

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

**ÖĞÜTÜLMÜŞ ZEYTİN ÇEKİRDEĞİ
KULLANILARAK METİL VİYOLET
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahsen ÖZER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Füsun BOYSAN

Ağustos 2020

BEYAN

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

Ahsen ÖZER
19.08.2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bilgisini ve önerilerini esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof.Dr. İsmail Ayhan Şengil'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda tüm bilgi ve donanımlarından yararlandığım, tüm imkanları sunan ve desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim, Sakarya Üniversitesi FEF Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım süresi boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, her aşamada yanımda olan Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Yüksek Çevre Mühendisi Muhammed HAS'a ve tezimin yazımı konusunda desteğini esirgemeyen Öğr.Gör.Dr. Nazire Pınar TANATTI'ya teşekkür ederim.

Beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan her biri Çevre Mühendisi sevgili arkadaşlarım Burak İLERİ, Sema Zülal BALCI, Tarık Can KARAPIÇAK ve Halil AKSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
BOYAR MADDE VE GİDERİLME YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.3. Su ve Atıksulardan Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması Yöntemleri.....	6
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON.....	8
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı	8
3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi.....	9
3.3. Adsorpsiyon Türleri.....	9
3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon).....	10
3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon).....	10
3.3.3. İyonik adsorpsiyon.....	10
3.4. Adsorpsiyon Denge İzotermi.....	11

3.4.1. Langmuir izotermi.....	11
3.4.2. Freundlich izotermi.....	13
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	13
3.5.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği.....	15
3.5.2. Pseudo-ikinci-derece eşitliği.....	16
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
3.7. Desorpsiyon.....	18
3.8. Adsorpsiyon Literatür Çalışmaları.....	18

BÖLÜM 4.

MATERYAL METOT.....	21
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	21
4.2. Deneyde Kullanılan Doğal Adsorban.....	22
4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar.....	22
4.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	23
4.5. Sulu Çözeltiden Metil Viyoleto Adsorpsiyonu.....	24

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	25
5.1. FTIR Analizi.....	25
5.2. SEM Görüntüleri.....	26
5.3. XRD Görüntüleri.....	29
5.4. pH'ın MV Giderim Verimine Etkisi.....	30
5.5. Adsorban Dozunun MV Giderim Verimine Etkisi.....	32
5.6. Karıştırma Süresinin MV Giderim Verimine Etkisi.....	34
5.7. Başlangıç MV Derişiminin Giderim Verimine Etkisi.....	36
5.8. Ortam Sıcaklığının MV Giderim Verimine Etkisi.....	37
5.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	39
5.10. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
5.11. Adsorpsiyon Kinetiği.....	45

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 48

KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 56



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
K	: Kelvin
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir kısım
Θ	: Teta
μm	: Mikrometre
%	: Yüzde
C ₀	: Başlangıç madde konsantrasyonu
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
MV	: Metil Viyole
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	: Morötesi ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. Metil viyoletole molekülünün açık formülü.....	21
Şekil 4.2. MV boyar maddesi için kalibrasyon grafiğı.....	23
Şekil 5.1. Ham zeytin çekirdeğı tozunun FTIR spekturumu.....	25
Şekil 5.2. Zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonu FTIR spekturumu.....	26
Şekil 5.3. Ham zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonu öncesi SEM görüntüsü (100 µm).....	27
Şekil 5.4. Ham zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonu öncesi SEM görüntüsü (50 µm).....	27
Şekil 5.5. Zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (100 µm).....	28
Şekil 5.6. Zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (50 µm).....	28
Şekil 5.7. Ham zeytin çekirdeğı tozunun XRD spekturumu.....	29
Şekil 5.8. Zeytin çekirdeğı tozunun MV adsorpsiyonunun XRD spekturumu.....	30
Şekil 5.9. pH'ın MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.....	31
Şekil 5.10. Adsorban dozunun MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.....	33
Şekil 5.11. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.....	35
Şekil 5.12. Başlangıç konsantrasyonunun MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.....	36
Şekil 5.13. Sıcaklıkla adsorplanan miktar arasındaki değışim grafiğı.....	38
Şekil 5.14. MV adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verim grafiğı.....	39
Şekil 5.15. Van't Hoff grafiğı.....	40

Şekil 5.16. Zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	42
Şekil 5.17. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için 27 °C’de elde edilen Langmuir izotermi grafiği	43
Şekil 5.18. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için 27 °C’de elde edilen Freundlich izotermi grafiği	44
Şekil 5.19. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetiği grafiği.....	46
Şekil 5.20. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetiği grafiği.....	47



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar.....	3
Tablo 2.2. Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal türler.....	6
Tablo 2.3. Kullanılan bazı yöntemlerin avantajları ve dezavantajları	7
Tablo 5.1. pH'ın MV adsorpsiyonunun giderimi etkisine ait elde edilen veriler (doz= 0,25 g, t= 90dk, C ₀ = 10 mg/L, T= 27°C, V= 100 mL).....	31
Tablo 5.2. Adsorban dozu miktarının MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, t= 90 dk, C ₀ =10 mg/L, T= 27 °C, V= 100 mL).....	32
Tablo 5.3. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, C ₀ =10 mg/L, T= 27 °C, V= 100 mL).....	34
Tablo 5.4. Başlangıç konsantrasyonunun MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, t= 90 dk, T= 27 °C, V= 100 mL).....	36
Tablo 5.5. Ortam sıcaklığının MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, t= 90 dk, C ₀ =10 mg/L, V= 100 mL).....	38
Tablo 5.6. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	40
Tablo 5.7. 27 °C'de zeytin çekirdeği tozu adsorbanı üzerinde MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi verileri.....	43
Tablo 5.8. Langmuir ve Freundlich izotermi denklem parametreleri.....	44

Tablo 5.9. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetiği denklem verileri.....	45
Tablo 5.10. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetiği denklem verileri.....	46



ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, metil viyole, zeytin çekirdeği, boyar madde, adsorban, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği.

Boyar madde giderim proseslerinin gün geçtikçe önemi artmaktadır. Boyar maddelerden kaynaklanan atık su kirliliği, gelişen teknoloji ve endüstriyel boyar madde ihtiyacının artması ve boyar maddelerin toksisitesinin artması nedeniyle ciddi sorun oluşturmaktadır. Diğer boyar madde giderim yöntemleri ile karıştırıldığında adsorpsiyon; kolay kullanımı, çevre dostu olması, toksik kirleticilere karşı duyarsızlığı, konsantre boya atıklarını işleme yeteneği, kullanılmış adsorbanın tekrar kullanılabilirliği, zararlı yan ürün oluşturmaması, yüksek verim ve düşük maliyetli olması nedeniyle etkili bir yöntemdir. Eğer doğru ve maliyet açısından uygun bir adsorban madde bulunursa daha verimli sonuçlar elde edilebilir.

Bu çalışmada, boyar madde gideriminde adsorpsiyon yöntemi tercih edilmiş, doğal, maliyeti ucuz, kolay bulunabilen, öğütülerek toz haline getirilmiş zeytin çekirdekleri, metil viyole gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında; pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve ortam sıcaklığının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar; pH 7, temas süresi 90 dk, adsorban dozu 0,25 mg/L ve sıcaklık 27 °C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığının artırılması sonucu adsorpsiyon veriminin azaldığı yani adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu gözlemlenmiştir. Bulunan sonuçlara göre adsorpsiyonun Langmuir denge izoterm modeline ve Pseudo 2.derece eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon veriminin %96 olduğu hesaplanmıştır.

Çalışmada doğal adsorban olarak kullanılan öğütülmüş zeytin çekirdeği tozunun kolay temin edilmesi ve aynı zamanda düşük maliyetli olması nedeniyle adsorpsiyon işleminde yüksek verim elde edilmesi büyük önem taşımaktadır.

INVESTIGATION OF METHYL VIOLET ADSORPTION USING GRINDED OLIVE STONES

SUMMARY

Keywords: Adsorption, dyestuff, methyl violet, adsorbent, olive stone, adsorption isotherm, adsorption kinetics.

The importance of dye removal processes is increasing day by day. Wastewater pollution from dyestuffs poses a serious problem due to the developing technology and the need for industrial dyestuffs and increased toxicity of dyestuffs. Adsorption when mixed with other dye removal methods; is an effective method due to its ease of use, environmental friendliness, insensitivity to toxic pollutants, ability to process concentrated paint waste, reusability of used adsorbent, no harmful by-product, high efficiency, and low cost. More efficient results can be obtained if an accurate and cost-effective adsorbent substance is found.

In this study, adsorption method is preferred for dye removal, natural, inexpensive, easily available, ground powdered olive stones are used as adsorbent for dyeing methyl violet.

In adsorption studies; The effects of pH, adsorbent dose, contact time, initial concentration and temperature on adsorption were investigated. Optimum conditions; are pH 7, contact time 90 minutes, adsorbent dose 0.25 mg / L and temperature 27 °C. It has been observed that the adsorption efficiency decreases as a result of increasing the temperature, that is, the adsorption process is exothermic. According to the results, it was determined that the adsorption fits the Langmuir equilibrium isotherm model and Pseudo 2nd degree equation. As a result of the studies, it was calculated that the adsorption efficiency is 96%.

In the study, it is very important to obtain high efficiency in the adsorption process since the grinded olive seed powder used as natural adsorbent can be obtained easily and with low cost.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki tüm canlıların hayatlarını devam ettirebilmek için birbirleriyle ilişkilerini sürdürdüğü dış ortama çevre denir. Çevre kirliliği ise, canlıların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz olarak etkileyen ve canlı olmayan elementlere ve yapılarına zarar veren hava, su ve toprak kirliliği olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda gerçekleşen yoğun kentleşme, sanayileşme süreci, gelişen teknolojinin insan yaşamına getirdiği konforun yanı sıra, dış ortama verdiği kirliliğin boyutu günümüzde insanlığın karşılaştığı en ciddi sorunlardan biridir ve her gün hızla artmaktadır (Módenes ve ark. 2019; Zhu ve ark. 2020).

Gün geçtikçe artarak küresel bir sorun haline gelen su kirliliği, ekonomik büyümeye ve milyarlarca insanın sağlığına zarar veren en önemli çevresel sorunlardan biridir. Sanayileşmenin hızlıca büyümesiyle, çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıkların salınımı, düşük konsantrasyonda bile tehlikeli etkileriyle sucul ekosistemde ve dolayısıyla insan yaşamında ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlara neden olan kirleticileri atık sudan arındırmak için birçok teknik kullanılmıştır (Somsesta ve ark.2020). Bu teknikler arasında koagülasyon (Wang ve ark. 2020), elektrokimyasal işlem (Khan vd. 2019), fotokataliz (X. Li ve ark. 2020), membran filtrasyonu (Razak ve ark. 2020), biyolojik arıtma (Kroes ve ark. 2020) ve adsorpsiyon (Rafatullah ve ark. 2010) bulunur. Ancak bunların seçenek olarak kullanılabilmesi için işletme maliyeti, enerji ve kimyasal tüketimi, verimlilik ve kolay kullanım açısından avantajlı olması ve çevre dostu olması gerekmektedir. Adsorpsiyon tekniğinin yüksek temizleme verimliliği, kullanım kolaylığı ve düşük maliyet avantajına sahip olmasının dışında yararlı maddeler de özel tanıma yetenekleri sayesinde sudan geri kazanılabilmektedir (Zhu ve ark. 2020).

Günümüzde boyar maddeler tekstil, benzin, plastik endüstrisi, deri, kağıt, kauçuk, boya vb. farklı sektörlerde çoklukla kullanılmaktadır.

Bu sektörlerden oluşan atıkların deşarjı atık sulardaki boyaların varlığı, tüm canlıların yaşamını kötü etkilemesi nedeniyle büyük bir kaygı oluşturmaktadır (Rafatullah ve ark. 2010). Boyar maddeler karmaşık aromatik yapıları nedeniyle kolay bozunmazlar ve oldukça toksik, mutajenik ve potansiyel olarak kanserojendirler (Zhao ve ark. 2019; Rafatullah ve ark. 2010; Astuti ve ark. 2019).

Boyar maddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, esas olarak kullanılan adsorbanların seçimine bağlıdır. Son zamanlarda, daha ucuz ve etkili adsorbanların geliştirilmesi için sayısız çalışma yapılmıştır. Doğal malzemeler, biyokompozitler, tarım ve sanayiden gelen atık malzemeler dahil olmak üzere konvansiyonel olmayan düşük maliyetli adsorbanlar, çeşitli boyların atıksulardan arındırılması için araştırılmıştır (Xu ve ark. 2011).

Adsorpsiyonun boyar maddelerin endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılmasında tercih edilmesinin birçok nedeni vardır. Bunlar; kolay kullanımları, çevre dostu olmaları, toksik kirleticilere karşı duyarsız olmaları, konsantre boya atıklarını adsorplayabilme yetenekleri, kullanılmış adsorbanın tekrar kullanılabilirliği, zararlı yan ürün oluşturmamaları, yüksek verim ve düşük maliyetli olabilmeleridir (Rosa ve ark. 2019; Rafatullah ve ark. 2010).

Bu çalışmada toz haline getirilmiş zeytin çekirdeğinden elde edilen doğal adsorban üzerinde sulu çözeltilerden Metil Viyolet (MV) boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Optimum şartlar; pH 7, temas süresi 90 dk, adsorban dozu 0,25 mg/L ve sıcaklık 27 °C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığının artırılması sonucu adsorpsiyon veriminin azaldığı yani ekzotermik olduğu gözlemlenmiştir. Bulunan sonuçlara göre Langmiur denge izotermine ve kinetik modelinin de Pseudo 2. derece eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon veriminin %96 olduğu hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2. BOYAR MADDE VE GİDERİLME YÖNTEMLERİ

2.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler kullanım alanlarına göre uygulandıklarında materyali renklendiren kimyasal ve karmaşık yapılı organik bileşik sınıfındandır (Robinson ve ark. 2001). Günümüzde çevresel bir sorun olan su kirliliğine etkileri ise çeşitli endüstrilerinden atılan atık sularla doğayı kirletmesi ve bununla birlikte tüm canlıların hayatı için tehdit oluşturmaktadır. İnsan sağlığı açısından bakıldığında zaman su içerisinde eser miktarda bulunması bile sağlık için tehdit oluşturan bir durumdur (Kausar ve ark. 2018).

Boyar maddeler sınıflandırılmasında molekül yapısı, kromofor ve renk verici özellikler önemlidir (Robinson ve ark. 2001). Molekül yapısında iki temel bileşen bulundurulur. Bunlar; rengi üretmekten sorumlu kromoforlar ve sadece kromoforu takviye etmekle kalmayan, molekülün suda çözünürlüğünü ve liflere karşı yüksek afinitesini (bağlanma) sağlayan oksokromlardır (Gupta ve Suhas 2009). Oksokrom adı verilen ikinci seri gruba (-OH, -NH₂, -NH) bağlandığında tam olarak boyar madde özelliğini kazanmış olurlar (Módenes ve ark. 2019). Bu yapıya sahip olmaları daha kararlı olmalarını ve biyolojik olarak ayrışmalarını zorlaştırır (Fu ve Viraraghavan 2002).

Tablo 2.1. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar (Robinson ve ark. 2001).

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

Boyaların düşük biyobozunurluğundan dolayı biyolojik atıksu arıtma işlemi, boyar madde atıksuyunun arıtılmasında çok etkili değildir (Fu ve Viraraghavan 2002). Atıksulardan filtrasyon, pıhtılaşma, gelişmiş oksidasyon, elektroliz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi işlemler kullanılmaktadır (Salimi ve Roosta 2019).

Adsorpsiyon, kanıtlanmış verimliliği ile boyar madde gideriminde diğer geleneksel yöntemlere üstünlük sağlamıştır. İşlem sonunda elde edilen yüksek verimin dışında, süreçlerin ekonomik olarak düşük maliyetli olması ve çevre dostu olması seçilmesi için önemli bir kriterdir (Choy ve ark. 1999).

Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon, boya atık suyunun arıtılması için etkili bir işlem olmakla birlikte, yapılacak işlemde alınan verim kadar maliyette önemli bir kıstas olduğu için alternatif olan yeni ekonomik, kolay ulaşılabilir ve oldukça etkili doğal adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır (Choy ve ark.1999). Fıstık kabuğu, zeytin prizi, mango kabuğu, kahve kabukları, tarımsal kabuklar vb. gibi doğal adsorbanlar örnek olarak gösterilebilir (Anastopoulos ve Kyzas 2014).

Renk genellikle atık suda tanınan ilk kirleticidir. Suda eser miktarda olsa da bulunan boya (10-50 mg/L) oldukça belirgin olmaktadır. (Wong 1999). Çoğu ülke atık su deşarjları konusunda giderek daha sıkı mevzuatlarla, boya üretimi ve uygulanması açısından gelecekteki teknolojinin oluşturacağı yeni gelişmeler ve buna bağlı olarak da oluşacak atık miktarının azalacağı görüşü önem kazanmaktadır (Choy ve ark. 1999).

Su içerisinde bulunan bir miktar boya bile sudaki yaşam için yüksek derecede toksik olabilir, simbiyotik süreçleri etkileyebilir, suyun oksijenlenme kapasitesini azaltabilir, güneş ışığının geçişini engelleyebilir ve fotosentetik aktiviteyi azaltabilir (Khan ve ark. 2019). Birçok sentetik boyar madde, ayrıştırılmalarını zorlaştıran karmaşık bir moleküler yapıya sahip olduğu için, atıksulardan arıtılmasında etkili yöntemlerin geliştirilmesi araştırmacılar tarafından dikkate alınmaktadır (Salimi ve Roosta 2019).

Boyalar fotosentetik aktiviteyide büyük ölçüde etkilediği kadar insan sağlığı açısından da toksik ve kanserojen etkiye sahip olabilir (Anastopoulos ve Kyzas 2014). Bu nedenle boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması, hem çevre hem de suyun yeniden kullanımı için dünyanın birçok ülkesi açısından büyük önem taşımaktadır (Choy ve ark. 1999).

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Doğal ve sentetik boyar maddeler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal kaynaklar kullanılarak üretilenler doğal boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır. Çoğu bitkisel kaynaklı olmakla birlikte birkaç hayvansal kaynaklı (böcek) olan doğal boyar maddeler de bulunmaktadır (Rosa ve ark. 2019). Organik yapılı kimyasal materyallerden üretilen boyar maddeler ise sentetik boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır. Sentetik boyar maddeler yapılarının karmaşık olmasından dolayı çözünmeleri zor olabilmektedir. Bu nedenle günümüzün büyük bir sorunu olan su kirliliğinde endüstriyel atık sularında bulunan en yaygın su kirleticileri olarak tespit edilmektedirler (Akkaya ve ark. 2009). Tablo 2.2.'de boyar madde sınıfları ve uygulama metotları gösterilmektedir (Kausar ve ark. 2018).

Tablo 2.2. Bazı boyar madde sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal türler (Kausar ve ark. 2018).

Sınıf	Kimyasal Tipler	Uygulandığı Materyal	Uygulama Metodu
Bazik	Siyanin, azo, azin, oksazin, azo yarı metali, azin, nitro ve nitrozo	Kâğıt, poliester, mürekkep ve poliakrilonitril	Asidik boya havuzları
Asit	Azo yarı metali, azin, nitro ve nitrozo	Naylon, kâğıt, ipek, deri ve mürekkep	Asidik boya havuzları
Direkt	Azo, ftalosiyenin, oksazin	Kâğıt, pamuk, deri ve naylon	Alkalın havuzları
Mordan	Azo, antrakinon	Yün, deri, kürk ve pamuk	Cr tuzları bağlanma şelat şeklinde
Dispers	Azo, antrokinon, sitril, nitro ve benzodifuran	Poliester, poliamid, asetat ve plastik	Çok küçük süspanse partikül, yüksek sıcaklık, basınç veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı olarak
Pigmentler	Azo ve bazik	Boya ve mürekkep	Lif üzerine reçine ile yazma
Reaktif	Azo, antrokinon, ftalosiyenin ve formazan	İpek, pamuk, yün ve naylon	Boyadaki reaktif kısım ile fonksiyonel grupla life uygulama

2.3. Su ve Atıksulardan Boyar Maddelerin Uzaklaştırılma Yöntemleri

Atık su sistemlerinden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında zaman zaman tercih edilen metotlar arasında flokülasyon, pıhtılaşma, çöktürme, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrokimyasal teknikler, ozonlama ve fungal renk giderimi gibi fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemler bulunmaktadır (Akkaya ve ark. 2009), ancak bu işlemler maliyetlidir ve çok çeşitli boya atık sularının arıtılması için tercih edilmemektedir. Buna bağlı olarak, sentetik boyar maddeleri atık sudan uzaklaştırmak için yeni yöntemler hala geliştirilmektedir. Kullanılan bazı yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.3.'de verilmiştir (Pekkuz ve ark. 2008).

Tablo 2.3. Kullanılan bazı yöntemlerin avantajları ve dezavantajları (Pekkuz ve ark. 2008).

Yöntemler	Avantajları	Dezavantajları
Yükseltgenme-Ozonlama	Oksidasyon, hızlı arıtma süresi ve boyar madde bulunduran atık suları yüksek konsantrasyonda arıtma yeteneği gösterebilir.	Sermaye ve işletme maliyetleri genelde yüksek olabilmektedir.
Biyolojik arıtma	Boyar maddeler ve benzer yapıda olanlar biyolojik olarak işlenebilmekte ancak kimyasal ya da ultrafiltrasyon yöntemleri ile işlenememektedir.	Bazı kimyasal bileşikler biyolojik arıtma ile kolayca parçalanamamaktadır.
Pıhtılaşma-Flokülasyon	Pıhtılaşma ve flokülasyon, boyar maddeler gibi ince süspansiyonlu partiküllerin giderilmesinde çok etkili olabilmektedir.	Bazı pıhtılaştırıcılar ve topaklaştırıcılar sınırlı pH aralığında etkili olabilmektedir.
Membran filtrasyonu	Membran filtrasyonu çok çeşitli boyar maddeleri ve benzer yapıdakileri ayırabilmektedir.	Membranlar pahalıdır ve sentetikler bu metodla iyi bir şekilde sonuç elde edilmemektedir.
Adsorpsiyon	Adsorpsiyon işlemi, boyaları atık sudan uzaklaştırmanın en etkili yöntemlerinden biridir. Yüksek geri kazanım verimliliği sağlayabilir.	Bazı adsorbanlar maliyet açısından uygun bulunmamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi ayrıca atık sudan diğer bazı kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında da etkili yöntemlerden biridir. Ayrıca, adsorpsiyon özellikle adsorban ucuz ve kolay elde edilebilirse tercih edilebilir bir alternatif sağlar (Pekkuz ve ark. 2008).

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Katı ya da sıvı bir yüzey üzerindeki konsantrasyon miktarının artması ya da azalması olayına adsorpsiyon denmektedir. Konsantrasyonda artış gerçekleşmesi pozitif adsorpsiyon, azalıyor olması ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Poulopoulos ve Inglezakis 2006).

Bir başka deyişle adsorpsiyon prosesi, genelde çözeltideki çözünmüş olarak bulunan maddelerin bir ara yüzeyde toplanması durumudur. Ara yüzey sıvı-gaz, sıvı-sıvı-veya sıvı-katı arasında olabilir. Atıksuyun gideriminde adsorpsiyon, atıksulardaki bazı bileşenleri uygun adsorban ile uzaklaştırma işlemidir ve bu işlem adsorbat ve adsorbanın etkisinin olumlu olmasına ve sistem özelliğine bağlı olmaktadır (Drinan ve ark. 2000). Adsorplanan maddeye adsorbat veya adsorplanmış madde, onu destekleyen alttaki maddeye de adsorban, adsorbent, adsorplayıcı ya da substrat denilmektedir. Adsorpsiyonun tersi ise desorpsiyondur (Boysan 2008).

Adsorpsiyon maddenin yüzey kısmındaki moleküller arasında olan çekim kuvvetinin eşit olmamasından meydana gelmektedir. Katı yüzeyindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengededir. Ama katı yüzeyde bulunan moleküllerin dengede olmayan kuvvetleri çözelti içindeki maddeleri katı yüzeyine doğru çekmekte ve yüzeydeki kuvvetleri dengelemektedir. Bu şekilde çözelti içindeki maddelerin katı yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmektedir (Somorjai ve Li 2010; Boysan 2008).

3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi

Adsorpsiyon ilk olarak 1773'te Scheele ve 1777'de Abbe Fontana tarafından dile getirilmiştir. Modern anlamda ise uygulanması uygulaması, Lowitz tarafından 1785 yılında aktif karbon ile yaptığı çalışmada olumlu sonuçlar almasıyla başlamıştır (Dabrowski 2001). 1814 yılında 'Saussure' her katının bir adsorpsiyon gücünün var olduğunu ve bu adsorpsiyon gücünün de katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğunu açıklamıştır. Hittscherlich (1843) adsorpsiyon sırasında odun kömürünün gözeneklerinin büyük ölçüde rolü olduğunu kesin bir şekilde ifade etmiştir. Terim olarak adsorpsiyon kelimesini ilk defa Kaiser (1881) ortaya atmıştır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri birleştirilerek sorpsiyon olarak kullanılması ise Mc Bain (1909) tarafından önerilmiştir. Tswett (1903) ilk seçici adsorpsiyon çalışmasını yapmıştır. Tswett klorofil ve diğer bitki pigmentlerini silika materyali kullanarak ayırmayı araştırmıştır ve bu tekniğin 'katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisi kolonu' olarak adlandırılmasını önermiştir. Farklı şekillerde çalışmalar devam etmiştir. Ancak izoterm verileri yorumlanana kadar çokta güvenilir bir yöntem olarak görülmemiştir. Van Bemmelen (1888) tarafından Freundlich eşitliği önerilmiştir. Freundlich tarafından önem verilerek kullanılmıştır ve bu şekilde günümüzde de kullanılmaktadır. Langmuir 1918 yılında ilk kez kinetik çalışmalarında esas aldığı homojen enerjili yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyon genel kavramını açıklamış ve Langmuir denge eşitliğini bulmuştur. 1940'lı yıllarda kimya sanayinde aktif karbon verimli bir arıtma ve ayırma materyali olarak önem kazanmıştır. 1960'ların sonu ile 1970'lerin başında yine aktif karbon sulardan ve gazlardan pek çok kimyasalın uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Poulopoulos ve Inglezakis 2006).

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan maddenin yüzeyi ve adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine göre üç çeşit adsorpsiyon prosesi bilinmektedir (Dabrowski 2001).

- a. Fiziksel Adsorpsiyon
- b. Kimyasal Adsorpsiyon

c. İyonik Adsorpsiyon

3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon)

Yüzey ile tutulan madde moleküllerinin zayıf olan Van der Waals kuvvetlerinin çekimi sonucu oluşmaktadır. Adsorbe edilen maddenin kritik sıcaklığına daha düşük veya yakın bir sıcaklıkta meydana gelen geri dönüşümlü bir işlemdir ve bu işlem tersinir olmaktadır. Özellikle gazın kritik sıcaklığına yakın olan sıcaklıkta çok etkili olup bu nedenle sürecin ekzotermik olduğu bildirilmektedir (Dabrowski 2001; Anastopoulos ve Kyzas 2014).

3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katı adsorplayan maddenin yüzey ile arasındaki grupların kimyasal etkileşmesi ile oluşmaktadır. Fizisorpsiyona göre kemisorpsiyon tek katmanlı olarak gerçekleşmektedir (Ceyrolles ve ark. 2002). Kemisorpsiyon genellikle kritik sıcaklıktan çok daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmekte ve diğerinin aksine belirli bir gaz için sadece bazı katı yüzeylerde gerçekleşen spesifik bir işlem olmaktadır. Uygun koşullar altında, her iki işlem aynı anda veya dönüşümlü olarak gerçekleşebilmektedir (Dabrowski 2001).

3.3.3. İyonik adsorpsiyon

İyonların yüzeyde yüklü bölgelere bağlanması elektrostatik çekim kuvveti ile olmaktadır. Önemli olan adsorplayan ile adsorplanan maddenin iyonik güçleridir. İyonların eş yüklü olması durumunda ise daha küçük olan yüzeye tutulmaktadır (Kausar ve ark. 2018).

3.4. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Adsorpsiyon izotermi belli sıcaklıkta adsorban tarafından tutulan madde miktarı, denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki ilişkidir (Pouloupoulos ve Inglezakakis 2006).

Tutulan madde ile çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu arasında dengelenme oluncaya kadar adsorpsiyon işlemi devam etmektedir. Adsorbatın gaz olması durumunda ise konsantrasyon mol yüzdesi ya da kısmi basınç olarak gösterilmektedir. Eğer adsorbat çözeltiyse konsantrasyon kütle birimi şeklinde ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tüm bu adsorpsiyon işlemi sonunda oluşan dengeyi matematiksel olarak açıklamaktadır (Ng ve ark. 2003).

Adsorpsiyon izotermi, sıcaklık sabit olduğunda adsorbanların denge performansını açıklar. Adsorbe edilen türlere, adsorbata, adsorbana ve pH, iyonik güç ve sıcaklık da dahil olmak üzere çözeltinin çeşitli fiziksel özelliklerine bağlıdır (Al-Ghouti ve Da'ana 2020). Genel olarak adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorban arasında yeterli bir süre boyunca bir temas meydana geldiğinde oluşur; buradaki arayüz konsantrasyonu, çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonu ile dinamik dengede olmalıdır (Chen ve ark. 2019).

Adsorpsiyon proseslerinde sıklıkla kullanılan izotermi; Langmuir, Freundlich eşitlikleridir. Bunlara ek olarak BET, Sips, Redlich-Peterson ve Radke-Prasunitz izoterm modelleri de vardır (Ng ve ark. 2003).

3.4.1. Langmuir izotermi

Adsorpsiyonun teorik olarak en basit ve tek katmanlı adsorpsiyonun en önemli modeli Langmuir modelidir. Üç aşamaya dayanmaktadır (Ng ve ark. 2003; Atkins ve ark. 1998):

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamada gerçekleşmektedir.
2. Tüm adsorpsiyon kısımları eşdeğerdir ve yüzeyi mikroskobik seviyede düzgündür.
3. Belirlenecek bir kısımda adsorplanacak bir molekülün tutunma kabiliyeti diğer kısımların dolu ya da boş olmasından bağımsız gerçekleşmektedir.

Langmuir denklemi (Ni ve ark. 2001);

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir:

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

Bu denklemde;

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Maksimum adsorplama kapasitesi

C_e : Denge halinde ve sıvı ortamdaki boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Bağlanma enerjisi ile ilgili sabit

Eşitlik grafiği C_e/q_e ve C_e arasında çizilerek kesim noktası ve eğim değeri hesaplanmaktadır (Boysan 2008).

3.4.2. Freundlich izotermi

Homojen olmayan yüzeyleri açıklamak için Freundlich izotermi geliştirilmiştir. Alım kapasitesi sınırlıdır (Ho ve McKay 1999).

Ferundlich denklemi,

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

C_e : Adsorplama sonrası kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

n : Adsorplama yoğunluğu

K_f : Freundlich sabiti

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir;

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C_e \quad (3.4)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminde, doğrunun kestiği noktadan K_f değeri, eğiminden ise n sabit değeri hesaplanmaktadır (Panczyk ve Rudzinski 2002).

