2400 cm^{-1} karboksili asit O-H bağ titreşimini gösterir [77].

Hazırlanan adsorbanların FTIR spektumları orjinal örneğin FTIR spektumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1’de, boya yüklü örneklerin karşılaştırmalı FTIR spektumları da Şekil 5.2 ‘de verilmiştir.



Şekil 5.1 KÇ, KKÇ, FKÇ ve SKÇ FTIR Spektumları

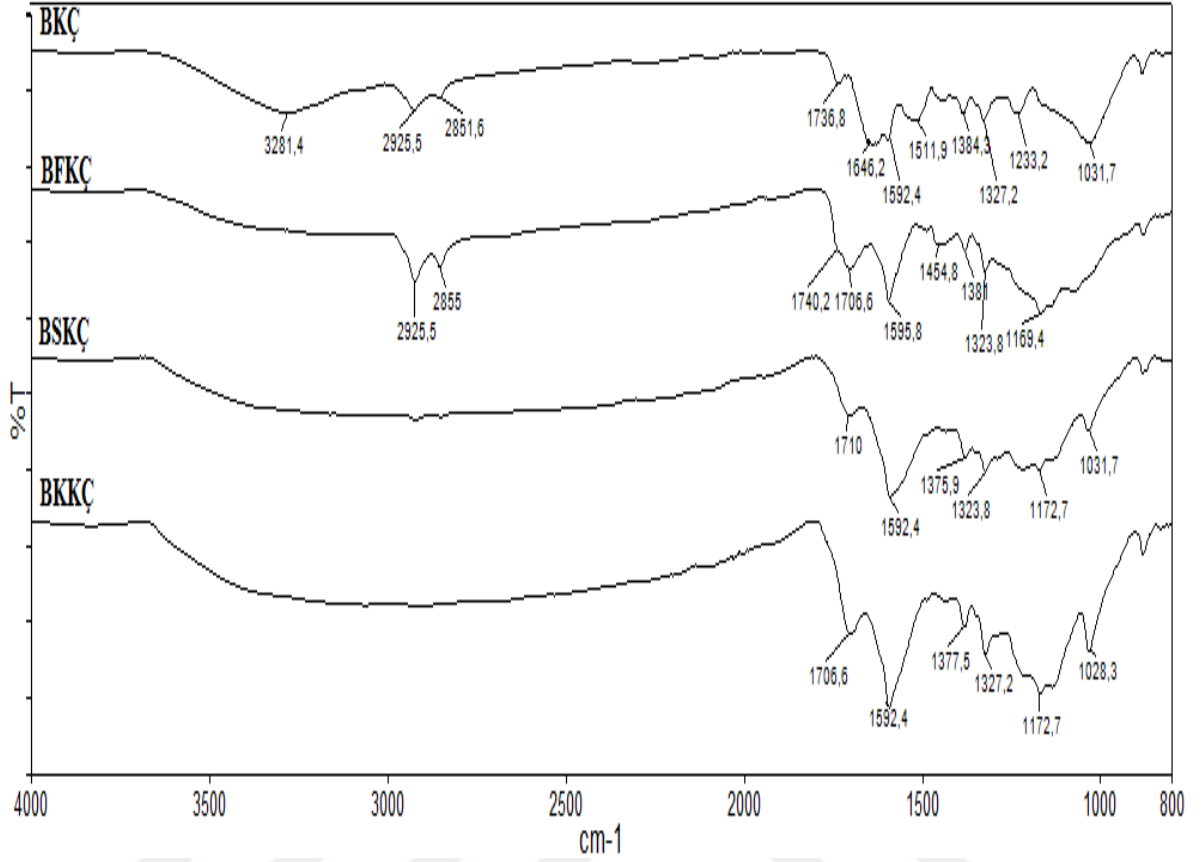
Şekil 5.1’de KÇ spektrumunda gözlenen 3288 cm^{-1} bandı –OH içeren polimerik bir bileşik olduğunu göstermektedir. Özellikle polisakkarit (selüloz) yapılarında bu band verilmektedir. 2932 ve 2855 bantları alifatik C-H gerilmesini, 1740 cm^{-1} bandı karbonil (C=O) gerilmesini, 1639 cm^{-1} bandı doymamış C=C gerilmesini, 1028 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} bantları sırayla simetrik ve simetrik olmayan eter (R-O-R) gerilimini, 1159 cm^{-1} bandı üçüncül amin gerilimini göstermektedir [78-81].

SKÇ ‘nin spektrumunda 3600 ile 1800 cm^{-1} arasındaki yayvan band karboksili asit grubunu (COOH), 1740 cm^{-1} bandı karbonil (C=O) gerilimini, 1565 cm^{-1} bandı NO

gerilimini, 1367 cm^{-1} bandı S=O gerilimini, 1213 cm^{-1} bandı karboksil grubunu (-COO), 1035 cm^{-1} bandı simetrik eter (R-O-R) grubunu gösterir [81,82,84]. Ayrıca 1800-3700 cm^{-1} arasında çok geniş karboksili asit bandı eklenmiştir. Eter grubunda ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. 1639 cm^{-1} deki doymamış C=C bandının kaybolduğu gözlemlendi. Bu durum C=C doymamış bağın doyurulduğunu göstermektedir.

KKÇ'nin spektrumuna bakıldığında 3600-1800 cm^{-1} lerdeki geniş band karboksili asiti, 1703 cm^{-1} bandı karbonil gerilimini, 1595 cm^{-1} bandı NO gerilimini, 1169 cm^{-1} NH gerilimini, 1031 cm^{-1} bandı simetrik eter gerilimini verir [78-81]. Ester bandı değişmemiş ve geniş karboksili asit bandı SKÇ'de olduğu gibi dikkat çekmektedir.

FKÇ'nin spektrumuna bakıldığında 2925 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} bantları alifatik C-H gerilimini, 1740 cm^{-1} bandı karbonil gerilimini, 1592 cm^{-1} bandı NO gerilimini, 1454 cm^{-1} bandı P-CH₃ eğilmesini, 1156 cm^{-1} bandı NH gerilimini ve 1072 cm^{-1} bandı simetrik eter gerilimini göstermektedir [77-81]. Bu sonuçlara göre -OH piki ve 1639 cm^{-1} doymamış C=C bandı kaybolmuştur. NO bandı diğer aktivasyonlardaki gibi görülmelidir. Geniş karboksili asit bandı görülmemiştir. Tablo 5.3 'te verilen element analizi sonuçlarında oksijen miktarı diğer aktivasyonlara göre daha az artmıştır. Bu durum fosforik asit aktivasyonunda karboksili asit olmadığını desteklemektedir.



Şekil 5.2 Boya yüklenmiş KÇ, KKÇ, FKÇ ve SKÇ FTIR spektrumları

Boya tutulmuş olan adsorbanların FTIR spektrumları Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.2’ye bakıldığında bantlarda 1740 dan 1736’ya veya 3288’den 3281 cm^{-1} ’e kaymalar gözlenmiştir. Şekil 5.1’den farklı olarak BKÇ’de 1384, BFKÇ’de 1381, BSKÇ’de 1375 ve BKKÇ’de 1377 cm^{-1} bantları gözlenmiştir. Bu bantlar asimetrik O-S-O ve S=O gerilimini veya C-N-S gerilimini göstermektedir [77,82,83]. Bu durum MM’nin aktive edilen adsorbanlarda kimyasal ve fiziksel etkileşimin birlikte gerçekleştiğini göstermektedir.

5.3. Element Analiz Sonuçları

Çalışmalarda kullanılan biyoadsorbanların element analiz sonuçları Tablo 5.3’de verilmiştir.

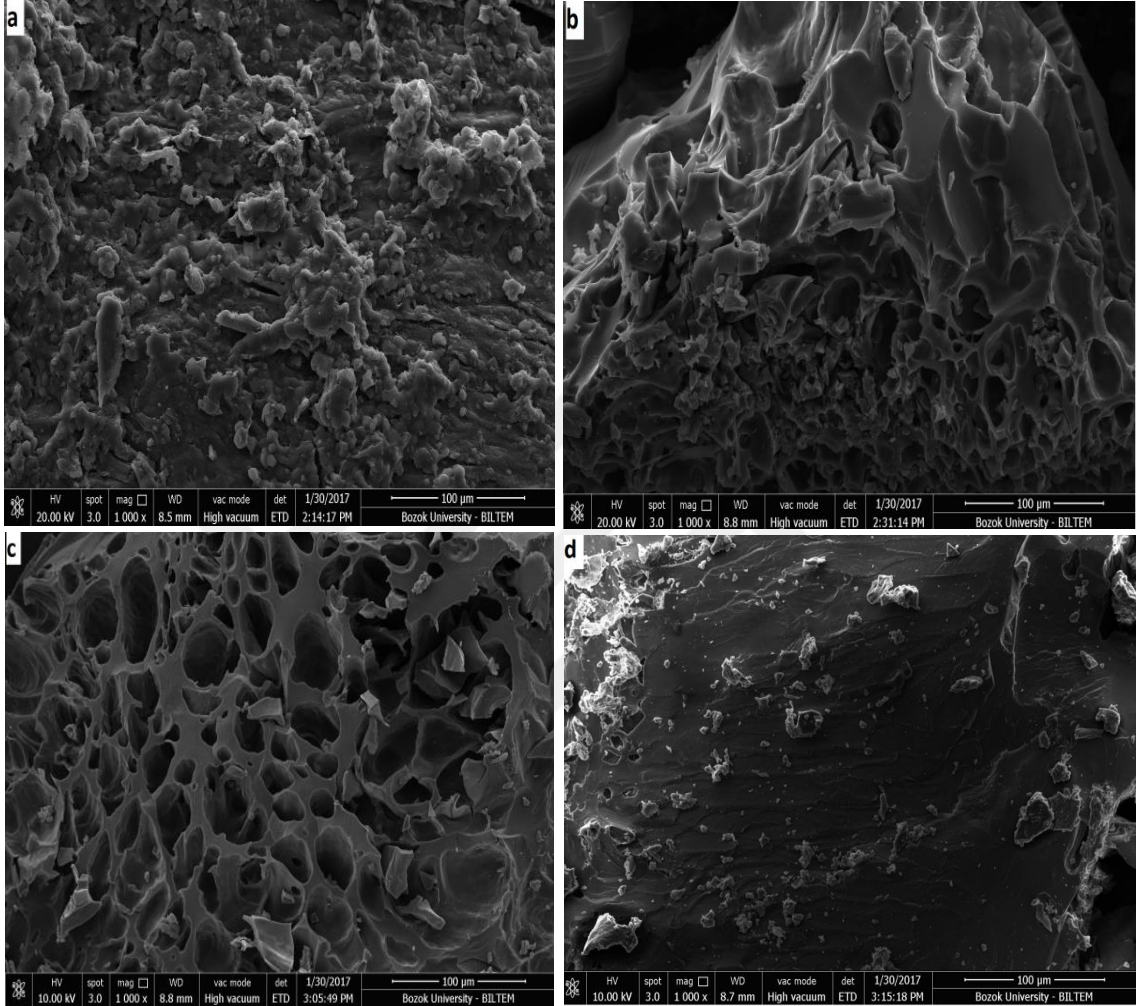
Tablo 5.3. Kuşburnu çekirdeğinin element analizleri

	% C	% H	% N	% S	% O (kalan)
KÇ	51.450	7.223	3.921	0	37.406
FKÇ	53.720	4.864	1.183	0	40.224
SKÇ	47.210	2.509	0.903	0.825	48.553
KKÇ	51.180	3.621	0.926	1.035	43.238

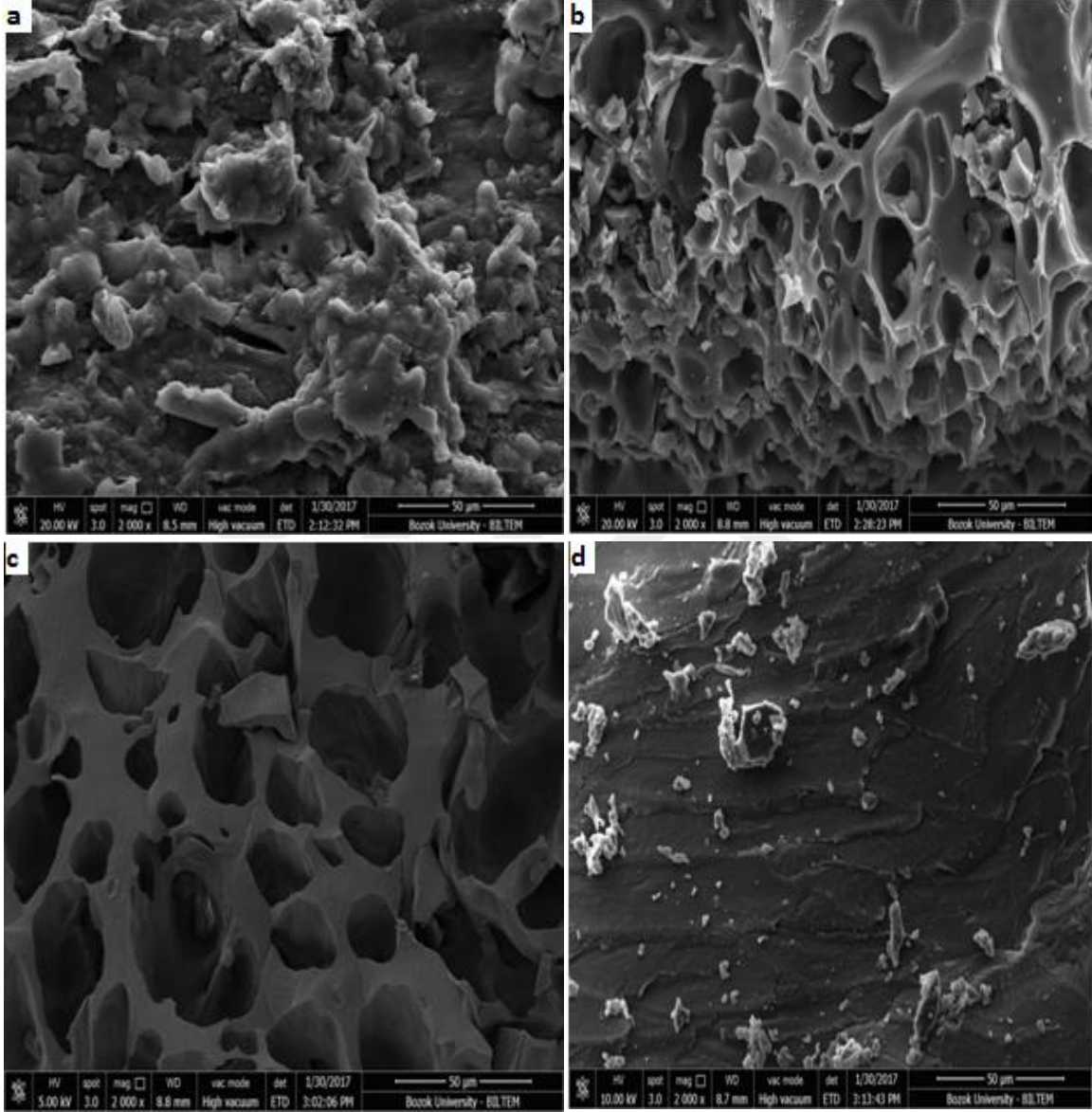
Tablo 5.3’te görüldüğü gibi aktivasyon sonrası karbon yüzdesinde artmalar ve azalmalar gözlenirken hidrojen yüzdesinde belirgin bir düşüş görülmektedir. Azot ve kükürt yüzdelerinde önemli değişiklikler gözlenmedi. Oksijen yüzdesinde ise belirgin bir artış olduğu görülmekte. Bu hidrojen ile oksijenin yer değiştirmiş olabileceğini gösteriyor. Karbon yüzdesinin %50’ler civarında olması termal işlemin yüzeydeki diğer grupları uzaklaştırmadığını gösteriyor. Bu da fonksiyonel grupların termal işlem sonucunda önemli ölçüde azalmadığına işaret etmektedir. Ayrıca aktivasyondan sonra SKÇ ve KKÇ’de kükürt görülmektedir.

5.4. SEM Analiz Sonuçları

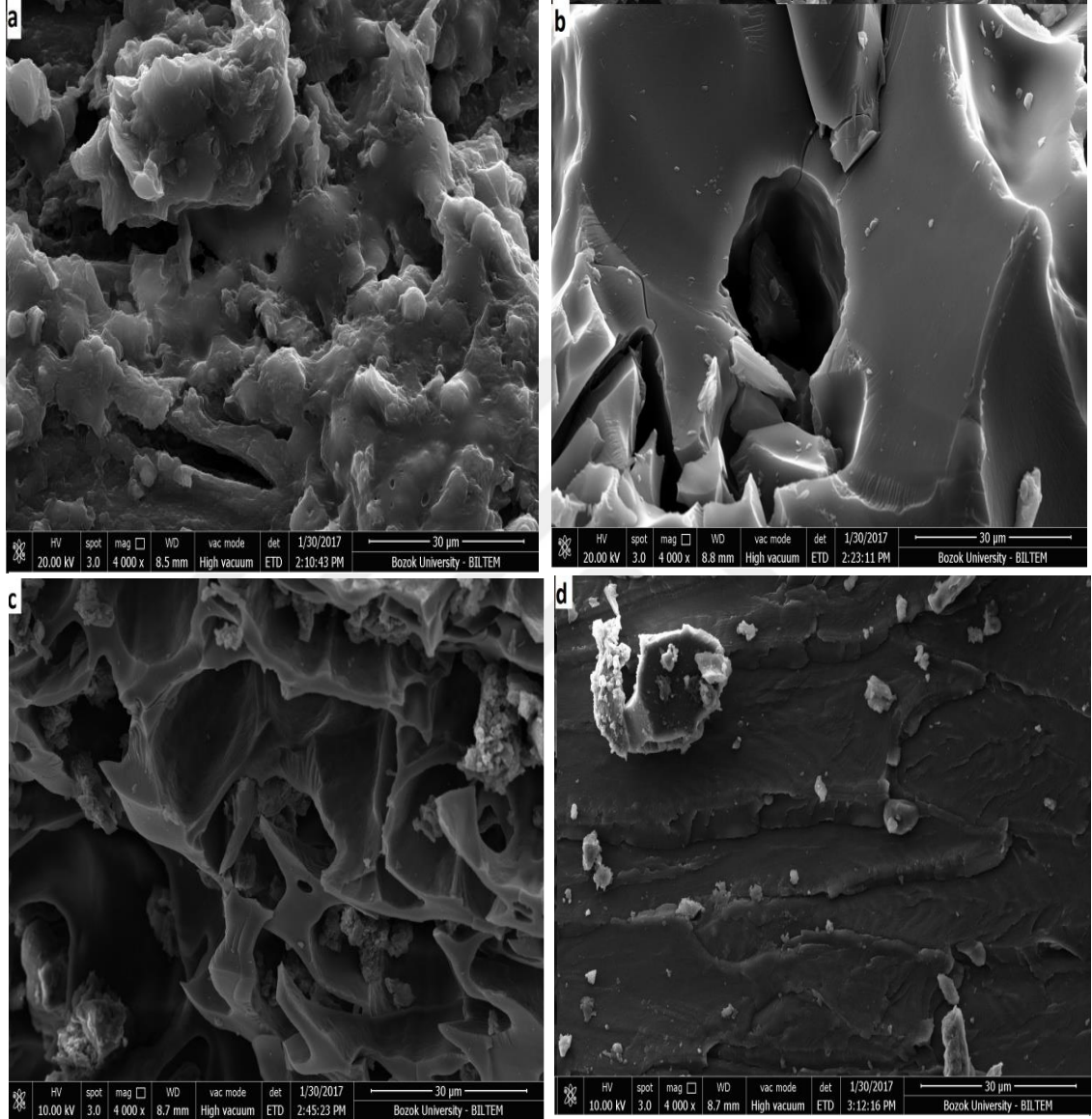
Elde edilen aktifleştirilmiş örneklerin x1000 x2000 ve x4000 büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri aktive edilmemiş örneğin SEM görüntüleri ve boya yüklenmiş görüntüleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3, 5.4, 5.5 ve Şekil 5.6, 5.7, 5.8’de verilmiştir.



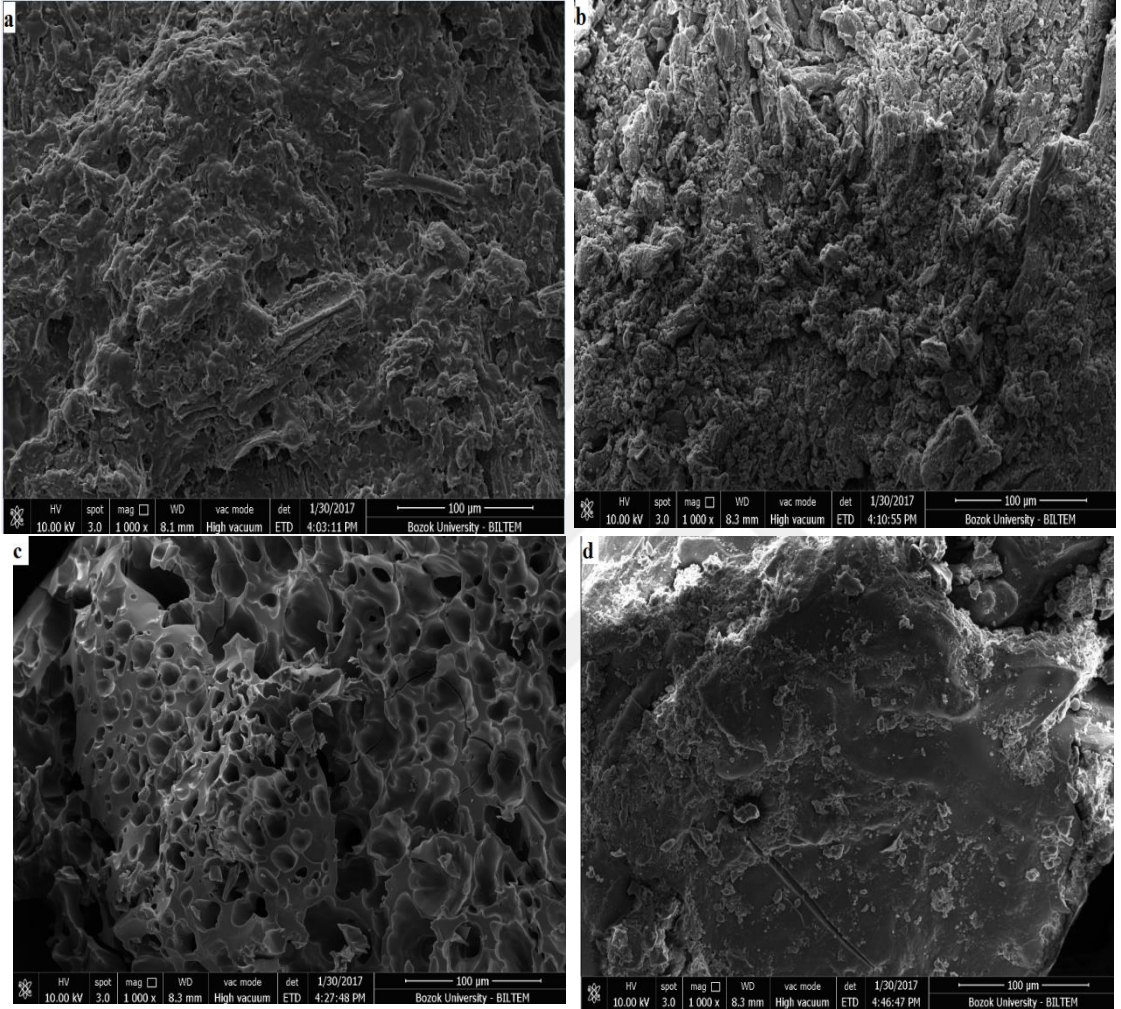
Şekil 5.3 a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×1000 görüntüleri



