



**NAR KABUĞUNDAN ÜRETİLEN
FARKLI ADSORBENTLERLE
MALAHİT YEŞİLİNİN GİDERİLMESİ**

Figen GÜNDÜZ

**Atatürk Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Bahar BAYRAK**

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NAR KABUĞUNDAN ÜRETİLEN FARKLI ADSORBENTLERLE MALAHİT
YEŞİLİNİN GİDERİLMESİ**

Figen GÜNDÜZ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**NAR KABUĞUNDAN ÜRETİLEN FARKLI BİYOSORBENTLERLE MALAHİT
YEŞİLİNİN GİDERİLMESİ**

Yrd. Doç. Dr. Bahar BAYRAK danışmanlığında Figen GÜNDÜZ tarafından hazırlanan hazırlanan bu çalışma ~~20./06/2017~~ tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.....) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Onel LAZIM

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba YERİLM

İmza :

Üye : Y. Doç. Dr. Bahar Bayrak

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu ~~29/06/2017~~ tarih ve ~~26/06/2017~~ nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NAR KABUĞUNDAN ÜRETİLEN FARKLI ADSORBENTLERLE MALAHİT YEŞİLİNİN GİDERİLMESİ

Figen Gündüz

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bahar BAYRAK

Endüstriyel atık sularda önemli miktarda boyar madde vardır. Boyaların uzaklaştırılmasında kullanılan en önemli metotlardan biri, adsorbsiyondur. Bu çalışmada, nar kabuğundan elde edilen adsorbentlerle endüstride kullanılan malahit yeşilinin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk adsorbent nar kabuğu karbonize edilerek, ikinci adsorbent ise sıfır değerlikli nano demir ile önceki ürün kullanılarak sentezlenmiştir. Adsorbsiyon çalışmaları, bu iki adsorbentle gerçekleştirilmiştir. Adsorbentlerin karakterizasyonu, FTIR, SEM ve BET ile yapılmıştır. Adsorbsiyon parametreleri; adsorbent miktarı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, çözeltinin pH'ı ve sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir izotermi; sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan diğer izotermiler ile karşılaştırıldığında deneysel verilere daha iyi uygunluk sağlamıştır. Langmuir izoterminde adsorsiyon kapasitesi, birinci ve ikinci adsorbent için sırasıyla 31,45 ve 32,47mg/g bulunmuştur. Kinetik veriler; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modeli ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, birinci ve ikinci adsorbent için sırasıyla yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model ile tanımlandığı belirlenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğu belirlenmiştir. Nar kabuğundan üretilen adsorbentler, hem düşük maliyetli adsorbent olarak çevresel atıkların değerlendirilmesinde hem de atık sulardan boya uzaklaştırılmasında kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

2017, 112 sayfa

Anahtar Kelimeler: Malahit Yeşili, Nar Kabuğu, Sıfır Değerlikli Nano Demir, Adsorpsiyon, Giderim, İzoterm, Kinetik, Termodinamik

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF MALACHITE GREEN FROM AQUEOUS SOLUTION USING THE ADSORBENTS PRODUCED FROM THE POMEGRANATE

Figen Gündüz

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics Department

Supervisor: Yrd. Doç. Bahar BAYRAK

There are significant amount of dyestuffs in industrial wastewaters. One of the most important methods used for the removal of dyes is adsorption. In this study, the removal of malachite green used in industry with adsorbents obtained from pomegranate peel was investigated. For this purpose, the first adsorbent was obtained by carbonizing the pomegranate peel and the second adsorbent with nano iron with zero valent was synthesized by using the previous product. The adsorption studies were carried out with two adsorbent. Characterization of adsorbents was made with FTIR, SEM and BET. The adsorption parameters were determined as amount of adsorbent, initial concentration, contact time, pH of solution and temperature.

Langmuir isotherm ensured the best fit to experimental data compared with other isotherms that is commonly used in aqueous solutions. The adsorption capacity in Langmuir isotherm was found 31,45 and 32,47 mg/g for the first and second adsorbent respectively. The kinetic data were analyzed by pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion model and it was determined that results were best described with the pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model for the first and second adsorbent respectively. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) were calculated and defined that adsorption is spontaneous and endothermic for each adsorbent. The pomegranate peel could be used for both environmental waste evaluation as low cost adsorbent and dye removal from wastewater.

2017, 112 pages

Keywords: Malachite green, Pomegranate peel, Zero valent nano iron, Adsorption, Removal, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarımda gösterdiği destek, yardım ve değerli görüşlerinden dolayı saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bahar BAYRAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamı 2016/185 nolu proje ile destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca kimyasal madde, deney araç ve gereçleri kullanımında desteklerinin esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanlığı ve personeline teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde her türlü yardımı gösteren ve cefamı çeken babam, annem ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Figen GÜNDÜZ

Haziran, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	4
2.1.1. Boyar maddelerin kullanım alanları.....	5
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.2.a. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler.....	5
2.1.2.b. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	6
2.1.2.c. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması.....	6
2.1.3. Malahit yeşili.....	6
2.2. Atık Suların Arıtılması.....	8
2.2.1. Atık suları arıtma yöntemleri.....	9
2.2.1.a. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	9
2.2.1.b. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	10
2.2.1.c. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	11
2.3. Adsorpsiyon İşlemi.....	12
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	14
2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon.....	14
2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon.....	14
2.3.1.c. İyonik adsorpsiyon.....	16
2.3.1.d. Biyolojik adsorpsiyon.....	16
2.3.2. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı alanlar.....	16
2.3.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	17
2.3.3.a. Adsorbentin yüzey alanı.....	17

2.3.3.b. Adsorbentin gözenek büyüklüğü.....	18
2.3.3.c. Adsorbentin tanecik boyutu.....	18
2.3.3.d. Adsorbentin çözünürlüğü	18
2.3.3.e. Adsorpsiyon ortamının pH değeri	19
2.3.3.f. Adsorpsiyon sıcaklığı.....	20
2.3.3.g. Karıştırma hızı.....	20
2.3.3.h. Temas süresi	21
2.3.4. Adsorbent ve seçimi	21
2.3.4.a. Doğal adsorbentler.....	23
2.3.4.b. Yapay adsorbentler.....	24
2.3.4.c. Adsorbent aktivasyon metotları.....	26
2.3.5. Nar ve nar kabuğu	28
2.3.6. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanması.....	29
2.3.6.a. Adsorpsiyon izotermi.....	30
2.3.6.b. Adsorpsiyon kinetiği	39
2.3.6.c. Adsorpsiyon termodinamiği	43
2.4. Sıfır Değerlikli Nano Demir.....	44
2.5. Literatür Araştırması	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	63
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	63
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	64
3.3. Deneysel Yöntemler	65
3.3.1. Adsorbentin hazırlanması.....	65
3.3.2. Nano demir destekli adsorbentin hazırlanması (NZVI-adsorbent)	65
3.3.3. Adsorpsiyon deneyleri.....	66
3.3.3.a. Maksimum dalga boyunun belirlenmesi.....	66
3.3.3.b. Temas süresinin etkisinin incelenmesi	67
3.3.3.c. Adsorbent miktarının incelenmesi.....	67
3.3.3.d. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi	67
3.3.3.e. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi	68
3.3.3.f. Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	69

4.1. Nar kabuğundan üretilen adsorbentlerin karakterizasyonu	69
4.2. Malahit yeşili adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	72
4.3. Malahit yeşili adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	73
4.4. Malahit yeşili adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	75
4.5. Malahit yeşili adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	77
4.6. Malahit yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisi	79
4.7. İzoterm çalışmaları	80
4.7.1. Langmuir izotermi	81
4.7.2. Freundlich izotermi	83
4.7.3. Temkin izotermi	84
4.7.4. Dubinin–Radushkevich izotermi	86
4.8. Kinetik çalışmaları	89
4.8.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli	89
4.8.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	92
4.8.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli	95
4.8.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	98
4.9. Termodinamik çalışmalar	100
5. SONUÇ	104
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
b	Denge sabiti, Temkin izoterm sabiti
B	Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, Temkin izoterm sabiti
C	Herhangi bir anda adsorplanmayan boyar madde derişimi,
C_0	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu
C_{BET}	Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
C_e	Boyar madde denge konsantrasyonu
D	Partikül içi difüzyon katsayısı
E	Adsorpsiyonun ortalama serbet enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
K_d	Denge sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
K_f	Adsorbent kapasitesi
K_i	İç difüzyon hız sabiti
K_r	Redlich-Peterson izoterm sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
m	Adsorbent miktarı
n	Heterojenlik faktörü
P	Denge basıncı
P_0	Başlangıç basıncı
q_e	Adsorpsiyon denge kapasitesi
q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi
q_{maks}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_s	Teorik izoterm doyurma kapasitesi

q_t	t sürede adsorplanan madde miktarı
R	Evrensel gaz sabiti
R_L	Lamgmuir izotermi esas karakteristik denge faktörü
r_p	Partikül yarıçapı
S_{BET}	BET yüzey alanı
T	Çözelti mutlak sıcaklığı
t	Zaman
V	Çözelti hacmi
α	Adsorpsiyon sabiti
αR	Redlich-Peterson izoterm sabiti
β	Redlich-Peterson izoterm üssü, desorpsiyon sabiti
ε	Polonyi potansiyeli
θ	Adsorbatla kaplanan kesir
λ_{max}	Dalga boyu

Kısaltmalar

AC	Aktif Karbon
Ads. Mik.	Adsorbent miktarı
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
D-R	Dubinin-Radushkevich izotermi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
KNK	Karbonize edilmiş nar kabuğu
MY	Malahit Yeşili
NZVI	Sıfır Değerlikli Nano Demir
PEG	Polietilen glikol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TG	Termogravimetrik Analiz
UV-VIS	Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Malahit yeşilinin okzalatlı tuz yapısı	7
Şekil 2.2. Adsorpsiyon mekanizması	13
Şekil 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Bir boyar maddenin adsorbent gözenekleri içerisinde dağılımı	22
Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon	26
Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon	27
Şekil 2.7. Langmuir izotermi	33
Şekil 2.8. Freundlich izotermi	34
Şekil 2.9. BET izotermi'nin şekil olarak gösterimi	35
Şekil 2.10. Partikül içi difüzyon modeli	43
Şekil 3.1 NVZI-adsorbent için (a) üretim sistemi, (b) akış diyagramı	66
Şekil 4.1. Adsorbentlerin SEM görüntüleri	70
Şekil 4.2. Adsorbentlerin FT-IR profilleri	71
Şekil 4.3. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	72
Şekil 4.4. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	72
Şekil 4.5. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	74
Şekil 4.6. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	74
Şekil 4.7. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi	75
Şekil 4.8. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi	76
Şekil 4.9. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	77
Şekil 4.10. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	78
Şekil 4.11. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	79
Şekil 4.12. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	80

Şekil 4.13. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	81
Şekil 4.14. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	82
Şekil 4.15. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği	83
Şekil 4.16. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği	84
Şekil 4.17. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği	85
Şekil 4.18. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği	85
Şekil 4.19. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği.....	86
Şekil 4.20. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği.....	87
Şekil 4.21. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği	88
Şekil 4.22. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği	88
Şekil 4.23. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	90
Şekil 4.24. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli	91
Şekil 4.25. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	93
Şekil 4.26. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	94
Şekil 4.27. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	96

Şekil 4.28. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	97
Şekil 4.29. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	98
Şekil 4.30. NZVI-adsorbenti ile (a) 30 mg/L (b) 40 mg/L (c) 50 mg/L ve (d) 60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	99
Şekil 4.31. KNK ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamiğe ait grafiği	101
Şekil 4.32. NZVI-adsorbent ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamiğe ait grafiği	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	15
Çizelge 3.1. Malahit yeşilinin özellikleri.....	63
Çizelge 3.2. NZVI-adsorbent üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri.....	64
Çizelge 4.1. KNK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	81
Çizelge 4.2. NZVI-adsorbent için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	82
Çizelge 4.3. KNK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	83
Çizelge 4.4. NZVI-adsorbent için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	84
Çizelge 4.5. KNK için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	85
Çizelge 4.6. NZVI-adsorbent için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	85
Çizelge 4.7. KNK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu.....	86
Çizelge 4.8. NZVI-adsorbent için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	87
Çizelge 4.9. KNK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen verilerin tablosu ...	88
Çizelge 4.10. NZVI-adsorbent için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	89
Çizelge 4.11. KNK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu	90
Çizelge 4.12. NZVI-adsorbent için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğini ait elde edilen verilerin tablosu.....	91
Çizelge 4.13. KNK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu	93
Çizelge 4.14. NZVI-adsorbent için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu.....	94
Çizelge 4.15. KNK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu.....	96

Çizelge 4.16. NZVI-adsorbenti için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu	97
Çizelge 4.17. KNK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu	99
Çizelge 4.18. NZVI-adsorbenti için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu.....	100
Çizelge 4.19. KNK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu	101
Çizelge 4.20. NZVI-adsorbent için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu.....	102

1. GİRİŞ

İnsanların yaşadıkları şartların iyileştirilmesinden dolayı endüstriyel faaliyetler her geçen gün gelişmektedir. Bu gelişmenin sonucu olarak çevreye önemli ölçüde zarar veren kirleticiler ortaya çıkmıştır. Dünyada oluşan sosyal ve ekonomik gelişme, su gereksiniminin artmasına ve bunun sonucu olarak yeni su kaynaklarının aranmasına neden olmuştur. Endüstrideki gelişmeler sonucu oluşan atıklar su kaynaklarının kirlenmesine neden olmakta ve atık suların çevreye zararsız hale getirilmesi giderek daha çok önem kazanmaktadır. İçerisinde zararlı mikropların ve zararlı kimyasal maddelerin olmadığı belirli özelliklere sahip kaynaklar bulmak gerekmektedir. Kullanılan suyun ise çevreye zarar vermeyecek şekilde uzaklaştırılması mecburidir (Kooh *et al.* 2015). Atık sular içerisinde zararlı canlıların yaşamasına izin vermeyecek, birikinti ve kirlilik oluşturmayacak, içme ve kullanma sularını kirletmeyecek şekilde arıtılmalı ya da uzaklaştırılmalıdır. İnsan atıklarının ve endüstriyel atıkların uzaklaştırılmasında da sudan yararlanılmaktadır. Şehirsel bölgelerde kanalizasyon sistemleri oluşturularak, kırsal bölgelerde ise kuru ve sulu çukurlar yararlanılmaktadır. Ancak dünyanın birçok yerinde bu atık suların doğrudan akarsulara, denizlere ve göllere bırakıldığı bilinmektedir. Alt yapıya sahip olmayan böyle bölgelerde yüzey ve yer altı sularının kirlenmesinin önüne geçilememektedir. Ayrıca atık sular, insanların besin kaynaklarına da zarar vermektedirler. Topraktaki ve havadaki kirleticilerin yıkanarak suya geçmesi de su kirliliğinin önemini artırmaktadır.

Sulardaki kirleticiler iki ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar organik ve inorganik kirleticilerdir. İnorganik kirleticiler kurşun(Pb), kadmiyum(Cd), krom(Cr), cıva(Hg) ve arsenik(As) gibi toksik ağır metaller ve metaloitlerden oluşmaktadır. Organik kirleticiler ise yüzey aktif maddeler, fenolik bileşikler ve boyar maddeler olarak bilinmektedir. Endüstriyel proseslerin sonucunda hem yüzey hem de yeraltı sularına bırakılan bu kirleticiler, canlı organizmalara önemli derecede zararlar verebilmektedir. Bu nedenle çevreye ve canlılara olan tehditi azaltmak için arıtım yöntemleri aranmaktadır. Kullanılmakta olan çözüm yöntemlerinin ise yeterli olmaması nedeniyle her geçen gün

temiz su kaynakları azalmaktadır (Arceivala 1981). Bu kirliliklerin önemli bir kısmını boyar maddeler oluşturmaktadır.

Boyalar çoğunlukla tekstil, matbaa, deri ve boya endüstrilerinde tüketilmekte ve bu sanayilerden salınan büyük miktarda atık su doğrudan doğruya yüzey ve yeraltı su kaynaklarına gönderilmektedir. Renkli atıklar, su ekolojisi üzerinde olumsuz etkiler yaratmakta ve suların kalitesini ciddi biçimde bozmaktadır. Dahası, endüstriyel atık sular insanlarda ciddi sağlık tehlikelerine neden olur çünkü boyaların çoğu doğal olarak kanserojen veya mutajeniktir. Bu yüzden, boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır (Banerjee *et al.* 2015).

Ülkemizde boyar madde kullanan sanayi kuruluşlarının üretimindeki payının önemli bir oranda olduğu göz önüne alınırsa, bu sanayi kuruluşlarının oluşturduğu atık suların arıtılması önemli bir sorun oluşturmaktadır. Su, endüstride çok fazla tüketildiğinden oluşan atık su da bir o kadar fazla olmaktadır. Bu atık suları, safsızlıklar, kullanılan boyar maddeler ve çeşitli kimyasallar oluşturmaktadır. Atık suları kirleten boyar maddeler suya renk vermektedir. Suyun rengini değiştirdiği için suyun ışık geçirgenliğini bozarak suda bulunan canlıların yaşam kaynağı olan çözünmüş oksijen miktarının azaltmakta ve canlıların ölümüne yol açmaktadır (Rao *et al.* 2010).

Trifenilmetan ailesine ait basit bir boya olan Malahit Yeşili (MY) deri, ipek, kâğıt, yün ve damıtma işleminde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, dünya çapında birçok su ürünleri yetiştiriciliği endüstrisinde bakteri öldürücü, mantar öldürücü ve parazit öldürücü olarak kullanılmaktadır. Genotoksik ve kanserojen etkileri nedeniyle, suda yaşayan fauna, flora ve insanlar için oldukça toksiktir (Banerjee *et al.* 2016).

Atık su ve su kaynaklarının arıtılmasında; membran filtrasyon, iyon değişimi, fotokatalitik bozulma, ozon/hidrojen peroksit ile oksidasyon, ters osmoz, elektrokimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılır. Adsorpsiyon daha geniş kullanılabilirliğe sahip olması, organik bileşiklerin genelinde etkili olması, arıtmada basit tasarımı ve prosesin kullanım kolaylığı nedeniyle tercih edilir. Aktif

karbon adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Ancak suların arıtılmasında yüksek maliyeti nedeniyle kullanımı kısıtlamıştır. Bu durum su kaynaklarının kirliliğinin kontrolü için alternatif adsorbentler geliştirilmesine neden olmuştur. Bu amaçla çevre için sorun olan organik atıkların adsorbent olarak kullanılması bu atık maddelerin yok edilmesi sorununu ortadan kaldırmaktadır. Dünyada katı atıkların büyük bir çoğunluğu tarım sektöründe ortaya çıkmaktadır. Bu katı atıklar genellikle yakıt olarak kullanılır. Ancak ucuz ve bol bulunan bu atık maddelerin daha iyi değerlendirilmesi düşünülmüştür. Bu atık maddeler yüksek karbon içeriği ve gözenekli yapıları nedeniyle alternatif bir adsorbent olarak kullanılmaktadır (Bhatnagar and Minocha 2009).

Adsorbent olarak kullanılan malzemelere artan talep fosil olmayan kaynaklardan üretilen adsorbentler üzerine yoğunlaşılmasına neden olmuştur. Bu nedenle lingoselülozik tarımsal atıklara büyük bir ilgi oluşmuştur. Aktif karbonun performans verimliliği yüzey alanı, gözenek hacmi, boyut dağılımı ve yüzey kimyasına bağlıdır. Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyonla üretilir. Fiziksel aktivasyon iki aşama da gerçekleşir. İlk olarak 700°C'nin altında kısmi gazlaştırma daha sonra 700-1100°C arasında yüksek sıcaklıkta hava, karbondioksit, N₂ veya buhar gibi oksitleyici gazlarla karbonize edilmesidir. Kimyasal aktivasyon da bir kimyasal madde malzemeye emdirilir ve 400-800°C sıcaklıkta azot bulunan atmosferde aktive edilmesidir. Kimyasal aktivasyonda fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür yaygın kullanılan kimyasallardır. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyondan en önemli avantajı düşük uygulama sıcaklıkları ve daha kısa uygulama süreleridir (Zarroug *et al.* 2014).

Malahit yeşilinin kanserojen ve mutajenik özellikleri göz önüne alındığında, atık sulardan uzaklaştırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu amaçla, bu çalışmada adsorbent olarak seçilen nar kabuğundan elde edilen adsorbentler ile malahit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Boyar maddeler birlikte kullanıldığı maddelere uygun reaksiyonla veya kendiliğinden renk kazandıran maddeler olarak tanımlanmaktadır. Boyar maddeler, doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki ana başlık altında toplanmaktadır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğunluğu sentetik boyar madde sınıfındadır. Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama (yansıtma) özelliği göstermesi, en az bir adet renk sağlayıcı (kromofor grup) gruba sahip olması, bileşiğinde en az bir çift bağın olması bir boyar madde için aranan özelliklerdendir (Ustabaş 2016).

Boyarlar genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Boyaya rengini veren kromofor grup, materyalde sabitlenmesini sağlayan fonksiyonel grup olarak adlandırılmaktadır. Kromojenlerin boyar madde olarak nitelendirilebilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlandığında hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Oksokromların en sık kullanılanları -OH, -NH₂, -NH gibi gruplardır. Bir boyar maddenin çözünbilmesini sağlayacak -SO₃H ve -CO₂H gibi gruplar boyaya asidik ve bazik özellik kazandırmaktadır. Oksokromlar özellikle tek tip alanda görev yapmakta ve boyanın materyale tutunmasına yardım etmektedir.

Doğal boyar maddeler genellikle bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından; hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan temel kimyasal işlemler sonucu sentezlenirler (Başer ve İnanıcı 1990). 1856 yılında William H. Perkin kinin üretimi yaparken ilk sentetik boyar maddeyi keşfetmiştir (Koçak 2011).

Türk Boya Sanayii 1950’li yıllarda ülkemizde başlayan sanayileşme süreci ile gelişmesini sürdürmüş ve 2000’li yıllar itibarıyla, yüksek kapasitesi, teknolojisi,

yarattığı önemli katma değer ve istihdam gücü ile kimya ana sektörü içinde giderek önem kazanmıştır. Türkiye boya sanayiinde kayıtlı 600'e yakın üretici firma bulunmakta ve toplam üretim büyüklüğü 2011 yılı itibarıyla 850 bin ton dolayında bulunmaktadır. Son sektörel veriler ışığında boya sanayimizin dinamik bir gelişim sürecinde Avrupa'nın 4. büyük üreticisi durumuna geldiği anlaşılmaktadır. Türk boya sanayisinin dünya pazarlarından aldığı pay yaklaşık yüzde 2'dir (Kimya Çalışma Raporu 2015).

2.1.1. Boyar maddelerin kullanım alanları

Endüstriyel faaliyetlerin gelişmesiyle boyar maddelerin kullanım alanları ve ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Boyar maddeler tabakhane, plastik sanayi, kâğıt selülozu ve kâğıt sanayi, sentetik lif üretim sanayi, deri sanayi, kereste sanayi, lastik sanayi, kauçuk ilaç sanayi, tekstil sanayi, gıda işleme, elektrokaplama kozmetiği, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda; baskı, ağartma, ovma, boyama, merserize etme ve son renklendirme gibi yaş proseslerde kullanılmaktadır (Ghasemi *et al.* 2016).

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler; çözünürlük, kimyasal yapı ve boyama gibi özellikler dikkate alındığında sınıflandırmalar her özellik için ayrı yapılmaktadır (Aygün 2010).

2.1.2.a. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Suda çözünen boyar maddelerde; boyar madde molekülüne en az bir tane tuz oluşturabilen grup bağlıdır ve katyonik çözünen boyar maddeler, anyonik çözünen boyar maddeler, zwitter iyon karakterli boyar maddeler olmak üzere üç çeşidi vardır. Suda çözünmeyen boyar maddeler suda çok ince süspansiyonlar oluşturur ve organik çözücülerde çözünen boyar maddeler, substratta çözünen boyar maddeler,

geçici çözünürlüğe sahip boyar maddeler, pigmentler, polikondensasyon boyar maddeleri ve elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler olarak altıya ayrılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

2.1.2.b. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Uygulamanın yapılacağı lif çeşidinin boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Uygulama açısından bu sınıflandırma büyük bir önem taşımaktadır. Boyar maddelerin uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması dokuz alt başlıktan oluşmaktadır: asit boyar maddeler, bazik boyar maddeler, reaktif boyar maddeler, direkt boyar maddeler, mordan boyar maddeler, metal-kompleks boyar maddeler, küpe boyar maddeler, pigment boyar maddeler, dispers boyar maddeler, inkişaf boyar maddeleridir.

2.1.2.c. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması

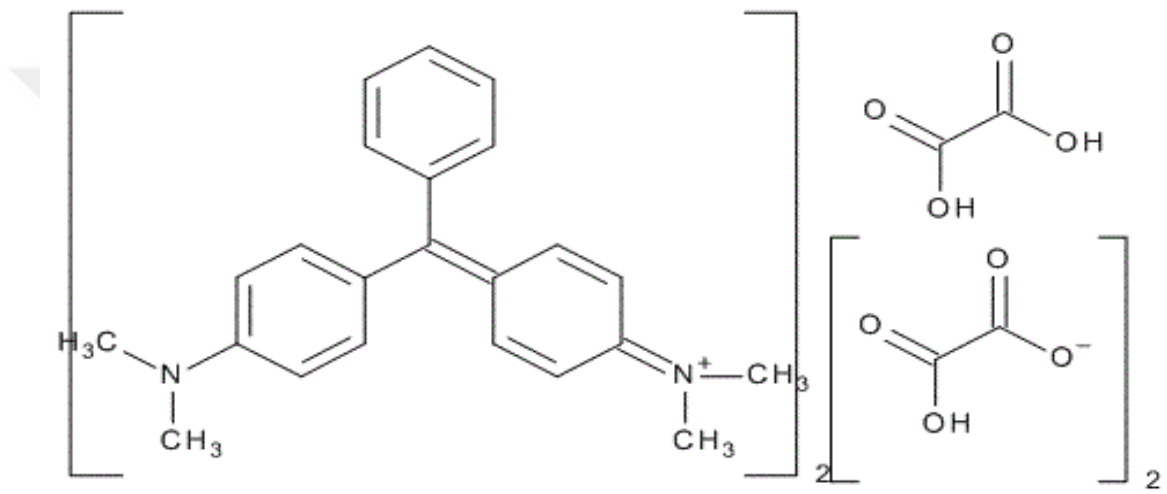
Boyar maddelerin kimyasal yapılarına azo boyar maddeler, nitro ve nitrozo boyar maddeler, arilmetin boyar maddeler, polimetin boyar maddeler, aza 18 annulen boyar maddeler, karbonil boyar maddeler ve kükürt boyar maddeler olmak üzere yediye ayrılır.

2.1.3. Malahit yeşili

Sentetik boyalar modern yaşam tarzında yeri doldurulamaz hale gelmiştir. Boyar maddelerin kullanımdan sonra, genellikle bu boyalar akıntılara bırakılırlar. Suda çok az miktarda boyanın varlığı oldukça fark edilebilir ve istenmemektedir. Bu tür organik moleküller, aerobik sindirime dirençli, ısıya ve oksitleyici ajanlara karşı dirençli oldukları için çevre ve canlı organizmalar için büyük sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Boyar maddelerin düşük derişimlerinde bile canlı renkleri gözlemlendiğinden güneş ışığının suya nüfuzunu azaltır, böylece suda yaşayan bitki ve yosunların fotosentetik aktivitelerini azaltarak çözünmüş oksijen seviyelerinin azalmasına yol açar (Morawski 2000; Bessaha *et al.* 2016).

Boya içeren suyun çevreye atılması; toksisite artışı, kimyasal oksijen talebi ve fotosentetik doğal olay üzerine zararlı bir eksiye sahip olan ışık penetrasyonunun azalması gibi önemli sorunlara neden olur (Jeyagowri *et al.* 2016).

Malahit yeşili (MY), trifenilmetan ailesine ait olan önemli bir katyonik boyadır (Song *et al.* 2015). Şekil 2.1’de malahit yeşilinin halkalı yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Malahit yeşilinin okzalatlı tuz yapısı

Malahit yeşili(MY), konsantre sülfürik asit veya çinko klorür varlığında diemetilanilin ve benzaldehit ile yoğunlaştırarak hazırlanılan koyu yeşil ve kristal bir katıdır. Malahit yeşili, oksalat veya hidroklorür tuzu gibi birçok formda bulunur.

Malahit yeşili (MY) boya, deri, yün ve ipeklerin boyanmasında, içkilerin damıtılmasında ve balık yetiştiriciliği endüstrisinde mantara karşı ve antiseptik olarak balıkların parazitlerinin ve hastalıklarının kontrol etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Malahit yeşili, halk sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eden çevre sorununun oluşmasına neden olmaktadır. Şimdiye kadar hem klinik hem de deneysel gözlemler MY'nin çoklu

organ toksini olduğunu ortaya koymuştur. MY besin alımını, büyümesini ve doğurganlık oranlarını düşürür; karaciğer, dalak, böbrek ve kalbe zarar verir; ciltte, gözlerde, akciğerlerde ve kemikler lezyonlara neden olur ve teratojenik etkiler üretir.

Malahit yeşilinin sentetik orjinleri ve dekolize edilmiş elektronlu aromatik halka yapısı nedeniyle anyonik boyalara kıyasla genotoksik, mutajenik, tetrajenik ve kanserojen etkiye sahiptir. Bu nedenle suda yaşayan fauna, flora ve insanlar için oldukça toksik olduğu rapor edilmekte ve atık akımlardan uzaklaştırılması önemlidir (Dastkhoo *et al.* 2015; Shayesteh *et al.* 2016).

Malahit yeşili boyasının kullanımı birkaç ülkede yasaklanmış olmasına rağmen düşük maliyetli, kolay kullanılabilirlik ve etkinliği, uygun bir alternatif olmaması nedeniyle halen dünyanın birçok yerinde kullanılmaktadır (Pan and Zhang 2009; Sartape *et al.* 2013).

2.2. Atık Suların Arıtılması

İnsanların yaşamlarını devam ettirmek ve su ihtiyaçlarını karşılamak için kullandığı sıhhi sulara içme suları denir. Havada ki su buharı ve bulutlar doğada bulunan bütün suların ve su rezervlerinin kaynağıdır. Suyun yağmur halinde yeryüzüne inerken havanın ihtiva ettiği zararlı maddeleri içine alarak ve yeryüzü ulaştığında yeryüzündeki çeşitli maddeleri çözerek saf ve temiz özelliğini kaybeder.

Yağmur ve kar gibi meteor suları, kuyu ve artezyen gibi yeraltı suları ve nehir, göl ve baraj gibi yeryüzü suları çeşitli amaçlar için su kaynakları olarak kullanılmaktadır. Bu su kaynaklarının kullanımından önce ne tür özelliklere sahip olduğunun bilinmesi gerekir. Bu nedenle su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kullanım sırasında her bir uygulama için bu özelliklerin belli sınırları da olması gerekir. Bundan dolayı suların kullanım yerlerine ve uygulamalarına göre standartlar yasal olarak belirlenmiştir (Tasmakıran 2010). Günümüzde yeryüzü su kaynaklarının yetersiz olması ve insanların su kaynaklarını bilinçsizce kirletmesi yeni

su kaynaklarının aranmasına yol açmıştır. Su kaynaklarının yetersizliği nedeniyle atık suların geri kazanılması ve geri kazanılan bu suların tekrar kullanımı önemli bir alternatif olarak görülmektedir.

Suların kalitesi kullan alanına göre farklı standartlara sahiptir. Örneğin; içme, sulama, endüstriyel faaliyetler gibi çeşitli yerlerde istenilen su kalitesi değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle atık suların arıtılması bu sorunu çözmemekte arıtılan atık su da kalan rengin de giderilmesi gerekmektedir (Aygün 2010). Suların arıtılmasında birçok yöntem kullanılmaktadır.

2.2.1. Atık suları arıtma yöntemleri

Atık suların arıtım yöntemleri üç ana başlık altında toplanmıştır.

2.2.1.a. Biyolojik arıtım yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri, endüstriyel atık sulardaki organikler için önemli bir giderim prosesidir. Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu birçok boyar maddenin arıtımını sağlayan mikroorganizmalar bulunmuştur. Biyolojik arıtım yöntemleri ile boyar madde arıtım maliyetinin düşük olması ve atık suların deşarj edildiği akımlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi avantajlarından dolayı boyar maddelerin arıtımında tercih edilen bir yöntem olmuştur (Kocaer 2002; Boustanabadimaralan 2014). Biyolojik arıtım iki şekilde gerçekleşmektedir.

