



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



BİYOATIKLARDAN ELDE EDİLEN
MİKROKAPSÜLLERLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
GİDERİMİ

Hacı Kenan ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

Hacı Kenan ÇELİK

Tarih: 13/01/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOATIKLARDAN ELDE EDİLEN MİKROKAPSÜLLERLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ

Hacı Kenan ÇELİK

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serpil EDEBALI

2022, 52 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Serpil EDEBALI
Doç. Dr. Türkan ALTUN
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, zirai ürün olan Aydın yöresi zeytin çekirdeği, öğütülerek ve elek analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu belirlenmiş ve bu ham madde kitosan ile modifiye edilmiştir. Bu işlem basamağının ardından derişik NaOH ve metanol çözeltisinin içinde mikrokapsül boncuklar oluşturulmuştur. Oluşturulan boncuklar sonrasında gluteralehit ile çapraz bağlanarak son fonksiyonlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra etanol ile yıkanan boncuklar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Modifiye edilmiş zeytin çekirdekleri malahit yeşili ve metil turuncusu boyar maddelerinin giderimi için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları üzerine sırasıyla, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi etkileri incelenmiştir. Boyar maddelerin modifiye zeytin çekirdeği ile adsorpsiyonu sonucunda temas süresi her iki boyar madde için 150 dakika olarak bulunmuştur. Adsorban madde miktarı artırıldıkça adsorplanan boyar madde miktarı artmış ve 0,08 gram ile dengeye ulaşmıştır. Değişen boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve denge verileri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Sonuç olarak yeni adsorban olarak hazırlanan, kitosan ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin boyar madde gideriminde uygulanabileceği ve alternatif bir biyomalzeme olarak kullanılabileceği gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorbsiyon, Biyomalzeme, Boyar madde, Gluteralehit, Kitosan, Mikrokapsül

ABSTRACT

MS THESIS

DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MICROCAPSULES MADE FROM BIOWASTES

Hacı Kenan ÇELİK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI

2022, 52 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN**

In this study, olive stone which was grown as agricultural product at Aydın region, was being milled and was being screen analysed to define average particle size. This raw material was modified with a biomaterial known as chitosan. After this step of process, it is created as beads in concentrated NaOH and methanol solution. Then created bead was cross linked with glutaraldehyde to finalize last process of functionalization. Afterwards the bead which was washed with ethanol, was dried at room temperature. Modified olive beads were used as biosorbent for the removal of malachite green and methyl orange dyestuffs. For adsorption studies, the effect of parameter such as adsorbent, initial concentration and contact time was analyzed, respectively. The optimum contact time for adsorption of dyestuff on modified olive stone was found to be 150 minutes. As the amount of adsorbent, increased, the amount of dyestuff adsorbed increased and reached to the equilibrium with 0,08 grams. The effect changing dyestuff concentration on adsorption was observed and Langmuir and Freundlich isotherm models were applied with equilibrium data. As a result, it can be seen that the olive stone modified with chitosan prepared as new adsorbent can be applied for dyestuff removal from aqueous solutions and used as an alternative bioadsorbent.

Keywords: *Adsorption, biomaterials, glutaraldehyde, chitosan, microcapsules.*

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca sağladıkları bilimsel katkı, anlayış, sabır ve ilgilerinden dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Serpil EDEBALI' ye;

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı sırasında desteğini hiçbir zaman esirgemediği ve çalışmalarım süresince her zaman özverili ve anlayışlı olduğu için çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hacı Kenan ÇELİK

KONYA- 2023



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Mikroenkapsülasyon.....	2
1.1.1. Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan doğal polimerler.....	2
1.1.2. Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan sentetik polimerler	2
1.2.Kitosan	3
1.3. Boyar Madde	3
1.3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
1.3.2. Malahit Yeşili.....	4
1.3.3. Metil Turuncusu	5
1.4. Adsorpsiyon.....	6
1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	6
1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon	6
1.4.3. İyonik Adsorpsiyon.....	6
1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	6
1.5.1. Karıştırma Hızı.....	6
1.5.2. pH.....	7
1.5.3. Sıcaklık.....	7
1.5.4. Adsorbanın Özellikleri	7
1.5.5. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri	7
1.6. Adsorpsiyon İzotermi	7
1.6.1. Freundlich İzotermi	8
1.6.2. Langmuir İzotermi	8
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	9
1.7.1. Yalancı Birinci Mertebe Eşitliği	9
1.7.2. Yalancı İkinci Mertebe Eşitliği	9
1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	10
1.9. Biyoçar ve Deney Prosedürü	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Kullanılan Malzemeler	14
3.1.1. Zeytin Çekirdeği.....	14

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	15
3.2. Mikrokapsül Hazırlama İşlemi	15
3.3. Modifiye Zeytin Çekirdeğinin Elde Edilmesi.....	15
3.4. Zeytin Çekirdeğini NaOH ile Yıkama İşlemi	17
3.5. Boyar Maddelerin Hazırlanması.....	17
3.5.1. Malahit Yeşili Çözeltilisinin Hazırlanması	17
3.5.2. Metil Turuncusu Çözeltilisinin Hazırlanması.....	17
3.6. Deneysel Çalışmalar.....	18
3.6.1. Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi	18
3.6.2. Metil Turuncusu Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi.....	18
3.7. Biyoçar ve Biyoçar ile Hazırlanan Adsorbanın Elde Edilmesi.....	18
3.7.1. Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi (BÇ).....	21
3.7.2. Metil Turuncusu Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi (BÇ).....	21
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	22
4.1. Adsorban Miktarının Etkisi	22
4.1.1. Malahit Yeşili Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi	22
4.1.2. Metil Turuncusu Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi	23
4.2. Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	25
4.2.1. Malahit Yeşili Gideriminde Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	25
4.2.2. Metil Turuncusu Gideriminde Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	26
4.3. İzoterm Çalışmaları	26
4.4. Temas Süresi Etkisi	27
4.4.1. Malahit Yeşili Gideriminde Temas Süresi Etkisi	27
4.4.2. Metil Turuncusu Gideriminde Temas Süresi Etkisi	28
4.5. Kinetik Çalışmalar.....	30
4.6. Sıcaklık Etkisi.....	31
4.6.1. Malahit Yeşili ve Metil Turuncusu Gideriminde Sıcaklık Etkisi	31
4.7. Termodinamik Hesaplamalar	33
4.8. SEM Analizi	33
4.9. FTIR Analizi.....	37
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan/ gr adsorban)

M : Adsorban miktarı

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

K : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorbanın adsorplama yeteneği)

N : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi)

C_0 : Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

V : Çalışmada kullanılan hacim (mL)

M : Adsorban madde miktarı (gr)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Q^0 : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

R_L : Dağılma sabiti

Kısaltmalar

BÇ: Biyoçar ile Hazırlanan Adsorban

dk: Dakika

g: gram

L: Litre

M: Molarite

mg: miligram

rpm: Dakikadaki devir sayısı

ZÇ: Zeytin Çekirdeği

ZÇK: Kitosan Modifiyeli Zeytin Çekirdeği

ZÇN: NaOH Modifiyeli Zeytin Çekirdeği

1.GİRİŞ

Günümüzde kaynak sularının azalması ve çevre kirliliğinin artması nedeniyle, atık sulardan boyar madde kirliliğinin önlenmesi önem kazanmıştır. Atık su giderimi ile kentsel, tarımsal ve endüstride kullanılan su miktarının karşılanması mümkün olabileceği belirtilmiştir. Geleneksel yöntemlerle atık su arıtımının yüksek maliyetli olmasından dolayı, günümüzde yeni teknolojiler geliştirilmekte ve düşük maliyetli alternatif yöntemlerin araştırılması hız kazanmaktadır. Bu araştırmalardan en çok atık sularda fazlaca kirliliğe sebep olan boyar maddelerin giderimi ve ucuz, kolay bulunabilen yeni adsorbanların keşfedilmesi yer almaktadır (Demir ve ark., 2017).

İnsan nüfusunun artması beraberinde birçok evsel ve tarımsal atığın miktarında da artışa neden olmuştur. Bu atıkların yok edilmesi için ciddi bir maliyet gerektirdiği bilinmektedir. Yapılan bir çok çalışmada tarımsal atıklardan, boyar madde ve ağır metal giderimini sağlamak için adsorban madde üretilebileceği ve hem tarımsal atıkların geri kazanımı hem de atık suların geri kazanımını sağlamanın mümkün olabileceği görülmüştür. Bu kapsamda geniş bir çalışma alanı oluşmaktadır. Arslan ve ark. (2021), atık sulardan boyar madde gideriminin çok fazla teknikle giderebileceğini belirtmişler ve bu tekniklerden bazılarını şu şekilde sıralamışlardır; adsorpsiyon, elektroliz, elektrodializ, oksidasyon, flokülasyon, membran ve iyon değişimi vb. Aynı çalışmada nanoselüloz adsorbanı üreterek, maliyeti düşük olduğu için geliştirmişlerdir. Tarımsal atıklar, orman endüstrisi atıkları ile ticari adsorbanlar kadar etkili boyar madde giderimi gerçekleştirebilmektedir (Arslan ve ark., 2021).

Mikroenkapsülasyon yöntemi gıda başta olmak üzere bir çok sektörde kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle tarımsal atıkların mikroenkapsülasyon yöntemiyle kaplanarak, daha iyi bir adsorplama kapasitesi olan bir adsorban elde etme çalışmaları sıkça yapılmıştır. Bu işlemde doğal ve sentetik birçok polimer kullanılmaktadır.

Kitosan, selüloz, alginat vb. doğal polimerler, tarımsal atıkların mikroenkapsülasyonunda sıkça kullanılan polimerlerdir. Parlayıcı ve Altun (2018), yaptıkları çalışmada kitosan kaplı kaolin boncuklar oluşturarak Cr(VI) gideriminde adsorpsiyon kapasitesini 31,98 mg/g olarak bulmuşlardır. Tarımsal atığın kitosan ile kaplanması ve negatif yükle yüklenmesi, boyar madde giderim etkinliğini arttıracığı düşünülmektedir (Parlayıcı ve Altun, 2018).

Özellikle endüstriden kaynaklanan boyar maddeleri içeren atık sular, yüksek toksisite ve renk içeriğine sahip olmaları nedeniyle deşarj yapıldıkları ortama çok büyük zararlar verirler. Bu sebeple boyar madde içeren atık sulardan çeşitli usullerle arıtımının yapılmasına son yıllarda çok büyük önem verilmiştir. Atık sulardan boyar madde gideriminin düşük maliyetli, kolay bulunabilir bir adsorban ile giderimi amaçlanmaktadır. Güncel çalışmalarda, tarımsal atıklardan adsorban madde üretimi ile ilgili bilgiler ve yöntemler rapor edilmiştir. Günümüzde arıtımın maliyetlerinin de çok yüksek olduğunu göz önünde bulundurarak düşük maliyetli adsorban üretimine katkıda bulunmak hedeflenmiştir. Bu doğrultuda boyar maddelerden; metil turuncusu ve malahit yeşili gideriminin, zirai atık maddelerin mikroenkapsülasyonu ile gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır (Arslan ve ark., 2021).

1.1. Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon, en basit anlatımıyla sıvı ve katı parçacıkların, mikrometre boyutunda ince bir film şeklinde kaplanmasıdır (Venkatesan ve ark., 2009). Bu yöntemle oluşturulan kapsülün iç kısmına dolgu veya iç faz denirken, dış kısmındaki çepere duvar veya membran ismi verilmektedir (Umer ve ark., 2011).

Bir çok mikroenkapsülasyon yöntemi bulunmaktadır. Bunlar kimyasal yöntemler ve mekanik yöntemler olarak iki grupta incelenmektedir. Kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu, basit koaservasyon, süper kritik akışkan yöntemi kimyasal yöntemler iken püskürterek kurutma, santrifüj, elektro statik, soğutarak kurutma, rotasyonel süspansiyon ayırma ve sıcak eriyik yöntemi mekanik yöntemlerdir (Eyüpoğlu ve Kut, 2016).

1.1.1. Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan doğal polimerler

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan bir çok doğal polimer vardır. Sayıt (2015), yazdığı doktora tezinde mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan bazı doğal polimerleri şu şekilde sıralamaktadır: Kitosan, aljinat, nişasta, gluten, albumin, kazein, mum vb. (Sayıt, 2015).

1.1.2. Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan sentetik polimerler

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan yine bir çok sentetik polimer vardır. Sayıt (2015), mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan bazı sentetik polimerleri polistiren, poliüretan, akrilik polimerler, selüloz ve selüloz türevleri vb. olarak

sıralamıştır. Doğal ve sentetik polimerler dışında yarı sentetik polimerler de vardır bunlar; etil selüloz, selüloz asetat vb.

1.2.Kitosan

Kitosan'ın bir çok kullanım alanının olduğu bilinmektedir. Kaynak araştırması sonucunda kitosan ile mikroenkapsülasyon işleminin gerçekleştirildiği ve verimli sonuçlar alındığından dolayı zeytin çekirdeğini kitosan ile kaplama işlemi uygulamanın adsorpsiyon verimini arttıracakı düşünülmüştür. Kitosan bağ yapısının diğer doğal polimerlere göre daha uyum sağlayacakı ve daha ucuz maliyetli olabileceği düşünülmektedir.

1.3. Boyar Madde

Organik yapıda olan boyar maddeler, tekstil sektörü başta olmak üzere endüstriyel alanda atık sularda kirlilik yaratmaktadır. Bu boyar madde atıkları ciddi bir renk karmaşası oluşturmaktadır.

Dokuzoğlu ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisinde 10,000' e yakın boyar maddenin kullanıldığını ve yılda 280,000 ton boyanın istenilen yerlere deşarj edildiklerini söylemişlerdir (Dokuzoğlu ve ark., 2008).

Artan nüfus artışı nedeniyle tekstil ve benzeri alanlardaki ihtiyaç talepleri günümüzde bu rakamları çokça arttırmaktadır. Bilim dünyası bu gerçeği bir sorun olarak görmekte ve boyar maddelerin giderimi hakkında yoğun çalışmalar yapmaktadırlar.

Kocaer ve Alkan (2002), boyar maddelerin iki farklı bileşenden oluşan moleküller olduğunu, bu moleküllerden kromofor'un renk verdiğini, ikinci bileşeninde bağlayıcı bir fonksiyonel grup olduğunu söylemektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Sentetik boyar maddelerin insan sağlığına ve çevreye olan olumsuz etkileri baz alınarak doğal boyar maddelerin kullanılması çalışmaları da yapılmıştır. Tutak ve Benli (2008), bazı doğal boyar maddelerin insan sağlığı için önemli sonuçlar verdiği, tek dezavantajının az üretilmeleri olduğunu söylemektedirler (Tutak ve Benli, 2008).