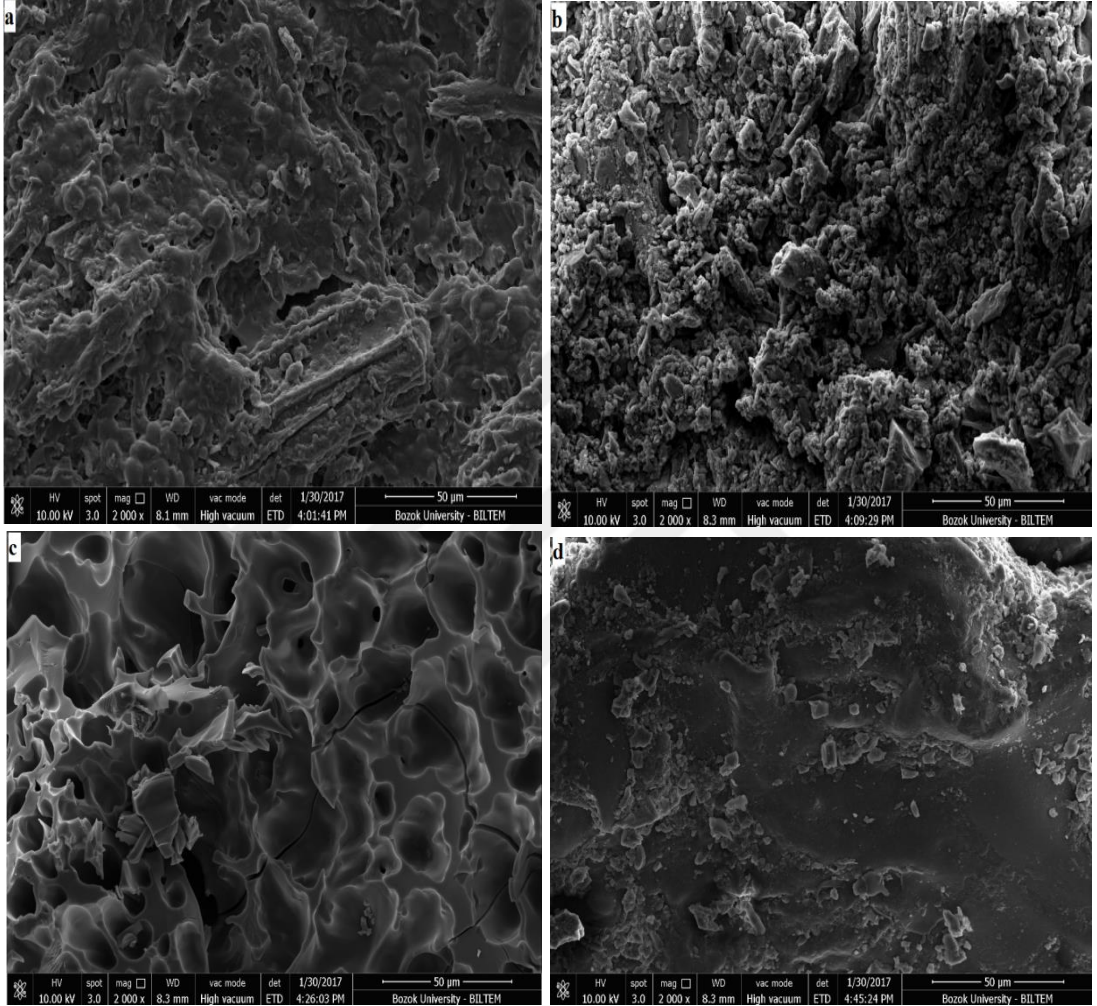
Şekil 5.4 a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×2000 görüntüleri



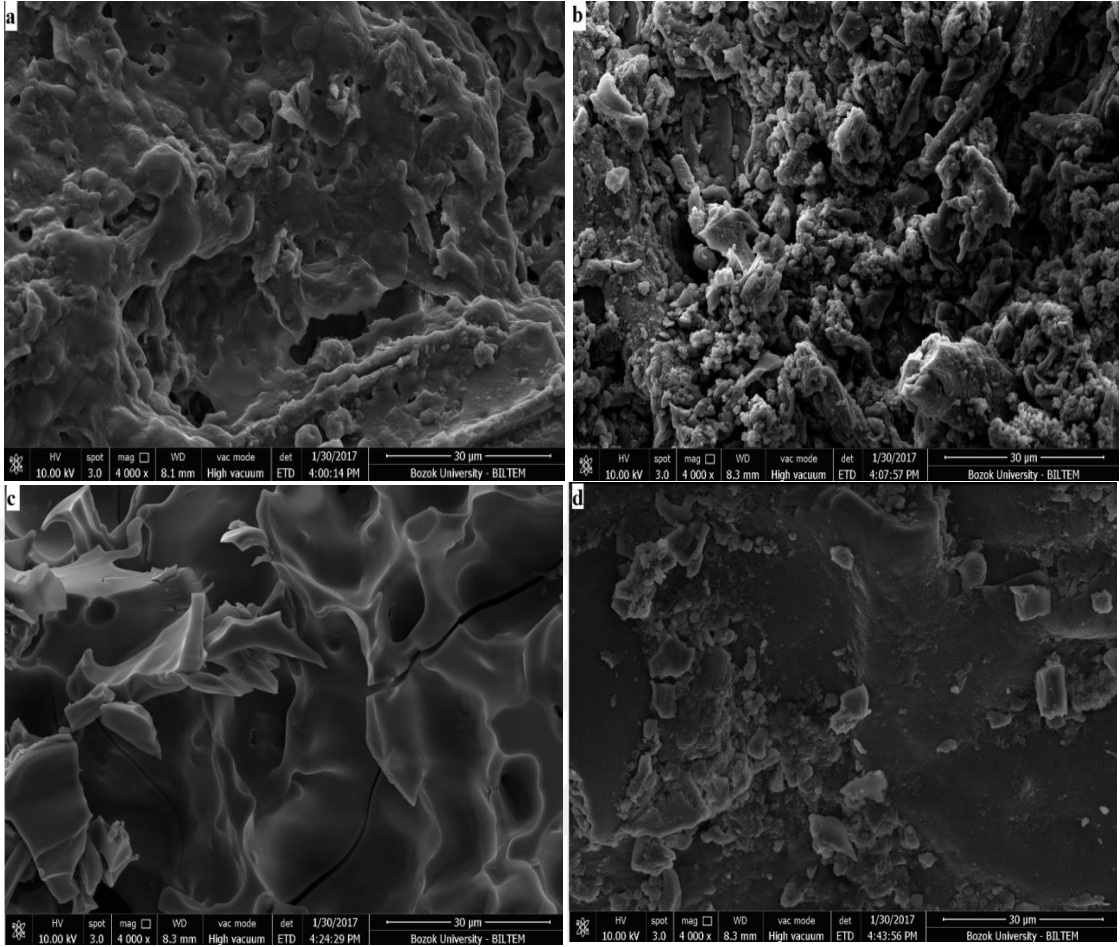
Şekil 5.5 a) KÇ b)SKÇ c)KKÇ d)FKÇ Boya Yüklenmemiş SEM×4000 görüntüleri



Şekil 5.6 a) BKÇ b)BSKÇ c)BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklü SEM×1000 görüntüleri



Şekil 5.7 a)BKÇ b) BSKÇ c) BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklendi SEM x 2000 görüntüleri



Şekil 5.8 a) BKÇ b)BSKÇ c)BKKÇ d)BFKÇ Boya Yüklü SEM×4000 görüntüleri

Şekillerde görüldüğü gibi aktifleştirme ajanı olarak H_2SO_4 ve H_2SO_4/H_3PO_4 kullanılması durumunda yüzeyde değişik boyutlarda ve derinliklerde gözeneklerin oluştuğu, bu gözeneklerin H_2SO_4/H_3PO_4 kullanılması durumunda daha belirgin olduğu görülmektedir. KÇ'nin yüzeyinde gözenek olmadığı, bunu yerine yarıkların ve oyukların olduğu görülmüştür. Aktifleştirme ajanı olarak H_3PO_4 kullanılması durumunda elde edilen örneklerin yüzeylerinin daha pürüzsüz hale geldiği ve gözeneklerin oluşmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın gözenekli olması istenilen bir durum olması düşünüldüğünde H_3PO_4 ile aktive edilen kuşburnu çekirdeğinin (FKÇ) MM adsorpsiyonunun düşük olacağı düşünülebilir.

MM adsorpsiyonu sonucunda yüzeylerde değişim gözlenmiştir. Örnek olarak SEMx 4000 büyütmede Şekil 5.7 c ve Şekil 5.8 c veya SEMx2000 büyütmede Şekil 5.5 a ve

Şekil 5.6 e karşılaştırıldığında gözeneklerin dolduğu ve yüzeyin düzleştiği görülmektedir.

5.5. Boehm Titrasyon Sonuçları

Boehm titrasyon sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4. Boehm titrasyonuna göre KÇ, FKÇ, SKÇ ve KKÇ nin asit ve baz miktarları

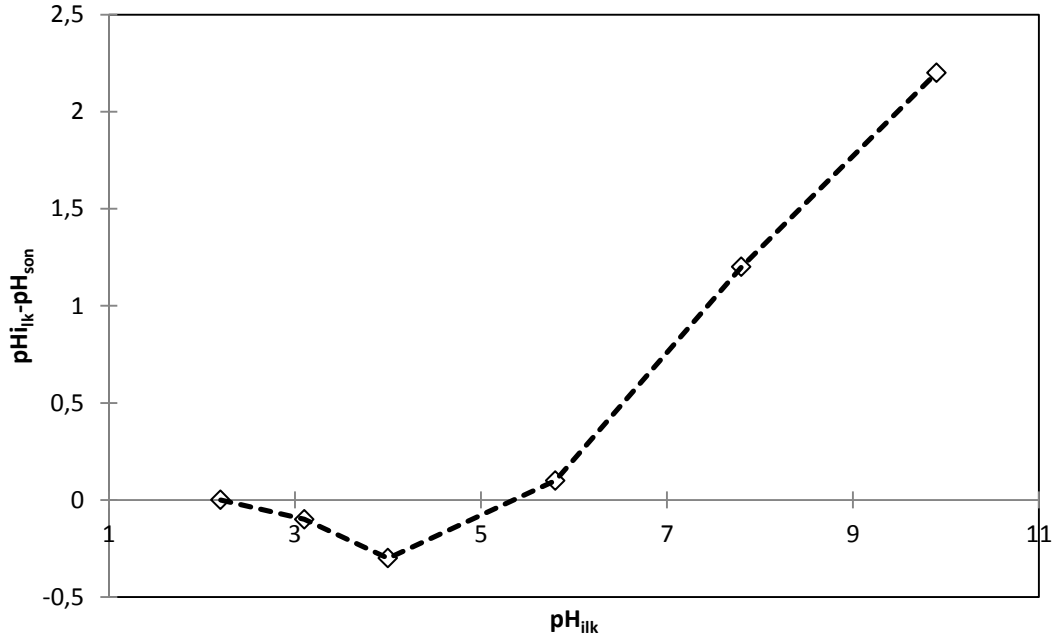
	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	Toplam asit (mmol/g)	Toplam baz (mmol/g)
KÇ	0,40	0,22	0,06	0,68	0,36
FKÇ	0,48	0,32	0,18	0,98	0,08
SKÇ	0,64	0,28	0,42	1,34	0,28
KKÇ	0,66	0,12	0,52	1,30	0,06

Tablo 5.4'te toplam asit miktarının her üç aktivasyon (FKÇ, SKÇ, KKÇ) için artış gösterdiği görülmüştür. Aktifleştirme işleminin yüzeydeki fonksiyonel grup miktarlarını değiştirdiğini görmekteyiz. Karboksilik grubun diğer fonksiyonel grup miktarlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür. Fenolik gruptaki artış en fazla olmuştur. Toplam baz miktarında da önemli azalmalar gerçekleşmiştir. Bu durum yüzeyin daha negatif olduğu anlamına gelmektedir. Tablo 5.3'deki element analizi sonuçlarına göre de yüzeydeki oksijen miktarı aktifleştirme işlemleri sonucu artış göstermiş ve bu artış Tablo 5.4'deki Boehm titrasyon sonuçları ile paralellik göstermiştir.

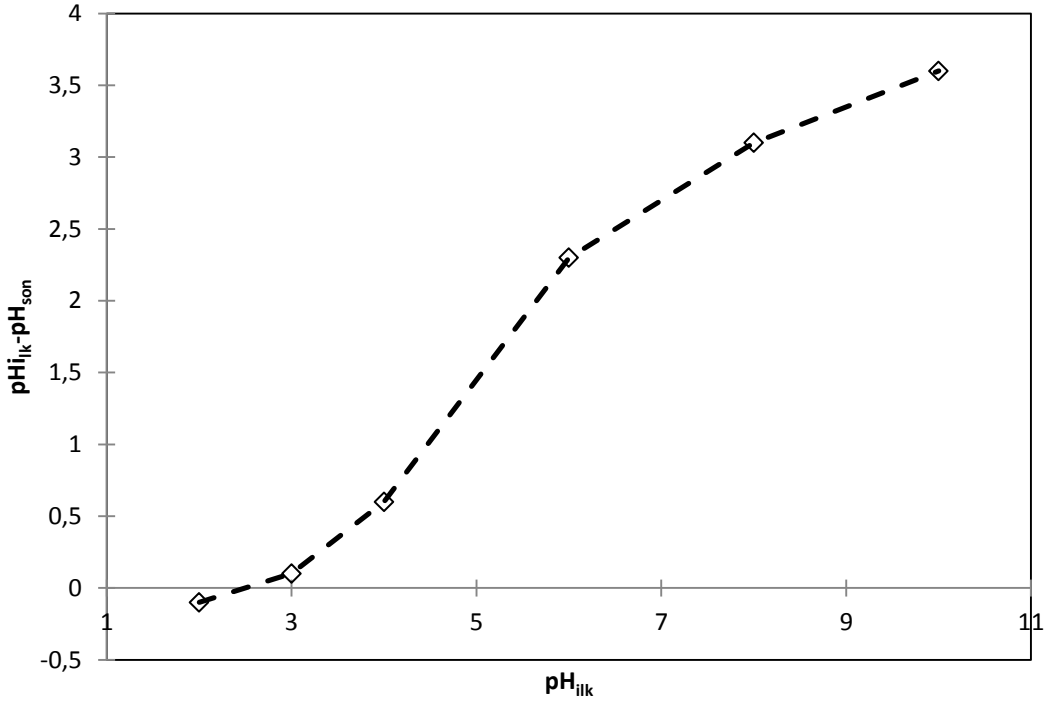
5.6. pH_{pzc} Sonuçları

Yüzey nötral yük noktasının (pH_{pzc}) belirlenmesi adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH aralığında çalışılması gerektiğini belirlemektedir. pH ın pH_{pzc} den büyük olduğu

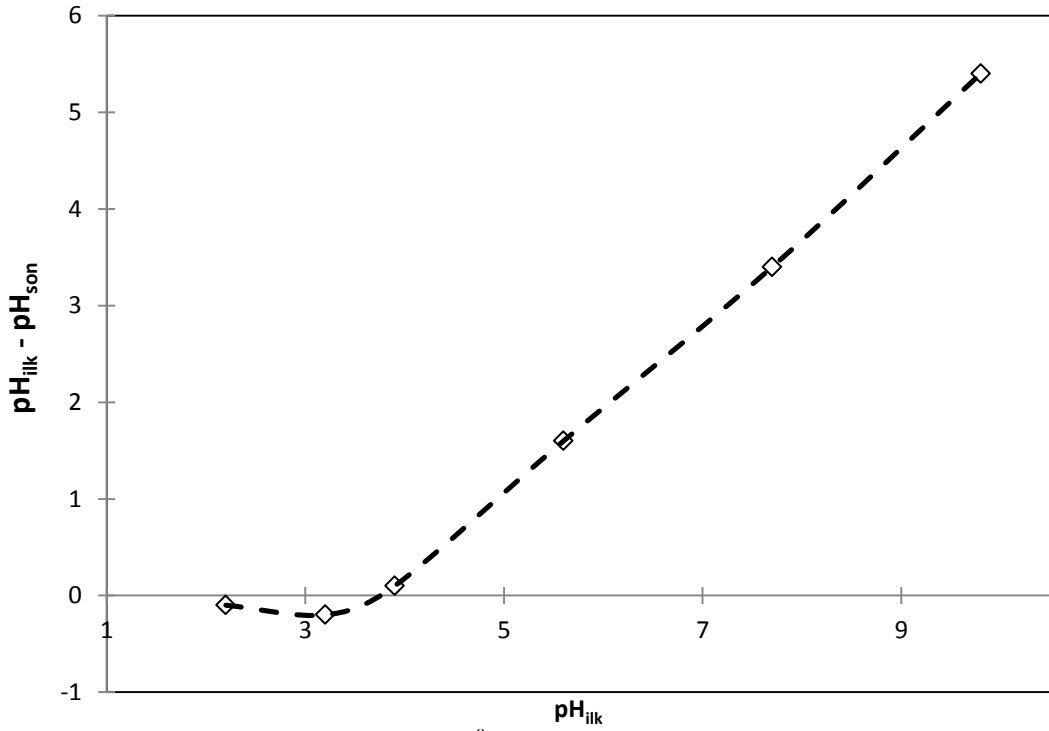
şartlarda katyonik maddelerin adsorban üzerine tutulumu kolay olurken pH değeri pH_{pzc} den küçük olduğu durumlarda anyonik maddelerin tutulumu daha kolay olur. Bu durum adsorban yüzey yükünün pH_{pzc} nin altındaki pH değerlerinde pozitif üstündeki pH değerlerinde ise negatif olması ile ilişkilidir [84]. Şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12 'de pH_{pzc} grafikleri verilmiştir.



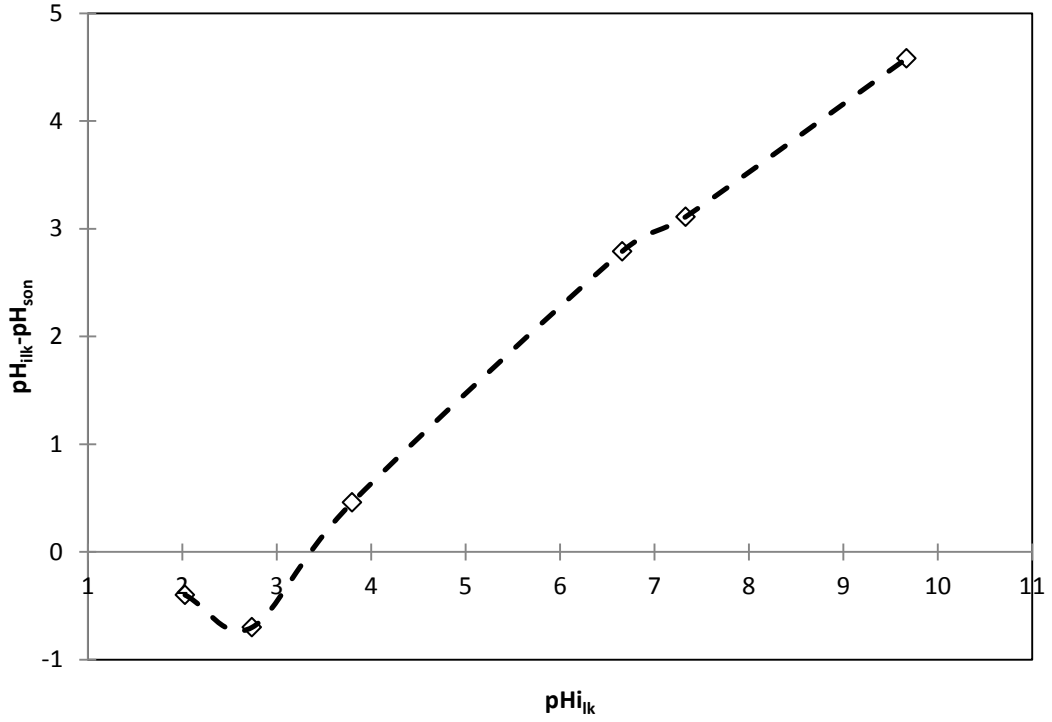
Şekil 5.9 KÇ nin pH_{pzc} grafiği $T=25^{\circ}C$, $C_i=100$ ppm, $t=5$ saat, $V= 30$ ml, $m= 0,1$ g



Şekil 5.10 FKÇ pH_{pzc} grafiği , T=25 °C , C_i=100 ppm, t=5 saat, V= 30 ml, m= 0,1 g



Şekil 5.11 SKÇ pH_{pzc} grafiği, T=25 °C , C_i=100 ppm, t=5 saat, V= 30 ml, m= 0,1 g



Şekil 5.12 KKÇ pH_{pzc} grafiği, T=25 °C , C_i=100 ppm, t=5 saat, V= 30 ml, m= 0,1 g

Tablo 5.5 KÇ, FKÇ, SKÇ ve KKÇ nin pH_{pzc} değerleri

	KÇ	FKÇ	SKÇ	KKÇ
pH _{pzc}	5,6	2,6	3,8	3,4

Tablo 5.5’te grafiklerden hesaplanan sonuçlar özetlenmiştir. pH_{pzc} sonuçlarının 7 nin altında olması yüzeyin asidik karakterde olduğunu göstermektedir. pH_{pzc} değerlerinin düşük olması yüzeyin düşük pH’larda bile negatif olduğunu gösterir. Adsorbatımızın katyonik olması nedeniyle yüzeyin negatif olması daha fazla ve hızlı adsorpsiyonun gerçekleşmesini sağlayabilir. pH 3-6 aralığında karboksili gruplar, bu aralığın üstündeki pH’larda fenolik grupların iyonlaştığı belirtilmiştir [85]. Yani yüzey negatif yüklerle yüklenir. Sonuçlara bakıldığında SKÇ ve KKÇ için katyonik boyalarda pH 3.8’in üstündeki değerlerde, KÇ için pH 5.6’ nın üstündeki değerlerde

adsorpsiyon daha iyi gerçekleşebilir. Farklı çalışmalarda yüzey sıfır noktası talaş için 6.0, $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş kestane kabuğu için 1.5, toz aktif karbon için 8.98 ve nar posası için 6,53 olarak bildirilmiştir [86- 89].

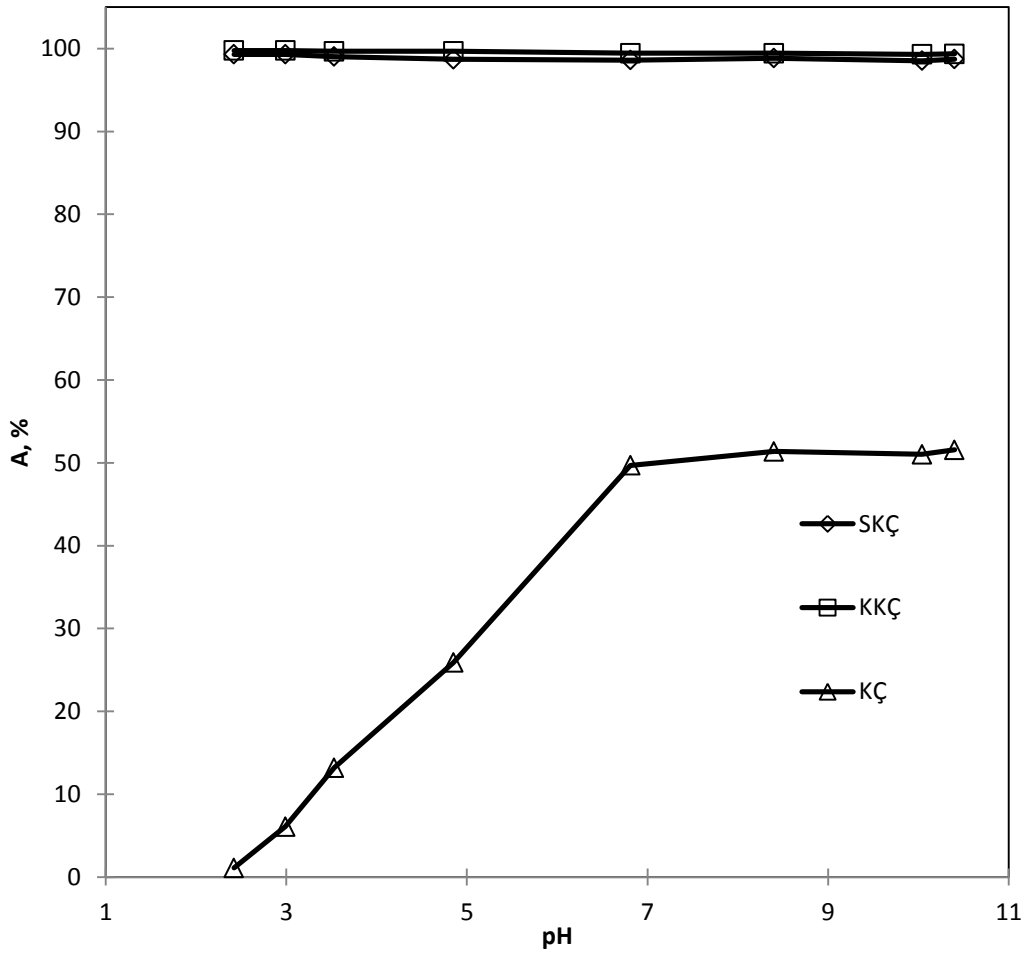
5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

5.7.1. Ön çalışma

Ön adsorpsiyon çalışmaları sonucunda FKÇ nin adsorban olarak kullanılması durumunda sonuçların tekrarlanabilir olmaması nedeni ile sonraki çalışmalara konmamıştır.

