ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buket KARABAŞ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONLA BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN PALMİYE (*Washingtonia filifera*) AĞACINDAN ELDE EDİLEN LİFLERİN KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ADANA-2021

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONLA BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN PALMİYE (*Washingtonia filifera*) AĞACINDAN ELDE EDİLEN LİFLERİN KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Buket KARABAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN
Yıl: 2021, Sayfa: 115
Jüri: : Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN
: Prof. Dr. Havva Duygu BİLGEN
: Doç. Dr. Bülent SARI

Kristal Viyole toksik ve kanserojen etkileri bilinen ve birçok endüstride kullanılan bir boyar maddedir. Bu çalışmada, Kristal Viyole boyar maddesinin adsorpsiyonla sulu çözeltilerden giderimi için *Washingtonia filifera* türü palmiye ağacından elde edilen liflerin adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon verimi üzerinde başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban dozu, pH gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. En yüksek giderim verimi %95.55; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.91 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerinde pH etkisinin incelenmesinde, kristal viyole boyar maddesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 8'de ulaşıldığı tespit edilmiştir. Adsorbanın BET, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. BET yüzey alanı 4.1484 m^2/g; ortalama gözenek genişliği 6.8563 nm; ortalama gözenek hacmi mezo gözenekler için 0.00413 cm^3/g, mikro gözenekler için 0.00017 cm^3/g olarak bulunmuştur. SEM görüntülerinde silika gövde de denilen stegmata yapıları gözlenmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermleri çalışılmış, çalkalamalı sistemleri en iyi açıklayan izoterm Temkin (R^2=0.9692); karıştırmanın olmadığı sabit faz sistemlerini en iyi açıklayan izoterm Freundlich (R^2=0.9643) olmuştur. Kinetik süreçleri en iyi açıklayan denklemin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Washingtonia filifera*, Adsorpsiyon, Boyar Madde, Atık Palmiye, İzoterm, Kinetik

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF THE USE OF FIBERS OBTAINED FROM PALM TREE (*Washingtonia filifera*) FOR DYESTUFF REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION

Buket KARABAŞ

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN
Year: 2021, Page: 115
Jury : Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN
: Prof. Dr. Havva Duygu BİLGEN
: Assoc. Prof. Dr. Bülent SARI

Crystal Violet is a dyestuff known to have toxic and carcinogenic effects and used in many industries. In this study, the use of fibers obtained from palm tree (*Washingtonia filifera*) as an adsorbent for the removal of Crystal Violet dyestuff from aqueous solutions by adsorption was investigated. The effects of parameters such as initial adsorbate concentration, adsorbent dose and pH on adsorption efficiency were researched. The highest removal efficiency is 95.55%; the maximum adsorption capacity is 85.91 mg/g. In the investigation of the pH effect on adsorption, it has been determined that the maximum adsorption capacity of the crystal violet dyestuff have been reached at pH 8. BET, SEM and EDS analysis of the adsorbent have been made. The BET surface area is 4.1484 m^2/g; the average pore width is 6.8563 nm; the mean pore volume is 0.00413 cm^3/g for mesopores and 0.00017 cm^3/g for micropores. Stegmata structures, also called silica bodies, have been observed in SEM images. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduskevich isotherms have been studied; the isotherm Temkin (R^2 = 0.9692) which best describes shaking systems, Freundlich is the isotherm (R^2 = 0.9643) that best describes the non-mixing stationary phase systems. It has been established that the equation that best describes the kinetic processes is the pseudo second order kinetic model.

Keywords: *Washingtonia filifera*, Adsorption, Dyestuff, Waste Palm, Isotherm, Kinetic

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Boyar maddeler çoğunlukla tekstil endüstrisinde olmak üzere hemen tüm endüstri kollarında kullanılan; yüzeyden kazıma, yıkama gibi işlemlerle çıkarılamayan organik maddelerdir. Artan dünya nüfusu ve sanayileşmeyle sayıları ve çeşitleri giderek artan boyar maddelerin atık sulara karışması sucul ortama geri dönülmez zararlar vermektedir. Bu sebeple ulusal ve uluslararası protokollerle atık sulardaki kirleticilerin kontrol altına alınması için çeşitli yaptırımlar uygulanır. Boyar maddeler organik ve genellikle toksik yapıda oldukları için atık suya sadece renk kirliliği vermekle kalmaz aynı zamanda atık suyun organik yükünü ve toksisitesini de arttırır. Atık sudaki organik yük ve toksisite, arıtma yöntemleriyle giderilmezse sucul ekosistem bozularak kuraklık riskiyle karşılaşılır. Sınır değerin üzerindeki renk parametresi de suyun yüzeyini kaplayarak güneş ışığının süzülmesini engeller ve bu da sucul ekosistem için benzer tehlikelere sebep olur. Kontrolsüz deşarjlar suda önce besin yükünü arttırarak organizmaların çoğalmasına daha sonra ise besin yetersizliğinden ölümlere yol açacaktır. Güneş ışığının yeterince gelmemesi sucul ekosistemde fotosentez ve dolayısıyla besin üretimini azaltarak dengenin bozulmasına sebep olacaktır. Bütün bu dolaylı etkilerin yanında, boyar maddelerin toksik etkileri sucul sistemde doğrudan ölümlere de yol açabilecektir. Bu yüzden atık sular uygun yöntemlerle arıtılarak deşarj edilmeli ve su döngüsü sağlıklı yürütülmelidir.

Boyar maddelerin atık sulardan arıtılması için pek çok yöntem mevcuttur. Bunlar; koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon gibi kimyasal yöntemler; aerobik, anerobik arıtma, biyosorpsiyon gibi biyolojik yöntemler; filtrasyon, membran, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi fiziksel yöntemler ve bunların konfigürasyonlarıdır. Bunlar arasında adsorpsiyon, sürecinde canlı organizma barındırmadığından zaman ve maliyet açısından tercih edilebilir; kimyasal madde içermediğinden uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntemdir. Son yıllarda meyve çekirdek ve kabukları, odunsu ürünler gibi atıkların adsorban olarak kullanılması hem atıkların geri

dönüşümüne sunduğu katkılardan hem de düşük maliyet ve kolay erişilebilirlik sağladığından oldukça revaçtadır.

Sıcaklık toleransı yüksek olduğundan dünya ve ülkemiz peyzajında oldukça geniş yer tutan *Washingtonia filifera* türü palmiyenin sulu çözeltilerden kirletici gideriminde adsorban olarak kullanımı çalışmalarına literatürde rastlanılmamış ve bu çalışmayla, budama atıklarından elde edilen liflerin sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır. Çevresel koşulların yaratacağı farklılıkları en aza indirmek amacıyla, çalışma boyunca tek bir ağacın budama atıkları kullanılmıştır. Yaprağın gövdeye bağlandığı, yaprak kını denen kısım birkaç gün suda bekletilerek içerisindeki liflerin yumuşaması sağlanmıştır. Yumuşadıktan sonra tel tel ayrılan liflerin üzerlerindeki lignin ağırlıklı koyu kahverengi kısım kolayca sıyrılabilmiş ve lifler yıkanıp oda sıcaklığında kurutularak hazır hale getirilmiştir. Daha sonra ortalama birer cm uzunlukta kesilen lifler adsorpsiyona hazır hale gelmiştir. Adsorbana yüzey alanını, gözenek boyut ve yapısını değerlendirmek için BET analizleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında boyar madde adsorplamış adsorbanın pek çok boyutta SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri uygulanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Adsorban dozu, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, pH, temas süresi ve karıştırma hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Adsorpsiyon sürecini en iyi açıklayan izotermleri belirleyebilmek için deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm denklemleri uygulanmıştır. İzoterm grafik ve sabitleri şekil ve çizelgelerle gösterilmiştir. Adsorpsiyon hızını belirleyebilmek için Lagergren (yalancı birinci dereceden), yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri çalışılmıştır. Kinetiklerin grafik ve sabitleri şekil ve çizelgelerde gösterilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemlerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleriyle deneysel verilerden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri için determinasyon

katsayısının yanı sıra hata kareler toplamı, hibrit kesirsel hata fonksiyonu, ortalama göreceli hata, Marquardt'ın yüzde standart sapması ve Khi-kare testi hata fonksiyonları hesaplanmış bunlar çizelgelerde gösterilmiştir. Ayrıca, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban dozu ve karıştırma hızının yüzde giderim verimine etkisini belirleyebilmek için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Son olarak tüm sonuç ve öneriler maddeler halinde sıralanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, ana materyalin ve metotların seçilmesi, deney sürecinin yönetilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve tez jürisinin oluşturulmasına kadar tüm süreçlerdeki destekleri için değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Olcayto KESKİNKAN'a; katkıları için hocalarım Doç. Dr. Behzat BALCI ve Dr. Elçin ERKURT'a; aynı laboratuvarları paylaşırken birbirimize destek olduğumuz arkadaşlarıma; sevgili dostlarıma ve canım aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR XVIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Boyar Maddeler 2
1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 2
1.1.2. Boyar Maddelerin Atık Sulardan Giderilmesi 3
1.2. Adsorpsiyon 4
1.2.1. Adsorpsiyonun Temelleri 4
1.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 6
1.2.3. Adsorbanlar 9
1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği 10
1.2.5. Adsorpsiyon İzotermleri 14
1.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan İstatiksel Analizler 19
1.3.1. Determinasyon Katsayısı (R^2) 20
1.3.2. Hata Kareler Toplamı 20
1.3.3. Hibrit Kesirsel Hata Fonksiyonu 20
1.3.4. Ortalama Göreceli Hata 20
1.3.5. Marquardt'ın yüzde standart sapması 21
1.3.6. X^2 (Ki-kare) Testi 21
1.3.7. Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) 21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 23

3. MATERYAL ve METOT 31
3.1. Materyal 31
3.1.1. Adsorban: *Washingtonia filifera* 31
3.1.2. Adsorbat: Kristal Viyole 33
3.2. Metot 34
3.2.1. Adsorpsiyon Analizleri 34
3.2.2. Adsorban Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler 36
3.2.3. Adsorban Dozu Analizi 37
3.2.4. Adsorbat Konsantrasyonu Analizi 38
3.2.5. pH Analizi 38
3.2.6. Temas Süresi Analizi 38
3.2.7. Karıştırma Hızı Analizi 39
3.2.8. İzoterm Analizleri 40
3.2.9. Kinetik Analizler 42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Adsorban Karakterizasyonu Bulguları ve Yorumlar 43
4.1.1. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Bulguları ve Yorumlar 43
4.1.2. SEM ve EDS Bulguları ve Yorumlar 45
4.2. Adsorban Dozu Etkisi Bulguları ve Yorumlar 54
4.3. Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi Bulguları ve Yorumlar 55
4.4. pH Etkisi Bulguları ve Yorumlar 57
4.5. Temas Süresi Etkisi Bulguları ve Yorumlar 58
4.6. Karıştırma Hızı Etkisi Bulguları ve Yorumlar 61
4.7. İzoterm Bulguları ve Yorumlar 63
4.7.1. Langmuir İzoterm Bulguları ve Yorumlar 63
4.7.2. Freundlich İzoterm Bulguları ve Yorumlar 67
4.7.3. Temkin İzoterm Bulguları ve Yorumlar 71
4.7.4. Dubinin-Raduskevich İzoterm Bulguları ve Yorumlar 73
4.8. Kinetik Bulgular ve Yorumlar 77

4.8.1. Lagergren Kinetik Modeli 77
4.8.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 83
4.8.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli 89
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 95
KAYNAKÇA 99
ÖZGEÇMİŞ 115

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. *Washingtonia filifera* liflerinden hazırlanan adsorbanın BET izoterm verileri 44
Çizelge 4.2. Adsorbanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDS sonuçları 53
Çizelge 4.3. Adsorban dozunun yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) 54
Çizelge 4.4. Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) 55
Çizelge 4.5. pH değerlerinin yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) 57
Çizelge 4.6. Temas süresinin yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) 59
Çizelge 4.7. Tüm sistemler için (hareketli faz 300dk, sabit faz 5760 dk) temas süresi sonunda yüzde giderim verimleri karşılaştırması 61
Çizelge 4.8. Hareketli fazın temas süresi sonunda (300 dakika) tüm sistemlerin yüzde giderim verimleri karşılaştırması 61
Çizelge 4.9. Yüzde giderim verimine tüm sistemler için gereken temas süresi sonunda karıştırma hızı etkisinin varyans analizi (ANOVA) 62
Çizelge 4.10. Yüzde giderim verimine hareketli fazın temas süresi sonunda (300 dakika) karıştırma hızı etkisinin varyans analizi (ANOVA) 63
Çizelge 4.11. Sabit faz Langmuir izoterm sabitleri 64
Çizelge 4.12. Hareketli faz Langmuir izoterm sabitleri 65
Çizelge 4.13. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Langmuir izoterm parametreleri 66
Çizelge 4.14. Sabit faz Freundlich izoterm sabitleri 68

Çizelge 4.15. Hareketli faz Freundlich izoterm sabitleri 69
Çizelge 4.16. Freundlich maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulguları 69
Çizelge 4.17. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Freundlich izoterm parametreleri 70
Çizelge 4.18. Sabit faz Temkin izoterm sabitleri 72
Çizelge 4.19. Hareketli faz Temkin izoterm sabitleri 72
Çizelge 4.20. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Temkin izoterm parametreleri 73
Çizelge 4.21. Sabit faz Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri 74
Çizelge 4.22. Hareketli faz Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri 75
Çizelge 4.23. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Dubinin-Raduskevich izoterm parametreleri 76
Çizelge 4.24. Sabit faz (0.5 g adsorban) Lagergren sabitleri 78
Çizelge 4.25. Sabit faz (0.5 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 79
Çizelge 4.26. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren sabitleri 79
Çizelge 4.27. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 80
Çizelge 4.28. Sabit faz (2 g adsorban) Lagergren sabitleri 80
Çizelge 4.29. Sabit faz (2 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 80
Çizelge 4.30. Hareketli faz (0.5 g adsorban) Lagergren sabitleri 81
Çizelge 4.31. Hareketli faz (0.5 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 81
Çizelge 4.32. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren sabitleri 81

Çizelge 4.33. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 82
Çizelge 4.34. Hareketli faz (2 g adsorban) Lagergren sabitleri 82
Çizelge 4.35. Hareketli faz (2g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 82
Çizelge 4.36. Sabit faz (0.5g adsorban) yalancı 2. derecedenkinetik sabitleri..... 85
Çizelge 4.37. Sabit faz (0.5g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 85
Çizelge 4.38. Sabit faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri 85
Çizelge 4.39. Sabit faz (1g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 86
Çizelge 4.40. Sabit faz (2g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri 86
Çizelge 4.41. Sabit faz (2g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 86
Çizelge 4.42. Hareketli faz (0.5g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri 87
Çizelge 4.43. Hareketli faz (0.5g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları..... 87
Çizelge 4.44. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri 87
Çizelge 4.45. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 88
Çizelge 4.46. Hareketli faz (2g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri 88
Çizelge 4.47. Hareketli faz (2g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları 88

Çizelge 4.48. Sabit faz (0.5 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri 91
Çizelge 4.49. Sabit faz (1 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri..... 91
Çizelge 4.50. Sabit faz (2 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri..... 91
Çizelge 4.51. Hareketli faz (0.5 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri 92
Çizelge 4.52. Hareketli faz (1 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri 92
Çizelge 4.53. Hareketli faz (2 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri 92

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Bazı kromofor grupları 3
Şekil 1.2. Adsorpsiyon aşamaları ve tanımları 5
Şekil 1.3. Adsorbanlar ve sınıflandırılmaları 10
Şekil 3.1. Çalışmada kulanılan *Washingtonia filifera*, Çukurova Üniversitesi kampüsü 32
Şekil 3.2. Lif elde etme aşamaları a) ağacın budanmış ve suda bekletilmiş yaprak sapları b) yaprak saplarından ayrılan liflerin yıkanması c) liflerin kurutulması d) kuruyan liflerin 1'er cm kesilmesi 33
Şekil 3.3. Kristal Viyole boyar maddesinin moleküler yapısı 34
Şekil 3.4. Kesikli Sistem Sabit Faz Deney Sistemi Örneği 35
Şekil 3.5. Kesikli Sistem Hareketli Faz Deney Sistemi Örneği..... 36
Şekil 4.1. *Washingtonia filifera*'dan hazırlanan adsorbanın BET izoterm eğrileri 43
Şekil 4.2. IUPAC tarafından önerilen 6 farklı izoterm tipi (Thommes ve ark., 2015)..... 45
Şekil 4.3. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 250x..... 46
Şekil 4.4. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 250x..... 46
Şekil 4.5. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 500x..... 47
Şekil 4.6. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 500x..... 47
Şekil 4.7. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 1000x..... 48
Şekil 4.8. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 1000x..... 48
Şekil 4.9. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 5000x..... 49
Şekil 4.10. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 5000x..... 49
Şekil 4.11. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 10000x..... 50
Şekil 4.12. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 10000x..... 50
Şekil 4.13. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 20000x..... 51
Şekil 4.14. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 20000x..... 51