Yüzlerce boyar madde içerisinde bazı boyar maddelerin fonksiyonel gruplarının daha etkin olduğu ve dolayısıyla renk pigmentlerinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Atık sularda boyar madde gideriminin de genellikle fazlaca kirlilik yayan boyar madde giderimi önemsenmektedir.

Bu nedenle yapılan çalışmalar neticesinde malahit yeşili ve metil turuncusu giderimi ve giderimine etki eden parametreler incelenmiştir.

1.3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

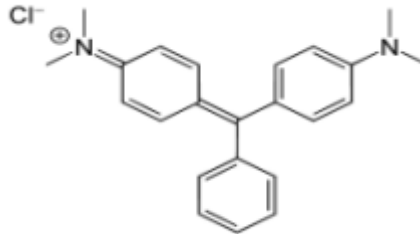
Boyar maddeler, kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve boyama şekillerine göre üç grupta incelenmektedir (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre sınıflandırma	Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	Boyama özelliklerine göre sınıflandırma
- Suda çözünen boyarmaddeler - Zwitter iyonik karakterli boyarmaddeler - Suda çözünmeyen boyarmaddeler - Substratta çözünen boyarmaddeler - Katyonik boyarmaddeler - Anyonik boyarmaddeler	- Azo boyarmaddeler - Nitro ve Nitrozo boyar maddeler - Polimetin boyarmaddeler - Arilmetin boyar maddeler	- Bazik boyarmaddeler - Asidik boyarmaddeler - Direk boyarmaddeler - Metal kompleks boyarmaddeler - Reaktif boyarmaddeler - Pigment boyarmaddeler - Sülfür boyarmaddeler - Dispers boyarmaddeler - Küpe boyarmaddeler - Mordan boyarmaddeler

1.3.2. Malahit Yeşili

Kimyasal formülü $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$ olan malahit yeşili yapısı Resim 1.1’ de ve fiziksel özellikleri Tablo 1.2’ de gösterilmiştir (ANONİM).



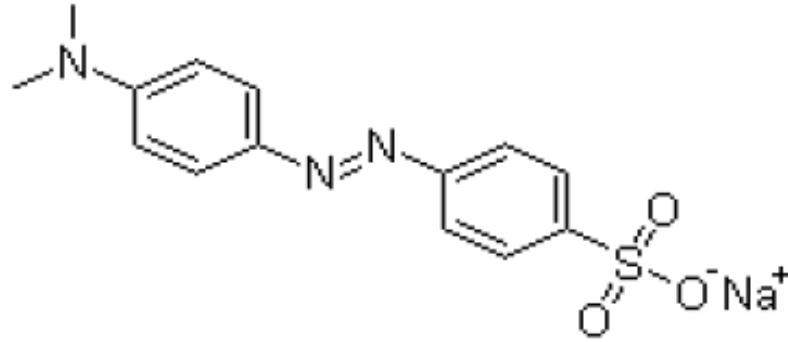
Resim 1.1. Malahit yeşili genel gösterimi

Tablo 1.2. Malahit yeşili fiziksel özellikleri

Sınıflandırma numarası	42000
Suda çözünürlük	Çok iyi
Alkolde çözünürlük	Çok iyi
$\lambda_{\max}$	617
Molekül ağırlığı	364,9 g/mol
Boya grubu	Triarilmetan
İyonizasyon	Asidik

1.3.3. Metil Turuncusu

Kimyasal formülü ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) olan metil turuncusu yapısı Resim 1.2’ de ve fiziksel özellikleri Tablo 1.3’ de gösterilmiştir (ANONİM).

**Resim 1.2.** Metil turuncusu genel gösterimi**Tablo 1.3.** Metil turuncusu fiziksel özellikleri

Sınıflandırma numarası	13025
Suda çözünürlük	Çok iyi
Alkolde çözünürlük	Çözünmez
$\lambda_{\max}$	463 nm
Molekül ağırlığı	327,33 g/mol
Boya grubu	Azo
İyonizasyon	Bazik

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir (Hamutoğlu ve ark., 2012). Atık su arıtımında etkili bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi üç temel grupta incelenmektedir.

1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işleminin çoğunlukla adsorban yüzeyinde gerçekleştiği adsorpsiyon çeşididir. İşlemin gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisi gerektirmez. Fiziksel adsorpsiyon yüzey adsorpsiyonu olarak da bilinmektedir. Sıcaklık ile ters orantılıdır. Sıcaklık artışı fiziksel adsorpsiyonu olumsuz etkilemektedir. Yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşmektedir.

1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeyde adsorplanan madde çepere bir tabaka oluşturur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon aynı ölçüde artar. Bu adsorpsiyon çeşidinde adsorplanan madde yüzeyde hareket etmez. Adsorpsiyon işlemi kimyasal bağlarla oluşur.

1.4.3. İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon çeşidinin temeli iyon yüküne dayanmaktadır. Çözeltilde adsorplanacak madde yüzeyde birikir ve herhangi başka bir maddeyle birleşip yüzeyden koparlarsa iyon değişimi gerçekleşir. İyonik adsorpsiyonda iyon yüküne göre çekim kuvveti yüksektir. Bir adsorpsiyon işleminde bu üç adsorpsiyon çeşidinin bir arada gerçekleşme olasılığı da mümkündür.

1.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Yüksek verimle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmek için bazı adsorpsiyon şartlarının yerine getirilmesi gerekmektedir. Bu şartlara etki eden unsurlar da mevcuttur. Örneğin; yüksek sıcaklık unsuru, fiziksel adsorpsiyon işlemini olumsuz etkilerken kimyasal adsorpsiyon işlemini olumlu etkiler. Tabii adsorbanın cinsi, adsorplanan maddenin özellikleri vb. koşullar da başarılı bir adsorpsiyon için önemlidir.

1.5.1. Karıştırma Hızı

Düşük ve hızlı karıştırma hızından adsorpsiyon işlemi önemli derecede etkilenmektedir. Düşük hızda karıştırma sırasında adsorplanan madde yüzeye daha az temas eder ve daha az tutunur. Yüksek karıştırma hızında da adsorban yüzeyinde

gerçekleşen difüzyon miktarı artacak ancak yük karıştırmadan dolayı iyon değişimi gibi olumsuz etkilerde görülecektir. Bu yüzden adsorpsiyon için uygun karıştırma hızının tespit edilmesi gerekmektedir.

1.5.2. pH

Adsorplanacak maddelerin iyon yüklerinin farklılık göstermesi, pH parametresini önemli kılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi kısmen iyon yüklerinden etkilendiği için, adsorplanacak maddenin pH değerinin adsorpsiyon koşullarına göre ayarlanması gerekmektedir.

1.5.3. Sıcaklık

Her adsorpsiyon işlemi izoterm çalışmalarından etkilenmektedir. Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Adsorban maddelerin farklı kinetik ve termodinamik koşullara sahip olması, adsorplanan maddelerin iyon yük değişimlerinin farklı sıcaklıklarda değişim göstermesi izoterm çalışmalarını önemli kılmaktadır.

1.5.4. Adsorbanın Özellikleri

Küresel bir yapıya sahip adsorbanın yüzey alanı genişlediğinden, yüzeye tutunmanın bir o kadar artacağı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla adsorbanın şekli, boyutu, teknik özelliklerinin önemli olduğu bilinmektedir.

1.5.5. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri

Adsorplanan maddeler hem iyi çözünmeli hem de adsorban madde ile iyi bir etkileşim kurmalıdır. Sadece adsorban maddenin seçimi önemli değildir. Adsorpsiyon veriminin yüksek olması için adsorplanan maddenin de uygun özellikleri taşıması gerekmektedir.

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH'da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g^{-1}) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L^{-1}) arasındaki denge durumunu ifade eden grafik olarak tanımlanmıştır (Okumuş ve Doğan, 2019).

1.6.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi deneysel eşitlikler üzerine kurulmuş olup düşük konsantrasyonlar için başarılı bir model olduğunu ifade edilmektedir (Türkyılmaz ve Işınkaralar, 2020).

$$q = (x/m) = K_f * C_e^{(1/n)} \quad (1.1)$$

$$x = C_{ads} = C_o - C_e \quad (1.2)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\log K_f$ olan bir doğru denklemi şeklinde ifade edilebilir.

$$\log(x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (1.3)$$

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

$q = x/m$: Denge de birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)

$x = C_{ads}$: Adsorplanan çözünenin derişimi (mg/L)

C_o : Başlangıçta çözünmüş derişimi (mg/L)

C_e : Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan çözünmüş derişimi (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

(K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

1.6.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi modeline göre adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur ve adsorplanan moleküller sabit olup adsorban yüzeyinde hareket etmezler (Günay ve ark., 2014).

$$q = (x/m) = (a \cdot K \cdot C_e) / (1 + K \cdot C_e) \quad (1.4)$$

ve bu eşitlik ;

$$1/(x/m) = (1/aK) (1/C_e) + (1/a) \quad (1.5)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Burada;

a: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Deney sonucunda elde edilen verileri farklı kinetik modellere uydurmak prosesin modelini, adsorpsiyon hızını, etkileşimin kimyasal yada fiziksel olmasına dair bilgileri incelememizi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesiyle, etkili temas süresi yani tutma süresi bulunabilmektedir. Adsorbanın fazı sabitlenmişse, en yavaş adım ilk adım olabilir ve adsorpsiyon oranını belirleyebilmektedir. Adsorpsiyon hızının artması için yüzey tabakası kalınlığının azalması gerekmektedir (Gündüz ve Bayrak, 2017).

1.7.1. Yalancı Birinci Mertebe Eşitliği

Adsorpsiyon prosesinin hız sabitini bulmak için Langergren yalancı birinci mertebe eşitliğini bulmuştur (Gündüz ve Bayrak, 2017).

$$d_q/d_t = k_1(q_e - q) \quad (1.6)$$

Eşitlik $q=0$ da $t=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ de sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (k_1/2.303)t \quad (1.7)$$

Şeklinde doğrusal hale getirilmiştir. Burada;

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen miktar (mg/g)

q_e : Dengede adsorbe edilen miktar (mg/g)

k_1 : Hız sabiti (dk^{-1})

t 'ye karşılık $\text{log}(q_e - q_t)$ grafiği çizildiğinde eğimi $(k_1/2.303)$ ve kayması $\text{log } q_e$ olan bir doğru elde edilmektedir.

1.7.2. Yalancı İkinci Mertebe Eşitliği

Yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliği Mckay tarafından bulunmuştur (Rudzinski ve Plazinski, 2006).

$$d_q/d_t = k_2(q_e - q)^2 \quad (1.8)$$

Eşitlik $q=0$ da $t=0$ ve $t=t$ de $q=q_t$ de sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$1/(q_e - q_t) = (1/q_e) + k_2 \cdot t \quad (1.9)$$

Şeklinde oluşturulmuş olup, doğrusallaştırma yapıldığında ise;

$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (1.10)$$

Şeklini alır. Burada;

k_1 : Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg.dk)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe çizildiğinde, eğiminden q_e değeri, kaymadan hız sabiti (k_2) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak başlangıç adsorpsiyon hızı bulunmuştur.

$$h = k_2 \cdot (q_e)^2 \quad (1.11)$$

h : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk) olarak verilmektedir.

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak inceleyerek, adsorpsiyon esnasında entropi değişimi, entalpi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek mümkündür. Van' Hoff denklemi ile sabit sıcaklık ve sabit basınçta bu değerler hesaplanabilmektedir (Gündüz ve Bayrak, 2017). Buna göre;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.12)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz Sabiti (8,314 J/mol.K)

Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorbat biriktikçe entropi azalır ve daha düzenli hale gelir. Adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın (μ_a) kimyasal potansiyeli;

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln[p/p_0] \quad (1.13)$$

$$\ln[p/p_0] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G^0 / RT \quad (1.14)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln[p/p_0] = -RT \ln K \quad (1.15)$$

şeklinde bulunmuştur.

1.9. Biyoçar ve Deney Prosedürü

Biyolojik katı atıklar (gıda atıkları, bahçe atıkları, tarımsal atıklar ve arıtma çamurları) dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte sürekli artmakta ve bu nedenle çevreye kritik bir yük getirmektedir. Böylece; dünya çapında, tatmin edici organik atıklar, çevresel uyumluluk, finansal fizibilite ve sosyal ihtiyaçlar için sürdürülebilir yönetim teknikleri benimsenmiştir. Halen, gelişmekte olan ülkelerde organik katı atıkların 2025 yılına kadar ikiye katlanacağı tahmin edilmektedir.

Biyokütlenin pirolizi yoluyla üretilen karbon açısından zengin bir katı olan ve fazla besin maddelerini, ağır metalleri, pestisitleri ve diğer sentetik organik maddeleri sudan uzaklaştırdığı gösterilen Biochar, yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekliliği nedeniyle çevre yönetiminin çok önemli bir aracı olarak kabul edilmektedir. Biyokömür, oksijeni sınırlı bir ortamda biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen katı bir malzeme olarak tanımlanır. Atık yönetimi alanında, bitki artıkları, orman atıkları, hayvan gübresi, gıda işleme atıkları ve belediye katı atıkları biyokömür üretimi için kullanılabilir.

Tablo 1.4. Metil turuncusu fiziksel özellikleri

Örnek	% Uçucu Bileşik	% Sabit Karbon	% Kül
Zeytin Çekirdeği	46,42	50,24	3,34
Biyoçar	18,11	83,63	4,26

Biyoçar üretimi, her bir deney için belirlenen miktarda kurutulmuş numuneden sabit yataklı piroliz reaktörüne yüklenir ve reaktör kapatılır. Numune yüklü reaktör içindeki hava azot gazı geçirilerek boşaltıldıktan sonra 10°C/dak sabit ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı (400 veya 500 °C) ve 30 dakika alıkonma süresi şartları altında piroliz işlemi gerçekleştirilir. Piroliz işlemi neticesinde reaktör içerisindeki kalıntı katı bakiye (char) tartılır ve aşağıda verilen eşitlik yardımıyla % verim hesabı yapılır. Her bir deney, aynı şartlarda üç defa tekrarlanmıştır. Son olarak her bir şart için elde edilen % verim değerlerinin ortalaması alınmış ve standart sapma değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (1.16)$$

m_1 : Oluşan char kütlesi (g)

m : Kuru numune (g)

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Adsorpsiyon kapasitesi yüksek bir adsorban elde etmek için bir çok çalışma yapılmış ve en iyi verimin elde edilmesi için adsorban madde üzerinde farklı modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Bu konuda Cerit (2021), polianilin ve ceviz kabuğu kompozitlerini maliyetlerinin düşük olmasından dolayı adsorban olarak geliştirmiş ve malahit yeşili gideriminde en yüksek % 98,93 adsorpsiyon verimliliği elde etmiştir (Cerit, 2021).