5.7.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

Boya adsorpsiyonunda önemli bir yere sahip olan pH değişiminin adsorpsiyona etkisi Şekil 5.13’de verilmiştir. Aktive edilmemiş örneğin adsorpsiyon değeri artan pH’la artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Ancak aktive edilmiş örneklerin adsorban olarak kullanılması durumunda adsorpsiyon değerinin çalışılan 100 ppm’lik başlangıç derişiminde pH artışından etkilenmediği gözlenmiştir. Bu durum aktive edilen adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin düşük olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.13 Adsorpsiyon miktarına pH etkisi, $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=100$ ppm, $t=5$ saat, $V=30$ ml, $m=0,1$ g

Literatürde bazı adsorbanlar kullanılarak değişik pH aralıklarında MM'si adsorpsiyon yüzdeleri Tablo 5.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.6 Bazı biyosorbanların pH aralıklarındaki MM adsorpsiyon yüzdeleri [91]

Adsorban	Boya İsmi	pH değeri	Boya Adsorpsiyon Yüzdesi
Fıstık kabuğu	Metilen mavisi	2-11	20-99
Hindistan cevizi lifi	Metilen mavisi	2-11	55-80
Aktif kil	Metilen mavisi	2-9	60-95
Aktif karbon	Metilen mavisi	2-11	artış
Uçucu kül	Metilen mavisi	2-8	36-45
Çam yaprağı	Metilen mavisi	2-11	20-80
Çam kozalağı	Metilen mavisi	3.47-7.28	63.83-94.82
KÇ	Metilen mavisi	2.4-10.4	1.1-51 (bu çalışma)
SKÇ	Metilen mavisi	2.4-10.4	99.3-98.7 (bu çalışma)
KKÇ	Metilen mavisi	2.4-10.4	99.8-99,4 (bu çalışma)

Tablo 5.6'daki sonuçlara bakıldığında aktive edilen adsorbanların geniş pH aralığında adsorpsiyon yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum geliştirilen adsorbanın hem asidik hem bazik ortamda MM gibi katyonik boya­ların gideriminde adsorban olarak kullanılabil­eceğini göstermektedir.

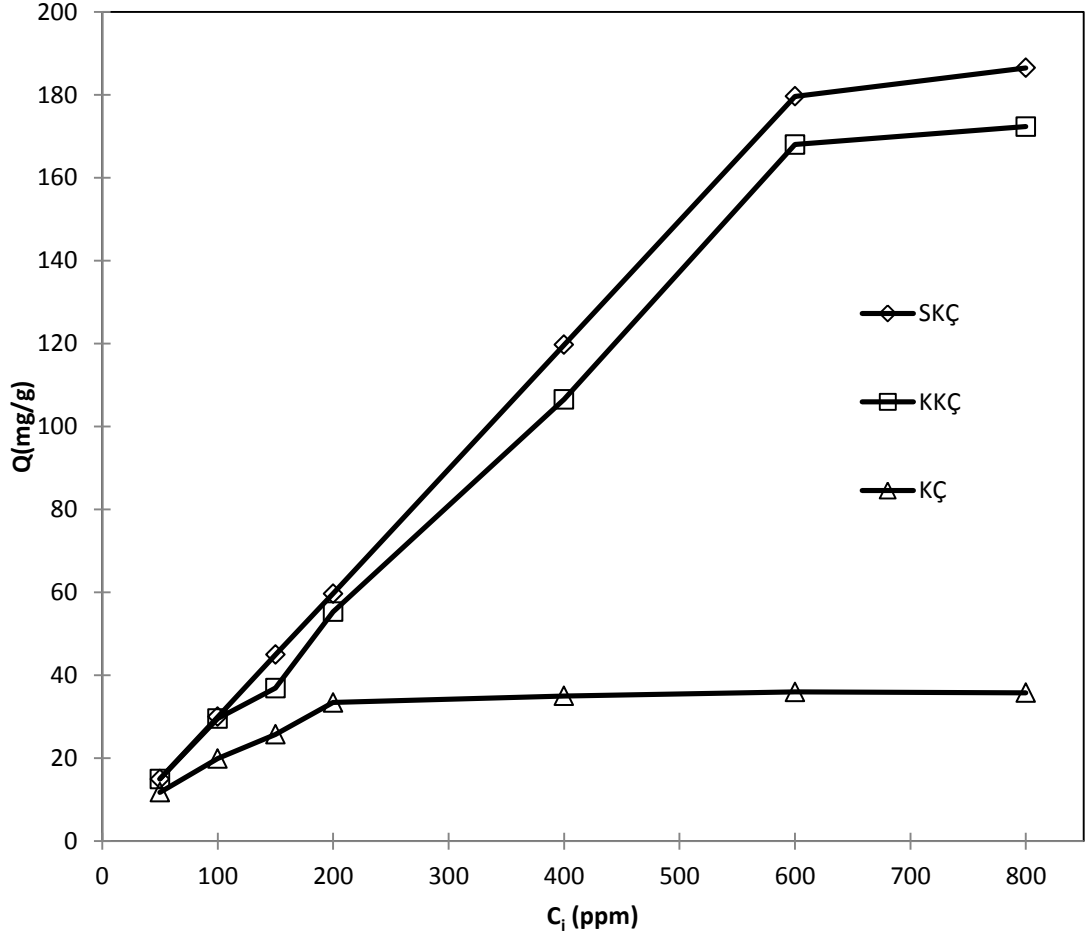
5.7.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

Metilen mavisi başlangıç derişiminin adsorpsiyon miktarına etkisi Şekil 5.14 ve bazı adsorbanların boya uzaklaştırma yüzdeleri Tablo 5.7 'de verilmiştir.

Tablo 5.7 Bazı biyosorbanların başlangıç boya derişiminde boya uzaklaştırma yüzdeleri [90]

Adsorban	Boya ismi	Boya sınıfı	Başlangıç boya derişimi (mg/L)	Boya uzaklaştırma yüzdesi
Fındık kabuğu	Natürel kırmızı	katyonik	10-200	95-79
Prinç kabuğu	Parlak yeşil	katyonik	50-200	99-71
Kaolin	Metilen mavisi	katyonik	10-40	90-62
Çam yaprağı	Metilen mavisi	katyonik	10-90	96-41
Modifiye talaş	Metilen mavisi	katyonik	25-500	91-66
Doğal mango çekirdeği	Metilen mavisi	katyonik	50-250	99-93
Aktif mango çekirdeği	Metilen mavisi	katyonik	50-250	100-97
KÇ	Metilen mavisi	katyonik	50-600	78,5-20,4
SKÇ	Metilen mavisi	katyonik	50-600	99,8-99,6
KKÇ	Metilen mavisi	katyonik	50-600	100-93,3

Tablodaki değerlere bakıldığında aktifleştirilmiş adsorbanların boya adsorpsiyon yzdzelerinin % 90 nın izerinde geniş başlangıç boya derişimi aralığında kullanılabilir oldukları gdrulmektedir. Aktive edilmemiş adsorbanın ise 50 ppm in altındaki derişimlerde kullanılabilir olduğu gdrulmektedir.

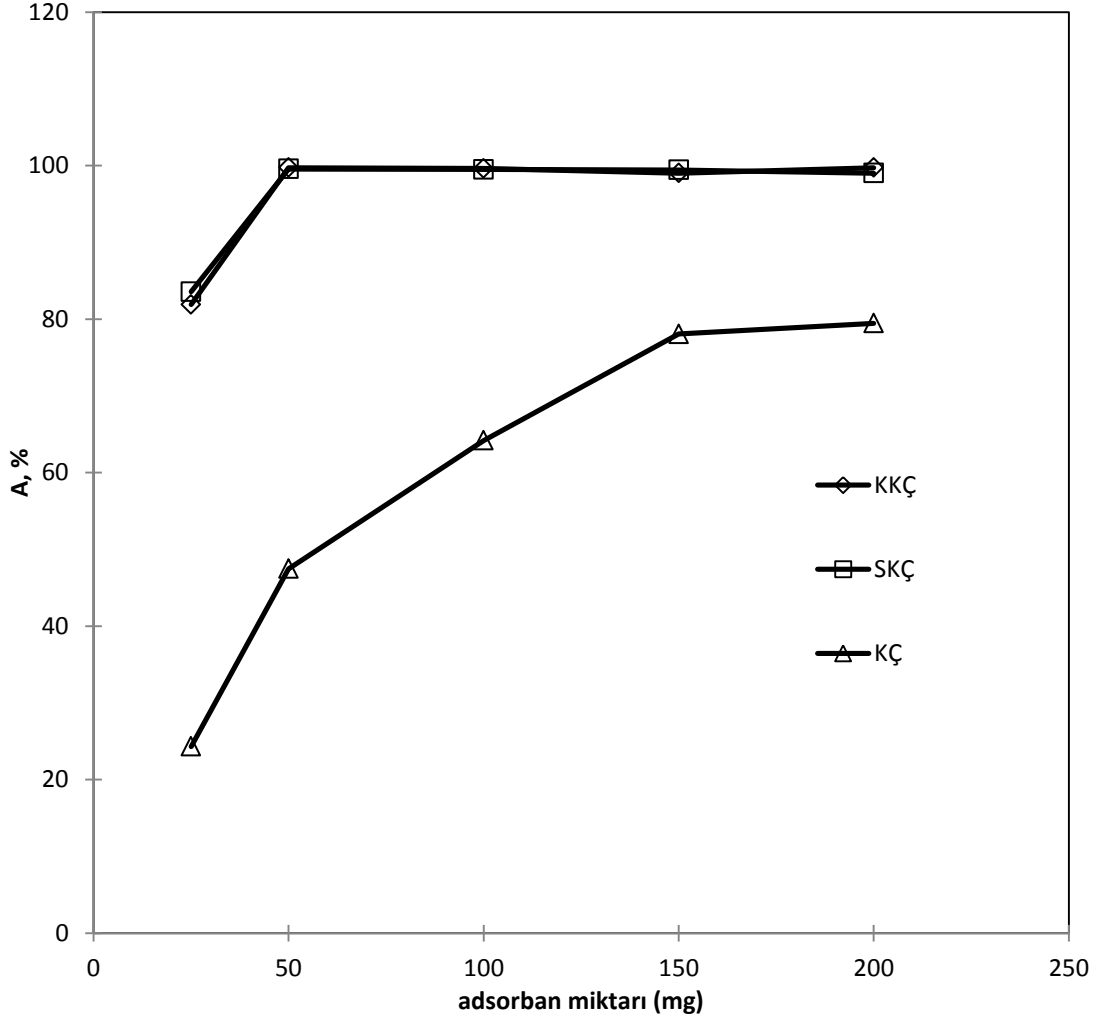


şekil 5.14 Adsorpsiyon miktarına başlangıç boya derişim etkisi, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$, $t=5$ saat, $V=30$ ml

şekil 5.14'de gdrulduğu gibi KÇ 200 ppm başlangıç derişiminde doyunluğa ulaşırken SKÇ ve KKÇ 600 ppm başlangıç derişiminde doyunluğa ulaşmıştır.

5.7.4. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Bu bölümde adsorban miktarının (25-50-100-150-200 mg) sabit sıcaklık (25 °C), başlangıç derişimi (100 ppm), çözelti hacmi (30 mL) ve pH10'da 5 saatlik sürede adsorpsiyon yüzdesine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.15 de gösterilmiştir.

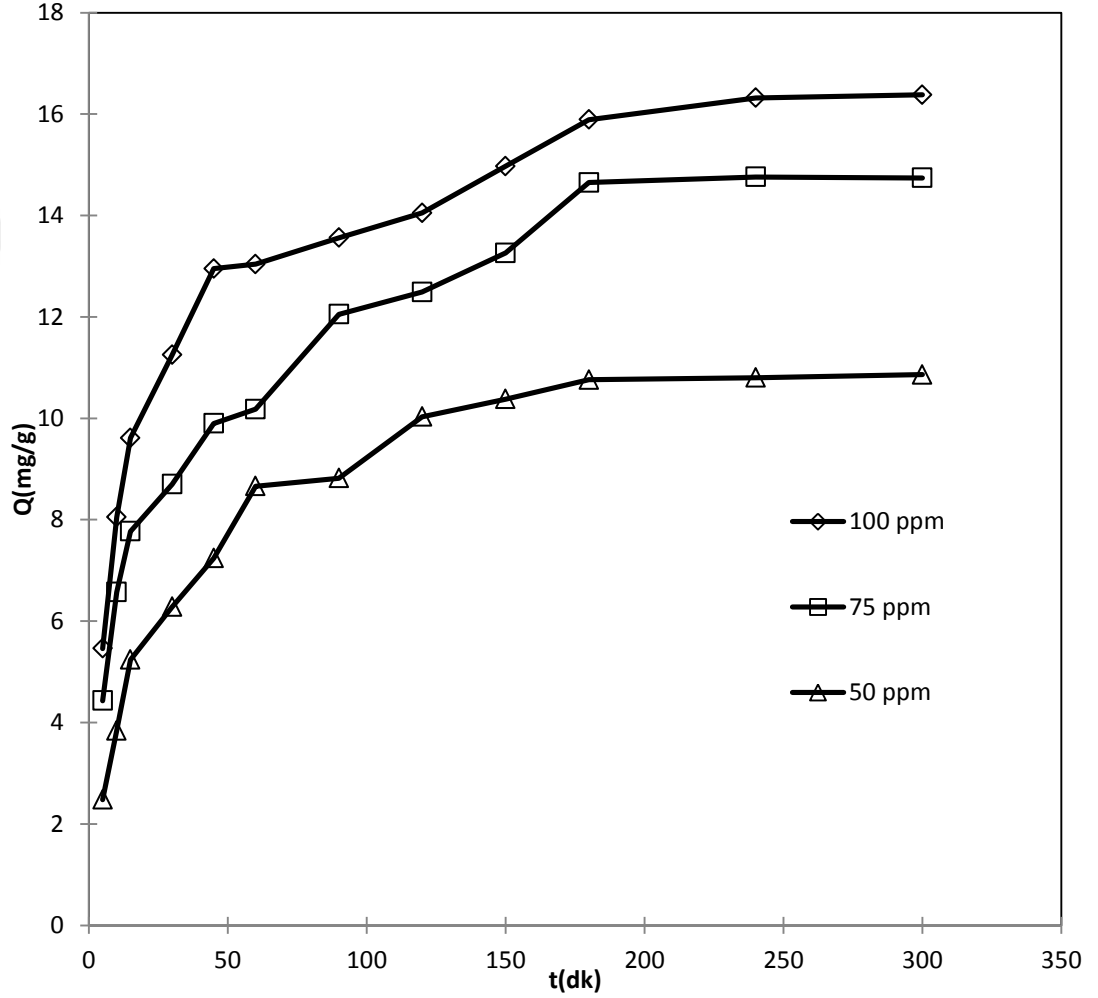


Şekil 5.15 Adsorban miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi, $C_i=100$ ppm, $T=25$ °C, $pH=10$, $t=5$ saat, $V=30$ ml

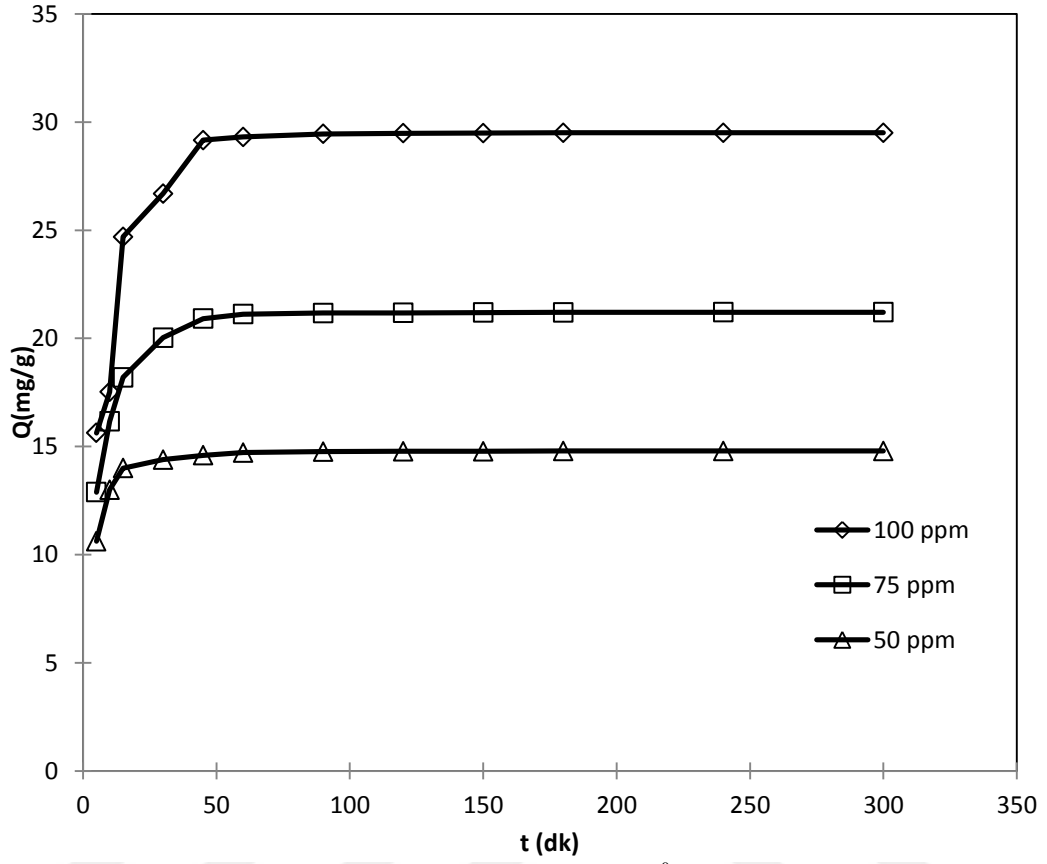
Şekil 5.15'deki grafiğe göre hem aktifleştirilmiş hemde aktifleştirilmemiş adsorbanların miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesinde artış gözlenmiştir. 200 mg aktive edilmemiş kuşburnu çekirdeği (KÇ) kullanılarak %80 civarında adsorpsiyon gerçekleştirilken aktifleştirilmiş adsorbanlarda 50 mg'dan sonra adsorpsiyon yüzdesi %100'e yakın çıkmıştır.

5.7.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

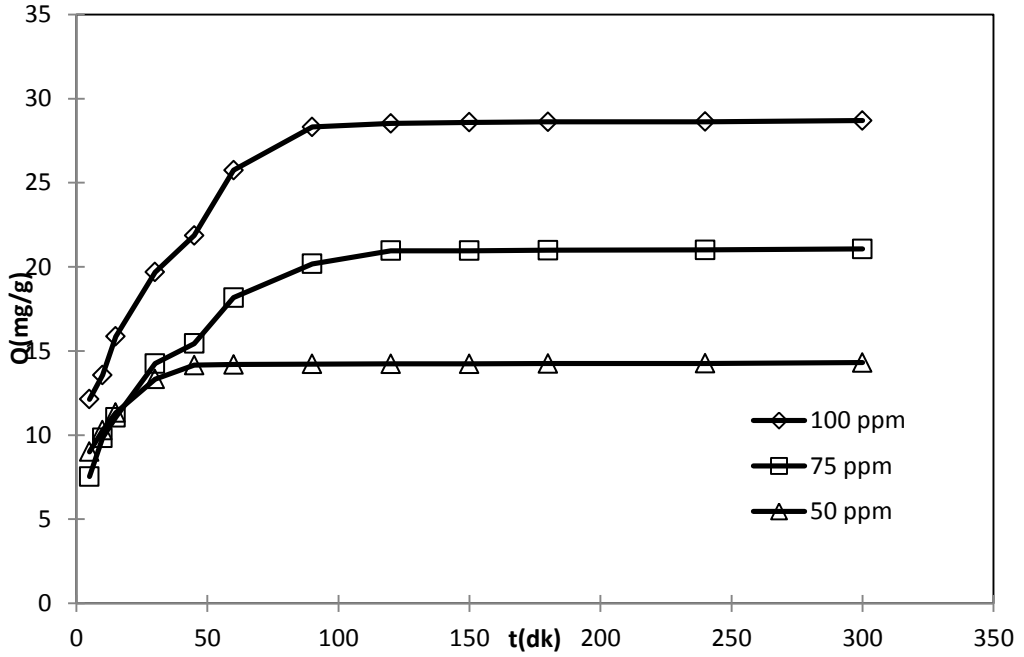
50, 75 ve 100 ppm de sıcaklık, pH ve adsorban miktarı sabit tutularak KÇ, SKÇ ve KKÇ için adsorpsiyon sonuçları alınmış ve aşağıdaki grafikler oluşturulmuştur.