Şekil 4.15. Adsorbanın adsorpsiyon öncesi EDS analizi 52
Şekil 4.16. Adsorbanın adsorpsiyon sonrası EDS analizi 52
Şekil 4.17. Adsorban dozunun yüzde giderim verimine etkisini gösteren grafik 54
Şekil 4.18. Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun yüzde giderim verimine etkisini gösteren grafik 55
Şekil 4.19. Farklı pH değerlerinin yüzde giderim verimine etkisinin grafiği 57
Şekil 4.20. Sabit faz (karıştırma hızı=0) q_t zaman grafiği 59
Şekil 4.21. Hareketli faz (karıştırma hızı=300rpm) q_t zaman grafiği 60
Şekil 4.22. Sabit faz Langmuir izoterm grafikleri 64
Şekil 4.23. Sabit faz Freundlich izoterm grafikleri 68
Şekil 4.24. Hareketli faz Freundlich izoterm grafikleri 68
Şekil 4.25. Sabit faz Temkin izoterm grafikleri 71
Şekil 4.26. Hareketli faz Temkin izoterm grafikleri 72
Şekil 4.27. Sabit faz Dubinin-Raduskevich izoterm grafikleri 74
Şekil 4.28. Hareketli faz Dubinin-Raduskevich izoterm grafikleri 75
Şekil 4.29. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren grafikleri 77
Şekil 4.30. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren grafikleri 78
Şekil 4.31. Sabit faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri 84
Şekil 4.32. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri 84
Şekil 4.33. Sabit faz (1g adsorban) parçacık içi difüzyon grafikleri 90
Şekil 4.34. Hareketli faz (1g adsorban) parçacık içi difüzyon grafikleri 90

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C : Derece santigrat (Celcius)
°K : Kelvin sıcaklık birimi
ANOVA : Varyans analizi
A_T : Temkin izoterm sabiti
B_A : $K_{1,ad}$ ve $K_{i,ad}$ oranı
BET : Brunauer-Emmett-Teller
b_T : Temkin adsorpsiyon potansiyeli
C : Sınır tabakası kalınlığı
C_e : Çıkış ya da denge adsorbat konsantrasyonu
cm : Santimetre
C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
Cr : Krom
C_S : Çözeltideki adsorbatın doymuş çözelti konsantrasyonu, mg/L
CV : Crystal Violet
dk : Dakika
EDS : Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
g : Gram
IUPAC : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon oranı katsayısı
$K_{1,ad}$: Tek tabaka için denge sabiti, L/mg
k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon oranı katsayısı
k_{ad} : Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon enerji sabiti
KAMAG : Kamu Araştırmaları Destek Grubu
K_F : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
$K_{i,ad}$: Sonraki katmanlar için denge sabiti, L/mg
kJ : Kilojoule
K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti

K_T	: Temkin izoterm sabiti
KV	: Kristal Viyole
L	: Litre
m	: Kütle
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
n	: Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
n	: Hata fonksiyonlarında toplam veri sayısı
nm	: Nanometre (10^{-9} m)
p	: ANOVA anlamılık değeri
p	: Hata fonksiyonlarında kullanılan parametre sayısı
pH	: Power of Hydrogen (Hidrojen gücü)
q_e	: Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
$q_{e(cal)}$	: Hesaplanan q_e değerleri
$q_{e(exp)}$	: Deneysel olarak belirlenen q_e değerleri
q_{max}	: Maksimum adsorban fazı konsantrasyonu
q_t	: tanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
R	: Evrensel gaz sabiti
R^2	: Determinasyon katsayısı
R_L	: Sabit ayırma faktörü (Langmuir)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
V	: Hacim
X^2 Testi	: Ki-kare Testi
α_T	: Temkin izoterm sabiti
ε	: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon potansiyeli

1. GİRİŞ

Hemen hemen tüm sanayi kollarında kullanılan renklendiricilerden olan boyar maddeler hem içerik olarak sürekli çeşitlenmekte hem de nicelik olarak gittikçe artmaktadır. Küresel ölçekte ortalama yıllık boyar madde üretimin 10^6 ton olduğu tahmin edilmekte ve bu sayının giderek arttığı düşünülmektedir (Mondal, Purkait ve De, 2018). Boyar madde içeren atık sular alıcı ortamda ışık geçirgenliğini azalttıkları için, sudaki fotosentez hızını ve çözünmüş oksijen miktarını da düşürür. Ayrıca içeriklerindeki halojenler ve ağır metaller sudaki organizmalara toksik etki yapar. Bu sebeplerden, boyar madde içeren atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehlikeler barındırır.

Atık sulardan boyar madde gideriminde çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar oksidasyon, floklaştırma gibi kimyasal yöntemler; aerobik, anaerobik, biyosorpsiyon gibi biyolojik yöntemler ve membran, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi fiziksel yöntemlerdir (Tang ve ark., 2018). Bunlar arasında bulunan adsorpsiyon, tekstil atık sularının arıtımında, özellikle boyar madde gideriminde, hem etkin hem de maliyetinin düşük olması nedeniyle günümüzde önemi gittikçe artan bir yöntemdir. Adsorpsiyonda kullanılacak olan adsorbanın, giderilecek adsorbata seçicilik göstermesi verim açısından, adsorbanın kolay elde edilmesi ise maliyet açısından önemlidir. Tüm dünyada artan çevresel sorunlar araştırmacıları kirlilik oluşturmayacak doğal atıkların adsorban olarak kullanımını incelemeye yöneltmiştir. Bunlar arasında meyve çekirdek ve kabukları; ağaç talaş, kabuk ve yaprakları; çam kozalakları gibi maddeler mevcuttur.

Bu çalışmada, literatürde daha önce sulu çözeltilerde kirletici gideriminde adsorban olarak kullanımına rastlanılmamış olan ve ülkemizde de bol miktarda bulunan *Washingtonia filifera* türü palmiyenin budama atıklarının adsorban olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Dalların gövdeye bağlandığı, yaprak kını denen kısım, suda bekletilerek yumuşatılmış ve içerisindeki liflerin kolayca ayrılması

sağlanmıştır. Ayrılan liflerin etrafındaki koyu kahverengi odunumsu tabaka sıyrılmış, lifler yıkanıp kurutulmuş ve ortalama birer cm uzunlukta kesilerek adsorpsiyona hazır hale getirilmiştir.

1.1. Boyar Maddeler

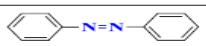
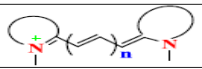
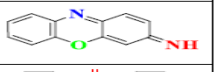
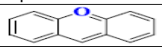
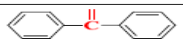
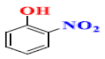
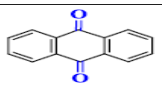
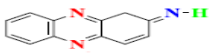
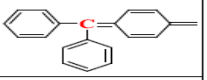
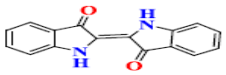
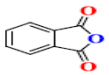
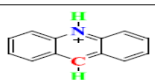
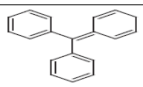
Boyar maddeler, daha çok tekstil sektöründe, kumaş, elyaf gibi yüzeyleri renklendirmek için kullanılan organik maddelerdir. Boyar maddelerin renk verme işlemi kimyasal veya fizikokimyasal süreçleri barındırır ve kazıma, yıkama gibi işlemlerle renksiz hallerini almazlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kaynakları, kimyasal yapıları, endüstriyel uygulama alanları, nükleer yapıları, renk indeks numaraları, fiziksel ve kimyasal bağ yapıları, boyadıkları tekstil lifleri, çözünürlükleri ve daha pek çok özelliklerine göre sınıflandırılabilir (Sardar ve ark., 2021). Bu sınıflandırmaların en yaygın olanları kimyasal yapıya ve uygulama alanlarına göre sınıflandırmadır.

1.1.1.1. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Sınıflandırmada en avantajlı yöntemlerden biri boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırılmasıdır. Boyaların hangi karakteristik özelliklere sahip gruba ait olduğunu kolayca tanımlar. Örneğin azo boyalar; güçlü, çok yönlü özelliklere sahip, uygun maliyetli ya da antrakinon boyalar; zayıf, pahalı gibi. Yönetilebilir sayıda kimyasal grup vardır. En önemlisi, hem sentetik boya kimyacısının hem de boya teknisyeninin aşina olduğu terimlerin kullanılmasıdır. Bu sınıflandırma literatürde farklı yaklaşımlara göre değişebilir; ama temeli boyar maddenin taşıdığı kromofor gruplardır (Hunger, 2003; Colour Index, 2013). Şekil 1.1'de bazı kromofor gruplarının formülleri gösterilmektedir.

Sınıf	Kromofor	Sınıf	Kromofor
Azo		Nitrozo	
Siyanin		Oksazin	
Ksanten		Diarilmetan	
Nitro		Antrokinon	
Kinonimin		Triarilmetan	
İndigo		Ftalein	
Akridin		Trifenilmetan	

Şekil 1.1. Bazı kromofor grupları (Benkhaya, M'rabet ve El Harfi, 2020)

1.1.1.2. Uygulama Alanına Göre Sınıflandırma

Boyar madde ve renklendirici uygulayıcıları için bu maddelerin kimyasal yapılarından çok, hangi yöntemle uygulandıklarını bilmek daha pratiktir. Bu yüzden bu sınıflandırmada boyar maddeler hangi yöntemle hangi elyafı boyayabildiklerine göre gruplandırılır. Uygulama alanına göre boyar madde ve renklendiriciler; asidik, bazik (katyonik), direkt (substantif), mordan, küp (küpe/vat), reaktif, dispers, azoik ve kükürt olarak sınıflandırılabilir (Broadbent, 2001; Hunger, 2003; Mondal, Purkait ve De, 2018).

1.1.2. Boyar Maddelerin Atık Sulardan Giderilmesi

Boya üretiminin ve boya tüketen endüstrilerin hızlı büyümesi, su kaynaklarını giderek tehdit etmektedir. Boyar madde içeren atık suların uygun arıtma yapılmadan deşarj edilmesi birçok çevresel soruna neden olabilir (Khatri ve ark., 2015). Birçok boyar madde suya, sıcaklığa, ışığa, kimyasallara ve diğer bazı çevresel faktörlere karşı çok dirençlidir; bu da onları oldukça toksik ve kanserojen yapmaktadır. Örneğin tekstil boyalarının önemli bir parçası olan azo boyaların kanserojenliği iyi bilinmektedir (Couto, 2009). Günümüzün en önemli çevresel

kaygılarından biri, düşük konsantrasyonlarda bile spesifik toksisitelere sahip boyar maddelerin atık sudan giderilmeleridir (Moattari ve Mohammadi, 2021).

Son 30 yılda birçok boya giderim yöntemi araştırılmış olsa da, yöntemlerin çoğunun getirdiği sınırlamalar nedeniyle bugünlerde ilgili endüstriler tarafından yalnızca birkaçı gerçekten uygulanmaktadır. Mevcut boyar madde giderim yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir (Tang ve ark., 2018; Al-Alwani ve ark., 2001; Pan ve ark., 2017; Santos, Cervantes ve Lier, 2007; Crini, 2006; Wan ve ark., 2018; Khan, Bhadra ve Jhung, 2018; Katheresan, Kansedo ve Lau, 2018; Zhou, Lu, Zhou ve Liu, 2019).

Fiziksel giderim yöntemlerinden olan adsorpsiyon işlemi, adsorban kayıpları, rejenerasyon maliyeti, atık adsorbanın akıbeti gibi hâlâ çözülmesi gereken birçok sorun olmasına rağmen; herhangi bir tehlikeli madde oluşturmayışı, basit işletim süreci, düşük maliyeti ve ideal etkisi nedeniyle, boyar madde içeren atık suların arıtılmasında en yaygın kullanılan yöntemdir (Crini, 2006; Mu ve Wang, 2016; Zhou ve ark., 2019).

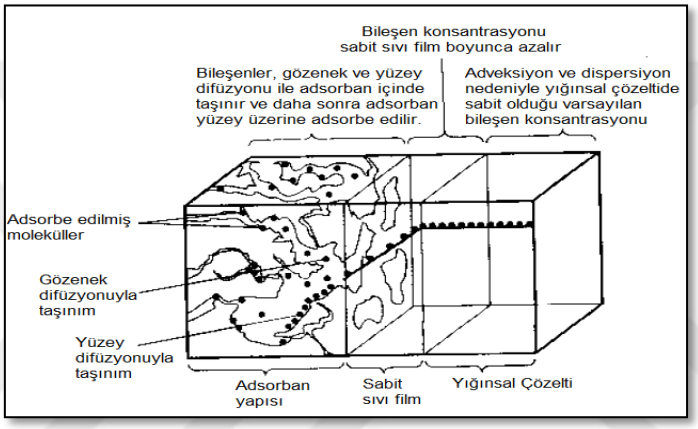
1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir işlemdir; bir gaz veya sıvının bir sıvı veya katı üzerinde birikmesidir (Chromatography Today, 2014). "Adsorpsiyon" terimi ilk kez 1881 yılında Alman fizikçi Heinrich Kayser (1853–1940) tarafından kullanılmıştır (Mondal, Purkait ve De, 2018). Bir yüzey üzerine adsorpsiyona uğrayan bileşen, adsorbat olarak; bileşenin adsorbe edildiği katı, adsorban olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işlemi sırasında, çözünmüş türler difüzyon ile gözenekli katı adsorbana taşınır ve daha sonra adsorbanın geniş iç yüzeyine adsorbe edilir (Crittenden ve ark., 2012).

1.2.1. Adsorpsiyonun Temelleri

Adsorpsiyonun temel aşamalarına geçmeden önce yüzey kimyasında sıklıkla kullanılan yüzey fazı ve yığın fazı (yığınsal faz – bulk phase) terimlerini

açıklamak yararlı olacaktır. Yüzey fazı yani bir çözeltinin ya da sıvının yüzey(ler)indeki kısım, bulunduğu kapla ya da ortamdaki diğer moleküllerle etkileşime girebilir. Yığınsal (bulk) faz, sıvının yüzeylerinin dışında kalan büyük kısmının davranışını, sıvı moleküllerinin yalnızca kendi moleküllerinden (birbirlerinden) etkilendiği kısmı ifade etmek için kullanılır (Jones ve ark., 2009; McGraw-Hill Dictionary of Chemistry, 2003).



Şekil 1.2. Adsorpsiyon aşamaları ve tanımları (Metcalf ve Eddy, 2003)

Adsorpsiyon süreci, şekil 1.2'de de gösterildiği üzere, genellikle dört adımda gerçekleşir: (1) yığınsal çözelti (bulk solution) taşınımı, (2) film difüzyon taşınımı ya da sınır tabakası difüzyonu, (3) gözenek (por) taşınımı ya da parçacık (partikül) içi difüzyon ve (4) adsorpsiyon. Yığınsal çözelti taşınımı, adsorbatın genellikle adveksiyon (akışkanla birlikte hareket) ve dispersiyon (dağılma) yoluyla, adsorbanı çevreleyen sabit sıvı filminin sınır tabakasına doğru yığınsal çözelti boyunca hareketini içerir. Bu sabit sıvı film, adsorbat moleküllerinin çözeltiden kopmaya başlayarak adsorban yüzeyinde yavaş yavaş oluşturmaya başladıkları zarımsı tabakadır. Adsorpsiyon sırasında karıştırma yapılırsa bu işlem çok hızlı gerçekleşeceğinden bu aşama ihmal edilebilir. Sınır tabakası difüzyonu, adsorbatın bu sabit tabakadan difüzyon yoluyla adsorbanın gözeneklerinin girişine taşınmasını

içerir. Gözenek taşınımı ya da parçacık içi difüzyon, adsorbatın gözenek girişlerinden, gözeneklerdeki sıvıyla moleküler difüzyon ve / veya adsorban yüzeyi boyunca difüzyon ile taşınmasını içerir. Son adım olan adsorpsiyon ise adsorbat moleküllerinin uygun bir adsorpsiyon alanında adsorbana bağlanmasını (tutunmasını) içerir (Metcalf ve Eddy, 2003; Keskinkan ve ark., 2003). Bu adımlardan en yavaş gerçekleşeni, hızı belirleyen basamak olacak ve adsorpsiyon kinetiğine de ışık tutacaktır (Başıbüyük ve Forster, 2003).

1.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.2.2.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyonun genellikle yüzey alanıyla doğru orantılı olduğu kabul edilir. 1 gram adsorbanın sahip olduğu yüzeyin alanına özgül (spesifik) yüzey alanı denmektedir. Daha ince bölünmüş ve daha gözenekli adsorbanların, adsorbanın birim ağırlığı başına daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olması beklenir. Adsorbanın tanecik boyutu, yüzey alanıyla ters orantılıdır. Dolayısıyla tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi artar (Çeçen ve Aktaş, 2011).

1.2.2.2. Gözenek Yapısı ve Gözeneklilik (Porozite)

Adsorban malzemelerin belirleyici bir özelliği de gözenek yapısıdır. Gözenekler genellikle üç gruba ayrılır: Mikro, mezo ve makro. IUPAC tavsiyesine göre, mikro gözenekler 2 nm'yi aşmayan genişlikte gözenekler olarak tanımlanır. Mezo gözenekler 2 ile 50 nm arasında genişlikte gözeneklerdir ve makro gözenekler 50 nm'den daha geniş gözeneklerdir. Gözeneklilik genellikle gözeneklerin ve boşlukların hacminin katının kapladığı hacme oranı olarak tanımlanır. Gözenek hacmi genellikle açık gözeneklerin hacmi olarak kabul edilir, ancak kapalı gözeneklerin hacmini de içerebilir (Inglezakis ve Poulopoulos, 2006; Rouquerol ve ark., 2014).