Yine boyar madde gideriminde doğal adsorbanlarda kullanılmıştır. Gürdal ve Kalıpçı (2021), Nevşehir Cin deresinde bulunan doğal kili adsorban madde olarak kullanmış ve atık sulardan maxilon golden yellow boyasının gideriminde olumlu sonuçlar almışlardır. 300 dk, 25 °C, pH 8 koşullarında % 98,44' lük verimde boya giderimi sağlamışlardır (Gürdal ve Kalıpçı, 2021).

Farklı adsorpsiyon metotları kullanılarak da benzer çalışmalar yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Kavcı (2021), malahit yeşili boyar maddesinin giderimi için çam kozalağını adsorban olarak kullanmış, Taguchi metodunu uygulamış ve adsorpsiyon kapasitesini 9,72 mg/g olarak bulmuştur (Kavcı, 2021).

Özmal ve Duman (2021), ceviz yaprağını sitrik asit ile modifiye ederek reaktif red 120 boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak kullanmış ve modifiye edilmemiş ceviz yaprağıyla da kıyaslama yapmıştır. 50 °C' de modifiye edilmiş ceviz yaprağı için adsorpsiyon kapasitesi 181,21 mg/g olarak bulunurken, ham ceviz yaprağı için ise 135,16 mg/g olarak bulunmuştur (Özmal ve Duman, 2021).

Köklü ve Özer (2018), atık sigara küllerini adsorban olarak kullanmış olup, remazol birillant blue R boyar maddesinin giderimi için kullanmışlardır. Bir çok parametreyi inceleyip adsorpsiyon kapasitesini 178,57 mg/g olarak belirlemişlerdir (Köklü ve Özer, 2018).

Sulu çözeltilerden malahit yeşili boyar maddesinin giderilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Zhang (2011), kahverengi küf mantarının çürütmüş olduğu çam ağacı kökünü adsorban olarak kullanmıştır. Çam ağacı tozuna göre adsorpsiyon kapasitesinin daha iyi olduğu sonucuna varmıştır. Nötral pH'da adsorpsiyon kapasitesinin % 99,41 olarak ölçüldüğünü belirtmiştir (Zhang, 2011).

Baek (2010), atık sulardan malahit yeşilini uzaklaştırmak için yağı alınmış kahve çekirdeği kullanmıştır. Kahve çekirdeğinin yağını aldıktan sonra adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon

kapasitesinin artış gösterdiği belirtilmiştir. Kinetik verileri hesaplamış olup Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır (Break, 2010).

Jiwalak (2010), ipek kullanarak boyar madde giderimi sağlamıştır. Çalışma sonucunda yüksek verime ulaşamamış ve adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu belirtmiştir (Jiwalak, 2010).

Brito (2010), atık sulardan metil turuncusu giderimi sağlamak için Brezilya fıstığının kabuğunu kullanmıştır. Brezilya fıstık kabuğunun iyi bir adsorban olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 7,81 mg/g olarak bulmuştur (Brito, 2010).

Sekhar (2009), malahit yeşili boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak istediğini belirtmiştir. Adsorban olarak selüloz tozu kullanmıştır. Adsorpsiyon işleminin en iyi sonucunu pH 7,2'de aldığını belirtmiştir (Sekhar, 2009).

Hameed ve Khaiary (2008), malahit yeşili boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için adsorban olarak pirinç samanından üretilmiş kömür kullandıklarını belirtmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri 148,74 mg/L olarak bulunmuştur (Hameed ve Khaiary, 2008).

Polat ve ark. (2012), ticari bir değeri bulunmayan üzüm atığını adsorban olarak kullanarak boyar madde giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon süresi, pH ve sıcaklık parametrelerini inceleyerek, üzüm atığının biyosorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Polat ve ark. 2012).

Köysüren ve Şükrü (2013), adsorpsiyon tekniğini kullanarak sulu çözeltilerden ağır metal giderimini incelemişlerdir. Adsorban olarak kayısı çekirdeği kullanmışlardır. NaOH, HCl ve Fenton reaktiflerini kayısı çekirdeğinin modifikasyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyon verimini maksimum %92 olarak bulmuşlardır (Köysüren ve Şükrü, 2013).

Kılıç ve ark. (2012), adsorban olarak mobilya sanayi atığı olan çam talaşını kullanmışlardır. Adsorpsiyon verimliliğinde artış olduğunu belirtmişlerdir. Çam talaşı atığının ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Kılıç ve ark., 2012).

Kaynak araştırmalarında bir çok atık maddenin adsorban olarak kullanılmasından, önemli bulgular elde edilmiştir. Tabi sadece atık maddelerle oluşturulan adsorban madde değil, adsorbanın hangi polimerlerle modifiye edildiği, hangi boyar maddelerin gideriminde daha çok etkili olduğu ve hangi parametrelerin adsorpsiyon prosesini etkilediği üzerinde durulmuştur.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Zeytin çekirdeği

Aydın yöresine ait zeytin çekirdekleri elde edilecek mikrokapsüller için hammadde olarak kullanılacağından öğütülerek 120 mm boyutuna getirilmiştir. Zeytin çekirdeği karbon yüzdesinin yüksek olması adsorpsiyon işleminde modifiye edilerek kullanılabileceğini göstermektedir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Zeytin çekirdeği % element bileşimi

Özellikler	% Zeytin Çekirdeği	%Zeytin Çekirdeği NaOH	%Zeytin Çekirdeği Kitosan
Potasyum	0,21	0,37	0,01
Oksijen	59,45	52,04	49,90
Karbon	38,20	45,33	39,65
Silikon	0,11	0,15	0,19
Magnezyum	0,09	0,16	0,21
Sodyum	0,20	0,35	0,79
Kalsiyum	0,01	0,15	6,30
Florin	10,87	0,01	0,01

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek deneylerde kullanılacak olan kimyasallar analitik saflıkta olup Tablo 3.2’de belirtilen firmalardan temin edilmiştir.

Tablo 3. 2. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
Malahit yeşili (Acrös organics)	Boyar madde 1
Metil turuncusu (Acrös organics)	Boyar madde 2
Kitosan (Sigma Aldrich)	Mikrokapsül boncuklaştırma işlemi
Metanol (J.T. Baker)	Mikrokapsül boncuklaştırma işlemi
Asetik asit (J.T. Baker)	Kitosan ile birleştirme işlemi
Etanol (J.T. Baker)	Çapraz bağlama İşlemi
Gluteraldehit (Sigma Aldrich)	Çapraz bağlama İşlemi
NaOH (Sigma Aldrich)	Zeytin Çekirdeği yıkama İşlemi
HCl (J.T. Baker)	pH ayarlama

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar ortamında elde edilen hammaddenin modifikasyonu ve mikrokapsüllerin eldesi sırasında ve boyar maddelerin başlangıç ve adsorpsiyon sonrası konsantrasyonlarının ölçümünde kullanılan tüm cihazlar ve özellikleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3. 3. Kullanılan cihazlar

UV Spektrofotometre	UV-1700, SHIMADZU
Manyetik karıştırıcı	MS-MP8 model, DAIHAN Scientific Digital Timer Function
Hassas terazi	CP224S model, SARTORIUS
pH metre	GLP22 serisi, CRISON
Öğütme cihazı	RM100 serisi, RETSCH
Ultra saf su cihazı	ULTRAPURE(TYPE 1) WATER serisi, DIRECT-Q 3 UV
SEM cihazı	BRUKER
FTIR cihazı	Spectrum Two model, Perkin Elmer

3.2. Mikrokapsül Hazırlama İşlemi

Tezin hazırlanması kapsamında; tarımsal bir atık olan zeytin çekirdeği öğütülerek 120 mm boyutuna getirilmiştir. Daha sonra iyice karıştırılmış asetik asit ve kitosan karışımına eklenmiştir. Mikrokapsül oluşturma işlemi için NaOH, su ve metanol çözeltisine damlatma yöntemi ile damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokapsüller saf suyla iyice yıkanarak bazikliği giderilmiştir. Daha sonra gluteralehit ve metanol çözeltisine konularak son fonksiyonlaştırma işlemi yapılmıştır. Bağlanmayan gluteralehit'i uzaklaştırmak için etanol ve saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Kurutma işleminden sonra elde edilen mikrokapsüller tekstil alanında kullanılan boyar maddelerden malahit yeşili ve metil turuncusu gideriminde kullanılmıştır. Böylece tarımsal atığın biyomalzeme olarak atık sulardan boyar madde gideriminde incelenmesi ile başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, temas süresi, denge verilerinin incelenmesi esas alınmıştır.

3.3. Modifiye Zeytin Çekirdeğinin Elde Edilmesi

Zeytin çekirdeği öğütme işlemi tamamlandıktan sonra ilk olarak 3 g kitosan hassas terazide tartılıp, hacimce % 2' lik 150 mL asetik asit ile 20 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1. (a) Kitosan ve asetik asit çözeltisi, (b) Mikrokapsül boncuklaştırma işlemi

Homojen bir yapıda elde edilen karışıma 20 saat sonunda 1,5 g zeytin çekirdeği eklenip karıştırma işlemine 3 saat devam edilmiştir. Bu sürede 200 mL su, 300 mL metanol ve 60 g NaOH çözeltisi mikrokapsül boncuklaştırma işlemi için hazırlanmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.2. (a) Çapraz bağlamadan önce yıkanmış mikrokapsüller, (b) modifiye edilmiş zeytin çekirdeği

Hazırlanan bu çözelti içerisine viskozitesi yüksek karışım 25 °C' de damlatma yöntemiyle damlatılarak mikrokapsül boncuklar oluşturuldu ve işleme karışımın tamamı bitinceye kadar devam edildi. Mikrokapsül boncuklar 24 saat manyetik karıştırıcıda

kariştirildikten sonra saf su ile yıkandı ve durulandı. Çapraz bağlama işlemi için 90 mL metanol ve 0,9 mL gluteraldehit çözeltisi hazırlanmıştır. İçerisine mikrokapsül boncuklar eklenip 70 °C' de 6 saat kontrollü çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Bağlanmayan gluteraldehiti uzaklaştırmak için mikrokapsül boncuklar önce etanol sonra saf su ile yıkanıp kurutmaya bırakılmıştır (Resim 3.2).

3.4. Zeytin Çekirdeğini NaOH ile Yıkama İşlemi

Başlangıçta hazırlanan öğütülmüş zeytin çekirdeğinden hassas terazide 6 g tartıldıktan sonra 0,1 M NaOH eklendi. Karışım 24 saat manyetik karıştırıcıda kariştirildi. Bu süre sonrasında zeytin çekirdeği nötürleşene kadar saf su ile yıkandı. Yıkama esnasında kırmızı turnosol kağıdı kullanıldı. Belirli aralıklarla nötürleşme kontrolleri yapıldı. Daha sonra kurutma işlemi yapıldı.

3.5. Boyar Maddelerin Hazırlanması

Yapılacak deneylerde kullanılmak üzere önce yüksek konsantrasyonlarda malahit yeşili (malachite green) ve metil turuncusu (methyl orange) çözeltileri hazırlandı. Çalışmalar süresince derişik çözeltilerden seyreltme işlemiyle farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı.

3.5.1. Malahit Yeşili Çözeltisinin Hazırlanması

Başlangıç için 250 ppm, 500 mL malahit yeşili çözeltisi hazırlamak için hassas terazide 0,125 g malahit yeşili tartılıp balon jojeye konuldu ve hacmi 500 mL' e tamamlandı. Stok çözelti olarak hazırlanan bu çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak 50, 100, 150, 200 ppm çözeltiler hazırlandı (Resim 3.3).

3.5.2. Metil Turuncusu Çözeltisinin Hazırlanması

Başlangıç için 250 ppm, 500 mL metil turuncusu çözeltisi hazırlamak için hassas terazide 0,125 g metil turuncusu tartılıp balon jojeye konuldu ve hacmi 500 mL' e tamamlandı. Stok çözelti olarak hazırlanan bu çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak 50, 100, 150, 200 ppm çözeltiler hazırlandı (Resim 3.3).



Resim 3.3. Hazırlanan stok boyar madde çözeltileri ve deney öncesi görüntüleri

3.6. Deneysel Çalışmalar

3.6.1. Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi

Hazırladığımız modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin boyar madde üzerindeki adsorpsiyon etkisini incelemek üzere deneysel çalışmalara başlandı.

İlk olarak önceden hazırladığımız 250 ppm, 500 mL stok malahit yeşili çözeltisinden pipet yardımı ile 25 mL alınarak cam numune şişesine konuldu. Üzerine 0,1 g modifiye edilmiş zeytin çekirdeği konuldu ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda boyar madde huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzdürüldü ve UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenen dalga boyunda konsantrasyon ölçümü yapıldı.

Konsantrasyon ölçümü seyreltme yapılmadan 27,516 olarak bulunmuştur. Hesaplamalar için aynı cihazla stok boyar maddenin de konsantrasyon değeri okutulmuştur. Çözelti laboratuvar ortamında hazırlandığı için 250 ppm' lik malahit yeşili stok çözeltisini 1:20 oranında seyreltme sonucunda 261,933 ppm olarak okunmuştur. Hesaplamalar sonucunda modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin adsorplama miktarı % 89,495 olarak bulunmuştur.

3.6.2. Metil Turuncusu Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi

İlk olarak önceden hazırladığımız 250 ppm, 500 mL stok metil turuncusu çözeltisinden büret yardımı ile 25 mL alınarak cam numune şişesine konuldu. Üzerine 0,1 g modifiye edilmiş zeytin çekirdeği konuldu ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda boyar madde huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzdürüldü ve UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenen dalga boyunda konsantrasyon ölçümü yapıldı. Konsantrasyon ölçümü 1:10 seyreltme sonucunda çıkan sonuç 11 ile çarpılarak 140,525 olarak bulunmuştur. Hesaplamalar için aynı cihazla stok boyar maddenin de konsantrasyon değeri okutulmuştur.

Çözelti laboratuvar ortamında hazırlandığı için 250 ppm' lik metil turuncusu stok çözeltisini 1:20 oranında seyreltme sonucunda 250,782 ppm olarak okunmuştur. Hesaplamalar sonucunda modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin adsorplama miktarı % 43,965 olarak bulunmuştur.