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Proses sırasında adsorpsiyon kinetiğinin ve tekniğinin belirlenmesi önem arz etmektedir (Li ve ark. 2008). Adsorpsiyon ve desorpsiyon zamana bağlı süreçlerdir. Adsorbanın tasarımı ve değerlendirilmesi için adsorpsiyon oranını bilmek gereklidir. Ayrıca, adsorbanın tasarımında ve rejenerasyonunda desorpsiyon oranı önemlidir. Bu nedenle adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerinin tanımak ve sorbatların sorbentler

içinde taşınmasını karakterize eden sayısal verilerini belirlemek önemlidir (Azizian 2004).

Kinetik çalışması, bir adsorpsiyon işleminin kinetiğini yöneten ana mekanizma hakkında daha fazla bilgi sağlar (Xu ve ark. 2011). Adsorpsiyon kinetiği hem difüzyon kontrollü süreçlerin hem de kimyasal olarak aktif etkileşimlerin rol oynayabileceği oldukça kompleks bir süreçtir ve bunun sonunda kinetik çalışmayla katı alım hızı bulunabilir. Bunun formüle edilebilmesi için birçok çalışma yapılmıştır (Panczyk ve Rudzinski 2002)

Katı alım hızının bulunması kinetik analiz ile olur. Bunun matematiksel olarak ifade edilebilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Lagergren 1898 yılında oksalik asit ve malonik asidin odun kömürü üzerine adsorpsiyonunu formüle etmiştir. Katı maddenin etkinliğine bağlı olan sıvı-katı sisteminde adsorpsiyon Lagergren Eşitliği şeklinde ifade edilmiştir. Katının adsorpsiyon gücü ve çözelti konsantrasyonuna bağlı kinetik eşitliğini ayırt etmek için Pseudo-birinci mertebeden eşitlik tanımlanmıştır (Yuh-Shan 2004; Doğan ve ark. 2007).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için tanımlanmış eşitlikler; Weber-Morris Eşitliği, Pseudo-birinci-derece eşitliği, Pseudo-ikinci-derece eşitliği, Düzenlenmiş-ikinci-derece eşitliği ve Elovich eşitliğidir. Fakat bunlar arasında daha çok gazların katı maddeler tarafından adsorpsiyonunda, Düzenlenmiş-ikinci-derece eşitliği ve Elovich eşitlikleri tercih edilmektedir (Cheung ve ark. 2003; Boysan 2008).

Bir adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecini tam anlamıyla belirlemek için, iki temel bileşeni anlamalıyız; denge ve kinetik. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile ilgili olarak, termodinamik sonuçlar yalnızca bir sistemin son durumu hakkında bilgi sağlar. Ancak kinetikler zaman içinde kimyasal özelliklerde meydana gelen değişikliklerle ilgilenir ve özellikle değişiklik oranları ile ilgilidir. Adsorpsiyon kinetiğinin büyümesi, adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasından kataliz, korozyon ve kirlenici bileşenlerin çözeltilerden çıkarılması gibi daha pratik

sorunlara kadar yüzey kimyasının birçok yönüyle ilgilenmektedir (Azizian 2004; Panczyk ve Rudzinski 2002).

3.5.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği

Katının tutulma kapasitesini belirlemek için sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde Lagergren'in önerdiği eşitliktir (Ho ve McKay 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Denklemin $t=0$, $t=t$, $q_t=0$ ve $q_e=q_t$ sınır değerleri için integrali alındığında;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu denklemde;

t : Zaman (dak)

k_1 : Pseudo birinci derece kinetik sabiti (dak^{-1})

q_e : Denge halindeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Grafik $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t değerleri alınarak çizilmekte ve k_1 ile q_e değerleri hesaplanmaktadır (Ceyrolles ve ark. 2002; Panczyk ve Rudzinski 2002).

3.5.2. Pseudo-ikinci-derece-eşitliği

Katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için Pseudo-ikinci-derece eşitliği kullanılır ve hız kontrol adımı için kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır (Boysan 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

Bu denklemde;

t : Zaman (dak.)

k_2 : Pseudo ikinci derece kinetik sabiti (g/mg.dak)

q_e : Denge halindeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Denklemin $t=0$, $t=t$, $q_t=0$ ve $q_e=q_t$ sınır değerleri için integrali alındığında;

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3.8)$$

Denklem doğrusallaştırıldığında;

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

şeklini alır (Ho ve McKay 1999; Ceyrolles ve ark. 2002).

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik olarak yorumlanması denge sabitinin ve entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi belirlenmesiyle gerçekleştirilir. Adsorpsiyonun termal özelliklerini belirleyebilmek için parametreler arasında önemli olan sıcaklıktır (Koby ve ark. 2005).

Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) termodinamik parametrelerdir ve bunlar zeytin çekirdeği tozu adsorbanı üzerine gerçekleşen MV adsorpsiyonunu termodinamik olarak tanımlamak için uygulanmıştır.

ΔG° değerleri aşağıdaki denklemler (3.10) ve (3.12) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.10)$$

Bu eşitliğe bakarak reaksiyonun kendiliğinden oluşup oluşmadığı hakkında yorum yapılmaktadır. Standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) olmak üzere iki termodinamik fonksiyon içermektedir (Somsesta ve ark. 2020).

Belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyonun ΔG° değerini bulmak için öncelikle sistemin denge sabitinin hesaplanması gerekmektedir. K değeri; adsorbanda birim kütlede tutulan adsorbat konsantrasyonunun (q_e), çözeltide kalan adsorbat konsantrasyona (C_e) bölünmesiyle hesaplanmaktadır (Allen ve ark. 2003).

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.12)$$

Bu denklemde;

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (kJ/ mol K)

K_c : Denge sabitini ifade etmektedir (Yuh-Shan 2004).

Denklem (3.10) ve (3.12)'i birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.13)$$

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

Bu eşitlik esas alınarak $\log K_C$ 'ye karşılık çizilen $1/T$ grafiğinden elde edilen doğru eğimi ΔH° ve kesim noktası ΔS° değerlerini vermektedir. Van't Hoff eşitliğinin grafiğine bakılarak değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplanabilir (Li ve ark. 2008).

3.7. Desorpsiyon

Adsorpsiyonda adsorbanın tutabilme kapasitesi sınırlıdır. Adsorpsiyon hızı azaldıkça adsorban tutabileceği maksimum miktarda maddeyi tutmuştur. Adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini tekrar kazandırma işlemine rejenerasyon veya geri kazanım denmektedir. Tükenmiş olan adsorbanın yeniden kullanılmak için yapısına uygun bir şekilde rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu aşamada önemli olan adsorbanın fiziksel kuvvetinin rejenerasyon süresi boyunca yapısal olarak dayanabilecek şekilde olması gerekmektedir. Temal, biyolojik ve kimyasal rejenerasyon olmak üzere üç grupta sınıflandırılmıştır (Poulopoulos ve Inglezakis 2006).

3.8. Adsorpsiyon Literatür Çalışmaları

Si chen ve arkadaşları (Chen ve ark. 2019); sludge-rice husk biochar (SRHB)'nin boya ile kirlenmiş atık suların arıtılması için verimli, düşük maliyetli, çevre dostu ve kolayca hazırlanabilen bir biyolojik adsorban olarak uygulanabilir olduğunu göstermiştir. SRHB üzerine dört farklı boya ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır ve adsorpsiyon kinetiği olarak Pseudo ikinci derece kinetik modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Dört boyanın adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisine de uymaktadır. SRHB'nin asit boyalar üzerinde doğrudan ve iyi bir adsorpsiyon etkisi olduğu gösterilmiştir. Reaktif ve katyonik boyalar üzerinde ise daha düşük verimli adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Felista ve arkadaşları (Felista ve ark. 2020); Macadamia seed husks (MSH)'nin Reactive Black 5 boyasının atık sudan uzaklaştırılması için optimum sıcaklıkta

neredeyse %100 verim ile boyanın arıtılmasında etkili bir adsorban olduğunu göstermişlerdir. Deneysel sonuçlar, adsorpsiyon işleminin temas süresi, MSH partikül büyüklüğü, başlangıç Reactive Black 5(RB5) boya konsantrasyonu, MSH dozaj çözeltisi pH ve sıcaklık ile yüksek düzeyde kontrol edildiğini açıklamıştır. Yüzde olarak uzaklaştırılan RB5 boya miktarının, temas süresi, adsorban dozu, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça arttığı bulunmuştur. Tersine, çözelti pH'ı ve MSH parçacıklarının büyüklüğü arttıkça boya alım yüzdesi azalmıştır. Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine yerleştirilen deneysel sonuçlar, fizyo-emilim sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir. Boyanın adsorpsiyon kapasitesi 0.1543 mg/g'dan 1.1436 mg/g' a yükselmiştir. Kinetik çalışmalar, deneysel verilerin Pseudo ikinci derece kinetik model üzerine iyi oturduğunu, işlem hızının zamana ve konsantrasyona bağlı olduğunu tespit etmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, MSH'nin kontamine atık sulardan RB5 boyasının uzaklaştırılması için etkili, yüksek potansiyele sahip, ucuz ve yerel olarak mevcut bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Rahchamani ve arkadaşları (Rahchamani ve ark. 2011); sulu çözeltiden metil viyoletin (MV) uzaklaştırılması için adsorban olarak poliakrilamid kullanımını test etmişlerdir. Kesikli çalışma parametrelerinin, çözeltinin pH'ının, adsorban konsantrasyonunun, temas süresinin ve sıcaklığın MV'nin adsorpsiyon verimliliği üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 1136 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik ve izoterm çalışmalarından elde edilen deneysel verilerin Pseudo ikinci dereceden kinetik modeline ve Langmuir izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

Figueiredo ve arkadaşları (Figueiredo ve ark. 2000); kitin içeren doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Sulu çözeltilerden kimyasal işlem olmaksızın doğrudan ve reaktif yüksek iç kütle aktarım direnci ile boyarmaddelerin arıtılması için adsorbanlardan istenilen verimin alınamadığı tespit edilmiştir. Kimyasal bir işlemle elde edilen adsorban performanslarını iyileştirmenin en iyi yolu olarak iç kütle transfer direncini azaltma ihtiyacı olduğu belirlenmiştir.

Akbal (Akbal 2005); çalışmasında sulu çözeltiden ponza tozu üzerinde bazik boyaların adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon işlemi, temas süresi, adsorban dozu ve boya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda ponza tozunun, metilen mavi (MB) ve metil viyole (MV) gibi bazik boyaların sulu çözeltiden arıtılmasında etkili olduğunu göstermiştir. Arıtma yüzdesi, çözeltideki artan boya konsantrasyonu ile azalmış ve artan adsorban dozu ile artmıştır. Adsorpsiyon verileri, Freundlich izoterm denklemi ile açıklanmıştır. İyi korelasyona sahip olan emilim oranlarının Pseudo ikinci derece kinetik denkleme uygunluğu bulunmuştur. Bu çalışma ile ponza tozunun boyanın sudan arıtılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

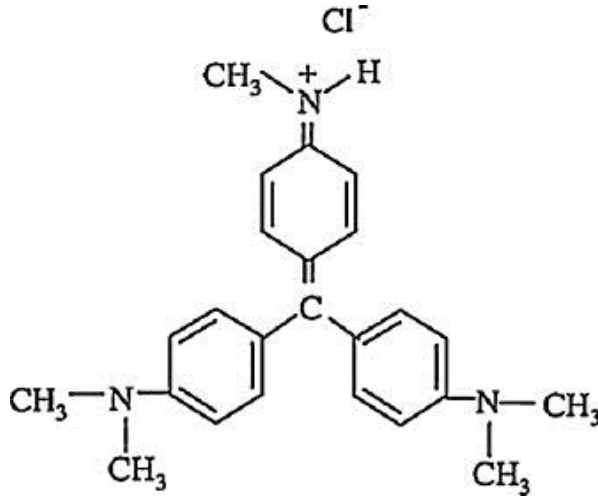
Jimenez ve arkadaşları (Jiménez ve ark. 2005a) bu çalışmada; mısır atıklarından hazırlanan doğal adsorbanların karakterize edilebileceğini göstermiştir. Sonuçlar, belirli bir yüzeyin büyüklüğünün öncü işlevinin aksine, yüzey kimyasının önemli rolünü göstermiştir. Doğal tarım atıklarından hazırlanan ve maliyet açısından uygun olan adsorbanların karakterizasyonu, boya adsorban etkileşimlerinin verimliliğinin optimize edilmesinde yardımcı olduğunu göstermiştir.

Ghosh ve arkadaşı (Ghosh ve Bhattacharyya 2002) bu çalışmada; adsorpsiyon deneylerinde kaolinit kilinin, metilen mavi gibi bazik bir boyanın sulu çözeltiden düşük konsantrasyonda bile arıtılmasında oldukça etkili olabileceğini göstermiştir. Deneyler ham kaolin ve modifiye edilmiş beş form ile yapılmıştır. Ancak ham kaolinin modifiye edilmiş formlara göre daha büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin, Freundlich ve Langmuir denklemleri ile uygunluğu saptanmıştır.

BÖLÜM 4. MATERYAL METOT

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneylerde kimyasal formülü $C_{24}H_{28}N_3Cl$ ve molekül ağırlığı 393.96 g/mol olan Merck markalı metil viyolel hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Stok MV çözeltisi, 1000 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır, bu stok numunesinden kalibrasyon çözeltileri 2, 4, 6, 8, 10 mg/L konsantrasyonlarında 100 mL hacminde hazırlanmıştır. Deneysel çalışma için 10 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip 100 mL çözeltiler hazırlanarak, pH ayarlamaları E. Merck firmasına ait analitik saflıkta NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan metil viyolel molekülünün açık formülü Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Metil viyolel molekülünün açık formülü.

4.2. Deneyde Kullanılan Doğal Adsorban

Deneyde kullanılmak üzere toplanan zeytin çekirdekleri, temizlenmek için yıkanarak 72 saat süreyle 50 °C etüvde kurutulmuştur. Kurutulan çekirdekler havan yardımıyla parçalanarak öğütülüp toz haline getirilmiştir. Ufalanan çekirdek tozları nem çekmiş olabileceğinden 50 °C da etüvde tekrar kurutulmuştur. Sonrasında hava ile temas etmeyecek şekilde desikatörde saklanmıştır.

4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan çözeltiler için distile su ISO 9002 sertifikalı ISOLAB markalı cihazdan kullanılmıştır. Numune pH'larının ayarlaması Hanna (pH 211 model) dijital göstergeli pH/mV/°C ölçebilen (pH ölçüm aralığı 0.00-14.00), sıcaklık ölçüm aralığı ise 0.0 – 100 °C olan cihazla yapılmıştır. Cihazın sıcaklığa göre kalibrasyon yapma özelliği vardır. HI 1131B cam elektrodu tek ve yeniden doldurulabilmektedir. Ölçüm hassasiyeti $\pm 0,01$ pH ve ± 0.5 °C değerindedir. pH'ı ayarlanan çözeltilerin karıştırılmasında IKA markalı karıştırıcı kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın ölçümleri Shimadzu marka UV-1700 model spektrometrede alınmıştır. Deney çalışması boyunca tartımlar AND (GR-200 model) RS-232C seri numaralı hassas terazide yapılmıştır. Terazi ölçüm hassasiyeti $\pm 0,2$ mg'dır. Deney malzemelerinin kurutulmasında NÜVE (FN 400 model) etüv kullanılmıştır. Kullanılan etüv TS 6073 normlarına uygundur.