1.2.2.3. Adsorbanın Kimyasal Özellikleri

Adsorpsiyon performansı adsorbanın kimyasal yüzey özelliklerine bağlıdır. Adsorban yüzeyinin heterojenliği adsorpsiyon kapasitesine önemli ölçüde katkıda bulunur. Yüzeyin heterojenliği, nispeten küçük miktarlarda mevcut olmalarına rağmen yüzey asitliği, polarite veya hidrofobiklik ve yüzey yükü gibi yüzey özelliklerini etkileyen yüzey oksijen gruplarından kaynaklanabilir. Yüzeyde bulunan heterojen oksijen gruplarının varlığı, suyun bu gruplara hidrojen bağları vasıtasıyla adsorbe olduğunu ve bunun sonucunda yüzeyin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bilinmektedir (Jonge, Breure ve Andel, 1996; Karanfil ve Kilduff, 1999; Ahnert, Arafat ve Pinto, 2003; Garcia-Araya, Beltran ve P. Alvare, 2003).

1.2.2.4. Adsorbatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Genel olarak, bir bileşiğin adsorbe edilebilirliği, artan moleküler ağırlıkla ve çift bağlar veya halojenler gibi fonksiyonel grupların sayısının artmasıyla artar (Cheremisinoff, 2002). Çözünen maddenin çözünürlük derecesi, polaritesi, ayrışma sabitleri gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon için oldukça önemlidir (Hassler, 1963; Hung ve ark., 2005; Çeçen ve Aktaş, 2011).

1.2.2.5. pH

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbat çözeltisinin pH'ı çok önemli bir parametre olarak kabul edilir. Çünkü hidrojen iyonları güçlü bir rekabet kabiliyetine sahiptir ve adsorban yüzeylerini iyonize edebilirler. Çözelti pH'ındaki değişiklik, nihai olarak adsorbanın adsorpsiyon süreçlerini etkileyen, adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların ayrılmasına neden olabilir (Islam ve ark., 2018). Adsorban yüzeyi, çözeltinin pH değerine ve katının izoelektrik noktasına (IEP) göre polarizasyonunu değiştirir (Mohamed, 2004).

1.2.2.6. Sıcaklık

Sıcaklığın tüm adsorban ve adsorbatlara etkisi aynı değildir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, adsorpsiyon derecesi sıcaklık azaldıkça artmalıdır. Bununla birlikte, artan sıcaklık aynı zamanda çözünen maddenin (adsorbatın) sıvı yoluyla adsorpsiyon bölgelerine difüzyon oranını da arttırır; bu da adsorsiyonun artmasını sağlar. Gazlara karşı çözünen maddelerin adsorpsiyonunda önemli bir fark, sıcaklığın rolünde bulunur. Sıcaklıktaki bir artış, bir gazın arayüzden kaçma eğilimini arttırır ve böylece adsorpsiyonu azaltır. Bununla birlikte, sıvıdan adsorpsiyonda, sıcaklığın çözücü afiniteleri üzerindeki etkisi daha baskındır (Hassler, 1963; Çeçen ve Aktaş, 2011).

1.2.2.7. Temas Süresi

Adsorpsiyon işleminin başlangıcında, yüksek konsantrasyon gradyanı (konsantrasyon farkı) ve henüz boş olan adsorban alanların varlığı, adsorpsiyon oranını arttırmak için gerekli itici gücü sağlar; bu nedenle adsorpsiyon, başlangıçta hızlıdır. Zamanla adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri birikir ve itici kuvvet adsorbanın yüzeyine uygulanır. Adsorbat moleküllerinin daha fazla tüketilmesi daha fazla zaman almaya başlar. Bunun bir sonucu olarak, adsorpsiyon hızı dengeye yakın bir yerde yavaşlar ve bir noktada adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşitlenir. Bu, adsorpsiyon sisteminde dengeye ulaşıldığını gösterir ve giderim zamanla değişmeden kalır (Shah ve Mistry, 2013). Gereksiz işletme maliyetinden kaçınmak için uygun temas süresini belirlemek çok önemlidir.

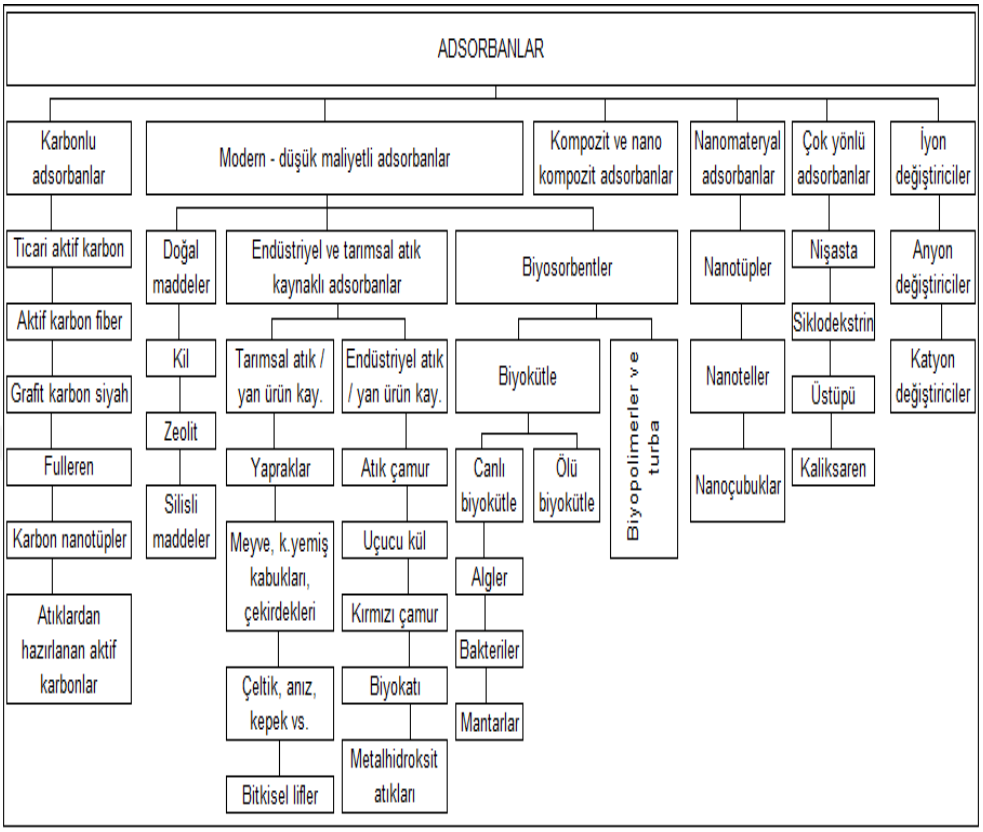
1.2.2.8. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon oranı, çalkalama hızı ile önemli ölçüde artar. Çalkalama hızının artmasıyla birlikte, türbülansın artması ve sınır tabakasının kalınlığının azalması nedeniyle adsorbat moleküllerinin çözeltiden adsorbanı çevreleyen sınır tabakasına difüzyon hızı yükselir. Bu etki, artan çalkalama hızına eşlik eden adsorban partiküllerinin daha fazla parçalanmasıyla güçlendirilebilir. Bununla

birlikte, bazı araştırmacılar, adsorpsiyonun, artan karıştırma hızları ile yalnızca belirli bir limite kadar arttığını, bunun ötesinde adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış olmadığını bildirmişlerdir. Bazı durumlarda, daha yüksek bir karıştırma hızında adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, çok yüksek karıştırma hızlarında, hem adsorbat moleküllerinin hem de adsorban partiküllerinin kinetik enerjisinin, birbirleriyle çarpışarak zayıf bir şekilde bağlanmış adsorbat moleküllerinin ayrılmasına neden olacak kadar artmasıdır (Kuśmierek ve Świątkowski, 2015).

1.2.3. Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak adsorbanlar öncelikle düşük maliyetli ve yeterli verimde olmalıdır. Günümüzde giderek artan çevresel kirlilikten dolayı, kaynaklarını atıkların oluşturduğu adsorbanlar daha çok ilgi görmektedir. Adsorbanlar ayrıca çevreye zararsız, toksik madde içermeyen, kolay üretilebilir, suda çözünmeyen, gözenekli yapıya sahip, yüzey alanı geniş ve bilimsel olarak kabul edilmiş olmalıdır (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 1.3. Adsorbanlar ve sınıflandırılmaları (Wołowicz ve Wawrzkiewicz, 2021)

Ek olarak, çeşitli kirletici türlerini uzaklaştırabilmeli, yeniden kullanılabilmeli ve geniş bir adsorbat konsantrasyonu, pH ve sıcaklık aralığında işlev görmelilerdir. Adsorbanlar farklı kimyasal formlarda ve yüzeyleri farklı geometrik yapılarda olabilir. Ayrıca, benimsenen kıstaslara bağlı olarak doğal ya da yapay adsorbanlar olarak ya da kaynaklarına göre yahut geleneksel ve modern adsorbanlar gibi çok çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Şekil 1.3'te genel hatlarıyla bir sınıflandırma gösterilmiştir (Wołowicz ve Wawrzkiewicz, 2021).

1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon sisteminde, yığın fazında adsorban ve adsorbat arasında denge kurulur. Adsorpsiyon kinetiğinin tanımı, dengeye yaklaşma hızıdır.

Adsorpsiyon dengesi anında ortaya çıkmaz çünkü adsorpsiyon hızı, adsorpsiyonun temellerinde anlatılan 4 aşamalı kütle taşıma mekanizmaları ile sınırlıdır (Çeçen ve Aktaş, 2011). Kinetik çalışmalar, olası adsorpsiyon mekanizması ve nihai adsorbat-adsorban kompleksinin oluşumuna giden yoldaki farklı geçiş durumları hakkında bilgi verir ve etkileşimleri tanımlamak için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olur. Reaksiyon hızları ve bağımlı faktörler açık bir şekilde bilindiğinde, aynısı endüstriyel uygulamalarda adsorban materyalleri geliştirmede çok faydalı olacağı bildirilmiştir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

1.2.4.1. Lagergren Modeli / Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Kimyasal reaksiyonların kinetiği düşünüldüğünde, “yalancı" (“sözde”; “hayali”) öneki, bir etkileşim sırasında etkileyen faktörlerden birinin, verilerin matematiksel bir tanıma dâhil edilmesine gerek kalmayacak şekilde yeterince sabit tutulduğu sistemlere atıfta bulunur. Deney sırasında yığınsal fazın ilk konsantrasyonundaki herhangi bir değişikliğin, kinetik ilişkiyi etkilemeyecek kadar küçük olduğu üstü kapalı bir varsayım yapılmaktadır. Başka bir perspektiften "yalancı" kelimesi adsorpsiyon hız yasasında, adsorplanan türlerin konsantrasyonu (C) yerine adsorbe edilen miktarın (q) kullanıldığını ifade eder (Hubbe, Azizian ve Douven, 2019).

Lagergren denklemi, sıvı faz sistemlerinde adsorpsiyon oranını açıklayan muhtemelen bilinen en eski örnektir. Bu denklem, özellikle yalancı birinci dereceden kinetikler için en çok kullanılan denklemlerden biri olmuştur (Gupta ve Bhattacharyya, 2011):

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

k_1: Lagergren adsorpsiyon oranı katsayısı (dakika^{-1})

q_e: Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t: t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 değeri, $\ln(q_e-q_t)$’nin t’ye karşı grafiğinin eğiminden elde edilebilir.

Deneysel verilerin denkleme uydurulması için q_e'nin değerinin bilinmesi gerekir. q_e'nin doğru olarak belirlenmesi zor bir iştir, çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşiminde kemisorpsiyon, ilk hızlı tepkimeden sonra çok yavaş hale gelir ve dengeye ulaşılıp ulaşılmadığını belirlemek zordur. Bu gibi durumlarda, hesaplamalara bir belirsizlik unsuru getiren q_e hakkında bir tahmin yapılmalıdır. Uzun bir etkileşim süresinden sonra bile adsorbe edilen miktarın (dengeye eşdeğer olarak alınır) hala gerçek denge miktarından önemli ölçüde daha küçük olması mümkündür. Birçok adsorpsiyon işleminde, yalancı birinci dereceden modelin yalnızca başlangıçtaki 20 ila 30 dakikalık etkileşim için uygun olduğu ve tüm temas süresi aralığı için uygun olmadığı bulunmuştur. k_1 değeri, bir sistemden diğerine değişen adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Genellikle yığınsal fazda artan ilk adsorbat konsantrasyonu ile azalır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Denklemin geçerliliği, deneysel olarak belirlenen q_e değerleriyle ($q_{e(exp)}$,experimental q_e); $\ln(q_e-q_t)$'nin t'ye karşı çizilen grafiklerinden elde edilen q_e değerlerinin ($q_{e(cal)}$, calculated q_e) karşılaştırılmasından ortaya çıkar. Bu test geçerli değilse, daha yüksek dereceden kinetik modeller deneysel sonuçlara göre test edilecektir. Lagergren denklemi tüm etkileşim süresi aralığına tam olarak uymuyorsa, bu açıkça adsorpsiyon sürecinin birinci dereceden kinetik temelinde olandan çok daha karmaşık bir mekanizmayı izlediği anlamına gelir.

1.2.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki denklem üzerinden test edilir (Ho ve McKay, 1998):

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

k_2: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon oranı katsayısı (g/mg.dakika)

Hem teorik hem de deneysel çalışmalar, k_2 değerinin genellikle yığınsal fazdaki ilk adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Hız katsayısı, k_2, ilk adsorbat konsantrasyonuyla ters orantılıdır. İlk adsorbat konsantrasyonu ne kadar yüksekse, dengeye ulaşmak için o kadar uzun süre gerekir, buna karşılık k_2 değeri düşer (Ho ve McKay, 1998).

Adsorpsiyon işleminin hızını kontrol edebilecek tüm faktörler göz önüne alındığında, adsorbanın iç yüzeylerinde adsorbat taşınmasının derecesi, deney sırasında farklı hızlarda mekanik karıştırma kullanılarak belirlenebilir. Daha yüksek çalkalama hızlarında, iç yüzey tabakasının hacmi sabit bir minimuma ulaşırken, içindeki çözünen madde taşıma hızı sabit bir maksimum değere ulaşır ve genellikle ihmal edilebilir. Sıcaklık ve pH faktörleri de kinetik süreçlerin seyrinde önemli bir rol oynar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Yalancı ikinci dereceden denklem aynı zamanda Langmuir kinetik denkleminin özel bir türü olarak yorumlanmıştır. Bu yorum, adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit kaldığını ve toplam bağlanma bölgelerinin sayısının, dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına (q_e) bağlı olduğunu varsayar (Lin ve Wang, 2008).

1.2.4.3. Parçacık (Partikül) İçi Difüzyon Kinetik Modeli

Gözenekli adsorbanlar için, adsorbat moleküllerinin gözeneklere difüzyonu, süreç için uygun bir kinetik modelin bulunmasında dikkate alınmalıdır. Çoğu durumda, parçacık içi difüzyon, aşağıdaki ifade ile temsil edilen bir adsorbat alım oranını kontrol edebilir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011):

$$q_t = k_p\sqrt{t} + C$$

k_p, parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak$^{0.5}$), C sınır tabakası kalınlığıdır. C'nin değerleri sınır tabakasının etkisini belirler, değerler ne kadar yüksekse etki o kadar büyük olur. q_t ve √t'nin grafiğinin eğimi k_p, kesim noktası C

değerini verir. Eğri y eksenine (q_t) yakınsa parçacık içi difüzyonu adsorpsiyon sürecini kontrol eder; x eksenine ($\sqrt{t}$) yakınsa film difüzyonu gibi farklı mekanizmalara karşılık gelir. Sistem zayıf karıştırma, küçük çözünen madde boyutu ve düşük konsantrasyon ile karakterize edilirse genelde film difüzyonu hız kontrol adımı haline gelir; aksi takdirde, parçacık içi difüzyonu süreci büyük ölçüde kontrol eder (Kajjumba ve ark., 2018).

1.2.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Bir adsorban için adsorbatın afinitesi, dengede ve sabit bir sıcaklıkta bir adsorban üzerine adsorbe edilebilen adsorbat miktarını tanımlamak için kullanılan adsorpsiyon izotermleriyle ölçülür. Su arıtmadaki çoğu uygulama için, adsorbe edilen adsorbat miktarı genellikle sulu faz konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve bu ilişki genellikle bir izoterm olarak adlandırılır (Crittenden ve ark., 2012). Tersinir bir adsorpsiyon durumunda moleküller, adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşit olana kadar yüzeyde birikmeye devam eder. Bu iki oran birbirine eşit olduğunda, dengeye ulaşılmış olur ve daha fazla birikme meydana gelmez. Böylece, yığın adsorpsiyonunda yeterli süre sonunda adsorban ve adsorbanı çevreleyen sıvı, dinamik bir dengeye ulaşır (Summers, Knappe ve Snoeyink, 2011).

Denge konumunda, adsorban ve sıvı arasında tanımlanmış bir adsorbat dağılımı vardır. "q_e" denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarıdır ve aşağıdaki gibi formüle edilir.