3.7. Biyoçar ve Biyoçar ile Hazırlanan Adsorbanın Elde Edilmesi

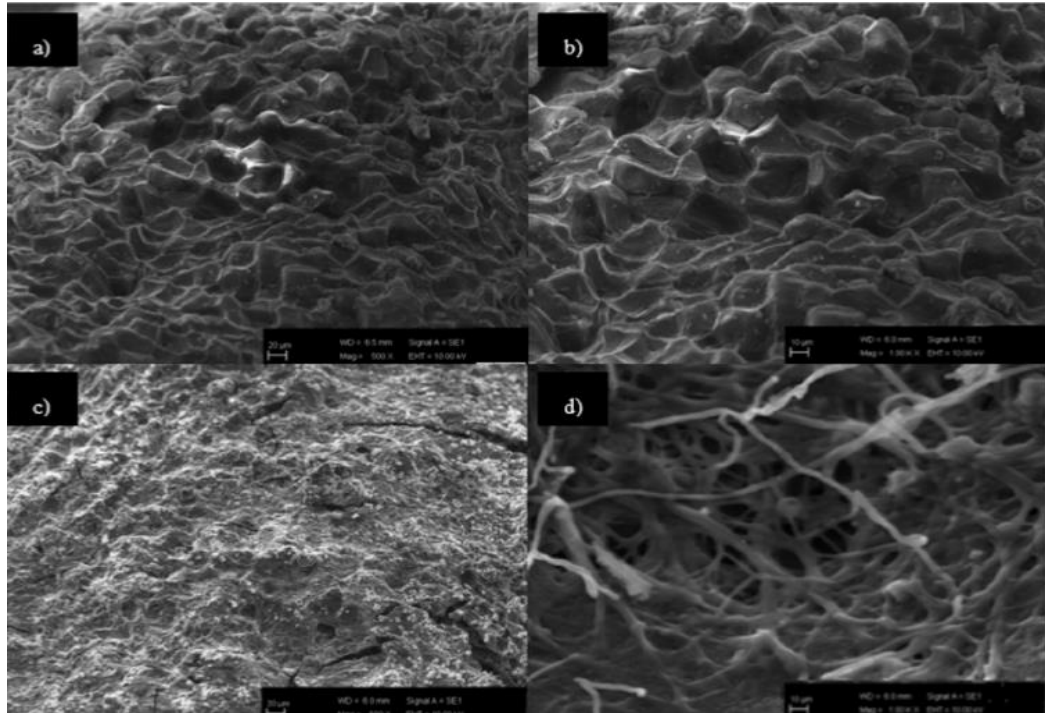
Biyoçar, havan ve tokmak kullanılarak öğütülen ve tekdüze parçacık boyutu elde etmek için elenen kurutulmuş zeytin çekirdeği biyokütlesinden elde edildi.

Biyokömürün hazırlanması, tasarlanmış bir piroliz reaktöründe gerçekleştirildi. Tohum küspesi fırının içine yerleştirilmiş bir tencerede nitrojen akışı altında 30 dakika boyunca 10 °C/dk ısıtma ile 500°C'de pirolize edildi. Biyokömürün etkinliği yaklaşık %28.9 idi.



Resim 3.4. Piroliz düzeneği

Üretilen biyoçar mikroenkapsülasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Biyoçarın farklı çözünürlükteki SEM görüntüleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Biyoçarın SEM görüntüleri

Kıyaslama yapılabilmesi için zeytin çekirdeği biyoçarı mikrokapsülasyonu için kitosan tercih edilmiştir. 3 g kitosan hassas terazide tartılıp, hacimce % 2' lik 150 mL asetik asit ile 20 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.



Resim 3.5. Biyoçar ve kitosan, mikrokapsül boncuklaştırma işlemi BÇ.

Homojen bir yapıda elde edilen karışıma 20 saat sonunda 1,5 g biyoçar eklenip karıştırma işlemine 3 saat devam edilmiştir. Bu sürede 200 mL su, 300 mL metanol ve 60 g NaOH çözeltisi mikrokapsül boncuklaştırma işlemi için hazırlandı.

Hazırlanan bu çözelti içerisine viskozitesi yüksek karışım 25 °C' de damlatma yöntemiyle damlatılarak mikrokapsül boncuklar oluşturuldu ve işleme karışımın tamamı bitinceye kadar devam edildi. Mikrokapsül boncuklar 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra saf su ile yıkandı ve durulandı.



Resim 3.6. Çapraz bağlamadan önce yıkanmış mikrokapsüller BÇ.

Çapraz bağlama işlemi için 90 mL metanol ve 0,9 mL gluteraldehit çözeltisi hazırlandı. İçerisine mikrokapsül boncuklar eklenip 70 °C' de 6 saat kontrollü çapraz bağlama işlemi yapıldı. Bağlanmayan gluteraldehiti uzaklaştırmak için mikrokapsül boncuklar önce etanol sonra saf su ile yıkanıp kurutmaya bırakıldı.

3.7.1. Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi (BÇ)

Stok malahit yeşili çözeltisinden büret yardımı ile 25 mL alınarak cam numune şişesine konuldu. Üzerine 0,1 g BÇ konuldu ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda boyar madde, huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzdürüldü ve UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenen dalga boyunda konsantrasyon ölçümü yapıldı.

Konsantrasyon ölçümü 1:10 seyreltme yapılarak 13,084 olarak cihazdan okunmuş, aynı çarpanla çarpılarak 143,924 olarak bulunmuştur. Hesaplamalar için aynı cihazla stok boyar maddenin de konsantrasyon değeri okutulmuştur. Çözelti laboratuvar ortamında hazırlandığı için 250 ppm' lik malahit yeşili stok çözeltisini 1:20 oranında seyreltme sonucunda 265,839 ppm olarak okunmuştur. Hesaplamalar sonucunda BÇ adsorplama miktarı % 45,860 olarak bulunmuştur.

3.7.2. Metil Turuncusu Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Gideriminin İncelenmesi (BÇ)

Stok metil turuncusu çözeltisinden pipet yardımı ile 25 mL alınarak cam numune şişesine konuldu. Üzerine 0,1 g BÇ konuldu ve manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda boyar madde huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzdürüldü ve UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenen dalga boyunda konsantrasyon ölçümü yapıldı.

Konsantrasyon ölçümü 1:20 seyreltme yapılarak 10,688 olarak cihazdan okunmuş, aynı çarpanla çarpılarak 224,448 olarak bulunmuştur. Hesaplamalar için aynı cihazla stok boyar maddenin de konsantrasyon değeri okutulmuştur. Çözelti laboratuvar ortamında hazırlandığı için 250 ppm' lik malahit yeşili stok çözeltisini 1:20 oranında seyreltme sonucunda 258,342 ppm olarak okunmuştur. Hesaplamalar sonucunda BÇ adsorplama miktarı % 13,119 olarak bulunmuştur.

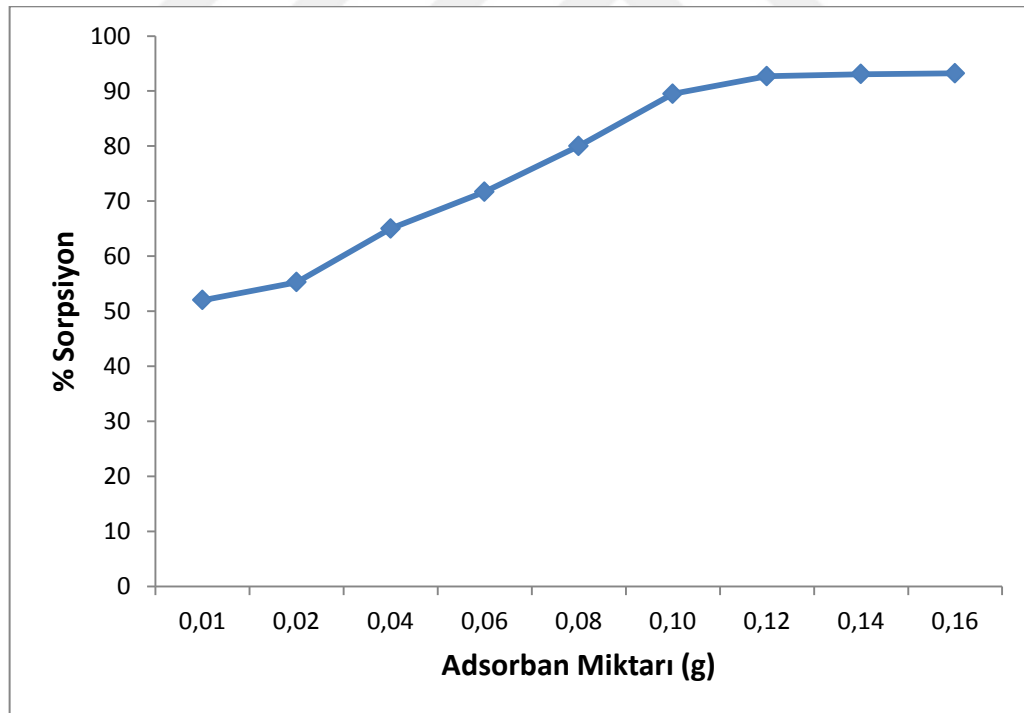
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorban Miktarının Etkisi

4.1.1. Malahit Yeşili Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının boyar madde üzerindeki etkisini incelemek üzere, 250 ppm stok malahit yeşili çözeltisinden 9 cam numune kabına ayrı ayrı 25 mL alındı. İçerisine farklı miktarda modifiye edilmiş zeytin çekirdeği eklendi. Daha sonra numuneler manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Süzgeç kağıdından süzildükten sonra cihazda konsantrasyon okuması yapılmıştır. Cihazdan okuma yapılmadan önce seyrelme işleminin yapılması ve tekrar aynı oranda çıkan sonuçla çarpılması ve dolayısıyla seyrelme işleminin sonuca etki etmemesinden dolayı cihazdan okunan değerler seyreltme oranında çarpılarak belirlenmiştir..

Yüzde adsorplanan malahit yeşili miktarı hesaplandı ve adsorban miktarı arttıkça, adsorplanan boyar maddenin de artış gösterdiği görüldü. Optimum adsorban miktarını tespit etmek için adsorban miktarı ile % sorpsiyon grafiği çizildi (Şekil 4.1).



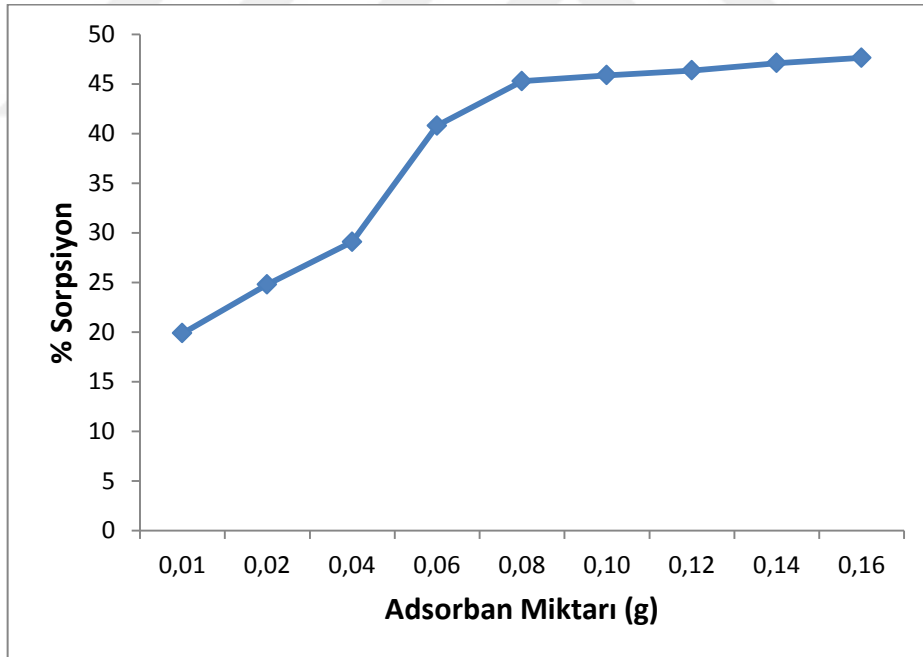
Şekil 4.1. Malahit yeşili % Sorpsiyon- adsorban miktarı grafiği

Şekil 4.1'e göre adsorplanan boyar madde miktarının 0,1 g'da dengeye geldiği ve bu miktardan sonra ciddi bir giderimin olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla 0,1 g optimum adsorban miktarı olarak kabul edilmiştir.



Resim 4.1. Farklı adsorban miktarı kullanılmış malahit yeşili örneği

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. Yüzde adsorplanan malahit yeşili miktarı hesaplandı ve adsorban miktarı arttıkça, adsorplanan boyar maddenin de artış gösterdiği görüldü. Optimum adsorban miktarını tespit etmek için adsorban miktarı ile % sorpsiyon grafiği çizildi.



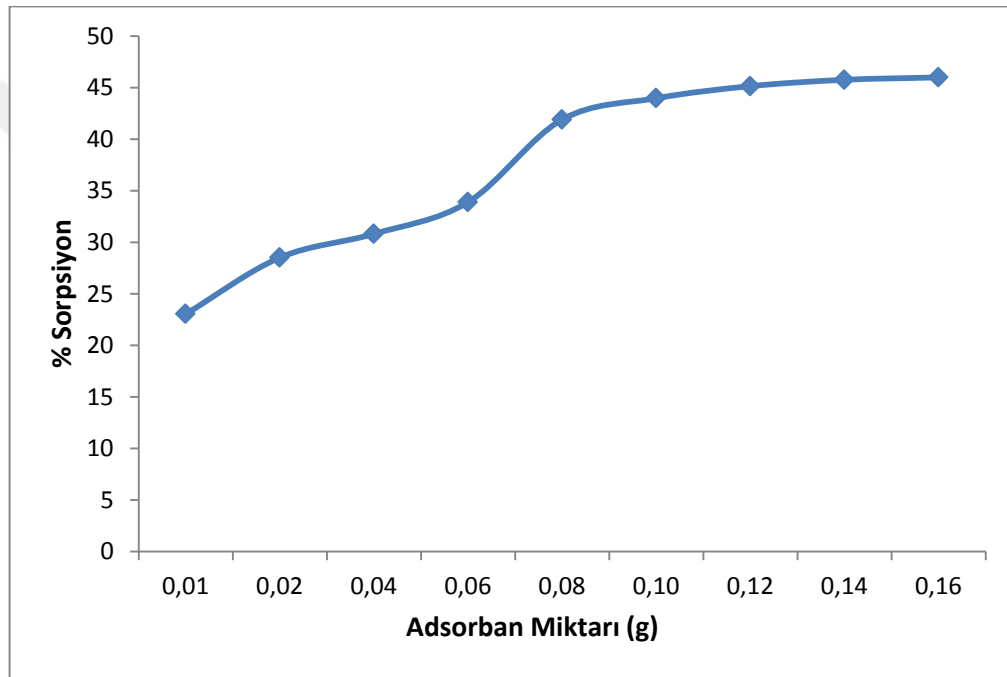
Şekil 4.2. Malahit yeşili % Sorpsiyon- adsorban miktarı grafiği BÇ.

Şekil 4.2'e göre adsorplanan boyar madde miktarının 0,08 g da dengeye geldiği ve bu miktardan sonra ciddi bir giderimin olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla 0,08 g optimum adsorban miktarı olarak kabul edilmiştir.