Aerobik yöntem, mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak O_2 kullandığı arıtım yöntemidir. Aerobik arıtım yöntemi azo boyar maddelerinin parçalanması için yeterli değildir. Azo boyar maddelerin kimyasal ve ışığa karşı dayanıklılığı, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasına engel olmaktadır (Ustabas 2016).

Anaerobik yöntem, mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak O_2 kullanmadığı ve sadece azo grubu boyar maddeler giderilebildiği arıtım yöntemidir. Boyar maddelerin anaerobik olarak arıtımının gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır (Aygün 2010; Boustanabadimaralan 2014). Son yıllarda biyolojik yöntemlerde; biyodegradasyon, biyoakümülyasyon, biyosorpsiyon gibi yeni yöntemler de geliştirilmiştir.

2.2.1.b. Kimyasal arıtım yöntemleri

Boyaların kimyasal yöntemlerle arıtılması için birçok yöntem uygulanmaktadır.

a) Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal arıtım yöntemleri içinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Kimyasal oksidasyonun çalışma prensibi boya molekülündeki aromatik halkasının kırılarak boyar maddenin giderilmesidir (Boustanabadimaralan 2014). Kullanılan kimyasal prosesler; fenton ayırıcı ($H_2O_2/Fe(II)$ tuzları), ozonlama, fotokimyasal, sodyum hipoklorit ($NaOCl$), Cucurbituril, elektrokimyasal yöntemlerdir.

b) Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Atık suların arıtımında özellikle boyar madde gideriminde ön arıtımda kullanılan yöntemlerden biridir ve kimyasal maddeler yardımıyla meydana getirilen flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidlerin giderilmesi gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar sodyum hiposülfür, sodyum borhidrür, sodyum formaldehit sülfooksalat ve kalay II klorürdür (Tasmakıran 2010; Demirtaş 2013).

2.2.1.c. Fiziksel arıtım yöntemleri

Fiziksel yöntemlerde atık suların arıtılmasını sağlayan özellikle boyar maddelerin gideriminde en yaygın kullanılan arıtım yöntemleridir (Boustanabadimaralan 2014). Fiziksel arıtım yöntem çeşitleri aşağıda verilmiştir.

a) Membranla filtrasyonu

Membran filtrasyonda molekül taşınımı, yarı geçirgen membran basınç farkı yürütücü kuvveti kullanılarak gerçekleştirilir. Önemli membran arıtım prosesleri; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve ters osmozdur (Sert 2006; Aygün 2010).

b) İyon Değişimi

İyon değişimi proseslerinin çalışma prensibi, bir katıya temas halinde olan bir çözeltideki benzer elektrik yüklü bir bileşiğin katının yüzeyine tutunarak katı üzerindeki iyonlar ile yer değiştirmesine dayanmaktadır. İyon değişimi sağlayan katılardan bazıları alüminyum silikatlar, zeolit ve sentetik reçinelerdir. İyon değişim prosesleri; arıtımda olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olması nedeniyle boyar madde içeren atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir (Kocaer 2002; Sert 2006).

c) Adsorpsiyon:

Adsorpsiyon işlemi yüksek kalitede arıtım sağladığından, atık sulardan zararlı maddelerin arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Özellikle kullanılacak olan adsorbentin maliyeti düşükse ve hazırlama aşaması yoksa istemeyen atık sularda önemli bir alternatif bir yöntem özelliğine sahiptir. Geleneksel biyolojik arıtım proseslerine karşı dirençli kimyasal kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında katı adsorbentlerin etkili olduğu bilinmektedir (Tasmakıran 2010). Adsorpsiyon atık suların

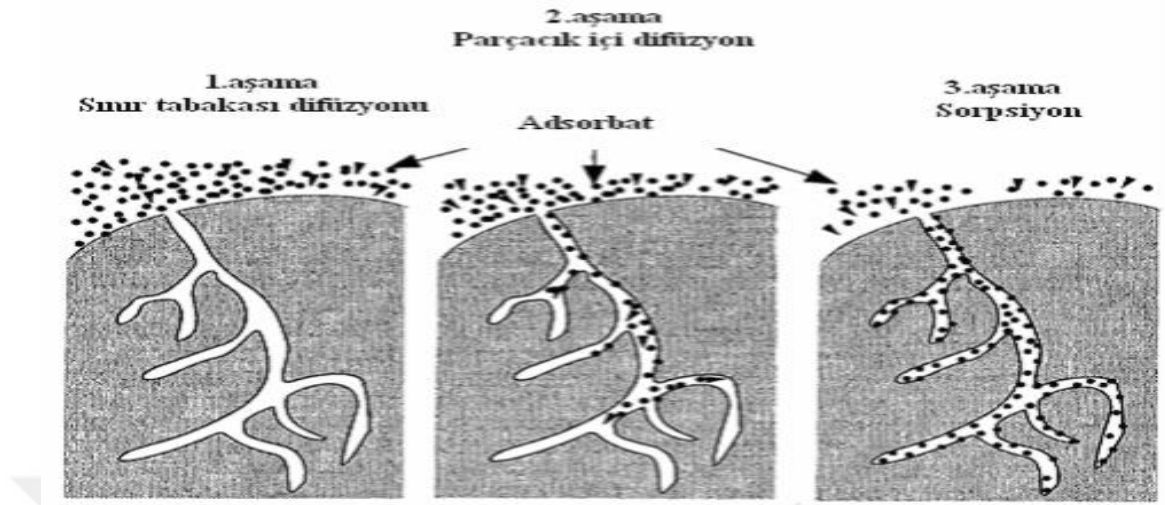
ihativa ettiği boyar madde arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin bir yüzeye tutunarak o yüzeyde birikmesi işlemi olup, yürütücü bir kuvvet olmadan kendiliğinden gerçekleşebilen doğal bir olaydır. Adsorpsiyon işleminde genellikle adsorbent olarak aktif karbonlar kullanılmaktadır. Ancak aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle alternatif aktif karbon çeşitleri aranmaktadır (Demirtaş 2013).

Bu çalışmada adsorpsiyon işlemi uygulandığından dolayı bu konu ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.3. Adsorpsiyon İşlemi

Gözenekli bir katıdan nispeten büyük miktarda yoğunlaşabilen gazları tutabildiği uzun yıllardır bilinmektedir. 1777'de Fontana, kalsine edilmiş odun kömürünün çeşitli hacimlerdeki gazları tutabildiğini kaydetmiştir. Bu keşiften sonra adsorpsiyon üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır (Gregg and Sing 1982).

Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyine tutunarak burada konsantrasyonu artırmaktadır (Tasmakıran 2010). Adsorpsiyon işlemi, adsorbent maddenin sınır yüzeyinde moleküler kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı oluşmaktadır. Adsorbent yüzeyi, doymamış ve dengesiz yüzey kuvvetlerini doyurma eğiliminde olmasından dolayı gaz ve ya sıvı adsorbat moleküllerini çekerek yüzeyde tutunmasını sağlamaktadır (Ustabaş 2016). Adsorpsiyon işlemi mekanizması Şekil 2.2'de verilmiştir (Balcı 2007).



Şekil 2.2. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon prosesi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Film difüzyonu: Adsorpsiyonu gerçekleştirecek olan moleküller, adsorbentin parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- Gözenek difüzyonu: Çözünen moleküller, adsorbent gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine doğru hareket ederler.
- Adsorbent yüzeylerine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen molekül ile adsorbent gözenek yüzeyi arasında oluşan bağlardan dolayı tutunma meydana gelir (Kayacan 2007).

Adsorpsiyon işlemi sonucu oluşan ürünün kalitesi oldukça yüksektir. Adsorpsiyon işlemi; adsorbat/adsorbent oranı, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörlerden etkilenir.

Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey alanına bağlılığı yanında kimyasal yapısına ve uygulanan fiziksel ya da kimyasal işlemlere de bağlıdır. Gözenek ve tanecik sayısının fazla olması adsorplama olayı ile doğru orantılıdır. Adsorbat maddenin çözeltiden adsorbent üzerine adsorpsiyonuna, katı yüzeye olan yüksek afinitesi neden olur.

Afinitiyi etkileyen faktörler fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlerdir. Bu nedenle, çözülmüş maddelerle adsorbent ara yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak tanımlanmaktadır (Tasmakıran 2010).

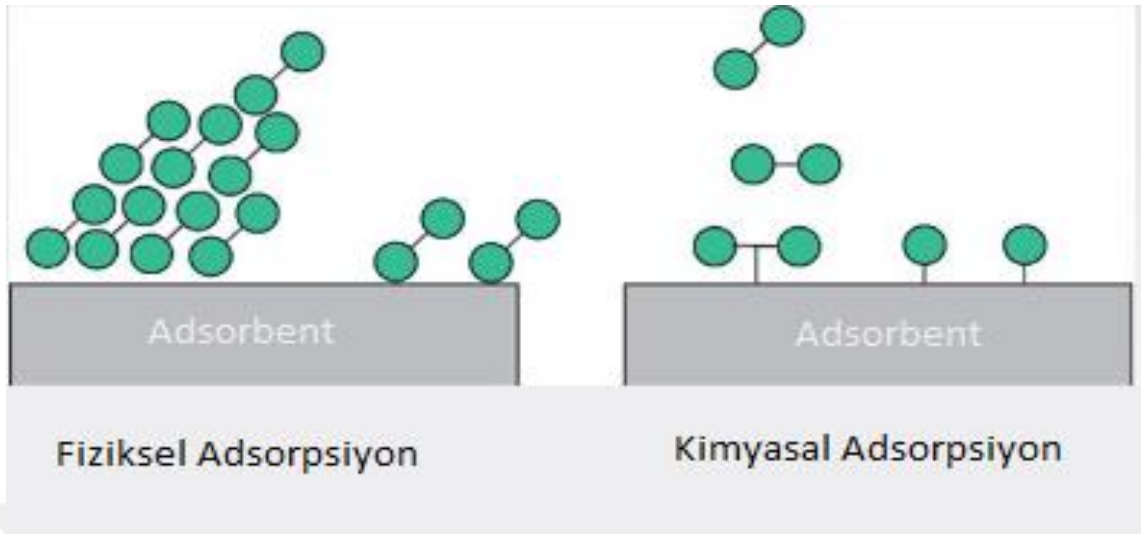
2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri

2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki Van der Waals ve dipol-dipol kuvvetlerinin etkili olduğu adsorpsiyon çeşididir. Adsorplanan madde, adsorbent maddenin kristal örgüsünden geçemez ve çözünmez, buradaki yüzeyi tutunarak tamamen kaplar. Bu tür adsorpsiyonun çok tabakalı ve rejenerasyonun kolay olması en büyük avantajlarındandır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilirken (<10 kcal/mol), adsorpsiyon sıcaklık yükseldikçe azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmemektedir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür. Fiziksel adsorpsiyon şematik olarak Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Dinçyürek 2006; Kayacan 2007; Demirtaş 2013).

2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorbent maddenin yüzey molekülleri ya da atomları arasında oluşan kimyasal bağlar nedeniyle oluşan adsorpsiyon çeşididir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal bağların kuvvetli olmasından kullanılan adsorbent maddenin rejenerasyonu oldukça zordur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde rahat bir şekilde hareket edemezler. Kimyasal adsorpsiyonda, açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol arasındadır ve bu nedenle sıcaklık artışı adsorbent ve adsorbat madde arasındaki bağ daha da kuvvetli bir hale gelmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun şematik olarak Şekil 2.3’te gösterilmiştir (Dinçyürek 2006; Kayacan 2007; Karaman 2010).



Şekil 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Ustabas 2016).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan Madde	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Waals)	Moleküller içinde (kimyasal bağlar)
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon ifadelerinin derecesi ve aktif merkez alan tayini

2.3.1.c. İyonik adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve adsorbent yüzeyinde elektrostatik çekim kuvvetlerin etkili olduğu adsorpsiyon türüdür. Burada adsorbent ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar. İyon değişimi; belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimiyle oluşmaktadır. İyon değişimi adsorpsiyon işleminden stokiyometrik bir işlem olma özelliği dolayısıyla ayrılmaktadır. İyon değişiminde çözeltilerden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirirken; adsorpsiyonda elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur (Karaman 2010; Tasmakıran 2010).

2.3.1.d. Biyolojik adsorpsiyon

Atık zararlı maddelerin canlı ya da cansız ölü biyokütle veya biyokütle türevleriyle uzaklaştırılmasıdır. Biyokütle olarak genellikle atık su arıtım tesislerinden sağlanan çamur ya da fermentasyon endüstrilerinin yan ürünleri olan bakteri, fungus ve algler kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon zararlı maddelerin çoğalmayan ve canlı olmayan mikrobiyal kütle tarafından pasif alım olarak bilinmektedir. Biyosorpsiyon teknolojisinin en önemli avantajın ucuz biyosorbentler kullanılmasıdır (Tasmakıran 2010).

2.3.2. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı alanlar

Adsorpsiyon endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan önemli bir prosestir. Adsorplanan maddenin gaz fazda olduğu adsorpsiyonlar; gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, gaz tepkimelerinin katalizinde kullanılmaktadır. Adsorplanan maddenin çözelti içerisinde bulunduğu adsorsiyonlardan; şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin renklerinin giderimi gibi endüstriyel uygulamalarda

faaydalanılmaktadır. Adsorpsiyon, önemli bir analiz yöntemi olan kromatografik analizde de kullanılmaktadır (Gürellier 2004).

Adsorpsiyon prosesi en çok su ve atık su arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle adsorpsiyon;

- İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler gibi zararlı maddelerin arıtılmasında,
- Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin sudan arıtılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Klor ihtiyacının azaltılması,
- Klor giderme

gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Dinçyürek 2006; Ustabaş 2016).

2.3.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon üzerine etki eden önemli parametreler aşağıda sıralanmıştır.

2.3.3.a. Adsorbentin yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün, reaksiyonu olumlu yönde artırdığını bilinmektedir (Demirtaş 2013). Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir prosestir. Bu nedenle adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonun gerçekleşebildiği kısmı şeklinde tanımlanmaktadır. Yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar spesifik yüzey alanını etkilediği için adsorpsiyonu da etkileyen önemli faktörlerdendir (Karaman 2010). Adsorbentin yüzey alanının tayini kolay yapılamadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınmaktadır (Dinçyürek 2006).

Adsorbentin parçacık boyutunun küçük olması, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması gerekmektedir (Tasmakıran 2010). Çünkü adsorbentin yüzey alanının büyük olması, onun adsorplanan madde ile temasının daha fazla olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır (Kayacan 2007).

2.3.3.b. Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyon işleminde temel prensip adsorbatın, adsorbente tutunması olduğundan adsorbentin gözenek büyüklüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli bir parametredir. Adsorbentin gözenek büyüklüğü toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek dağılımı olarak tanımlanmaktadır. Adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilmesinin artmasına neden olmaktadır (Kayacan 2007; Demirtaş 2013). Adsorbentin gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan adsorbat molekülü daha iyi adsorplanmaktadır (Karaman 2004).

2.3.3.c. Adsorbentin tanecik boyutu

Eğer adsorpsiyon, difüzyon ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin artışı belirtilmiştir (Dinçyürek 2006). Belli bir miktar aralığındaki adsorbent; eşit boyutlardaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi ile yaklaşık olarak lineer değişmektedir. Bu olay çözelti fazında kalan safsızlığın derişimde büyük değişimler meydana getirmemesinden dolayı oluşur (Berkan 2010).

2.3.3.d. Adsorbatın çözünürlüğü

Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür (Karaman 2010). Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters

orantılıdır. Lundelius kuralı çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorbatın çözeltiden ayrılmasının o kadar zor olacağını söylemektedir. Buna göre adsorbatın daha fazla çözünürlüğü, yani daha fazla çözünen-çözücü bağının kuvveti, adsorpsiyonun daha az olması demektir (Kayacan 2007; Tasmakıran 2010). Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanır (Demirtaş 2013).

Su ve atık sulardaki bileşikler genellikle iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmelidir. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum seviyede olurken, nötr türler için ise adsorpsiyonun maksimum değerlerde olduğu bilinmektedir (Berkan 2010).

2.3.3.e. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri en önemli kontrol parametresidir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortamın pH değeri birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Adsorbent içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar içermektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorpsiyon eğilimi oldukça yüksektir. Bu nedenle çözelti içerisindeki diğer iyonların adsorpsiyon eğilimi çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Genel olarak, maddelerin nötr olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip

olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Kayacan 2007; Berkan 2010).

2.3.3.f. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık adsorpsiyonun tipini karakterize ettiği için çok önemli bir etkidir (Dinçyürek 2006). Adsorpsiyon sıcaklığı en çok reaksiyon hızını etkilemektedir. Reaksiyonların genelinde sıcaklık arttığında reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Fakat adsorpsiyon işlemi bir denge olayı olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir (Berkan 2010; Tasmakıran 2010).

2.3.3.g. Karıştırma hızı

Karıştırma hızına bağlı olan adsorpsiyon hızı, tanecik çevresinde oluşan film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu hızı adsorpsiyonun hızını düşürecektir. Ortamdaki karışım yeterli hızda olursa film difüzyon hızı, por difüzyon noktasına doğru artarak adsorpsiyon hızını sınırlayan nedeni ortadan kaldıracaktır. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Berkan 2010).

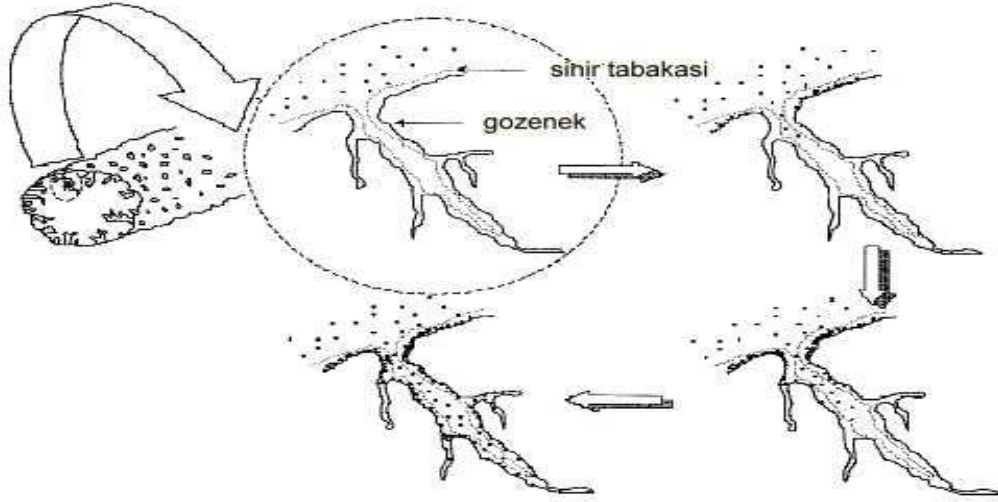
2.3.3.h. Temas süresi

Adsorbent etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla kendine doğru çekmektedir. Adsorpsiyon hızının en yüksek olduğu zaman temasın olduğu ilk andır. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma olmaktadır. Adsorpsiyonda optimum temas kullanılan adsorbent ve adsorbatın özelliklerine bağlıdır (Demiral 2012). Adsorbentin adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığa denge süresi denilmektedir (Dinçyürek 2006).

2.3.4. Adsorbent ve seçimi

Adsorpsiyon geniş bir kullanılabilirliğe sahip olması, organik bileşiklerin genelinde etkili olması, arıtımda basit tasarımı ve kullanım kolaylığı nedeniyle tercih edilir (Balcı 2007). Endüstride, arıtım ve ayırma için kullanılan adsorpsiyon işleminde, özel olarak geliştirilmiş adsorbentler kullanılmaktadır (Karaman 2010). Metaller ve plastiklerin de dâhil bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler (Ustabaş 2016). Adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi adsorbent yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun nedenle adsorbent seçiminde; adsorbent kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler tercih edilmektedir.

Bir katının adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması gözenekli yapıya sahip olması demektir. Gözenek, katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar olarak tanımlanır. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Tasmakıran 2010). Bir boyar maddenin adsorbent gözenekleri içerisinde dağılımı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Bir boyar maddenin adsorbent gözenekleri içerisinde dağılımı

Gözenekler çapına göre;

- Mikro gözenek : Çapları 2 nm'den düşük
- Mezo gözenek : Çapları 2-50 nm
- Makro gözenek : Çapları 50 nm den büyük

olarak sınıflandırılmaktadır (Çaylak 2007). Mezo ve mikro gözenekler iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil etmektedirler (%95). Makro ve mezo gözenekler adsorpsiyon için çok önemli değildir, ancak mikro gözeneklere doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gerekmektedir. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için, mikro gözenek boyutundaki yapılardan yararlanılmaktadır. Mikro gözenek sayısındaki artış, adsorbentin yüzey alanını dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir, bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Demirtaş 2013). Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda mikro gözenekler, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler daha etkili iken makro gözenekler adsorpsiyon prosesinde çok fazla önemli değildir (Karaman 2010).

Bir adsorplayıcının endüstride kullanılabilmesi için;

- Kolay temin edilebilmeli,
- Ucuz olmalı,
- Rejenere edilebilmeli,
- Kimyasal reaksiyon vermemeli,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Adsorpsiyonu istenen sıvılara ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmalı,
- Ayrılması istenen maddeye karşı seçicilik göstermeli

gibi özelliklere sahip olmalıdır. Adsorbentler genel olarak iki grupta incelenmektedir (Karaman 2010).

2.3.4.a. Doğal adsorbentler

Kolay elde edilebilen, ön işlem gerektirmeyen, çevreye az zararlı ve üretimi kolay adsorbent çeşididir. Ucuz olduğundan dolayı daha çok tercih edilmektedirler. Çok fazla atık madde giderememeleri ve her maddeye uygulanamamaları dezavantajlarıdır (Ghasemi *et al.* 2016). Bazı doğal adsorbentler aşağıda verilmiştir.

- a) Kömür: Koyu renkli ve karbon bakımından zengin özelliklere sahip bir kayaç türüdür. Kömürlerin gözenekleri, kömürleşme derecelerine bağlı olarak %3 ile %25 arasında değişmektedir. Kömürleşme dereceleri arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri artar.
- b) Turba: Bitkisel ve az oranda hayvansal organik atıkların, anaerobik koşullar altında mantarlar, bakteriler ve enzimler ile ayrışması ile oluşan organik tortul çökellerdir (Ustabas 2016).
- c) Kitosan: Kitosan, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir amino polisakkarittir. Kitosan da yapı olarak selüloza benzemektedir ve selüloz gibi bir fiberdir. Kitosan her ne kadar bol bulunsa ve birçok uygulamalara sahip olsa da sudaki sınırlı çözünürlüğüne sahiptir (Gökçe 2008; Ustabas 2016).
- d) Zeolitler: Volkan patlaması sonucu ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal tepkime vermesi sonucu oluşmaktadır. Zeolitlerin kimyasal yapıları doğal

kristal alümino silikatlardır. Zeolitlerin oluşumu sırasındaki jeolojik konum su/kül oranı gibi değişiklikler, yapılarında farklı özelliklerin oluşmasına neden olmaktadır.

e) Kil: Güçlü hava akımı etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan toprağın 0,002 mm'den küçük tanecik büyüklüğüne bölünmesi ile oluşur. Killerin yapısında küçük çaplı prime mineraller, kuvars parçacıkları ve kristalleri ile mika pulları bulunur. Buda adsorpsiyon için önemli bir özelliktir (Ustabaş 2016).

f) Tarımsal Atıklardan Elde Edilen Adsorbentler: Son yıllarda bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atıklar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin avantajları, ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle adsorbent olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tarımsal atıklar yenilenebilir, minimum ön işlem, ucuz ve büyük miktarlarda bulunabilir olmaları diğer materyallerden üretilen adsorbentlere göre daha avantajlı olmaktadır. Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Demirtaş 2013).

2.3.4.b. Yapay adsorbentler

Fabrika ya da laboratuvar ortamında istenilen özellikte üretilen maddeler olup üretimleri zor, maliyetleri yüksek, zehirli ve sağlığa zararlı olabilmektedirler (Ghasemi *et al.* 2016). Bazı yapay adsorbentler;

a) Silika jel: Endüstride genelde kurutma proseslerinde kullanılır. Uzun kullanım ömrü, maliyeti düşük, düşük rejenerasyon enerjisi ihtiyacı gibi özelliklere sahiptir.

b) Aktif alümina: Bir cins alüminyum oksit olup genellikle endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.

c) Reçine: Genellikle içme suyu arıtma, su yumuşatma, demineralizasyon proseslerinde kullanılabilecek olan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerdir.

d) Aktif karbon: Endüstriyel işlemlerde en çok kullanılan adsorbent çeşididir. Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir (Kayacan 2007). Aktif karbon suda çözünen organik kirleticileri yok edebildiği ve doğal saflık sağlayabildiği

için dünyanın birçok yerinde kent su arıtım tesislerinde tat, koku, renk ve toksik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır (Yılmaz 2005).

Adsorbentler içme suları ve atık suların arıtılmasında; gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları, değişen yüzey kimyaları, yüzeye fonksiyonel grupların bağlanabilmeleri ve sistemdeki bileşiklerle etkileşimleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Banerjee *et al.* 2016). Karbon olabilecek maddeler arasında bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri vb.), mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol koku) veya polimerik (plastikler, eskimiş lastikler) maddelere rastlanmaktadır. Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir (Gürten 2008).

1773'te İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele, kömürün adsorplama özelliğini gazların adsorpsiyonundan oluşan bir deney yaptığı zaman keşfetmiştir. 1785'de çözeltideki boyar maddenin giderilmesinde kömürün gücü ise ilk defa Rus akademisyen Lovits bulmuştur. 1974'te odun kömürü İngiltere'de şeker kamışını saflaştırmak için kullanılmıştır.

On dokuzuncu yüzyılda aktif karbon şeker endüstrisinde boyar maddenin giderimi için kemik, hindistan cevizi, un, katran vb. gibi çeşitli kaynak materyallerden karbonlar üretilmiştir. 1862'de, Lipscombe içme suyu arıtımı için bir karbon üretmiştir. 1900 ve 1901'de bitkisel materyallerden elde edilen modern ticari aktif karbonun eldesi, Ostrejko tarafından geliştirilmiş ve patenti alınmıştır. 1909'da, bir bitkiden Ostrejko'nun patentini takiben endüstriyel boyutta toz halinde aktif karbon üretimi ilk defa yapılmıştır. 1911'de, buharlı aktivasyon ile turbadan (bataklık kömürü) aktif karbonun yeni çeşitleri elde edilmiştir (Ustabaş 2016). Fakat aktifleştirilmiş karbon ve kısaca aktif karbon, ilk kez 1. Dünya savaşında gaz maskelerinde adsorplayıcı madde olarak kullanılması ile tanınmıştır (Çaylak 2007). Aktif karbon endüstri proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonlar; katalizör ve katalizör destek maddesi olarak, çözeltilerin ve gazların saflaştırılması, atık su arıtımı, adsorpsiyon prosesleri, istenmeyen tat, koku, renk giderimi, alkol saflaştırılması, tıp, uçucu çözücülerin geri

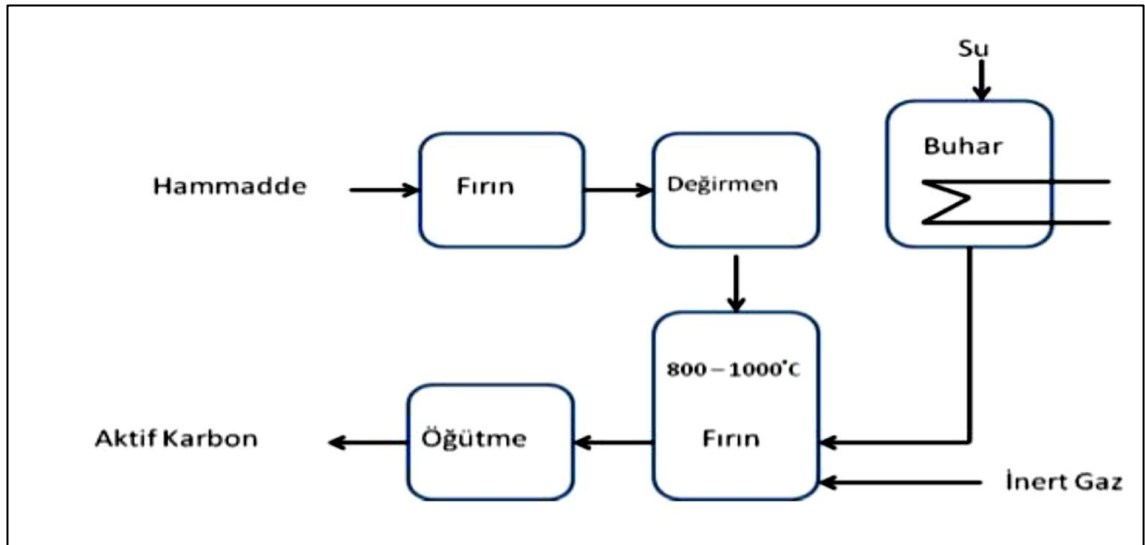
kazanılması, solunum aygıtları ve gaz maskeleri, NBC koruyucu elbise ve filtreler, nükleer enerji santrallerinde, solunum aygıtlarında ve gaz maskelerinde, ilaç endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Yılmaz 2005; Gürten 2008).

2.3.4.c. Adsorbent aktivasyon metotları

Yüksek yüzey alanına sahip adsorbent, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanabilmektedir.

1. Fiziksel aktivasyon

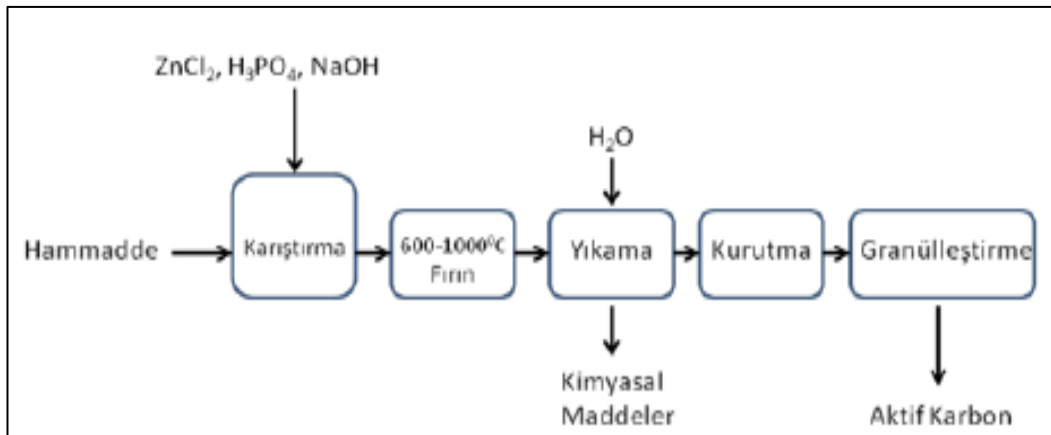
İnert bir gaz eşliğinde 350-900°C aralığındaki sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Yüksek karbon içeriğine sahip madde gereksinime göre; hava, karbondioksit, su buharı gibi oksitleyici bir gaz ya da bunların belli oranlardaki karışımı ile yüksek sıcaklıkta (600-1200°C) aktive edilerek, gözenekli yapının oluşumu sağlanmaktadır. Şekil 2.5’de fiziksel aktivasyon şematik olarak gösterilmiştir (Gürten 2008; Ustabaş 2016).



Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon

2. Kimyasal aktivasyon

Karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin çapını genişletmek ve miktarını artırmak için gerçekleştirilir (Çaylak 2007). Kimyasal aktivasyonda başlangıç maddesi önce belli oranlarda bir kimyasal aktivasyon aracı ile etkileştirilmektedir. Bunu takiben, iner ortamda karbonizasyon işlemine tabi tutulan örneğe isteğe bağlı olarak gaz aktivasyonu da uygulanabilmektedir. Kimyasal aktivasyon prosesinde, karbonizasyon ve aktivasyon eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Aktivasyon aracı olarak kullanılan kimyasallar, çoğunlukla dehidrasyon ya da oksidasyon aracı olarak görev görmektedir Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri sırasında, hammadde yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda, yapıda yeni gözenekler oluşmakta ve böylece yüzey alanı artmaktadır. Literatürde kimyasal aktivasyon aracı olarak başlıca; fosforik asit, potasyum hidroksit, potasyum karbonat ve çinko klorür kullanımına rastlanmaktadır. Ancak son yıllarda; çinko klorür, fosforik asit gibi korozyif ve çevreye zararlı kimyasalların aktivasyon amaçlı kullanımında azalma gözlenmektedir. Çünkü bu kimyasallar, basit yıkama yöntemleriyle yapıdan tamamen uzaklaştırılmaz, bu da ürünün kullanım alanında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Buna karşın, etkin bir aktivasyon aracı olan potasyum karbonatın, gıda katkı maddesi olarak kullanılması ve insan sağlığına zararsız olması sebebiyle, biyokütleden aktif karbon üretimi için kullanımı her geçen gün artmaktadır (Gürten 2008). Şekil 2.6'da kimyasal aktivasyonu şematik olarak gösterilmiştir (Ustabaş 2016).



Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon

2.3.5. Nar ve nar kabuğu

Endüstriyel atık sularının boşaltılmasıyla su kaynaklarının kirlenmesi dünya çapında bir sorundur. Su kaynakları ve atık sulardan kirleticilerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması ekoloji için çok önemlidir. Böyle kirliliklerin giderilmesi için değişik yöntemler kullanılmıştır. Bunlar filtrasyon, koagülasyon, çözücü ekstraksiyon, iyon-değiştirici, membran prosesler, adsorpsiyon vb. dir.

Kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden en uygun ve etkin olanı iyon değiştiriciler ve adsorpsiyondur. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle bu proseslerde aktif karbon adsorbent olarak tercih edilmektedir, Ancak kullanımının yüksek maliyeti nedeniyle daha ucuz alternatif bir yöntem bulunması gerekli olmuştur. Doğal malzemeler büyük miktarlarda bulunduğu için ucuz adsorbent potansiyeline sahip olmaktadır ve bu malzemeler kullanıldıktan sonra rejenerasyona gerek duyulmamaktadır. Tarımsal yan ürün veya atık olarak çok miktarlarda bulunmaları aktif karbon için iyi bir hammadde kaynağı olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Birçok atık başarılı bir şekilde kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Ancak, yeni, ekonomik, kolay kullanımlı ve etkili adsorbentlere hala ihtiyaç vardır.

Aktif karbon ile organik maddelerin gideriminde performansın artırılması için daha kompleks maddelere gereksinim vardır. Bu nedenle, küçük ölçekli endüstrilerde daha yaygın kullanılmaktadır. Tarım atık ve yan ürünleri sulardan kirleticilerin giderimi için yaygın olarak incelenmeye başlanmıştır. Bunlar bataklık kömürü, odun, çam kabuğu, soya fasulyesi ve pamuk tohum kabukları, fıstık fındık pirinç kabuğu, talaş, yün, portakal kabuğu, yapraklar vb. kapsar.

Nar geniş kullanım alanına sahip olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle adsorbent için oldukça uygun bir materyaldir. Genellikle taze meyve, meyve suyu, reçel ve şarap olarak tüketilir. Nar kabuğu ise nar suyunun kullanıldığı sektörlerin yan ürünü olduğu için ucuzdur. Nar, özellikle Akdeniz ülkelerinin ılıman iklimlerde yetişen, dünyanın pek çok tropikal ve subtropikal bölgelerinde bulunan önemli bir meyvedir. Nar kabuğu

ellagi tannenlerce zengin punicalagin ve izomerlerini aynı zamanda punicalin, gallik asit, elajik asit ve EA-glikoasitlerden oluşur (Bhatnagar and Minocha 2009; Boustanabadimaralan 2014; Bessaha *et al.* 2016).

2.3.6. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon işleminin matematik tanımlanması; adsorpsiyon mekanizmasının, dengesinin, kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi olarak tanımlanmaktadır.

Adsorplanan miktar q_t (mg/g), herhangi bir t süresinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) denge süresinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı olarak ifade edilir (Demirtaş 2013).

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

C_e : Denge anında adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

m : Adsorbent miktarı (g)

V : Çözelti hacmi (L)'dir.

Adsorpsiyon verimi, dengede adsorbentin adsorpladığı madde konsantrasyonunun, başlangıç konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

2.3.6.a. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, adsorplanan madde miktarı (mg/g) ile çözeltide kalan madde derişimi (mg/L) arasında bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Bu denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir (Demiral 2012).

Seçilen sabit sıcaklıkta, buhar fazındaki bir bileşenin birim miktar katı adsorbent tarafından adsorplanan miktarının derişimi ile değişim grafiğine adsorpsiyon izotermi, bu grafiğin matematiksel bağıntısına ise adsorpsiyon izoterm denklemin denir (Erdoğan 2010).

Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbentin, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden adsorbentlerin optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak, çözeltilerde ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (Kayacan 2007). Sulu çözeltilerde adsorpsiyon için, izoterm denklemlerinden bazıları Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Brunauer–Emmett–Teller (BET) izotermi, Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izotermi, Polonyi izotermi, Temkin izotermi, Redlich–Peterson izotermi olarak sıralanabilir.

a) Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilen yüzey bilimi ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu izotermi göre;

- Katı yüzeyinde adsorpsiyon, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
- Katı yüzeyi homojendir yani adsorplanan madde molekülü için her bağ noktasının bağlanma gücü (afinitesi) aynıdır.
- Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler (Uçar 2009; Karaman 2010).

Langmuir izoterm denklemleri aşağıdaki gibi türetilmektedir.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu düşünülürse;



şeklindedir.

A: Çözeltideki çözünen maddeyi

S: Adsorbentin adsorpsiyon bölgelerini

A-S: Adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen maddeyi

ifade etmektedir. k_a ve k_d ifadeleri adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri ve birbirine ters iki olay olarak düşünülmektedir. Desorpsiyon hızı adsorplanan madde tarafından kaplanan kesir θ , adsorpsiyon hızı ise adsorplanan madde tarafından kaplanmamış kesir ise $(1-\theta)$ ve çözelti derişimi C_e ile orantılıdır. Buna göre;

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta) \cdot C_e \quad (2.4)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot \theta \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir. Dinamik dengede bu iki hız birbirine eşittir.

$$k_a(1 - \theta) \cdot C_e = k_d \cdot \theta \quad (2.6)$$

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.7)$$

Burada b, denge sabitidir. (2.6) düzenlenirse;

$$\theta = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2.8)$$

denkleminde dönüşür. Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan miktar;

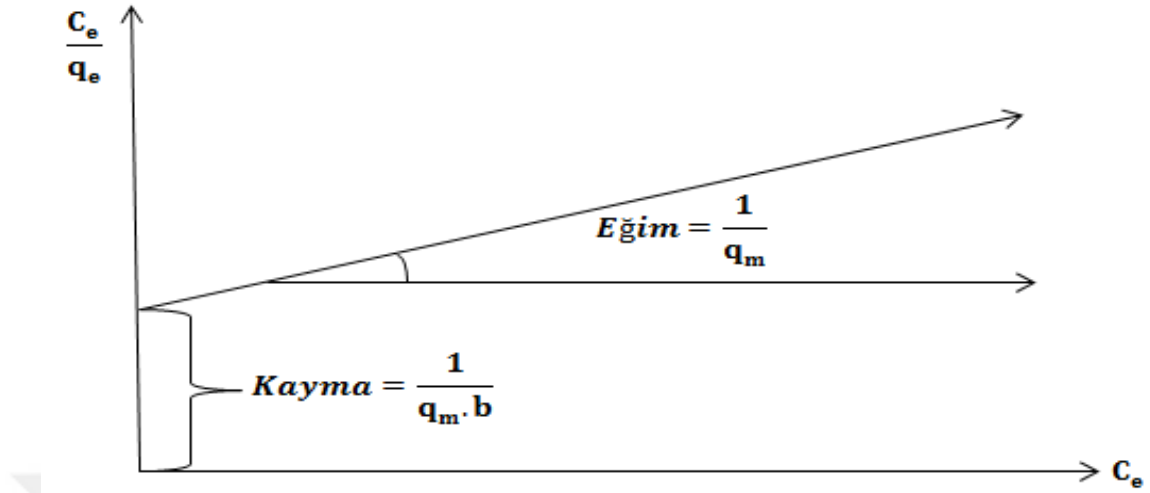
$$q_e = q_m \cdot \theta \quad (2.9)$$

ile verilir. Burada q_m (mol/g), adsorbentin tek tabaka kapasitesidir.

(2.9)'da θ yerine (2.8) denklemi yazılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.10)$$

Lamgmuir izoterm denkliği olarak adlandırılmaktadır. $\frac{C_e}{q_e}$ 'nin C_e 'ye karşı grafiği çizildiğinde lineer bir doğru elde edilecektir. Bu grafik Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin asıl denge davranışı boyutsuz denge parametresi olan R_L ile karakterize edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (2.11)$$

R_L değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun elverişli olmadığını, 1'e eşit olması adsorpsiyonun lineer olduğunu, 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini ve 0'a eşit olması ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu vermektedir (Çaylak 2007; Kayacan 2007; Gürten 2008; Erdoğan 2010).

b) Freundlich İzotermi

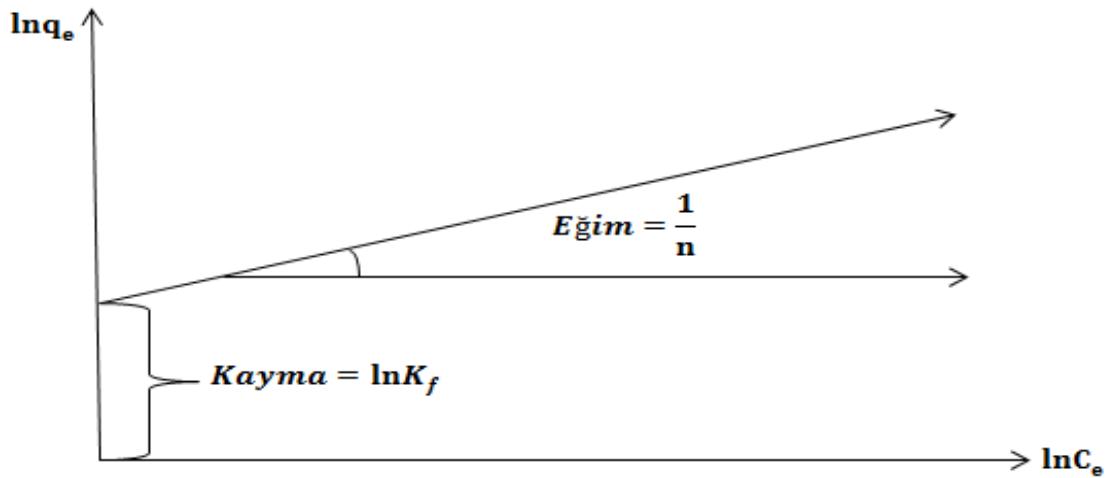
Langmuir denkleminin yararlanılan kabullerin aksine adsorbentin ideal olarak temiz ve aktif merkezlerin homojen olmadığı katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilen yarı-ampirik eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

Burada; K_f , adsorbent kapasitesi ve n sabiti ise heterojenlik faktörüdür. K_f ve n adsorbent yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. 2.12 eşitliğinde her iki tarafın logaritması alındığında;

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.13)$$

eşitliği elde edilir (Gürten 2008). Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminde $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayması ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur. Freundlich izoterminin şematik gösterimi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Freundlich izoterminin şematik gösterimi

c) Brunauer- Emmett- Teller (BET) İzoterminin

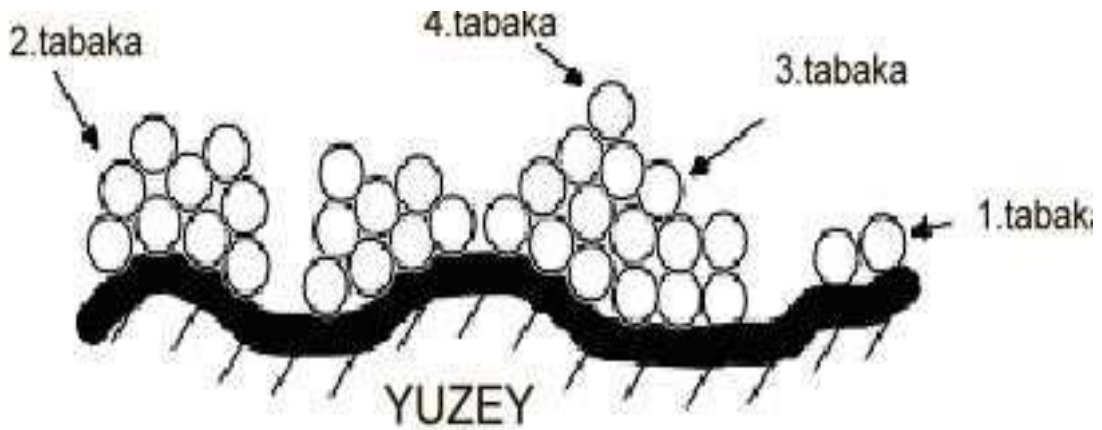
BET teorisi 1938'de Stephan Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu için türetilmiş bir denklemdir. Moleküllerin genellikle çok tabakalı şeklinde adsorplandığı bilinmektedir. Yani gaz moleküllerinin çoğu, adsorplanmış moleküller üzerinde adsorplanır ve bu durumda

Langmuir izotermi geçerli değildir. BET teorisinde, fiziksel adsorpsiyon için önerilen mekanizma,



Teori tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir teorisinin genişletilmiş halidir. Şekil 2.9’da BET izoterminin şekil olarak gösterimi verilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyon için öne sürülen hipotezler;

- Gaz molekülleri bir katıda tabakalar içine fiziksel olarak adsorplanır.
- Her bir adsorpsiyon tabakası arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- Langmuir teorisi her bir tabakaya uygulanabilir.



Şekil 2.9. BET izoterminin şekil olarak gösterimi

Bu hipotezlere dayanarak;

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \left(\frac{1}{C_{BET} q_s} \right) - \left[\frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s C_{BET} C_s} \right] \quad (2.17)$$

Denklemleri elde edilmiştir. Burada C_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), C_{BET} çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit, q_s doygunluk durumunda adsorbentin gramı başına adsorbe edilen madde miktarı veya teorik izoterm doyurma kapasitesi (mg/g), q_e birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve C_s adsorplanan maddenin tek tabaka doygunluk konsantrasyonu (mg/L) ifade etmektedir. Buradan hareketle $C_e/q_e(C_s - C_e)$ değerlerine karşılık C_e/C_s grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin eğiminden C_{BET} ve kesim noktasından q_s hesaplanır.

d) Polonyi İzotermi

Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından, basıncı P_0 olan absorbanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2.18)$$

Basınçlar yerine derişimler alınarak eşitlik çözeltiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir (Gürten 2008).

e) Dubinin- Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle heterojen bir yüzeye Gauss enerji dağılımı kullanılarak adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır. Bu izoterm sıklıkla yüksek çözünme aktivite ve orta derece yoğunluk konsantrasyon verileri için başarıyla uyum sağlamıştır (Dada *et al.* 2012).

$$q_e = q_s e^{B\varepsilon^2} \quad (2.19)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (2.20)$$

şeklinde vermişlerdir. Burada;

q_s = teorik izoterm doyum kapasitesi (mg/g);

B = Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)

ε = Polonyi izoterm sabiti

Yaklaşım genellikle adsorbent maddenin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ortalama serbest enerjiyle ayırt etmek için uygulanmıştır. Adsorbent molekülü başına E ilişkisi;

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.21)$$

Buradan ε parametresi;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.22)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada R , T ve C_e , gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol.K}$), mutlak sıcaklık (K) ve adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L) temsil etmektedir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin en önemli özelliklerinden biri, sıcaklığa bağlı olmasıdır. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri adsorbe edilen miktarın logaritmasına ($\ln q_e$) karşı potansiyel enerjinin karesinin (ε^2) bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, tüm veriler karakteristik eğri olarak adlandırılan aynı eğri üzerinde yer alacaktır ve elde edilen bu doğrunun kayması ve eğiminden q_s ve B sabitleri bulunur.

f) Temkin İzotermi

Bu model adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik olmadığını, lineer olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir. Temkin ve Pyzhev adsorbent-adsorbat ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri incelemiştir. Bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabakada adsorpsiyon kapasitesiyle lineer bir şekilde değiştiğini bulmuştur. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (2.23)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.24)$$

Burada;

B, K_T ve b: Temkin izoterm sabitlerini,

R: evrensel gaz sabitini (8,314 j/mol.K),

C: dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimini (mg/L),

T: sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Eşitliğin lineer hali;

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (2.25)$$

şeklindedir. Bu izoterm ısıya bağlı sistemlerde kullanılmaktadır (Demiral 2012).

g) Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izoterm modeli, 1959 yılında Redlich ve Peterson tarafından geliştirilmiş olup üç parametrelili bir denklem ile ifade edilmektedir. İzotermin çok yönlü olmasından dolayı heterojen ve homojen sistemlere uygulanabilir. Bu eşitlik geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmede kullanılmaktadır.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{(1 + \alpha_R C_e^\beta)} \quad (2.26)$$

Burada; K_R (L/g) ve α_R (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve β , 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlik yüksek adsorplanan derişimlerinde Freundlich izotermine, $\beta=1$ olması durumunda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır. Eşitlik doğrusal hale getirildiğinde;

$$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \ln \alpha_R + \beta \ln C_e \quad (2.27)$$

denklemini elde edilmektedir. $\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right]$, $\ln C_e$ 'ye karşı grafik çizildiğinde eğimi β ve kayması $\ln \alpha_R$ olan bir doğru elde edilir (Demiral 2012).

2.3.6.b. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için yapılan önemli bir çalışmadır. Adsorpsiyon kinetik çalışması, adsorplanan maddenin adsorplanma oranı ve bu oranın adsorbatın katı sıvı ara yüzeyindeki kalış süresini kontrol eder.

Bazı kinetik modeller; yalancı birinci dereceden hız denklemi, yalancı ikinci dereceden hız denklemi, Elovich denklemi, kütle transferi, partikül içi difüzyon denklemi ve partikül öncesi yayılma oranı olarak sıralanabilir (Savcı 2005; Kocatürk 2008).

a) Yalancı-Birinci Derece Kinetik Model

1898’de Lagergren, adsorbent olarak kömür kullanarak oksalik asit ve malonik asidin sıvı-katı faz adsorpsiyonun kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci mertebe hız denklemini bulmuştur. Bu model adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan adsorpsiyon hızını ortaya koyan en eski modellerden biridir (Demiral 2012). Yalancı birinci derece hız denklemini;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.28)$$

t=0 iken, $q_t = 0$ ve t=t iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integral alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \quad (2.29)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.30)$$

denklemini elde edilir. Burada; k_1 birinci derece adsorpsiyon ait hız sabiti; $\log(q_e - q_t)$ ’ye karşı t’nin grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak hareket eden adsorpsiyon işlemlerini çözelti konsantrasyonuna bağlı hareket edenlerden ayırmak için Lagergren’in birinci mertebe hız denklemini yalancı birinci mertebe olarak adlandırılmaktadır. Birçok durumda yalancı birinci mertebe kinetik model, temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp, genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Model son zamanlarda, değişik alanlarda atık sulardaki kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Demiral 2012).

b) Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

1995 yılında Ho ve McKay çift değerli metal iyonlarının turba kömürü üzerindeki adsorpsiyonunun kinetik prosesini incelemişlerdir. Yalancı ikinci derece kinetik model denklemlerinde itici gücü mevcut aktif merkezlerle orantılı olduğu elde etmişlerdir. Bunlar;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.31)$$

$t=0$ iken, $q_t = 0$ ve $t=t$ iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integral alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_2 dt \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.33)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.34)$$

lineer denklemi elde edilir ve burada $k_2 q_e^2$ başlangıç adsorpsiyon hızını verir. Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti (k_2); $\frac{t}{q_t}$ 'nin, t 'ye karşı grafiğinin kaymasından hesaplanmaktadır. Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar sonucunda bulunan k_2 değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminden E_a (aktivasyon enerjisi) saptanabilmektedir (Demiral 2012).

c) Elovich Kinetik Modeli

Elovich denklemi;

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.35)$$

olarak tanımlanır ve burada α (mg/g.dk) başlangıç adsorpsiyon sabiti ve β (mg/(g.dk)) desorpsiyon sabitidir. Elovich denklemini basitleştirmek için, $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$, $t = 0$ iken, $q_t = 0$ ve $t=t$ iken $q_t = q_t$ sınır şartları uygulandığında;

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.36)$$

Böylece eğer q_t 'ya karşı $\ln t$ lineer grafik edilirse, sabitler α ve β grafiğin eğim ve kesişim noktasından hesaplanabilir (Kocatürk 2008).

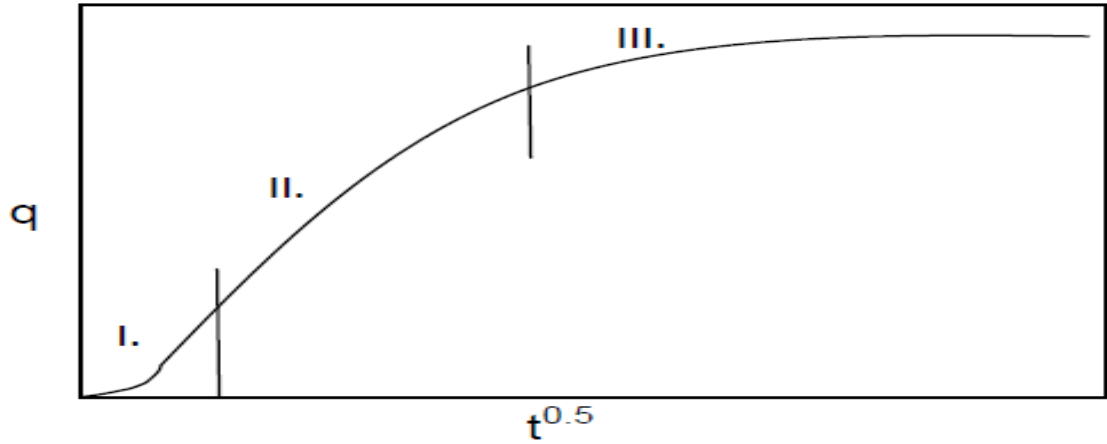
ç) Partikül içi difüzyon modeli

Weber-Morris ve McKay-Poots tarafından geliştirilen modele göre Şekil 2.10'da gösterildiği gibi q_t 'nin $t^{0,5}$ göre değişim grafiğinde I. bölgede dış tarafta kütle aktarım direnci görülmektedir. II. bölgede partikül içi difüzyonun hızını kısıtlayan basamak olduğu görülmekte ve doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir. III. Bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon yanında başka mekanizmaların da adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir.

Partikül iç difüzyon denklemi;

$$q_t = f\left(\frac{D}{r_p}\right) = K_i t^{0,5} + C \quad (2.37)$$

şeklindedir ve D partikül içi difüzyon katsayısı, r_p partikül yarıçapı (cm), K_i iç difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0,5}) olarak tanımlanır (Demirtaş 2013).



Şekil 2.10. Partikül içi difüzyon modeli

2.3.6.c. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbent üzerine adsorplanan maddenin tutunmasıyla birikim olduğu için adsorbent daha düzenli hale gelir ve entropi (ΔS°) azalır. Adsorpsiyon entalpi değişiminin (ΔH°) negatif (ekzotermik) olması işlemin kendiliğinden gerçekleşmesi anlamına gelmektedir (Erdoğan 2010).

O halde; belirli bir T sıcaklığındaki adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.38)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_d \quad (2.39)$$

denklemleri ile ifade edilir. Adsorpsiyon denge sabiti;

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.40)$$

denklemiyle bulunmaktadır. O halde, 2.38 ile 2.39 denklemleri bileştirilerek;

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.41)$$

denklemini elde edilir. Burada;

q_e : Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

K_d : Denge sabiti

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

T: Mutlak sıcaklık (K)

ifade etmektedir. 2.41 eşitliği kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 ve kesim noktası da ΔS^0 'i verecektir. Buradan elde edilen entalpi ve entropi değerleri kullanılarak adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ve ΔH^0 'ın negatif değerlerinin ise adsorpsiyonun ekzotermik (ısı veren) olduğunu belirtmektedir. ΔH^0 'nin büyüklüğü adsorpsiyonun tipini yani fiziksel ya da kimyasal olacağını belirlemektedir. Temel olarak, fiziksel adsorpsiyonda oluşan ısı yoğunlaşma ısı ile aynıdır ve 2.1- 20.9 kJ/mol iken, kimyasal adsorpsiyon ısı genellikle 80-200 kJ/mol'dür. ΔG^0 'nin negatif değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. Bu durumda bir adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. Düşük ΔS^0 değeri genellikle adsorpsiyon sırasında entropide belirgin bir değişiklik olmadığını, ΔS^0 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastgelme olasılığının artışı göstermektedir (Liu 2009).

2.4. Sıfır Değerlikli Nano Demir

Nanoteknoloji, maddenin nanometre boyutunda (1-100 nm) işleme mühendisliği ve sanatıdır. Birçok nano tabanlı çevresel teknoloji (sensörler, sorbentler, reaktifler) çok

aktif araştırma ve geliştirme aşamasındadır ve yakın gelecekte çeşitli geleneksel çevre teknolojilerini iyileştirmek veya değiştirmek için yeni nesil çevresel teknolojiler olarak ortaya çıkması beklenmektedir.

Demir nanopartikül teknolojisi, belki de birinci nesil nanoskala çevre teknolojilerinden birini temsil etmektedir. Son birkaç yıldır demir nanopartikülleri üretmek, nanopartikül yüzey özelliklerini değiştirmek, alan dağılımı ve reaksiyonlarda verimliliği artırmak için çeşitli sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Kapsamlı laboratuvar çalışmaları, nanoskalalı demir parçacıklarının klorlu organik çözücüler, organ klorlu böcek ilacı, organik boyalar, As(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) gibi metal iyonları ve çeşitli inorganik bileşikler gibi yaygın çevre kirleticilerinin dönüşümü için etkili olduğunu göstermiştir (Sun *et al.* 2006).

Geniş bir yüzey alanı ve daha yüksek yüzey aktifliği olan nano ölçekli sıfır değerli demir (NZVI), son yıllarda çevre kirliliği gideriminde çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kütlelerindeki p-nitrojenin bozulması, ağır metallerin, boyaların, nitratların uzaklaştırılması buna örnek olarak verilebilir. Ancak nano ölçekli sıfır değerli demir nanopartikülünün tozu, tek başına küçük olması, kolayca bir araya toplanması ve ayrıca suda veya sudaki diğer malzemelerle reaksiyona girmesi sebebi ile onları geri dönüştürmek ve tekrar kullanmak zordur (Yang *et al.* 2010).

Yakın zamanda, nano ölçekli sıfır değerli demir (NZVI), yüksek spesifik yüzey alanı ve özellikle halojenli organik kirleticilerde indirgeyici reaksiyon için büyük kapasite nedeniyle potansiyel bir indirgeyici olarak önerilmektedir. Bununla birlikte, pratik uygulamalarda teknik zorluklar vardır. Örneğin, NZVI kolayca yığılabilir ve ortam koşullarında oksitli türler tarafından hızla okside edilebilir. Fe^0 yüzeyi oksit çökeltileri tarafından bloke edildiğinde, NZVI'in aktivitesi ciddi şekilde engellenmekte bu da reaksiyon hızının ve verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır.

Yukarıda bahsedilen problemleri çözmek için sıfır değerlikle demir nanoparçacıkları modifiye edilmektedir. Destekli nano sıfır değerli demir modifikasyon yöntemlerinden

biridir. Destekli nano sıfır değerli demir topaklaşması zor ve iyi bir kararlılığa sahiptir. Atık sudan tekrar kullanılmak üzere ayrılması kolaydır. Günümüzde nano sıfır değerli demirleri desteklemek için kullanılan malzemeler, genellikle moleküler elek silikon, karbon nanotüp ve kildir (Yang *et al.* 2016). Yukarıdaki dezavantajların üstesinden gelmek için NZVT'nın bir destek (AC, metal oksit, zeolit vb.) üzerine sabitlenmesi etkili bir yaklaşım olarak bilinmektedir (Xiao *et al.* 2015).

2.5. Literatür Araştırması

Literatürde alternatif kaynaklardan aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve çeşitli maddelerin adsorpsiyonu üzerine oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde yüksek lisans çalışması ilgili olarak seçilen ve kaynak olarak kullanılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemi geniş kullanılabilirliğe sahip olması, organik bileşiklerin genelinde etkili olması, arıtımda basit tasarımı ve prosesin kullanım kolaylığı nedeniyle birçok maddenin uzaklaştırılmasında tercih edilir.

Runtti *et al.* (2014) çalışmalarında, sulu çözeltilerden demir(II), bakır(II) ve nikel(II) iyonları için düşük maliyetli bir adsorbent olarak biyokütle gazlaştırma işlemi sonucu oluşan kimyasal aktivasyonsuz ve kimyasal aktivasyonlu karbonun kullanılma olasılığını araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sulu çözeltilerden metal iyonların uzaklaştırılması, üretilen adsorbentin referans olarak alınan ticari aktif karbondan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Üretilen aktif karbonun demir, bakır ve nikel için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 21, 23 ve 18 mg/g 'dır. Deneyisel denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemleri için test edilmiş ve Langmuir veya Freundlich izotermi için en iyi korelasyonunu sağlamıştır. Demir, bakır ve nikel adsorpsiyonunun kinetik verileri ise yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu bulunmuştur.

Bulut and Baysal (2005) bu çalışmada, Pb (II) iyonlarının sulu solüsyonlardan buğday kepeği üzerine adsorpsiyonu, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, adsorbent partikül boyutu, karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi ve çözeltinin pH'nın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Dengede sırasıyla 20, 40 ve 60°C'de buğday kepeği üzerinde Pb(II)'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 69,0, 80,7 ve 87,0 mg/g olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon denge verileri kullanılarak Langmuir izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modele uymuştur. Termodinamik parametreler deney sistem için hesaplanmış ve adsorpsiyon işlemi endotermik olarak bulunmuştur.

Zhang *et al.* (2016) çalışmalarında, PdCl_4^{2-} iyonlarının adsorpsiyonu için pirinç samanından düşük maliyetli bir adsorbent sentezlenmiştir. Sonuçlar, adsorbentin PdCl_4^{2-} üzerindeki doymuş adsorpsiyon kapasitesinin 122,49 mg/g olduğu ve denge adsorpsiyon süresinin 60 dakika olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak, adsorpsiyon, Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Düşük hidroklorik asit konsantrasyonu adsorpsiyon seçiciliğini destekleyebilir ve hidroklorik asit konsantrasyonu 0,5 mol/L olduğunda adsorpsiyon hızı %92,71'e yükselmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizması FTIR ve XPS analizleri ile araştırılmıştır.

Gao *et al.* (2015) çalışmalarında, aktive edici ajanlardan K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SiO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ gibi farklı alkali tuzları kullanılarak altı aktif karbon hazırlanmıştır. Bu tuzların uygulanmasının ana avantajı, aktive edici maddelerin ekipman üzerindeki korozyonunun KOH ve NaOH'a göre da az olmasıdır. K_2CO_3 , K_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ile hazırlanan aktif karbonlar sırasıyla 2394,7 m²/g, 1770,6 m²/g, 1329,1 m²/g geniş spesifik yüzey alanı oluşmuştur. $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar, %72,58 ile en yüksek mezo gözenek oranı sergilemiştir. Sonuçlar, bu tuzların yüksek ölçüde geliştirilmiş mezo gözenekli yapıya sahip yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretmek için etkin aktive edici maddeler olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Morawaski *et al.* (2000) çalışmalarında, hava ortamında 400°C'de 4 saat süreyle nitrik asitle ve 1000°C'de CO₂ atmosferinde karbonizasyonla fenol reçinesinden sentezlenen

küresel karbon adsorbent kullanılarak trihalometanlardan olan kloroformun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kloroform adsorpsiyon kapasitesi 1 g karbon küresi başına 18 μ mol CHCl₃ olarak bulunmuştur.