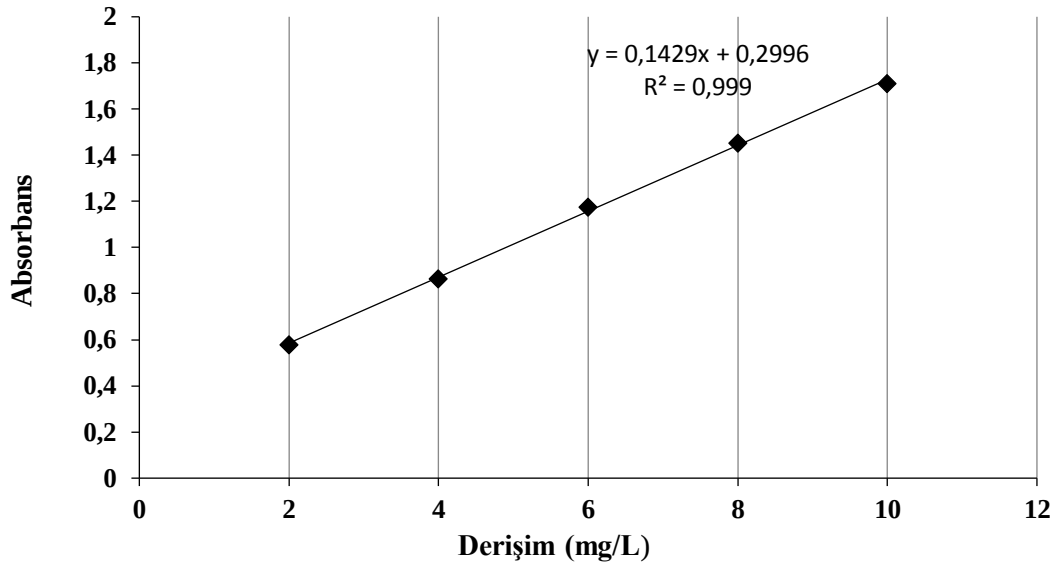
SEM analizi Jeol (JSM-6060LV) markalı cihazı ile yüksek vakumla 20 kV'de yapılmıştır. Toz formundaki numunenin iletken olabilmesi için ilk olarak altınla kaplama yapılmıştır ve daha sonra taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50µm-200nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir.

FTIR analizi Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenerek bu aralıkta meydana gelen fonksiyonel grupların yapıları belirlenmeye çalışılmıştır.

Metil Viyolet miktarı Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihazla kaydedilmiştir. Elde edilen numunelerin nitel yapı analizi X-Ray difraktometre (Rigaku) marka XRD cihaz ile belirlenmiştir.

4.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deney çözeltileri için ilk olarak 1000 mg/L stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözelti distile suyla seyreltilerek 2; 4; 6; 8; 10 mg/L olacak şekilde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. UV-VIS spektrometre kullanılarak maksimum dalga boylarına denk gelen adsorbans ve bu değerler ile çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. MV boyar maddesi için kalibrasyon grafiği.

4.5. Sulu Çözeltiden Metil Viyolet Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmaları için önce 1000 mg/L metil viyolet stok çözeltisi hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan metil viyolet çözeltileri stok çözeltiden distile su ile seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

Doğal adsorban olan zeytin çekirdeği tozunun boyar maddeyi adsorplama kapasitesini belirleyebilmek için pH 2 ile 8 aralığında, adsorban dozu 0,05-0,25 g, temas süresi 5-150 dk, boyar madde konsantrasyonu 10-250 mg/L ve ortam sıcaklığı 27-75 °C aralığında çeşitli değerler alınarak etkileri ayrı olarak incelenmiştir.

Derişimlerin belirlenmesi için Shimadzu marka (UV-1700 model) spektrometrede 580 nm dalga boyunda ölçümler kaydedilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH kullanılarak yapılmıştır. Optimum şartlar belirlenerek, adsorpsiyon durumları önceden tespit edilen koşullarda tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ise distile su ve spektrometrede 1 cm'lik plastik küvetler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon birim kütlesi başına MV'nin arıtılma verimi (%), adsorbe edilmiş madde miktarı ve sabit sıcaklıkta bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşit olmaktadır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (4.1)$$

$$Giderim(\%) = 100 \times \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (4.2)$$

q_e : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_0 : Adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L)

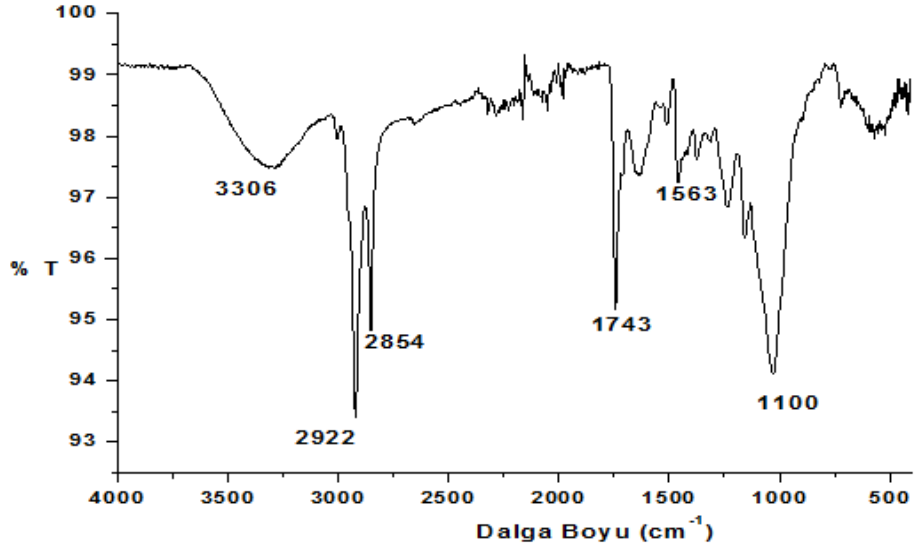
V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban ağırlığı (g)

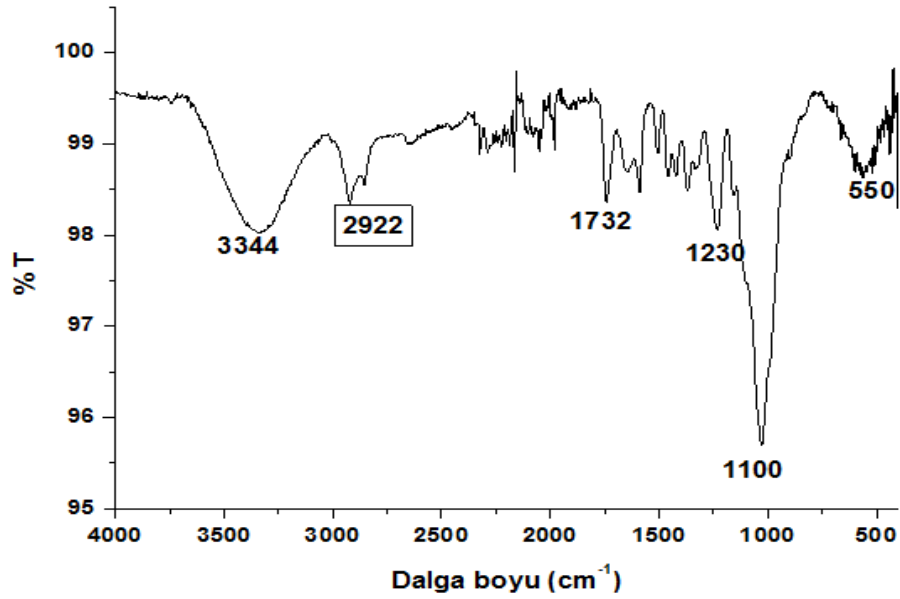
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

5.1. FTIR Analizi

Doğal adsorban olan zeytin çekirdeği tozunun MV ile etkileştirilmesi ile oluşan karışımların yapısının belirlenmesi için FTIR analizi alınmıştır. FTIR analizi ile ham zeytin çekirdeği tozu ve MV ile işlem görmüş zeytin çekirdeği tozunun yapısal incelemeleri yapılmıştır. Tüm numuneler için FTIR spektrumları aşağıda Şekil 5.1. ve 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Ham zeytin çekirdeği tozunun FTIR spektrumu.



Şekil 5.2. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu FTIR spekturumu.

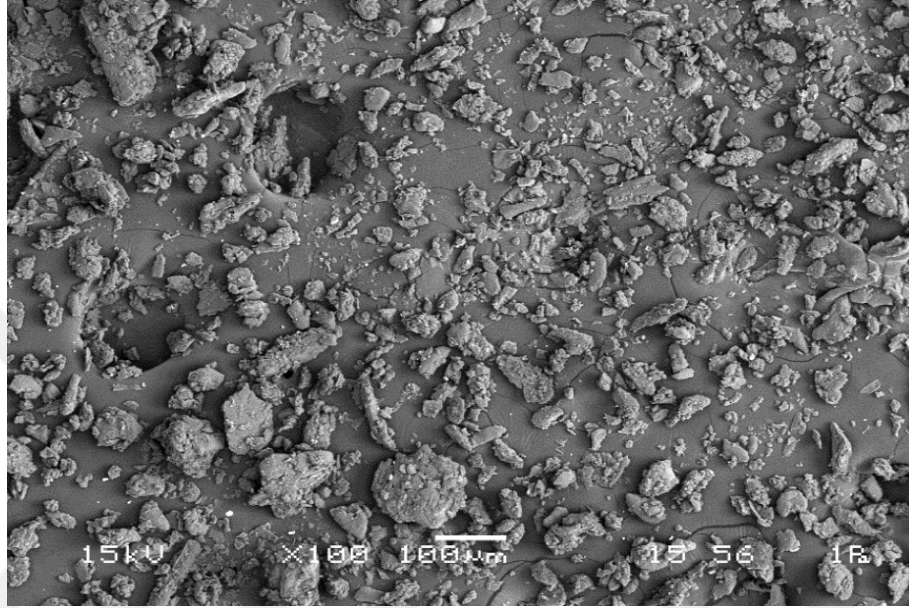
Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'ye bakılarak bağlı olduğu fonksiyonel grup hakkında yorum yapılabilir. Sonuçlara göre her iki şekilde de 3306 cm^{-1} - 3344 cm^{-1} ' de görülen pikler zeytin çekirdeği yapısında bulunan -OH gerilmesine ait olduğunu ve 2922 cm^{-1} 'de görülen pik değeri ise C-H geriliminde C'nun sp^3 türünde hibritleştiğini göstermektedir (Zhao ve ark. 2019). Bu hibritleşme türü elektron yoğunluğunun çekirdeğe en uzak yerde olduğunu veya en uzak bağ olarak ifade etmektedir. Bu durumda aslında zayıf bir bağ kuvvetinin varlığından söz etmektedir. 1743 cm^{-1} ve 1732 cm^{-1} 'de görülen pikler C-C gerilmesini göstermektedir. 1100 cm^{-1} 'de bulunan şiddetli pik, zeytin çekirdeğinin C-H titreşimine karşılık gelmektedir. 550 cm^{-1} 'de bulunan pik aromatik halkalardaki C-H bağını göstermektedir (Fu ve Viraraghavan 2002).

5.2. SEM Görüntüleri

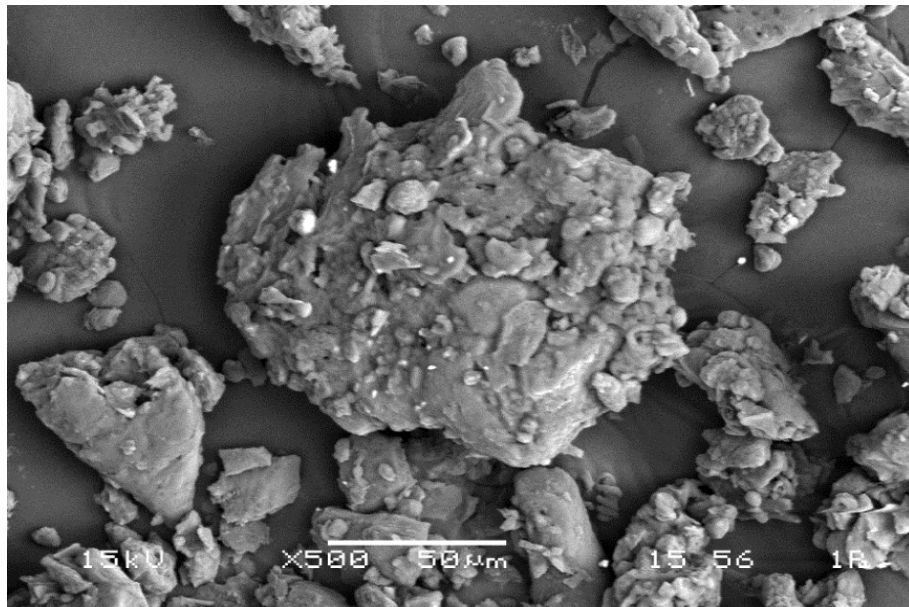
Materyalimizin yüzey morfolojisi, tanecik şekli ve tanecik boyutu konusunda yorum yapabilmemiz için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ham zeytin çekirdeği tozunun, MV adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında zeytin çekirdeği tozunun $50\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ oranlarında yakınlştırılmış olan görüntüleri alınmıştır. Tek

kristal yapıda olmadığı için ortalama değer olarak adsorban çapı 50-100 μm aralığında tespit edilmiştir.

Ham zeytin çekirdeğinin adsorpsiyon öncesi yüzey yapısı alınan SEM görüntüleri şekil 5.3. ve şekil 5.4.'te gösterilmektedir.



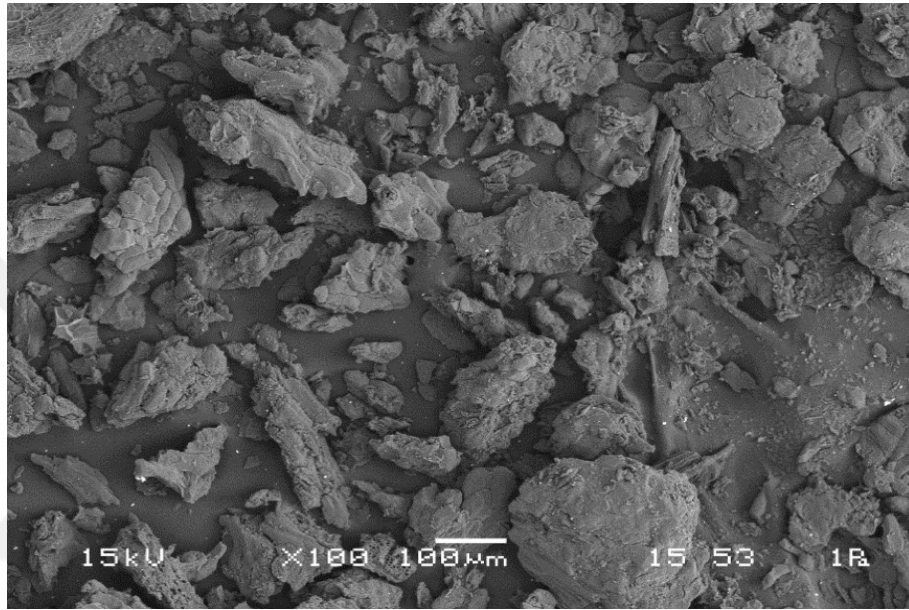
şekil 5.3. Ham zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu ncesi SEM görüntüsü (100 μm).