4.1.2. Metil Turuncusu Gideriminde Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının boyar madde üzerindeki etkisini incelemek üzere, 250 ppm stok metil turuncusu çözeltisinden 9 cam numune kabına ayrı ayrı 25 mL alındı. İçerisine farklı miktarda modifiye edilmiş zeytin çekirdeği eklendi. Daha sonra numuneler manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Süzgeç kağıdından süzildükten sonra cihazda konsantrasyon okuması yapılmıştır.

Yüzde adsorplanan metil turuncusu miktarı hesaplandı ve adsorban miktarı arttıkça, adsorplanan boyar maddenin de artış gösterdiği görüldü. Optimum adsorban miktarını tespit etmek için adsorban miktarı ile % sorpsiyon grafiği çizildi.

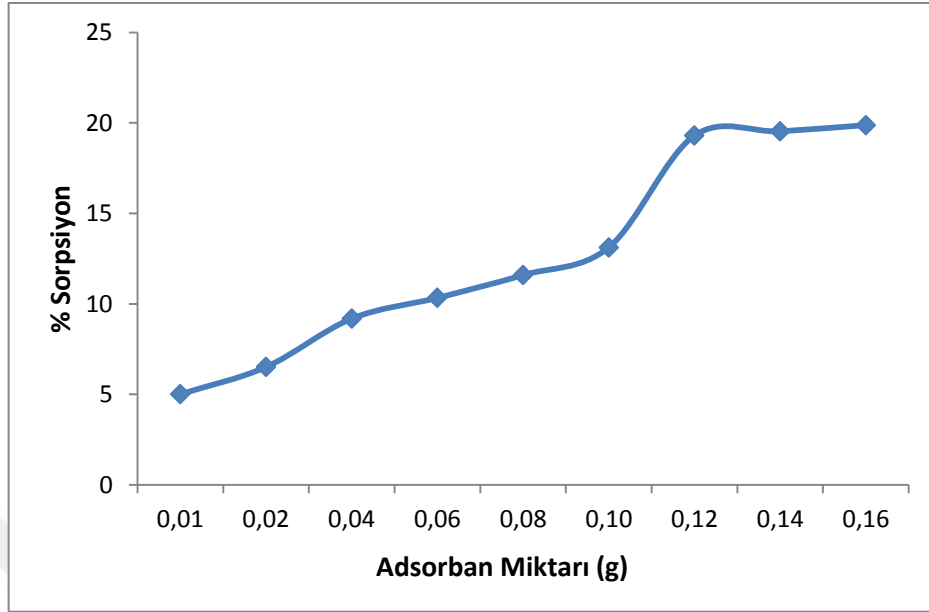


Şekil 4.3. Metil turuncusu % Sorpsiyon- adsorban miktarı grafiği

Şekil 4.3'ye göre adsorplanan boyar madde miktarının 0,08 g da dengeye geldiği ve bu miktardan sonra ciddi bir giderimin olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla 0,08 g optimum adsorban miktarı olarak kabul edilmiştir.

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. Yüzde adsorplanan metil turuncusu miktarı hesaplandı ve adsorban miktarı arttıkça, adsorplanan boyar maddenin de artış gösterdiği görüldü. Optimum adsorban miktarını tespit etmek için adsorban miktarı ile % sorpsiyon grafiği çizildi. Şekil 4.4'te göre adsorplanan boyar madde miktarının 0,12 g da dengeye geldiği ve bu miktardan sonra

ciddi bir giderimin olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla 0,12 g optimum adsorban miktarı olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.4. Metil turuncusu % Sorpsiyon- adsorban miktarı grafiği BÇ.

4.2. Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

4.2.1. Malahit Yeşili Gideriminde Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

250 ppm stok malahit yeşili çözeltisine seyreltme işlemi uygulanarak sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ppm' lik 30 mL çözelti hazırlandı. Bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her birinden 25 mL alınıp, içerisine 0,1 g modifiye zeytin çekirdeği konuldu ve 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp uv fotospektrometre cihazından konsantrasyon değerleri okundu. 250 ppm' lik boyar madde % 90,209 adsorplanarak en iyi sonuç alındı.



Resim 4.2. Farklı konsantrasyonlardaki malahit yeşili

Malahit yeşili gideriminde farklı konsantrasyon değerlerine göre adsorplanan boyar madde miktarları hesaplanmış olup karşılaştırma yapılmıştır.

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. 250 ppm stok malahit yeşili çözeltisine seyreltme işlemi uygulanarak sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ppm' lik 30 mL çözelti hazırlandı. Bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her birinden 25 mL alınıp, içerisine 0,08 g BÇ konuldu ve 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp uv fotospektrometre cihazından konsantrasyon değerleri okundu. 250 ppm' lik boyar madde % 45,675 adsorplanarak en iyi sonuç alındı.

4.2.2. Metil Turuncusu Gideriminde Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

250 ppm stok metil turuncusu çözeltisine seyreltme işlemi uygulanarak sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ppm' lik 30 mL çözelti hazırlandı. Bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her birinden 25 mL alınıp, içerisine 0,08 g modifiye zeytin çekirdeği konuldu ve 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp uv fotospektrometre cihazından konsantrasyon değerleri okundu. 250 ppm' lik boyar madde % 45,694 adsorplanarak en iyi sonuç alındı.

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. 250 ppm stok metil turuncusu çözeltisine seyreltme işlemi uygulanarak sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ppm' lik 30 mL çözelti hazırlandı. Bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin her birinden 25 mL alınıp, içerisine 0,12 g BÇ konuldu ve 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülüp uv fotospektrometre cihazından konsantrasyon değerleri okundu. 250 ppm' lik boyar madde % 17,764 adsorplanarak en iyi sonuç alındı.

4.3. İzoterm Çalışmaları

Malahit yeşili ve metil turuncusu boyar maddeleri için konsantrasyon değişimlerinin adsorban madde üzerindeki etkisi incelenmişti. Bu değerlerden yola çıkarak her bir izoterm modeli için izoterm ana katsayıları hesaplanmıştır. Öncelik olarak R^2 değerlerine göre kıyaslama yapılmıştır. Uygun izoterm bu değere bağlı olarak seçilmiştir. İzoterm modellerinden ZÇ-MY, ZÇ-MT, BÇ-MY ve BÇ-MT için Langmuir R^2 değerleri sırasıyla 0,9735, 0,7585, 0,9716 ve 0,9671 iken Freundlich için R^2 değerleri sırasıyla 0,9817, 0,9641, 0,9579 ve 0,9524 olarak bulunmuştur. Bu değerler gözönüne alındığında Langmuir için R^2 değerleri de ZÇ-MT hariç oldukça yüksek olmasına rağmen, Freundlich izotermi için hepsi yüksek çıkmıştır.

Freundlich izotermindeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren k değerleri sırasıyla 29192,8, 22646,4, 8953,4 ve 21998,8 mg/g olarak oldukça yüksek değerler

bulunmuştur. Freundlich izotermine uygunluk, adsorban maddelerin tanecik yüzeyinin heterojen olduğu hakkında bilgi verir.

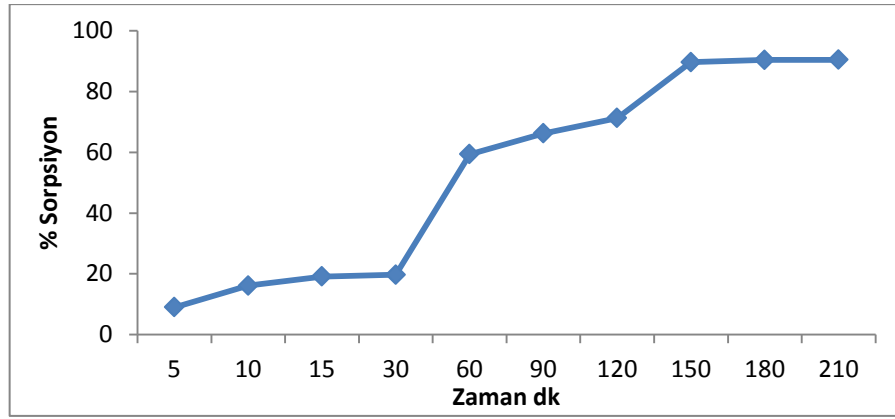
Tablo 4.1. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

		Langmuir İzotermi	Langmuir İzoterm Sabitleri		Freundlich İzotermi	Freundlich İzoterm Sabitleri	
		R^2	K_b (L/g)	A_s (mg/g)	R^2	k	n
MY	ZÇ	0,9735	551,7	0,15	0,9817	0,08	1,33
	BÇ	0,9716	93,9	0,07	0,9579	0,024	3,05
MT	ZÇ	0,7585	53,1	0,057	0,9641	0,069	0,56
	BÇ	0,9671	58,0	0,01	0,9524	0,067	2,50

4.4. Temas Süresi Etkisi

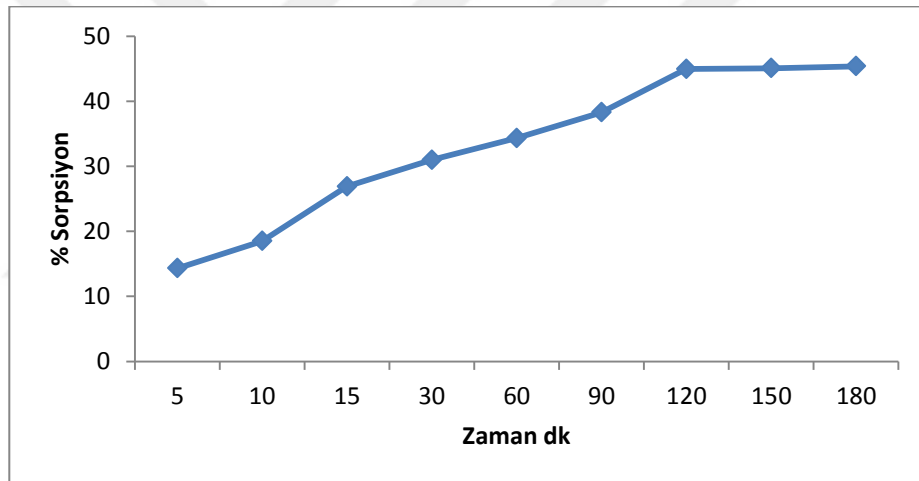
4.4.1. Malahit Yeşili Gideriminde Temas Süresi Etkisi

Temas süresini incelemek üzere 250 ppm stok malahit yeşili çözeltisinden 9 adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,1 g modifiye zeytin çekirdeği eklendi. Sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dk karıştırılıp, süzildükten sonra UV-vis spektrometre cihazından sonuçlar okundu. Her süre sonunda sorpsiyon yüzdesi hesaplandıktan sonra % sorpsiyon ile zaman grafiği çizildi. Şekil 4.5'e göre 150 dk optimum süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Malahit yeşili için % Sorpsiyon- Zaman grafiği

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. Temas süresini incelemek üzere 250 ppm stok malahit yeşili çözeltisinden 9 adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,08 g BÇ eklendi.



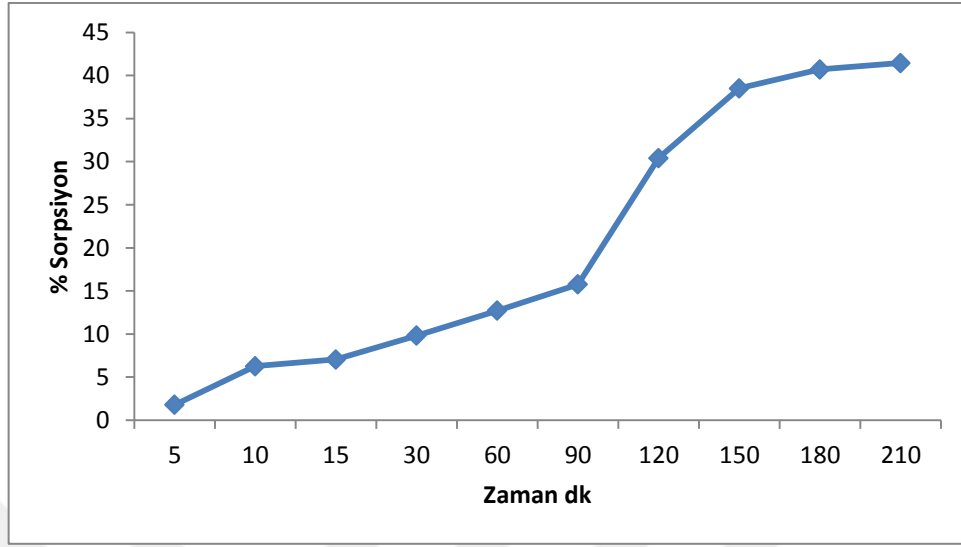
Şekil 4.6. Malahit yeşili için % Sorpsiyon- Zaman grafiği BÇ

Sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dk karıştırılıp, süzildükten sonra uv fotospektrometre cihazından sonuçlar okundu. Her süre sonunda sorpsiyon yüzdesi hesaplandıktan sonra % sorpsiyon ile zaman grafiği çizildi. Şekil 4.6'ye göre 120 dk optimum süre olarak belirlenmiştir.

4.4.2. Metil Turuncusu Gideriminde Temas Süresi Etkisi

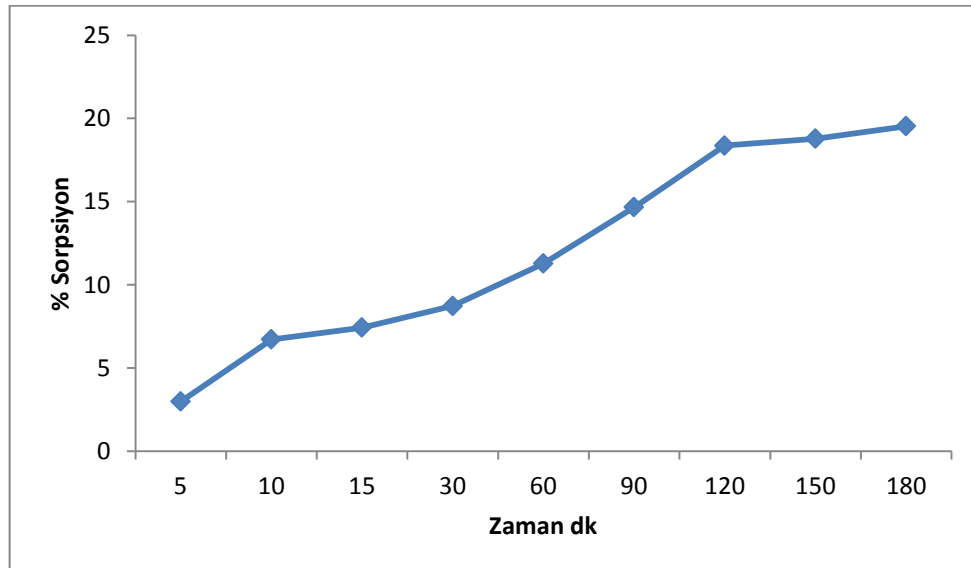
Temas süresini incelemek üzere 250 ppm stok metil turuncusu çözeltisinden 9 adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,08 g modifiye zeytin çekirdeği eklendi. Sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dk karıştırılıp, süzildükten sonra uv fotospektrometre cihazından sonuçlar okundu.