Carvajal-Bernal *et al.* (2015) çalışmalarında, biri granül halinde diğeri pelte haline getirilmiş iki ticari aktif karbona ılıman sıcaklık koşullarında (291 K) hacimsel olarak %60 oranında fosforik asit (H₃PO₄), nitrik asit (HNO₃), çinko klorür (ZnCl₂) veya potasyum hidroksit (KOH) sulu çözeltileri emdirilmiştir. Adsorbentlerin BET alanı, hacim ve gözenek büyüklüğü dağılımı ölçülmüştür. İzotermier fenol ve 2,4-dinitrofenolün sulu çözeltilerinde belirlenmiştir ve deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Prausnitz-Radke ve Toth izotermier denenmiştir. Fenol adsorpsiyonu için en uygun Langmuir, ve 2,4-dinitrofenol adsorpsiyonu için ise en uygun Toth izotermi bulunmuştur. Sonuçlar, orijinal aktif kömürlere göre karbonize edilmiş karbonun H₃PO₄ > HNO₃ > ZnCl₂ sırasında emdirilmesinin, 2,4-dinitrofenol için adsorpsiyon kapasitesinde bir artış meydana getirdiğini göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi granül aktif karbonlar için sırasıyla 1,628; 1,489 ve 0,949 mmol/g ve pelet haline getirilmiş aktif karbon için 1,103; 1,014 ve 0,858 mmol/g olarak bulunmuştur. Fenol adsorpsiyonunda ise ZnCl₂ emdirilen aktif karbon tercih edilmiştir; granül numune için adsorpsiyon kapasitesi 3,614 mmol/g ve peletleştirilmiş numune için 2,684 mmol/g' dır. Sonuçlar, yüksek sıcaklıklara çıkılmaksızın aktif karbona emdirilme işlemi, yüzey kimyasında ve gözenekli yapısında değişiklikler meydana geldiğini göstermiştir.

Gündoğdu (2010) bu çalışmada, lignoselülozik tarımsal atık ürünlerden aktif karbon sentezini araştırmak için siyah çay üretimi esnasında ortaya çıkan atıkları kullanmıştır. Çay atıklarından H₂SO₄, ZnCl₂ ve KOH kimyasal aktivasyonu ile üç farklı tipte aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için, çeşitli inorganik (Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II)) ve organik (fenol, metilen mavisi) kökenli kirleticileri sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. İncelemeler sonucunda 35,2 m²/g yüzey alanına sahip fabrika çay atıklarından en yüksek yüzey alanlı aktif karbon ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilmiştir (S_{BET}: 1141,0 m²/g). KOH ile üretilen aktif karbonun Metilen Mavisi adsorpsiyonunda (q_{maks}=344,8 mg/g), ZnCl₂ ile

üretilemlerin ise fenol adsorpsiyonunda ($q_{maks}=142,9$ mg/g) daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir. H_2SO_4 ile üretilen aktif karbon düşük yüzey alanına ($45,5$ m²/g) sahip olmasına rağmen son derece iyi organize olmuş yüzey grupları ihtiva etmesi nedeniyle metallerin adsorpsiyonunda ($q_{maks}=28,30-97,41$ mg/g) oldukça yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Wang and Yan (2011) çalışmalarında, ortofosforik asit, nitrik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile karbonize edilmiş bambu aktif karbonları üzerine sarı 161 boya içeren çözeltiden adsorpsiyonu araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon deney sonuçları, başlangıç boya konsantrasyonu $24,62$ mg/L, pH'ı $1,0$, temas süresi 21 saat ve sıcaklık 298 K optimal şartlarda boyar maddenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla ortofosforik asit ve potasyum hidroksit ile aktive edilen bambu aktif karbonları için $2,401$ mg/g ve $1,705$ mg/g olarak bulunmuştur. Avrami kinetik modeli; Elovich, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine kıyasla deneysel verilere daha iyi sağlamıştır. Denge verileri Koble-Corrigan modeli; Langmuir, Freundlich, Jovanovic ve Khan izoterm modellerine göre daha iyi ve üç parametrelili modellerin iki parametrelili modellerden daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesinin fiziksel bir niteliklete, kendiliğinden ve endotermik olduğu ortaya koymuştur.

Ahmad and Alzori (2010) bu çalışmada, Remazol Brilliant Blue R reaktif boyanın sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için mangostan kabuğundan aktive karbonların hazırlanması için en uygun koşulları araştırmıştır. Mangostan kabuğundan aktif karbon, potasyum hidroksit (KOH) muamelesi ve karbondioksit (CO_2) gazlaştırma fizyokimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Mangostan kabuğundan aktif karbon hazırlanmasının optimum şartları, $828^{\circ}C$ 'lik aktivasyon sıcaklığı, 1 saatlik aktivasyon süresi ve KOH emdirilme oranı $3,0$ olarak belirlenmiştir ve bu şartlarda Remazol Brilliant Blue R reaktif boyanın % $80,35$ 'inin uzaklaştırılması ve aktif karbondan % $20,76$ verim elde edilmesi ile sonuçlanmıştır.

Bazzo *et al.* (2015) çalışmasında, katı gıda atıklarından olan avokado çekirdeği tozu kullanılarak sulu çözeltilerden kristal menekşe boyasının giderilmesini incelemiştir. Çözeltinin pH değeri, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı deneysel koşulların etkileri kesikli deneyler yapılmıştır ve pH 7,0 ve 55°C'de 100 mg avokado çekirdeği tozu başına kristal menekşenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 95,9 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve genel derece kinetik adsorpsiyon modellerine uygulanmıştır ve genel derece kinetik modeline daha iyi uymuştur. İzotermal verileri analizinde ise denge verileri Freundlich, Langmuir ve Liu modellerine uygulanmış; Liu denge modeli, kristal menekşe adsorpsiyonu denge verilerine uyum sağlamıştır. Termodinamik araştırmalardan elde edilen hesaplamalar, avokado çekirdeği tozu üzerine kristal menekşenin adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç ve uygulanabilir bir süreç olduğunu göstermiştir.

Banarje *et al.* (2015) çalışmalarında, sulu çözeltilerden bir anyonik boya olan Asit Turuncu 10'un adsorpsiyonla giderilmesi için asitle modifiye edilmiş buğday kabuğunun uygulanabilirliğine değinmektedir. Adsorbent, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi 30 dakika içinde dengeye ulaşmış ve boya giderim yüzdesi; temas süresi, adsorbent dozu ve iyonik kuvvet ile arttığı gözlemlenmiştir. Düşük pH'lı ortamlarda Asit Turuncu 10 boyar maddenin adsorpsiyonunu artmıştır. Kinetik çalışma için deneysel veriler, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Adsorpsiyon davranışı ise yüksek korelasyon katsayısı ve düşük R^2 değerleri ile Freundlich adsorpsiyon izotermine göre ilerlemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31,25 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmanın sonuçları adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları adsorbentin önemli miktarda sorpsiyon kapasitesi kaybı olmaksızın iki ardışık denemede yeniden kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Bu yüksek lisans tezinde nar kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Nar kabuğunun literatür araştırması aşağıda verilmiştir.

Zarraoug *et al.* (2014) aktif karbon, nar çekirdeklerinden aktive edici madde olarak fosforik asit ve buharı kullanarak hazırlanmıştır. Aktivasyon sıcaklığının ve zamanının hazırlanan aktif karbonun verimi, gözenek yapısı ve adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numuneler 77 K'de Boehm yöntemi ile N₂ adsorpsiyonu ve iyot, fenol ve metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, aktifleştirilmiş karbonların esas olarak mikro gözenekli katılar olduğunu göstermiştir. Mikro gözenek hacmi, toplam gözenek hacminden %97'sini kaplar. Karbonize edilmiş karbonlar, BET yüzey alanının 880 ila 1819 m²/g arasında değiştiğini gösterdi. Aktif karbonlar, iyot, metilen mavisi ve fenol için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorbe edilen fenol ve metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 44 mg/g ve 440 mg/g olarak bulunmuştur.

Amin (2009) bu çalışmada, nar kabuklarından hazırlanan aktif karbon kullanılarak doğrudan mavi boyanın sulu çözeltiden uzaklaştırılması araştırılmaktadır. Başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve temas süresi gibi sistem değişkenlerinin etkisini değerlendirmek için kesikli sistemde bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar doğrudan mavi boya adsorpsiyonunun, pH 2,0 iken maksimum olduğunu ve adsorbent miktarı arttıkça boya giderim yüzdesi artmış fakat başlangıç boya konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığında artışla birlikte azalmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, iyi bir korelasyon ($R^2 > 0,99$) ile yalancı ikinci dereceden hız kinetik modeline ve hız belirleme adımlarından biri olarak partikül içi difüzyonu izlediği bulunmuştur. Farklı sıcaklıktaki denge verilerini analiz etmek için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) ve Harkins-Jura izotermi kullanılmıştır. Buna ek olarak, standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entalpi (ΔH°), standart entropi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisi (E_a) gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Narın kabuğundan hazırlanan farklı aktif karbonlara doğrudan mavi boyanın adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik bir proses olduğu bulunmuştur.

Ay *et al.* (2012) çalışmalarında, Punica granatum L. kabuk atıkları, öncelikle BET yüzey alanı, elemental analiz, FT-IR, termogravimetrik (TG) analizi ve zeta potansiyel

ölçüm teknikleriyle karakterize edilmiştir. Kurşun(II) iyonları ve Acid Blue 40 için *P. granatum* L. kabuklarıyla biyosorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Biyosorpsiyon dengesi ve kinetik veriler sırasıyla Langmuir izotermi ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Kurşun(II) iyonları için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 193,9 mg/g ve Acid Blue 40 için ise 138,1 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon prosesleri termodinamik sonuçlara göre kendiliğinden ve endotermiktir. Endüstriyel atık sularından kurşun(II) iyonlarını (%98,07) ve Acid Blue 40'ın (%94,76) uzaklaştırmak için biyosorbentin iyi bir biyosorpsiyon yeteneği olduğunu göstermiştir.

Ghaedi *et al.* (2011) bu araştırmada, *Myrtus communis* ve nardan hazırlanan aktif karbonun, kesikli sistemle sulu çözeltilerden Kongo kırmızısının uzaklaştırılması için iyi bir adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Her iki adsorbentte de, pH, temas süresi ve adsorbentlerin miktarının Kongo kırmızısının uzaklaştırma yüzdesine etkisi araştırılmıştır. *Myrtus communis* için pH'ın 6,0'ya ve nar için pH'ın 7,0'ye kadar adsorpsiyon yüzdesi(kapasite) artmıştır ve sistemde temas süresi 30 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Deneysel verilerin; Freundlich, Langmuir, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich gibi klasik izoterm modellerinden *Myrtus communis* için Freundlich izotermine ve nar için Langmuir izotermine çok iyi uyduğunu bulunmuştur. Deneysel veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve partikül içi difüzyon mekanizması gibi farklı kinetik modellerden her iki adsorbent de partikül içi difüzyon modeli ile birlikte yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Kongo kırmızısının giderilmesi için nar ve *Myrtus communis*'in adsorpsiyon kapasitesi 19,231 ve 10 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, üretilen adsorbentlerin Kongo kırmızısı içeren atık suların arıtılması için iyi bir adsorbent olduğu bulunmuştur.

Bhatnagar and Minocha (2009), sulu çözeltilerden 2,4-diklorofenol uzaklaştırmak için bir adsorbent olarak *Punica granatum* (nar) kabuğunun adsorpsiyon potansiyelini araştırmıştır. Adsorpsiyon kesikli yöntemle temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. 2,4-diklorofenolün nar kabuğundan sentezlenen adsorbent için adsorpsiyon kapasitesi 65,7 mg/g olarak bulunmuştur. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir modeli tarafından iyi tanımlanmıştır. Kinetik çalışmalar,

nar çekirdeği adsorbentinde bulunan mevcut fenol adsorpsiyon sisteminin, yalancı birinci dereceden kinetik modele göre daha uygun olduğu bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçları fenol içeren atıkların iyileştirilmesinde faydalı bir şekilde kullanılabileceğini açıkça ortaya koymuştur.

El-Ashtoukhy *et al.* (2007) bu çalışmada, sulu çözeltilerden kurşun (II) ve bakır (II)'ın, nar kabuğu ile kimyasal olarak işlemiden geçirilmiş nar kabukları ile hazırlanan aktif karbon ve ham nar kabuğu kullanılarak giderilmesi incelemiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri pH, temas süresi, çözünen madde konsantrasyonu ve adsorbent miktarının bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon için gereken optimum pH sırasıyla kurşun ve bakır için 5,6 ve 5,8 olarak bulunmuştur. Deneysel denge adsorpsiyonu verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin denklemleri için test edilmiştir. Sonuçlar izotermelere uyumu şu sırayı gözetmektedir; kurşun iyonlarında Langmuir>Temkin>Freundlich ve bakır iyonları için Freundlich>Temkin>Langmuir. Adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı birinci ve yalancı-ikinci derece, Elvoich denklemleri ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak modellenmiştir. Sonuçlar, ikinci dereceden modelin adsorpsiyon kinetik verilerini en iyi tanımladığını göstermektedir.

Rao *et al.* (2010), nar meyve kabuğunun (*Punica granatum*), Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları için yüksek bir ilgiye sahip olduğu bulunmuştur. Gözlemlenen maksimum adsorpsiyon, Cu(II) iyonlarından sonra sırasıyla Zn(II), Cd(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarıdır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu, başlangıç Cu(II) iyon konsantrasyonu, pH, adsorbent miktarı, sıcaklık ve temas süresine bağlı olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermeleri Langmuir ve Freundlich denklemleri ile tanımlanabilir ve bu denklemlere R^2 testinin uygulandığında her iki modelinde en iyi 20°C'de uyduğu belirlenmiştir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° gibi termodinamik parametreler değerlendirilmiş ve adsorpsiyon işleminin doğada kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğu bulunmuştur. Ortalama serbest enerjinin değeri adsorpsiyon prosesinin doğasında kimyasal olduğunu belirtmiştir. Kinetik veriler, yalancı ikinci dereceden modelin deneysel verilere en iyi uyumu sağladığını göstermiştir.

Senthilkumar *et al.* (2012) çalışmalarında, aktif karbon haline getirilen sisal lifi (*Agave sisalana* sp.), nar kabuğu (*Punica granatum* sp.) ve fosforik asit kullanılarak aktif karbon hazırlanmıştır. Metilen mavisi sayısı, iyot sayısı, BET yüzey alanı, SEM ve FTIR kullanılarak sisal lif aktif karbon ve nar kabuğu aktif karbonu karakterize edilmiştir ve sisal lif aktif karbon ve nar kabuğu aktif karbonun BET yüzey alanları sırasıyla 885 ve 686 m²/g olarak bulunmuştur. Sisal lif aktif karbon ve nar kabuğu aktif karbonu üzerinde Reaktif Turuncu 4 boya uygulanmıştır. Adsorpsiyon üzerine zaman, boyar madde başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. İzoterm çalışmaları sonucunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sisal lif aktif karbon üzerindeki Reaktif Turuncu 4'ün adsorpsiyonunu, Langmuir ve Temkin izotermelerinin ise Reaktif Turuncu 4'ün nar kabuğu aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunu daha iyi temsil ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında ise, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır ve adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişiklikleri gibi termodinamik parametreler Van'a Haf denklemi kullanılarak belirlenmiştir ve pozitif ΔH değeri, sisal lif aktif karbon ve nar kabuğu aktif karbonu üzerindeki Reaktif Turuncu 4 boya adsorpsiyonunun doğada endotermik olduğunu göstermiştir.

Siliver *et al.* (2012) çalışmasında, bir katı atık olan *Punica granatum* kabuğu; sıfır yük ölçüm noktası, Fötrler dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskop is, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ve BET ile karakterize edilmiştir. *Punica granatum* kabuğu biyosorbenti ile sulu çözeltilerden, kristal menekşe boyasının uzaklaştırması kesikli deney sistemleriyle incelenmiştir. pH, biyosorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Kristal menekşe uzaklaştırılma hızı, pH'ın 5,0-10,0 aralığında etkin olduğu ve maksimum adsorpsiyon elde etmek için gereken temas süresi, 0,6 g biyosorbent ve 298 K'de 2 saattir. Doğrusal olmayan yalancı ikinci derece; diğer yalancı birinci derece ve Elovich kinetik modelleri ile karşılaştırıldığında deneysel verilere en iyi uyumu sağlamıştır. Denge adsorpsiyon izotermi lineer olmayan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modellerine göre incelendi. Bu çalışma, *Punica*

granatum kabuğunun sulu çözeltilerden kristal menekşenin uzaklaştırılmasında etkili, düşük maliyetli biyosorbent olduğunu göstermiştir.

Bretanha *et al.* (2014) bu çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisini uzaklaştırmak için adsorbent olarak bir zirai toz biyolojik atık olan Punica granatum kabuğu kullanılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun metilen mavisini adsorpsiyonu üzerindeki etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleriyle 298 K'de değerlendirilmiştir. Kinetik veriler; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir ve yalancı ikinci derece kinetik modelle uyum sağladığı görülmüştür. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Sips izoterm modelleri uygulanmış ve metilen mavisinin Punica granatum kabuğuna adsorpsiyonu, Sips izotermine uymuştur. Sips modeliyle elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 68,40 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Punica granatum kabuğunun atıklardan metilen mavisinin uzaklaştırılması için alternatif adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Najim and Yassin (2009) çalışmalarında, değiştirilmiş nar kabuğu ve formaldehit ile modifiye edilmiş nar kabuğundan hazırlanmış adsorbentler, bunlar kesikli işlem kullanılarak sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Her iki adsorbent üzerinde adsorpsiyonun sıcaklık değişimi çalışması, adsorpsiyon prosesinde, ΔH° 'nin pozitif değerlerinden endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Bu değerler, fiziksel adsorpsiyon aralığında bulunmaktadır. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyona uygun ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Öte yandan, bu negatif değerler, her iki adsorbentte de sıcaklık arttıkça artmakta ve bu adsorpsiyonun daha yüksek sıcaklıklarda tercih edilebilir olduğunu göstermektedir. ΔS° değerleri, bu sürecin adsorbent yüzeyi etrafındaki su moleküllerinin ve Cr(VI) iyonlarının yönelimine bağlı olarak katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizlik ve rasgeleliğin artarak eşlik ettiğini göstermiştir.

Aktif karbonun yüzey özelliklerinin değiştirilmesiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan yöntemle ilgili literatür araştırması aşağı verilmiştir.

Xiao *et al.* (2014) bu çalışmada, sıfır değerlikli demir/aktif karbon nanokompozit (NZVI/AC) sentezlenmiş ve trihalometan uzaklaştırılması için uygulanmıştır. NZVI/AC'nin karakterizasyon, adsorpsiyon kinetiği ve izotermeler konusundaki performansı aktif karbon ve nano ölçekli sıfır değerli demirin performansı ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, NZVI'in AC üzerinde hareketsiz hale getirildiğinde boyutunun daha da küçüldüğünü ve aynı anda destek olarak aktifleştirilmiş karbon ile NZVI/AC'nin daha yüksek dağılımın daha iyi kararlılığa ve reaktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Kinetik deneylerin sonuçları, NZVI/AC'nin en iyi trihalometan adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve bunu NZVI ve AC izlediğini göstermiştir.

Xiao *et al.* (2015) diğer bir çalışmada, aktif karbon destekli nano ölçekli sıfır değerli demir (NZVI/AC), sıvı faz indirgemesi ile sentezlendi ve kloroform (CHCl_3), bromodiklorometan (CHBrCl_2), dibromoklorometan (CHBr_2Cl) ve Bromoform (CHBr_3) içeren içme sularındaki trihalometanların uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Hazırlanan NZVI/AC kompozitleri spesifik yüzey alanı, gözenek büyüklük dağılımı, morfolojik özellikler ve yapısal özellikler açısından karakterize edilmiştir. NZVI miktarı, başlangıç pH'ı ve temas süresinin etkilerinin giderim verimi üzerindeki etkileri de çalışılmıştır. Taramalı elektron mikroskopisi, AC'nin gözenekleri içerisinde veya yüzeyinde ortalama olarak 30-100 nm çapında NZVI parçacıkları düzgün dağıldığını göstermiştir. Adsorpsiyon verimi artan miktarda NZVI/AC'de artmış ve optimum miktar 1,8 g/L ve optimal pH 7,0 olmuştur. trihalometanların giderim kinetiği, yalancı birinci dereceden kinetik modele uymuştur. NZVI/AC hem yüksek reaktivitesi hem de daha yüksek adsorpsiyon yüzünden tek başına NZVI üzerine trihalometanların giderim oranını arttırmıştır. Sıfır değerlikli nano demir destekli aktif karbon; trihalometanların içme suyundan gideriminde potansiyel uygulama için umut verici ve sürdürülebilir materyal olduğu bulunmuştur.

Boparai *et al.* (2010) çalışmalarında, sıfır değerlikli nano demir (NZVI), çeşitli organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak için etkili bir adsorbenttir. Bu çalışmada, 25-450 mg/L konsantrasyon aralığında Cd^{2+} 'nin giderilmesini araştırmak için NZVI partikülleri kullanılmıştır. Kadmiyumun NZVI parçacıkları üzerine adsorpsiyon kinetiği ve sıcaklığın NZVI parçacıkları üzerindeki dengesine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Endotermik reaksiyon olduğu için sıcaklığın artması, kadmiyum adsorpsiyon hızının artmasına neden olmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi 54,8 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Temkin denklemlerine uymuştur. NZVI'nın Cd^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 297 K'de 769,2 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler (serbest enerji ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°)) arasındaki değişim değerlendirilmiştir. Genel adsorpsiyon prosesi doğada endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Altuntas *et al.* (2016) bu çalışmada, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırmak ve nanopartikül sentezi maliyetini düşürmek için, aktif karbon üzerine NZVI (AC-NZVI) sentezlenmiştir. Sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılmasının etkinliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon AC-NZVI miktarı, pH'ı ve başlangıç Cu konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Cu adsorpsiyon kapasiteleri NZVI ve AC-NZVI için sırasıyla 414 mg/g ve 510 mg/g olarak elde edilmiştir. 200 mg/L AC-NZVI konsantrasyonu %96 giderim oranı sağlanmıştır. Denge verileri Langmuir izoterm modeline uyum sağlamış ve Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 588,24 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Yang *et al.* (2015), sıfır değerlikli nano demir destekli fındık kabuğu sıvı faz kimyasal indirgemeye demir(II) klorid tetrahidrat, sodyum borhidrattan ve fındık kabuğundan hazırlanmıştır ve XRD, TEM, FTIR tarafından karakterize edilmiştir. Kompozitler Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının giderilmesi için adsorbent olarak test edilmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi tarafından analiz edilmiştir ve diğer iki izoterm modelden ziyade Langmuir izotermine daha uygun

olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuçlar maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, önerilen koşullar altında diğer bazı değiştirilmiş biyokütle atığı adsorbentlerinden daha yüksek olduğunu, Cu(II) veya Ni(II) için 458,7-327,9 mg/g olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada adsobat olarak kullanılan Malahit yeşili boyar maddesinin literatür araştırılması aşağıda verilmiştir.

Sartape *et al.* (2013) bu çalışmada, malahit yeşili (MY) boyanın sulu çözeltiden uzaklaştırılmasına yönelik mevcut pahalı yöntemlere bir alternatif olarak, düşük maliyetli, bol miktarda bulunan, yüksek verimli ve çevre dostu adsorbent olarak elma kabuğunun kullanılması araştırılmıştır. Adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi, sıcaklığı vb. farklı değişkenlerin etkileri araştırılmış ve optimal deney koşulları saptanmıştır. Langmuir izoterm modeli 299 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 80,645 mg/g olduğu için Freundlich izoterm modelinden daha iyi bir uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon değişikliğinden dolayı elma kabuğu üzerindeki MY'nin adsorpsiyonu FTIR, SEM çalışması ile teyit edilmiştir.

Banarje *et al.* (2015), bir tarımsal atık olan yulaf kabuğunun, sulu çözeltilerden malahit yeşilinin (MY) giderim potansiyeli araştırılmıştır. Adsorbent; FTIR, XRD, SEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, farklı adsorbent parçacık boyutlarında, çözelti pH'ında, başlangıç boya konsantrasyonunda, temas süresinde ve farklı sıcaklıkta MY'nin adsorpsiyon davranışını incelemek üzere yürütülmüştür. Optimum koşullar 313 K'de adsorbent partikül boyutu ~150 µm; başlangıç pH'ı 8,0; temas süresi 80 dakika olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmaların sonucunda yalancı ikinci dereceden model ile daha tutarlı olduğu ve film difüzyon mekanizmasının hız sınırlayıcı adım olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak adsorbat-adsorbent etkileşimi değerlendirilmiş ve veriler Freundlich modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça artmakta ve maksimum

Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 313 K'de 83 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar, MY'nin uzaklaştırılma prosesinin doğada kendiliğinden olduğunu belirtmiştir.

Ghasemi *et al.* (2016), tetraetilenpentamin ile işlevsel hale getirilmiş Rosa canina-L meyve aktif karbonu ile çözeltiden Malahit yeşili (MY) hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Geliştirilen adsorbentın karakterizasyonu, FTIR ve SEM gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin temas süresi (1-60 dk), başlangıç metal iyon konsantrasyonu (25-65 mg/L), sıcaklığı (298-333 K), adsorbent miktarı (0,001-0,025 g) ve başlangıç pH'ı (1,0-8,0) gibi önemli parametrelerin etkisi kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik ve denge verileri yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine ($R^2 > 0,99$) uymuştur ve Rosa canina-L meyve aktif karbonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298 K'de 333,3 mg/g'dır.

Dastkhon *et al.* (2015), bu çalışmada su numunelerinden malahit yeşilinin(MY) ultrason yardımıyla uzaklaştırılması için aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür bakır nanoparçacık senteziyle ilgilenmiştir. çinko sülfür bakır nanoparçacık SEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve FE-SEM, nano boyutlu parçacıkların oluşumunu ortaya koymuştur. Optimum koşullar; pH 6,0; adsorbent miktarı 0,02 g; sonikasyon süresi 3 dakika ve MY konsantrasyonu 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, adsorbent üzerindeki MY'nin adsorpsiyonunun, adsorbent miktarına kuvvetli bir şekilde bağımlı olduğuna işaret etmiştir. Aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür bakır nanoparçacık tarafından MY giderimi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermiyle değerlendirilmiştir. Langmuir izoterminin ($R^2 = 0,992$) daha iyi korelasyon sağladığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 168,1 mg/g olarak bulunmuştur.

Song *et al.* (2015) çalışmada, trietilamin ile hazırlanan talaş adsorbenti ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu adsorbentın malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesi, aynı adsorpsiyon koşulları altında modifiye edilmemiş talaşa kıyasla

%632,98 oranında artmıştır. pH değeri, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu gibi faktörler, kesikli bir sistemde incelenmiştir. Sonuçlar maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 5,08 pH değerinde elde edildiğini ve adsorpsiyonun dengeye 6 saatte ulaştığı bulunmuştur. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, adsorpsiyon kapasitesi o kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Mevcut çalışmanın koşullarında Freundlich izoterm modelinin Langmuir denklemiyle karşılaştırıldığında adsorpsiyon dengesini daha iyi uyduğu açıklanmaktadır. Ayrıca, sürecin kontrol mekanizmalarını incelemek için, deneysel verilerin sırasıyla kütle transferi ve kimyasal tepkimesinin kinetik denklemleri, yalancı birinci dereceden modeli, yalancı ikinci dereceden modeli ve parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Talaş üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyon süreci, film kütle transferi ve partikül içi difüzyon ile eşzamanlı olarak kontrol edilmektedir. Trietilamin ile modifiye edilmiş talaşın katyonik boya için iyi performans gösterdiğini ve yüksek kalitede boyalar içeren atıksuların arıtılmasında bir biyokütle adsorbenti olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Kooh *et al.* (2016) çalışmalarında, Asya'daki pirinç tarlalarında bulunan ve biyolojik azot fiksasyonu için yetiştirilen su eğreltiotu olan *Azolla pinnata*, kesikli adsorpsiyon sisteminde malahit yeşilini uzaklaştırmak için potansiyel bir adsorbent olarak incelenmiştir. Modifiye edilmemiş *Azolla pinnata* kullanılarak değiştirilmiş H_3PO_4 ile muamele edilen *Azolla pinnata* ve NaOH ile muamele edilmiş *Azolla pinnata* kullanılarak adsorbent miktarı, pH, iyonik kuvvet, temas süresi, termodinamiği ve kinetiği, aktivasyon enerjisinin tahmini ve rejenerasyon incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri olmak üzere üç izoterm modeli kullanılmış ve Langmuir modeli, 25°C'de Modifiye edilmemiş *Azolla pinnata*, H_3PO_4 ile muamele edilen *Azolla pinnata* ve NaOH ile muamele edilmiş *Azolla pinnata*'nın sırasıyla 87,0; 292,1; 109,6 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine (q_m) sahip olduğu için üç adsorpsiyon çalışmasında da en iyi temsil etmiştir. Kinetik çalışmalarda ise, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Weber-Morris'in partikül içi difüzyon ve Boyd modelleri kullanılmıştır. Termodinamik çalışmalar, üç adsorpsiyon sisteminde de doğada endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Her üç adsorbent de 0,1 mol/L NaOH ile rejenere edilmiştir.

Hameed and El-Khaiary. (2008) bu çalışmada, hazeren otu talaşı üzerinde malahit yeşili (MY) adsorpsiyonu 30°C'de çalışılmıştır. Sonuçlar, hazeren otu talaşının sulu çözeltilerden MY boyasını uzaklaştırmak için düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Denge verileri Freundlich ve Langmuir izotermi olmak üzere iki izoterm ile analiz edilmiştir ve verilere en uygun Langmuir izotermi olduğu bulunmuştur. hazeren otu talaşının tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi 62,71 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece model ile tahmin edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması da incelenmiş ve kısa sürede adsorpsiyon hızının film difüzyonu ile kontrol edildiği bulunmuştur. Bununla birlikte, daha uzun adsorpsiyon sürelerinde gözenek difüzyonu adsorpsiyon hızını kontrol etmiştir.

Jeyagowri Yumuna (2016) bu çalışmada, düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan formaldehit ile işleme tabi tutulmuş Simarouba glauca tohum kabuğu tozu, katyonik boya olan malahit yeşilinin (MY) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorbent, FTIR, SEM, XRD, BET ve CHNS analizleriyle karakterize edilmiştir. Kesikli işlem adsorpsiyon çalışmaları MY'nin uzaklaştırılması için adsorbentin potansiyelini değerlendirmek için karıştırma süresi, boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve pH gibi çeşitli deneysel parametreler altında gerçekleştirilmiştir. MY'nin optimum adsorpsiyonu pH 8,0 iken 0,15 g adsorbent miktarı ile 60 dakikalık bir denge süresinde oluşmuştur. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Veriler, 125 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip Langmuir modeli ile uyumluştur. Kinetik veriler, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modele daha iyi uyduğunu göstermiştir.

Ahmad and Alzori (2011) bu çalışmada, malahit yeşili (MY) boyar maddesinin rambutan kabuğuna dayalı aktif karbona adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıç MY konsantrasyonu, temas süresi, çözelti sıcaklığı ve başlangıç pH'sı gibi farklı reaksiyon parametrelerinin MY adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. MY adsorpsiyon giderimi, başlangıç konsantrasyonun, temas süresinin ve çözelti

sıcaklığının artışı ile birlikte arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verileri Freundlich modeline uymuştur. Adsorpsiyon kinetik verileri, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir. Adsorpsiyon işleminin mekanizması, partikül içi difüzyon modelinden belirlenmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Bu çalışmada adsorbat olarak saf malahit yeşili kullanılmıştır. Malahit yeşili Merck'ten temin edilmiştir. Boyar maddenin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Boyar maddenin dalga boyu Thermo Electron Corporation Evolution 500 UV-spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Malahit yeşilinin özellikleri

Boya	Basit yeşil 4 (malahit yeşili)
CAS numarası	2437-29-8
C.I numarası	C.I. 42000
Görünüm	Yeşil kristal toz
Formül	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Molekül ağırlığı(g/mol)	927,01
Dalga boyu (λ_{max} , nm)	617
Safılığı	>%99

- Adsorbent olarak kullanılan adsorbent üretiminde nar kabuğu kullanılmıştır. Nar kabuğu yerel marketlerden temin edilmiştir.