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

q_e: Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_o: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
C_e: Çıkış adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
V: Çözelti hacmi (L)
m: adsorban kütlesi (g)

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilmiş materyalin adsorbe edilmiş faz ile dengede çözelti fazı arasında dağılımını temsil eder. Bir izoterm, belirli bir sıcaklıktaki belirli bir sistemin karakteristiğidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon süreciyle ilgili birincil bilgi kaynağıdır. Adsorbe edilen miktar q ve sıvı fazdaki denge konsantrasyonu arasındaki ilişki, T sıcaklığında adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarı artan konsantrasyonla artar, ancak doğru orantılı değildir (Suzuki, 1990).

Pratik amaçlar için, izotermler, uygun adsorbanı seçmek, adsorban ömrünü tahmin etmek ve sürekli akış işleminde bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılabilir. Katı yüzeylerin yapısal ve enerjik heterojenliğinden dolayı, adsorpsiyon izotermleri karmaşık analitik denklemlerle karakterize edilir. Bu heterojen özellik, aktif karbonlar dâhil olmak üzere pratikte kullanılan adsorbanların çoğu için geçerlidir (Çeçen ve Aktaş, 2011).

1.2.5.1. Langmuir İzoterm Denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, yüzey ve çözelti arasındaki dengeyi türler arasında tersine çevrilebilir bir kimyasal denge olarak tanımlamak için kullanılır. Adsorban yüzeyinin, adsorbat moleküllerinin kimyasal olarak bağlanabildiği sabit ve bağımsız enerji bölgelerinden oluştuğu kabul edilir. Ayrıca, her gözeneğin en fazla bir adsorbat molekülüne bağlanabildiği varsayılır; yani, Langmuir modeli yalnızca tek tabakaya kadar birikmeye izin verir. Buna göre denge durumu şu şekilde yazılabilir (Crittenden ve ark., 2012):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_m}$$

q_{max}: Maksimum adsorban fazı konsantrasyonu, mg adsorbat/g adsorban

K_L: Langmuir adsorpsiyon sabiti, L/mg

C_e/q_e verilerine karşılık C_e grafiği çizildiğinde eğim $1/q_{max}$ ve kesim noktası $1/K_L q_{max}$ olarak bulunur.

Adsorbat molekülleri, adsorplanan ve çözeltide bulunan, iki farklı fazda bulunabildiğinden dolayı Langmuir izotermi denge durumunu tam olarak ifade edemez. Bu durumda boyutsuz bir "sabit ayırma faktörü" veya "denge parametresi" R_L sabiti hesaplanmalıdır (Hall, Eagleton, Acrivos ve Vermeulen, 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$$

C_o: Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$R_L = 0$ adsorpsiyon tersinmez, $0 < R_L < 1$ adsorpsiyon elverişli, $R_L = 1$ adsorpsiyon doğrusal ve $R_L > 1$ olduğunda adsorpsiyon elverişsizdir (Hall ve ark., 1966).

1.2.5.2. Freundlich İzoterm Denklemi

Başlangıçta ampirik bir denklem olarak önerilen Freundlich adsorpsiyon izotermi, aktif karbon gibi heterojen adsorbanlara ilişkin verileri açıklamak için kullanılır (Crittenden ve ark., 2012):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_F: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi, $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$
n: Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu, birimsiz

$Logq_e$'nin $logC_e$'ye karşı grafiği çizildiğinde eğim 1/n; kesim noktası $logK_F$ değerlerini verecektir. n>1 ise adsorpsiyon elverişlidir (Metcalf ve Eddy, 2003).

1.2.5.3. Temkin İzoterm Denklemi

Temkin izotermi, adsorban-adsorbat etkileşimlerini açıkça hesaba katan bir faktör içerir. Model, son derece düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu), yüzeyin kaplanması ile logaritmik olmak yerine doğrusal olarak azalacağını varsayar. Türetilmesi, bağlanma enerjilerinin tekdüze bir dağılımı ile karakterize edilir (bir miktar maksimum bağlanma enerjisine kadar). Temkin denklemi, gaz fazı dengesini tahmin etmek için daha uygundur (Foo ve Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

R: Evrensel gaz sabiti (J/mol.°K)

T: Sıcaklık (°K)

b_T: Temkin adsorpsiyon potansiyeli (J/mol)

A_T: Temkin izoterm sabiti (L/g)

q_e'nin $\ln C_e$'ye karşı grafiği çizildiğinde eğim $\frac{RT}{b_T}$; kesim noktası $\frac{RT}{b_T} \ln A_T$ değerlerini verecektir.

1.2.5.4. Dubinin-Raduskevich İzoterm Denklemi

Dubinin-Radushkevich izotermi, başlangıçta bir gözenek doldurma mekanizmasını takiben mikro gözenekli katılara gaz adsorpsiyonu için tasarlanmış deneysel bir modeldir. Genellikle adsorpsiyon mekanizmasını heterojen bir yüzey üzerine Gauss enerji dağılımı ile ifade etmek için uygulanır. Model, genellikle yüksek çözünen aktiviteler ve orta düzey konsantrasyon verileri ile başarılı bir şekilde uyum sağlamıştır. Bu izoterm adsorpsiyonun çoklu tabaka özeliği gösterdiğini varsayar. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin benzersiz özelliklerinden biri, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinin potansiyel

enerjinin karesine karşı adsorbe edilen miktarın logaritmasının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, sıcaklığa bağlı olması gerçeğinde yatmaktadır. Tüm uygun veriler, karakteristik eğri olarak adlandırılan aynı eğri üzerinde yer alacaktır (Horsfall Jnr ve Spiff, 2005):

$$\ln q_e = \ln q_{max} - k_{ad}\varepsilon^2$$

ε^2 ve $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde kesim noktasından k_{ad} ve q_{max} parametreleri hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}}$$

k_{ad}: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/J^2)
ε: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon potansiyeli, J/mol
E: Ortalama adsorpsiyon kapasitesi, J/mol

E değeri adsorpsiyon türünü belirlememize yardımcı olur. E, 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel; büyükse kimyasal olduğu şeklinde yorumlanır (Batool, Akbar, Iqbal, Noreen ve Bukhari, 2018).

1.2.5.5. BET (Brunauer-Emmett-Teller) İzotermi

BET adsorpsiyon izotermi, Langmuir modelini bir tek tabakadan birkaç moleküler tabakaya genişletir. Tek tabakanın üzerinde, her ilave adsorbat molekülü tabakasının, altındaki tabaka ile dengelendiği varsayılır ve farklı kalınlıktaki tabakaların bir arada bulunmasına izin verilir. BET denklemini geliştirmek için, birinci katmanın adsorpsiyonu Langmuir denklemi kullanılarak açıklanır. Temel

varsayım, birinci katmanın adsorban ve adsorbat arasındaki kuvvetlere göre adsorbe olmasıdır. Ortaya çıkan denklem (Crittenden ve ark., 2012):

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \frac{B_A C_e}{(C_S - C_e)\left[1 + (B_A - 1)\left(\frac{Ce}{C_S}\right)\right]}$$

$K_{1,ad}$: Tek tabaka için denge sabiti, L/mg

$K_{i,ad}$: Sonraki katmanlar için denge sabiti, L/mg

B_A: $K_{1,ad}$ ve $K_{i,ad}$ oranı

C_S: Çözeltideki adsorbatın doymuş çözelti konsantrasyonu, mg/L

1.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan İstatiksel Analizler

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlere etki eden parametreleri, bu etkileşimleri en iyi açıklayan izoterm ve kinetik modelleri belirleyebilmek için istatistiksel yöntemler kullanılır. Adsorpsiyon kinetiklerinde Yalancı Birinci ve Yalancı İkinci Dereceden kinetik modellerinin formülasyonunda kullanılan q_e değerleri için $q_{e(cal)}$ ve deneysel verilerden elde edilen q_e değerleri için $q_{e(exp)}$ terimi kullanılır. Bu kinetiklerin deneysel verilere olan uyum iyiliği, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yetip yetmediğini belirlemektedir. Determinasyon katsayısı en yaygın yöntemlerden olsa da tek başına yeterli olmayabilir. Bu yüzden $q_{e(cal)}$ ve $q_{e(exp)}$ grafikleri çizilerek belirlenen determinasyon katsayıları (R^2) dışında başka hata foksiyonlarıyla da desteklenmelidir. Bu foksiyonlardan bazıları; hata kareler toplamı, hibrit kesirsel hata fonksiyonu, ortalama göreceli hata, Marquardt'ın yüzde standart sapması ve X^2 testidir (Kajjumba ve ark., 2018; Hubbe, Azizian ve Douven, 2019).

1.3.1. Determinasyon Katsayısı (R^2)

Adsorpsiyonda en çok kullanılan yöntem determinasyon (R^2) katsayısıdır. 0 ile 1 arasında değerler alan bu katsayının 1'e yakınlığı iyi uyumun ölçütüdür (Kajjumba ve ark., 2018).

1.3.2. Hata Kareler Toplamı

Bu fonksiyon kinetik modellerin belirlenmesinde en çok kullanılan fonksiyonlardan biridir (Kajjumba ve ark., 2018):

$$\sum_{i=1}^{n} \left[q_{e(exp)} - q_{e(cal)}\right]_i^2$$

n: Toplam veri sayısı

1.3.3. Hibrit Kesirsel Hata Fonksiyonu

Porter tarafından geliştirilen model, daha düşük konsantrasyonlarda da Hata Kareler Toplamı'nın uygulanabilirliğini iyileştirmeyi amaçlamıştır. Hata fonksiyonu ölçülen değere bölünür (Kajjumba ve ark., 2018):

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{q_{e(exp)} - q_{e(cal)}}{q_{e(exp)}}\right]_i$$

p: Parametrelerin sayısıdır

1.3.4. Ortalama Göreceli Hata

Bu fonksiyon hata dağılımını tüm konsantrasyon aralıklarında azaltmaya çalışır (Kumar, Porkodi ve Rocha, 2008):

$$\frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{q_{e(exp)}-q_{e(cal)}}{q_{e(exp)}}\right]_i$$

1.3.5. Marquardt'ın yüzde standart sapması

Adsorpsiyon kinetiği analizinde yaygın olarak kullanılmamasına rağmen, bu hata fonksiyonu geometrik ortalama dağılımının bir modifikasyonudur. Bir sistemin serbestlik derecesi sayısına dayanır (Kajjumba ve ark., 2018):

$$100\sqrt{\frac{1}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{q_{e(exp)}-q_{e(cal)}}{q_{e(exp)}}\right]_i^2}$$

1.3.6. X^2 (Ki-kare) Testi

Ki-kare testi temelde, hesaplanarak elde edilen verilerle deneysel veriler arasındaki farkların karelerinin toplamının, hesaplanarak elde edilen verilere bölünmesiyle elde edilen bir fonksiyondur (Hadi ve ark., 2012):

$$X^2=\sum_{i=1}^{n}\frac{(q_{e(exp)}-q_{e(cal)})^2}{q_{e(cal)}}$$

1.3.7. Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA)

Önemli bir istatistiksel test olan varyans analizi (ANOVA), veri kümelerini analiz etmek için çok yararlıdır. Üç veya daha fazla veri grubu arasında karşılaştırma yapılmasına izin verir. Tek yönlü ANOVA, yalnızca bir bağımsız değişken veya faktörü göz önünde bulundurarak bir örneklem içindeki grup ortalamalarının varyansını karşılaştıran ve hipoteze dayalı bir testtir. Boş hipotez (H_0 hipotezi) ortalamalar arasında bir fark olmadığını; araştırma hipotezi (H_1) ortalamalar arasında anlamlı bir fark olduğunu öne sürer. "p" değeri anlamlılık

değeridir ve 0.05'ten büyük olursa H_0 hipotezi; küçük olursa H_1 hipotezi doğrulanır. "p" değeri küçüldükçe fark daha da anlamlanır (Cengiz ve Terzi, 2018).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mahdavi ve Khermandar (2018), toksik ağır metallerden kadmiyum (Cd) ve kurşunun (Pb) fitoremediasyonunun karşılaştırmalı çalışmasını belirlemek için bir yaşındaki *Washingtonia filifera* kullanmışlardır. Araştırmada fideler 45 gün boyunca her iki ağır metalin 0, 50, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonları altında değerlendirilmiş; sürgün ve kök uzunluğu, çapı, taze ve kuru ağırlıklar ve ayrıca ağır metal tüketimi gibi bazı büyüme parametreleri Cd ve Pb stresine yanıt olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, bitki tarafından Cd ve Pb tüketiminin büyüme parametrelerini azalttığını ve Cd'nin Pb'ye göre daha zararlı olduğunu göstermiştir. *W. filifera*'nın köklerde büyük miktarlarda toksik ağır metal Cd (1166–5800 mg/kg) ve Pb (826–2433 mg/kg); yer üstü kısımlarında ise yaklaşık 4046 mg/kg Cd ve 1873 mg/kg Pb biriktirdiği bildirilmiştir.

Riahi, Mammoub ve Thayer (2009), palmiye ağacı liflerini evsel atık sulardaki bulanıklık, fosfor, KOİ ve parazit gidermek için filtre dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Çalışmada *Phoenix dactylifera L.* türünün budakları suya daldırılarak lifleri sıyrılmış ve kurutularak kullanılmıştır. Pilot testler sonucunda liflerin atık sulardaki bulanıklığın %54.9'unu, KOİ'nin %80.6'sını, fosforun %57.7'sini ve parazitlerin %98'ini giderdiği tespit edilmiştir.

Abdelwahab, Nasr ve Thabet (2017), *Phoenix dactylifera* türü palmiye ağacından elde ettikleri lifleri sentetik tuzlu sudan dizel, ham petrol ve bitkisel yağ ayrımında kullanmışlardır. Lifler yıkanıp kurutulduktan sonra sırasıyla %2'lik sodyum hidroksit (NaOH) ve %2'lik sülfürik asit (H_2SO_4) ile birer saat emprenye edilmiştir. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi dizel, ham petrol ve bitkisel yağ için sırasıyla 35.71, 22.73 ve 21.74 g /g olarak bulunmuştur.

Özsoy (2007), adsorban olarak susam kozası ve palmiye kını kullandığı kesikli ve sürekli sistem çalışmalarında temas süresi, pH, sıcaklık, çalkalama hızı, başlangıç metal derişimi, adsorban derişimi, yatak yüksekliği, debi gibi faktörlerin krom iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırmıştır. Susam kozası ve

palmiye (*Washingtonia robusta*) kını yıkama kurutma ve öğütme dışında herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır. Susam kozası ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, toplam krom için Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modelinin eşitlikleri ve grafikleri kullanılarak susam kozasının maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) iyonları için 120.48 mg/g ve Cr(III) iyonları için 333.33 mg/g olarak belirlenmiştir. Palmiye kını ile gerçekleştirilen deneyler sonunda ise Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline, toplam krom için Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modelinin eşitlikleri ve grafikleri kullanılarak palmiye kınının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) iyonları için 666.67 mg/g ve Cr(III) iyonları için 454.55 mg/g olarak belirlenmiştir.

Amode ve arkadaşları (2016), Sago palmiyesinin (*Metroxylon sagu*) liflerinden nişasta ekstraktı çıkarılırken oluşan lifli yapıdaki atığı, sulu çözeltilerden adsorpsiyonla Metilen Mavisi (Methylene Blue) gideriminde adsorban olarak değerlendirmek istemişlerdir. Atık lifleri yıkama kurutma ve öğüttükten sonra bir kısmını modifiye etmeden bir kısmını potasyum hidroksitle (KOH) bir kısmını da fosforik asitle (H_3PO_4) modifiye ederek 3 farklı adsorban elde etmişlerdir. Denge verileri modifiye edilmemiş, potasyum hidroksitle işlenmiş ve fosforik asitle işlenmiş sago atıkları için sırasıyla 83.5, 212.8 ve 36.82 mg/g adsorpsiyon kapasitelerine sahip Langmuir izoterm modeli ile temsil edilmiş; adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı ikinci dereceden model (R^2 = 0.999) ile tanımlanmıştır.

Foo ve Hameed (2011), palmiye ağacı liflerini yıkayıp kurutup parçaladıktan sonra 700 °C'de karbonize edip daha sonra 1:0.5 oranında potasyum hidroksitle (KOH) 360W gücündeki mikrodalga altında 5 dakika emprenye etmişlerdir. Adsorbanın BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu sırasıyla 707.79 m^2/g, 0.3805 m^3/g ve 22.11 Å (Å=10^{-10}m); Metilen Mavisi

için adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ise 312.5 mg/g olarak bulunmuştur.

Nethaji ve Sivasamy (2011) palmiye çiçekleri atıklarını sudan Amido Siyah (Amido Black) boyar maddesini gidermek için adsorban olarak kullanmışlardır. Atık biyokütleyi yıkayıp kuruttuktan sonra 1:1 oranında sülfürik asit (H_2SO_4) ile emprenye edip nötralize olana kadar distile suyla yıkayarak gözenek çapları 100, 600 ve 1000 μm olan eleklerle elemişlerdir. Adsorpsiyon değerleri Freundlich izotermine uygulandığında üç partikül boyutu için K_f değerlerini sırasıyla 1.214, 1.077 ve 0.884 olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden hız denklemleri ve ayrıca Elovich modeli ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak belirlenmiştir.