Her süre sonunda sorpsiyon yüzdesi hesaplandıktan sonra % sorpsiyon ile zaman grafiği çizildi. Şekil 4.7'ye göre 150 dk optimum süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Metil turuncusu için % Sorpsiyon- Zaman grafiği

Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. Temas süresini incelemek üzere 250 ppm stok metil turuncusu çözeltisinden 9 adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,12 g modifiye zeytin çekirdeği eklendi. Sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dk karıştırılıp, süzildükten sonra UV-vis spektrometre cihazından sonuçlar okundu.



Şekil 4.8. Metil turuncusu için % Sorpsiyon- Zaman grafiği BÇ.

Her süre sonunda sorpsiyon yüzdesi hesaplandıktan sonra % sorpsiyon ile zaman grafiği çizildi. Şekil 4.8'e göre 120 dk optimum süre olarak belirlenmiştir.

4.5. Kinetik Çalışmalar

Sorpsiyon prosesinin parametre değerlendirmesinde iki önemli fizikokimyasal özelliğin kinetik ve denge olduğu bilinmektedir. Boyanın mikrokapsül malzemeye sorpsiyon prosesinin mekanizmasını, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon prosesleri gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını ve deneysel verileri incelemek amacıyla kinetik modeller uygulanmıştır. Bu kinetik modellerden, pseudo-birinci derece denklem reaksiyonları yeterince tanımlamak için uygulanırken ve pseudo-ikinci derece denklem katı fazdaki sorpsiyon kapasitesini temel alan bir denklemdir (Edebali, 2010).

Kinetik denklemleri kullanarak tüm sistem için, ileri ve geri reaksiyon hız sabitlerini hesaplanmış, ileri reaksiyon için bulunan hız sabitinin geri reaksiyon hız sabitlerinden daha yüksek olduğunu, yani adsorpsiyonun desorpsiyondan daha hızlı olduğunu ve burada adsorpsiyonun baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki boyar madde için, her iki kinetik model R² değerleri incelendiğinde, birinci-derece kinetik model için bu değerler de yüksek olmasına rağmen, ikinci derece kinetik modele uygun olduğu bulunmuştur (Edebali, 2010).

Tablo 4.2. Boyar Maddelerin Sorpsiyonu için Hesaplanan Yalancı-Birinci Derece ve İkinci-derece modelleri parametreleri

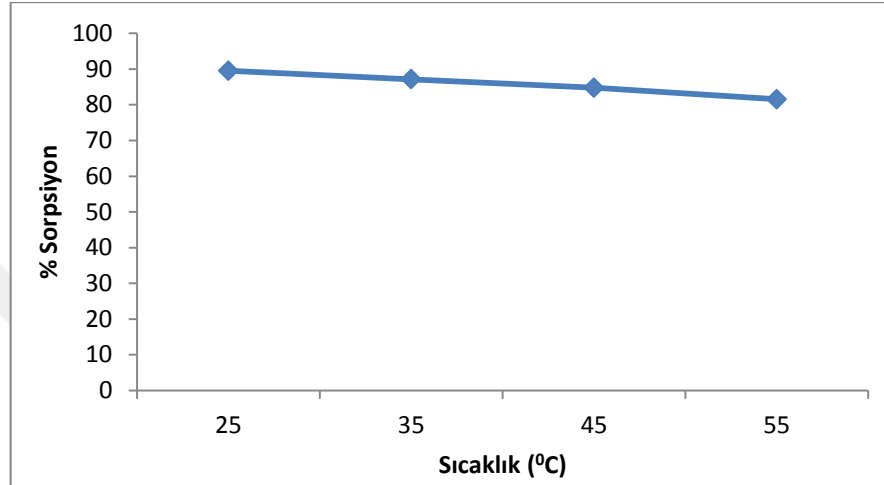
		Birinci-derece kinetik model			İkinci-derece kinetik model	
		$k_{ad} \times 10^2$	q_e	R^2	$k_2 \times 10^2$	R^2
ZÇ	MY	1,61	32523,7	0,9626	0,1131	0,9995
	MT	4,40	48050,7	0,972	0,2492	0,998
BÇ	MY	1,64	2931,6	0,9262	1,14	1,0
	MT	1,80	1618,1	0,876	1,84	1,0

Sözde ikinci dereceden denklem, birinci dereceden model ile karşılaştırıldığında, bire yakın bir korelasyon katsayısı (R^2) ile deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğu görülmüştür (Tablo 4.3) Korelasyon katsayılarına dayanarak, hem ZÇ hem de BÇ tarafından MY ve MT boyaalarının sorpsiyonu, ikinci dereceden kinetik reaksiyon yolunu izler.

4.6. Sıcaklık Etkisi

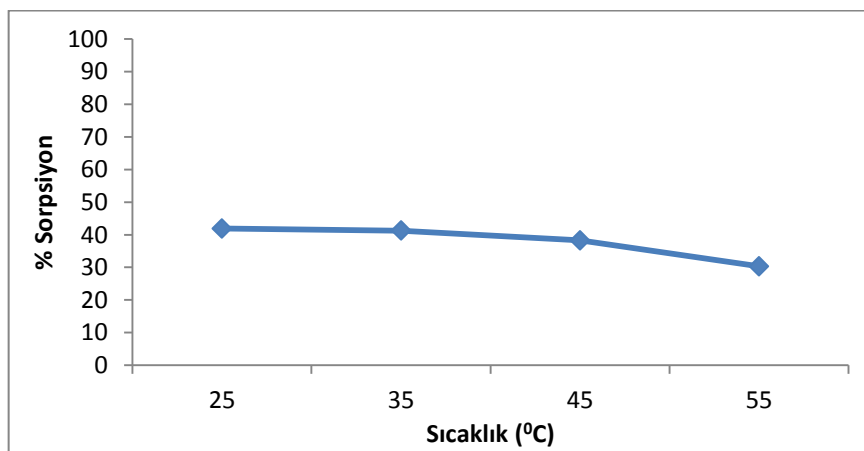
4.6.1. Malahit Yeşili ve Metil Turuncusu Gideriminde Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık etkisini incelemek üzere 250 ppm stok malahit yeşili ve metil turuncusu çözeltisinden 3'er adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,1-0,08 g modifiye zeytin çekirdeği eklendi. Ayrı ayrı 35 °C, 45 °C ve 55 °C' de 150 dk karıştırılıp süzildükten sonra UV-vis spektrometre cihazından sonuçlar okunmuştur.



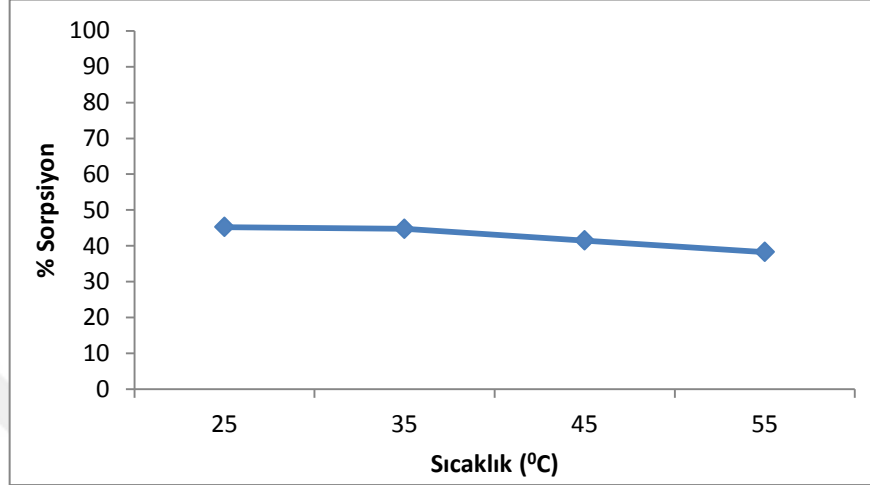
Şekil 4.9. Malahit yeşili için % Sorpsiyon- Sıcaklık grafiği

Sıcaklık arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının neredeyse sabit ilerlediği görülmüştür. 35 °C'de % 87,131 ve 55 °C'de % 81,546 boyar madde adsorplanmıştır. Metil turuncusu boyar maddesi için sıcaklık arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının neredeyse sabit ilerlediği görülmüştür. 35 °C'de % 41,272 ve 55 °C'de % 30,315 boyar madde adsorplanmıştır.



Şekil 4.10. Metil turuncusu için % Sorpsiyon- Sıcaklık grafiği

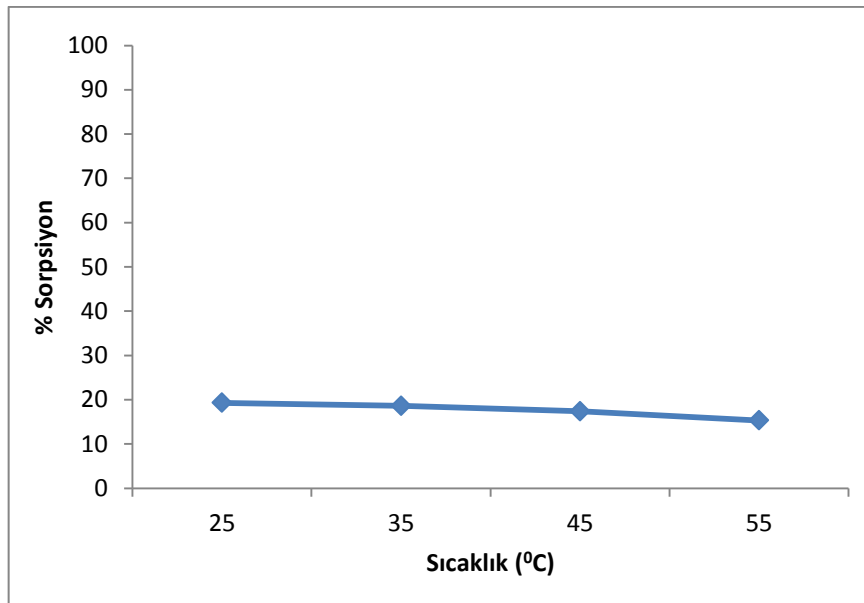
Zeytin çekirdeği biyoçarı adsorban olarak kullanılarak aynı işlemler yapılmıştır. Sıcaklık etkisini incelemek üzere 250 ppm stok malahit yeşili ve metil turuncusu çözeltilerinden 3'er adet 25 mL numune hazırlandı. Her bir numune için İçerisine 0,08-0,12 g BÇ eklendi. Ayrı ayrı 35 °C, 45 °C ve 55 °C' de 120 dk karıştırılıp süzildükten sonra UV-vis spektrometre cihazından sonuçlar okunmuştur.



Şekil 4.11. Malahit yeşili için % Sorpsiyon- Sıcaklık grafiği BÇ.

Sıcaklık arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının neredeyse sabit ilerlediği görülmüştür. 35 °C'de %41,743 ve 55 °C'de %38,268 boyar madde adsorplanmıştır.

Metil turuncusu boyar maddesi için sıcaklık arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının neredeyse sabit ilerlediği görülmüştür. 35 °C'de %18,623 ve 55 °C'de %15,306 boyar madde adsorplanmıştır.



Şekil 4.12. Metil turuncusu için % Sorpsiyon- Sıcaklık grafiği BÇ.

4.7. Termodinamik Hesaplamalar

Boyar maddenin sorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi olan sıcaklık verileri, doğal atıktan elde edilen mikrokapsüllerle yapılan deneylerde termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dağılma katsayısı (k_d) değerlerinin logaritması alınarak $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş, formülden ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri, her bir sıcaklıkta ΔG° (serbest enerji) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.4.'te verilmiştir (Edebali, 2010).

Tablo 4.3. Boyar Maddelerin Sorpsiyonu için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

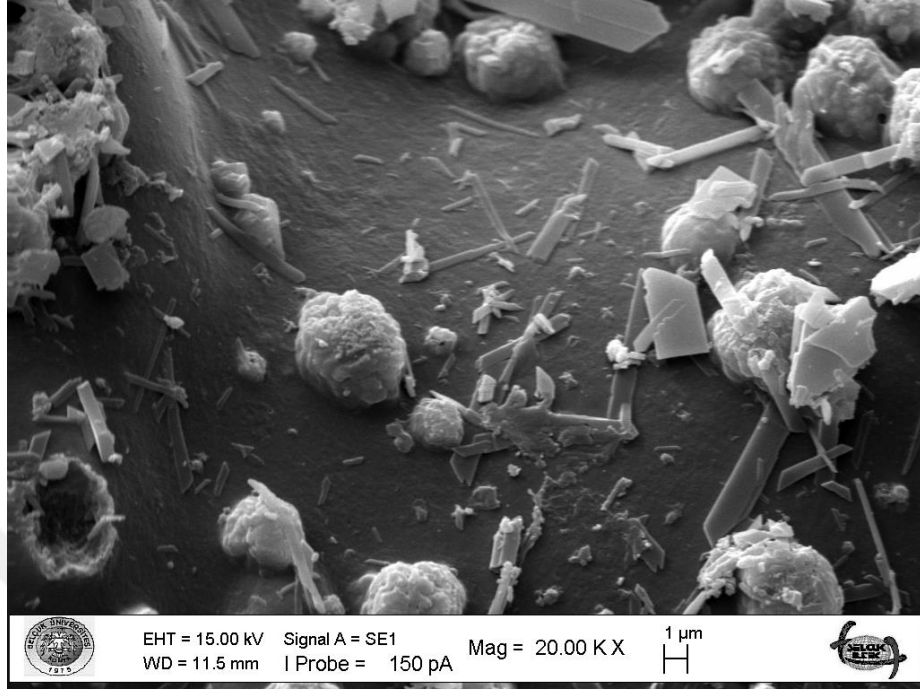
		ΔH°	ΔS°	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
		(J.mol ⁻¹)	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	T = 298,15K	T = 308,15K	T = 318,15K	T = 328,15 K
ZÇ	MY	-0,02106	0,04596	-13,723	-14,182	-14,642	-15,101
	MT	1710,67	5677,03	-1690895	-1747665	-1804436	-1861206
BÇ	MY	0,2566	74,745	-22284,8	-23032,3	-23779,7	-24527,2
	MT	0,2260	41,594	-12400,9	-12816,8	-13232,7	-13648,7

ΔH° değerinin negatif olması boyanın adsorbana sorpsiyon tepkimesinin ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve adsorplanan boya ile adsorban arasında kuvvetli bir bağlanma olduğunu, pozitif ΔH° değeri ise sorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması sorpsiyonun istemli olduğunu gösterirken, negatif ΔG° değerinin artan sıcaklıkla daha fazla negatif yöne kayması, adsorbana boya adsorpsiyonunun sıcaklıktaki artışla daha kolay olduğunu gösterir (Altun 2009). Entropi (ΔS°) değerlerinin pozitif olması proses süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir (Arslan 2004; Altun 2009).