- Nano demir destekli adsorbent (NZVI-adsorbent) üretiminde etanol, sodyum bor hidrat, polietilen glikol (PEG), demir(II) klorür tetrahidrat kullanılmıştır. Bu maddelerin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. NZVI-adsorbent üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kullanılan madde	CAS numarası	Formül	Molekül ağırlığı(g/mol)	Temin yeri
Sodyum bor hidrür	16960-66-2	NaBH ₄	37,83	Merck
Polietilenglikol(PEG)	25322-68-3	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	3500-4500	Merck
Demir(II)klorür tetrahidrat	13478-10-9	FeCl ₂ .4H ₂ O	198,81	Acros Organic
Etanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46,077	Sigma-Aldrich

- Çözeltilerin pH'ı ayarlamalarında NaOH ve HCl kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneyler, 250 ml'lik ağzı kapaklı erlenmayerler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

- 1) **Çalkalayıcı ve ısıtıcı:** Edmund Bühler TH15 ve KS-15
- 2) **Santrifüj cihazı:** Nüve NF 1215
- 3) **pH metre:** İsolab Labogeräte GmbH
- 4) **Kül fırını:** Carbolite CMF 1200
- 5) **Hassas terazi:** Denver Instrument APX-200
- 6) **Etüv:** Memmert
- 7) **UV- Spektrofotometresi:** Thermo Electron Corporation Evolution 500
- 8) **BET:** AUTOSORB-6B
- 9) **FTIR:** Bruker VERTEX 70v
- 10) **TG:** DTG-60H

11) SEM: Zeiss/ Sigma 30

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Adsorbentin hazırlanması

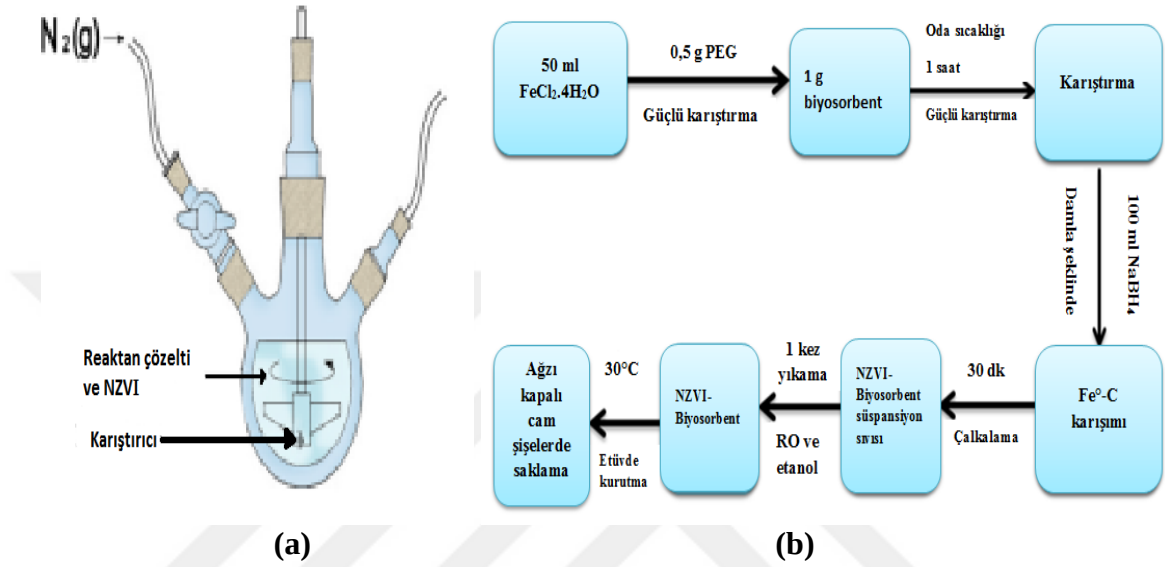
Nar kabukları, meyve taneleri ve zarlarından tamamen ayrılmıştır. Nar kabukları küçük parçalara dilimlenerek 2-3 kez distile edilmiş suyla yıkanmıştır. Yıkanan nar kabukları oda sıcaklığında bir gece doğal yöntemle ve daha sonra bir gün boyunca 100°C sabit sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kuruyan nar kabukları öğütücü yardımıyla öğütülerek cam şişelerde muhafaza edilmiştir.

Karbonizasyon işlemi için kapalı, gaz girişi ve çıkışının sağlandığı özel bir sistem ve kül fırını kullanılmıştır. Karbonizasyon azot (N_2) gazı eşliğinde inert ortamında gerçekleştirilmiştir. Tek seferde 200 g nar kabuğu; 100 ml/dk N_2 gaz akışının olduğu 800°C sabit sıcaklıktaki kül fırınında 90 dakika boyunca karbonize edilmiştir. Karbonize edilmiş nar kabuğu (KNK) öğütücü yardımıyla tekrar öğütülmüştür. Öğütülen adsorbent daha sonra 90 ve 180 μm boyutundaki eleklerden geçirilerek ara boyutlar deneylerde kullanılmıştır.

3.3.2. Nano demir destekli adsorbentin hazırlanması (NZVI-adsorbent)

Nano demir destekli adsorbent 500 ml'lik üç boyunlu cam balon içerisinde üretilmiştir. NZVI-adsorbent sentezinde; saf su deoksijenize (RO) işlemi için 30 dakika N_2 gazından geçirilerek deiyonize edilmiş ve %30'luk etanol çözeltisi hazırlanmıştır. İlk olarak 1,83 g demir(II)klorür tetrahidrür %30'luk 50 ml etanol içerisinde çözülerek bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti içerisine 0,5 g polietilen glikol (PEG) eklenmiştir. Daha sonra bu çözeltiye 1 g KNK eklenmiş ve oda sıcaklığında N_2 gazı altında bir saat karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra 100 ml 1,61 mol/L sodyumborhidrür-etanol çözeltisi dakikada 30 damla hızla çözelti içerisine ilave edilmiştir. Ardından reaksiyon çözeltisi 30 dakika azot gazı altında karıştırılmıştır. İkinci aşamada ise bu işlemde elde edilen

siyah katı, bir kez %30'luk etanol ve RO su ile yıkanarak filtrasyon işleminden geçirilmiş ve 30°C sabit sıcaklıktaki etüvde 5 saat kurutulmuştur (Yang *et al.* 2010). Deney sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 NVZI-adsorbent için (a) üretim sistemi, (b) akış diyagramı

3.3.3. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere malahit yeşilinin (MY) 1000 mg/L değerindeki stok çözeltisi saf su ile hazırlanmıştır. 250 ml'lik ağız kapaklı şişelerde, boya çözeltisi ve adsorbentin belirli sıcaklık ve 250 rpm karıştırma hızında karıştırılması suretiyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, herhangi bir andaki derişimin belirlenmesi için deney ortamından alınan numuneler UV-VIS spektrofotometrede absorbansları ölçülerek analizleri yapılmıştır.

3.3.3.a. Maksimum dalga boyunun belirlenmesi

Malahit yeşilinin UV-VIS spektrofotometrede 400-800 nm aralığı taranarak en yüksek absorbans verdiği dalga boyu belirlenmiştir. Malahit yeşili için $\lambda_{max}=617$ nm olarak

belirlenmiştir. Daha sonra belirli değerlerde (1, 3, 5, 10,15,20, 25 mg/L) MY çözeltileri kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

3.3.3.b. Temas süresinin etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon olayını etkileyen temas süresini incelemek için; MY stok çözeltisinden hazırlanan 30-60 mg/L arası MY çözeltilerden 50 ml hazırlanarak 250 ml'lik erlene aktarılmış ve her biri için zaman belirleyicisi olarak 1-150 dakika sürelerinde 0,1 g KNK ilave edilmiştir. 40°C ve 250 rpm karıştırma hızı ile pH=5,0 değerinde her bir konsantrasyon için ayrı ayrı kesikli proses yöntemiyle deneyler yapılmıştır. UV spektrofotometre cihazında adsorplanan MY tayin edilmiştir. Aynı işlemler NVZI-adsorbent adsorbenti için tekrarlanmıştır.

3.3.3.c. Adsorbent miktarının incelenmesi

MY'nin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisinin incelenmesi için; stok çözeltiden hazırlanan 40 mg/L MY çözeltileri 250 ml'lik erlene alınmış ve 40°C, 250 rpm hız,150 dk ile pH=5,0 için 0,01-0,015 g adsorbent miktarı aralığında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her biri NVZI-adsorbent adsorbenti için tekrar edilmiştir.

3.3.3.d. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi amacıyla; 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri ile MY çözeltilerinin pH'ı 3,0-7,0 arasına ayarlanan 40 mg/L'lik MY çözeltilerinden 50 ml'si 250 ml'lik erlenlere alınmış ve 0,1 g adsorbent, 250 rpm, 40°C ve 1-150 dakika aralığında her bir pH değeri için ayrı deneyler yapılmıştır. Bu deneyler aynı şekilde NVZI-adsorbenti için de uygulanmıştır.

3.3.3.e. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın etkisinin araştırmak amacıyla; 40 mg/L 50 ml MY çözeltisi, 250 ml'lik erlende hazırlanmış ve 0,1 g adsorbent ilavesiyle 250 rpm karıştırma hızında ve pH=5,0 değerinde iken 25-50°C sıcaklıkları aralığında ayarlanarak her bir sıcaklık için deneyler yapılmıştır. Her bir deney santrifüj edilerek UV-spektrofotometre cihazında analiz edilmiştir. Bu uygulamalar NZVI-adsorbentiğin tekrar yapılmıştır.

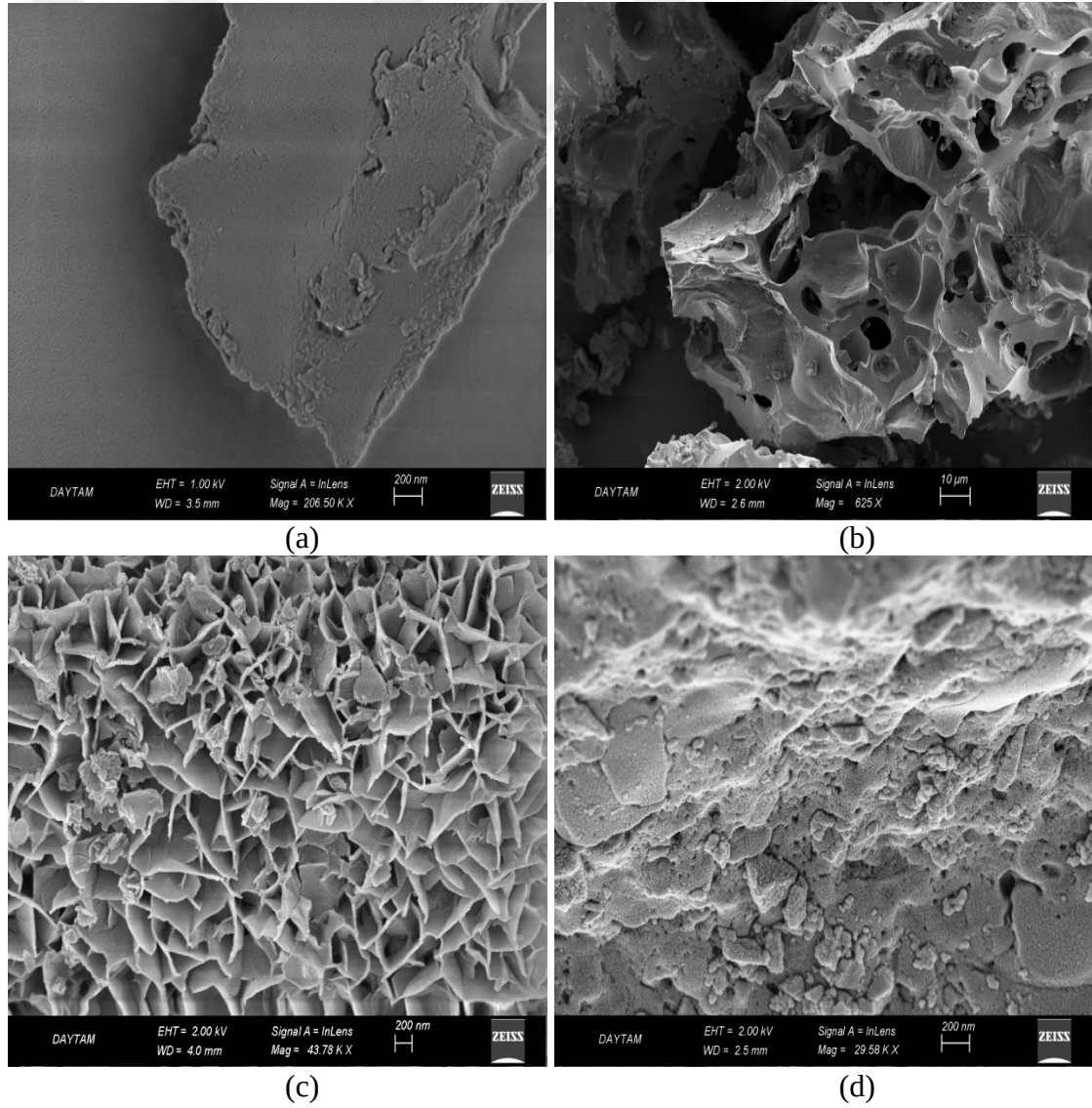
3.3.3.f. Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

MY çözelti derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesinde; 30-60 mg/L aralığında 50 ml MY çözeltisi 250 ml erlen içerisinde hazırlanmış ve 0,1 g adsorbent, 250 rpm karıştırma hızı ve pH=5,0 değerinde iken her bir konsantrasyonda ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Deneylerin hepsi santrifüj edilerek UV-spektrofotometre cihazında analiz edilmiştir. Bu işlemler NZVI-adsorbentiğin tekrar yapılmıştır.

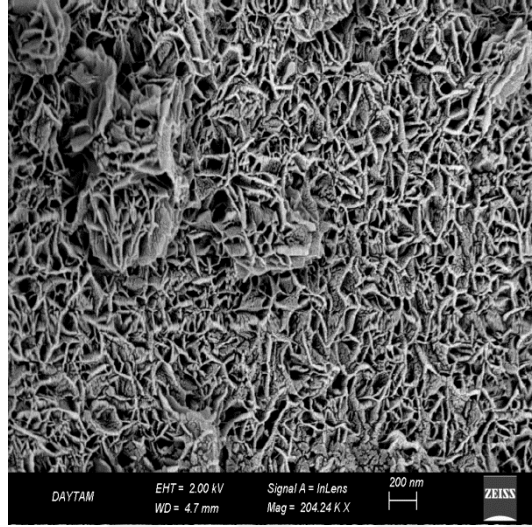
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Nar kabuğundan üretilen adsorbentlerin karakterizasyonu

Kurutulmuş, karbonize edilmiş ve sıfır değerlikli nano demir ilave edilmiş nar kabuğu adsorbentlerinin yüzeyinin morfolojisi Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de adsorbentlerin yüzeylerinin malahit yeşilinin adsorpsiyonu için oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. (devam)

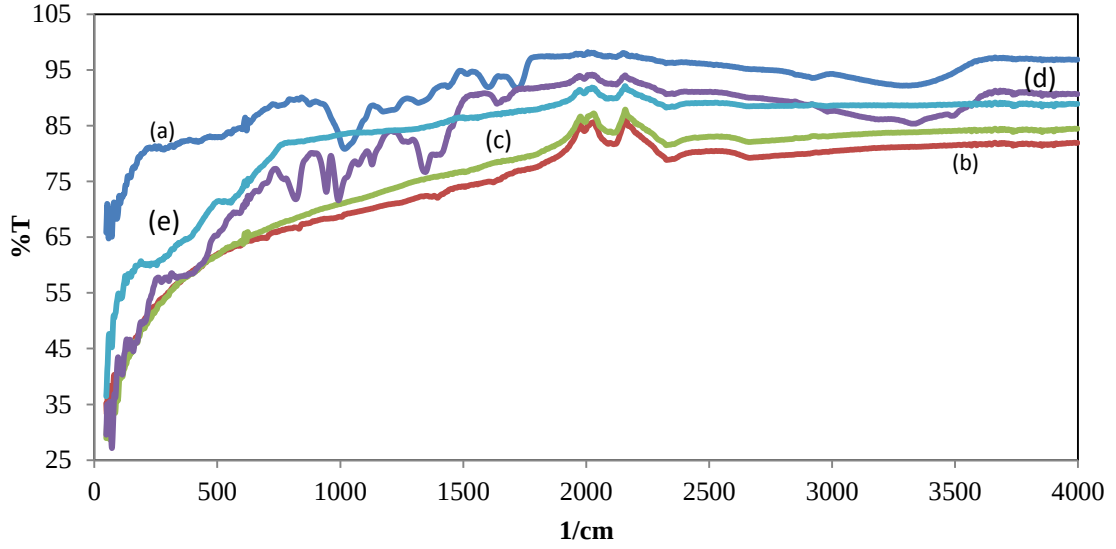


(e)

Şekil 4.1. Adsorbentlerin SEM görüntüleri

(a) Kurutulmuş nar kabuğu, (b) KNK, (c) NZVI-adsorbent, (d) Adsorpsiyon işlemi sonrası KNK ve (e) Adsorpsiyon sonrası NZVI-adsorbent

Adsorbent yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar FT-IR ile incelenerek Şekil 4.2 elde edilmiştir. Şekil 4.2’de FT-IR sonuçlarına göre $3348,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon bandı, alkan gruplarında O-H bağının uzantılarının titreşiminden kaynaklanmaktadır. $2921,0\text{ cm}^{-1}$ ve $1313,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki bantlar sırasıyla alkanda simetrik C-H bağlarının uzantı ve bükülme titreşimini vermektedir (Jeyagowri *et al.* 2016). $1720,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki keskin pik, karbonil grubu C=O uzantısını temsil etmektedir. $1591,0$ ve $1610,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon bantları ise aromatik halkada bulunan C=C bağları arasındaki uzantıdan kaynaklanmaktadır (Banarje *et al.* 2015; Jeyagowri *et al.* 2016; Reffas *et al.* 2016). $1022,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon pikleri, C-O bağlarındaki uzantı titreşimini göstermektedir (Banarje *et al.* 2015). Alkinin C=C arasındaki uzantı, Şekil 4.2’de verilmiş olan $2323,0$ ve $2347,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon piklerine neden olmuştur (Ahmad *et al.* 2015). $2069,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon bandı, O-H ve N-H’nin uzantısından kaynaklanmaktadır (Stuart 2004). Şekil 4.2’de $1949,0$ ve $1986,0\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler; laktonlar, ketonlar ve karboksilik anhidritlerin C=O uzantılarını göstermektedir (Ahmad *et al.* 2015). $433,0$ ve $618,0\text{ cm}^{-1}$ ’de görünen pikler, Fe-O uzantılarına karşılık gelir ve bu sıfır değerli demirin varlığını ortaya çıkarmaktadır (Xiao *et al.* 2014).



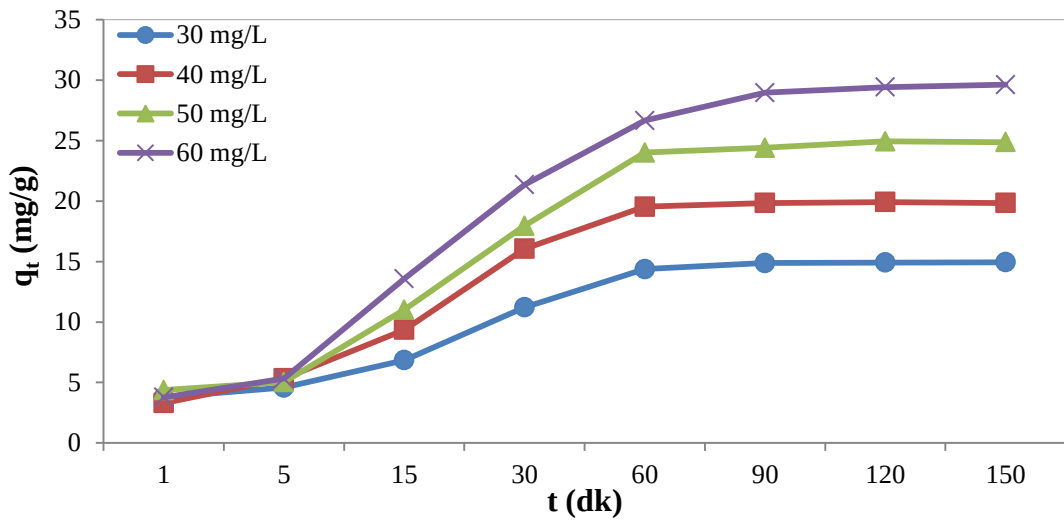
Şekil 4.2. Adsorbentlerin FT-IR profilleri

(a) Kurutulmuş nar kabuğu, (b) KNK, (c) Adsorpsiyon sonrası KNK, (d) NZVI-adsorbent ve (e) Adsorpsiyon sonrası NZVI-adsorbent

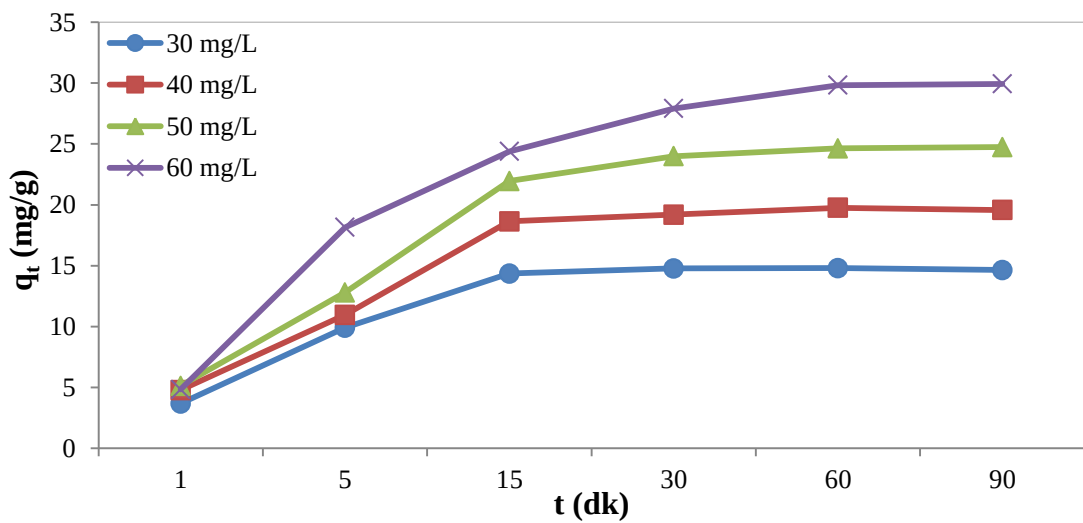
Kurutulmuş nar kabuğunun TG analizi sonucunda 800 °C’de bozunmaya başladığı bulunmuştur. Adsorbent yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi, 77 K sıcaklıkta sıvı N₂ ile BET yüzey analiz cihazı ile belirlenmiştir. Kurutulmuş nar kabuklarının yüzey alanları 1,72 m²/g olarak bulunmuştur. Fakat KNK’nın yüzey alanları BET ile tayin edilememiştir. KNK’nın SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey alanlarında meydana gelen artış görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası KNK’nın SEM görüntülerin de adsorbentin gözenekleri ve yüzeyinde MY’nin biriktiği görülmektedir. NZVI-adsorbentin adsorpsiyon işleminden önce ve sonraki yüzey alanları sırasıyla 25,17 m²/g ve 23,49 m²/g olarak bulunmuştur. NZVI parçacıkları KNK yüzeyinde veya gözeneklerinde yeni yapılar oluşturduğu için NZVI-adsorbentin yüzey alanları artmıştır. Aynı şekilde adsorpsiyon sonrasında NZVI-adsorbentin yüzey ve gözenekler içerisinde malahit yeşilinin tutunmasıyla yüzey alanı azalmıştır (Xiao *et al.* 2014).

4.2. Malahit yeşili adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Kısım 3.3.3.b’de yapılan adsorpsiyon işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli sürelerde adsorbentlerin gramı başına adsorplanan miktarlar KNK ve NZVI-adsorbent için Eşitlik 2.1’de hesaplanmış Şekil 4.3-4.4’teki grafikler edilmiştir.



Şekil 4.3. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=40°C, pH=5,0, Ads. Mik.=0,1 g)

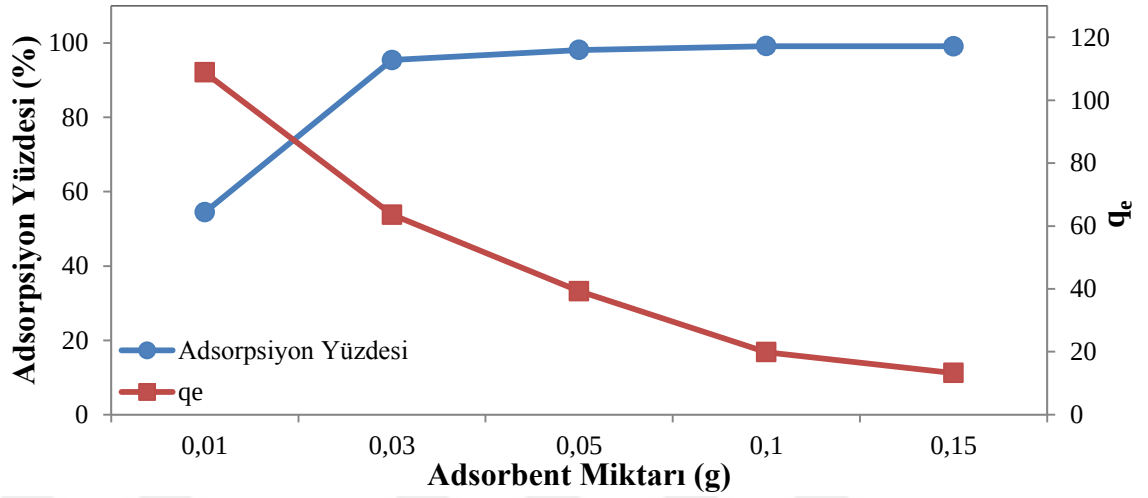


Şekil 4.4. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=40°C, pH=5,0, Ads. Mik.=0,1g)

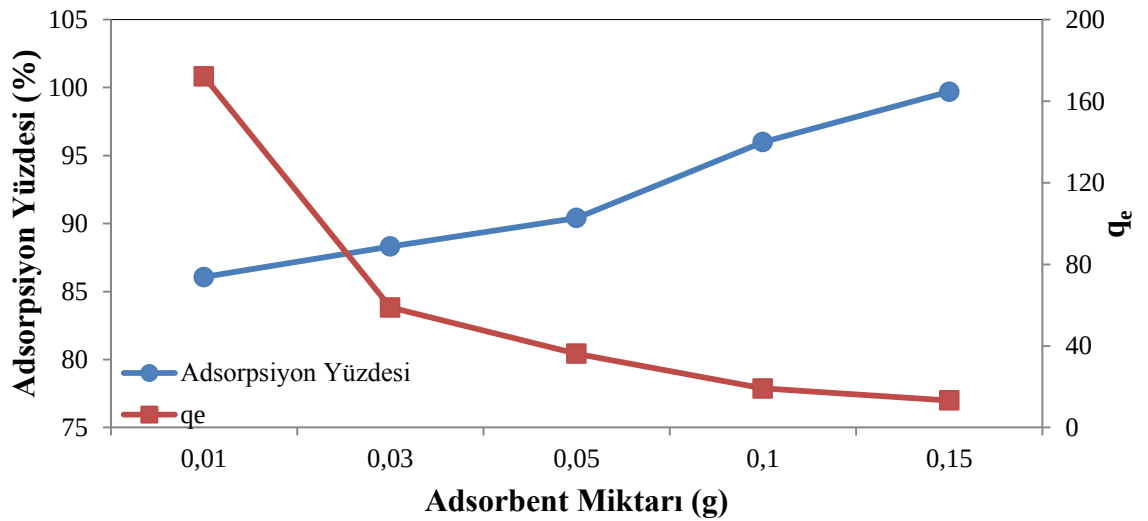
KNK'yla yapılan deneylerde tüm konsantrasyonlarda, ilk 5 dakikada MY'nin adsorpsiyonu, adsorbent yüzeyinde oluşan film tabakası ve temas süresinin çok az olması nedeniyle çok fazla değişmemektedir. 5-30 dk MY'nin adsorpsiyonu yüzey aktif bölgelerin fazlalığı ve kütle aktarım hızının sıvı ile katı arasındaki direnci bozmasından dolayı bütün konsantrasyonlarda çok hızlı gerçekleşmiştir (Ahmad and Alzori 2011). NZVI-adsorbent için adsorpsiyon ilk 15 dakikada hızlı olmaktadır. Her iki adsorbent için daha sonra yüzeydeki aktif bölgeler doymaya başlamıştır (Ahmad and Alzori 2011; Xiao *et al.* 2014; Banarje *et al.* 2015; Guechi and Hamdaoui 2016). MY'nin adsorpsiyonu KNK için 90. dakikada, NZVI-adsorbent için 30. dakikada dengeye ulaşmıştır. Bu NZVI-adsorbentin yüzey alanının, KNK'nın yüzey alanından büyük olması sebebiyle gerçekleşmiştir (Xiao *et al.* 2014). Başlangıçtaki boya konsantrasyonları 30 mg/L'den 60 mg/L'ye yükseltildiğinde dengedeki adsorpsiyon kapasitesi; KNK için 14,89 mg/g'dan 28,95 mg/g'a yükselirken, NZVI-adsorbent için 14,77 mg/g'dan 27,91 mg/g'a yükselmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki deneylerde adsorpsiyon denge süresi KNK için 90 dk, NZVI-adsorbent için 30 dk olarak sabit alınmıştır.

4.3. Malahit yeşili adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

Kısım 3.3.3.c'te yapılan adsorpsiyon işleminden elde edilen deney verileri kullanılarak belirli adsorbent miktarlarında KNK ve NZVI-adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar ve adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.5-4.6'te grafik edilmiştir.



Şekil 4.5. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (T=40°C C₀=40 mg/L pH=5,0 t=90 dk)



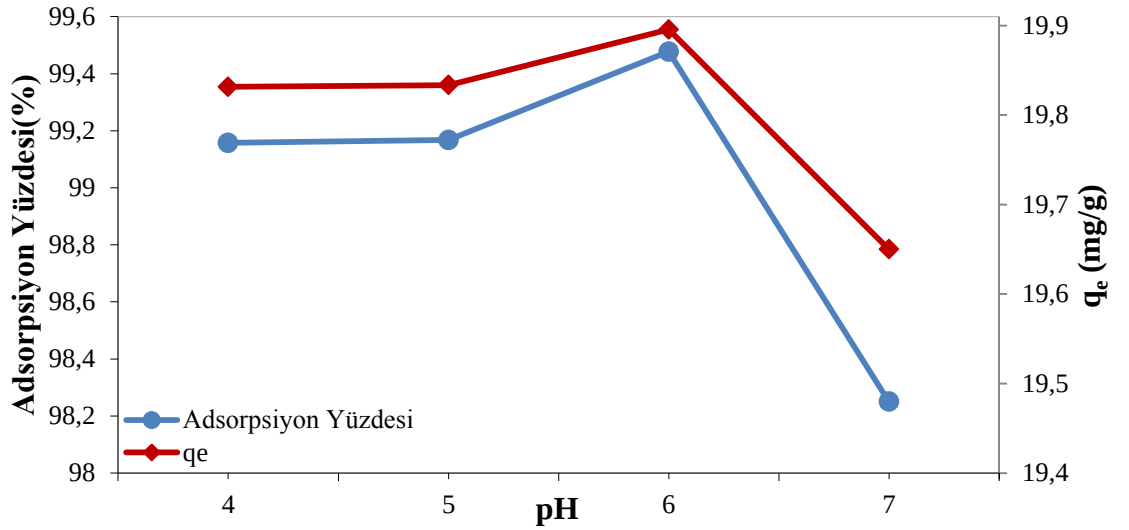
Şekil 4.6. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (T=40°C C₀=40 mg/L pH=5,0 t=90 dk)

Şekil 4.5’de adsorbent miktarı 0,01’den 0,15 g’a yükseltildiğinde boyanın adsorpsiyon yüzdesi %54,44’den %99,14’e yükselmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 108,88’den 13,22 mg/g’a düşmüştür. Şekil 4.6’da ise NZVI-adsorbent miktarı 0,01’den 0,15 g’a yükseltildiğinde boyanın adsorpsiyon yüzdesi %86,65’ten %99,69’e ve adsorpsiyon kapasitesi 172,13’den 13,29 mg/g’a değişmiştir. Adsorpsiyon yüzdesinde ki artış, mevcut adsorpsiyon alanlarının sayısının ve yüzey alanının artmasına bağlıdır. Bununla

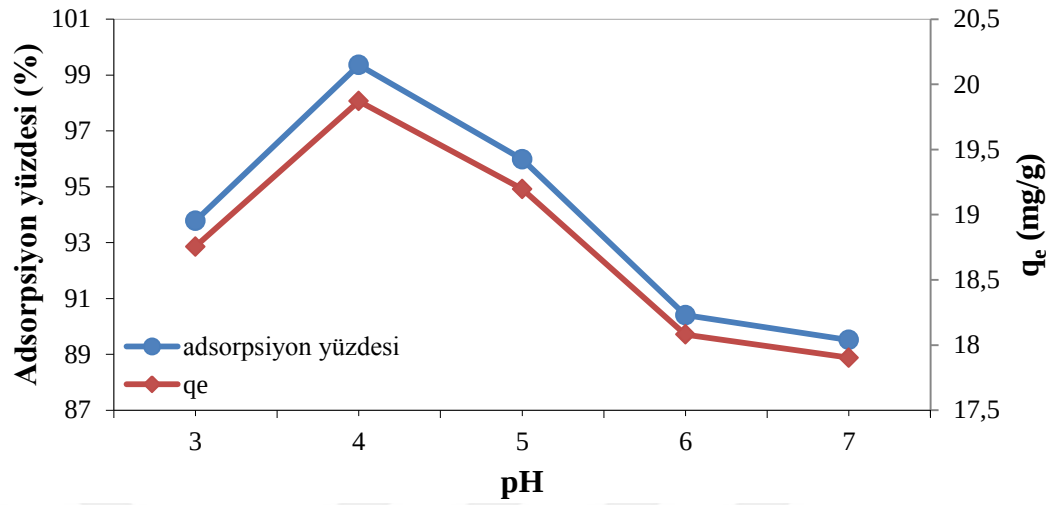
birlikte adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, fazla miktarda adsorbentin üst üste gelmesi ve bir araya toplanması nedeniyle adsorpsiyon alanlarının doymamışlığına bağlıdır (Shayesteh *et al.* 2016; Ghasemi *et al.* 2016). Malahit yeşili için optimum adsorbent miktarı Her iki adsorbent içinde 0,1g olarak bulunmuştur.