Gouamid, Ouahrani ve Bensaci (2013), palmiye yaprakları tozundan hazırladıkları adsorbanla, sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin adsorpsiyonla giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermleri kullanılarak modellenmiştir. Metilen Mavisinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden denklem ($R^2 = 0.996$) ile tanımlanabileceği, metilen mavisinin partikül içi difüzyon yoluyla yavaşça partiküllere taşındığı ve sonunda mikro gözeneklerde tutulduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

Hameed, Ahmad ve Latiff (2007), Hintkamışı palmiyesi (Rattan) talaşından hazırlanan aktif karbonu, sulu çözeltiden Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonla giderilmesi için adsorban olarak kullanmışlardır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile analiz edilmiş, denge verileri, maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 294.14 mg/g ile Langmuir modeline iyi uymuştur. Langmuir sabiti 0.131 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin iyi bir korelasyon ($0.99 < R^2 < 1$) ile yalancı ikinci derece modele uyduğu bulunmuştur.

Ho ve Ofomaja (2006), Batı Afrika'da yaygın bir tarımsal atık olan hurma çekirdeği liflerini bakır iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanımını incelemişlerdir. Kesikli sistemde kinetik çalışmaları, adsorpsiyon hız sabitini, denge adsorpsiyon kapasitesini ve ilk adsorpsiyon oranını ilk bakır konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının etkisiyle tahmin etmek için geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik model varsayımına dayanılarak gerçekleştirmişlerdir.

Rezgui, Guibal ve Boubakera (2016), hurma çekirdeklerini Hg(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygulanmış; en iyi uyum Langmuir denklemi ile elde edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Hg (II) ve Zn (II) için sırasıyla 38.5 ve 52.6 mg/g olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayan modelin yalancı ikinci derece hız denklemi olduğu bulunmuştur.

Özacar ve Şengil (2005), yerel bir kereste fabrikasından topladıkları çam talaşlarını yıkayıp kurutup öğüterek Metal Kompleks Mavi (Metal Complex Blue) ve Metal Kompleks Sarı (Metal Complex Yellow) boyalarının adsorpsiyonuna partikül boyutu, pH, adsorban dozu, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlardır. Dengeye ulaşmak için gereken temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Deneysel izoterm verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin denklemleri kullanılarak analiz edilmiş; denge verilerine en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğuna karar verilmiştir. Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Metal Kompleks Mavi ve Metal Kompleks Sarı için sırasıyla 280.3 ve 398.8 mg/g bulunmuştur.

Balcı, Keskinkan ve Avcı (2011), sıtma ağacı (*Eucalyptus camaldulensis*) kabuklarından hazırladıkları adsorbanla Bazik Mavi 41 (Basic Blue 41) ve Reaktif Siyah 5 (Reactive Black 5) boyar maddelerinin kolon sistemindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ağaç kabuklarına yıkama ve kurutma dışında herhangi bir (aktivasyon ya da karbonizasyon gibi) işlem uygulanmamıştır. Her bir boya için

karakteristik parametreler ve ilgili korelasyon katsayıları Bohart-Adams denklemlerinin doğrusal grafiklerinden belirlenmiş, korelasyon katsayıları 0.9760-0.9980 aralığında bulunmuştur. BDST (Bed Depth Service Time) modeline göre, *E.camaldulensis* kabuklarıyla Bazik Mavi 41 ve Reaktif Siyah 5 için sırasıyla 162.2 ve 4.8 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, yapay sinir ağının adsorpsiyon sürecinin modellemesinde ve tahmininde etkili bir teknik olarak kullanılabileceği de gösterilmiştir.

Hameed ve arkadaşları (2008), Malezya'da büyük miktarda bulunan bir tarımsal atık olan hindistancevizi salkımlarının atıklarından hazırladıkları adsorban ile sulu çözeltiden bazik boyanın (Metilen Mavisi) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorban hazırlanırken herhangi bir aktivasyon işlemi gerçekleştirilmemiş, atıklar yalnızca yıkanıp kurutularak hazırlanmıştır. Kesikli deneyler, pH'ın ve Metilen Mavisinin başlangıç konsantrasyonunun etkilerini incelemek için 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri ile analiz edilmiş, verilerin Langmuir izotermine iyi uyduğu ve tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini 30 °C'de 70.92 mg/g olarak bulunmuştur.

Namasivayam, Prabha ve Kumutha (1998), Direkt Kırmızı (Direct Red) ve Asit Parlak Mavi (Acid Brgihtening Blue) boyar maddelerini adsorpsiyonla sulu çözeltiden gidermek için kurutulup öğütülmüş muz özünü adsorban olarak kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerini, Direkt Kırmızı ve Asit Parlak Mavi için sırasıyla 5.92 mg/g ve 4.42 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Arami, Limaee, Mahmoodi ve Tabrizi (2006), soya küspesini adsorban olarak kullanarak Direkt Kırmızı 80, Direkt Kırmızı 81, Asit Mavi 92 (Acid Blue 92) ve Asit Kırmızı 14 (Acid Red 14) boyar maddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Veriler, Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerine uygunluk açısından değerlendirilmiş Direkt Kırmızı 80 ve Direkt Kırmızı 81 için verilerin Langmuir izotermine iyi uyduğu, Asit Mavi 92 için BET izoterminin tercih edildiği, Asit Kırmızı 14 için ise Freundlich izoterminin en uygulanabilir olduğu bulunmuştur. Direkt Kırmızı 80, Direkt Kırmızı 81, Asit

Mavi 92 ve Asit Kırmızı 14 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 178.57, 120.48, 114.94 ve 109.89 mg/g adsorban olarak bulunmuştur. Ayrıca, boyaların adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve en iyi korelasyonla yalancı ikinci derece kinetiklere uygun olduğu bulunmuştur ($R^2 \geq 0.9977$).

El-Geundi ve Aly (1992), çözelti içindeki asit boyarmaddelerin mısır koçanı üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Asit Mavi 25 ve Asit Kırmızı 114'ün mısır koçanı üzerine adsorpsiyonu için denge izotermleri belirlenmiştir. L şeklindeki adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyonun iyonik bağlanma yoluyla ilerlediğini ve boya moleküllerinin mısır koçanı partiküllerinin yüzeyinde düz bir şekilde adsorbe edildiğini göstermiştir. Mısır koçanının maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Asit Kırmızı 114 ve Asit Mavi 25 için sırasıyla 47.7 ve 41.4 mg/g olarak bulunmuştur.

Chen, Hui ve McKay (2001), Asit Mavi 25, Asit Kırmızı 114, Bazik Mavi 69 ve Bazik Kırmızı 22 (Basic Red 22) olmak üzere dört boyar maddenin şeker kamışı küspesi üzerine adsorpsiyonu, çalkalamalı bir kesikli sistem kullanarak incelemişlerdir. Verilerin en iyi Langmuir izotermine uyum sağladıklarını ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin Asit Mavi 25, Asit Kırmızı 114, Bazik Mavi 69, Bazik Kırmızı 22 için sırasıyla 17.5, 20.5, 157, 79 mg/g olduğunu göstermişlerdir.

Shakoor ve Nasar (2017), yıkayıp kuruttukları ve daha sonra toz haline getirdikleri salatalık kabuklarını adsorban olarak kullandıkları deneylerde Metilen Mavisinin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu çalışmışlardır. İzotermlerin en iyi Freundlich modeliyle (K_f=0.1539, R^2=0.9784) açıklandığını tespit etmişlerdir. Kinetik verilerin R^2 = 0.9981 ile yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın hidroklorik asitte %63.62 desorpsiyon ile başarılı bir şekilde yeniden oluşturulabileceğini göstermişlerdir.

Nine ve arkadaşları (2020) atık kestane kabuğundan hasat ettikleri liflerle yağ-su ayrımını gerçekleştirmiş ayrıca lifleri boyar madde gideriminde adsorban

olarak kullanmışlardır. Az miktarda lifin (0.75 g/L), Rodamin B (Rhodamin B) ve Metilen mavisi boyar maddelerini sırasıyla ≈%88 ve ≈%91'lik maksimum giderim verimi ile adsorpladığı sonucuna ulaşmışlardır.

Namasivayam ve arkadaşları (2001), Hindistan'ın bir lif endüstrisi bölgesinden topladıkları atık hindistancevizi liflerini herhangi bir modifikasyon yapmadan sadece yıkayıp kurutup eleyerek Asit Parlak Mavi, Asit Mor (Acid Violet) ve Rodamin B boyar maddelerinin adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanın Asit Mor, Asit Parlak Mavi ve Rodamin B boyaları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.65, 16.67 ve 203.25 mg/g olarak bulunmuştur.

Rafiee, Nasab ve Teimouri (2019), diyopsit nano parçacıklarının fıstık kabuklarına uygulanmasıyla hazırlanan nanokompozit adsorbanla sulu çözeltilerden Kristal Viyole (Crystal Violet) boyar maddesinin adsorpsiyonla giderimini araştırmışlardır. Çalışmada Kristal Viyole boyar maddesinin en yüksek giderim verimi yüzdesinin (%97.46) optimum şartları 7.5 pH; 10 dakika temas süresi; 198.8 mg adsorban dozu ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi en iyi uyumu 196.08 mg/g maksimum adsorban dozu ile Langmuir modelinde yakalanırken, süreci en iyi açıklayan kinetik modelin 0.9801 R^2 ile yalancı ikinci dereceden kinetik olduğu tespit edilmiştir.

Keereerak ve Chinpa (2020), *Moringa oleifera* ağacı tohumlarının kabuklarından hazırladıkları adsorbanla sulu çözeltilerden Kristal Viyole boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada Langmuir izotermi tarafından 25 °C'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156.25 mg/g, adsorpsiyonu en iyi açıklayan modelinse yalancı ikinci dereceden kinetik olduğu bulunmuştur.

Cheruiyot ve arkadaşları (2019), Kristal Viyole boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için atık kahve kabuklarının adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Araştırmada ortam sıcaklığında ve pH 3'te %94'e

varan giderim verimleri elde edilmiş, 12.2394 mg/L başlangıç konsantrasyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 12.0360 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermleri Freundlich ve Langmuir denklemleriyle, kinetik süreç en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle açıklanmıştır.

Gemici ve arkadaşları (2018), sulu çözeltilerden Kristal Viyole adsorpsiyonu için Karaçam (*Pinus nigra*) kozalaklarından hazırlanan adsorbanın kullanılmasını araştırmışlardır. Çalışmada çözelti pH'ı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban dozajı, temas süresi ve sıcaklık dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon 12.36 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesiyle Langmuir izotermine iyi uyum sağlarken, süreci açıklayan en iyi kinetik model yalancı ikinci dereceden kinetik olarak bulunmuştur. Ayrıca termodinamik parametreler Kristal Viyole adsorpsiyonunun uygulanabilir, kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir.

Ertugay (2018), tekstil atık sularında yaygın olarak bulunan Kristal Viyole boyar maddesinin buğday kepeği üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Araştırmada yaklaşık %90 verimin elde edildiği 25 °C, doğal pH (6.24), 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 3 g/L adsorban miktarı optimum değerler olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyondan elde edilen sonuçların Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci derece eşitliğine daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorban: *Washingtonia filifera*

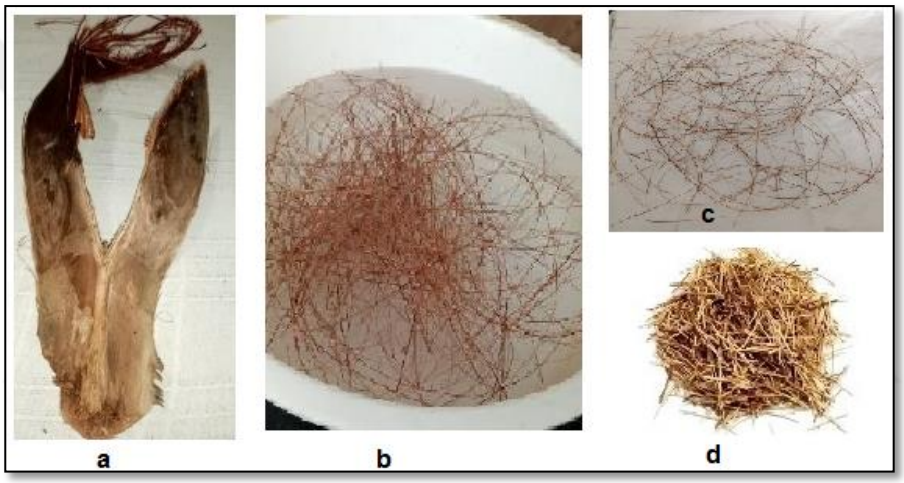
Palmiye ağacı, beş alt familyaya ayrılan 189 cins arasında gruplanmış çok sayıda türden (2650) oluşan ve Palmiyegiller (Arecaceae, Palmae) olarak bilinen tek çeneklilerden bir bitki ailesine aittir. Hemen tüm palmiye türleri gövde, yaprak ve yaprak kınlarında bulunan selüloz, lignin, hemiselüloz gibi maddelerden oluşurlar. Washingtonia, Coryphoideae alt ailesine ait olan ve iki türü içeren bir palmiye cinsidir: *Washingtonia filifera* ve *Washingtonia robusta*. *W. filifera*'nın sağlam, silindirik gövdesi 18-25 m yüksekliğe kadar büyür ve tabanda 51 cm'den 91 cm'ye kadar kademeli olarak tepede biraz daha az daralır. 1.5 m uzunluğa kadar yaprak sapı ile 50 kadar yelpaze şeklinde, çok katlı yaprakları olan geniş, açık bir tacı vardır. Akdeniz ve Ege gibi ılıman iklim koşullarında tercih edilen tür aynı zamanda 0 °C'nin altındaki sıcaklıklara da dayanıklıdır. Çiçekleri küçük ve beyaz renkte, meyveleri yuvarlak ve siyah renkte, tohumlarıysa yassı ve kahverengidir (Nehdi, 2011; Evren, 2013). *W. filifera*; Kaliforniya rüzgâr palmiyesi, çöl palmiyesi, pamuk palmiyesi gibi bulundukları bölgeye göre çeşitli şekilde isimlendirilebilir.

Şekil 3.1. Çalışmada kulanılan *Washingtonia filifera*, Çukurova Üniversitesi kampüsü

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Kristal Viyole boyar maddesini adsorpsiyonla gidermek amacıyla *Washingtonia filifera* bitkisinin yaprak kınından elde edilen lifler adsorban olarak kullanılmıştır. Deneyde kullanılan lifler Çukurova Üniversitesi kampüsünde de bolca bulunan palmiyelerden temin edilmiştir. Lif elde etme aşamaları şekil 3.2'de gösterilmiştir. Lif yapısını etkileyebilecek farklılıkları en aza indirebilmek adına deney boyunca aynı ağaç kullanılmıştır (Şekil 3.1). Budanıp atık haline gelen yaprak sapları birkaç gün suda bekletilerek lifleri tek tek ayrılacak hale gelene kadar yumuşatılmış, üzerindeki kahverengi odunsu tabaka sıyrılmış, ardından lifler yıkanıp kurutularak ve ortalama birer cm uzunlukte kesilerek deneylere hazır hale getirilmiştir.

Liflerin en dış çeperinde daha yoğun olarak bulunan, lifleri birbirine ve kındandan gövdeye bağlayan, sağlamlık, odunsu yapı ve rengine kahverengi koyuluk veren epidermis tabakasının yoğun lignin içerdiği bildirilmiştir (Khiari ve Belgacem, 2020). En dış çeperdeki lignin ağırlıklı kahverengi odunsu tabakanın

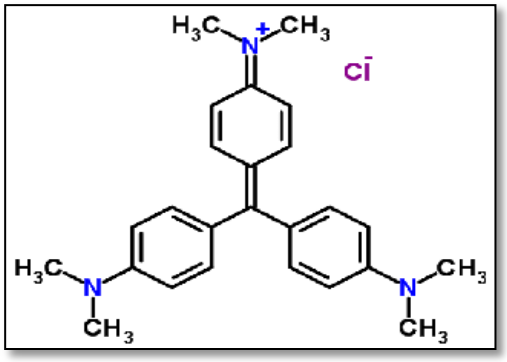
herhangi bir kimyasal kullanılmadan yalnızca suda bekletilerek çıkarılmış olmasının hem boşluklu yapının korunmasına hem de adsorpsiyon kapasitesinin artmasına pozitif bir etki yaratacağı düşünülmektedir. Literatürde, ligninin adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğüne dair bulgular mevcuttur (Li ve ark., 2016). Bununla birlikte lignin yalnızca bu tabakada bulunmaz, hemüselüloz ve diğer selüloz formlarıyla birlikte liflerin temel yapıtaşlarını oluştururlar (Zu ve ark.,2019).



Şekil 3.2. Lif elde etme aşamaları a) ağacın budanmış ve suda bekletilmiş yaprak sapları b) yaprak saplarından ayrılan liflerin yıkanması c) liflerin kurutulması d) kuruyan liflerin 1'er cm kesilmesi

3.1.2. Adsorbat: Kristal Viyole

Kristal viyole (Crystal Violet- CV; kristal menekşe; kristal moru) ($C_{25}N_3H_{30}Cl$), bazik (katyonik) boyalar sınıfına ait bir triarilmetan boyadır. Bakteri boyamada biyolojik bir boya olarak ya datekstil endüstrisinde boyama, boya ve baskı mürekkebi imalatı gibi çeşitli uygulamalardayaygın olarak kullanılmaktadır. İnsanlarda bakteriyostatik ve dermatolojik bir ajan olarak da kullanıldığı olmuştur; ancak memeli hücreleri için oldukça toksiktir, hatta kanserojen ve mutajeniktir (Farooq ve ark., 2017).