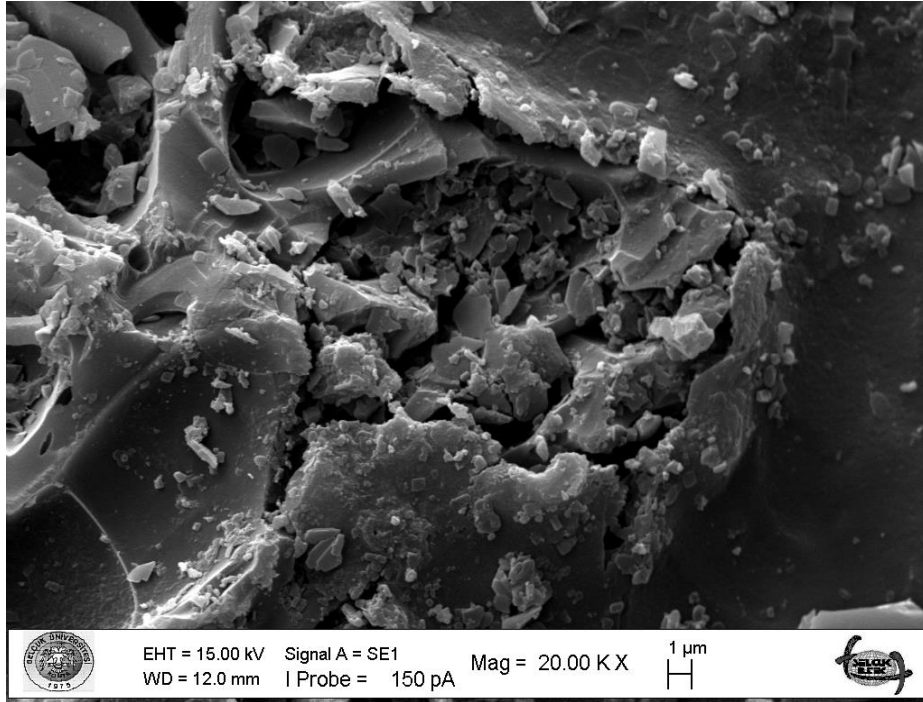
4.8. SEM Analizi

Maddenin tanecik şekli, tanecik boyutu ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında ZÇ ve BÇ için 1 μ m oranında yakınlştırılmış SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.13'de zeytin çekirdeğinin kitosan ile mikrokapsülasyonu sonucunda oluşturulan adsorban maddenin 1 μ m boyutunda görüntüsü verilmiştir. Burada taneciklerin küresel bir yapıda, gözeneklerin açık olduğu

anlaşılmaktadır. Tanecik yapısı düzenli yüzey morfolojisine uygun olup adsorpsiyon işlemine elverişlidir.



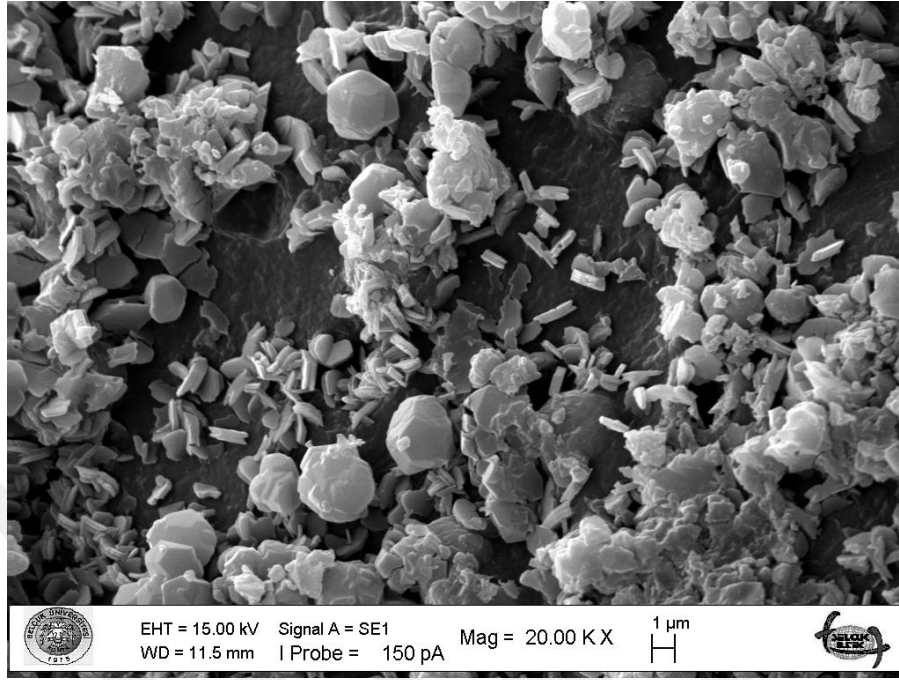
Şekil 4.13. ZÇ-Kitosan SEM görüntüsü (1 μm)



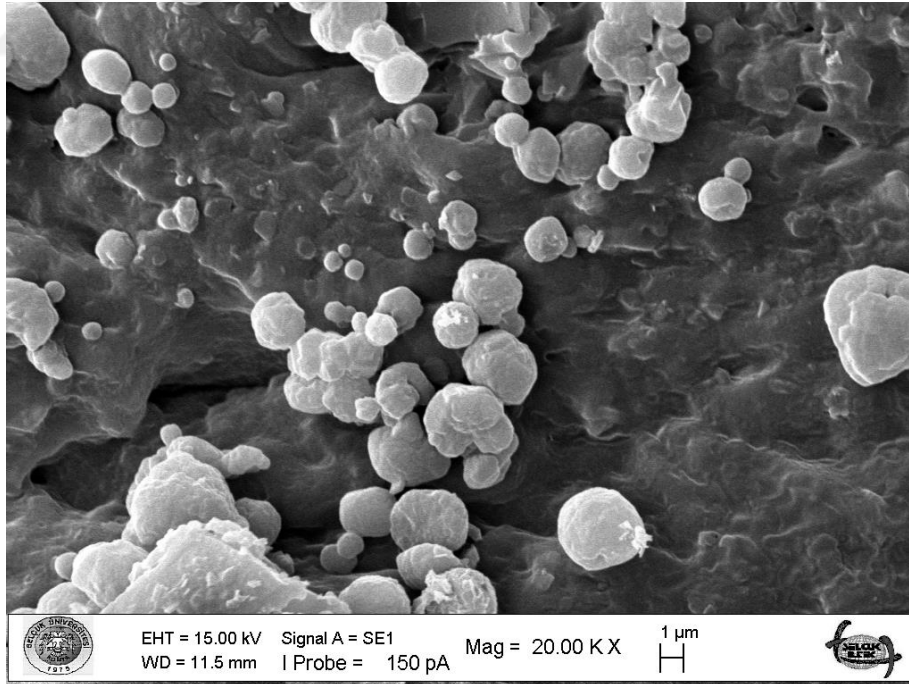
Şekil 4.14. ZÇ-MT SEM görüntüsü (1 μm)

Şekil 4,14’de modifiye zeytin çekirdeğinin metil turuncusu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde, boyar maddenin modifiye zeytin çekirdeğinin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu görülmüştür. Oluşan homojen yapı adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4,15’de SEM görüntüsü alınmadan önce bir takım safsızlıkların olduğu ancak yüzey alanının artmış olmasından dolayı boyar maddenin gözenekleri doldurduğu görülmektedir.



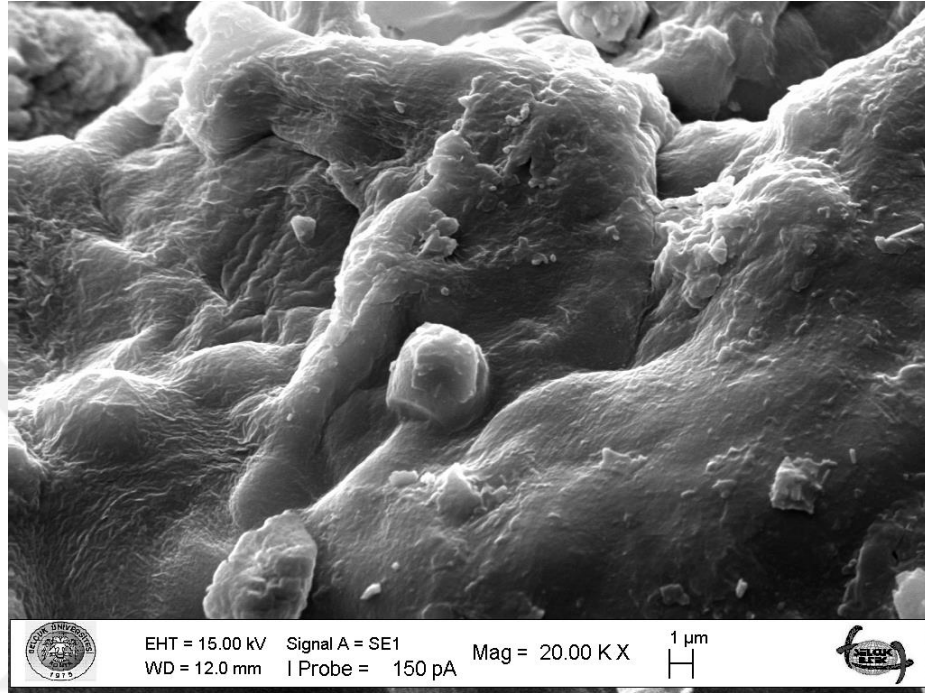
Şekil 4.15. ZÇ-MY SEM görüntüsü (1 µm)



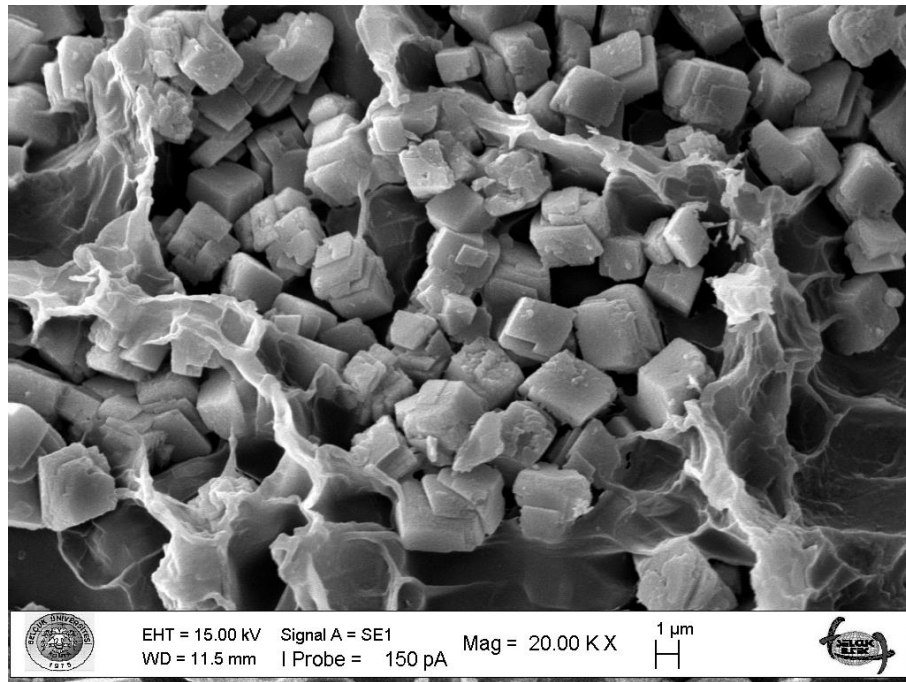
Şekil 4.16. BÇ-Kitosan SEM görüntüsü (1 µm)

Biyoçar bünyesinde barındırdığı karbon miktarı nedeniyle mikrokapsülasyon işleminin iyi gerçekleştiği ve Şekil 4.16’da dağınık, küresel yapıların oluştuğu görülmüştür.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de biyoçarın kitosanla kaplanmasından sonra elde edilen mikrokapsülün sulu çözeltilerden boyar madde giderimi sonrasında elde edilen görüntüsü verilmiştir. Homojen yapıdaki yassı görüntü partikül düzensizliğini ifade etmektedir. Yüzey üzerindeki kıvrımlı yapıların partikülün bağ yapısından kaynaklandığı görülmektedir.



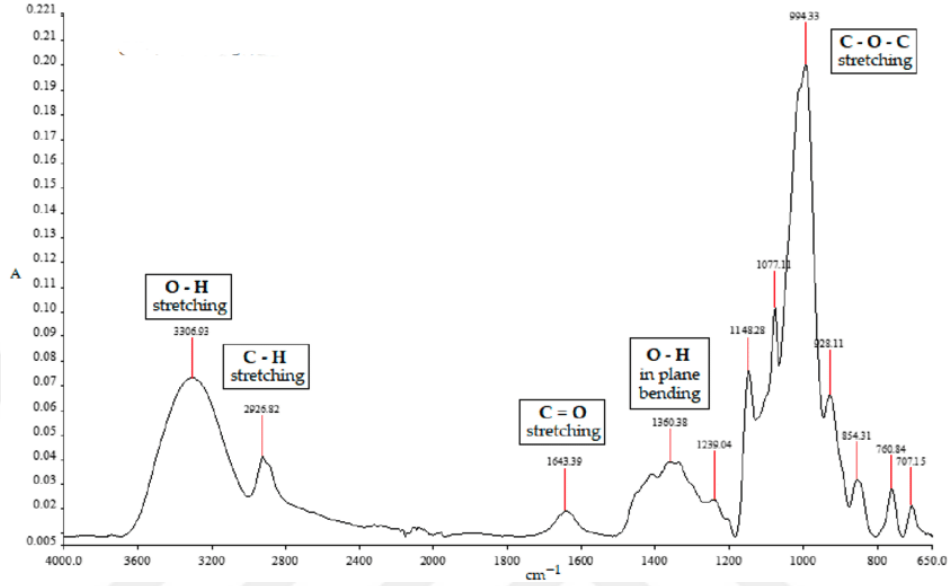
Şekil 4.17. BÇ-MT SEM görüntüsü (1 µm)



Şekil 4.18. BÇ-MY SEM görüntüsü (1 µm)