4.4. Malahit yeşili adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Kısım 3.3.3.d'de yapılan adsorpsiyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak belirli pH'larda adsorbentlerin gramı başına adsorplanan miktarlarla Şekil 4.7-4.8'de grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.7. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi (T=40°C C₀=40 mg/L Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)



Şekil 4.8. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna çözelti pH'ının etkisi (T=40°C C₀=40 mg/L Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

Bütün deney boyunca pH değişimini gözlemlemek, çözeltideki mekanizmanın daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Şekil 4.7'de KNK'nın adsorpsiyon yüzdesi pH 4,0'ten 5,0'e yükseltilmesi ile çok az yükselmiştir. pH'ın 5,0'den 6,0'ya yükselmesi ile %99,16'dan %99,48'e yükselirken, pH=7,0'de ise %98,25'e düştüğü görülmüştür. pH<4,0 değerleri için ise adsorpsiyon neredeyse hiç gerçekleşmemiştir. pH<4,0 değerlerinde adsorbent yüzeyi H⁺ iyonları ile protonasyonu ile pozitif yüklenir. Bu nedenle adsorbent yüzeyi ve katyonik olan adsorbat elektrostatik olarak birbirlerini itmiştir.

Şekil 4.8'de NZVI-adsorbent ile yapılan deneylerde, malahit yeşili çözeltisinin pH'nın 3,0'ten 4,0'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon yüzdesi 93,78'ten 99,38'e yükselmiştir. Adsorbat çözeltinin pH'nın 4,0'ten 7,0'ye yükseltilmesinde ise adsorpsiyon yüzdesi 89,51'e düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi ise pH 'ın 3,0; 4,0 ve 7,0 değerlerinde sırasıyla 18,78; 19,37 ve 17,90 mg/g olarak bir değişme elde edilmiştir.

Her iki adsorbent içinde düşük pH'larda, ortamdaki aşırı H⁺ iyonları adsorbent yüzeyini kaplayarak katyonik MY'nin adsorbent üzerine adsorpsiyonunu önlediğinden, MY'nin giderilmesi düşük pH'larda zordur. Ortama proton verilmesi, çözelti pH'ının artmasıyla

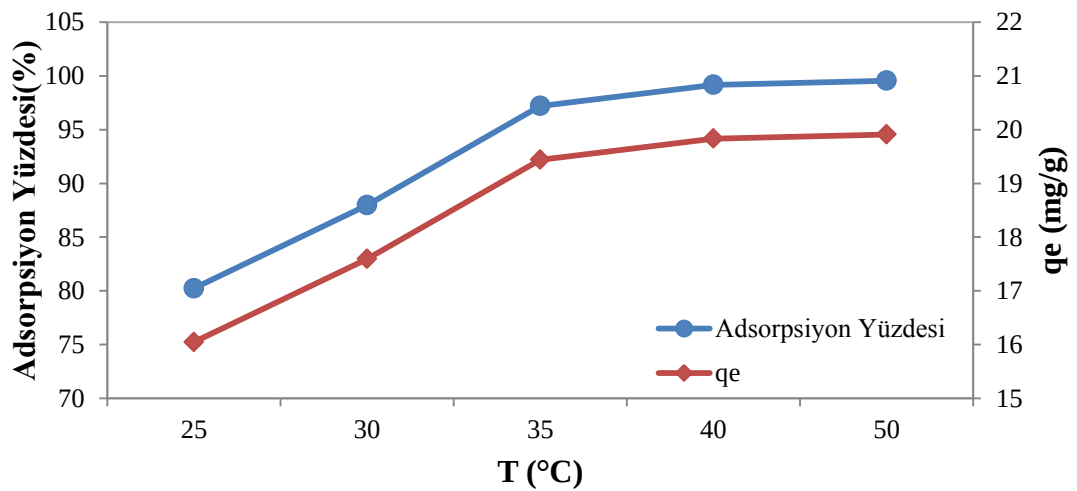
azalır. Böylece negatif yüklenen adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü MY arasındaki elektrostatik çekim artar (Wang and Yan 2011; Karaçetin *et al.* 2014; Song *et al.* 2015).

KNK ve NZVI-adsorbent için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değerleri sırasıyla 6 ve 4 olarak bulunmuştur. pH'ın NZVI-adsorbent için 4'e kayması, düşük pH'larda demir iyonlarının H^+ iyonlarıyla etkileşime girerek protonasyonu azaltmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Xiao *et al.* 2014; Yang *et al.* 2016).

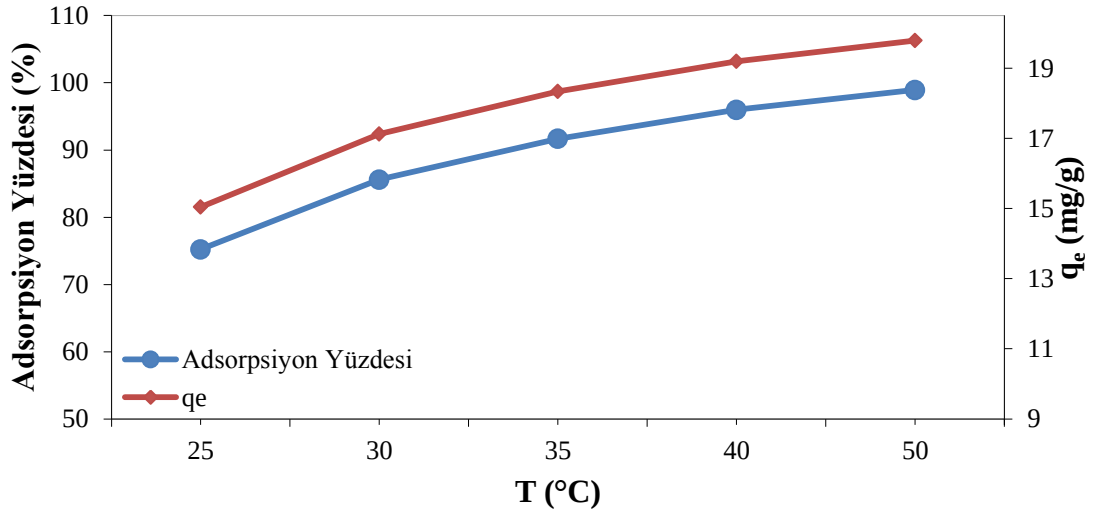
pH değeri yükseldikçe ortamdaki OH^- iyonları artmaktadır. OH^- iyonları adsorbent ve adsorbatla farklı yapılar oluşturarak çökmeye neden olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı yüksek pH'larda adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir (Kiruba *et al.* 2014; Song *et al.* 2015).

4.5. Malahit yeşili adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Kısım 3.3.3.e'de yapılan adsorpsiyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak belirli sıcaklıklarda adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlarla Şekil 4.9-4.10'daki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.9. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=40$ mg/L pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)



Şekil 4.10. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=40$ mg/L pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

Her iki adsorbent içinde malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi, sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Dolayısıyla adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu bulunmuştur. Şekil 4.9'da KNKyla malahit yeşilinin adsorpsiyon işlemi, 25°C'de adsorpsiyon yüzdesi %80,24 iken, 40°C sıcaklığa yükseltildiğinde %99,17 olmaktadır. 50°C'de ise 40°C'ye göre önemli ölçüde bir değişim olmadığı görülmüştür. Şekil 4.9'da adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi; 25°C'de 16,05 mg/g'dan, 50°C'de 19,91 mg/g'a yükselmiştir.

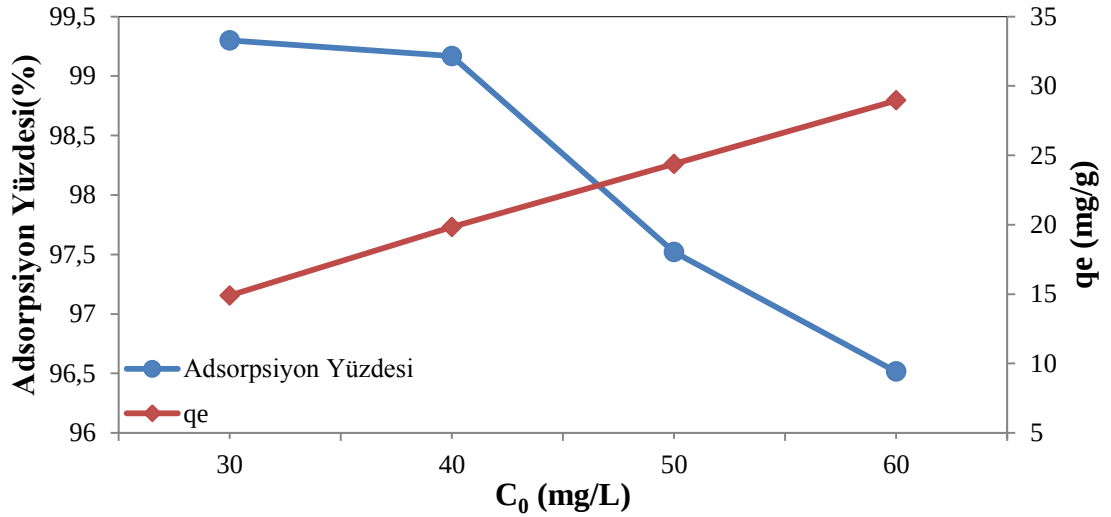
Şekil 4.10'da NZVI-adsorbentinin, 25°C'de adsorpsiyon yüzdesi %75,23 iken, 40°C'de %95,99'a yükselmiştir. Bu adsorbent için 40°C'den sonra önemli bir değişim olmamıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 25°C'de 15,05 mg/g'dan, 50°C'de 19,79 mg/g'a yükselmiştir.

Adsorbentler için; sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artış nedeni, adsorbent yüzeyinde bağ ayrılmasına bağlı olarak gözeneklerin genişlemesi ve yeni aktif alanların oluşmasıdır. Buna ek olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent gözeneklerine difüzyon hızı, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Fakat adsorpsiyon işlemi 40°C'den sonra, aktif

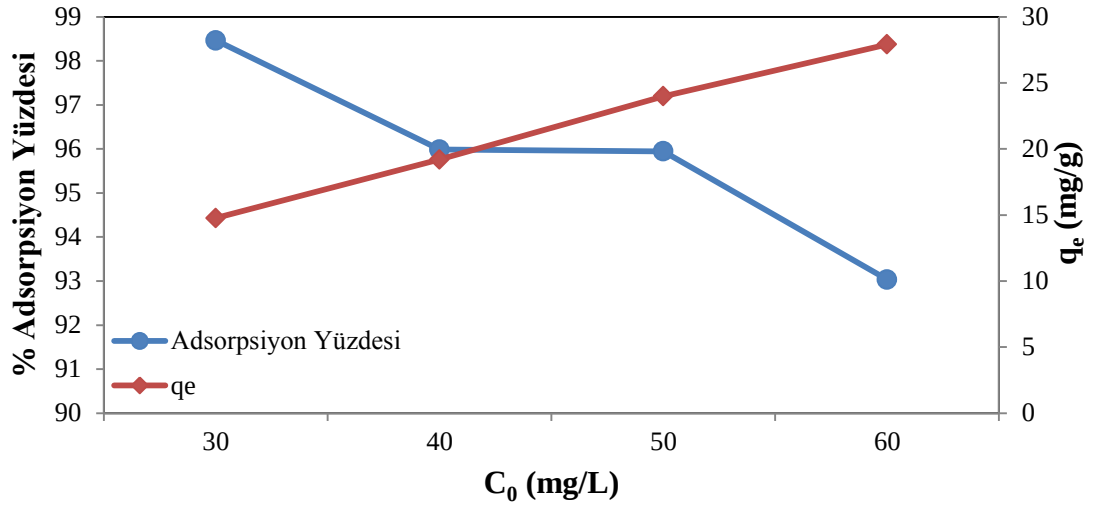
alanların adsorbat ile dolmasından dolayı yavaşlamaktadır (Wang and Yan 2011; Karaçetin *et al.* 2014; Song *et al.* 2015; Reffas *et al.* 2016; Saeed *et al.* 2016).

4.6. Malahit yeşili adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Kısım 3.3.3.f’da yapılan adsorpsiyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak belirli malahit yeşili başlangıç konsantrasyonlarında adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlarla Şekil 4.11-4.12’deki grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.11. KNK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk T=40°C)



Şekil 4.12. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk T=40°C)

Başlangıç konsantrasyonun 30 mg/L'den 60 mg/L'ye artmasıyla, Şekil 4.11'de MY'nin adsorpsiyon yüzdesi %99,30'dan %96,51'e azalırken, MY'nin adsorpsiyon kapasitesi 14,89'dan 28,95 mg/g'a yükselmiştir. Şekil 4.12'de ise MY'nin adsorpsiyon yüzdesi %98,46'dan %93,04'e ve MY'nin adsorpsiyon kapasitesinin 14,77'den 27,91 mg/g'a değişmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun artması, adsorbentlerin mevcut aktif alanların dolması nedeniyle MY'nin adsorpsiyon yüzdesinde azalma meydana gelmiştir (Ahmad and Alzori 2011; Banarje *et al.* 2015; Guechi and Hamdaoui 2016). Birim adsorbent başına adsorbe edilen MY miktarının artmasının sebebi, adsorbent yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla daha fazla difüzyon gerçekleşmesidir (Kocaoba *et al.* 2007).

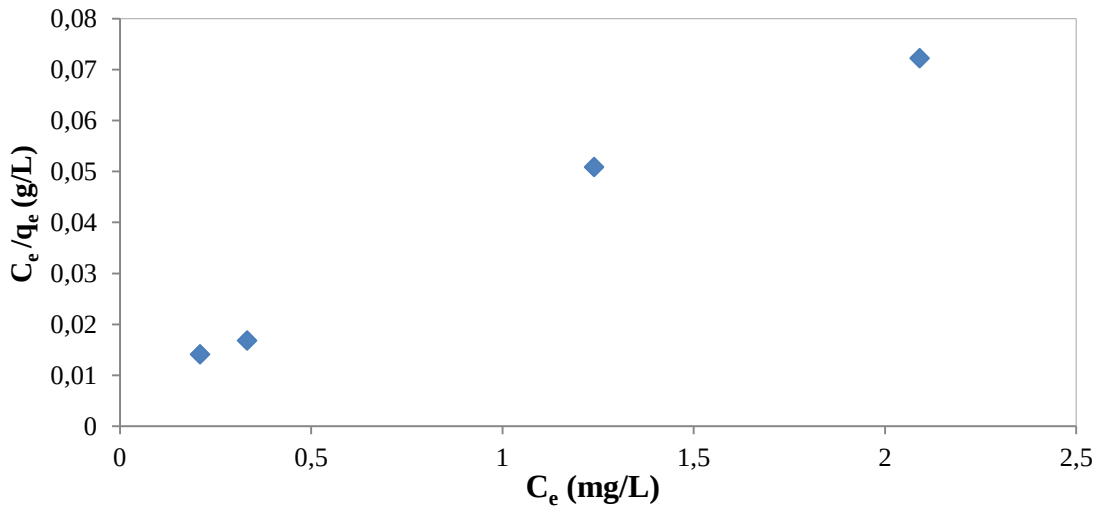
4.7. İzoterm çalışmaları

Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için, deneysel veriler kullanılarak en uyumlu adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi için 40°C'de, 250 rpm karıştırma hızında, pH'ın 5,0'de ve 0,1 g adsorbent miktarı sabit parametreleri ile malahit yeşili çözeltisinin

adsorpsiyonundan elde edilen veriler; sulu çözeltilerde yaygın kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Redlich-Peterson izotermlerine uygulanmıştır.

4.7.1. Langmuir izotermi

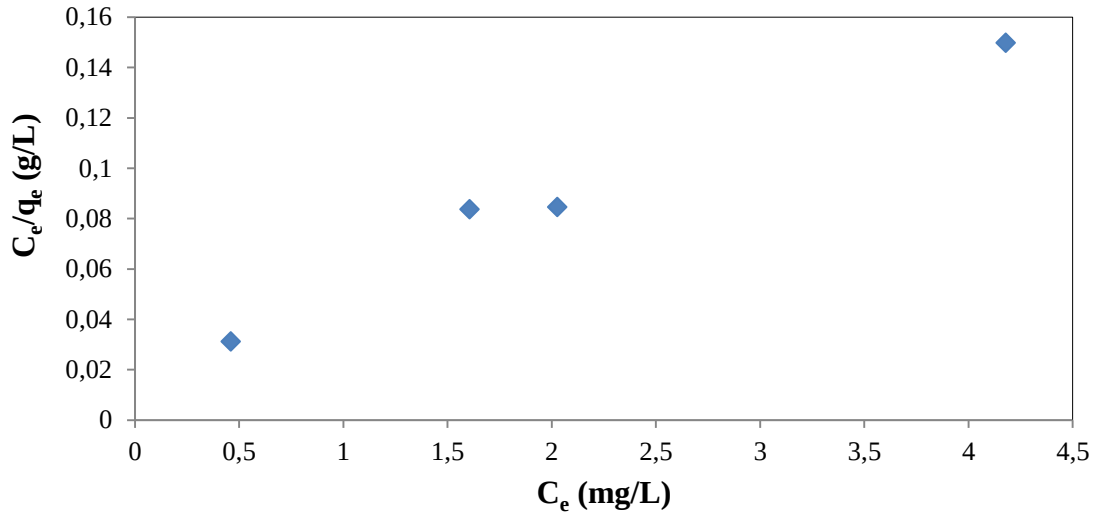
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deney sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.13-4.14’de gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.1-4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.13. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği ($T=40^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1 g $t=90$ dk)

Çizelge 4.1. KNK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Langmuir Sabitleri	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
40°C	31,45	4,13	0,992	$8,00 \cdot 10^{-3}$ (30 mg/L)
				$6,17 \cdot 10^{-3}$ (40 mg/L)
				$4,82 \cdot 10^{-3}$ (50 mg/L)
				$4,02 \cdot 10^{-3}$ (60 mg/L)



Şekil 4.14. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

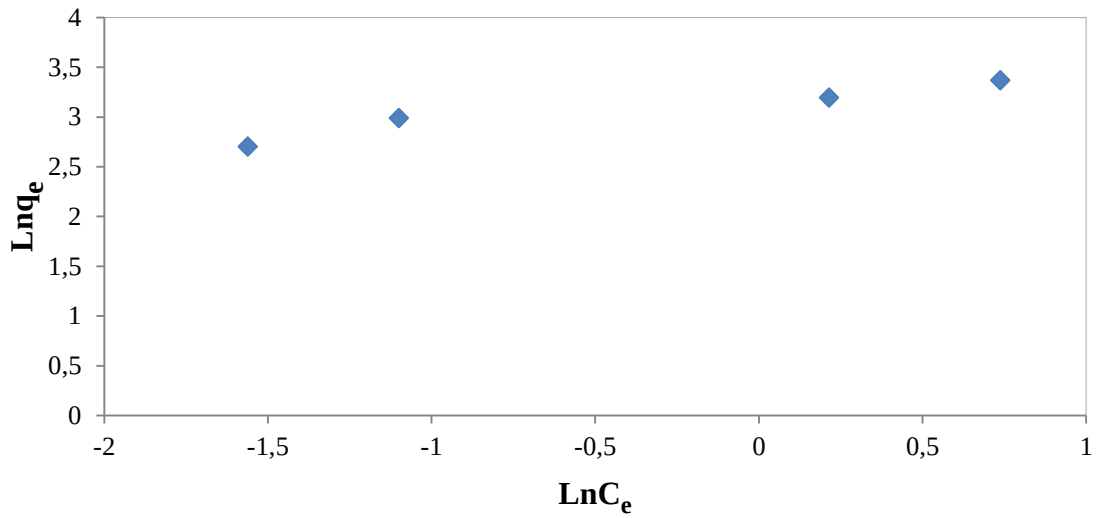
Çizelge 4.2. NZVI-adsorbent için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Langmuir Sabitleri	q_m (mg /g)	b (L/mg)	R^2	R_L
40°C	32,47	1,31	0,977	0,0248(30 mg/L)
				0,0187(40 mg/L)
				0,015(50 mg/L)
				0,0126(60 mg/L)

Çizelge 4.1 ve 4.2’de KNK ve NZVI-adsorbent için adsorbent tek tabaka kapasitesi (q_m) sırasıyla MY için 31,45 ve 32,47 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.13-4.14’teki Langmuir izoterm grafiklerinin korelasyon katsayıları 0,992 ve 0,977’dir. Langmuir izotermi esas karakteristik denge faktörü (R_L) ise 30-60 mg/L başlangıç konsantrasyonu nda KNK ve NZVI-adsorbent için sırasıyla $8,00 \cdot 10^{-3}$ - $4,02 \cdot 10^{-3}$ ve 0,0248-0,0126 olarak bulunmuştur. Bu değerler $0 < R_L < 1$ olduğu için her iki adsorbentin adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermiştir (Kiruba *et al.* 2014).

4.7.2. Freundlich izotermi

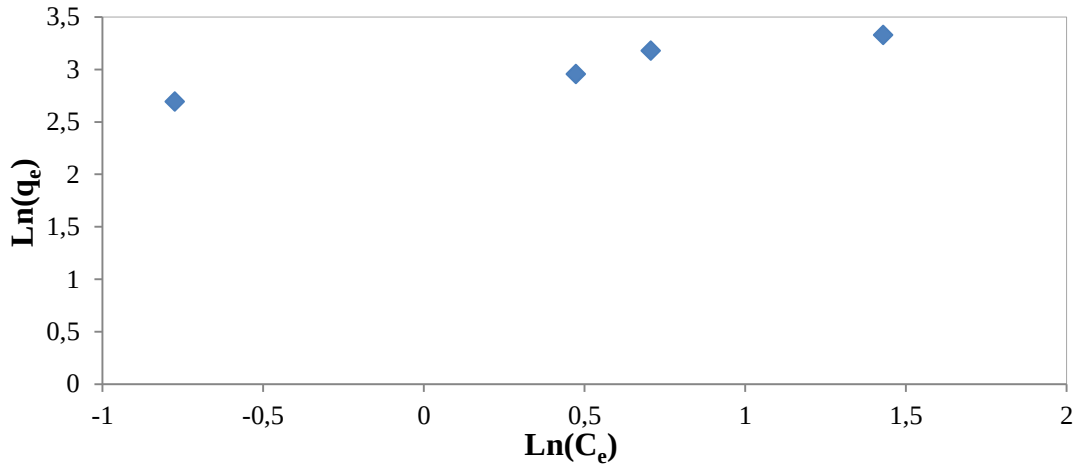
KNK ve NZVI-adsorbent ile elde edilen deneysel veriler kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.15-4.16'da gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.3-4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.15. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.3. KNK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Freundlich Sabitleri	$K_F \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	$n \text{ (g/L)}$	R^2
40°C	23,84	3,91	0,936



Şekil 4.16. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

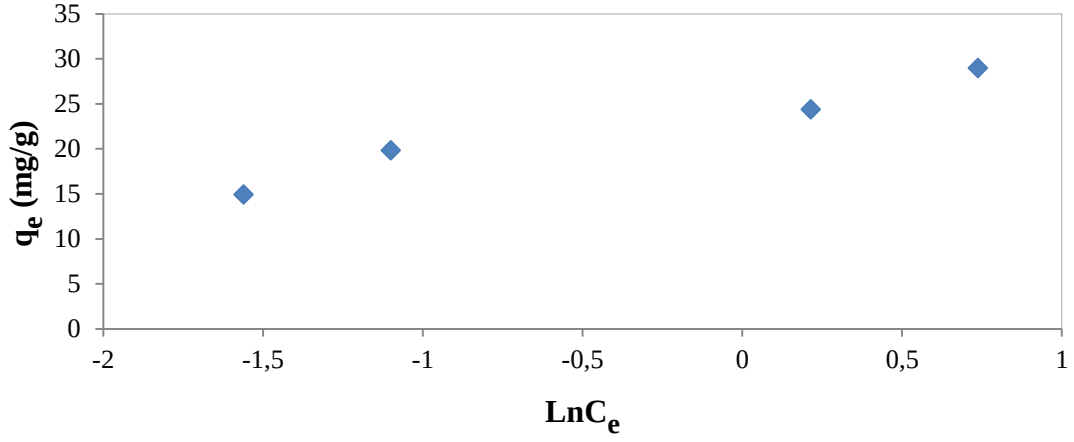
Çizelge 4.4. NZVI-adsorbent için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Freundlich Sabitleri	$K_F \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	$n \text{ (g/L)}$	R^2
40°C	1,34	0,34	0,946

Çizelge 4.3-4.4’de KNK ve NZVI-adsorbent için Freundlich izotermi korelasyon katsayıları 0,936 ve 0,946’dır. Freundlich izoterm heterojenlik faktörü (n) sırasıyla 3,91 ve 0,34 g/L olarak bulunmuştur. Heterojenlik faktörü olarak bilinen n parametresi, adsorpsiyonun n=1 için lineer, n>1 için kimyasal veya n<1 için fiziksel bir süreç olduğunu göstermektedir. MY’nin adsorpsiyonu; KNK üzerine kimyasal iken, NZVI-adsorbenti üzerine fiziksel işlem olarak gerçekleşmiştir (Ghasemi *et al.* 2016).

4.7.3. Temkin izotermi

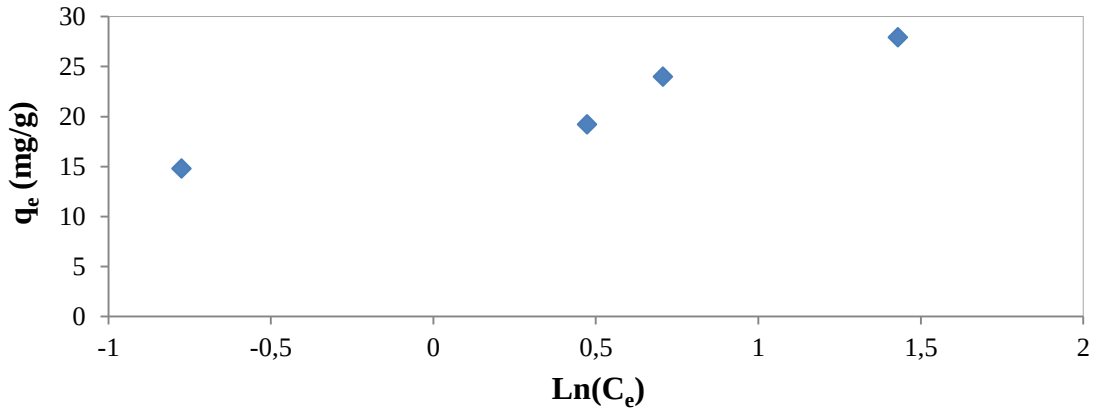
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deney sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.17-4.18’de gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.5-4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.17. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.5. KNK için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Temkin Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/g)	B	R^2
40°C	476,95	86,49	5,46	0,957



Şekil 4.18. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

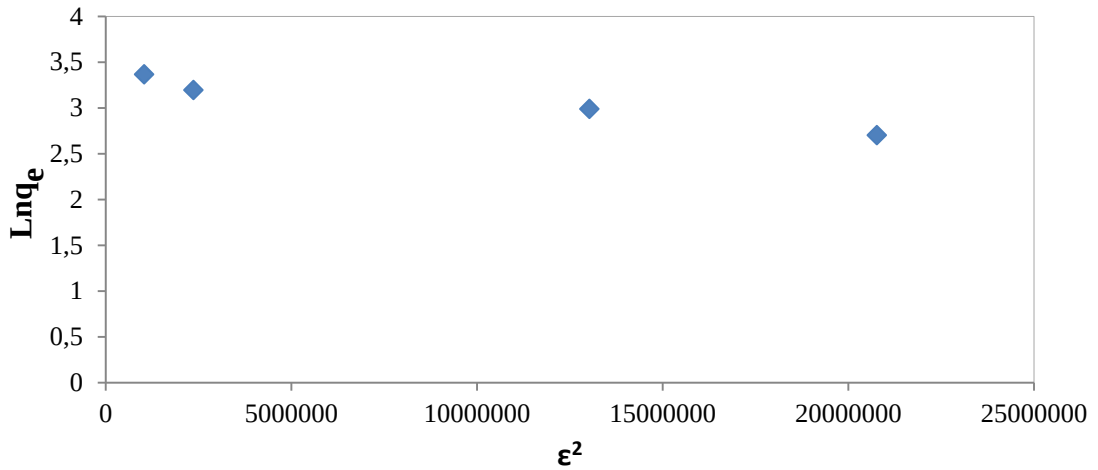
Çizelge 4.6. NZVI-adsorbent için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Temkin Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/g)	B	R^2
40°C	435,25	22,86	5,98	0,922

Temkin izotermi, adsorbent-adsorbat etkileşiminden dolayı yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsorpsiyonla ile doğrusal olarak düşeceğini varsaymaktadır. Adsorpsiyon, bağlanma enerjilerin düzgün dağılımı ile karakterize edilir. Çizelge 4.5-4.6'da KNK ve NZVI-adsorbent için Temkin izotermi korelasyon katsayıları 0,957 ve 0,922 olarak bulunmuştur. Temkin sabiti B ise 5,46 ve 5,98'dir. B değeri adsorpsiyon ısısı ile ilişkili olduğu için bulunan değerin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik bir işlem olduğunu işaret etmektedir. (Ahmad and Alrozi 2010. Ahmad *et al.* 2015).