Şekil 5.16 KÇ adsorpsiyona sürenin etkisi, T=25 °C, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.17 SKÇ adsorpsiyona sürenin etkisi, T=25 °C, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

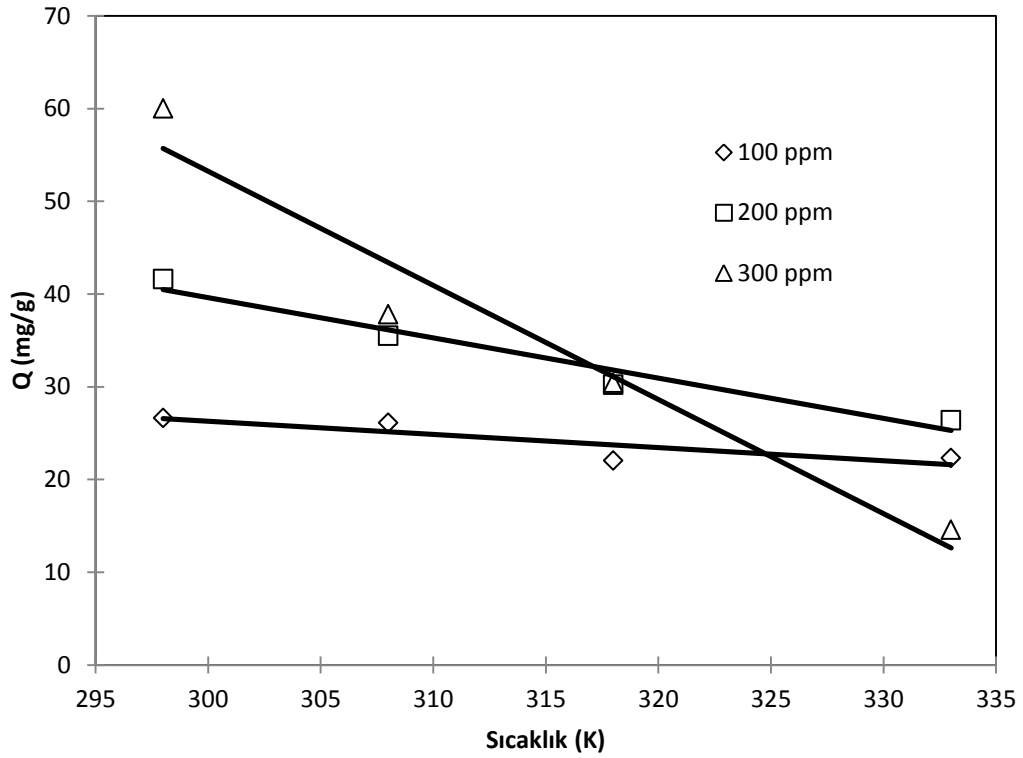


Şekil 5.18 KKÇ adsorpsiyona sürenin etkisi, T=25 °C, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

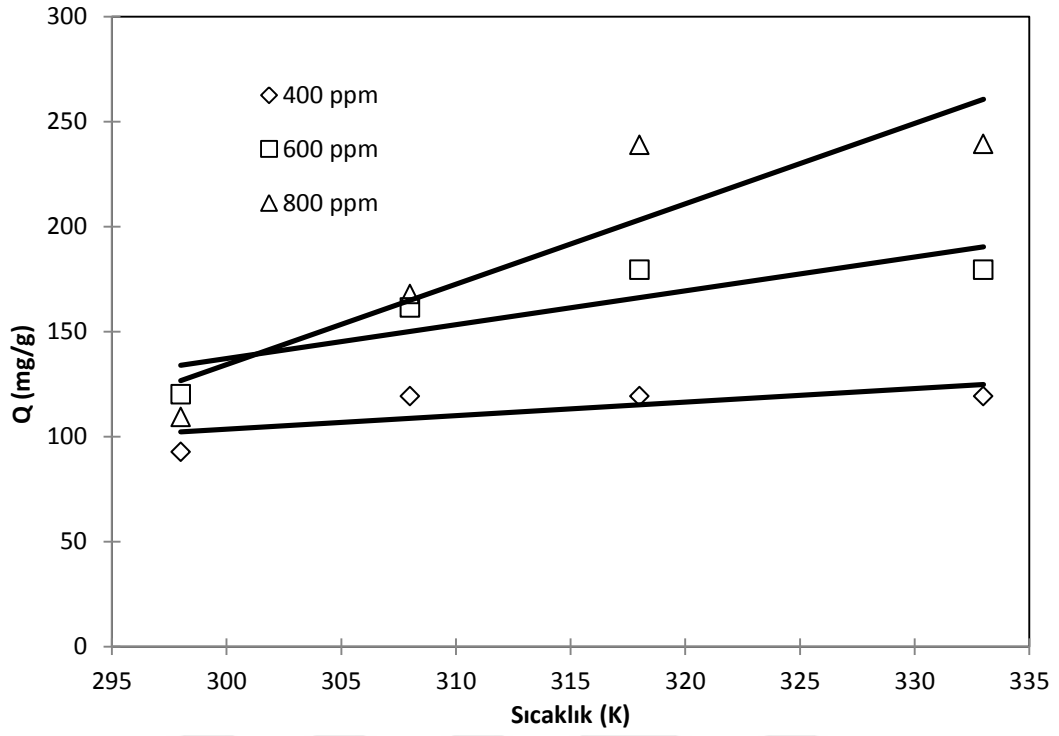
Şekil 5.16'daki grafiğe göre MM'nin KÇ'ye adsorpsiyonu üç basamakta yaklaşık 3. saat sonunda doygunluğa ulaşırken Şekil 5.17'deki grafiğe göre MM'nin SKÇ'ye adsorpsiyonu tek basamakta 1. saat sonunda Şekil 5.18'deki grafiğe göre MM'nin KKÇ'ye adsorpsiyonu tek basamakta yaklaşık 2. saat sonunda doygunluğa ulaşmıştır. Yani sülfürik asit aktivasyonu adsorpsiyon hızını en fazla arttırmıştır. Karışım aktivasyonu da adsorpsiyon hızını arttırmıştır.

5.7.6. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

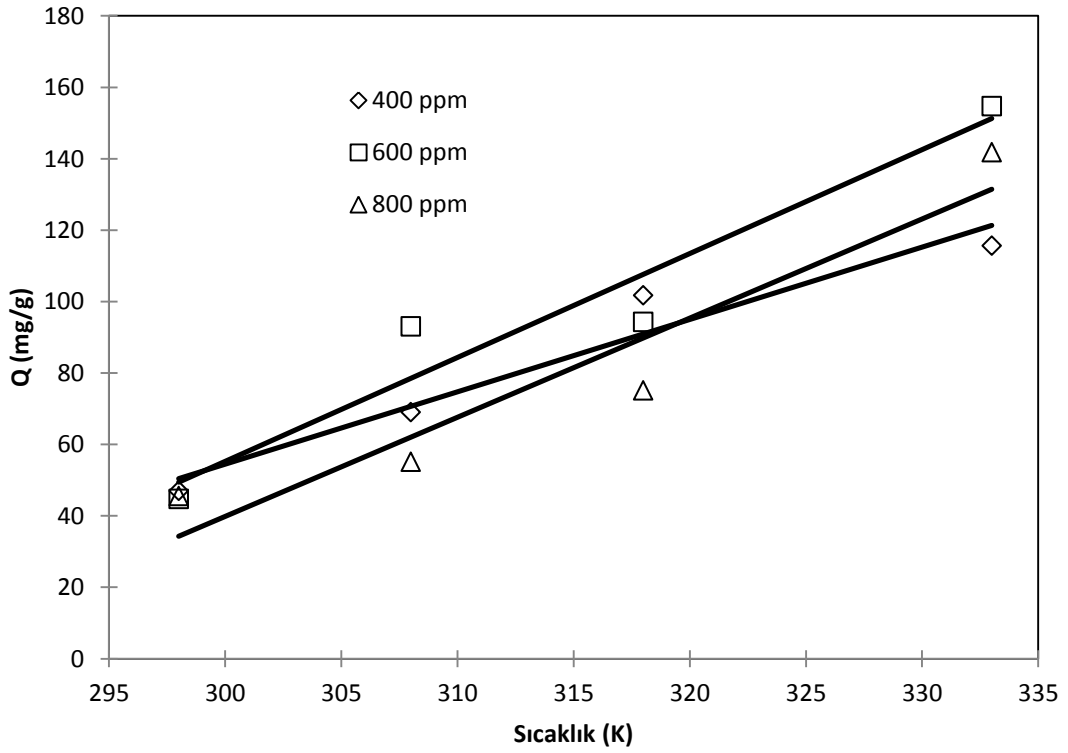
Şekil 5.19 5.20 ve 5.21 de sırayla KÇ, SKÇ ve KKÇ nin sıcaklık-adsorpsiyon grafikleri verilmiştir. KÇ için 100 200 ve 300 ppm de SKÇ ve KKÇ için 400 600 ve 800 ppm de çalışılmıştır. Bunun nedeni KÇ'nin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahipken SKÇ ve KKÇ'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır ve başlangıç derişimleri seçilirken buna dikkat edilmiştir.



Şekil 5.19 KÇ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.20 SKÇ adsorpsiyona sıcaklığın etkisi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.21 KKÇ adsorpsiyona sıcaklığın etkisi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

Şekil 5.19'da KÇ nin adsorpsiyon miktarının sıcaklık artışı ile azaldığı, SKÇ ve KKÇ nin adsorpsiyon miktarlarının arttığı görülmüştür. Şekil 5.20 ve 5.21'deki grafiklere göre sıcaklık artışı ile artmıştır. Bu durum KÇ nin ekzotermik, SKÇ ve KKÇ nin ise endotermik adsorpsiyona sahip olduğunu göstermektedir.

5.8. Adsorpsiyon İzotermi

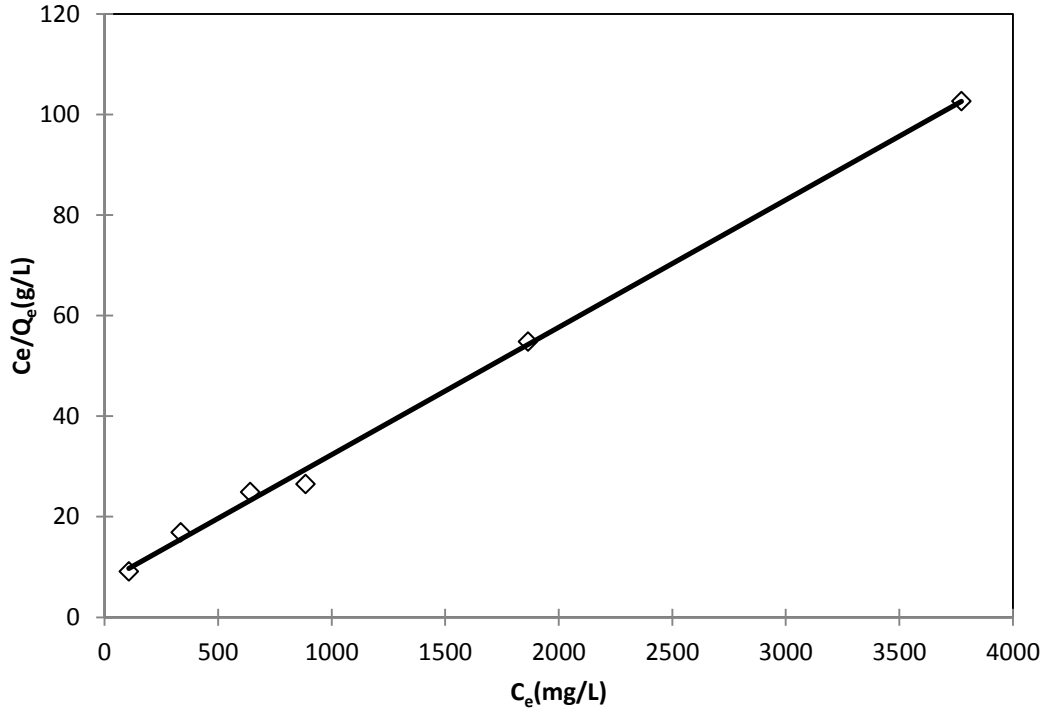
Adsorpsiyon mekanizmalarını tespit etmek için Tablo 5.8'de denklemleri verilen Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm modelleri kullanılmıştır.

Tablo 5.8 İzoterm denklemleri

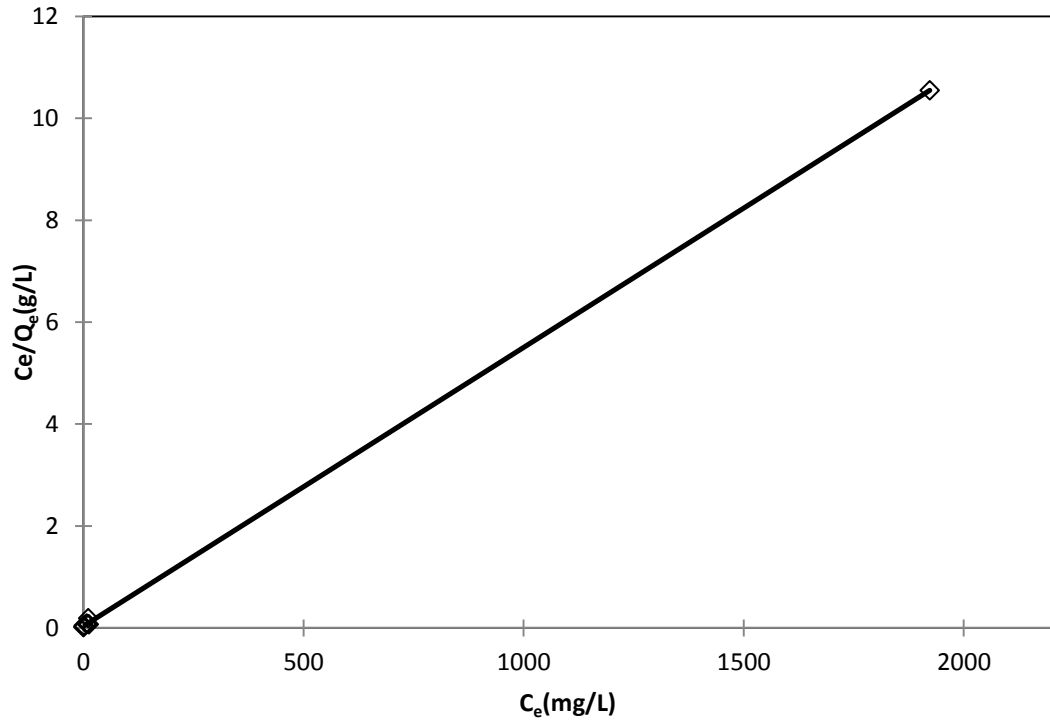
Isotherm	Nonlinear Form	Linear Form	Plot
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs ε^2

5.8.1. Langmuir İzotermi

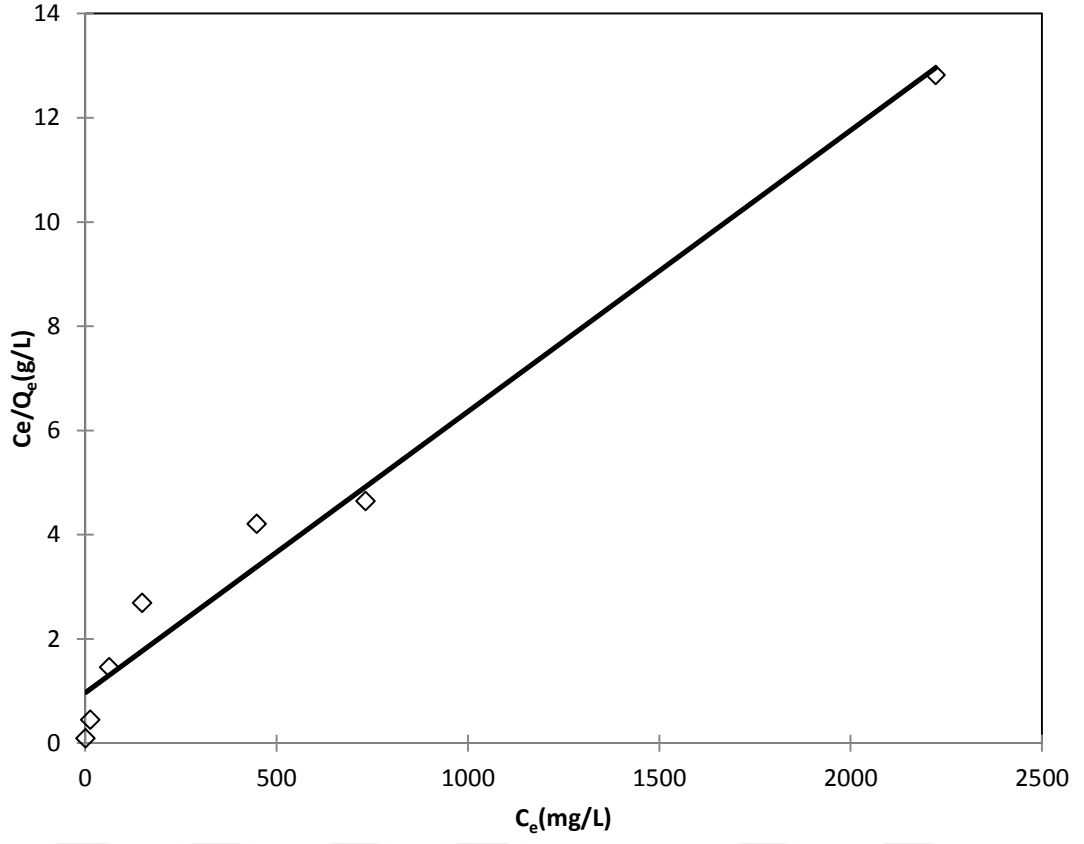
C_e/Q_e ye karşılık C_e grafikleri çizilerek adsorbanların langmuir izotermi çizilmiştir. Grafikte elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon kapasiteleri (Q_0) ve doğrunun kesim noktasından adsorpsiyon sabiti (b) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 5.8'de bazı adsorbanların MM adsorpsiyon değerleri ve bu çalışmadaki maksimum adsorpsiyon miktarları verilmiştir.



Şekil 5.22 KÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.23 SKÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.24 KKÇ Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1

Tablo 5.9 Doğal Adsorbanların MM'si Adsorpsiyon Değerleri

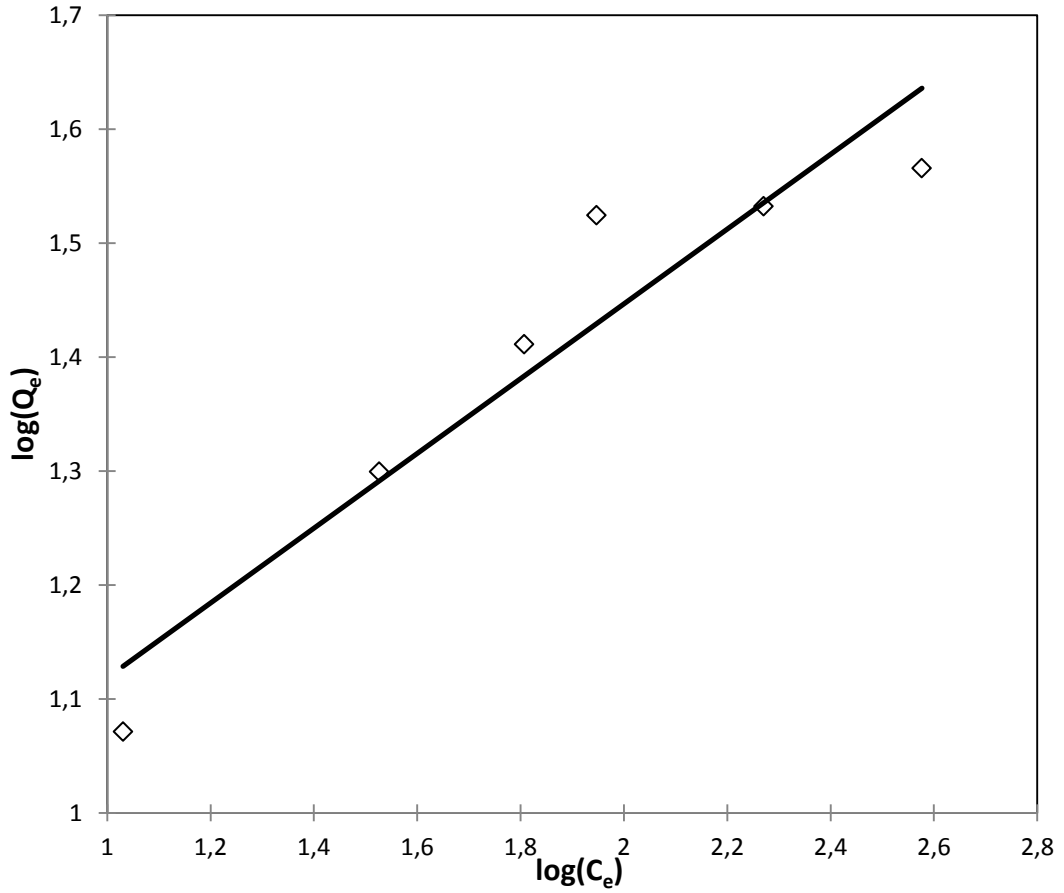
Aktifleştirilmiş Karbon Türü	Adsorpsiyon Miktarı (mg/g)	Referans
Fıstık kabuğu (doğal)	68.03	[91]
Çam kozalağı (doğal)	109.89	[92]
Muz kabuğu (doğal)	20.8	[93]
Pirinç kabuğu (aktifleştirilmiş)	40.588	[94]
Aktifleştirilmiş hurma çekirdeği (900 °C)	17.27	[95]
Sarımsak kabuğu (doğal)	142.86	[96]
Kömür türevi (doğal)	234.0	[97]
Fındık kabuğu artığı (doğal)	8,82	[98]
Palmiye yağı artığı (aktifleştirilmiş)	90,9	[90]
Bambu talaşı	143,2	[90]
Pamuk sapı artığı	180,0	[90]
Jut lifi	225,6	[90]
Kömür artığı	234	[90]
KOH ile yıkanmış kömür artığı	252-271	[90]
HCl ile modifiye edilmiş palmiye yağı artığı	303,03	[90]
Karbonlaşmış zeytin çekirdeği	190-263	[90]
Deniz eriştəsi (Posidonia oceanica (L.)) (doğal)	270,3	[90]
Elma ağacı kabuğu	40.00	[99]
Turunçgil meyve kabuğu (doğal)	25.51	[100]
Ayçiçeği posası (doğal)	25.51	[31]
Şeftali çekirdeği (doğal)	16.43	[98]
Palmiye kabuğu (aktifleştirilmiş)	243.90	[101]
KÇ	39,53	Bu çalışma
SKÇ	181,82	Bu çalışma
KKÇ	185,19	Bu çalışma

Tablo 5.9'da verilen değerlere göre SKÇ ve KKÇ diğer adsorbanlara göre kıyaslanabilir oranda MM'si adsorpsiyon değerine sahiptir.

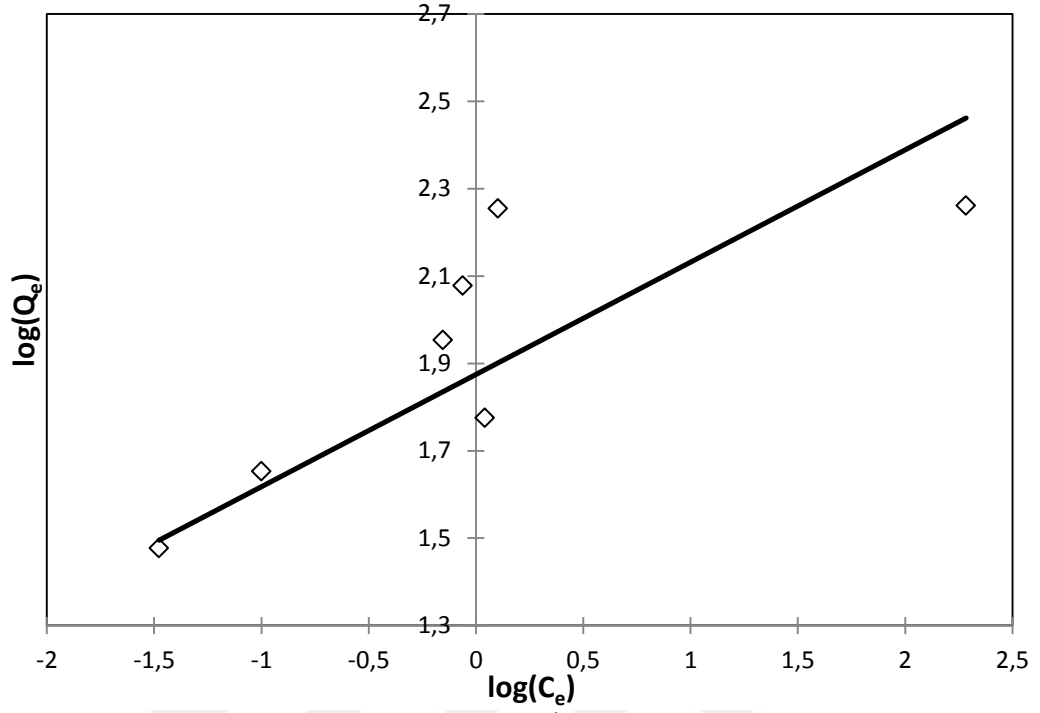
5.8.2. Freundlich İzotermi

Freundlich İzoterm grafiği Log Q_e ye karşılık log C_e verileri ile çizilir. Grafiklerden elde edilen veriler Tablo 5.10 da verilmiştir. Tablo 5.10'da verilen R^2 değerlerine bakıldığında KÇ, SKÇ ve KKÇ freundlich izotermine uygun değildir. $\log Q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten

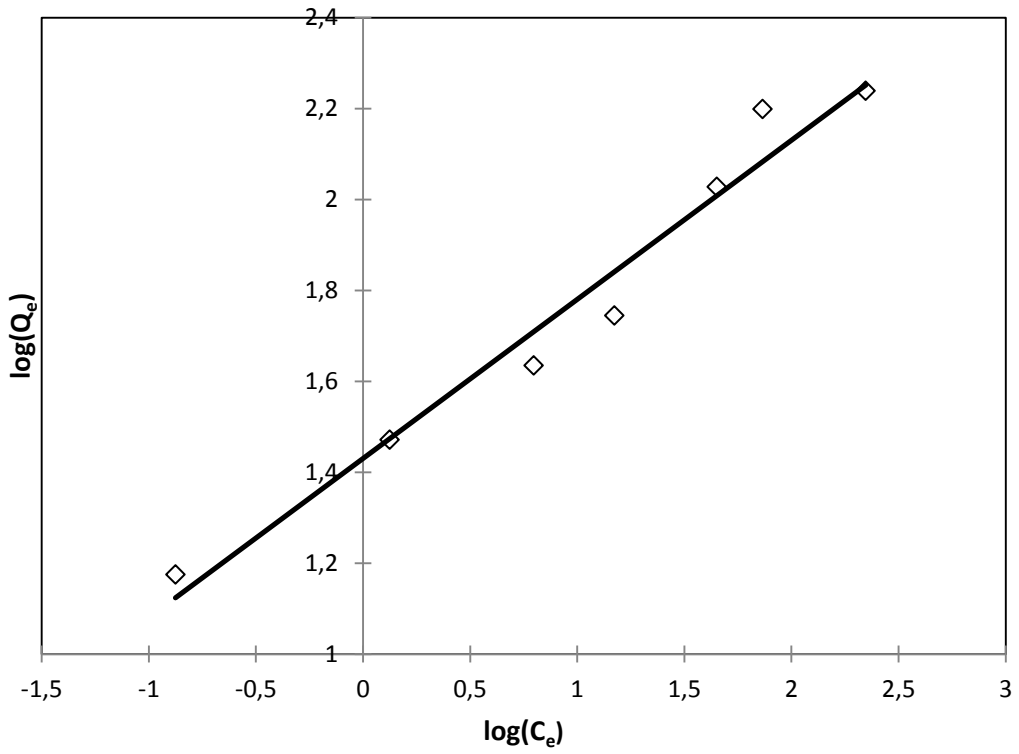
elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha uygundur [102].