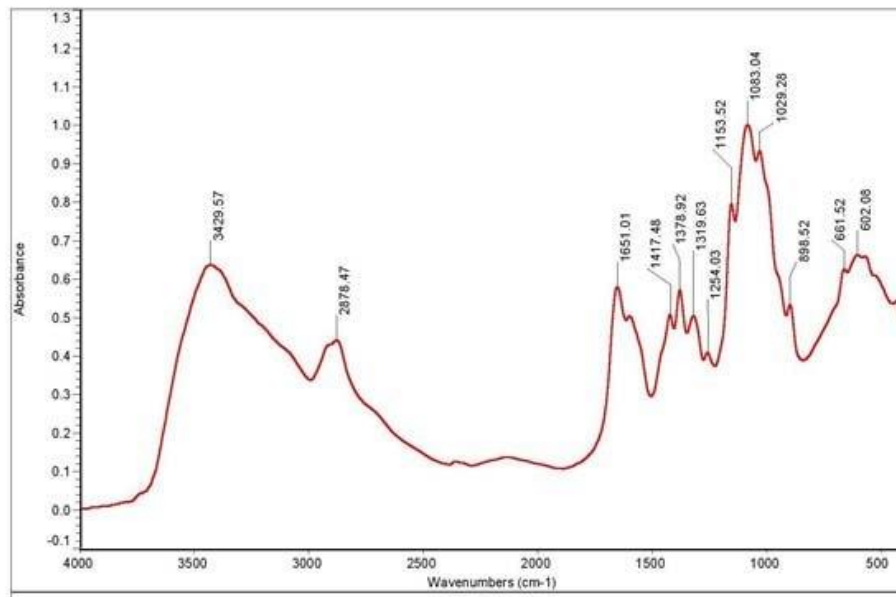
4.9. FTIR Analizi

Zeytin çekirdeği tozunun FTIR görüntüsü Şekil 4.19’da verilmiştir. Sonuçlara göre her iki şekilde de 3306 cm^{-1} ’de görülen pikler zeytin çekirdeği yapısında bulunan OH gerilmesine ait olduğunu ve 2925 cm^{-1} ’de görülen pik değeri ise C-H geriliminde C’nun sp^3 türünde hibritleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Zeytin çekirdeği tozunun FTIR görüntüsü

Şekil 4.20’de görülen kitosan spektrumundaki yaklaşık 1378 cm^{-1} de tespit edilen bantlar N-Asetilglukozaminin ve C-N karakteristik bandını göstermektedir. 1649 cm^{-1} de tespit edilen bant amit gruplarındaki N-H ve C=O gerilme titreşimlerini, 3393 cm^{-1} de tespit edilent bant OH ve N-H titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.20. Ticari kitosan maddesinin FTIR görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışmalar sonucunda modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin iyi bir adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Kitosan ile mikrokapsül oluşturma işleminin, deneysel sonuçlara göre yüksek oranda verimlilik sağladığı anlaşılmıştır. Gözenek oluşturmada gluteraldehit önemli bir bağlayıcıdır.

Adsorplanan % boyar madde miktarı, malahit yeşili için % 90,209 ve metil turuncusu için % 45,694' dir. Bu sonuçlara göre kitosan ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin biyosorbent olarak kullanılabileceği ve böylece tarımsal atıkların verimli geri kazanımı sağlanmış olacaktır.

Malahit yeşili için şekil 4.1'de görüldüğü üzere madde miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş olup, adsorpsiyonun 0,1 g da dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Bu değer metil turuncusu için 0,08 g olarak bulunmuştur.

Yine optimum koşulları tespit etmek amacıyla zaman- % sorpsiyon grafikleri çizilmiş ve malahit yeşili giderimi 150 dk da dengeye ulaşmıştır. Bu değer Metil turuncusu için yine 150 dk olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon işleminin düşük sürelerde daha az, yüksek sürelerde daha fazla gerçekleştiği görülmüştür. 150 dk sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı ve giderimin bu süreden sonra çok fazla artış göstermediği tespit edilmiştir.

Sıcaklık değeri 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C için her bir deney için incelenmiş olup, sıcaklık değerleri arttıkça adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmüştür. Boyar madde konsantrasyon değişimi çalışmaları yapılmış her iki boyar madde için 250 ppm çözelti konsantrasyonu tercih edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar neticesinde modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin yalancı 2. dereceden denkleme uygunluk gösterdiği görülmüştür. R^2 değeri 0,998 olarak hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş zeytin çekirdeği hem Freundlich hemde langmuir izotermine uygunluk sağlamıştır. Buradan modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin homojen bir yüzeye sahip olduğunu anlamaktayız. Langmuir izoterminin A_s (adsorpsiyon kapasitesi) değeri yüksek çıktığından modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin

iyi bir verim sağladığını ıspatlamaktadır. Hesaplamalar sonucunda adsorbanın langmuir izotermine uyum sağladığıda anlaşılmaktadır.

Tablo 5.1. ZÇ ve BÇ için optimum koşullar ve kıyaslama

Boyar Maddeler	Parametreler	Sonuçlar ZÇ	Sonuçlar BÇ
Malahit Yeşili	Adsorban Miktarı	0,1 g	0,08 g
	Zaman	150 dk	120 dk
	% Sorpsiyon	90,21%	47,62%
	Sıcaklık	25 °C	25 °C
	Konsantrasyon	250 ppm	250 ppm
Metil Turuncusu	Adsorban Miktarı	0,08 g	0,12 g
	Zaman	150 dk	120 dk
	% Sorpsiyon	45,69%	19,87%
	Sıcaklık	25 °C	25 °C
	Konsantrasyon	250 ppm	250 ppm

Bozkan, H. (2012) yılında zeytin atığını(pirina) adsorban madde olarak kullanarak malahit yeşili boyar maddesinin giderimini incelemiş ve giderim verimini % 83 olarak bulmuştur. Bu çalışmada % 90,209 giderim sonucuna ulaşarak adsorban verimimizin daha yüksek olduğu kanaatine varmaktayız.

Çalışma sonucunda bir çok veriye ve sonuca ulaşmamıza karşın, birçok çalışma konusunu da beraberinde getirmektedir. Kitosan ile mikrokapsül oluşturma yerine aljinat vb. gibi farklı kimyasallar denenebilir, ve adsorpsiyon verimi hesaplanabilir. Yine gluteraldehit yerine farklı kimyasallarla çapraz bağlama işlemi yapılabilir.

Bu çalışma harici modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin malahit yeşili ve metil turuncusu dışında farklı boyar maddelerle de çalışılabileceği önerilir.

Farklı adsorbanlar üretilerek Tablo5.2’de karşılaştırma yapılmıştır. Böylece alternatif adsorban seçimi yapılabilir.

Tablo 5.2. Farklı adsorbanlar için adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Boyar madde	Adsorplama kapasitesi (mg/g)
<i>Argemone mexicana</i>	Rehodamine B	1,3
<i>Xanthium strumarium</i>	Rehodamine B	2,17
Fıstık kabuğu	Remazol Blue (RBBR)	16,74
Pirinç kabuğu	Acid Blue 74	14,36
Kiraz ve Kayısı çekirdeği	Disperse Yellow 211	105,71- 156,25
Ceviz ve Fındık kabuğu	Disperse Blue 106-124	2,10-1,24
<i>Xanthium Italicum</i>	Remazol Blue	1,59
Hindistan cevizi kabuğu	Malachite Green	4,8
Susam Kozası	Malachite Green	1,58

Tablo 5.2’ de farklı adsorbanlar için adsorplama kapasite değerleri verilmiştir. Bu değerlere göre modifiye zeytin çekirdeğinin adsorplama kapasitesinin bir çok adsorbandan yüksek olduğu atık madde geri kazanımı ilkesine zeytin çekirdeğinin uygun ve sürdürülebilir alternatif bir biyosorbent olduğu kanısına varılmaktadır.

Çalışmalar sonucunda, zeytin çekirdeğinin atık bir madde olması, kolay bulunabilir ve ekonomik açıdan maliyetinin düşük olması nedeniyle iyi bir adsorban olarak kullanılabileceği ve çevreye zarar veren boyar maddelerin giderimini yüksek oranda sağlayabileceği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdeen, M.M., 2015, Adsorption of Mn (II) ,on on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3, 1-9.
- Abdel, N.T., Hefny. A.F., El-Chaghab, 2007, Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of Enviromental Science & Technology*, 4(1), 67-73.
- Akpomie, K.G., Folasegun, A., 2016, Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *beni-suef university journal of basic and applied sciences*, 5(1), 1-12.
- Al-Qahtani, K.M., 2016, Water purification using different waste fruit cortexes fort he removal of heavy metals. *Journal of Taibah university for Science*, 10(5), 700-708.
- Al-Shahrani, S.S., 2014, Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. *Alexandria Engineering Journal*, 53(1), 205-211.
- Ali, M.E., 2016, Synthesis and adsorption properties of chitosan-CDTA-GO nanocomposite for removal of hexavalent chromimum from aques solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, King Saud University, Egypt.
- Alloway, B.J., 2013, Sources of heavy metals and metalloids in soils Heavy metals in soils (pp. 11-50): Springer.
- Alyüz, V., 2005, Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment. *Sigma*, 3.
- Apak, E., Jagtoyen. M., Akar, A., Ekin, E. ve Derbyshire, F., 1996, Yeniköy Ağaçlı Kömüründen Kimyasal ve Termal Yöntemlerle Aktif Karbon Üretimi, UKMK-2. Bildiri Kitabı, İstanbul.
- Arslan, H., 2009, Yerfıstığı Kabuğunun Lindan Ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması. (Doktora Tezi), Mersin Üniversitesi.
- Arslan, R., Tozluoğlu, A., Sertkaya, S., Fidan, H., Küçük, S., 2021, Atık sularda boya giderimi için fonksiyonellenmiş nanoselüloz esaslı adsorbanlar, *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 22(1), 148-160.
- Asirdizer, M., Hekimoğlu Y., O. Gümüş, 2016, Usage of Infrared-Based Technologies in forensic Sciences Forensic Analysis-From Death to Justice: InTech.
- Attademo, L., Bernardini F., Garinella R., Compton M.T., 2017, Enviromental pollution and risk of psychotic disorders: A review of the science to date. *Schizophrenia research*, 181, 55-59.
- Babbs, C. F., & Griffin, D.W., 1989, Scatchard analysis of methane sulfinic acid production from dimethyl sulfoxide: a method to quantify hydroxyl radical formation in physiologic systems. *Free Radical Biology and Medicine*, 6(5), 493-503.

- Baek, M. H., Ijagbemi, C. O., O, S. J. ve Kim, D. S., 2010, Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean, *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 820-828.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Decolorization of Textile-Dye Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 58, 217.
- Brito, S. M. O., Andrade, H. M. C., Soares, L. F. ve Azevedo, R. P., 2010, Brazil Nut Shells as a New Biosorbent to Remove Methylene Blue and Indigo Carmine From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 84-92.
- Cerit A., 2021, Atık sulardan metilen mavisi gideriminde polianilin/ceviz kabuğu atığı kompozitlerinin kullanımı, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(4), 1801-1815.
- Çelik Okumuş, Z., Doğan, T.H., 2019, Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: Adsorbsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 561-570.
- Demir, Ö., Yıldız, M., Sercan, Ü., Arzum, C. Ş., 2017, Atıksuların geri kazanılması ve yeniden kullanılması, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 1-14.
- Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., Yentürk, A., 2008, Reaktif boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyonu, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(2).
- Edebali, S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon Ve Sorpsiyon- Mikrofiltasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD, FBE, Konya.
- Eyüpoğlu, Ş., Kut, D., 2016, Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Dergisi*, 29, 9-28.
- Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., Evcin, A., 2014, Bazik mavi-16 boyar maddesinin kil üzerine adsorbsiyonu, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 29-38.
- Güneş Gürdal, E., 2021, Doğal adsorbent kullanılarak sulardan maxilon golden yellow'un renk gideriminde ortam koşullarının incelenmesi, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 144-160.
- Hameed, B. H. ve El-Khaiary, M. I., 2008, Kinetics and Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 701-708.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., B., Cansaran Duman, D., Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon, fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4).
- Jiwalak, N., Rattanaphani, S., Bremner, J. B. ve Rattanaphani, V., 2010, Equilibrium and Kinetic Modeling of the Adsorption of Indigo Carmine onto Silk, Fibers and Polymers, 11(4), 572-579.
- Kavcı E., 2021, Malahit yeşili boyar maddenin çam kozalağı ile adsorbsiyonunun taguchi metodu ile incelenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 23(67), 129-135.

- Kılıç, M., Özsin, G., Pütün, E., Pütün, A., 2012, Mobilya endüstrisi atığının alternatif adsorban olarak değerlendirilmesi , *Onuncu Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi*, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Kocaer, F., O., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1).
- Köklü, R., Özer, Ç., 2018, Remazol brillant blue R (RBBR) boyar maddesinin düşük maliyetli bir adsorban olan sigara külü ile giderimi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 174-180.
- Köysüren, N., Dursun, Ş., 2013, Sucul ortamdan ağır metal iyonlarının modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile giderimi, *Journal of the faculty of engineering and architecture of Gazi University*, Vol.28, Issue 2. P 427-435.
- Özmal, F., Duman, G., 2021, Modifiye juglans regia L. yaprağı kullanılarak sulu çözeltilerden reaktif red 120'nin biyosorpsiyonu, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, sayı 25, 256-266.
- Parlayıcı, Ş., Altun, T., 2018, Kitosan kaplı kaolin boncukların sulu çözeltilerden krom(VI) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(1), 140-151.
- Polat, S., Kılıç, M., Pütün, A., Pütün, E., 2012, *Onuncu ulusal kimya mühendisliği kongresi*, Koç Üniversitesi.
- Sayıt, G., 2015, *Mikrokapsül ve lipozom teknolojisi kullanılarak kozmetik-tekstil üretimi*, Ege Üniversitesi, Yüksek lisans, İzmir.
- Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V. ve Rajesh, N., 2009, Bio-Polymer Adsorbent For the Removal of Malachite Green From Aqueous Solution, *Chemosphere*, 77(6), 842-847.
- Tutak, M., Benli, H., 2008, Bazı bitkilerden elde edilen doğal boyar maddelerin yünü boyama özelliğinin incelenmesi, *BAÜ FBE Dergisi*, 10(2), 53-59.
- Türkyılmaz, A., Işınkaralar, K., 2020, Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorbsiyon ile antibiyotiklerin (tetrasiklin ve penisilin g) giderimi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarı Dergisi*, 8(3), 943-951.
- Umer, H., Nigam, H., Tamboli, A.M., Nainar, M.S.M., 2011, Microencapsulation: Process techniques and applications, *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2(2), 474-481.
- Venkatesan, P., Manavalan, R., Valliappan, K., 2009, Microencapsulation: A vital technique in novel drug delivery system, *Journal of Pharmaceutial Science and Research*, 1(4), 26-35.
- Zhang, H., Tang, Y., Liu, X., Ke, Z., Su, X., Cai, D., Wang, X., Liu, Y., Huang, Q. ve Yu, Z., 2011, Improved Adsorptive Capacity of Pine Wood Decayed by Fungi Poria Cocos for Removal of Malachite Green From Aqueous Solutions, *Desalination*, 274(1-3), 97-104.