4.7.4. Dubinin–Radushkevich izotermi

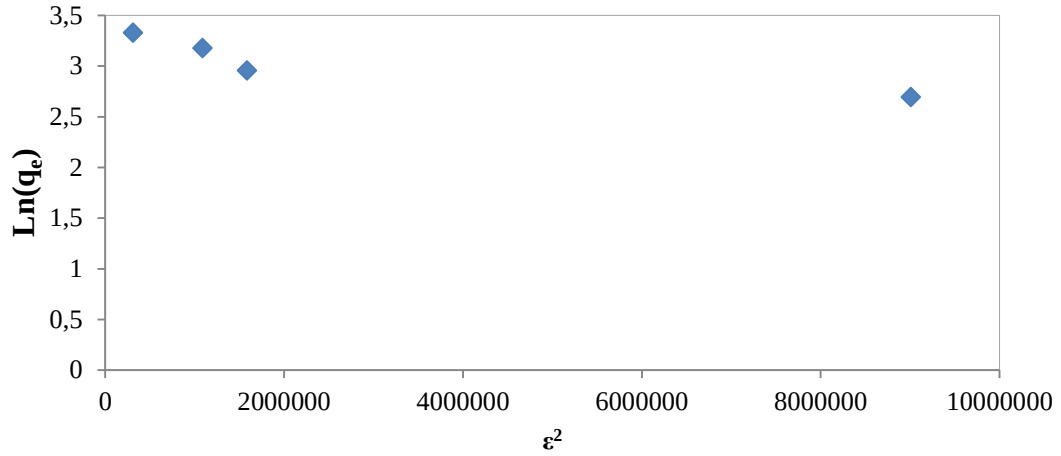
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deney sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.19-4.20'de gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.7-4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.19. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.7. KNK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Dubinin–Radushkevich Sabitleri	q_s (mg/g)	$B(\text{mol}^2/\text{j}^2)$	R^2	$E(\text{kJ/mol})$
40°C	28,23	$3,0 \cdot 10^{-8}$	0,957	4,08



Şekil 4.20. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30 dk)

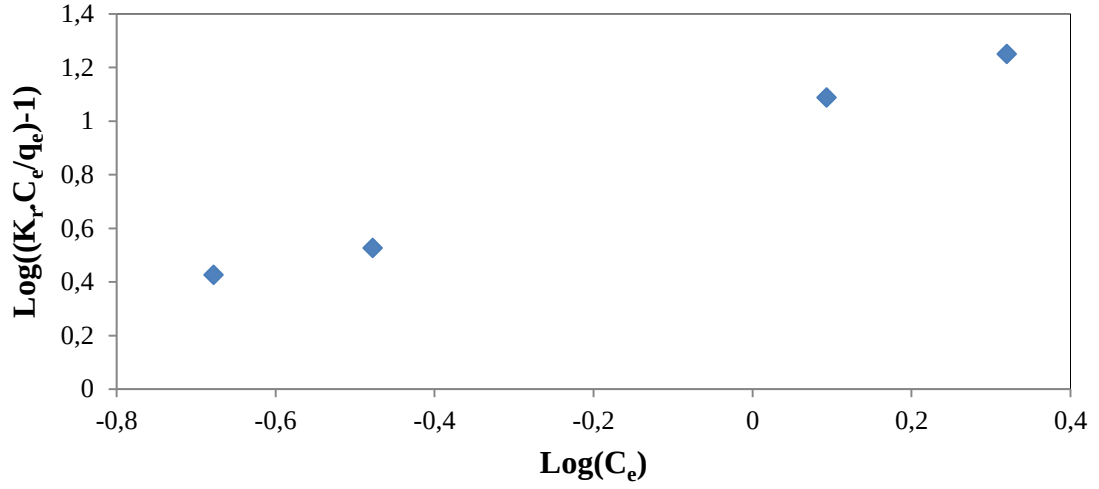
Çizelge 4.8. NZVI-adsorbent için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Dubinin–Radushkevich Sabitleri	q_s (mg/g)	$B(\text{mol}^2/\text{j}^2)$	R^2	$E(\text{kJ/mol})$
40°C	25,09	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,801	2,89

Çizelge 4.7-4.8’de KNK ve NZVI-adsorbent için Dubinin–Radushkevich izoterm korelasyon katsayıları 0,957 ile 0,801 olarak bulunmuştur. Dubinin–Radushkevich izotermi için; adsorpsiyon enerjisi E, 8 kJ/mol’den düşükse, işlem fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilirken; E, 20 ila 40 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon olduğu varsayılmıştır. E değeri 8-16 kJ/mol’de ise kimyasal bir iyon değişim süreci olduğu söylenmiştir (Ghasemi *et al.* 2016). Bu çalışmada E değeri KNK ve NZVI-adsorbent için 4,08 ve 2,89 kJ/mol olarak bulunduğu için işlem fiziksel adsorpsiyondur.

4.7.2. Redlich-Peterson izotermi

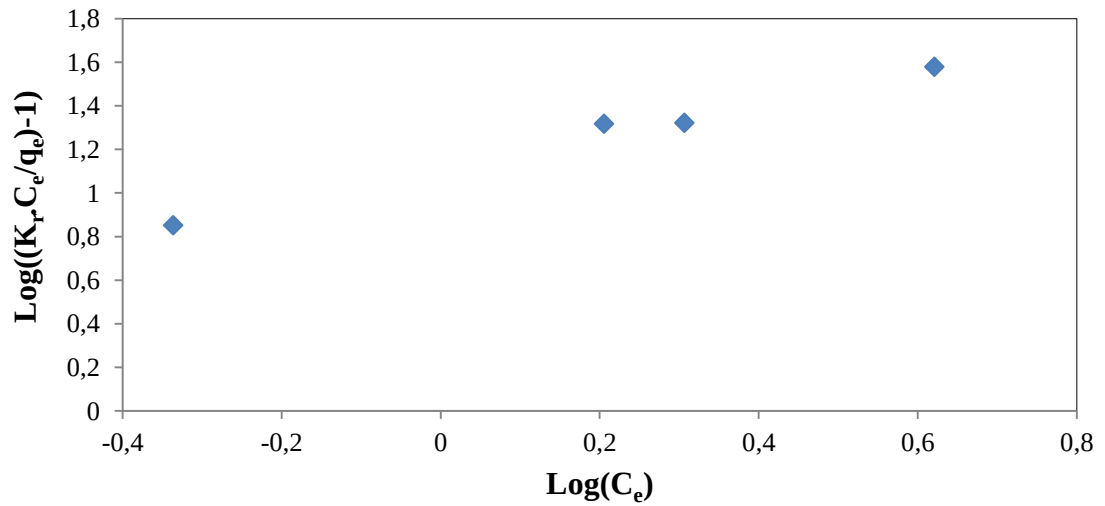
KNK ve NZVI-adsorbent ile elde edilen deneysel veriler kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.21-4.22’de gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.9-4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.21. KNK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.9. KNK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Redlich-Peterson Sabitleri	K _r (L/g)	β	R ²	α _R (L/mg)
40°C	129,87	0,87	0,993	9,60



Şekil 4.22. NZVI-adsorbent için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=30dk)

Çizelge 4.10. NZVI-adsorbent için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Redlich-Peterson Sabitleri	K_r (L/g)	β	R^2	α_R(L/mg)
40°C	42,55	0,76	0,989	13,07

Çizelge 4.9-4.10'da KNK ve NZVI-adsorbent için Redlich-Peterson izotermi korelasyon katsayıları 0,993 ve 0,989 olarak bulunmuştur. Redlich-Peterson izotermine göre β değeri 0 ile 1 arasında bir değer alır ve yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermine (β değeri 0'a yaklaşır) uyum sağlarken, düşük konsantrasyonlarda Langmuir izotermine (β değeri 1'e yaklaşır) uyum sağladığını belirtmektedir. Bu çalışmada KNK ve NZVI-adsorbent için β değeri 0,87 ile 0,76 olarak bulunduğu için Langmuir izotermine uyum sağlamaktadır (Redlich and Peterson 1959; Kooh *et al.* 2016).

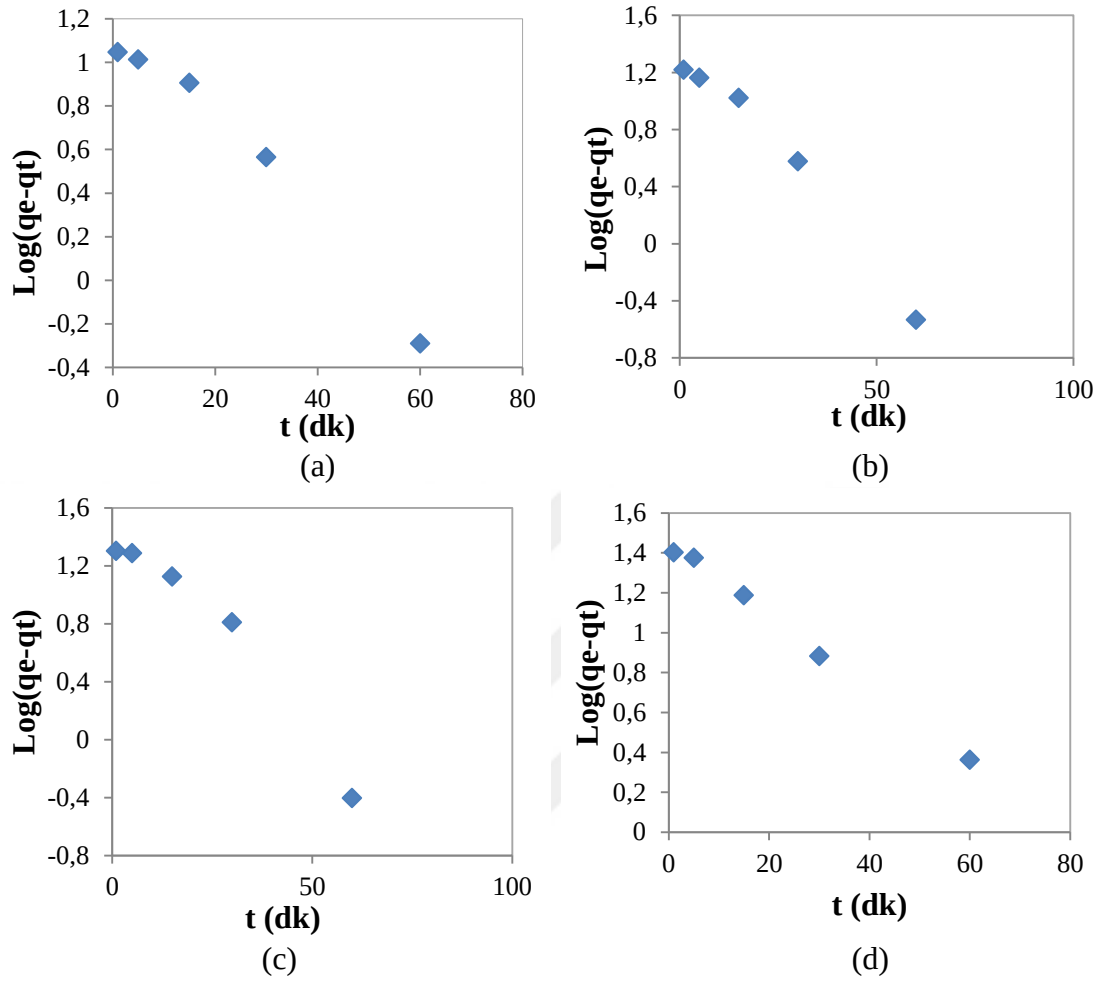
Bütün izoterm verilerinin çizelgeleri incelendiğinde, malahit yeşilinin adsorpsiyonunda Her iki adsorbent içinde uygun izoterm, yüksek R^2 değerlerinden dolayı Langmuir izotermi olarak bulunmuştur (Karaçetin *et al.* 2014; Shayesteh *et al.* 2016).

4.8. Kinetik çalışmaları

Malahit yeşilinin adsorbentler üzerine adsorpsiyon sürecini kontrol eden basamağın belirlenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modelleri incelenmiştir. Bu çalışmada MY'nin 30-60 mg/L'lik çözeltilerinin 40°C sıcaklıkta, 250rpm karıştırma hızında, 0,1g adsorbent miktarında ve pH 5,0'te yapılan deney sonuçları kullanılmıştır.

4.8.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

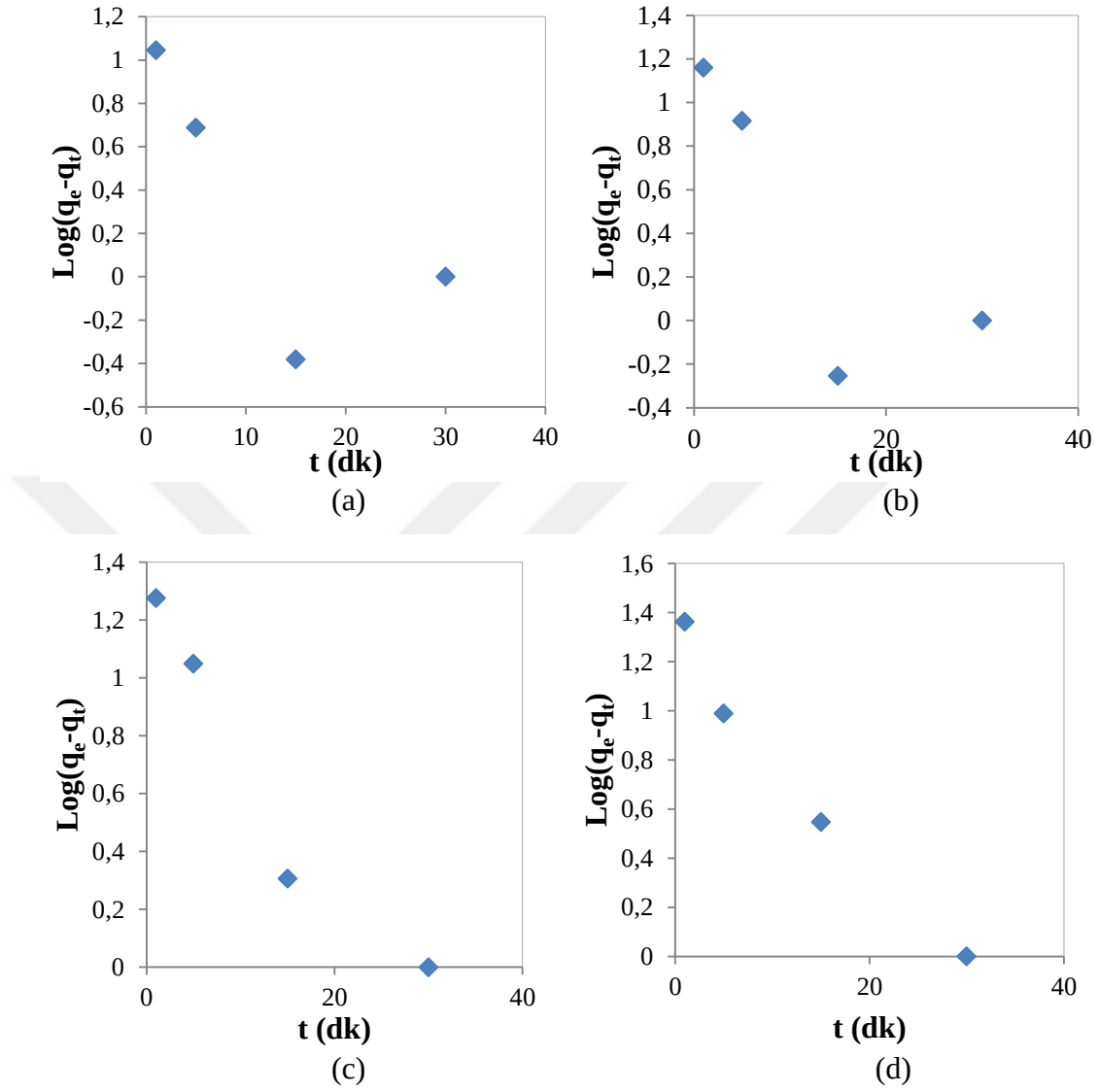
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.23-4.24'de ve grafiklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11-4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.23. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.11. KNK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

Yalancı Birinci Derece Model Sabitleri	K_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) (hesaplanan)	R^2	q_e (mg/g) (deneysel)
30 mg/L	0,053	14,43	0,975	14,88
40 mg/L	0,069	20,48	0,977	19,83
50 mg/L	0,067	29,70	0,955	24,40
60 mg/L	0,042	27,68	0,998	28,95



Şekil 4.24. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalnızca birinci derece reaksiyon kinetiği modeli ($T=40^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1g $t=30\text{dk}$)

Çizelge 4.12. NZVI-adsorbent için yalnızca birinci derece reaksiyon kinetiğini ait elde edilen verilerin tablosu

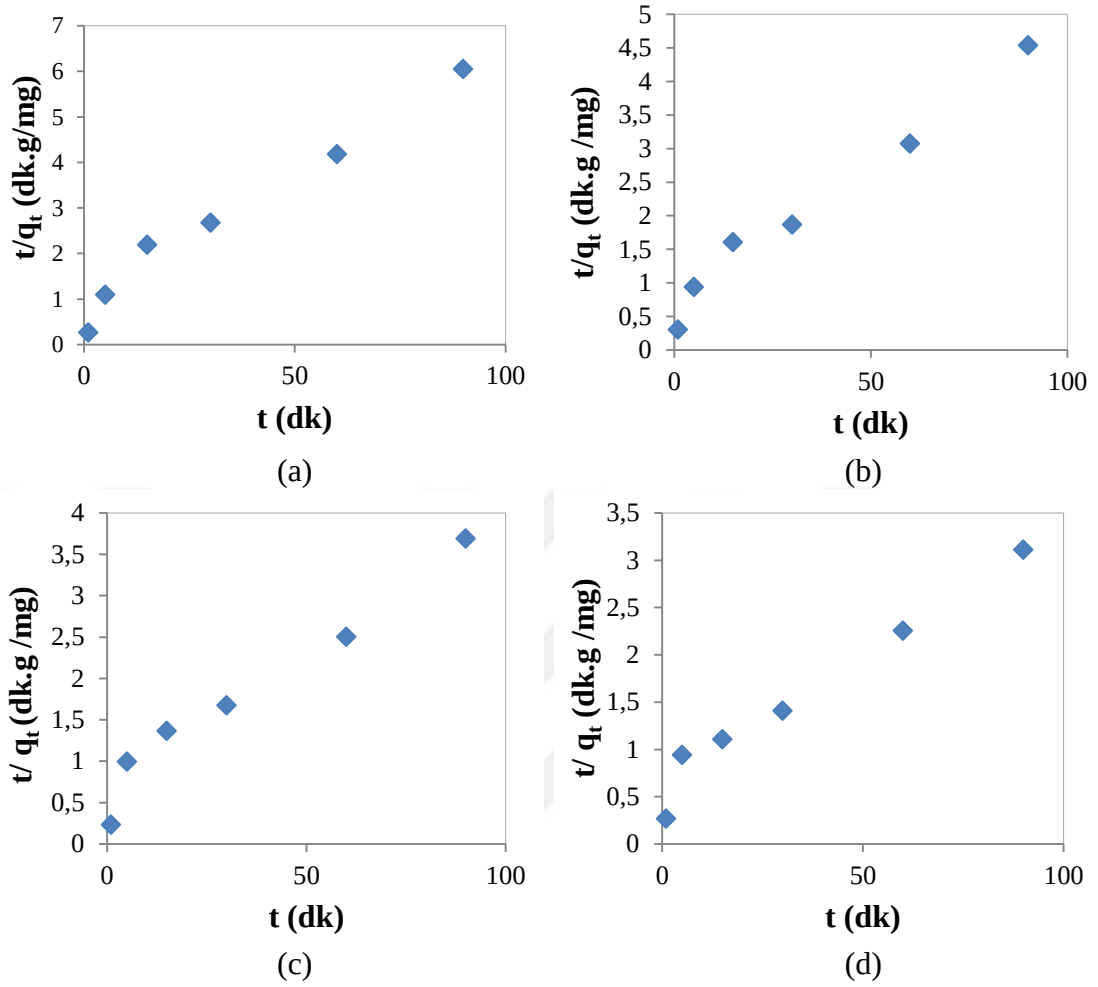
Yalnızca Birinci Derece Model Sabitleri	$K_1 (\text{dk}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$ (hesaplanan)	R^2	$q_e (\text{mg/g})$ (deneysel)
30 mg/L	0,085	6,42	0,543	14,77
40 mg/L	0,098	9,93	0,638	19,20
50 mg/L	0,103	16,93	0,921	23,99
60 mg/L	0,103	19,79	0,973	27,91

Çizelge 4.11 incelendiğinde KNK için yalancı birinci derece kinetik model korelasyon katsayıları 1'e yakındır. Bununla birlikte Şekil 4.23'teki grafiklerden hesaplanan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan q_e değerlerine bezerlik göstermesi, MY'nin KNK üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modele, diğer modellerden daha fazla uyduğu görülmüştür.

Çizelge 4.12 incelendiğinde ise NZVI-adsorbent için yalancı birinci derece kinetik model korelasyon katsayıları özellikle 30 ve 40 mg/L için 1'den oldukça uzaktır. Bunun yanı sıra deneysel olarak bulunan q_e değerleri Şekil 4.24'teki grafiklerden hesaplanan q_e değerlerine yakınlık göstermemesi nedeniyle birinci derece kinetik modelin MY'nin adsorpsiyon çalışması için uygun olmadığı görülmüştür.

4.8.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

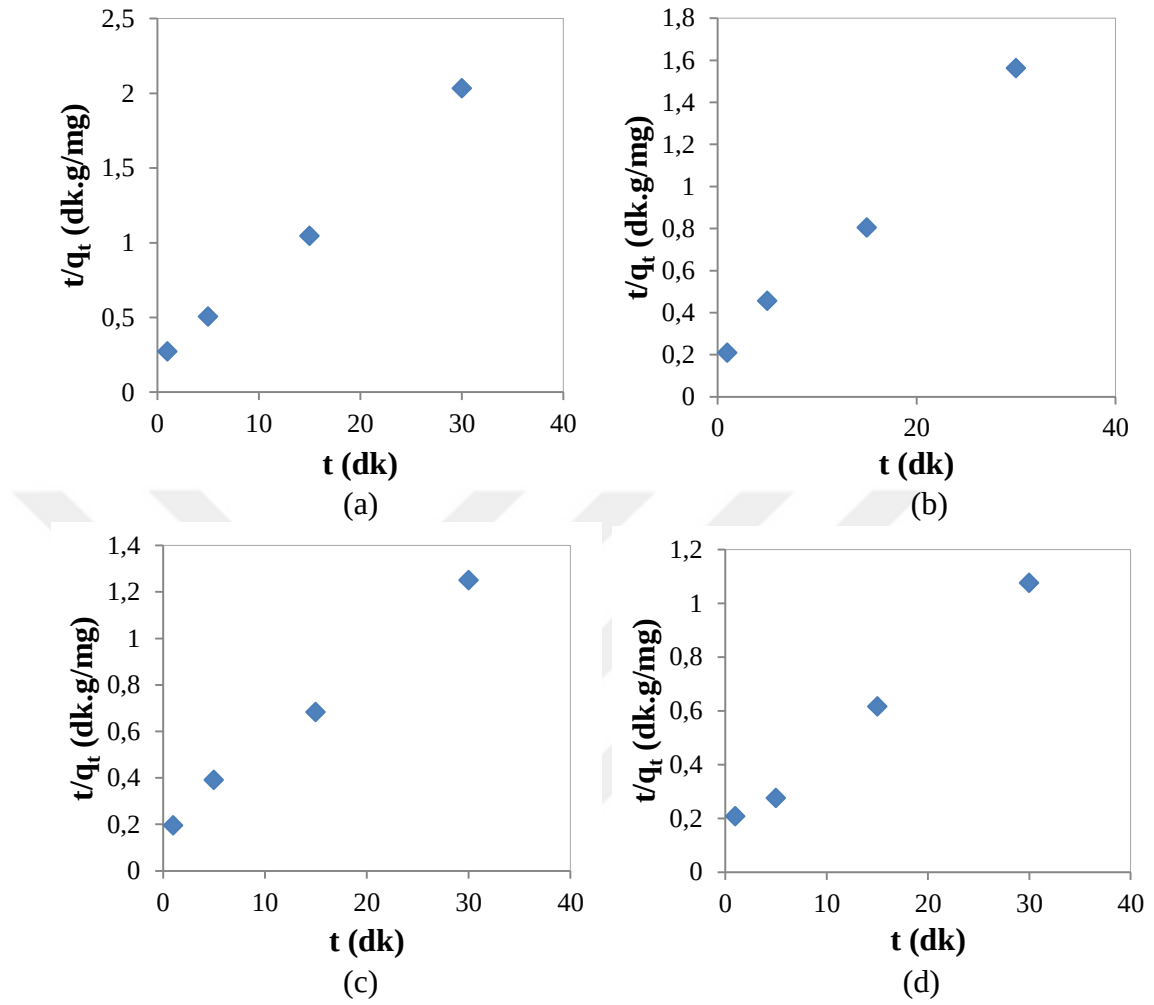
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.25-4.26'da ve grafiklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13-4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.25. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1g $t=90\text{dk}$)

Çizelge 4.13. KNK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

Yalancı ikinci Derece Model Sabitleri	$K_2(\text{mg/g.dk})$	$q_e(\text{mg/g})$ (hesaplanan)	R^2	$q_e(\text{mg/g})$ (deneysel)
30 mg/L	0,0047	16,86	0,971	14,88
40 mg/L	0,0026	23,98	0,950	19,83
50 mg/L	0,0019	29,41	0,959	24,40
60 mg/L	0,0015	35,09	0,966	28,95



Şekil 4.26. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ($T=40^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1 g $t=30$ dk)

Çizelge 4.14. NZVI-adsorbent için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

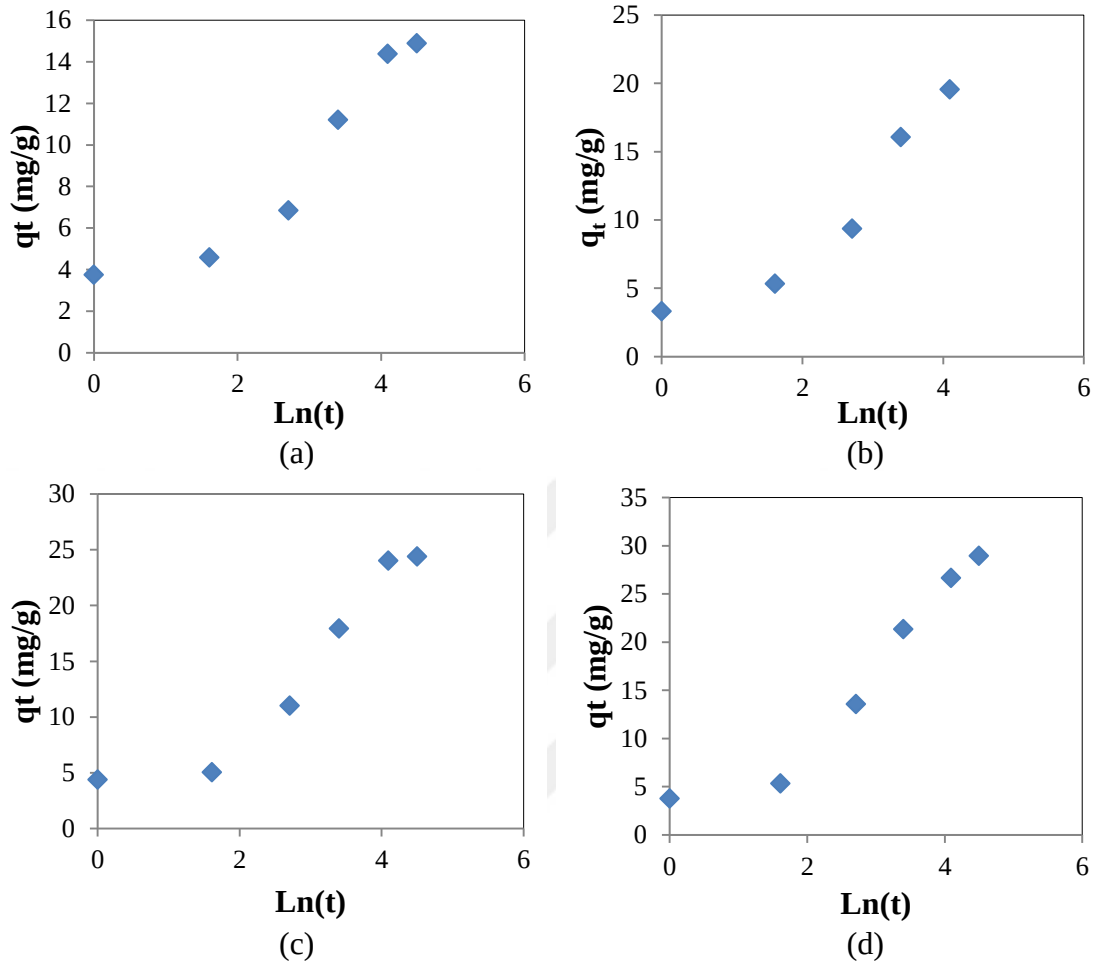
Yalancı ikinci Derece Model Sabitleri	$K_2(\text{mg/g.dk})$	$q_e(\text{mg/g})$ (hesaplanan)	R^2	$q_e(\text{mg/g})$ (deneysel)
30 mg/L	0,019	16,53	0,998	14,77
40 mg/L	0,012	21,98	0,994	19,20
50 mg/L	0,007	28,17	0,996	23,99
60 mg/L	0,006	32,57	0,997	27,91

Çizelge 4.13 incelendiğinde ise KNK, yalancı ikinci derece kinetik model korelasyon katsayıları yalancı birinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayıları ile karşılaştırıldığında 1'e daha uzaktır. Ayrıca deneysel olarak bulunan q_e değerlerinin Şekil 4.25'teki grafikten hesaplanan q_e değerleri ile karşılaştırıldığında birbirinden uzak olduğu görülmüştür. Bu nedenle yalancı ikinci derece kinetik model MY'nin adsorpsiyon çalışması için uygun değildir.

Çizelge 4.14 incelendiğinde için yalancı ikinci derece kinetik model korelasyon katsayıları 1'e çok yakın çıkmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelden hesaplanan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan q_e değerlerine; birinci yalancı kinetik modele göre daha yakın bulunmuştur. MY' adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele, diğer modellerle karşılaştırıldığında daha iyi uymaktadır.