Şekil 3.3. Kristal Viyole boyar maddesinin moleküler yapısı

Adsorbat olarak kullanılan kristal viyole boyar maddesi Merck firmasından temin edilmiştir. Boyar madde çözeltileri distile su kullanılarak 1.25, 2.5, 5, 10, 20, 40, 80 ve 160mg/L konsantrasyonlarında her biri 200 mL hacimde hazırlanmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorpsiyon Analizleri

Adsorpsiyon deneyleri herhangi bir karıştırma işleminin olmadığı sabit faz ve karıştırma hızının 300 rpm olduğu hareketli faz olmak üzere iki farklı kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Boyar madde konsantrasyonları spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Numuneler 590nm dalga boyunda yeni bir kalibrasyon eğrisi oluşturulduktan sonra Perkinelmer marka spektrofotometrede ölçülmüştür. Daha önce yapılan ön çalışmalarda aynı anda aynı çözeltiden alınan ikişer örneklerin biri santrifüjlenerek diğeriyse doğrudan ölçülmüştür. Aralarında bir fark bulunmadığından deney boyunca alınan numuneler santrifüje gerek duyulmadan ölçülmüştür.

Sabit faz (karıştırma hızı = 0 rpm) deneyleri 0.5g, 1g ve 2g olmak üzere 3 farklı adsorban miktarı kullanılarak ve her biri için 8 farklı boyar madde konsantrasyonlarında (1.25, 2.5, 5, 10, 20, 40, 80 ve 160mg/L) hazırlanarak çözelti hacmi 200 mL olacak şekilde 1000 mL'lik beherlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Adsorban dozları g/L cinsinden sırasıyla 2.5, 5 ve 10g/L'dir. Sıcaklık, pH gibi

ortam koşulları tüm kaplarda sabit tutulmuştur. Sabit faz deneylerinde 1, 2, 3, 4, 5, 24, 48, 72 ve 96. saatlerde numuneler alınıp ölçülerek adsorpsiyon verim, izoterm ve kinetiklerinin belirlenmesi için gerekli hesaplamalar ve grafikler Microsoft Excel programında oluşturulmuştur.

Şekil 3.4. Kesikli Sistem Sabit Faz Deney Sistemi Örneği

Hareketli faz deneyleri 0.5g, 1g ve 2g olmak üzere 3 farklı adsorban dozajında ve her bir adsorban dozajı için 8 farklı boyar madde konsantrasyonlarında (1.25, 2.5, 5, 10, 20, 40, 80 ve 160mg/L) hazırlanıp her bir çözelti hacmi 200 mL olacak şekilde 250 mL'lik kapaklı erlenlerde hazırlanarak hareketli fazı sağlayan ve karıştırma hızı 300 rpm olan çalkalayıcıya yerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Adsorban dozları g/L cinsinden sırasıyla 2.5, 5 ve 10g/L'dir. Sıcaklık ve pH tüm sistemlerde sabit tutulmuştur. Hareketli faz deneylerinde 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270 ve 300. dakikalarda numuneler alınıp ölçülerek adsorpsiyon verim, izoterm ve kinetiklerinin belirlenmesi için gerekli hesaplamalar ve grafikler Microsoft Excel programında oluşturulmuştur.

Şekil 3.5. Kesikli Sistem Hareketli Faz Deney Sistemi Örneği

3.2.2. Adsorban Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

3.2.2.1. BET (Brunauer-Emmet-Teller) Analizi

BET analizi, BET izoterm teorisinden yola çıkarak bir malzemenin yüzey alanı, gözenek dağılımı ve gözenek hacmi gibi yüzey özelliklerini belirlemek için kullanılır. Analizde adsorban olarak reaktif olmayan bir gaz kullanılır (genellikle N_2) ve sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi parametreler kontrollü deneylerle teoriye uygulanır. Adsorbe edilen gaz hacminden yola çıkılarak malzemenin yüzey özellikleri belirlenir (Hanaor, Ghadiri, Chrzanowski ve Gan, 2014).

Bu çalışmada kullanılan adsorbanın BET analizleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda, altı istasyonlu tam otomatik gaz alma sistemine sahip Tri Star II model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. BET analizlerinde adsorbat olarak azot gazı (N_2) kullanılmıştır. Adsorpsiyon 0.2779g numuneyle 77.3 °K sıcaklıkta yaklaşık 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. SEM ve EDS Analizleri

SEM'de (Scanning Electron Microscope / Taramalı Elektron Mikroskopu) yüksek enerjiye sahip elektronlar numuneyle etkileşime girerek foton ve elektron sinyalleri oluşturur. Farklı boyutlarda saçılan elektronlar, dedektör tarafından toplanır ve toplanan sinyaller mikroskopla işlenerek görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar atomik kompozisyon hakkında bilgi verir. Ayrıca aynı cihazda EDS ile (Energy dispersive X-ray spectroscopy / Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi / EDXS / EDX) ise noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz ile elementel dağılım ve haritalandırma analizleri de elde edilebilir (Elektron Mikroskobu, 2021).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri adsorpsiyon öncesi adsorban ve adsorpsiyon sonrası boyar madde adsorplamış adsorban için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleriyle adsorban yapısını daha iyi aydınlatmak, EDS ile elementel analizi yapmak ve öncesi/sonrası karşılaştırmasıyla adsorpsiyon sürecini daha iyi değerlendirebilmek hedeflenmiştir. Çalışmada kullanılan adsorbanın SEM ve EDS analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda FEI marka Quanta 650 Field ESEM model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3. Adsorban Dozu Analizi

Tüm adsorpsiyon deneyleri (pH deneyleri hariç) 8 farklı başlangıç konsantrasyonunda 0.5g, 1g ve 2g olmak üzere 3 farklı adsorban dozajında sabit faz (karıştırma hızı=0) ve hareketli faz (karıştırma hızı=300rpm) olmak üzere toplam 48 deneyden oluşmaktadır. Bu 48 veri başlangıç konsantrasyonu, yüzde giderim verimi, adsorban miktarı, karıştırma hızı parametreleriyle birlikte SPSS programına işlenmiştir. Adsorban dozunun giderim verimine etkisini belirleyebilmek için boş hipotez (H_0) ve araştırma hipotezi (H_1) kurulmuştur.

H_0: Adsorban dozunun giderim verimine etkisi yoktur

H_1: Adsorban dozunun giderim verimine etkisi vardır

SPSS programına işlenen verilere adsorban dozunun giderim verimi üzerine etkisini test etmek için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

3.2.4. Adsorbat Konsantrasyonu Analizi

Toplam 48 veriden oluşan ve SPSS'e işlenen deney setinde ANOVA bu kez başlangıç konsantrasyonunun yüzde giderim verimine etkisini belirlemek için uygulanmıştır.

H_0: Adsorbat konsantrasyonunun giderim verimine etkisi yoktur

H_1: Adsorbat konsantrasyonunun giderim verimine etkisi vardır

3.2.5. pH Analizi

Farklı pH'ların adsorpsiyon sürecine etkisini incelemek ve adsorpsiyon için optimum pH'ı belirlemek için 80 mg/L konsantrasyona sahip 8 adsorbat çözeltisi hazırlanmış ve pH'ları 3'ten 10'a doğru birer birer artacak şekilde ayarlanmıştır. Çözelti pH'larını düşürmek için HCl, yükseltmek için NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler adsorbat hacminde çok fazla değişikliğe sebep olmamak için uygun molaritede hazırlanmış ve pHmetre probu adsorbat çözeltisi içerisindeyken damla damla uygulanmıştır. Hazırlanan numunelere 0.5g adsorban eklenip 300rpm karıştırma hızında ve 25 °C sıcaklıktaki çalkalayıcıya konularak adsorpsiyon süreci başlatılmıştır. Çözelti pH değerinin giderim verimine etkisini belirleyebilmek için boş hipotez (H_0) ve araştırma hipotezi (H_1) kurulmuştur.

H_0: pH değerinin giderim verimine etkisi yoktur

H_1: pH değerinin dozunun giderim verimine etkisi vardır

SPSS programına işlenen verilere pH değerinin giderim verimi üzerine etkisini test etmek için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

3.2.6. Temas Süresi Analizi

Adsorbanın mevcut koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığına emin olmak için yeterli temas süresinin altında kalınmaması çok

önemlidir. Ayrıca temas süresini geçirmek maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılsa da işletme maliyetini arttıracağından işletme süresinin optimizasyonu sağlamak bu açıdan da oldukça kritiktir. Bu çalışmadaki sabit faz deneyleri 4 gün (5760 dakika), hareketli faz deneyleri ise 300 dakika boyunca işletilmiştir. Her iki faz için de düşük konsantrasyonla başlanan deneyler yüksek konsantrasyondakilere göre çok daha erken dengeye ulaşmış olduğu için bu süreler en yüksek adsorbat konsantrasyonlarına göre belirlenmiştir. Temas süresinin giderim verimine etkisini belirleyebilmek için boş hipotez (H_0) ve araştırma hipotezi (H_1) kurulmuştur.

H_0: Temas süresinin giderim verimine etkisi yoktur

H_1: Temas süresinin giderim verimine etkisi vardır

SPSS programına işlenen verilere temas süresinin giderim verimi üzerine etkisini test etmek için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

3.2.7. Karıştırma Hızı Analizi

Karıştırma ya da çalkalama hızı adsorpsiyona etki eden bir diğer önemli parametredir. Düşük karıştırma hızları adsorbatın sırasıyla çözeltiden ve film tabakasından kopması sürecini yeterince destekleyemeyip verimi düşüreceği gibi yüksek karıştırma hızları da özellikle fizyosorpsiyonun daha etkili olduğu adsorpsiyon süreçlerinde adsorbat-adsorban bağlarını koparark verimi düşürebilecek ayrıca maliyeti de gereksiz yere arttırabilecektir. İyi bir deney süreci etkinin kesinlik ve doğruluğunu iyi ölçebilmek yeterli veri sayısı içermelidir. Bu çalışmada karıştırma hızı 0 (sabit faz) ve 300 rpm (hareketli faz) olan iki veri bulunmaktadır. Burada amaç karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisini doğru ve kesin olarak incelemekten ziyade karıştırma gibi yüksek maliyet gerektiren bir işlem olmadan da adsorpsiyonun gerçekleşebileceğini göstermektir. Bunun için öncelikle tüm sistemlerde adsorpsiyon tamamlanana kadar geçen temas süreleri (hareketli fazlar için 300 dakika, sabit fazlar için 5760 dakika) sonundaki giderim verimi yüzdeleri hesaplanmıştır. Daha sonra hereketli faz için gereken

temas süresi olan 300 dakika sonundaki sabit faz sistemlerinin giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu iki durum iki farklı çizelgeyle karşılaştırılmıştır. Karıştırma hızının giderim verimine etkisi üzerine, sözü geçen iki farklı çizelgedeki veriler için ayrı ayrı, boş hipotez (H_0) ve araştırma hipotezi (H_1) kurulmuştur. Her iki çizelgedeki verilere tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

H_0: Karıştırma hızının giderim verimi üzerinde etkisi yoktur

H_1: Karıştırma hızının giderim verimi üzerinde etkisi vardır

3.2.8. İzoterm Analizleri

Adsorpsiyon sürecinde hangi kuvvetlerin daha baskın olduğu, adsorban gözeneklerinin homojenitesi, maksimum adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreleri belirleyebilmek için deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm denklemleri uygulanmıştır.

3.2.8.1. Langmuir İzoterm Analizi

Adsorpsiyon sonucunda kalan boyar madde konsantrasyonu (C_e) ve $q_e=(C_0-C_e).V/m$ formülünden hesaplanan q_e değerleri Langmuir izoterm denkleminde yerlerine konularak Langmuir sabitleri hesaplanmıştır (Crittenden ve ark., 2012):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_m}$$

C_e/q_e verilerine karşılık C_e grafiği çizilmiş; eğim $1/q_{max}$ ve kesim noktası $1/K_L q_{max}$ değerleri elde edilmiştir. Gerekli matematiksel hesaplamalarla q_{max} ve K_L sabitleri elde edilmiş ve bu değerler benzer çalışmalardaki değerlerle karşılaştırılmıştır.

3.2.8.2. Freundlich İzoterm Analizi

Hesaplanan q_e ve C_e değerleri bu kez Freundlich izoterm denkleminde yerlerine konularak Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmıştır (Crittenden ve ark., 2012):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$Logq_e$'nin $logC_e$'ye karşı grafiği çizilerek eğim 1/n ve kesim noktası $logK_F$ değerleri bulunmuştur. Gerekli matematiksel hesaplamalarla n ve K_F değerleri elde edilmiş ve bu değerler benzer çalışmalardaki değerlerle karşılaştırılmıştır.

Ek olarak Freundlich maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), her bir başlangıç adsorbat konsantrasyonu için Freundlich izoterm sabitlerinden elde edilen değerlerle aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Halsey, 1952; Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007):

$$K_F = \frac{q_m}{C_o^{1/n}}$$

3.2.8.3. Temkin İzoterm Analizi

Hesaplanan q_e ve C_e değerleri Temkin izoterm denkleminde yerlerine konularak Temkin izoterm sabitleri hesaplanmıştır (Foo ve Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

q_e'nin lnC_e'ye karşı grafiği çizilerek eğim $\frac{RT}{b_T}$ ve kesim noktası $\frac{RT}{b_T} \ln A_T$ değerleri elde edilmiştir. Gerekli matematiksel hesaplamalarla b_T ve A_T değerleri elde edilmiş ve bu değerler benzer çalışmalardaki değerlerle karşılaştırılmıştır.

3.2.8.4. Dubinin-Raduskevich İzoterm Analizi

Hesaplanan q_e ve C_e değerleri Dubinin-Raduskevich izoterm denkleminde yerlerine konularak Temkin izoterm sabitleri hesaplanmıştır (Horsfall Jnr ve Spiff, 2005):

$$\ln q_e = \ln q_{max} - k_{ad}\varepsilon^2$$

ε^2 ve $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde kesim noktasından k_{ad} ve q_{max} parametreleri hesaplanmıştır. Bu değerler benzer çalışmalardaki Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleriyle karşılaştırılmıştır.

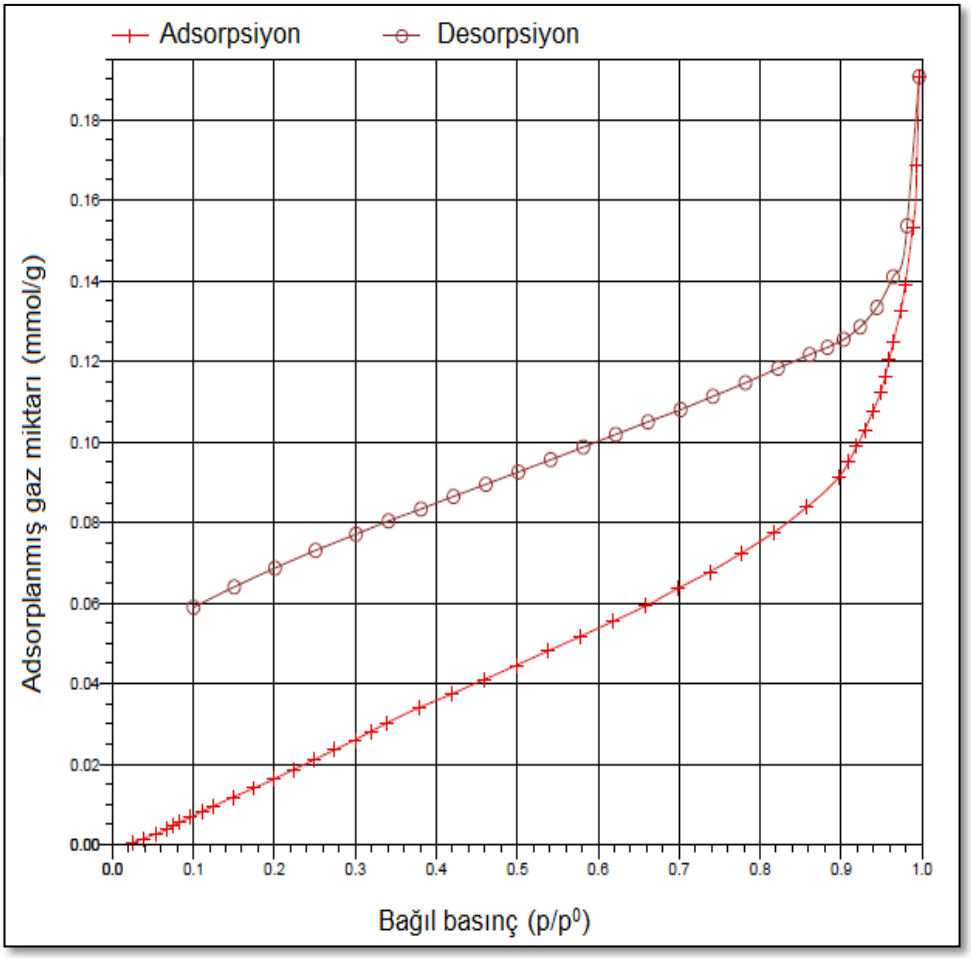
3.2.9. Kinetik Analizler

Adsorpsiyon sürecinde hız belirleyen basamaklardan hangisinin etkili olduğuna karar vermek için çeşitli kinetik denklemler uygulanır. Bu çalışmada Lagergren kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon modeli araştırılmıştır. Örnek grafikler sabit ve hareketli faz için 1'er g adsorban dozundakilerle gösterilirken, 6 deney setinin tüm kinetik parametreleri çizelgelerde gösterilmiştir. Ayrıca Lagergren ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelde hesaplanan q_e'lerle ($q_{e(cal)}$) deneysel verilerden elde edilen q_e'lere ($q_{e(exp)}$) hata kareler toplamı (HKT), hibrit kesirsel hata fonksiyonu (HKHF), ortalama göreceli hata (OGH), Marquardt'ın yüzde standart sapması (MYSS) ve Ki-kare (X^2) hata fonksiyonları uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorban Karakterizasyonu Bulguları ve Yorumlar