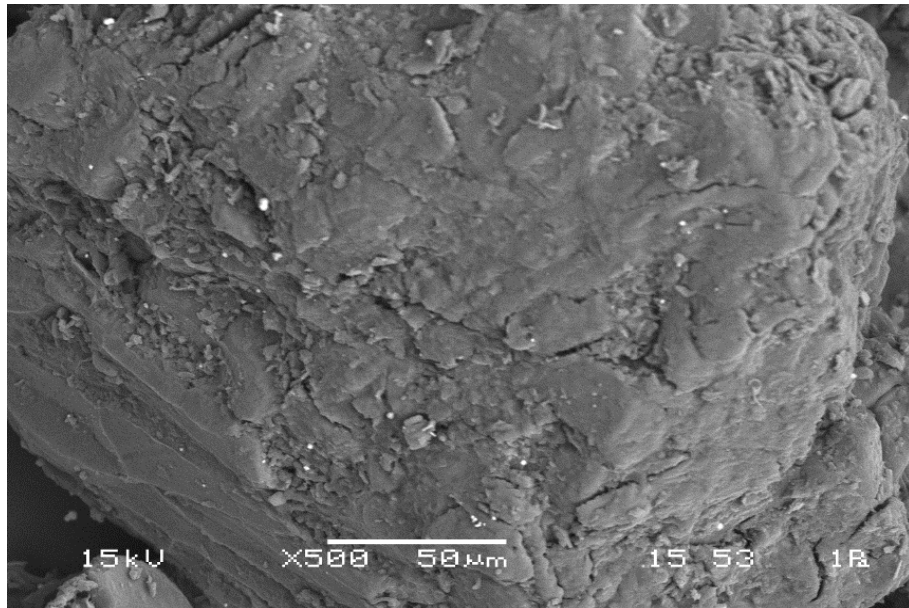
şekil 5.4. Ham zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu ncesi SEM görüntüsü (50 μm).

Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te gösterilen adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri incelendiğinde, MV adsorpsiyonu öncesi ham zeytin çekirdeği görüntüsünün tanecikli parçacıklar halindeki yapısı görülmektedir.

Ham zeytin çekirdeğinin adsorpsiyon sonrası yüzey yapısı alınan SEM görüntüleri Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (100 µm).

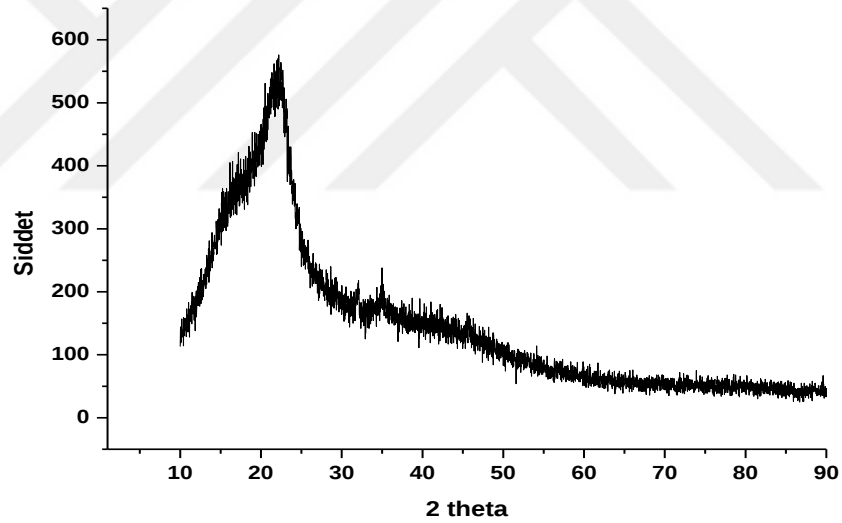


Şekil 5.6. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (50 µm).

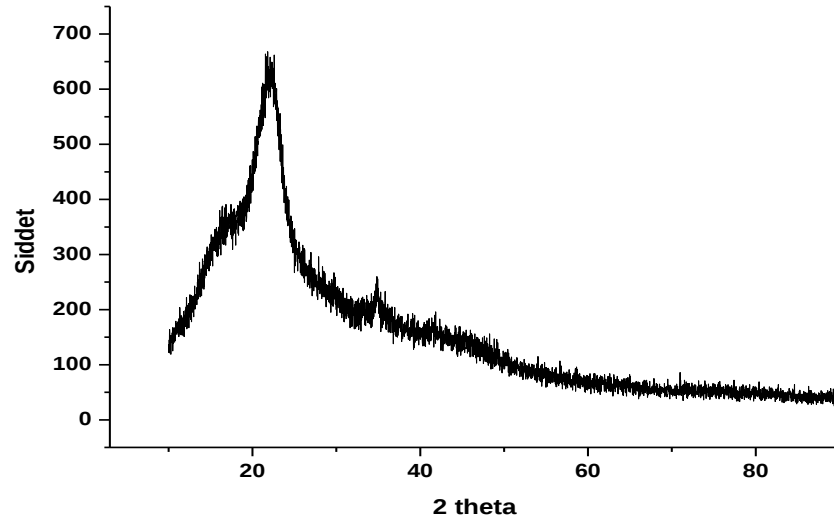
Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da gösterilen adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde, MV adsorpsiyonu sonrası ham zeytin çekirdeğinin MV'yi absorpladığı yani adsorpsiyon öncesi parçacıklı yapının adsorpsiyon etkileşimi sonucu ham numune yüzeyine MV'nin tutunduğu ve yüzeyinin adsorpsiyon sonrası daha homojen bir görüntü oluştuğu görülmüştür.

5.3. XRD Görüntüleri

XRD analizi Rigaku X-Ray difraktometre cihazı ile ham zeytin çekirdeği tozu ve MV adsorpsiyonu ile elde edilen zeytin çekirdeği tozunun analizi yapılmıştır. Zeytin çekirdeği tozu örneklerinin XRD spektrumu ile yapılan analizin sonuçları aşağıda verilen Şekil 5.7. ve 5.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Ham zeytin çekirdeği tozunun XRD spektrumu.



Şekil 5.8. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonunun XRD spektrumu.

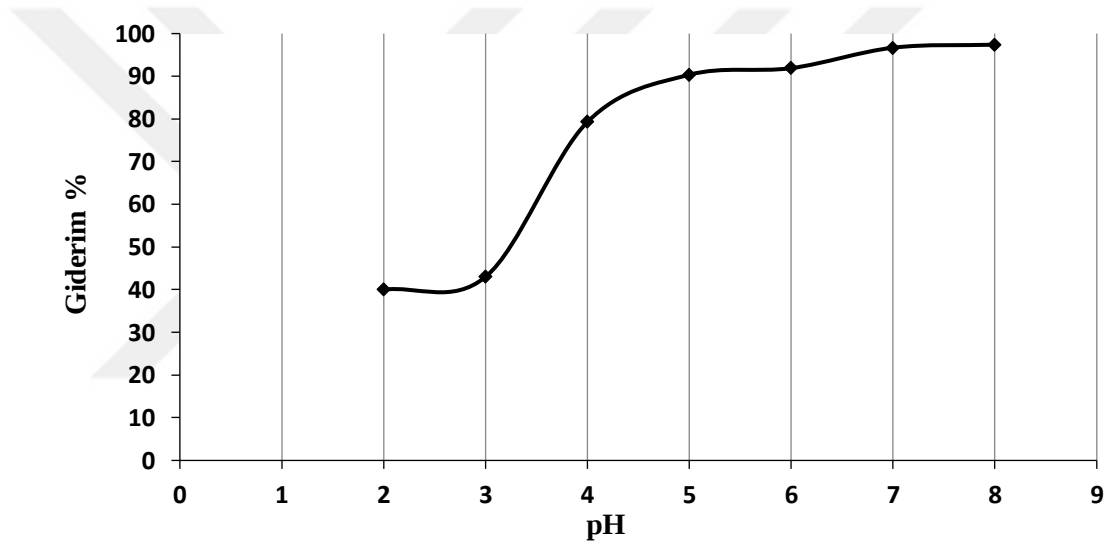
Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de gösterilen numunenin MV ile toz XRD spektrumu incelendiğinde adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında gözlemlenen piklerin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Bu pikler standart magnetik pikleri göstermektedir (Ceyrolles ve ark. 2002). MV ile toz XRD analizine göre karakteristik yansıma 2θ pikleri şekilde görülmektedir. MV ile etkileşimi sonucunda görülen piklere göre materyalin amorf yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Rudzinski ve Panczyk 2002).

5.4. pH'ın MV Giderim Verimine Etkisi

Adsorpsiyon veriminde ortamdaki pH etkisini incelemek için; pH 2-8 aralığındaki değerlere sahip 7 adet 10 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 100 mL'ye tamamlanarak her bir numuneye adsorban miktarı 0.15 g tartılarak eklenmiştir. Bu işlem sonrasında numuneler 130 rpm karıştırma hızında, 27 °C ortam sıcaklığında ve 60 dk süreyle karıştırıcıya bırakılmıştır. Süre sonunda alınan numunelerin değerleri UV-spektrometresinde 580 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.1. ve Şekil 5.9.'da gösterilmiştir

Tablo 5.1. pH'ın MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (doz= 0,15 g, t= 60 dk, C₀= 10 mg/L, T= 27 °C, V= 100 mL).

pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
2	6,00	1,60
3	5,95	1,62
4	2,07	3,17
5	0,96	3,61
6	0,80	3,68
7	0,33	3,87
8	0,26	3,89



Şekil 5.9. pH'ın MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.

Bu çalışmada MV'nin giderim verimine göre çözelti pH'ının artması ile beraber boyarmadde adsorpsiyonunun da arttığı Şekil 5.9.'da görülmektedir. pH 2 ve pH 3 değerlerinde sabit şekilde %40 olarak devam eden verim, pH 4'te %79 olarak tespit edilmiştir. Daha sonra pH 6'ya kadar yaklaşık olarak %92 verime kadar ulaşmıştır. pH 7'de verim %96'da sabitlenmiştir ve bu da ortamdaki OH iyonu fazlalığı ve boyarmaddenin katyonik yapısından kaynaklanmaktadır. pH çözeltide adsorbanların iyonlaşmanın derecesini, yüzeydeki yükünü etkilemektedir. İncelenen literatür çalışmasındaki (Mittal ve ark. 2008) sonuçlarla karşılaştırıldığında bu deney çalışmasında da pH 8 değerinde (%96) boyanın maksimum kapasiteye ulaşmış olmasına karşın pH 7 değerinin optimum olarak seçilmesi çalışmanın nötr pH'da

yapılmasının uygun görülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda optimum pH 7 olarak belirlenmiştir.

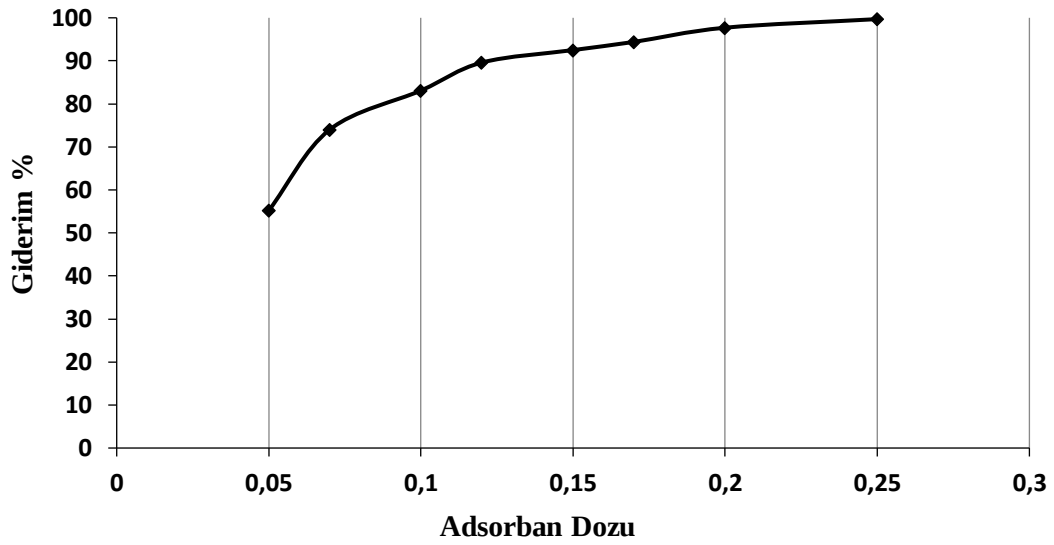
Mittal ve arkadaşları (Mittal ve ark. 2008) MV giderimi için; pH 2-10 aralığında diğer değerler sabit tutularak çalışma yapmıştır. Sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyonun yüksek pH'a bağlı olarak gerçekleştiği ve boyanın maksimum gideriminin pH 8'de gerçekleştiğini bulmuştur.

5.5. Adsorban Dozunun MV Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisini incelemek için; pH 7 değerine sahip 10 mg/L konsantrasyonunda 8 adet çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler 100 mL'ye tamamlanarak her bir çözeltiliye sırasıyla 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17, 0.2, 0.25 g adsorban madde tartılarak eklenmiştir. Bu işlem sonrasında numuneler, 130 rpm karıştırma hızında, 27°C ortam sıcaklığında ve 60 dk temas süresinde karıştırıcıya bırakılmıştır. Süre sonunda alınan numunelerin değerleri UV-spektrometresinde 580 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.2. ve Şekil 5.10.'da gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Adsorban dozu miktarının MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, t= 60 dk, C₀= 10 mg/L, T= 27 °C, V= 100 mL).

Adsorban Dozu (g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,05	4,48	11,05
0,07	2,60	10,60
0,1	1,69	8,31
0,12	1,04	7,46
0,15	0,75	6,16
0,17	0,56	5,56
0,2	0,23	4,88
0,25	0,03	3,99



Şekil 5.10. Adsorban dozunun MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.

Bu çalışmada da Şekil 5.10.'da görüldüğü gibi MV'in giderim verimi çözeltideki doz miktarının artmasıyla boyarmadde adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. 0,05 g doz ile başlatılan çalışmada verim %55'tir. Adsorban dozunun arttırılmasıyla 0,07 g'da %74, 0,1 g dozda %83, 0,12 g dozda ise yaklaşık olarak %90 verime ulaşmıştır. Bundan sonraki doz artışları verimine bakıldığında ise daha doğrusa bir artış gözlemlenmiştir. 0,15 g doz çalışmasında verim %93, 0,17 g'da %94 olarak hesaplanmıştır. Adsorban dozu 0,2 g'da %97 verime ulaşmıştır. Son olarak 0,25 g doz çalışmasında ise %99'luk bir verim elde edilmiştir. Şekil 5.10.'a göre 0,17 g dozda verimin %94 olması ve doygunluğa ulaşmış olmasına rağmen, daha iyi absorplama kapasitesi açısından %99'luk verim değerinin olduğu 0,25 g adsorban dozu optimum doz olarak tercih edilmiştir.

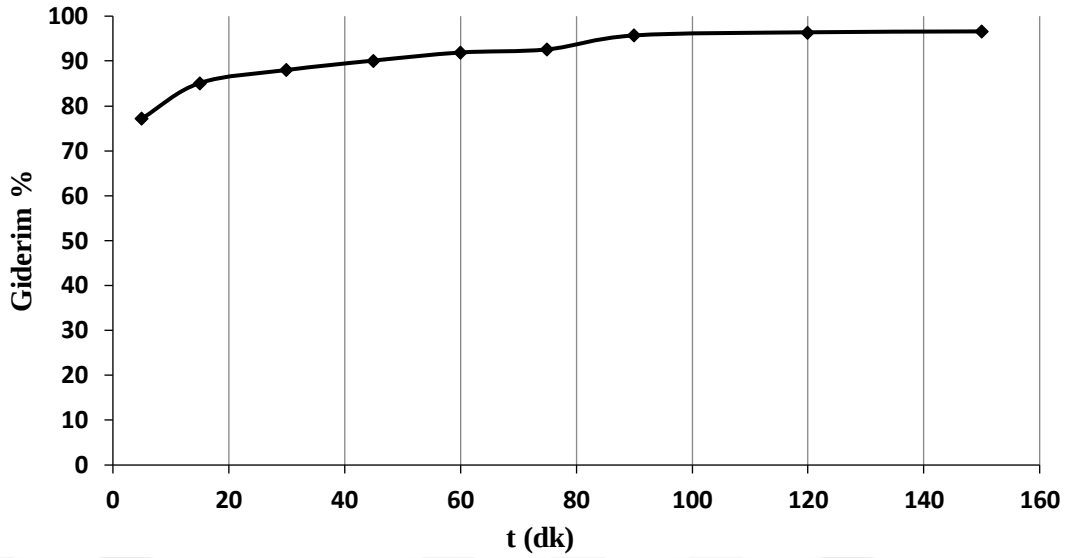
Mittal ve arkadaşları (Mittal ve ark. 2008) MV giderimi için adsorpsiyon dozu çalışmasında; 0,025 – 0,15 g arasında diğer değerler sabit tutularak yapılan deneyde elde ettikleri verilere göre adsorban miktarındaki artışla adsorpsiyonun veriminde arttığı bariz bir şekilde görülmüştür. Çalışmanın doygunluğa ulaştığı maksimum adsorpsiyon dozu olan 0,15 g değeri optimum adsorpsiyon dozu olarak belirlenmiştir.