4.8.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli

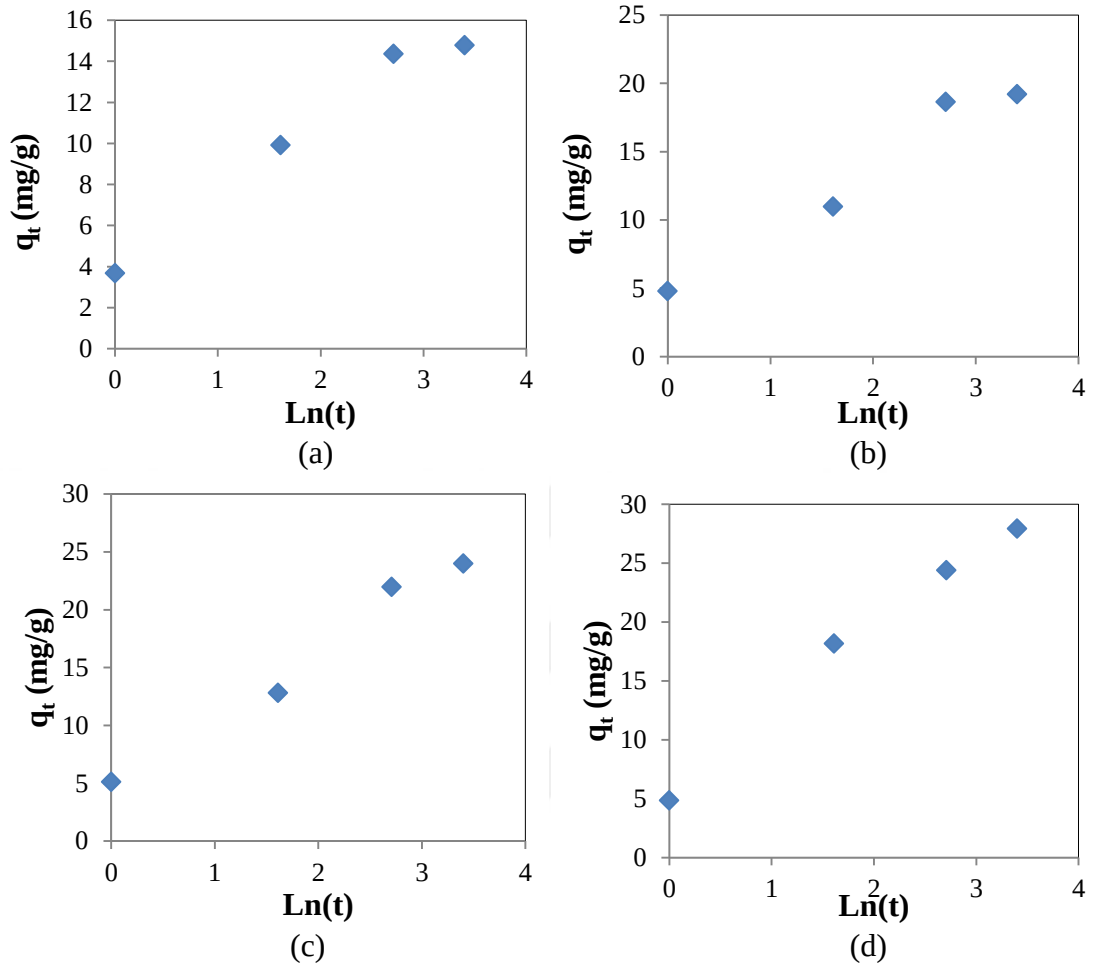
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.27-4.28'de ve grafiklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15-4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.27. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L’lik malahit yeşili adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli ($T=4^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1 g $t=90$ dk)

Çizelge 4.15. KNK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

Elovich Modeli Sabitleri	$\alpha(\text{mg/g.dk})$	$\beta(\text{mg/g.dk})$	R^2
30 mg/L	5,41	0,37	0,879
40 mg/L	4,87	0,22	0,894
50 mg/L	5,88	0,20	0,884
60 mg/L	6,12	0,16	0,916



Şekil 4.28. NZVI-adsorbenti ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli ($T=40^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1 g $t=90$ dk)

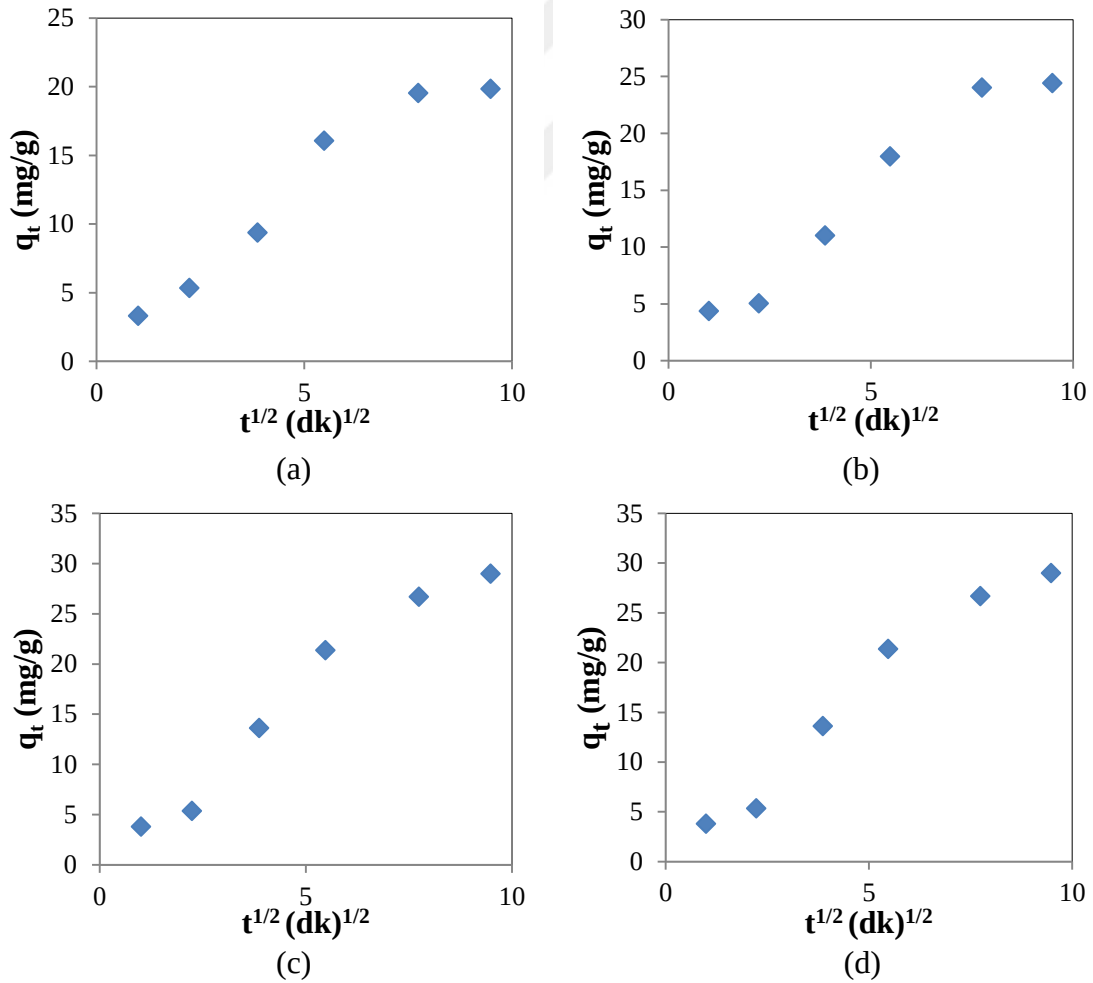
Çizelge 4.16. NZVI-adsorbenti için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

Elovich Modeli Sabitleri	$\alpha(\text{mg/g.dk})$	$\beta(\text{mg/g.dk})$	R^2
30 mg/L	11,19	0,29	0,973
40 mg/L	12,54	0,22	0,967
50 mg/L	13,02	0,18	0,981
60 mg/L	15,70	0,15	0,987

Şekil 4.27-4.28 ve Çizelge 4.15-4.16 incelendiğinde Elovich reaksiyon kinetik modelin korelasyon katsayılarının diğer modellerle karşılaştırıldığında 1'den daha uzak olması 1'e yakın olmaması nedeniyle KNK ve NZVI-adsorbent çalışmaları için uygun kinetik model olmadığı görülmüştür.

4.8.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

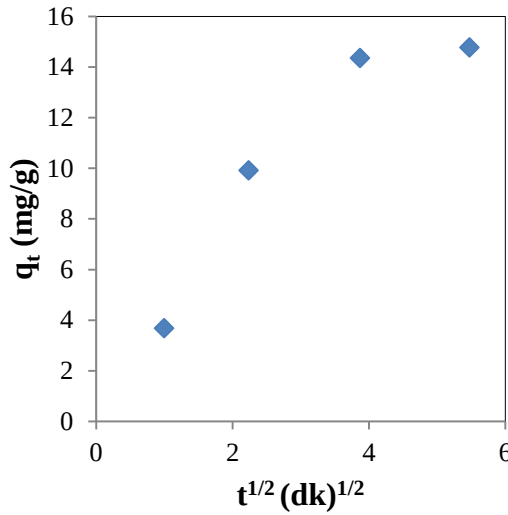
KNK ve NZVI-adsorbent ile yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.29-4.30'da ve grafiklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17-4.18'de verilmiştir.



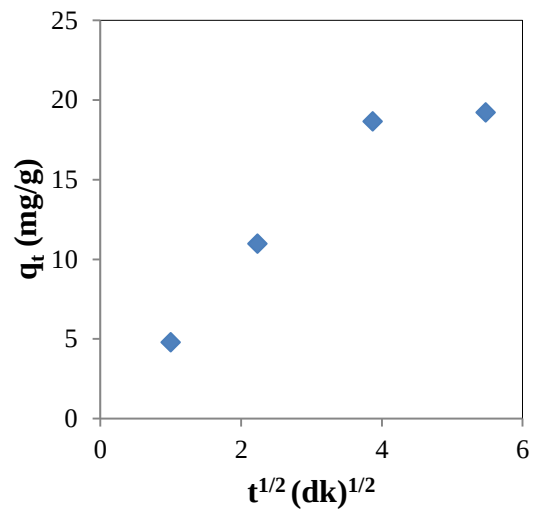
Şekil 4.29. KNK ile (a)30 mg/L (b)40 mg/L (c)50 mg/L ve (d)60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=40°C pH=5,0 Ads. Mik.=0,1 g t=90 dk)

Çizelge 4.17. KNK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

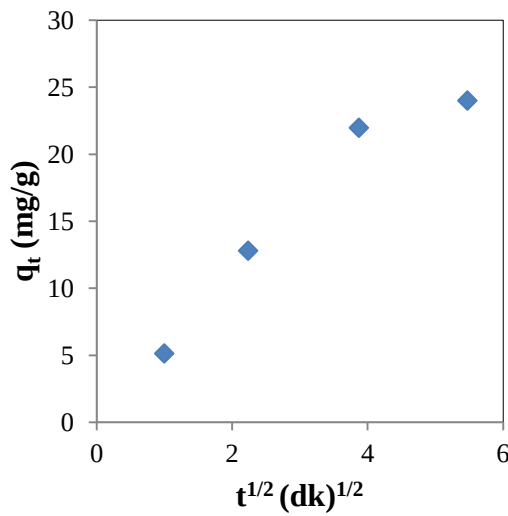
Partikül içi Difüzyon Model Sabitleri	$K_i(\text{mg/g.dk}^2)$	C	R^2
30 mg/L	1,47	1,95	0,960
40 mg/L	2,23	1,47	0,857
50 mg/L	2,70	1,02	0,954
60 mg/L	3,24	0,49	0,962



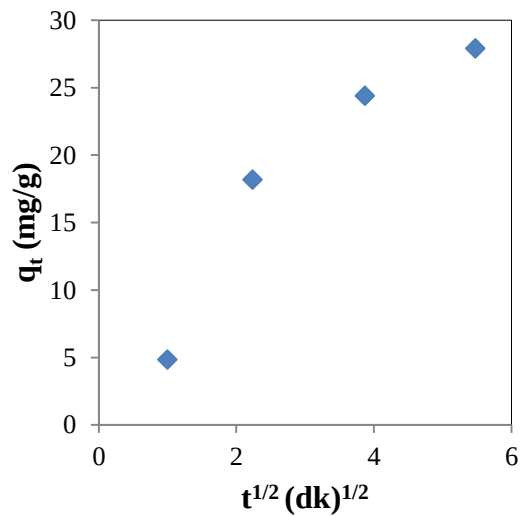
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.30. NZVI-adsorbenti ile (a) 30 mg/L (b) 40 mg/L (c) 50 mg/L ve (d) 60 mg/L'lik malahit yeşili adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli ($T=40^\circ\text{C}$ $\text{pH}=5,0$ Ads. Mik.=0,1 g $t=90$ dk)

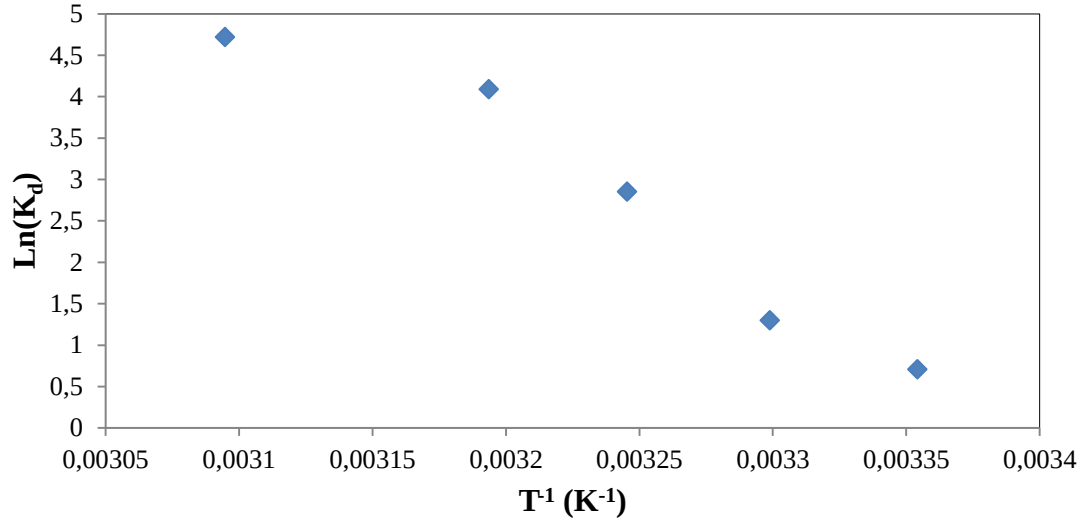
Çizelge 4.18. NZVI-adsorbenti için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen verilerin tablosu

Partikül içi Difüzyon	$K_i(\text{mg/g.dk}^2)$	C	R^2
Model Sabitleri			
30 mg/L	2,45	2,96	0,858
40 mg/L	3,34	2,89	0,899
50 mg/L	4,32	2,38	0,932
60 mg/L	4,90	3,40	0,884

Şekil 4.29-4.30 ve Çizelge 4.17-4.18’de görüldüğü gibi partikül içi difüzyon reaksiyon kinetik modelin korelasyon katsayılarının birbirleri ile tutarsız ve diğer uygun modellerin korelasyon katsayılarından düşük olması sebebiyle KNK ve NZVI-adsorbent çalışmaları için uygun kinetik model olmadığı görülmüştür.

4.9. Termodinamik çalışmalar

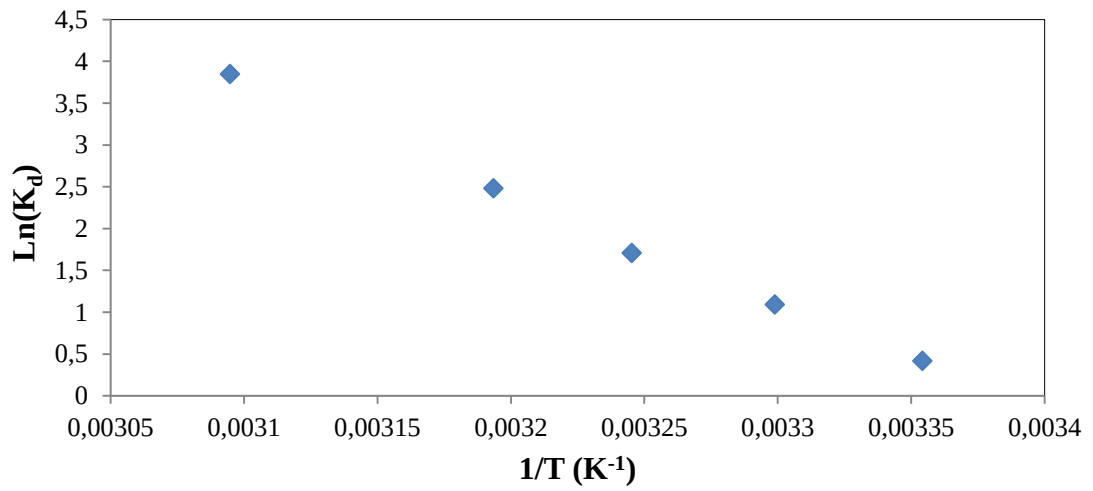
Malahit yeşilinin nar kabuğundan KNK ve NZVI-adsorbent üzerine adsorpsiyonu için entalpi, entropi ve serbest enerji gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon termodinamiğini belirlemek için; pH’ı 5,0; 40 mg/L MY çözeltisi; 25-50°C farklı sıcaklıklar, 0,1 g adsorbent parametreleri ile çalışılmıştır. Bu veriler kullanılarak entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve serbest enerji (ΔG°) değişim parametreleri; Şekil 4.31-4.32’deki grafiklerin kayma noktası ve eğiminden yararlanılarak bulunmuştur. Sonuçlar; Çizelge 4.19-4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.31. KNK ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamiğe ait grafiği

Çizelge 4.19. KNK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu

T(C°)	$\Delta H^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{kJ/molK})$	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ/mol})$
25	139,30	0,47	-1,92
30			-4,29
35			-6,66
40			-9,03
50			-13,76



Şekil 4.32. NZVI-adsorbent ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamiğe ait grafiği

Çizelge 4.20. NZVI-adsorbent için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu

T(C°)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
25	110,27	0,37	-0,89
30			-2,75
35			-4,62
40			-6,48
50			-10,21

Çizelge 4.19-20’de adsorbentlerin ΔS° değerleri; KNK ve NZVI-adsorbent için 0,47 ile 0,37 kJ/mol.K bulunmuştur. ΔS° ’nin pozitif değeri ise katı-sıvı ara yüzünde düzensizliğin arttığını göstermektedir. (Wang and Yan 2011).

Çizelge 4.19-20’de görüldüğü gibi ΔH° değerleri; KNK ve NZVI-adsorbent için sırasıyla 139,30 ve 110,27 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° değerleri Her iki adsorbent içinde 0’dan büyük olduğu için, adsorpsiyonlar endotermik olarak gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon işleminde hangi kuvvetlerin etkili olduğu ΔH° değeri ile belirlenmektedir. ΔH° değeri Van der Waals kuvvetleri için 4-10 kJ/mol, hidrofobik bağ kuvveti için 5 kJ/mol, hidrojen bağ kuvveti için 2-40 kJ/mol, dipol bağ kuvveti için 2-29 kJ/mol ve kimyasal kuvvetler için >60 kJ/mol olarak verilmiştir (Njoku *et al.* 2014). Bu çalışmada adsorpsiyonların ΔH° değerleri 60 kJ/mol’den büyük çıktığı için kimyasal kuvvetlerin etkin olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyonun, ΔG° değerleri -20 kJ/mol’den daha büyük ise fiziksel, -80 ile -40 kJ/mol arasında kimyasal ve -20 ile -40 kJ/mol değerleri arasında ise iyonik adsorpsiyon olarak gerçekleşmektedir. Bu çalışmada, KNK için 25-50°C sıcaklık aralığında ΔG° değerleri -1,92 ila -13,76 kJ/mol arasında değişirken, NZVI-adsorbent için -0,89 ila -10,21 kJ/mol arasında değişmiştir. ΔG° , değerleri negatiftir ve sıcaklık arttıkça azalır. Bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve sıcaklık arttıkça kendiliğinden

gerçekleşme özelliğinin arttığını gösterir. (Sahan and Ozturk 2014; Ghasemi *et al.* 2016; Reffas *et al.* 2016).

ΔG° ve ΔH° değerlerine bakılarak her iki adsorbent içinde adsorpsiyonda, fiziksel adsopsiyonun yanında iyonik adsorpsiyonunda etkin olduğu düşünülmüştür.



5. SONUÇ

Kesikli proses yöntemi ile bir boyar madde olan malahit yeşilinin nar kabuğundan üretilen iki farklı adsorbenti ile giderim işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; adsorbent miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu incelenmiştir.

- Nar kabuğunun karbonizasyonu ile hazırlanan adsorbent için adsorpsiyon işleminin 90. dakikadan itibaren sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum NZVI-adsorbent ile yapılan adsorpsiyon prosesinde 30. dakikaya düşmüştür.
- Her iki adsorpsiyon işleminde de adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artmıştır.
- Adsorpsiyon proseslerinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.
- KNK için pH'ın 6,0 değerinde sabi koşullarda 90 dakika temas süresinde; MY'nin giderim yüzdesi %99,48 ve adsorpsiyon kapasitesi 19,9 mg/g olarak elde edilmiştir.
- NZVI-adsorbent için pH'ın 4,0 değerinde ve sabit koşullarda 30 dakika temas süresindeki MY'nin giderim yüzdesi %99,375 ve adsorpsiyon kapasitesi 19,87 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer adsorbentle karşılaştırıldığında bu süre 1/3 oranı kadar azalmıştır.
- Nar kabuğunun karbonizasyonu ile hazırlanan adsorbent için; 40°C sıcaklık, 40 mg/L, 6,0 pH, ve 0,1 g adsorbent miktarı optimum şartlar olarak belirlenmiştir.
- NZVI-adsorbent için optimum parametre değerleri; 40°C sıcaklık, 40mg/L, 4,0 pH, ve 0,1 g adsorbent miktarı olarak bulunmuştur.
- Adsorbentler, FTIR, SEM, BET analizi ile karakterize edilmiştir. Her iki adsorbentinde, SEM ve BET analizleri adsorpsiyon işlemi için gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.
- Kurutulmuş nar kabuklarının yüzey alanları 1,72 m²/g olarak belirlenmiştir. Ancak KNK'nın BET yüzey alanları tayin edilememiştir. Kurutulmuş nar kabukları ve

KNK'nın SEM görüntüleri incelendiğinde ise karbonizasyon ile yüzey alanlarında artış olduğunu göstermiştir.

- NZVI-adsorbent için BET yüzey alanı ise 25,17 m²/g olarak bulunmuştur. NZVI-adsorbentin diğer kurutulmuş nar kabuklarına göre daha büyük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon deneysel verileri sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi ile analiz edilmiştir.

- İzotermilerin korelasyon katsayısı baz alındığında KNK ve NZVI-adsorbent için sırasıyla Langmuir izotermi korelasyon katsayıları 0,992 ve 0,977 olarak bulunmuştur.
- Bu korelasyon katsayıları diğer izotermilerin korelasyon katsayılarından daha yüksek olduğundan en uygun izoterm modelin Langmuir izotermi olduğu düşünülmüştür.
- Adsorpsiyonlar; Langmuir izotermine uygun olduğu için homojen ve tek tabaka halinde gerçekleşmiştir.

Adsorpsiyon deneysel verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri için uygulanmıştır.

- Kinetik modellerin korelasyon katsayıları göz önüne alındığında KNK için yalancı birinci derece kinetik modelin korelasyon katsayıları diğer modellere göre yüksek olduğu için en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.
- NZVI-adsorbent için yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayıları diğer modellere göre yüksek olduğu için en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği açısından Her iki adsorbent içinde ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/molK) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri belirlenmiş, serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimi pozitif olarak bulunmuştur.

- Her iki adsorbent içinde; ΔG° değerlerinin negatif olması nedeniyle kendiliğinden gerçekleşmektedir.
- ΔH° pozitif değerleri ise prosesin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.
- ΔG° ve ΔH° değerlerine bakılarak Her iki adsorbent içinde fiziksel adsorpsiyon yanında iyonik adsorpsiyonun da gerçekleştiği düşünülmüştür.
- ΔS° 'nin pozitif değerleri ise sıvı-katı arasındaki düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Atık sulardan malahit yeşilinin giderimi için nar kabuğundan elde edilen her iki adsorbentinde oldukça etkin ve düşük maliyetli olduğu görülmüştür. Uygun şartlar sağlandığında büyük ölçekli tesislerde kullanımı mümkün olabileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ahmad, M. A., Ahmad N., Bello O., 2015. Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions. *Appl Water Sci* (2015) 5: 407–423
- Ahmad, M. A. And Alzori R., 2010. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 883–890
- Ahmad, M. A. And Alzori R., 2011. Removal Of Malachite Green Dye From Aqueous Solution Using Rambutan Peel-Based Activated Carbon: Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Journal* 171 510– 516
- Altuntas, K., Debik E., Kozal D., Yoruk I. I., 2016. Adsorption of Copper Metal Ion from Aqueous Solution by Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI) Supported on Activated Carbon. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences* Vol. 5 No. 1 (2017)
- Amin, N., 2009, Removal Of Direct Blue-106 Dye From Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed From Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium And Kinetics. *Journal Of Hazardous Materials* 165, 52–6 10
- Arceivala, S., 1981. *Wastewater Treatment And Disposal*, Marcel Dekker Inc., New York,
- Ay, Ç. Ö., Özcan A. S., Erdoğan Y., Özcan A., 2012. Characterization of Punica granatum L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 100 (2012) 197– 204
- Aygün, A., 2010. *Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyon*. Doktora Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya
- Balcı, B., 2007. *Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon İle Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana
- Banerjee, S., Gautam R. K., Jaiswal A., Gautam P. K., Chattopadhyaya M. C., 2015. Study on adsorption behavior of Acid Orange 10 onto modified wheat husk. *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 12302–12315
- Banerjee, S., Sharma G.C., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., 2016. Removal of malachite green, a hazardous dye from aqueous solutions using avena sativa (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal Of Molecular Liquids* 213, 162–172.
- Başer, İ. ve İnancı, M. 1990. *Boyar Madde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, S.217, İstanbul
- Bazzo, A., Adebayo M. A., Dias L. P. S., Lima E. C., Vaggetti J. C.P., Oliveira E. R., Leite A. J. B., Pavan F. A., Avocado seed powder: characterization and its

- application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 15873–15888.
- Berkan, P., 2010. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemisulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Bessaha, F., Marouf-Khelifa K., Batonneau-Gener I., Khelifa A., 2016. characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies. *Desalination And Water Treatment* 57, 14609–14621.
- Bhatnagar, A. And Minocha A.K., 2009. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol from water utilizing punica granatum peel waste and stabilization with cement. *J. Hazard. Mat.*, 168, (2-3)1111-1117, 3.
- Bretanha, M. S., Rochefort M. C., Dotto G. L., Lima E. C., Dias S. L.P., Pavan F. A., 2014. Punica granatum husk (PGH), a powdered biowaste material for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 3194–3204
- Boparai, H. K., Joseph M., O'Carroll D. M., 2010. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 458–465
- Boustanabadimaralan, N., 2014. Bacillus Thuringiensis İle Çeşitli Boyaların Renk Giderimlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- Bulut, Y., Baysal Z., 2015. Removal Of Pb(II) From Wastewater Using Wheat Bran, *Journal of Environmental Management* 78 (2006) 107–113.
- Carvajal-Bernal, M., Gómez F., Giraldo L., Moreno-Piraján J., 2015. Adsorption Of Phenol And 2,4-Dinitrophenol On Activated Carbons With Surface Modifications, *Microporous And Mesoporous Materials* 209, 150–156 4.
- Çaylak, E., 2007. Ucuz Adsorbent Kullanımıyla Sulardan Cr(VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal Of Applied Chemistry* 1, 38-45.
- Dastkhon, M., Ghaedi M., Asfaram A., Goudarzi A., Langroodi S. M., Tyagi., Agarwal S., Gupta V. K., 2015. Ultrasound assisted adsorption of malachite green dye onto Zns:Cu-NPAC:equilibrium isotherms and kinetic studies - response surface optimization. *Separation And Purification Technology* 156, 780–788.
- Demiral, Y. F., 2012. Doğal ve Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küşesi ve Pülpü Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması” YÜKSEK Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Demirtaş, C., 2013. Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin

- Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Dinçyürek, Ö., 2006. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- El-Ashtouky, RE.-S.Z., N.K. Amina, O. Abdelwahabb, 2007. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Elviser Desalination* 223, (2008) 162–173.
- Erdoğan, S. İ., 2010. Tekstil Atık Suyundaki Boyar Maddelerin Lignin İle Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Gao, Y., Yue Q., Xu S., Gao B., 2015. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. *Materials Letters* 146(2015)34–36.
- Ghaedi, M., Tavallali H., Sharifi M., Kokhdan S. N., Asghari A., 2011. Preparation of low cost activated carbon from myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of congo red from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 86 (2012) 107– 114.
- Ghasemi, M., Mashhadi, Asif M., Tyagi I, Agarwal S., Gupta V.K. 2016. Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for malachite green dye. *Journal Of Molecular Liquids* 213, 317–325.
- Gökçe, Y., 2008. Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Gregg, S.J. And Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption Surface Area And Porosity*. 2 Nd Ed. Academic Pres, London.
- Guechi, E. And Hamdaoui O., 2016. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat* 57:10270–10285
- Gündoğdu, A., 2010, *Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi , Karadeniz Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Gürellier, R., 2004. Sularda Düşük Derişimlerde Bulunan Uranyumun Polimerik Adsorbentle Tutulmasının Kinetik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Ankara.
- Gürten, İ. I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary M.I., 2008. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal Of Hazardous Materials* 159, 574–579.

- Jeyagowri, B. and Yamuna R.T., 2016. Potential efficacy of a mesoporous biosorbent simarouba glauca seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions. 57, 11326–11336.
- Karaçetin, G., Sivrikaya S., İmamoğlu M., Adsorption Of Methylene Blue From Aqueous Solutions By Activatedcarbon Prepared From Hazelnut Husk Using Zinc Chloride, Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis 110 (2014) 270–276.
- Karaman, İ., 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Kimya Çalışma Grubu Raporu. 2015. Onuncu Kalkınma Planı, Ankara.
- Kiruba, U. P., P. Kumar S., Prabhakaran C. , Aditya V., 2014. Characteristics Of Thermodynamic, Isotherm, Kinetic, Mechanism And Design Equations For The Analysis Of Adsorption In Cd(II) İons-Surface Modified Eucalyptus Seeds System, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 2957–2968.
- Kocaer, F. O., Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55
- Kocaoba, S., Orhan Y., Akyüz T., 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. Desalination, 214 (2007), 1-10.
- Kocatürk, S., 2008. Removal Of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions By Keratin. Master Of Science Thesis, Ege University Graduate School Of Applied And Natural Sciences, Chemical Engineering, İzmir.
- Koçak, G., 2011. Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Kooh, M. R. R., Dahri M., Lim L. B. L., Lim L. H., Malik O. A., 2015. Batch adsorption studies of the removal of methyl violet 2b by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling. Environ Earth Sci (2016) 75:783.
- Kooh, M. R. R., Lim L. B. L., Lim L. H., Bandara J. M. R. S, 2016. Batch adsorption studies on the removal of malachite green from water by chemically modified Azolla Pinnata, Desalination and Water Treatment 57, 14632–14646.
- Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 1981–1985.
- Morawski, A.W., Kalenczuk R., Inagaki M., 2000. Adsorption of trihalomethanes (thms) onto carbon spheres. Desalination 130, 107-112, 16
- Najim, T. S. and Yassin S. A., 2009. Removal of chromium from aqueous solution using modified pomegranate peel: mechanistic and thermodynamic studies. Journal of Chemistry, 6(S1), S153-S158.
- Njoku, V.O., Foo K.Y., Asif M., Hameed B.H., 2014. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. Chem. Eng. J. 250 198–204.

- Pan, X., Zhang D., 2009. Removal of malachite green from water by firmiana simplex wood fiber Electronic Journal Of Biotechnology ISSN: 0717-3458.
- Redlich, O., Peterson D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. 63, 1024–1024.
- Rao, R., Rehman F., 2010. Adsorption of heavy metal ions on Pomegranate (*Punica granatum*) peel: removal and recovery of cr(vi) ions from a multi-metal ion system. Adsor. Sci. Technol., 28 (2010), pp. 195-21.
- Reffas, A., Bouguettoucha A., Chebli D., Amran A., May2016. adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes. Wild Carob E Desalination & Water Treatment; Vol. 57 Issue 21, P9859-9870, 12p7.
- Runtti, H., Tuomikoski S., Kangas T., Lassi U., Kuokkanen T., Rämö J., 2014. Chemically activated carbon residue from biomass gasification as asorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions. Journal of Water Process Engineering 4 (2014) 12–24.
- Saeed, K., Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., 2016. Removal of methyl violet 2-b from aqueous solutions using untreated and magnetite-impregnated almond shell as adsorbents Journal, Volume 57, Issue 29.
- Sahan, T., Ozturk D., 2014. Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. Clean Technol. Environ. Policy 16, 819–831.
- Sartape, A. S., Mandhare A. M., Jadhav V. V., Raut P. D., Anuse M. A., Kolekar S. S., 2013. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. Arabian Journal Of Chemistry 7(1), (2014) 1–17.
- Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.
- Senthilkumar, T., Raghuraman R., Miranda L. R., 2012. Parameter optimization of activated carbon production from agave sisalana and Punica Granatum Peel: Adsorbents for C.I. Reactive Orange 4 removal from aqueous solution. Clean – Soil, Air, Water 2013, 41 (8), 797–807.
- Sert, N.D., 2006. İlaç Endüstrisi Atık Sularında Fenton Prosesi İle Renk ve Koku Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami A., Norouzbeigi R., 2016. adsorption of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using pumice stone as a low-cost adsorbent: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. Desalination And Water Treatment, Desalination And Water Treatment (57), 12822–12831.
- Silveira, M. B., Pavan F. A., Gelos N. F., Lima E. C., Dias S. L. P., 2012. Punica granatum shell preparation, characterization, and use for crystal violet removal from aqueous solution. Clean – Soil, Air, Water 2014, 42 (7), 939–946.
- Song, Y., Ding S., Chen S., Xu H., Mei Y., Ren J., 2015. Removal of malachite green in aqueous solution by adsorption on sawdust, Korean J. Chem. Eng., 32(12), 2443-2448.

- Stuart, B., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications. Analytical Techniques In The Sciences,, P86, Wiley
- Sun, Y.-P., Li X.-Q., Cao J., Zhang W.-X., Wang H. P., 2006. Characterization Of Zero-Valent Iron Nanoparticles. Advances In Colloid And Interface Science 120, 47–56
- Tasmakıran, A. F., 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbentlerin Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Uçar, B., 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Ustabaş, E., 2016. İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne.
- Wang, L. And Yan G., 2011. Adsorptive removal of Direct Yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. Desalination 274, 81–90.
- Xiao, J., Baoyu Gao, Yue Q., Gao Y., Li Q., 2015. Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: characterization, kinetics and mechanism. Chemical Engineering Journal 262, 1226–1236
- Xiao, J., Yue Q., Gao B., Sun Y., Kong J., Gao Y., Li Q., Wang Y., 2014. Performance of activated carbon/nanoscale zero-valent iron for removal of trihalomethanes (thms) at infinitesimal concentration in drinking water. Chemical Engineering Journal 253, 63–72 22.
- Yang, F., He Y., Sun S., Chang Y., Zha F., Lei Z., 2016. Walnut Shell Supported Nanoscale Fe⁰ For The Removal Of Cu(II) And Ni(II) İons From Water. J. Appl. Polym. Sci. 2016, 133, 43304.
- Yılmaz, O., 2005. Deri Sanayii Katı Atıklarından Aktif Karbon Üretilebilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Zarroug, M., Souissi, S. And Ouederni, A., 2014. Pomegranate peels as a precursor for activated carbon by phosphoric acid and steam activation. The Fifth International Renewable Energy Congress Irec, Tunisia.
- Zhang, F., Wang Y., Chu Y., Gao B., Yue Q., Yang Z., Li Q., 2013. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. Chemical Engineering Journal 223, 696–703, 17.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul ve ortaöğretim öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2013 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