Şekil 5.25 KÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.26 SKÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.27 KKÇ Freundlich Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

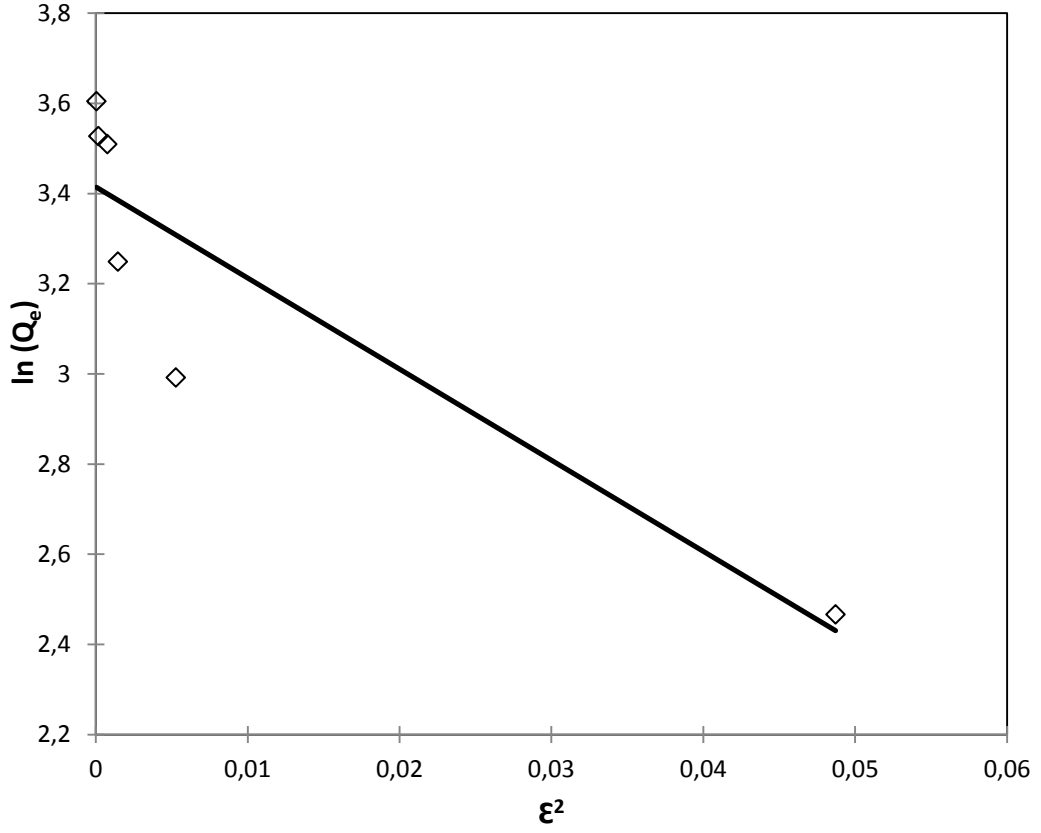
Çalışmalarda kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait hesaplanan sabitler Tablo 5.10’da verilmiştir. Aktive edilmiş kuşburnu çekirdeğine MM adsorpsiyonun yüksek regrasyon katsayısı (R^2) nedeniyle Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.10 Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

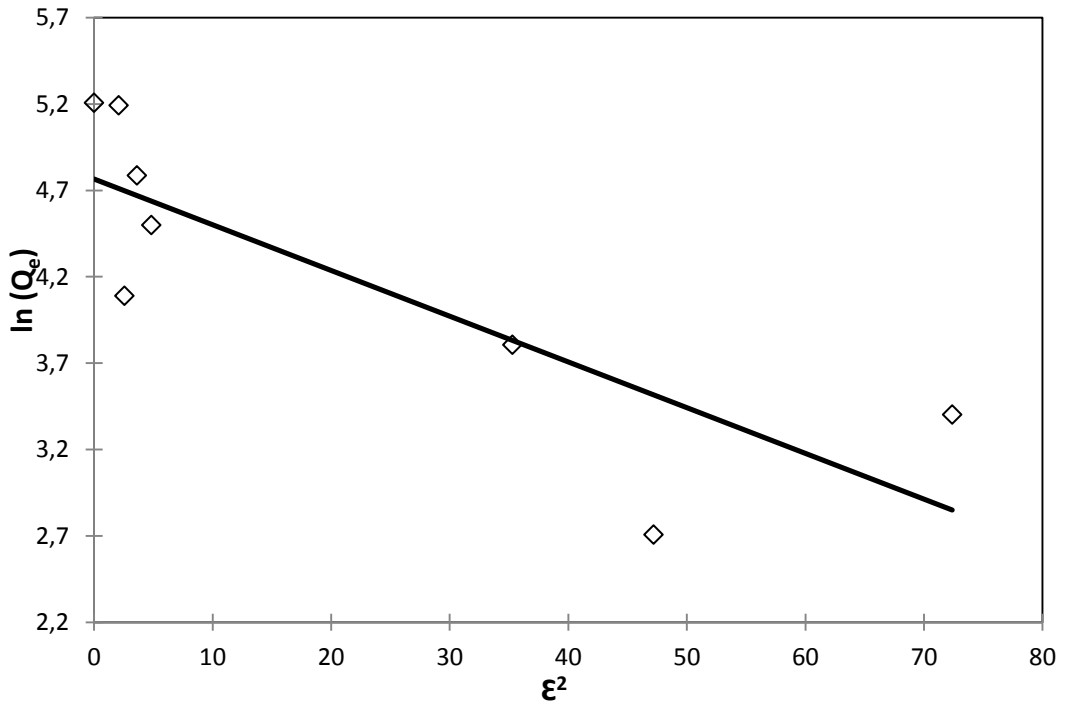
Adsorban	Langmuir Model			Freundlich Model			
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)	n	$1/n$	R^2
KÇ	39,53	0,0036	0,9977	6,170	3,048	0,328	0,8989
SKÇ	181,82	0,1499	0,9999	74,955	3,891	0,257	0,6131
KKÇ	185,19	0,0056	0,9757	26,920	2,856	0,350	0,9663

5.8.3. D-R (Dubinin- Radushkevich) İzotermi

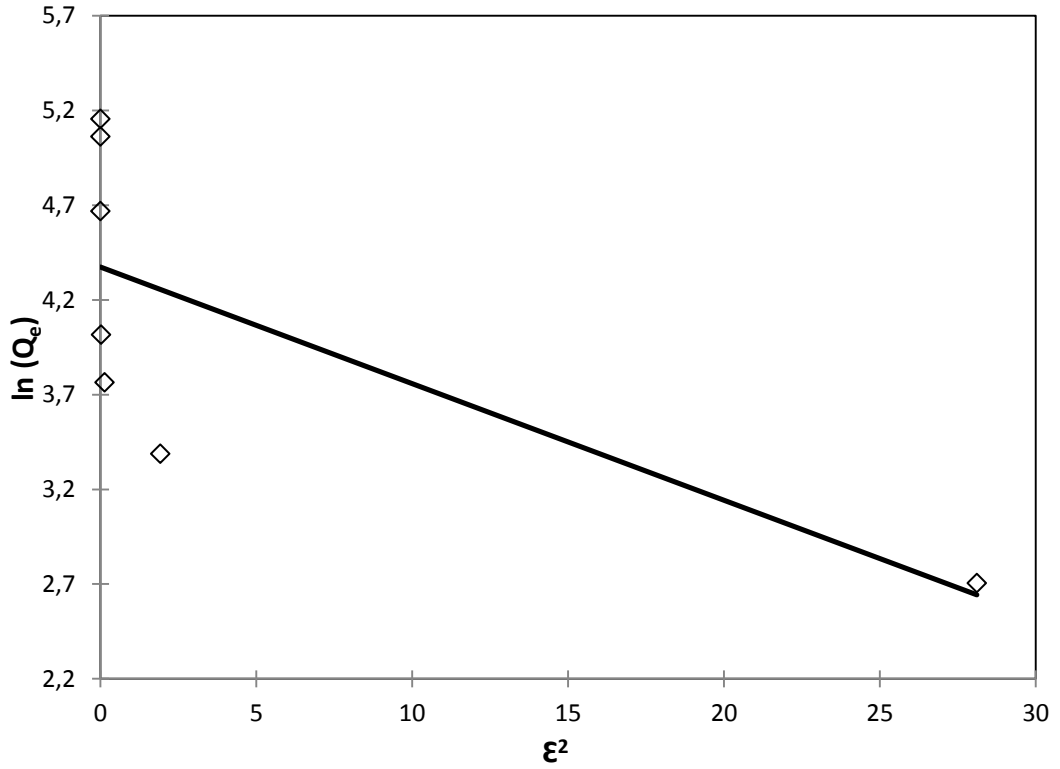
D-R izotermi adsorpsiyon mekanizmasını anlamamızı sağlar [99]. İzoterm sabitleri Q_m ve β , $\ln q_e - \epsilon^2$ grafiğinin eğimi ve kesim noktasından elde edilir. β sabiti çözültiden katı yüzeyi tarafından adsorplanan molekül başına sorpsiyon serbest enerjisi E' ’yi verir. $\ln Q_e$ ye karşılık ϵ^2 grafiği çizilerek D-R izotermi çizilir. Grafiklerden elde edilen değerler Tablo 5.11 ‘de verilmiştir. E değeri 8 kJ/mol den küçükse fiziksel etkileşim, 8 kJ/ mol den büyükse kimyasal etkileşim olduğunu gösterir [103].



Şekil 5.28 KÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.29 SKÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.30 KKÇ D-R Adsorpsiyon İzotermi, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

Çalışmada kullanılan D-R izoterm modelinden hesaplanan sabitler Tablo 5.11’de verilmiştir.

Tablo 5.11 Dubinin-Radushchevich izoterm verileri

D-R Model				
Adsorban	Q_m (mg/g)	K_{ad} (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2
KÇ	30,42	-20,216	0,1573	0,8077
SKÇ	117,48	-0,0265	4,3437	0,6724
KKÇ	79,38	-0,0616	4,0291	0,5102

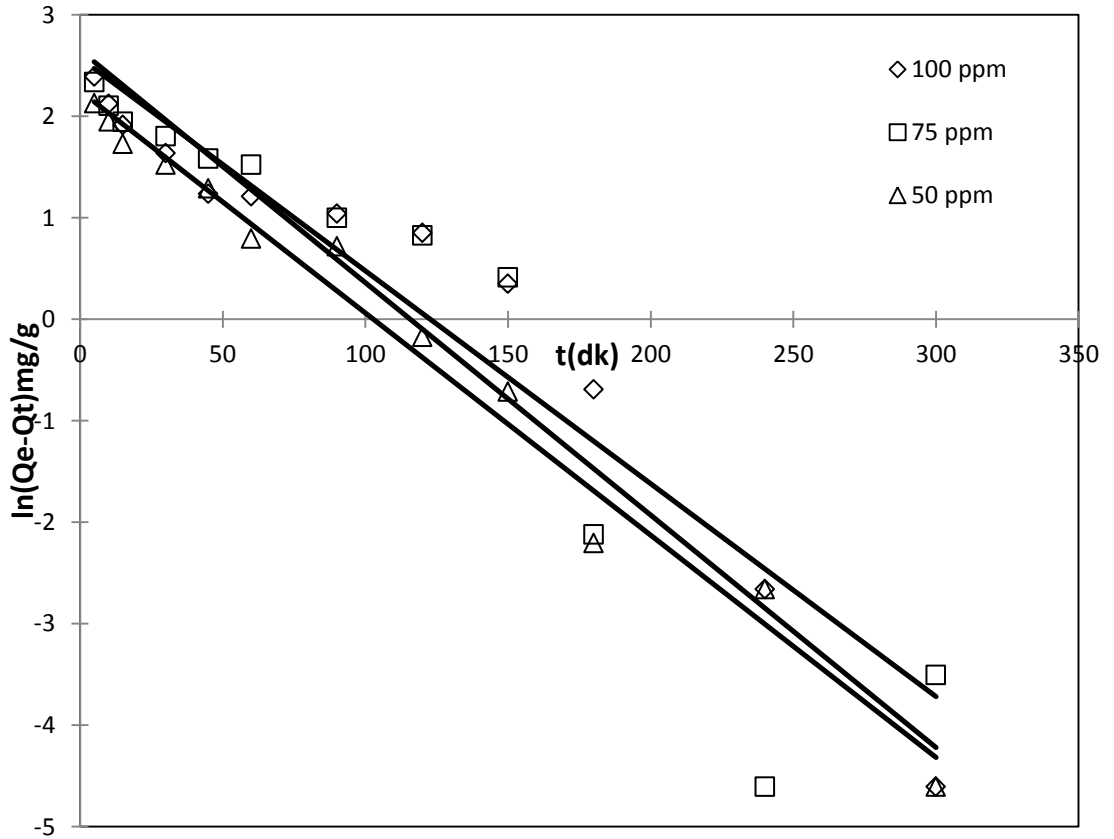
Düşük E değerleri MM’nin kuşburnu çekirdeklerine sorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterebilir. Diğer verilerden sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olması ile ilgili farklı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca R^2 ‘lerin düşük olması D-R izoterm modelinin bu çalışmaya uygun olmadığını göstermektedir.

5.9. Adsorpsiyon Kinetiği

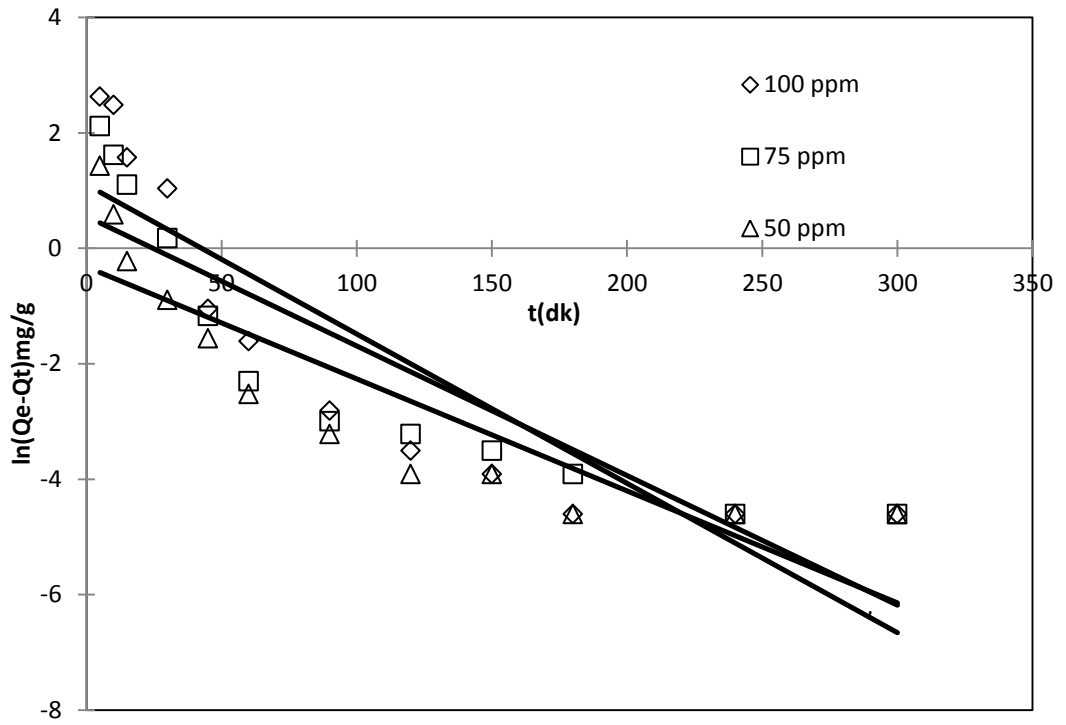
Adsorpsiyon işleminin zamana göre değişimi adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılır. Kinetik çalışma sonuçları yalancı 1. dereceden, yalancı 2. dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine uygulanarak adsorpsiyon kinetiği açıklanmaya çalışılmıştır.

5.9.1. Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model

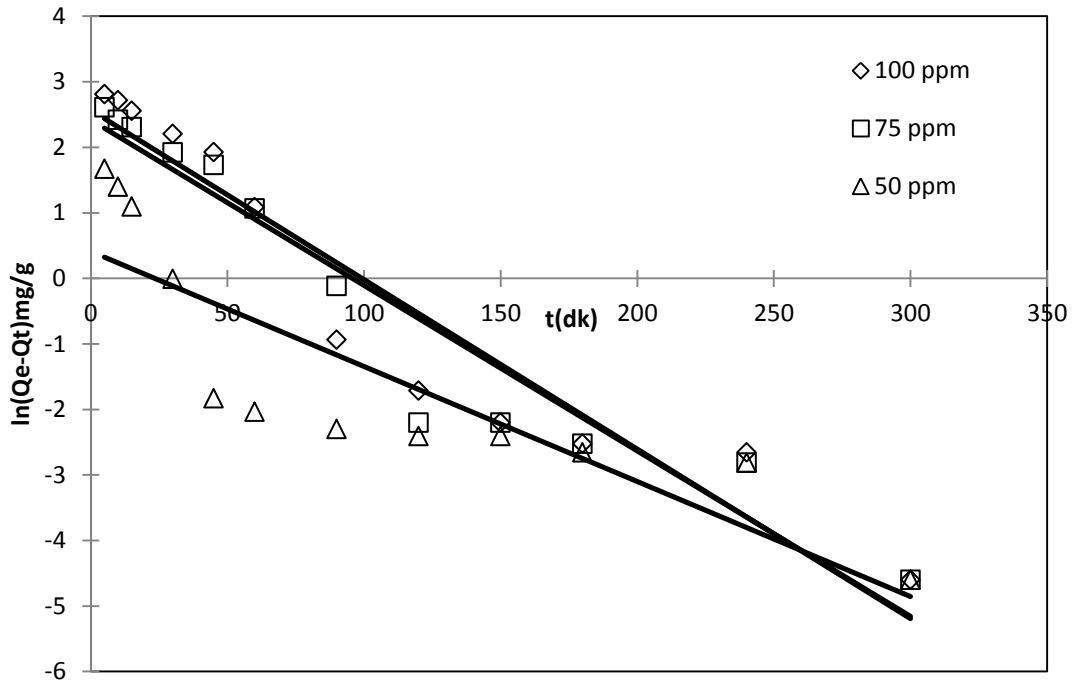
Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33 da MM nin farklı derişimlerdeki kinetik değerleri t ye karşılık $\ln(Q_e - Q_t)$ grafikleri çizilmiş ve Tablo 5.12 , Tablo 5.14 ve Tablo 5.16 da KÇ,SKÇ ve KKÇ için sırayla yalancı 1. Dereceden kinetik modele ait hesaplanan kinetik parametreler verilmiştir.



Şekil 5.31 KÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.32 SKÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

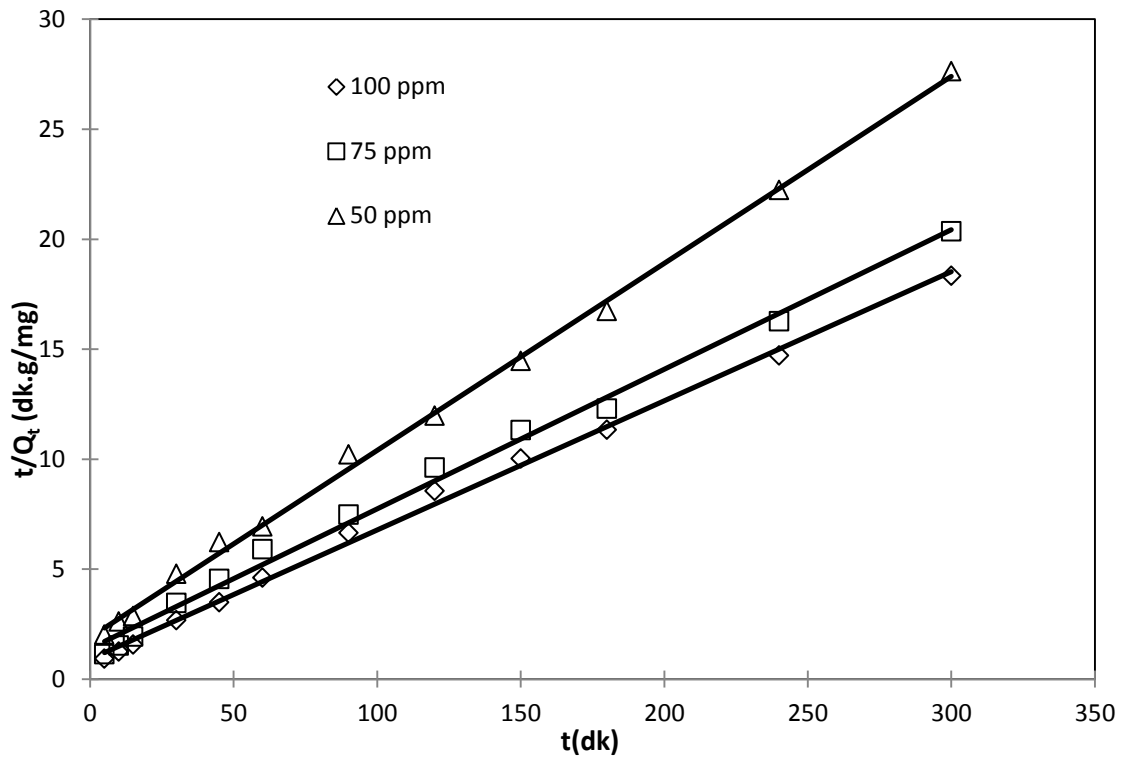


Şekil 5.33 KKÇ Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

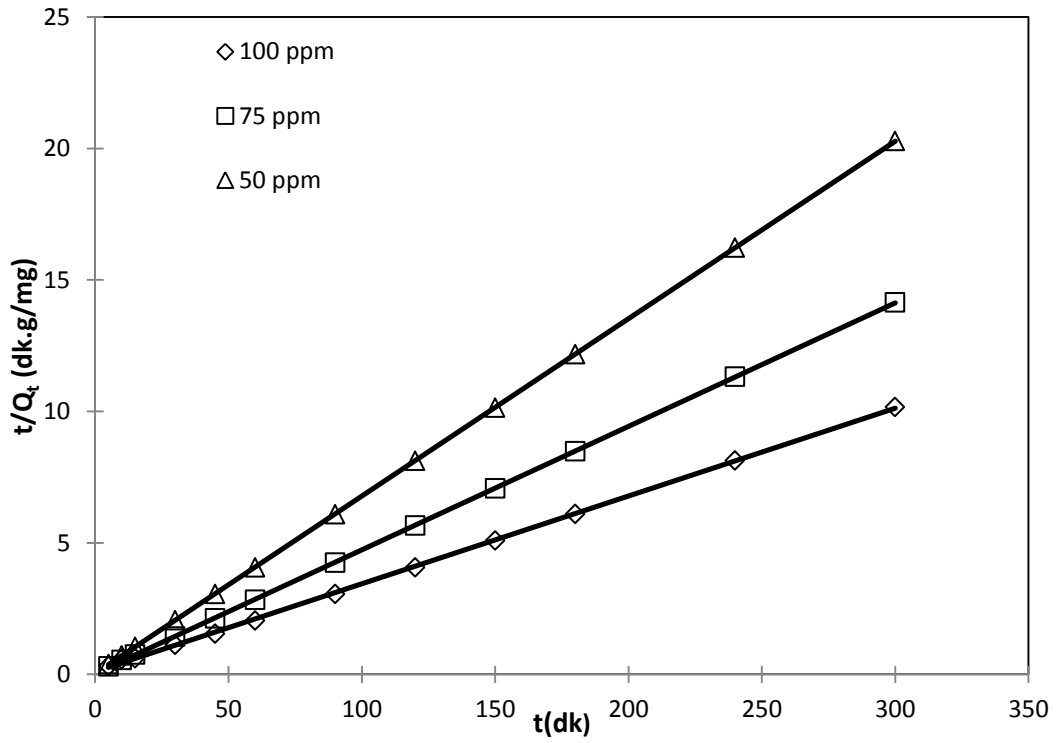
Regrasyon katsayılarının (R^2) düşük olması adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 1. Derece kinetik modele uymadığını göstermektedir.