5.6. Karıştırma Süresinin MV Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon verimi üzerine karıştırma süresinin incelenmesi için; optimum pH 7, optimum adsorban dozu miktarı 0.25 g olarak 10 mg/L konsantrasyonunda 100 mL'ye tamamlanmış 9 adet çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler 5, 10, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 dk olmak üzere dokuz farklı karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu işlem sırasında 10 mg/L konsantrasyon, 130 rpm karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı 27 °C olarak sabit tutulmuştur. Belirlenen süre sonunda numuneler alınarak değerleri UV-spektrometresinde 580 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.3. ve Şekil 5.11.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, C_0 = 10 mg/L, T= 27°C, V= 100 mL).

Zaman (dk)	C_0 (mg/L)	q_t	% Verim
5	2,28	3,10	77,27
15	1,49	3,40	85,12
30	1,20	3,52	88,04
45	0,99	3,60	90,05
60	0,81	3,68	91,93
75	0,74	3,70	92,62
90	0,43	3,82	95,68
120	0,36	3,85	96,38
150	0,34	3,86	96,59



Şekil 5.11. Karıştırma süresinin MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.

Adsorpsiyon veriminin, karıştırma süresinin artmasıyla birlikte 45 dk'ya kadar lineer bir artışta olduğu görülmekte, sonrasında ise neredeyse sabit olacak şekilde kalmaktadır. 5 dk'lık temas süresiyle başlanan çalışmada verim %77'dir. 15 dk temas süresinde %85'lik verim sonraki sürelerde lineer olarak artmıştır ve 90 dk'da %95'lik bir verim ile dengeye ulaşmıştır. Bu nedenle bir sonraki çalışma için optimum zaman ve denge adsorpsiyon kinetik modellemesi olarak tanımlanmıştır. Kesin sonuç için 150 dk boyunca denge devam etmiştir ve %96 verime ulaşmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi 90 dk olarak belirlenmiştir.

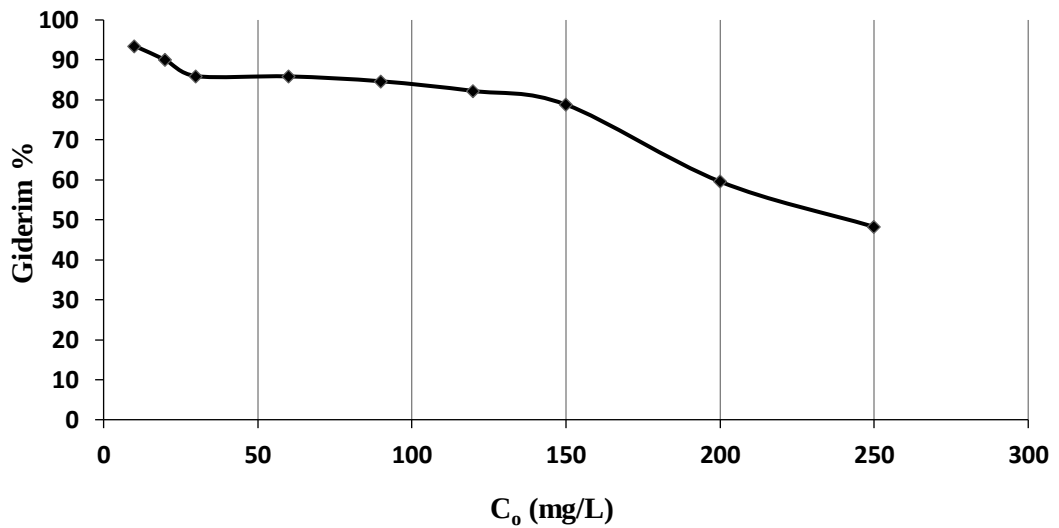
Doğan ve arkadaşları (Doğan ve ark. 2007) yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında; temas süresi üzerinde MV giderimi için 24 saatlik bir süre belirlemişlerdir. 3 saatlik temastan sonra adsorpsiyonda kararlı bir durum oluşmuş ve denge durumu gözlemlenmiştir.

5.7. Başlangıç MV Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonundaki giderimini incelemek için pH 7, sıcaklık 27 °C, karıştırma süresi 90 dk ve adsorban miktarı 0,25 g/100 mL, başlangıç derişimi 10 -250 mg/L arasında değerlerde deneyler yapılmıştır. Ortaya çıkan sonuca göre, boyarmadde adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.4.'te 27 °C'de giderim verimi üzerindeki MV başlangıç konsantrasyonuna ait denklem parametreleri ve Şekil 5.12.'de boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir.

Tablo 5.4. Başlangıç konsantrasyonunun MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, t= 90 dk, T= 27 °C, V= 100 mL).

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	% Verim
10	0,65	93,50
20	2,00	90,00
30	4,21	85,96
60	8,47	85,88
90	13,80	84,66
120	21,31	82,24
150	31,75	78,83
200	80,85	59,57
250	129,41	48,23



Şekil 5.12. Başlangıç konsantrasyonunun MV adsorpsiyonunun giderim verimine etkisi.

Kumar ve Ahmad (Kumar ve Ahmad 2011) yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında; boyanın konsantrasyon deneylerinde farklı konsantrasyon değerlerinde pH, temas süresi, adsorban dozu sabit tutularak; farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50 °C) sonuçlar alınmıştır. Sonuçlara göre adsorbanın MV'ye karşı iyi etkisinin düşük sıcaklıkta daha iyi olduğu ve verimin bu sıcaklıkta daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

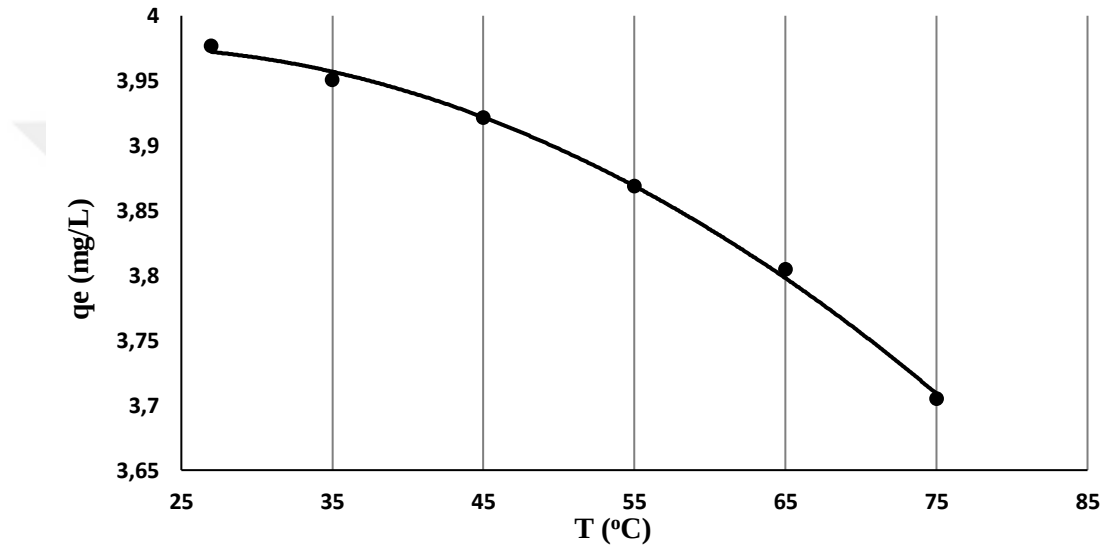
Bu çalışma ile literatür çalışması karşılaştırıldığında; Şekil 5.12.'de görüldüğü gibi boyarmaddenin giderimi konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak azalmaktadır. 10 mg/L konsantrasyonda başlatılan çalışma %93'lük bir verim ile sonuçlanmıştır. Sonraki çalışmalarda ise 20 mg/L'de %90, 30 mg/L'de 85'lik verim ile lineer bir azalış devam etmiştir. Son olarak 250 mg/L konsantrasyon çalışmasında %48 verim elde edilmiştir. Boyarmadde giderimine ait adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bu da adsorbanın doygunluğa ulaşmasıyla boyar maddeyi tutma kapasitesinin azalması ile beklenen bir durumdur.

5.8. Ortam Sıcaklığının MV Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için, pH 7, sıcaklık 27°C, karıştırma süresi 90 dk ve adsorban dozu 0,25 g/100 mL, başlangıç derişimi 10 mg/L arasında değerlerde deneyler yapılmıştır. 27°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C, 75°C sıcaklık değerleri seçilmiştir. Tablo 5.5.'te değişen sıcaklıkların giderim verimi üzerindeki MV konsantrasyonuna ait denklem parametreleri gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre çizilen grafik Şekil 5.13.'te gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Ortam sıcaklığının MV adsorpsiyonunun giderim verimi etkisine ait denklem verileri (pH 7, doz= 0,25 g, t= 90 dk, C_0 = 10 mg/L, V= 100 mL).

Sıcaklık (°C)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	% Verim
27	0,06	3,98	39,77
35	0,12	3,95	39,50
45	0,20	3,92	39,21
55	0,33	3,87	38,69
65	0,49	3,80	38,04
75	0,74	3,71	37,05



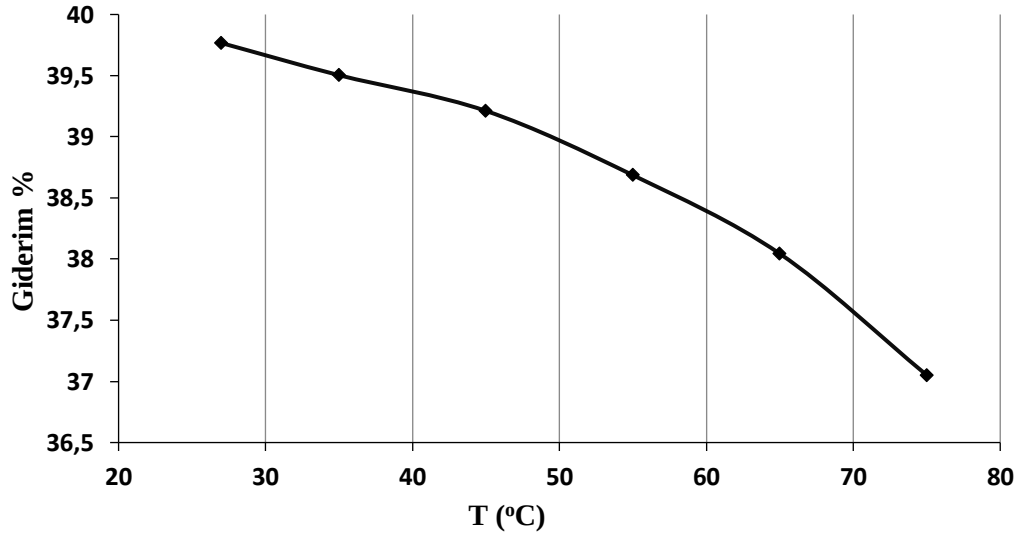
Şekil 5.13. Sıcaklıkla adsorplanan miktar arasındaki değişim grafiği.

Çalışma sonuçları sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığını yani sürecin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Rahcamani ve arkadaşları (Rahchamani ve ark 2011) yaptıkları çalışmada sıcaklığın MV üzerindeki adsorpsiyon etkisinin artan sıcaklık değerlerine göre, verimde azalış meydana geldiği ve sıcaklık arttırılmasının aslında çözelti içindeki viskoziteye bağlı olarak adsorban içerisinde difüzyonu arttırdığı gözlemlenmiştir. Literatür çalışması sonucuyla karşılaştırıldığında bu çalışmanın da aynı doğrultuda gerçekleştiği ve sıcaklığın artmasının aynı etkiyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Tüm bu değerlendirmelere göre sıcaklığı değiştirmenin adsorpsiyondaki denge kapasitesini değiştirdiği sonucuna varılmıştır.

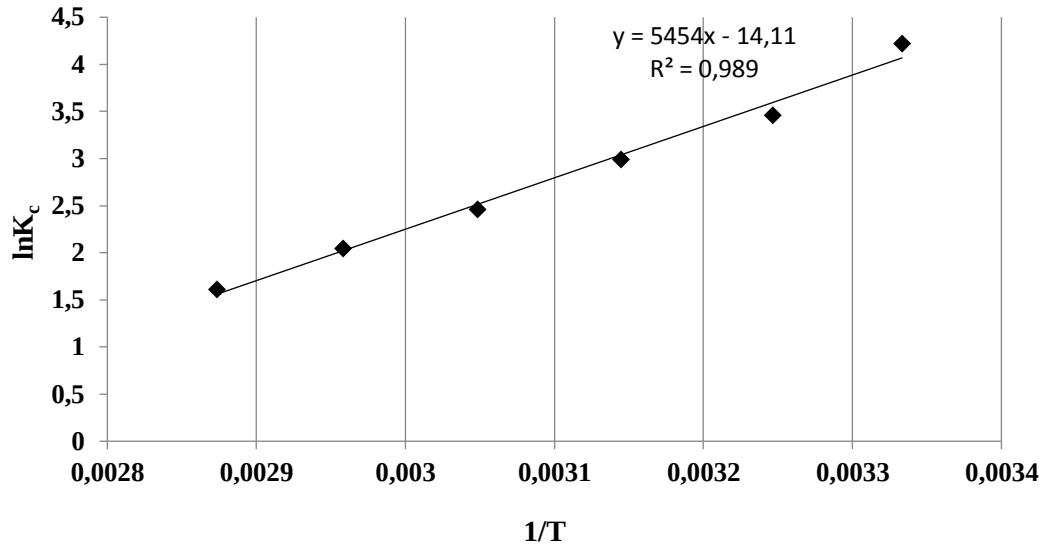
5.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik olarak incelenmesi adsorpsiyon sırasında entalpi, entropi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek gerçekleştirilir. Bu incelemede en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Deney çalışmasında 0,25 g zetin çekirdeği tozunun 100 mg/L konsantrasyonundaki MV çözeltileri kullanılarak, denge süreleri altı farklı sıcaklıkta 27°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C, 75°C gerçekleştirilmiştir ve farklı sıcaklık değişimlerinin MV adsorpsiyonuna etkisi çalışılmıştır. Şekil 5.14.'te sıcaklığın MV adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir.



Şekil 5.14. MV adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verim grafiği.

Şekil 5.14. incelendiğinde 27 °C'de %39 verim elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla verim giderek azalmış ve son olarak 75 °C'de verim %37 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.15. Van't Hoff grafiği.

Hazırlanan deney çözeltilerinin adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki, denge sabitleri (K_c) hesaplanmıştır ve K_c değerleri ile her bir sıcaklıktaki ΔG değerleri bulunmuştur. $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_c$ 'nin değişimini görmek için çizilen grafik Şekil 5.15.'de verilmiştir. Bölüm 3'te verilen denklem (3.14) kullanılarak $1/T$ ile $\ln K_c$ arasındaki doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından ise ΔS değerleri hesaplanmıştır. MV adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 5.6.'da verilmektedir.