4.1.1. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Bulguları ve Yorumlar



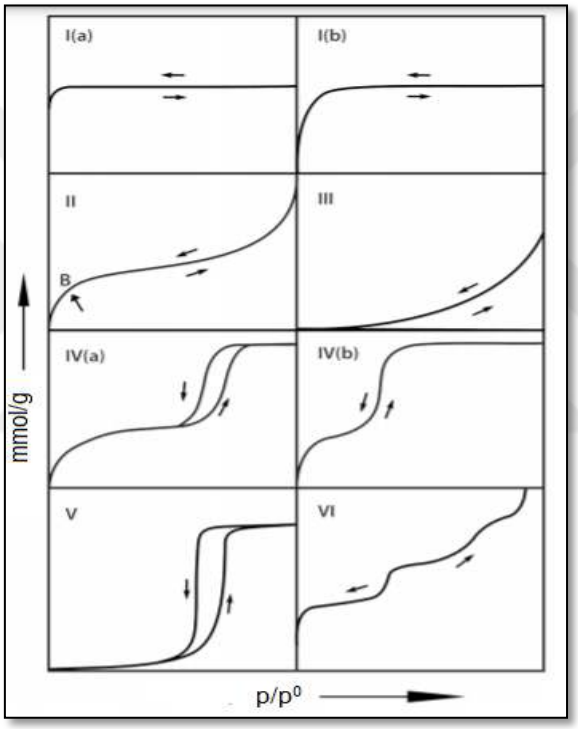
Şekil 4.1. *Washingtonia filifera*'dan hazırlanan adsorbanın BET izoterm eğrileri

Çizelge 4.1. *Washingtonia filifera* liflerinden hazırlanan adsorbanın BET izoterm verileri

BET Yüzey alanı	4.1484	m^2/g
Tek nokta yüzey alanı (p/p^0 =0.2989)	1.7792	m^2/g
t-plot dış yüzey alanı	4.5058	m^2/g
BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği	6.8563	nm
BJH Desorpsiyon ortalama gözenekgenişliği	5.4832	nm
DFT mikro gözenek hacmi	0.00017	cm^3/g
DFT mezo gözenek hacmi	0.00413	cm^3/g
DFT mikro gözenek alanı	0.081	m^2/g
DFT mezo gözenek alanı	1.432	m^2/g
Horvath-Kawazoe maksimum gözenek hacmi (p/p^0 = 0.9793)	0.00482	cm^3/g
BET Determinasyon kaysayısı (R^2)	0.9917652	-
q_{max}	0.04252	mmol/g
Moleküler kesit alanı	0.162	nm^2

Şekil 4.1'deki BET izotermi 1985'te IUPAC önerilerinde yer alan 6 izoterm tipinden tip IV (a)'ya uymaktadır. Şekil 4.2'de bu 6 farklı izoterm tipi gösterilmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesi olayına 'histerezis' denmektedir. Histerezisin oluştuğu bölgelerde kılcal yoğunlaşma meydana gelir. Kılcal yoğunlaşma adsorbatın yüzeydeki kılcal gözeneklerde doluşup yoğunlaşmasıdır. Tip IV (a) şekli mezo gözeneklerin yoğunlukta olduğu adsorbanlarda görülür. Mezo gözeneklerdeki davranış adsorban-adsorbat ve yoğunlaşmış haldeki moleküller arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Tip IV de tıpkı tip II gibi dönüm noktasına (eğrinin y ekseninden x eksenine yaklaşması) sahiptir bu da çok-tabakalılığa işaret eder. Şekil

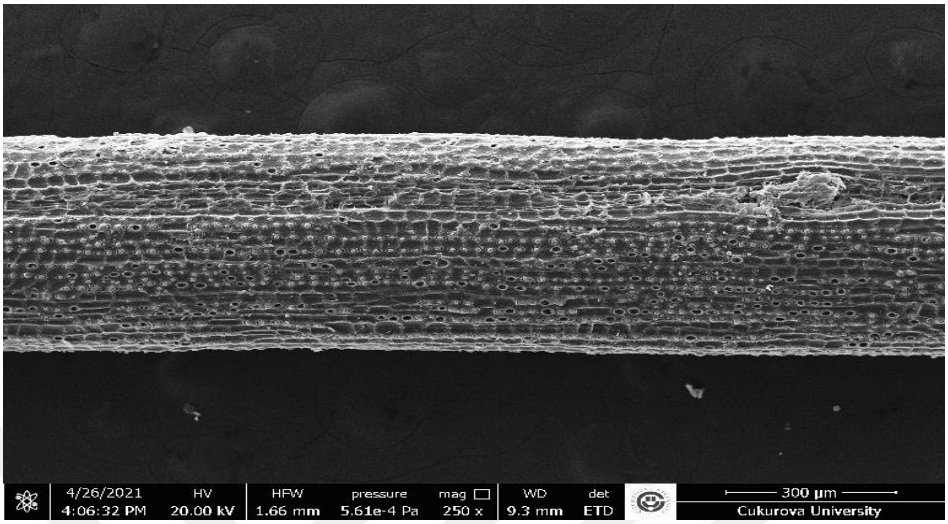
4.1'de görüldüğü gibi eğri başlangıç noktasından itibaren y eksenine yakındır, bu da adsorbanın çok tabakalı davranış gösterdiğini açıklar. Ayrıca hacimde p/p^0 oranı 0.9 olduktan sonra ciddi bir artışın gözlenmiş olması da adsorbanın çok tabakalı olduğuna işaret eder. BJH (Barrett, Joyner, Halenda), DFT (Density functional theory), t-plot ve Horvath-Kawazoe (HK) gözenek yapısı, alanı ve hacmi konusunda yaklaşımlar sunan çeşitli gözenek analiz yöntemleridir (Thommes ve ark., 2015).



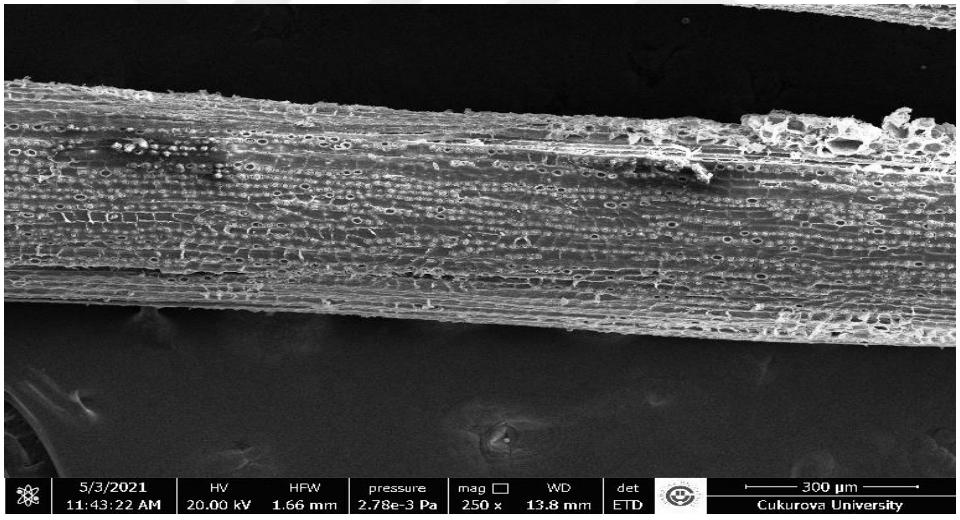
Şekil 4.2. IUPAC tarafından önerilen 6 farklı izoterm tipi (Thommes ve ark., 2015)

4.1.2. SEM ve EDS Bulguları ve Yorumlar

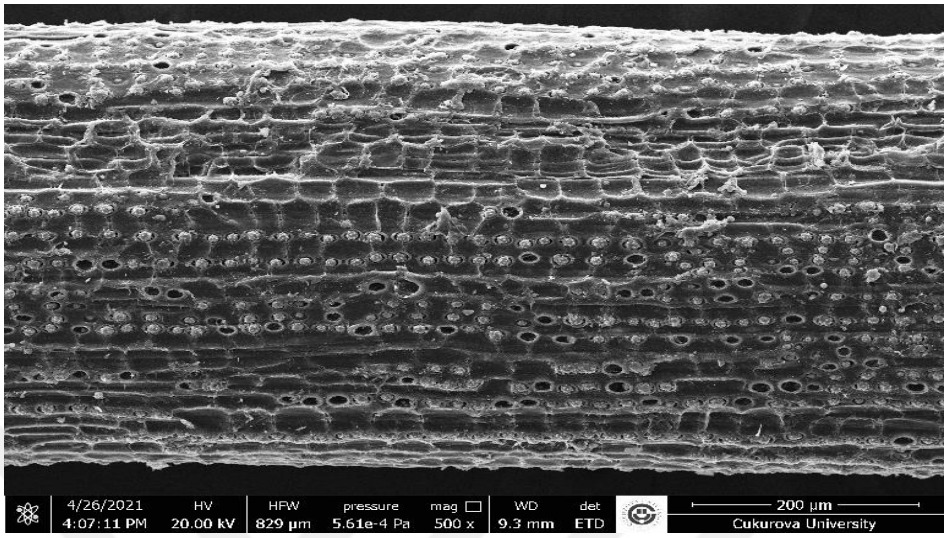
Hazırlanan adsorbanın hem adsorpsiyon öncesi hem de adsorpsiyon sonrası (boyar madde adsorplamış) örneklerinin 250, 500, 1000, 5000, 10000 ve 20000 kez büyütülerek çekilmiş SEM mikrografları şekil 4.3 - şekil 4.14 arasındaki görüntülerde gösterilmektedir.



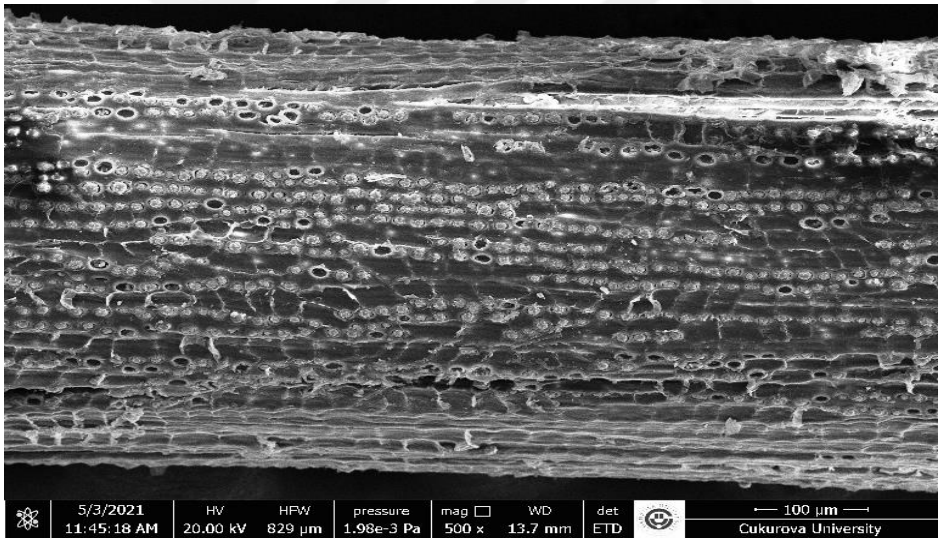
Şekil 4.3. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 250x



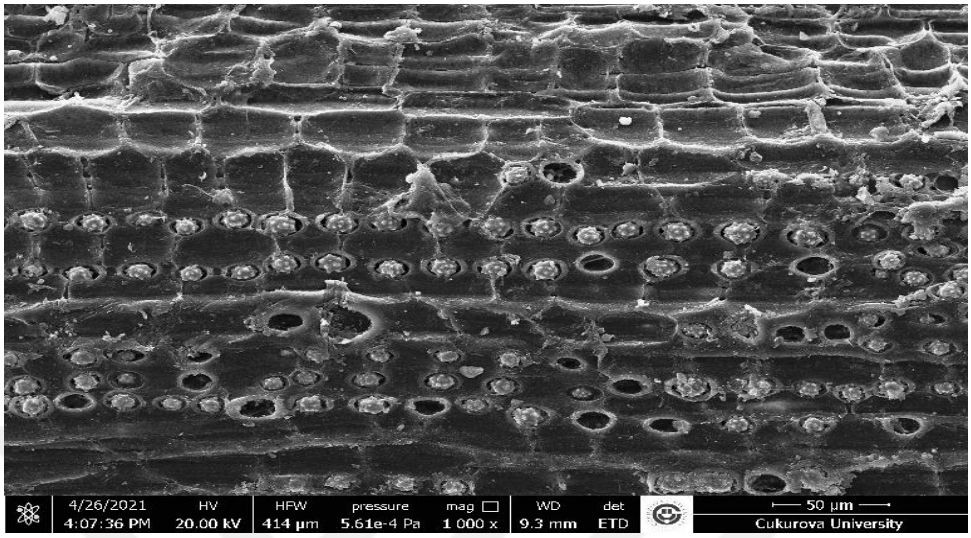
Şekil 4.4. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 250x



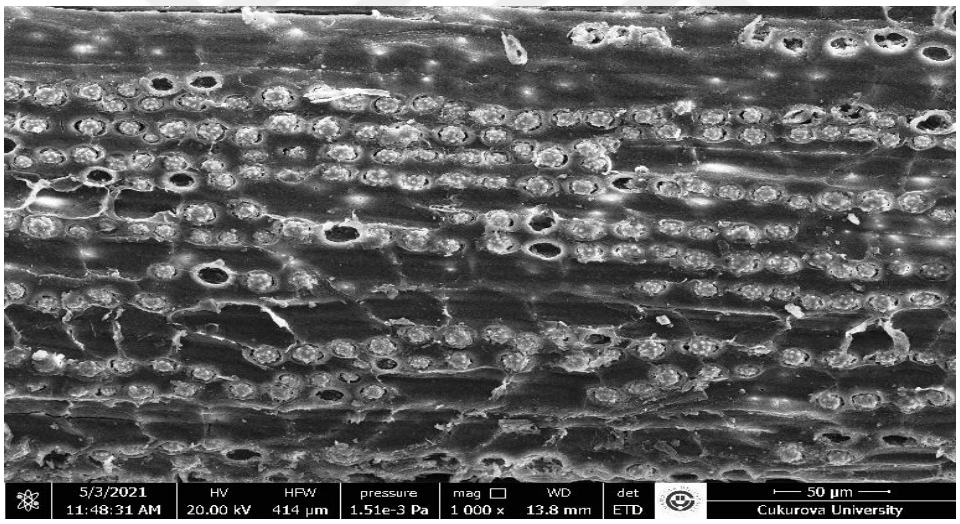
Şekil 4.5. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 500x



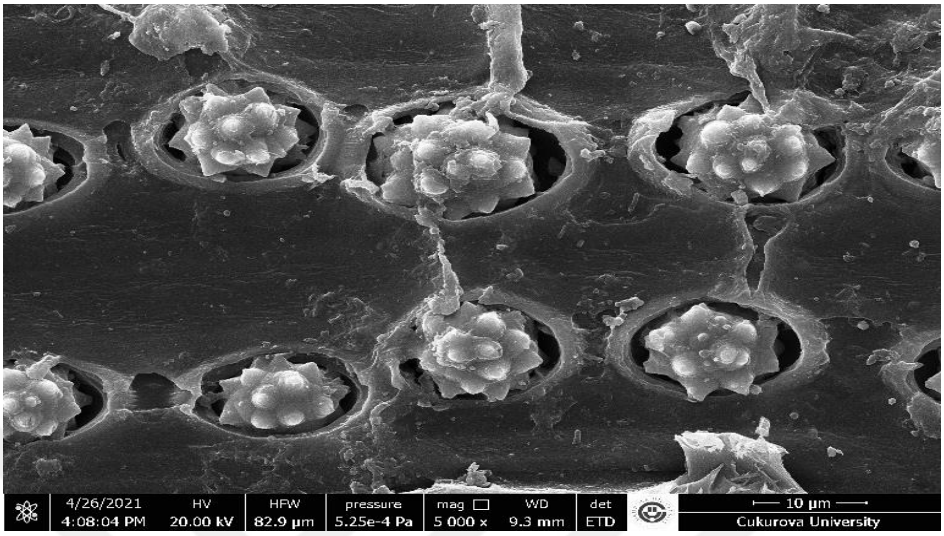
Şekil 4.6. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 500x