5.9.2. Yalancı 2. Dereceden Kinetik Modeli

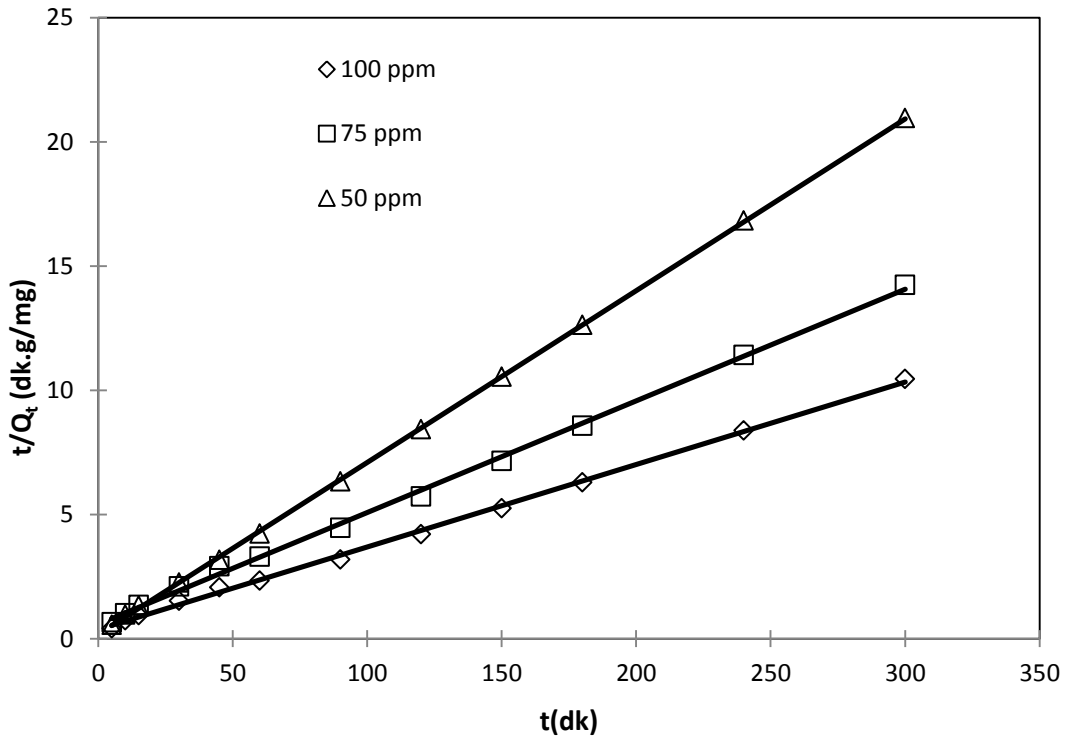
Adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak açısından kinetik modeller önemlidir. Burada t (dk) zaman, Q_t (mg/g) adsorpsiyon miktarını göstermektedir. t/Q_t ye karşılık t grafiği çizilerek kinetik sabitler hesaplanmıştır. Şekil 5.30, 5.31 ve 5.32'nin kesim noktalarından Q_e değerleri eğimlerden de k_2 değerleri hesaplanarak Tablo 5.12, Tablo 5.13 ve Tablo 5.14 de KÇ,SKÇ ve KKÇ için sırayla verilmiştir.



Şekil 5.34 KÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.35 SKÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.36 KKÇ Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

Tablo 5.12 KÇ için yalancı 1. Derece ve yalancı 2. Derece adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

Kinetik Model							
Başlangıç derişimi (ppm)	Q_{max} (mg/g)	Yalancı 1. Derece			Yalancı 2. Derece		
		Q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
50	10,86	9,51	0,0504	0,9826	11,76	0,0038	0,9982
75	14,74	14,17	0,0527	0,8874	15,75	0,0029	0,9942
100	16,74	13,14	0,0484	0,9351	17,04	0,0038	0,9971

Tablo 5.13 SKÇ için yalancı 1. Derece ve yalancı 2. Derece adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

Kinetik Model							
Başlangıç derişimi (ppm)	Q_{max} (mg/g)	Yalancı 1. Derece			Yalancı 2. Derece		
		Q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
50	14,79	1,38	0,0447	0,7552	14,81	0,1599	1
75	21,21	1,74	0,0516	0,7771	21,362	0,0539	1
100	29,5	3,01	0,0596	0,7692	29,94	0,0103	0,9997

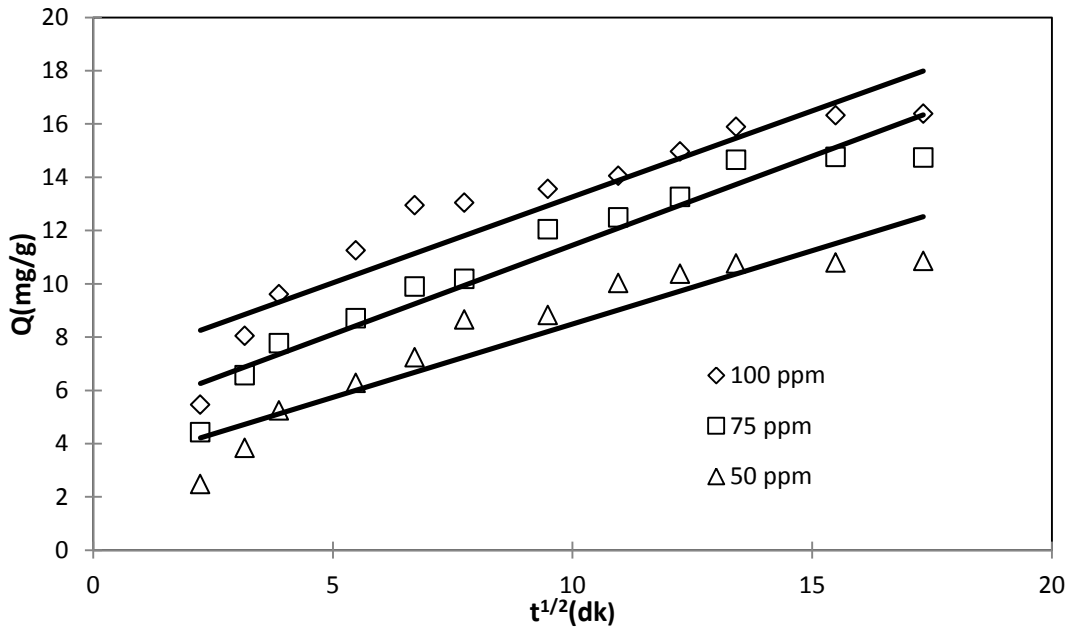
Tablo 5.14 KKÇ için yalancı 1. Derece, yalancı 2. Derece ve parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

Kinetik Model							
Başlangıç derişimi (ppm)	Q_{max} (mg/g)	Yalancı 1. Derece			Yalancı 2. Derece		
		Q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
50	14,31	1,51	0,0405	0,7421	14,45	0,0275	0,9999
75	21,06	11,22	0,0583	0,9292	22,27	0,0035	0,9985
100	28,69	13,06	0,0596	0,9201	29,12	0,0030	0,9985

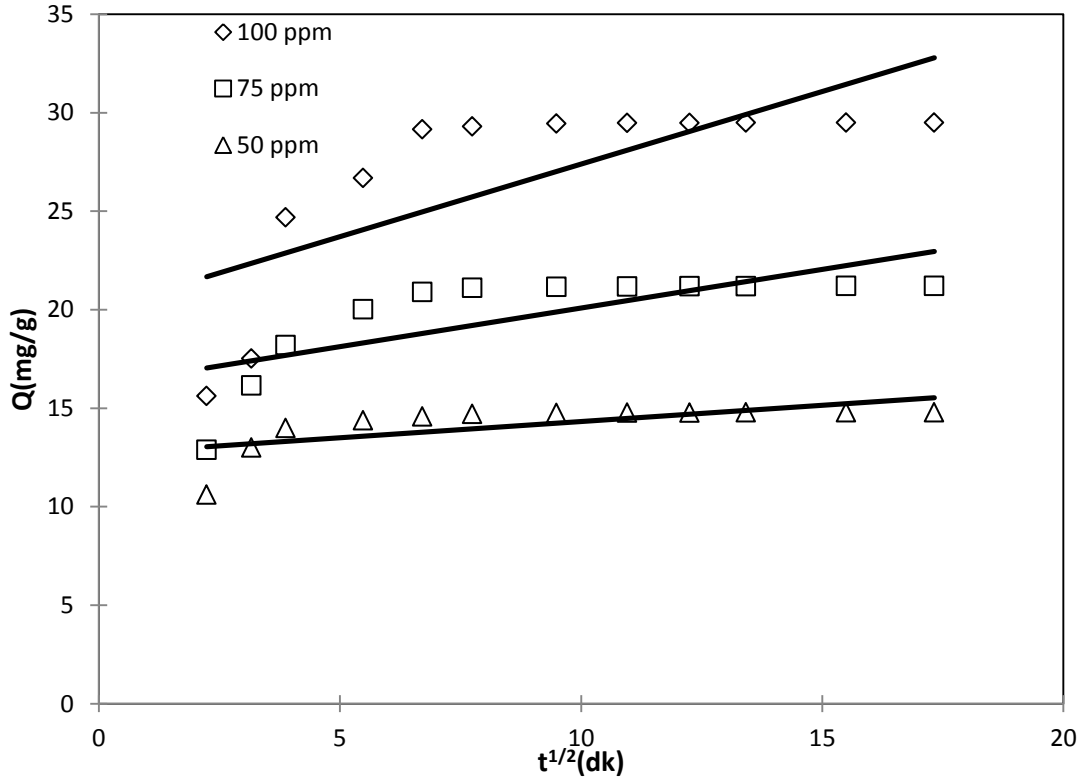
Yalancı 2. Dereceden kinetik modelden elde edilen R^2 lerin 0,99 olması ve $Q_{max}-Q_e$ değerlerinin yakın olması MM'nin aktive edilmiş ve aktive edilmemiş kuşburnu çekirdeklerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uygun olduğunu göstermektedir.

5.9.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

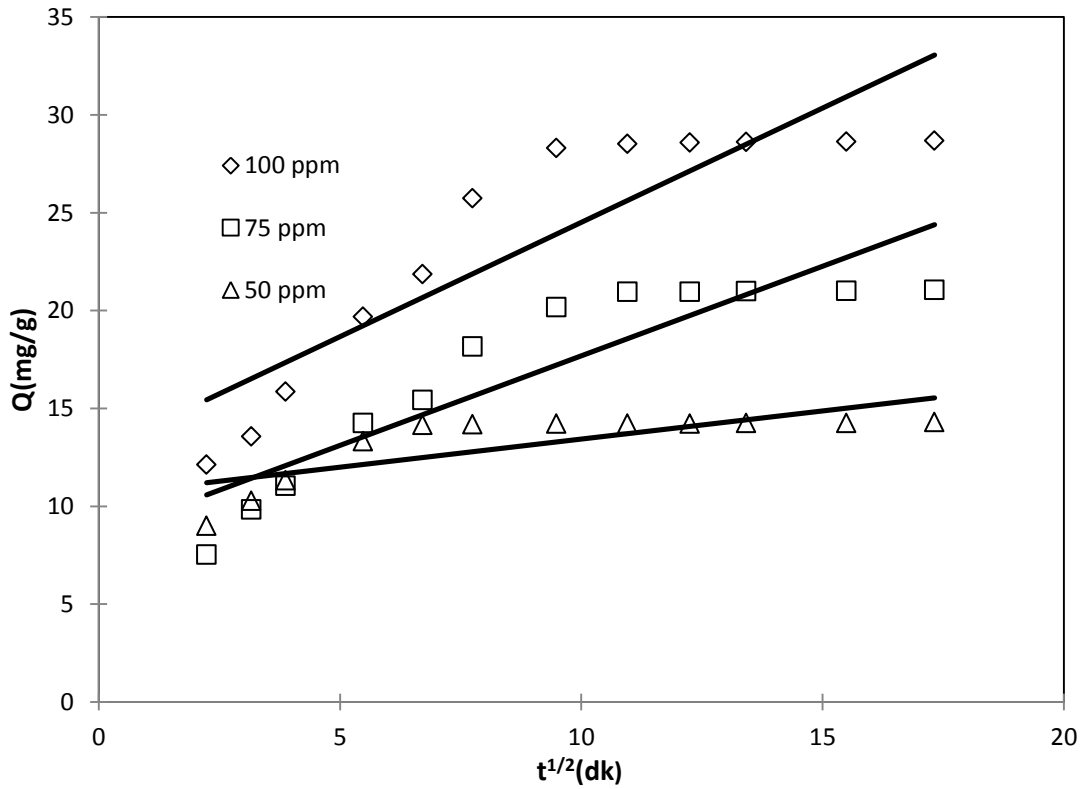
Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olmaktadır. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına olumsuz bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmasına rağmen parçacık-içi difüzyon daha uzun süre almaktadır [104]. Q değerine karşılık zamanın karekökü $t^{1/2}$ alınarak grafik çizilir. Grafikler Şekil 5.37, Şekil 5.38 ve Şekil 5.39 de KÇ,SKÇ ve KKÇ için sırayla verilmiştir. Eğimden k_{id} değeri hesaplanır. Tablo 5.15, Tablo 5.16 ve Tablo 5.17 de KÇ,SKÇ ve KKÇ için hesaplanan parametreler sırayla verilmiştir.



Şekil 5.37 KÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.38 SKÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.39 KKÇ Parçacık İçi Difüzyon Modeli, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

Tablodaki R^2 değerlerinin düşük olması ve doğruların başlangıç noktasından geçmemesi MM'nin aktive edilmiş ve aktive edilmemiş kuşburnu çekirdeklerine adsorpsiyon kinetiğinin parçacık içi difüzyona uygun olmadığını göstermektedir. Ayrıca KÇ için

Tablo 5.15 KÇ için parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

Kinetik Model		
	Parçacık İçi Difüzyon	
Başlangıç derişimi (ppm)	K_{id} (mg/g.dk^{1/2})	R^2
50	0,5502	0,8775
75	0,6451	0,8647
100	0,6681	0,9317

Tablo 5.16 S KÇ için parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

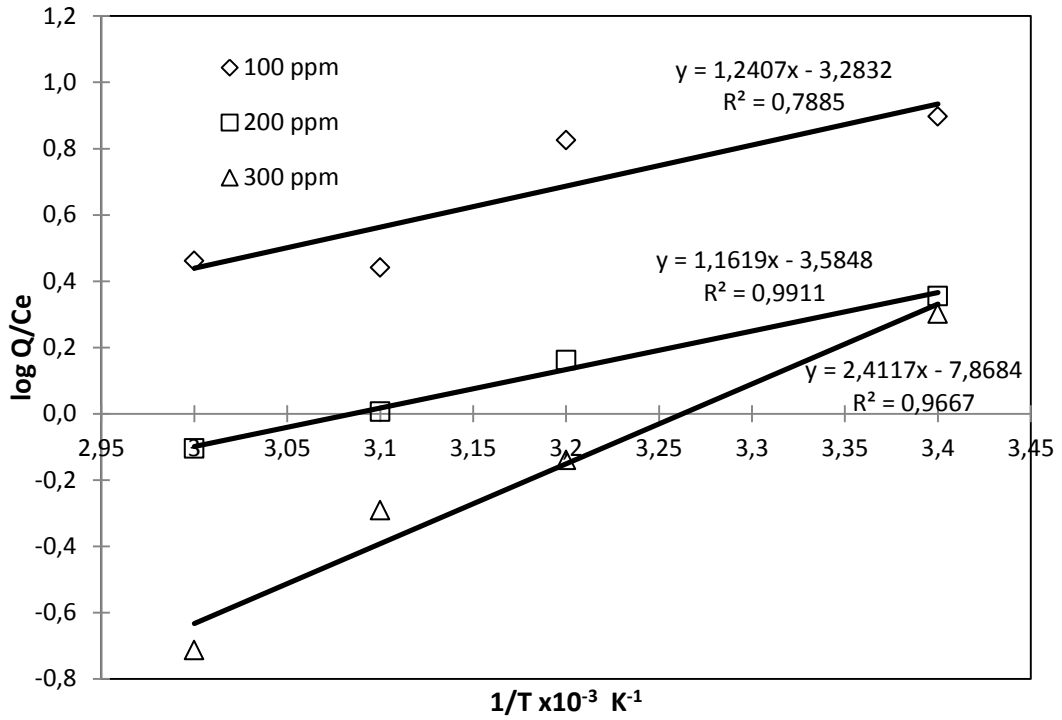
Kinetik Model		
	Parçacık İçi Difüzyon	
Başlangıç derişimi (ppm)	K_{id} (mg/g.dk^{1/2})	R^2
50	0,1649	0,4392
75	0,3919	0,5324
100	0,7369	0,5441

Tablo 5.17 KKÇ için parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği sabitlerinin farklı MM başlangıç derişimindeki değerleri

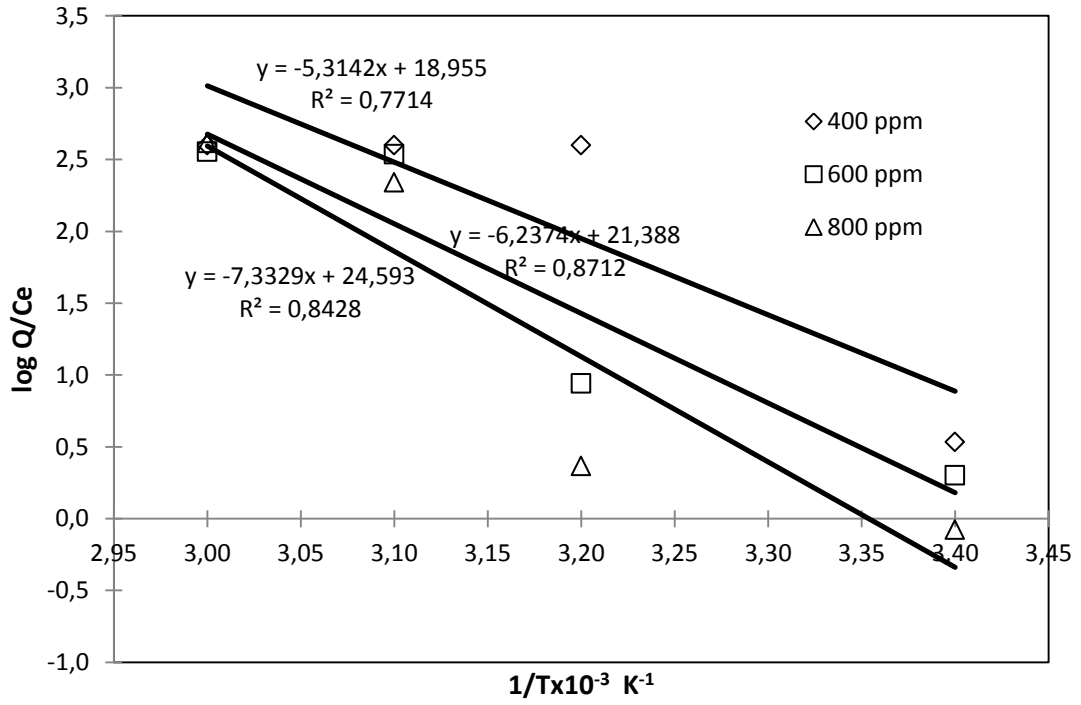
Kinetik Model		
	Parçacık İçi Difüzyon	
Başlangıç derişimi (ppm)	K_{id} (mg/g.dk^{1/2})	R^2
50	0,2869	0,5851
75	0,9148	0,8179
100	1,1677	0,7993

5.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

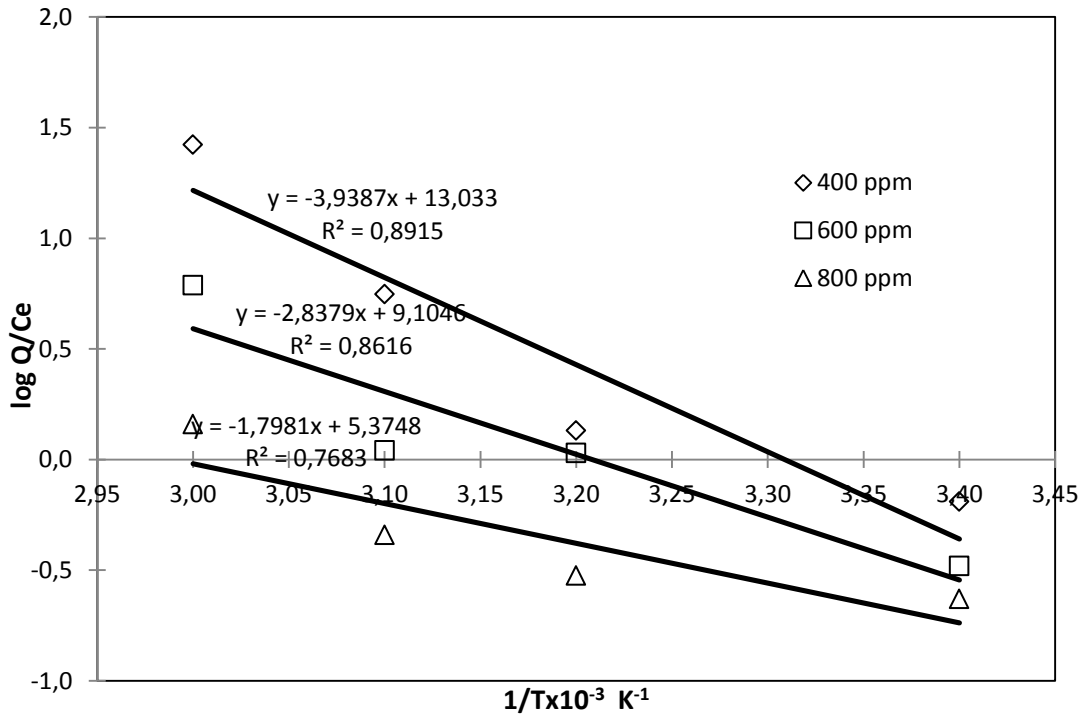
İşlem görmemiş (KÇ), sülfürik asitle aktive edilmiş (SKÇ) ve sülfürik asit-fosforik asit karışımı ile aktive edilmiş (KKÇ) kuşburnu çekirdeklerinin metilen mavisi adsorpsiyonu için Şekil 5.40, 5.41 ve 5.42 den hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 5.18, 5.19 ve 5.20 de sırayla KÇ, SKÇ ve KKÇ için verilmiştir.