Tablo 5.6. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

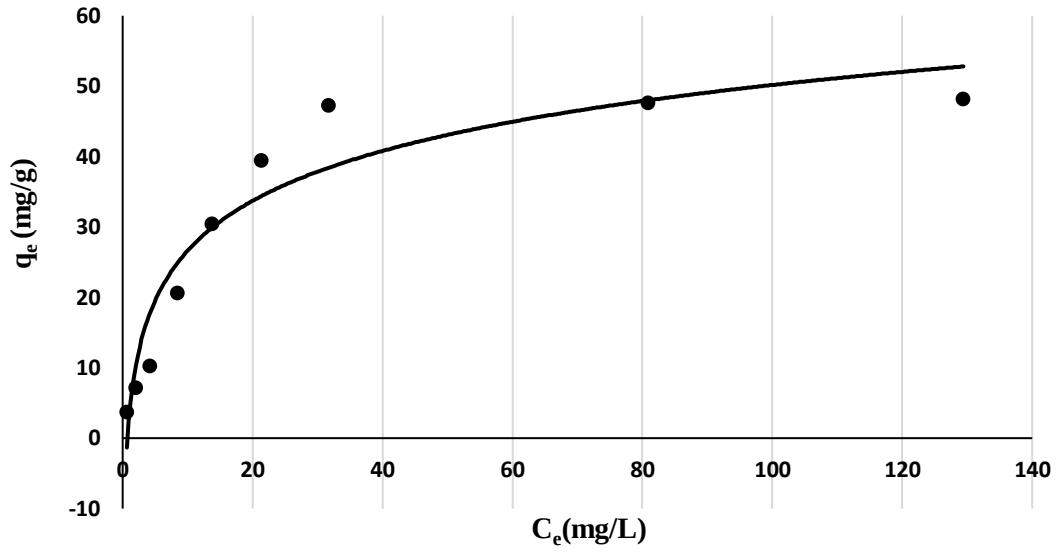
Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (J/mol)
27	66,33	-10450,70		
35	32,92	-8936,88		
45	19,60	-7866,86	-117,31	-45344,56
55	11,72	-6507,30		
65	7,76	-5757,91		
75	5,01	-4662,32		

Standart enerji değişimi (ΔG) ise tüm sıcaklıklar için negatif değerde bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif sonucu vermesi adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Kausar ve ark. 2018). Tablo 5.6.'daki değerlere

bakıldığında sıcaklığın artmasıyla ΔG değerinin azalması yüksek sıcaklıkta daha az adsorplandığını göstermektedir. MV'nin zeytin çekirdeğine adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasının verim üzerinde olumsuz etkisi olmuştur. ΔH değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun egzotermik olduğunu, ΔS değerinin negatif çıkması ise zeytin çekirdeği tozu ile boyar maddenin yapısında oluşan değişimi göstermektedir.

5.10. Adsorpsiyon İzotermi

Yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimiyle birim adsorban başına tutulan madde miktarı arasındaki ilişki denge izoterm modelleri ile incelenmiştir. Adsorban birim başına adsorplanan MV miktarı arasındaki bağlantıyı göstermek için denge verileri bilinen Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi, denge derişimi C_e/q_e arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır (Erdoğan 2005). Yapılan çalışmalarda elde edilen verilerden yararlanılarak, adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği incelenmiştir.



Şekil 5.16. Zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonu izoterm grafiği.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri denklem (5.1) ve (5.2)' de gösterilmiştir (Ceyrolles ve ark. 2002).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \frac{1}{q_m} \quad (5.1)$$

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C_e \quad (5.2)$$

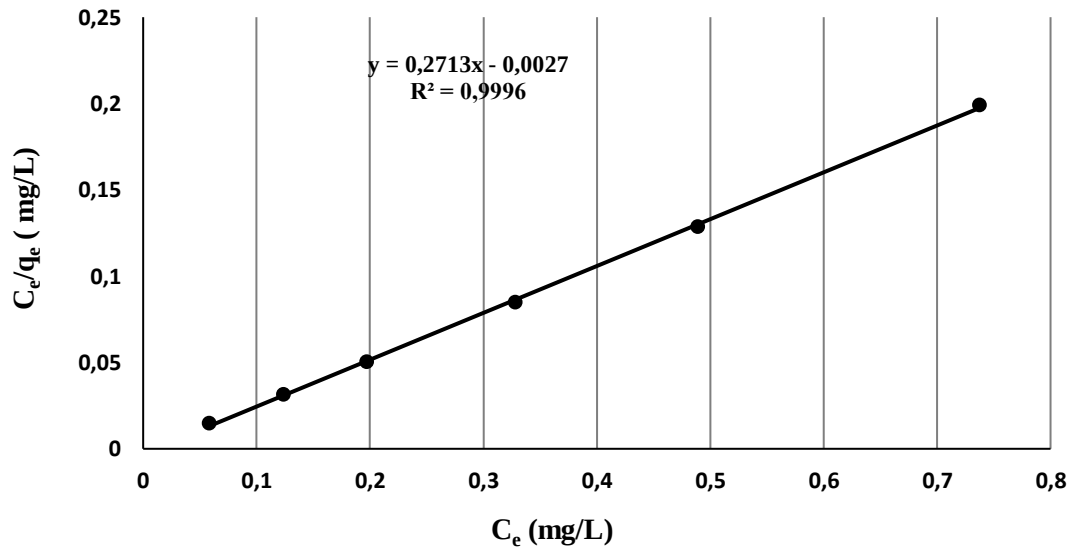
Bu denklemlerde q_e (mg/g) adsorbe edilen boyar madde miktarını, C_e (mg/L) dengedeki boyar madde konsantrasyonunu, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_L Langmuir konsantrasyonunu belirtmektedir. K_f (L/g) ve $1/n$ model parametreleridir.

Adsorpsiyonda elde edilen değerlerin açıklanmasında, dengeye erişildiği andaki verilerin analizi önemlidir. Bu değerler göz önünde bulundurularak, adsorpsiyonun hangi şekilde gerçekleştiği çeşitli (Langmuir ve Freundlich) izotermelere bakılarak incelenmektedir.

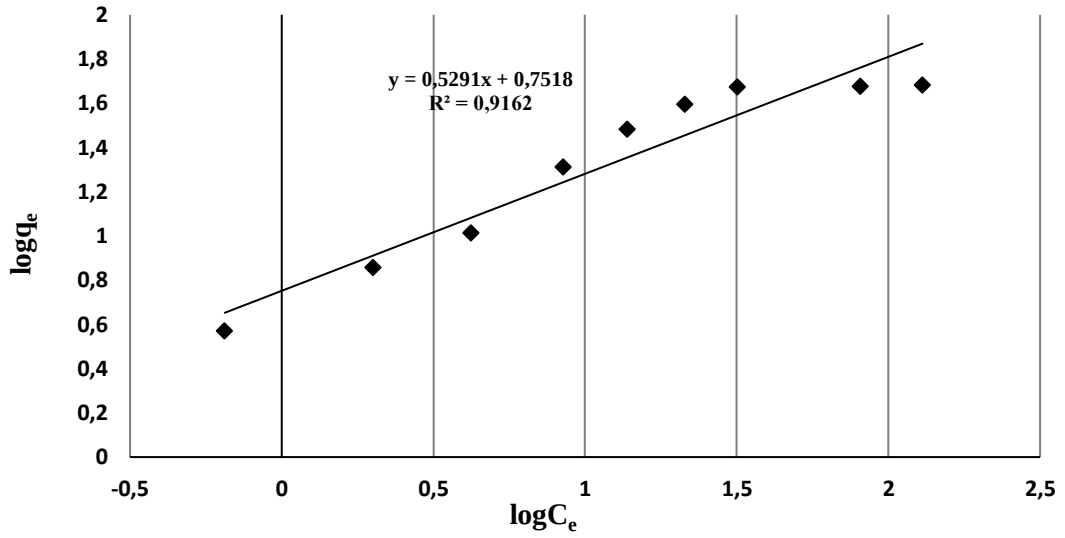
Tablo 5.7.'de 27 °C'de zeytin çekirdeği tozu üzerine MV adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri gösterilmiştir. Bu verilere bağlı olarak 27 °C için Şekil 5.17.'de Langmuir izoterm grafiği ve Şekil 5.18.'de ise Freundlich izoterm grafiği çizilmiştir.

Tablo 5.7. 27 °C'de zeytin çekirdeği tozu adsorbantı üzerinde MV adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.

Başlangıç MV (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
10	0,65	3,74	0,17	-0,18	0,57
20	2,00	7,20	0,28	0,30	0,86
30	4,21	10,32	0,41	0,63	1,01
60	8,50	20,62	0,41	0,92	1,32
90	13,81	30,48	0,45	1,14	1,49
120	21,32	39,48	0,54	1,32	1,60
150	31,76	47,30	0,68	1,5	1,68
200	80,85	47,65	1,70	1,91	1,68
250	129,42	48,24	2,69	2,12	1,69



Şekil 5.17. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için 27 °C'de Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 5.18. Zeytin çekirdeği tozunun MV adsorpsiyonu için 27 °C’de Freundlich izoterm grafiği.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m ve Langmuir sabiti K_L , grafikte eğim ve kesişim noktasına göre hesaplanmış ve bulunan veriler, (5.1) ve (5.2) eşitlikleri kullanılarak elde edilen veriler Tablo 5.8.’de gösterilmiştir.

Tablo 5.8. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri parametreleri.

Langmuir sabitleri ve regreasyon sabitleri			Freundlich sabitleri ve regreasyon sabitleri		
q_{max} (mg/g)	K_L (mg/L)	R^2	K_f	n	R^2
310,23	0,02	0,99	5,09	1,09	0,92

Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanma sonuçlarının belirtildiği Tablo 5.8.’e bakıldığında, her iki eşitlik için R^2 değerleri karşılaştırılınca, yüksek regresyon sonucuna göre Langmuir eşitliğine uygunluğu tespit edilmiştir. Langmuir sabiti değerine göre adsorpsiyon için kapasite sonucunu belirten $q_{max} = 310,23$ mg/g olarak bulunmuştur ve bununla birlikte adsorpsiyonun tek tabaka (monolayer) olduğu, adsorbent yüzeyinin ise homojen yapıda bulunduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm eşitliğine uygun olması sonucu adsorpsiyon türünün kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğunu göstermektedir.

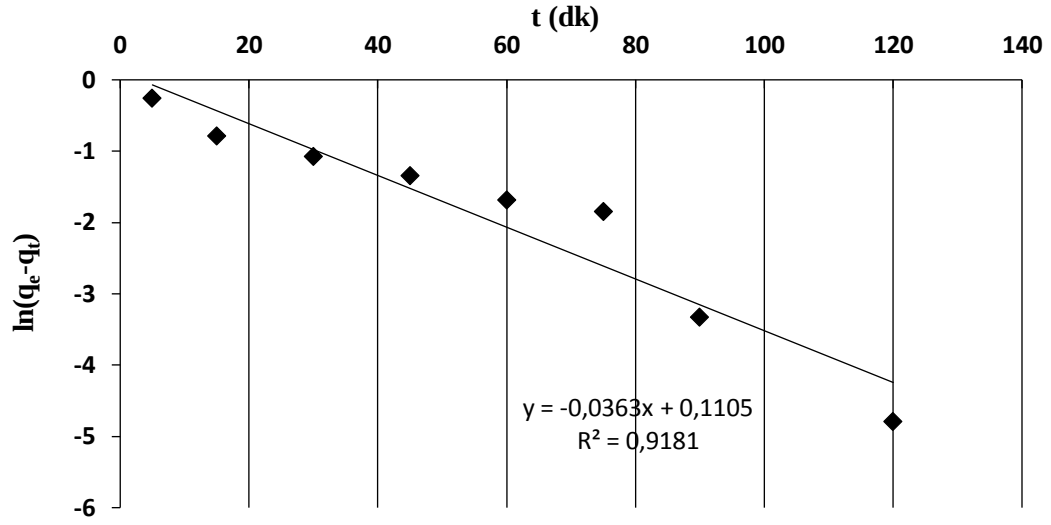
5.11. Adsorpsiyon Kinetiği

MV'nin zeytin çekirdeği tozu üzerinde adsorpsiyonunun süre etkisi sonuçları Pseudo birinci-derece kinetiği ve Pseudo ikinci-derece kinetiğine göre belirlenmektedir. 27 °C'de MV'nin zeytin çekirdeği ile adsorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetiği için denklem verileri Tablo 5.9. ve Şekil 5.19.'da, 27 °C'de MV'nin zeytin çekirdeği ile adsorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetiği için denklem verileri Tablo 5.10. ve Şekil 5.20.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.9. 27°C MV'nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 1. derece kinetiği denklem verileri.

t(dk)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)	R ²	k ₁ ² (dk ⁻¹)
5	3,10	3,86	0,78	-0,26	0,92	-0,04
15	3,40		0,46	-0,78		
30	3,52		0,34	-1,08		
45	3,60		0,26	-1,34		
60	3,68		0,18	-1,68		
75	3,70		0,16	-1,85		
90	3,82		0,04	-3,32		
120	3,85		0,01	-4,79		
150	3,86					

Denklem (3.6)'da K₁ 1. dereceden hız sabiti (dk⁻¹) ve adsorpsiyon denge halindeyken tutulan boya moleküllerinin miktarı q_e ve q_t (mg/g) olarak gösterilmektedir. Denklem (3.6) kullanılarak R² değeri 0,92 olarak hesaplanmıştır.

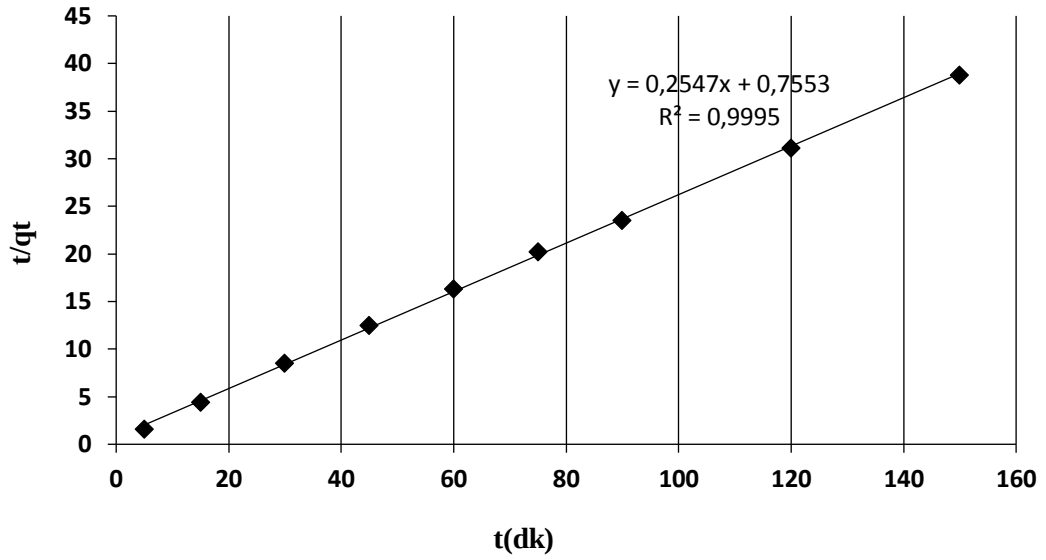


Şekil 5.19. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 1.derece kinetiği grafiği.

Tablo 5.10. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 2. derece kinetiği denklem verileri.

t (dk)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t/q _t	R ²	k ₂ ² (dk ⁻¹)
5	3,10		1,62		
15	3,40		4,40		
30	3,52		8,52		
45	3,61		12,50		
60	3,68	3,87	16,32	0,99	0,25
75	3,70		20,25		
90	3,82		23,52		
120	3,85		31,13		
150	3,86		38,83		

Denklem (3.9)’da K₂ 2. dereceden hız sabitidir (g/mg.dk) ve bu eşitliğe göre R² değeri 0,99 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.20. 27 °C’de MV’nin zeytin çekirdeği tozu adsorpsiyonunun Pseudo 2.derece kinetiği grafiği.