Şekil 5.40 KÇ üzerine 100 ppm 200 ppm ve 300 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamiği, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.41 SKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamiği, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 5.42 KKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamiği, pH=10, V=30 ml, m=0,1 g

Tablo 5.18 KÇ üzerine 100 ppm 200 ppm ve 300 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamik parametreleri

C ₀ (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG			
			298 K	308 K	318K	333K
100	-23,756	-0,062	-5,280	-4,660	-4,040	-3,110
200	-22,248	-0,069	-1,805	-1,119	-0,433	0,596
300	-46,179	-0,151	-1,181	0,329	1,839	4,104

Tablo 5.19 SKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamik parametreleri

C ₀ (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG			
			298 K	308 K	318K	333K
400	101,76	0,36	-6,41	-10,04	-13,67	-19,12
600	119,43	0,41	-2,45	-6,54	-10,63	-16,77
800	140,41	0,47	0,35	-4,35	-9,05	-16,10

Tablo 5.20 KKÇ üzerine 400 ppm 600 ppm ve 800 ppm'deki MM adsorpsiyon termodinamik parametreleri

C ₀ (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG			
			298 K	308 K	318K	333K
400	75,418	0,250	0,92	-1,58	-4,08	-7,83
600	54,340	0,174	2,488	0,75	-0,99	-3,60
800	34,430	0,103	3,736	2,71	1,68	0,13

Tablo 5.18'deki değerlere bakıldığında KÇ'nin düşük derişim (100 ppm) ve düşük sıcaklıklarda (25 °C) kendiliğinden gerçekleşirken yüksek derişim (300 ppm) ve yüksek sıcaklıklarda (45 °C) kendiliğinden gerçekleşmediği gözlenmiştir. ΔH

değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür. Derişim arttıkça entropi değişiminde (ΔS) düşüş kaydedilmiştir.

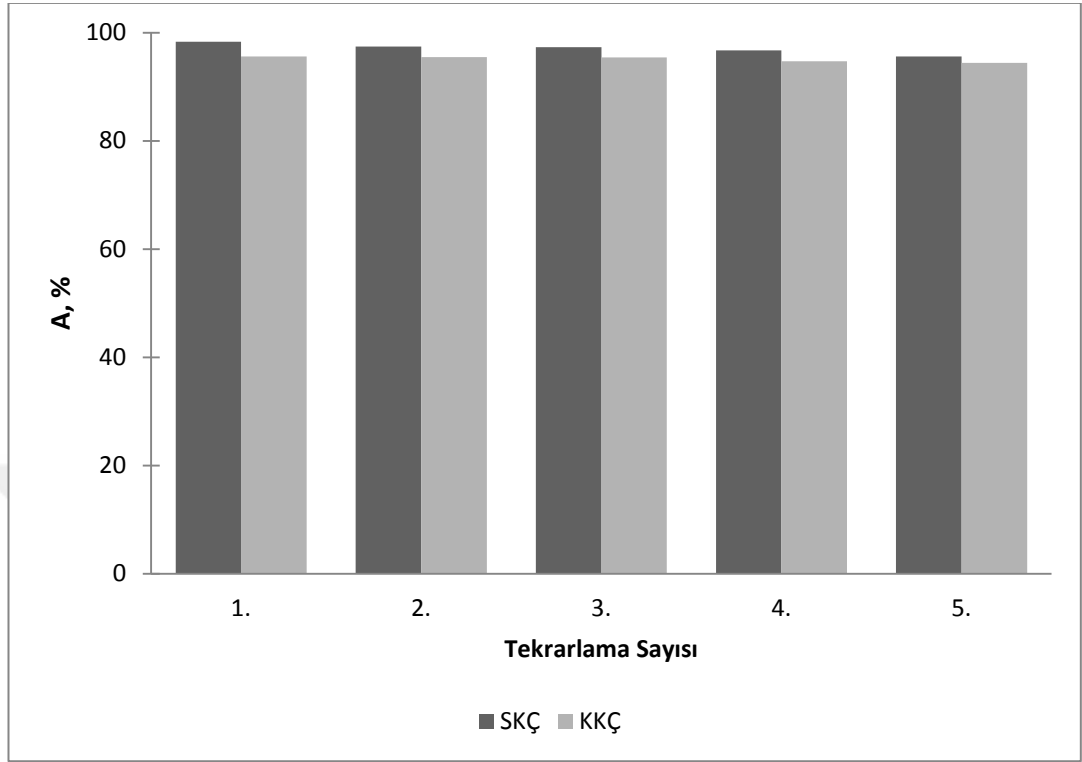
Tablo 5.19'daki değerlere bakıldığında sıcaklık artışı SKÇ'nin adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşmesini kolaylaştırırken derişim artışı kendiliğinden gerçekleşmeyi zorlaştırmıştır. ΔH değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür. Derişimin artması gereken ısı miktarının da artmasına neden olurken entropide de artış gözlenmiştir.

Tablo 5.20'deki değerlere göre KKÇ için sıcaklık artışı adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesini kolaylaştırmıştır. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmezken yüksek sıcaklık ve düşük derişimde adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmiştir. ΔH değerlerine bakıldığında adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür. Derişimin artması gereken ısı miktarının azamasına neden olurken entropide SKÇ in tersine azalma gözlenmiştir.

ΔH değerleri 20 kJ/mol den az ise fiziksel sorpsiyon,20-80 kJ/mol arası fiziksel ve kimyasal sorpsiyon 80-200 kJ/mol ise kimyasal sorpsiyon olduğunu gösterir [105]. Bu verilere göre KÇ nin sorpsiyonu fiziksel, KKÇ nin sorpsiyonu fiziksel ve kimyasal, SKÇ nin sorpsiyonu kimyasaldır.

5.11. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Sülfürik asit (SKÇ) ve eşit oranlardaki sülfürik asit-fosforik asit karışımı (KKÇ) ile aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin adsorpsiyon çalışmaları 5 defa aynı şekilde tekrarlandı. Desorpsiyon işlemleri 1 M HNO₃ ile yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 5.43'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmada aktive edilen kuşburnu çekirdeğinin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonucunda adsorpsiyon kapasitelerinde çok fazla değişim olmadığı görülmüştür. Aktive edilen kuşburnu çekirdekleri MM'si adsorpsiyonunda en az 5 kez tekrar kullanılabilceği görülmüştür.



Şekil 5.43 SKÇ ve KKÇ nin tekrar kullanılabilirlik yüzdeleri, $C_i=100$ ppm, $t= 5$ s, $T= 25$ °C, $V=30$ ml, $m= 0,1$ g

6. SONUÇ

Tablo 5.1’de verilen BET analiz sonuçlarına göre işlem görmemiş adsorbanın yüzey alanı $0,0436 \text{ m}^2/\text{g}$ dan FKÇ, SKÇ ve KKÇ için sırasıyla $0,2201$, $0,0459$ ve $1,7739 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur. Yani aktivasyon adsorbanların yüzey alanında artışa neden olmuştur. Adsorbanımızın yüzey alanı diğer aktif karbon türlerine göre oldukça düşük çıkmıştır. Bunun üç nedeni olduğunu düşünüyoruz. Birinci nedeni termal işlemin düşük sıcaklıkta yapılmış olmasıdır [104a]. İkinci nedeni kimyasal aktivasyonun yüzey alanında çok fazla artışa neden olmamasıdır. Üçüncü nedeni ise BET analizinde CO_2 yerine N_2 gazının kullanılması özellikle mikrogözenekli adsorbanlarda sonuçların çok düşük çıkmasına neden olmaktadır [104b]. Adsorban gözenek boyutları KÇ, FKÇ, SKÇ ve KKÇ için sırayla $18,4$, $20,9$, $25,9$ ve $15,3 \text{ nm}$ dir. Yani adsorbanlarımız mezogözenek boyutundadır.

Şekil 5.1’de verilen FTIR analiz sonuçlarına ve Tablo 5.4’te verilen Boehm titrasyon sonuçlarına göre kuşburnu çekirdeği polimerik fenol gruplarını ve karboksil grubunu içermektedir. Aktivasyonlar yüzeydeki fonksiyonel gruplarda önemli değişikliklere neden olmuştur. Tablo 5.4’teki verilere göre toplam asit miktarı $0,68 \text{ mmol/g}$ dan FKÇ, SKÇ ve KKÇ için sırayla $0,98$, $1,34$ ve $1,30 \text{ mmol/g}$ a yükselirken toplam baz miktarı $0,36 \text{ mmol/g}$ dan FKÇ, SKÇ ve KKÇ için sırayla $0,08$, $0,28$ ve $0,06 \text{ mmol/g}$ a düşmüştür.

Şekil 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’deki SEM görüntülerinden alınan sonuçlara göre fosforik asit aktivasyonu yüzeyin daha pürüzsüz görünmesine neden olmuştur. BET sonuçlarında fosforik asitin yüzeyinde mezo gözeneklerin olduğu görülürken SEM görüntülerinde yüzeyin tamamen pürüzsüz olduğu görülmüştür. Ön çalışmada fosforik asit ile aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin adsorpsiyon değerleri değişken olduğu görülmüştür. Bu durum MM gibi büyük moleküllü maddelerin mezo gözeneklerde tutulmadığını gösterebilir.

Tablo 5.3’te verilen element analizinde C yüzdesinin diğer aktif karbon türlerine göre düşük olduğu görülmüştür (aktif karbondaki %70 civarıken bizim

örneklerimizde % 50 ler civarındadır). Bunun nedeni aktif karbonların 400 °C nin üzerinde termal işleme maruz kalırken bu çalışmada 150 °C deki termal işleme maruz kalması olabilir [104c].

Tablo 5.5’de verilen sonuçlara göre KÇ nin pH_{pzc} değeri 5.6 dan FKÇ, SKÇ ve KKÇ için pH_{pzc} değerleri sırayla 2.6, 3.8 ve 3.4 değerlerine düşmüştür. Bu durumun katyonik maddelerin daha iyi adsorbe edilmesine yardım ettiğini düşünüyoruz.

Şekil 5.13’de verilen grafiğe göre işlem görmemiş kuşburnu çekirdeğinin adsorpsiyon miktarı çalışılan 100 ppm başlangıç derişiminde pH dan etkilenirken aktive edilen kuşburnu çekirdekleri pH değişimlerinden etkilenmemişlerdir. KÇ için pH 2,4-10,4 aralığında adsorpsiyon yüzdesi 1,1-51, SKÇ için pH 2,4-10,4 aralığında adsorpsiyon yüzdesi 99,3-98,7 ve KKÇ için pH 2,4-10,4 aralığında adsorpsiyon yüzdesi 99,8-99,4 tür. Bu durum aktive edilmiş KÇ nin geniş pH aralığında adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo5.10’den elde edilen verilere göre MM’nin kuşburnu çekirdeğine adsorpsiyonu R^2 lere bakılarak Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermektedir. Bu durum adsorpsiyonun kimyasal olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izotermine göre KÇ, SKÇ ve KKÇ için sırayla 39,53 181,82 ve 185,19 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yüzeyin homojene yakın olduğunda anlamaktayız. Tablo 5.12 5.13 5.14 5.15 ve 5.16’daki verilere göre adsorpsiyon kinetiğinin R^2 ler ve $Q_{max}-Q_e$ değerlerindeki yakınlığa göre yalancı 2. derece denklemine uyduğu görülmektedir. Bu durum da kimyasal adsorpsiyona işaret etmektedir.

Yapılan termodinamik çalışma sonuçlarına göre Tablo 5.18, 5.19 ve 5.20’deki verilere bakılarak KÇ nin ΔH değeri 100 ve 300 ppm aralığında -23,8 kJ/mol ile -46,2 kJ/mol arasında, SKÇ nin ΔH değeri 400 ve 800 ppm aralığında 101,8 kJ/mol ile 140,4 kJ/mol arasında, KKÇ nin ΔH değeri 400 ve 800 ppm aralığında 75,4 kJ/mol ile

34,4 kJ/mol arasındadır. Bu sonuçlara göre KÇ ekzotermik SKÇ ve KKÇ endotermik adsorpsiyona sahiptir. Ayrıca KÇ fiziksel, KKÇ fiziksel ve kimyasal, SKÇ ise kimyasal sorpsiyona sahiptir. KÇ düşük sıcaklık (298 K) ve düşük derişimlerde (100 ppm), SKÇ yüksek sıcaklık (333 K) ve tüm derişimlerde (800 ppm'e kadar), KKÇ yüksek sıcaklık (333 K) ve düşük derişimlerdeki (400 ppm) adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleştirmiştir [105,106].

Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında Şekil 5.43 de verilen grafiğe göre beşinci tekrarlama MM adsorpsiyonunun %90 nın üstünde olması aktive edilen kuşburnu çekirdeklerinin tekrar kullanılabilceğini göstermektedir. Adsorpsiyon yüzdesinin SKÇ için % 98 den %95 e, KKÇ için % 95 ten % 94 e düştüğü görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmada aktivasyon, adsorbanın yüzey alanının artmasına, yüzeyin daha negatif olmasına, gözenekli yapının oluşmasına ve yüzeydeki fonksiyonel grupların artışına neden olarak katyonik boya adsorpsiyon miktarında önemli ölçüde artışa neden olmuştur. Sülfürik asit ve sülfürik asit-fosforik asit karışımlarıyla aktive edilen kuşburnu çekirdeğinin MM 'nin sulardan uzaklaştırılmasında geniş pH aralığında ve geniş derişim aralığında yüksek giderim göstermesi nedeniyle aktive edilen kuşburnu çekirdekleri katyonik boyaların sulardan uzaklaştırılmasında ekonomik biyosorban olarak kullanılabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Atalık, A. Küresel Isınmanın Su Kaynakları ve Tarım Üzerine Etkileri, Bilim ve Ütopya, 139, 18-21, 2006.
- [2] Burak, S., Duranyıldız, İ., Yetiş, Ü. Ulusal Çevre Eylem Planı: Su Kaynaklarının Yönetimi. Odak Noktası Kuruluş: Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, 1997.
- [3] Valls,J.,X., Water Scarcity, Doktora Tezi
file:///C:/Users/timur/Downloads/09CAPITOL7_WS.pdf, Ocak 2017.
- [4] Ölmez, T. , Kabdağı, I. , Tünay, O. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. SKKD, 13(1); 19-24, 2003.
- [5] Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B. I., Fasuyi, E. I., Adebowale, K. O. Modeling of fixed bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer- clay composite adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 179: 415-42, 2010.
- [6] Gönder, Z. B., Barlas, H. Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-18 Kasım 2005 İstanbul, 562-567. 2005. <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Cevre/C1-7.pdf>, Nisan 2017.
- [7] Ozkantar, N., Gündoğdu, A., Tüzen M., Soylak M., Kuşburnu (Rosacarina) Çekirdeklerinden Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Denge,Kinetik ve Termodinamik Açından İncelenmesi ,132, 2014.
- [8] Yiğitarıslan S., Çözeltilerde Adsorpsiyon, Kimya Mühendisliğı Laboratuvarı, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Mühendisliğı Bölümü, <http://muhendislik.sdu.edu.tr/assets/uploads/sites/148/files/cozeltide-adsorpsiyon-12022015.pdf>, Ekim 2016.
- [9] İleri R., Çevre Biyoteknolojisi, 1. Baskı, Adapazarı, Değişim Yayınları, 501-22, 2000.
- [10] Eraslan, E., Sulu Çözeltilerde Metilen Mavi ve Rhodamine B'nin Leonardit Adsorbenti Kullanılarak Giderilmesi, Y.L.T. Hacettepe Ün., 2007.
- [11] Yörük, B.E., Siirt Yöresinde Yetisen Kuşburnuların (Rosa spp.) Meyve Özelliklerinin Tanımlanması, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2006.
- [12] Çakmak, N., Meyve İşleme Endüstrisi Atık ve Artıklarının Bazı Bileşenleri ve Antioksidan Kapasitenin İncelenmesi, Gıda mühendisliğı Anabilim Dalı, Y.L.T, Samsun, 2011.

- [13] Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik –Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 197, 2002.
- [14] Eroğlu, V., Su Tasviyesi, 6. Baskı, s. 30,58, 2008.
- [15] Çakmakçı M.,Özkaya B.,Yetilmezsoy K., Demir S., İçme Suyu Arıtma Tesislerinin Tasarım Esaslarının ve Normlarının Belirlenmesi ve Rehber Kitap Hazırlanması Projesi, T.C.Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 2014.
- [16] Rauf, M. A., Bukallah, S. B., Hamour, F. A., Nasir, A. S. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior, Chem. Eng. J. 137: 238 – 243, 2008.
- [17] Eren, E., Afsin, B., Investigation of a Basic Dye Adsorption from Aqueous Solution onto Raw and Pre-treated Sepiolite Surfaces, J. Dyes Pig. 73 162–167, 2007.
- [18] Cavuşoğlu, H., Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2010.
- [19] Yıldız, A., Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğuna Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi , FenBilimleri Enstitüsü, Yozgat, 2014.
- [20] Karanfil, T., Cheng, W., Guo, Y. P., Dastgheib, S. A., Song, H., , DBP Formation Control by Modified Activated Carbons, AWWA Research Foundation, USA, 2007.
- [21] Apul, O.G., Shao, T., Zhang, S., Karanfil, T., , Impact of Carbon Nanotube Morphology On Phenanthrene Adsorption, Environmental Toxicology and Chemistry, 31 (1), 73–78, 2012.
- [22] Ekici, H. S, " Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 2007.
- [23] Bansal, R.C., Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, s. 27-39, 2005.
- [24] Abdullah, A.Z., Salamatinia, B., Kamaruddin, A.H., Application of Response Surface Methodology for the Optimization of NaOH Treatment on Oilpalm Frond Towards Improvement in the Sorption of Heavy Metals, Desalination, 244 227–238, 2009.

- [25] Afenya , P. M., Manufacture of Activated Carbon. V. G. Kumar Das. Narooa Publishing House, New Dehli, India, 1996.
- [26] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Production and Reference Material, in: Activated Carbon, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006.
- [27] Momčilović, M., Onjia, A. E., Purenović, M.M., Zarubica, A. R., Randelović, M. S., Removal of a Cationic Dye from Water by Activated Pinecones, Journal of the Serbian Chemical Society, 77 (6) 761–774, 2012.
- [28] Nassar M.M.,El-Geundi M.S., Comparative Cost of Colour Removal from Textile Effluents Using Natural Adsorbents, J. of Chemical Technology and Biotechnology, 1991.
- [29] Küçükgül, E. Y., Ticari Aktif karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi ve Mühendislik Dergisi, Cilt 6, Sayı 3 Sayfa 41-56, 2004.
- [30] Patric, J.W., Porosity in Carbons: Characterization and Applications. Halsted Press, an imprint of John Wiley and Sons, 1995.
- [31] Dai, X., Antal , M. J., Journal Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 3386-3395, 1999.
- [32] Sarma, J., Sarma, A., Bhattacharyya, K.G.. Biosorption of commercial dyes on Azadirachta indica leaf powder: a case study with a basic dye Rhodamine B, Ind. Eng. Chem. Res. 47: 5433–5440, 2008.
- [33] Gautam, R.K., Muhoo, A., Lofrano, G., Biomass-derived Biosorbents of Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration, 244-247, 2014.
- [34] Hameed, D.K., Mahmoud, A.L., Ahmad, Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste, J. Hazard. Mater. 158 , 499–506, 2008.
- [35] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption, Biores. Technol. 99 6214–6222, 2008.
- [36] Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R., Basic Dye (methylene blue) Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: a Timber Industry Waste, J. Dyes Pig. 63 243–250, 2004.
- [37] Tasmakıran, A.F., Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorbsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2010.

- [38] Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Waste, *Desalination*, s.1-13, 2011.
- [39] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, 638-650, Ankara, 1997.
- [40] Ünlü ,N., Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 2004.
- [41] Durmaz, F., Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya, 2008.
- [42] Dural, M., U., Cavas, L., Papageorgiou, S.,K., Katsaros, F., K., Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Prepared From *Posidonia oceanica* L. Dead Leaves: Kinetic and Equilibrium Studies, *Chemical Engineering Journal*, 168 (77-85), 2011.
- [43] Sips, R., On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics*, 16 (5), 490–495, 1948.
- [44] Manes, M. and Hofer, L. J. E., Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon, *The Journal of Physical Chemistry*, 73 (3), 584–590, 1969.
- [45] Xia, G., Ball, W. P., Adsorption–partitioning uptake of nine low–polarity organic chemicals on a natural sorbent, *Environmental Science and Technology*, 33 (2), 262–269, 1998.
- [46] Yang, K., Xing, B., Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water, *Environmental Pollution*, 14 (2), 529–537, 2007.
- [47] Zhang, S., Shao, T., Kose, S., Karanfil, T., Adsorption of aromatic compounds by carbonaceous adsorbents: A comparative study on granular activated carbon, activated carbon fiber, and carbon nanotubes, *Environmental Science and Technology*, 44 (16), 6377–6383, 2010.
- [48] Zhang, S., Shao, T., Karanfil, T., The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes, *Water Research*, 45, 1378–1386, 2011.
- [49] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., 1947, The Equation Of The Characteristic Curve, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem.Sect.* 55:961-973.
- [50] McKay G., Vong B., Porter J. F., Isotherm studies for the sorption of metal ions onto peat, *Ads. Sci. Technol.*, 16: 51–66, 1998.

- [51] Özeroglu C., Keçeli G. , Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, 211-219 2006.
- [52] Dąbrowski A., Adsorption from theory to practice *Advances in Colloid and Interface Science*. 93(1-3):135-224 2001.
- [53] Metin N., Akrilik asitli poliester reçinesi üzerine sulu çözeltilerden u(vi) iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2010.
- [54] Marungrueng, K., Pavasant, P., High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresour. Technol.* 98:1567-1572, 2007.
- [55] Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A., Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 152:2-13, 2009.
- [56] Aydın S., Arsenat ve Arsenit iyonlarını Modifiye Edilmiş Beydelit, Zeolit ve sepiyolit Mineralleri ile Giderimi, Y.L.T., Gebze İleri Teknoloji Enst., Gebze, 2010.
- [57] Lagergren, S., about the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24(4), 1-39, 1898.
- [58] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Sixth Edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, 1998. I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
- [59] V.K. Gupta, Suhas, Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal – A review, *J. Environ. Manage.* 90 2313–2342, 2009.
- [60] Hunger, *Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Application*, Wiley, 2003.
- [61] V. Midha, A. Dey, Biological Treatment of Tannery Wastewater for Sulfide Removal *Journal of International, Chem. Sci.* 6 472–486, 2009.
- [62] Kestioğlu, K., Yalılı, M., Naharcı, B., Yüksek KOD İçeren Tekstil Atıksularının Fizikokimyasal, Ozon/UV ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*:1, 2005.
- [63] Kannan, N., Sundaram M. M., Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons a Comparative Study , *Dyes and Pigments*, Cilt 51, s.25-40, 2001.
- [64] Zollinger, H., *Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Color Chemistry, p. 496 , 1991.

- [65] Baser, İ., İnanıcı, Y., Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 482, İstanbul, 1990.
- [66] Kocak, G., Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması , Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi, Adana, 2011.
- [67] İrem Ekinci, Bir Tekstil Boyası Olan Poly R-478'in Streptomisetler İle Renk Giderimi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi,2007.
- [68] Barrett, E.P., Joyner, L.G. Halenda, P.H., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc., 73: 373-380, 1951.
- [69] Bayraktar, A.K., Doğal ve Aktifleştirilmiş Kızıağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun (II), Nikel (II), Metilen Mavisi ve Radomin B nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 2012.
- [70] Silverstein R.M., Webster Kiemle F.X., D.J., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [71] Momčilović M.Z., Onjia A.E., Milošan M., Purenović., Zarubića A.R., Randelović M.S., Removal Of A Cationic Dye From Water By Activated Pinecones, J. Serb. Chem. Soc. 77 (6) 761–774, 2012.
- [72] Li, B.,Charaterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons, Taiyuan University of Science & Technologys. 172-173, 2010.
- [73] Truschke A., Surface Area and Pore Size Determination, Modern Methods in Heterogenous Catalysis Research, 2013.
- [74] Hwang, N.,Barron.A.,R., BET Surface Area Analysis of Nanoparticules, <http://legacy-cte-cnx-dev.cnx.org/content/m38278/1.1/>, Eylül 2016.
- [75] Argun, M.E., Dursun, Ş.,Karatas, M., Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark, Desalination, 249 519-527 2009.
- [76] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, Carbon 42 1219–1225, 2004.
- [77] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, Introduction to Spectroscopy, 4th ed., Brooks/Cole, Belmont, 2009.
- [78] Nabais J. M. V., Laginhas C. E. C., Carrott P.J.M., Carrott M.M.L., Production of activated carbons from almond shell, Fuel Processing Technology 92,234–240 2011.

- [79] Gundogdu A., Ozdes D., Duran C., Bulut V. N., Soylak M., H.B., Senturk, Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.), *Chemical Engineering Journal* 153,62–69 2009.
- [80] M.M.V.,Alexandro L., André Cazetta, H.,Marcos Kunita, L.,Taís Silva, Vitor C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal* 168,722–730, 2011.
- [81] P. González-García*, T.A. Centenob, E. Urones-Garrotec, D. Ávila-Brandea, L.C. Otero-Díaza, Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons, *Applied Surface Science* 265, 731– 737 2013.
- [82] Özenir, Z., Dekstran Sülfat / Glisidil Metakrilat Hidrojellerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,Y.L.T., Hatay, 2012.
- [83] Güney S., Piperazin Esaslı Metal Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özellikleri, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Ens.,Samsun,2008.
- [84] Abdelkader Berrazoum , Reda Marouf , Fatima Ouadjenia , Jacques Schott, Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste, *Biotechnology Reports* 7, 44–50 2015.
- [85] Avcı A.Ö.,Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Y.L.T.,2008.
- [86] Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A. ve Margrave, J. L., Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Maple Sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1-3): 53-63, (2003).
- [87] Döşemen, Y., Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Y.L.T., İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [88] Zahoor, M., Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon Ve Adsorpsiyonmembran Hibrid Sistemleri İle Sulardan Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [89] Aksoy, Ö., Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmaddelerin Ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Y. L.T., Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2012.
- [90] Yagub M.T., Sen T. K., Afroze S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 209 ,172–184, 2014.

- [91] Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J., Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull, *J. Hazard. Mater.* 121 247–250, 2005.
- [92] Sen T.K., Afroze S., Ang H. M., Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata* *Water Air Soil Pollut*; 2010.
- [93] Annadurai,G., Juang, R., Lee, D., Use of cellulosebased wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* B92, 263-274, 2002.
- [94] Abdelwahab O, et al. Use of rice husk for adsorption of direct dyes from aqueous solution: a case study of Direct F. Scarlet. *J Aquat Res*;31:1–11, 2005.
- [95] Banat, F., Al-Asheha, S., Al-Makhadmeha, L., Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 39 (2): 193-202, 2003.
- [96] Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* Volume 164, Issues 2–3, Pages 870–875, 2009.
- [97] Gong j., Wang,B., Zeng, G., Yang,C., Niu, C., Niu, Q., Zhou,W., Liang,Y., Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* Volume 164, Issues 2–3, Pages 1517–1522, 2009.
- [98] Aygün, A., Yenisoy-Karakaş S., Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nut shells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 66, Issues 2–3, 5, Pages 189–195, 2003.
- [99] Malarvizhi R., Hob,Y., The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon, *Desalination* Volume 264, Issues 1–2, Pages 97–101, 2010.
- [100] Dutta, S., Bhattacharyy,A., Gangulya,A., Gupta,S., Basu,S., Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue, *Desalination* Volume 275, Issues 1–3, , Pages 26–36, 2011.
- [101] Tan I.A.W.,Ahmad A.L.,Hameed B.H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination* Volume 225, Issues 1–3, Pages 13-28,2008.

[102] Arslan, S., “Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi ”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

[103] Mahramanlioglu,M., Kizilcikli,I., Bicer, I.O., Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, Journal of Fluorine, Chemistry Volume 115, Issue 1, Pages 41–47, 2002.

[104a] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, Pages 30-33, 2006.

[104b] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, Page 40,211, 2006.

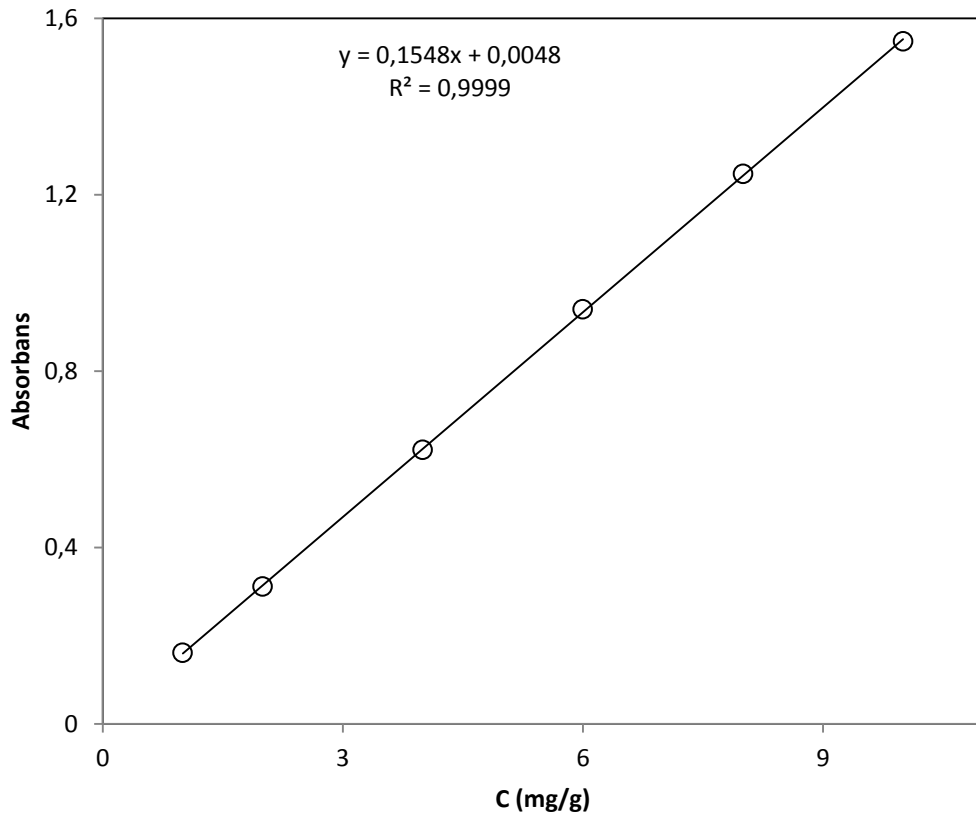
[104c] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, Pages 27,279, 2006.

[105] Q. Li, Q.Y. Yue, Y. Su, B.Y. Gao, H.J. Sun, Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, Chem. Eng. J. 158 494, 2010.

[106] P. Saha, S. Chowdhury, S. Gupta, I. Kumar, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin, Chem. Eng. J. 165 -881, 2010.

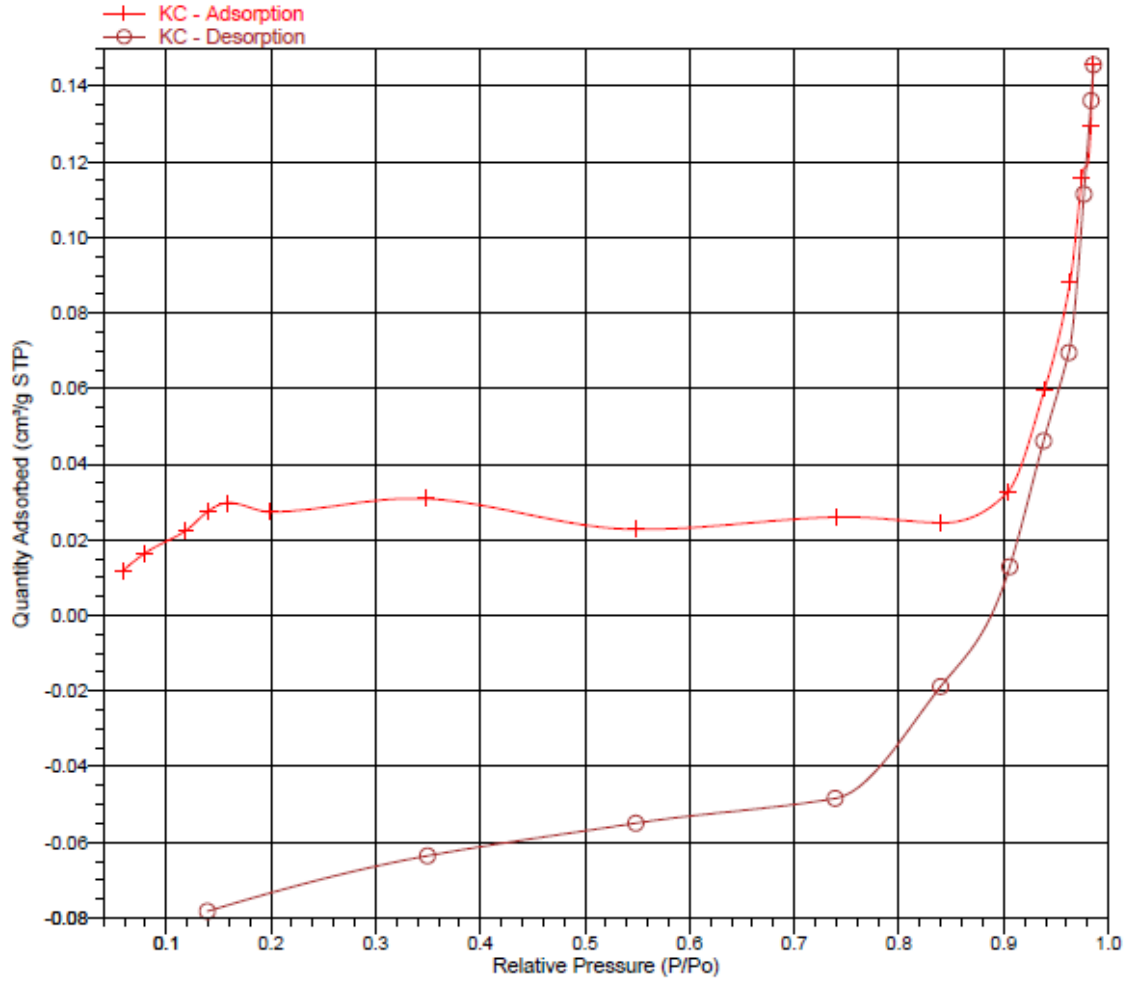
8. EKLER

EK 1. Çalışma Eğrisi

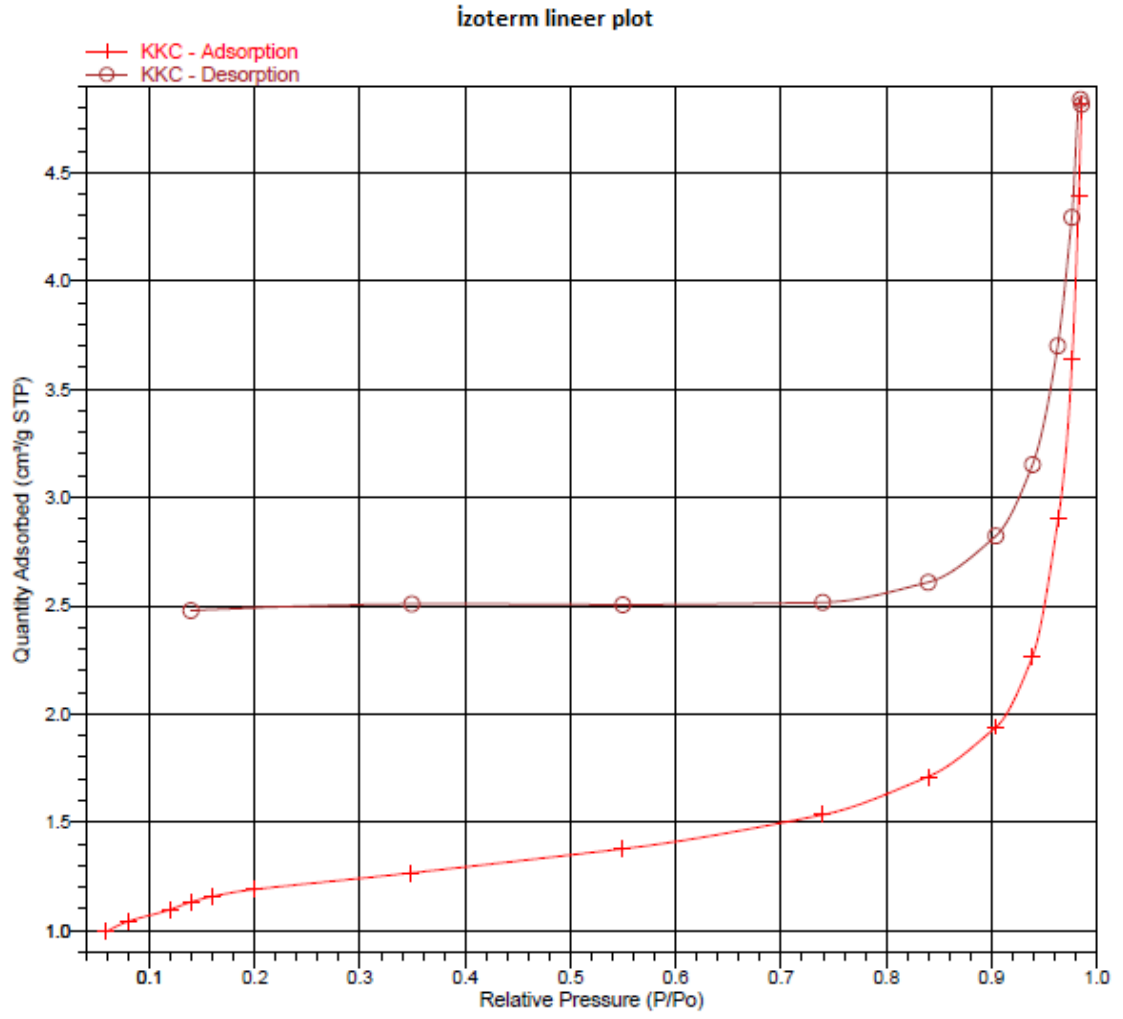


EK 2: KÇ nin BET izoterm grafiği

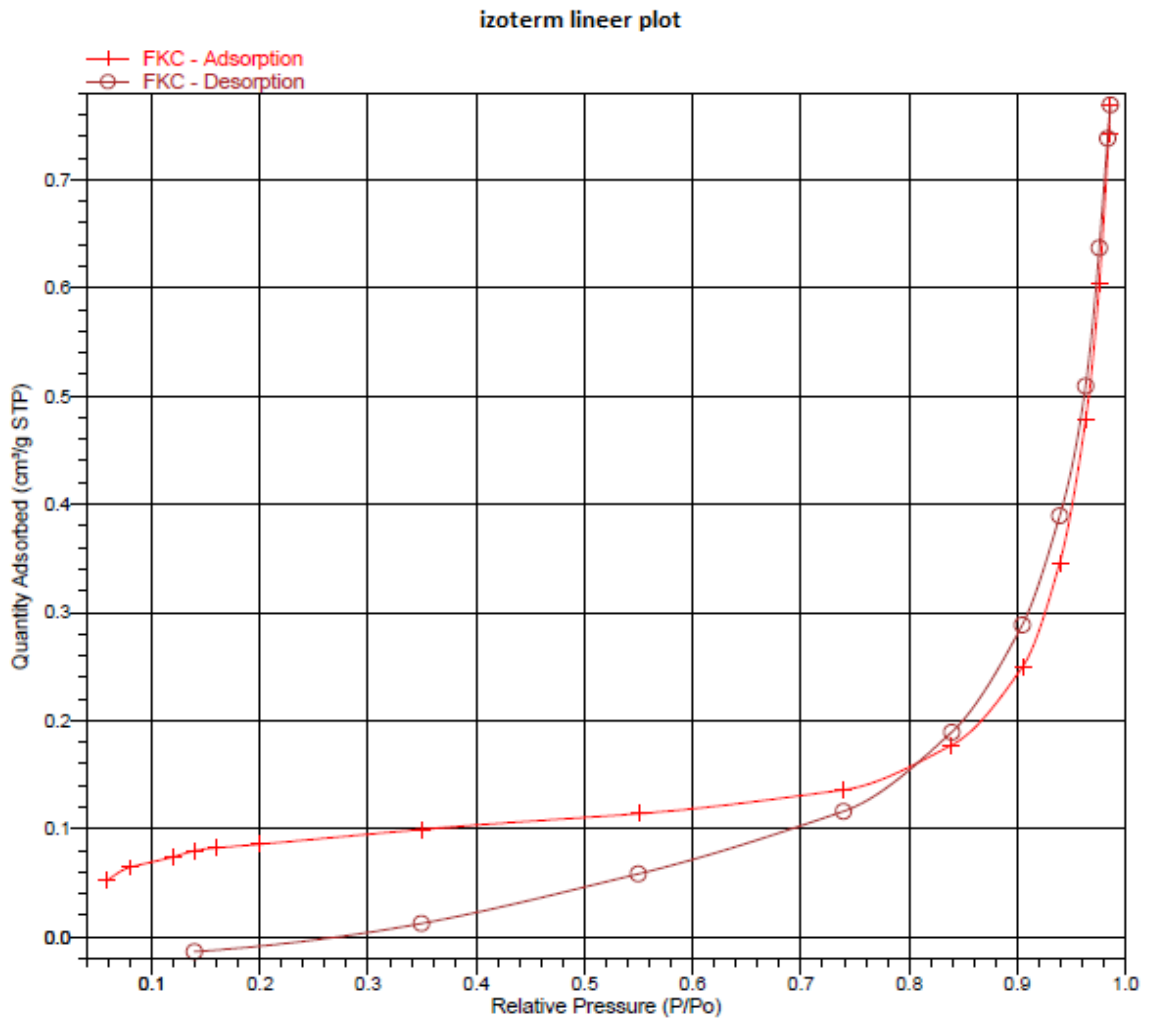
izoterm lineer plot



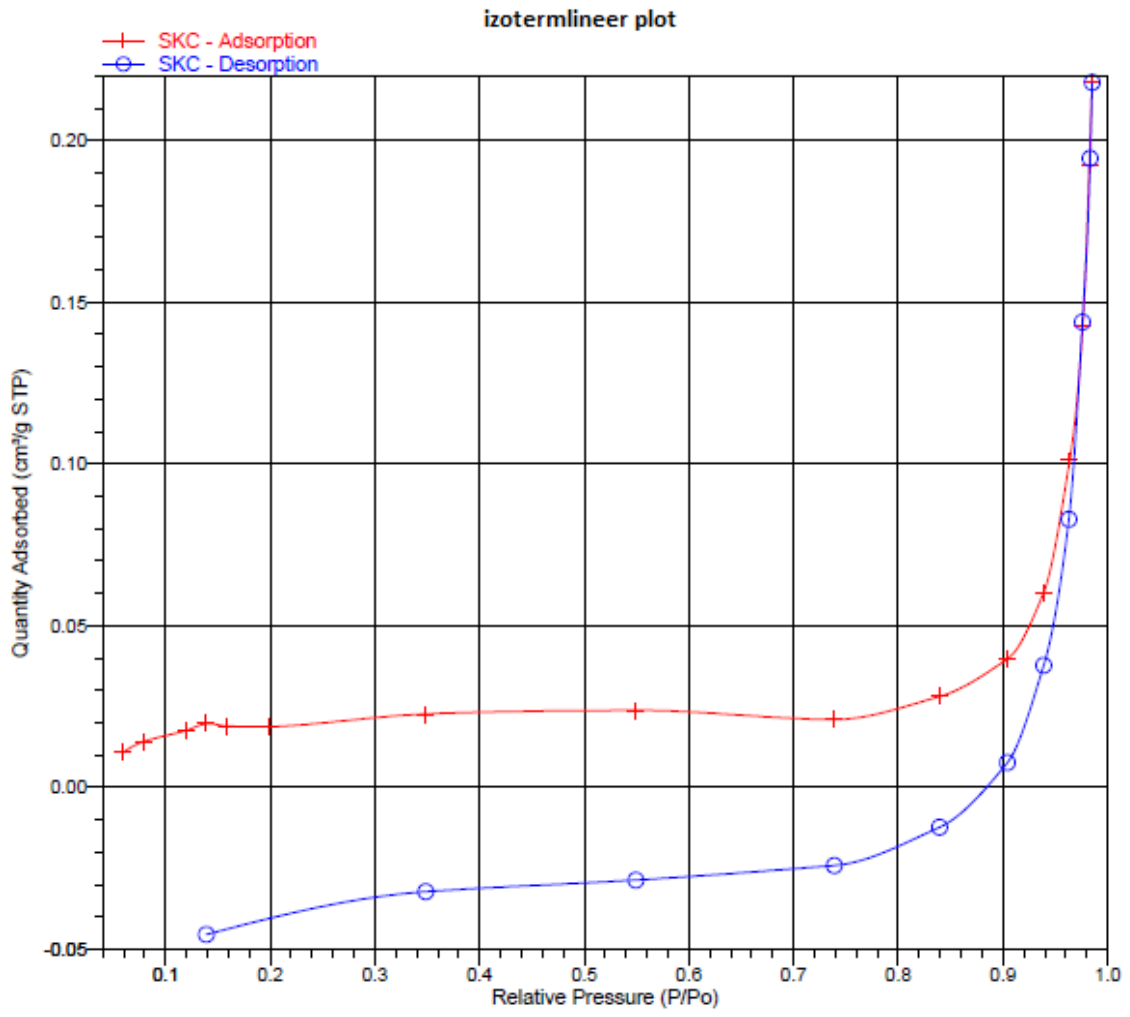
EK 3: KKÇ nin BET izoterm grafiği



EK 4: FKÇ nin BET izoterm grafiği



EK 5: SKÇ nin BET izoterm grafiği



9. ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzincan'ın Refahiye ilçesinde doğan Timur PAÇACI orta ve lise öğrenimini sırasıyla Refahiye Gürsel İlk Öğretim Okulu ve Erzincan İ.M.K.B. Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamlamıştır. 2004 yılında kazandığı Boğaziçi Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2010 yılında mezun olmuştur.

2014 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına başlamıştır. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında hazırladığı “**Aktive Edilmiş Doğal Adsorbanlar İle Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Giderilmesi**” başlıklı teziyle 2017 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Yunus Emre mah. Yıldız sok. Büyük tuğra sitesi no:14A Zile /TOKAT

Telefon:05554935138

e-posta:timurboun@gmail.com