Adsorpsiyon kinetiğinde modellerin doğrusallığı hangi model kinetiğin seçileceğine karar vermek açısından oldukça önemlidir (Doğan ve ark. 2007). İki kinetik modelde karşılaştırıldığında bulunan sonuçlar adsorpsiyon kinetik mekanizması yüksek olan, R^2 değeri 0,99 olarak bulunan Pseudo 2. derece ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu durum aynı zamanda MV moleküllerinin zeytin çekirdeği tozuna tutunduğunu ve bu adsorpsiyon işleminin kemisorpsiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Allen ve ark. 2003).

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu deneysel çalışmada zeytin çekirdeği tozunun adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; pH, temas süresi, adsorban dozu, ortam sıcaklığı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir.

Optimize edilen çalışmada pH 7, adsorban dozu 0,25 g, temas süresi 90 dk, ortam sıcaklığı 27 °C, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, çözelti hacmi 100 mL koşullarında adsorpsiyon kapasitesi 477,32 g olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonucu bulunan deneysel veriler adsorpsiyon izotermi olan Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandığında; adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum gösterdiği gözlemlenmiştir. Kinetik açıdan incelendiğinde ise; metil viyoletin Pseudo 2. derece denklem eşitliğine uyum sağladığı gözlemlenmiştir.

Rahchamani ve arkadaşları (Rahchamani ve ark. 2011); tarafından yapılan MV'nin atık sudan uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorban olarak kullanılan poliakrilamidinin adsorpsiyon kapasitesi; temas süresi 120 dakika pH 8, ortam sıcaklığı 25° C koşullarında 1136 mg/g olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonda gözlemlenen artış, boyanın poliakrilamid üzerindeki adsorpsiyonunun doğası gereği endotermik olduğunu gösterir.

Doğan ve Alkan (Doğan ve Alkan 2003) yaptıkları çalışmada; perlitin farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklıkta sulu çözeltilerden metil viyolete uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesine 1 saat temas süresinde ulaşıldığını ve kapasitenin pH ve sıcaklık arttıkça arttığını tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon izotermi farklı koşullarda deneysel olarak ölçüldü ve sonuç olarak Langmuir izotermine

uygunluğu gözlenmiştir. Termodinamik olarak fiziksel bir reaksiyona karşılık geldiği bulunmuştur. Metil viyoletin fiziksel olarak perlit üzerinde adsorbe edildiği sonucuna varılmıştır.

Zazycki ve arkadaşları (Zazycki ve ark. 2019); basit bir piroliz işlemiyle alternatif, çevre dostu ve düşük maliyetli bir adsorban hazırlamak için adsorban hazırlamak için kitin kullanmıştır. Kitin türevi biyokömür olarak adlandırılan adsorban karakterize edilip, metil viyoleet içeren renkli atıkların arıtılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi >1000 mg/g olarak bulunmuştur. MV adsorpsiyonunun alkali koşullarda ve ortam sıcaklığında elde edilen sonuçlarına göre %95’lik verimle renk giderimi gerçekleşmiştir. Bu da kitinden türetilen biyokömürün, renkli atıkların arıtılmasında düşük maliyetli ve verimli bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Mittal ve arkadaşları (Mittal ve ark. 2008); ksantan sakızı içeren akrilik asit ve akrilamidin süper gözenekli hidrojelleri, cam üfleme ve köpükleme tekniği ile sentezleyerek, sentezlenmiş süper gözenekli hidrojellerin atıksudan metil viyoleet uzaklaştırılmasında verimini incelemişlerdir. Çalışmada çözelti pH’ı oldukça etkili bir parametre olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 287,54 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin doğrusal olmayan Pseudo 2. derece denklemine, adsorpsiyon izoterminin ise tek tabakalı Langmuir modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

Sonuç itibariyle araştırılan çalışmalara bakıldığında metil viyoleet gibi temel boyanın farklı adsorbanlarla adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarında farklı termodinamik karakterler göstermesinin kullanılan adsorbanla ilgili olduğu ve her adsorban alınan optimum şartlar düşünüldüğünde elde edilen verimin atık sudan arıtım için iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Tüm bunların yanısıra zeytin çekirdeği gibi kolay bulunabilen ve atık malzeme olan diğer doğal maddelerden de kolaylıkla adsorbanlar elde edilerek çeşitliliği gelişen teknolojiyle artan çevreye toksik etkisi de o derece artan boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için alternatifler üretilebilir. Bu adsorbanlar ticari formlara dönüştürülebilir ve kolon çalışmaları yapılabilir. Ayrıca boyalı atıksulara da uygulanarak verimliliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akbal, Feryal. 2005. Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution onto Pumice Powder. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2): 455-58.
- Akkaya, Gülbahar, İlhan Uzun, ve Fuat Güzel. 2009. Adsorption of Some Highly Toxic Dyestuffs from Aqueous Solution by Chitin and Its Synthesized Derivatives. *Desalination* 249 (3): 1115-23.
- Al-Ghouti, Mohammad A., ve Dana A. Da'ana. 2020. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review". *Journal of Hazardous Materials* 393 (Temmuz): 122383.
- Allen, Stephen J., Quan Gan, Ronan Matthews, ve Pauline A. Johnson. 2003. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology* 88 (2): 143-52.
- Alyüz, Bilge, ve Sevil Vel. 2005. Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated wastewater treatment, 12.
- Anastopoulos, Ioannis, ve George Z. Kyzas. 2014. Agricultural Peels for Dye Adsorption: A Review of Recent Literature. *Journal of Molecular Liquids* 200 (Aralık): 381-89.
- Astuti, Widi, Achmad Chafidz, Endang Tri Wahyuni, Agus Prasetya, I. Made Bendiyasa, ve Ahmed E. Abasaed. 2019. Methyl Violet Dye Removal Using Coal Fly Ash (CFA) as a Dual Sites Adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (5): 103262.
- Atkins Physical Chemistry - Peter William Atkins, Julio De Paula, James Keeler - Google Kitaplar Erişim 03 Şubat 2020.
- Azizian, Saeid. 2004. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (1): 47-52.

- Boysan, Yük Müh Füsun. 2008. Polire-poliamin reçinesi kullanılarak atıksulardaki aēir metal kirliliēinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Çevre Mhendisliēi, Doktora Tezi.
- Ceyrolles, William J., Pascal Viot, ve Julian Talbot. 2002. Kinetics of Heterogeneous Adsorption: Mean-Field Theory and Simulations. *Langmuir* 18 (4): 1112-18.
- Chen, Si, Chaoxian Qin, Teng Wang, Fangyuan Chen, Xuli Li, Haobo Hou, ve Min Zhou. 2019. Study on the Adsorption of Dyestuffs with Different Properties by Sludge-Rice Husk Biochar: Adsorption Capacity, Isotherm, Kinetic, Thermodynamics and Mechanism. *Journal of Molecular Liquids* 285 (Temmuz): 62-74.
- Cheung, Wh, Jcy Ng, ve G Mckay. 2003. Kinetic Analysis of the Sorption of Copper(II) Ions on Chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 78 (5): 562-71.
- Choy, Keith K.H., Gordon McKay, ve John F. Porter. 1999. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27 (1-2): 57-71.
- Dvila-Jiménez, M.M., M.P. Elizalde-Gonzlez, ve A.A. Pelez-Cid. 2005. Adsorption Interaction between Natural Adsorbents and Textile Dyes in Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 254 (1-3): 107-14.
- Doēan, Mehmet, Yasemin zdemir, ve Mahir Alkan. 2007. Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite. *Dyes and Pigments* 75 (3): 701-13.
- Drinan, Joanne, Joanne E. Drinan, ve Frank Spellman. 2000. *Water and Wastewater Treatment: A Guide for the Nonengineering Professional*. 0 bs. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420031799>.
- Felista, Mutunga M., Wycliffe C. Wanyonyi, ve Ongera Gilbert. 2020. Adsorption of Anionic Dye (Reactive Black 5) Using Macadamia Seed Husks: Kinetics and Equilibrium Studies. *Scientific African*, Ocak, e00283.
- Figueiredo, S.A, R.A Boaventura, ve J.M Loureiro. 2000. Color Removal with Natural Adsorbents: Modeling, Simulation and Experimental. *Separation and Purification Technology* 20 (1): 129-41.

- Fu, Yuzhu, ve T. Viraraghavan. 2002. Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus Niger*. *Advances in Environmental Research* 7 (1): 239-47.
- Ghosh, Dipa, ve Krishna G Bhattacharyya. 2002. Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Applied Clay Science* 20 (6): 295-300.
- Gupta, V.K., ve Suhas. 2009. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *Journal of Environmental Management* 90 (8): 2313-42.
- Han, Xiuli, Wei Wang, ve Xiaojian Ma. 2011. Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Low Cost Biomass Material Lotus Leaf. *Chemical Engineering Journal* 171 (1): 1-8
- Ho, Y.S, ve G McKay. 1999. “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes”. *Process Biochemistry* 34 (5): 451-65.
- Kausar, Abida, Munawar Iqbal, Anum Javed, Kiran Aftab, Zill-i-Huma Nazli, Haq Nawaz Bhatti, ve Shazia Nouren. 2018. Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review. *Journal of Molecular Liquids* 256 (Nisan): 395-407.
- Khan, Sabir, Ademar Wong, Maria Valnice Boldrin Zanoni, ve Maria Del Pilar Taboada Sotomayor. 2019. Electrochemical Sensors Based on Biomimetic Magnetic Molecularly Imprinted Polymer for Selective Quantification of Methyl Green in Environmental Samples. *Materials Science and Engineering: C* 103 (Ekim): 109825.
- Kobya, M., E. Demirbas, E. Senturk, ve M. Ince. 2005. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone. *Bioresource Technology* 96 (13): 1518-21.
- Kroes, J.A., S.W. Zielhuis, E.N. van Roon, ve A. ten Brinke. 2020. Prediction of Response to Biological Treatment with Monoclonal Antibodies in Severe Asthma. *Biochemical Pharmacology*, Nisan, 113978.
- Li, Wei, Libo Zhang, Jinhui Peng, Ning Li, Shimin Zhang, ve Shenghui Guo. 2008. Tobacco Stems as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies. *Industrial Crops and Products* 28 (3): 294-302.

- Li, Xiaofang, Xiaofeng Wu, Shengwei Liu, Yuhua Li, Jiajie Fan, ve Kangle Lv. 2020. Effects of Fluorine on Photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis* 41 (10): 1451-67.
- M. Sanchez-Montero, Jennifer Pelaz, Nicolas Martin-Sanchez, Carmen Izquierdo, ve Francisco Salvador. 2018. Supercritical Regeneration of an Activated Carbon Fiber Exhausted with Phenol. *Applied Sciences* 8 (1): 81.
- Módenes, Aparecido N., Camila L. Hinterholz, Camila V. Neves, Karina Sanderson, Daniela E.G. Trigueros, Fernando R. Espinoza-Quiñones, Carlos E. Borba, Vilmar Steffen, Fabiano B. Scheufele, ve Alexander D. Kroumov. 2019. A New Alternative to Use Soybean Hulls on the Adsorptive Removal of Aqueous Dyestuff. *Bioresource Technology Reports* 6 (Haziran): 175-82.
- Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, ve G. McKay. 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan. *Chemosphere* 52 (6): 1021-30.
- Ni, Caihua, Changhai Yi, ve Zhiyun Feng. 2001. Studies of Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science* 82 (13): 3127-32.
- Panczyk, Tomasz, ve Wladyslaw Rudzinski. 2002. Kinetics of Multisite-Occupancy Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces: A Statistical Rate Theory Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (32): 7846-51.
- Pekkuz, Hüseyin, İlhan Uzun, ve Fuat Güzel. 2008. Kinetics and Thermodynamics of the Adsorption of Some Dyestuffs from Aqueous Solution by Poplar Sawdust. *Bioresource Technology* 99 (6): 2009-17.
- Poulopoulos, Stavros G., ve Vassilis J. Inglezakis. 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier.
- Rafatullah, Mohd., Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, ve Anees Ahmad. 2010. Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1-3): 70-80.
- Rahchamani, J., H. Zavvar Mousavi, ve M. Behzad. 2011. Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Polyacrylamide as an Adsorbent: Isotherm and Kinetic Studies. *Desalination* 267 (2-3): 256-60.

- Razak, Nik Nurul Ain Nabilah, Ratri Rahmawati, Muhammad Roil Bilad, Amalia Enggar Pratiwi, Muthia Elma, Normi Izati Mat Nawi, Juhana Jaafar, ve Man Kee Lam. 2020. Finned Spacer for Enhancing the Impact of Air Bubbles for Membrane Fouling Control in *Chlorella Vulgaris* Filtration. *Bioresource Technology Reports* 11 (Eylül): 100429.
- Robinson, Tim, Roger Marchant, ve Poonam Nigam. 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 9.
- Rosa, Marcelo Pereira da, Andrei Vallerão Igansi, Sabrina Frantz Lütke, Tito Roberto Sant'Anna Cadaval, Ana Caroline Rangel do Santos, Ana Paula de Oliveira Lopes Inacio, Luiz Antonio de Almeida Pinto, ve Paulo Henrique Beck. 2019. A New Approach to Convert Rice Husk Waste in a Quick and Efficient Adsorbent to Remove Cationic Dye from Water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Kasım, 103504.
- Rudzinski, Wladyslaw, ve Tomasz Panczyk. 2002. Remarks on the Current State of Adsorption Kinetic Theories for Heterogeneous Solid Surfaces: A Comparison of the ART and the SRT Approaches. *Langmuir* 18 (2): 439-49.
- Salimi, Anis, ve Aliakbar Roosta. 2019. Experimental Solubility and Thermodynamic Aspects of Methylene Blue in Different Solvents. *Thermochimica Acta* 675 (Mayıs): 134-39.
- Somorjai, Gabor A., ve Yimin Li. 2010. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons.
- Somsesta, Noppon, Viboon Sricharoenchaikul, ve Duangdao Aht-Ong. 2020. Adsorption Removal of Methylene Blue onto Activated Carbon/Cellulose Biocomposite Films: Equilibrium and Kinetic Studies. *Materials Chemistry and Physics* 240 (Ocak): 122221.
- Wang, Shujun, Enze Li, Jianfeng Li, Zhiping Du, ve Fangqin Cheng. 2020. Preparation and Coagulation-Flocculation Performance of Covalently Bound Organic Hybrid Coagulant with Excellent Stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 600 (Eylül): 124966.
- Wong, Y. 1999. Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes. *Water Research* 33 (16): 3512-20. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00066-4).

Xu, Ren-kou, Shuang-cheng Xiao, Jin-hua Yuan, ve An-zhen Zhao. 2011. Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solutions by the Biochars Derived from Crop Residues. *Bioresource Technology* 102 (22): 10293-98.

Yuh-Shan, Ho. 2004. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics* 59 (1): 171-77.

Zhao, Bin, Xiaojing Sun, Liang Wang, Lixiang Zhao, Zhaohui Zhang, ve Junjing Li. 2019. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Composite Magnetic Microspheres of Chitosan and Quaternary Ammonium Chitosan Derivative. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27 (8): 1973-80.

Zhu, Yongfeng, Wenbo Wang, Hui Yu, ve Aiqin Wang. 2020. Preparation of Porous Adsorbent via Pickering Emulsion Template for Water Treatment: A Review. *Journal of Environmental Sciences* 88 (Şubat): 217-36.

ÖZGEÇMİŞ

Ahsen Özer, 23.09.1992’de Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya’da tamamladı. 2010 yılında Arifiye Çok Programlı Lisesi’nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü 2015 yılında bitirdi. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.