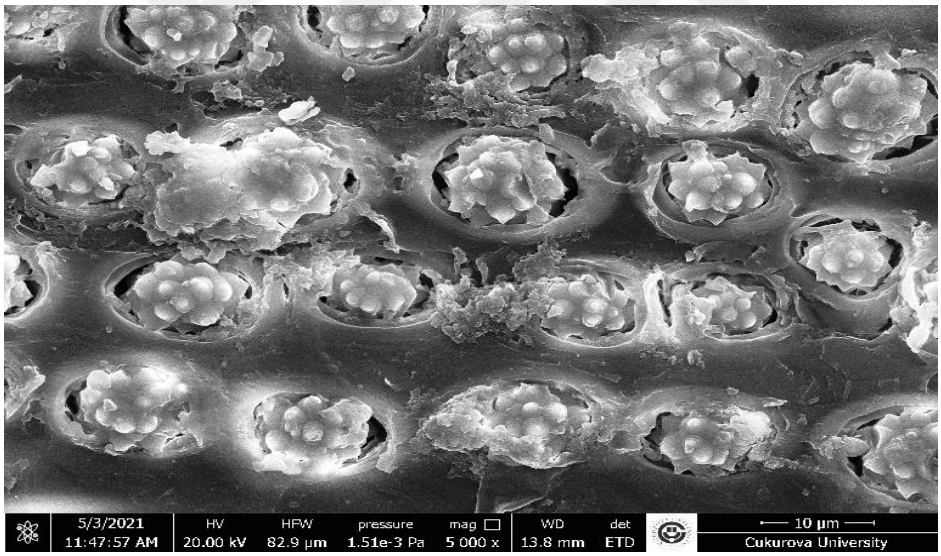
Şekil 4.7. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 1000x



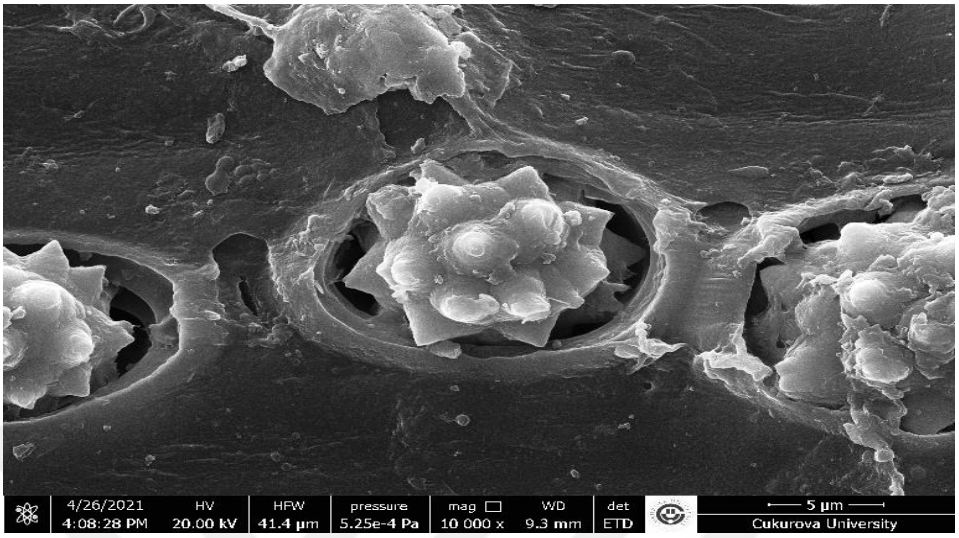
Şekil 4.8. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 1000x



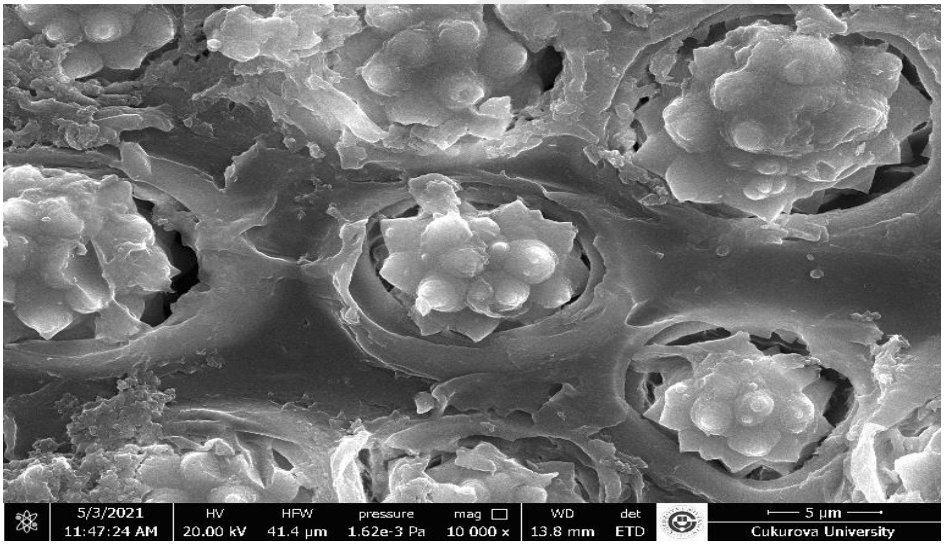
Şekil 4.9. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 5000x



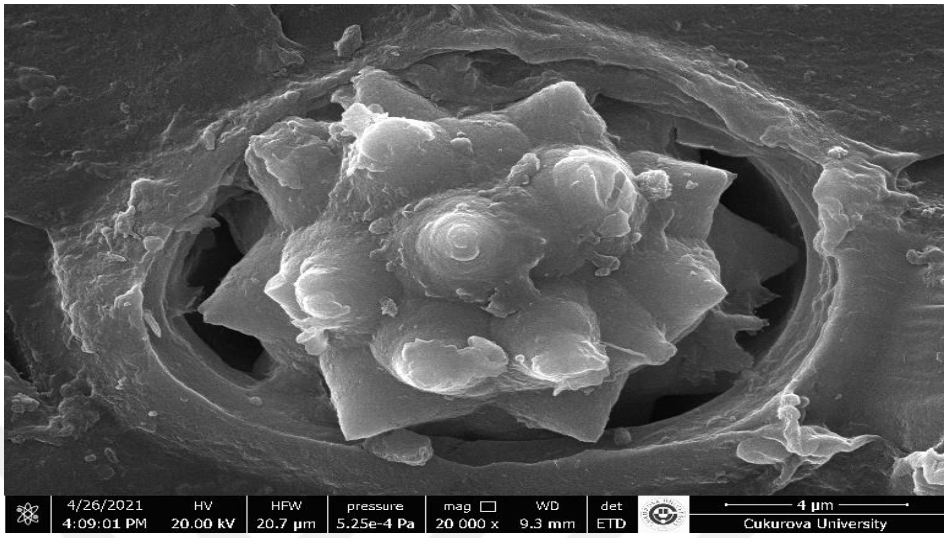
Şekil 4.10. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 5000x



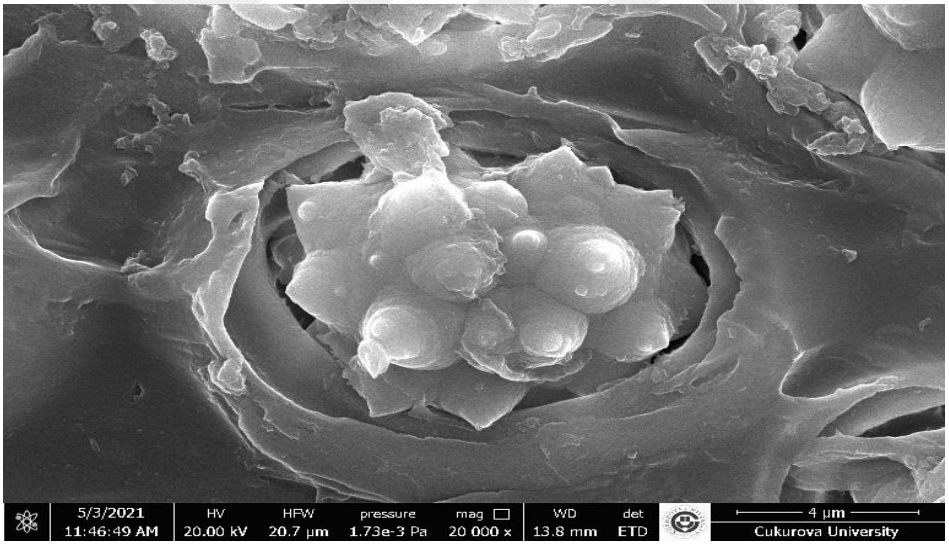
Şekil 4.11. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 10000x



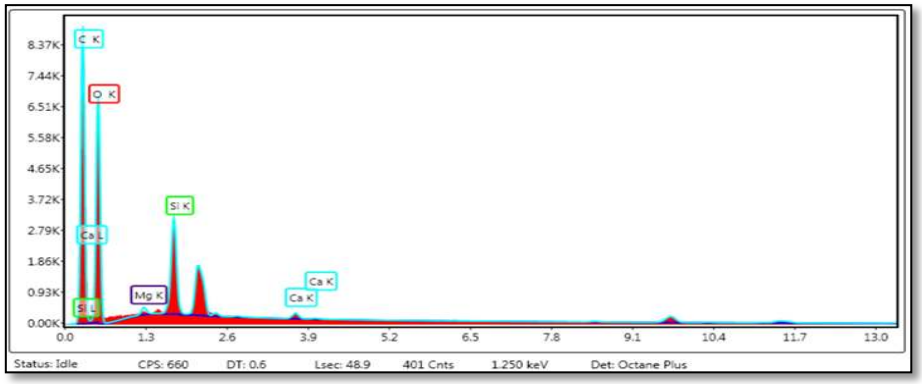
Şekil 4.12. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 10000x



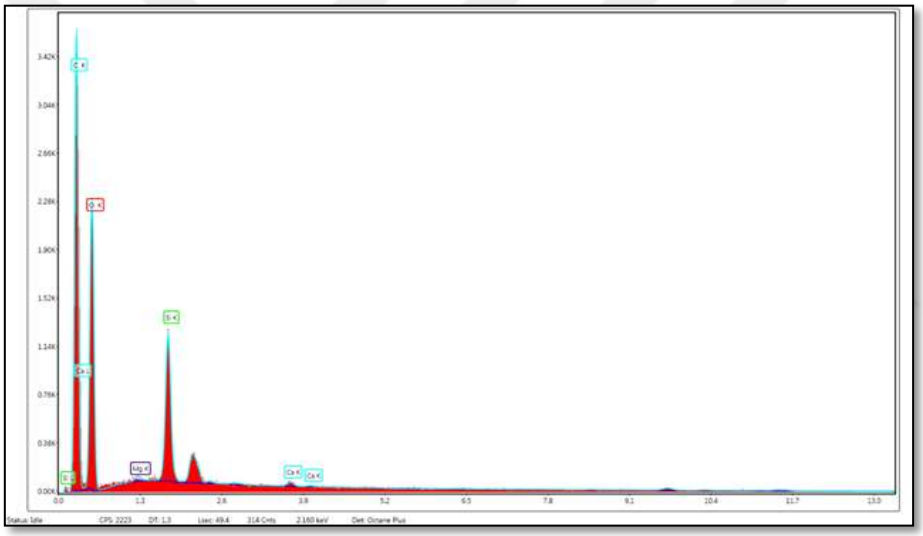
Şekil 4.13. Adsorpsiyon öncesi adsorbanın SEM mikrografı 20000x



Şekil 4.14. Adsorpsiyon sonrası adsorbanın SEM mikrografı 20000x



Şekil 4.15. Adsorbanın adsorpsiyon öncesi EDS analizi



Şekil 4.16. Adsorbanın adsorpsiyon sonrası EDS analizi

Çizelge 4.2. Adsorbanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDS sonuçları

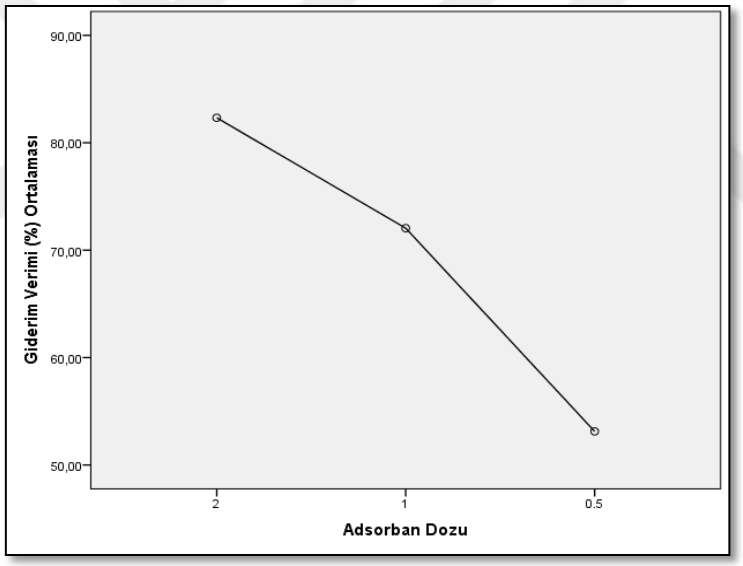
Elementler	Adsorpsiyon öncesi		Adsorpsiyon Sonrası	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
C	44.63	57.06	50.22	59.68
O	41.62	39.95	42.31	37.74
Mg	0.31	0.2	0.18	0.11
Si	3.48	1.9	4.29	2.18
Ca	0.4	0.15	0.27	8.76

Adsorbanın SEM mikrograflarında açıkça gözlenebildiği üzere bulgular, BET izoterm bulgularında da sunulmuş olduğu gibi, adsorbanın çok tabakalı heterojen yapısını işaret etmektedir. 5000x ve üzerindeki SEM mikrograflarında daha net görülebilen, silindirik yapıların bazılarında bulunan yıldız şeklindeki kat kat çıkıntılı yapılar "stegmata" ya da "silika gövde" olarak isimlendirilmektedir. Stegmata terimi, orkideler ve çoğunlukla palmiyeler gibi çeşitli tek çeneklilerde liflere bitişik silika gövde içeren hücreler için kullanılır (Schmitt, Weiner ve Liese, 1995). Literatürde farklı palmiye türlerini kapsayan çalışmalardaki SEM mikrografları incelendiğinde palmiye liflerinin içerdiği stegmatalara rastlanabilmektedir (Zhu ve ark., 2019; Li ve ark., 2020; d'Almeida, Aquino ve S.N.Monteiro, 2006; Bourmaud ve ark., 2017; Gaagaia, Bouakba ve Layachi, 2019; Sajid ve ark., 2020). Silikadan kaynaklı silisyum elementi bulguları şekil 4.15-4.16 ve çizelge 4.2'deki EDS analizlerinde de görülmektedir. Bu yapının temel işlevi bitkiyi patolojik organizmalardan korumaktır. Yapışkan yapısı, kâğıt ve elyaf sektörü için bir dezavantajdır. Özellikle elyaf elde etme işleminde havuzlama, alkalize etme, ağartma gibi işlemler sırasında kullanılan kimyasallarla giderilebilirler. Fakat bu işlem lifin boşluk hacmini ciddi derecede azaltır (Chen ve ark., 2017). Adsorpsiyonda ise varlıklarının yüzey alanını ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı için büyük bir avantaj olduğu söylenebilir.

4.2. Adsorban Dozu Etkisi Bulguları ve Yorumlar

Çizelge 4.3. Adsorban dozunun yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	7018.491	2	3509.246	14.292	.000
Grup İçi	11049.005	45	245.533		
Toplam	18067.496	47			



Şekil 4.17. Adsorban dozunun yüzde giderim verimine etkisini gösteren grafik

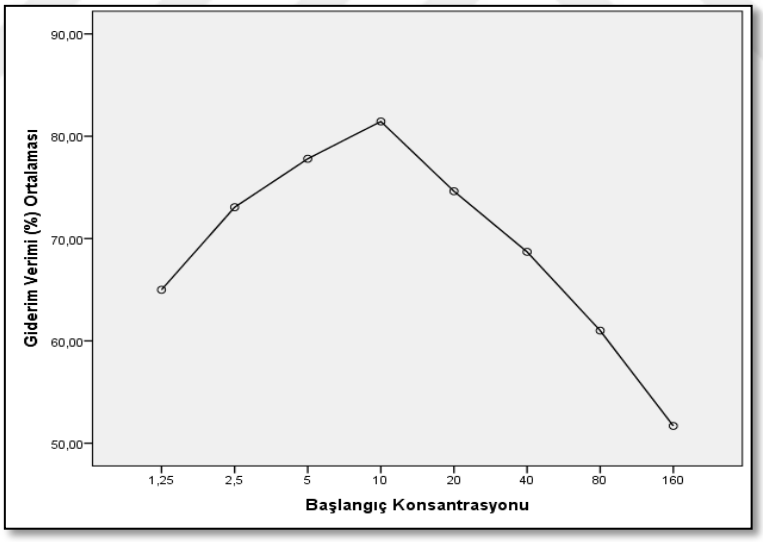
Adsorban miktarının artmasıyla daha fazla adsorpsiyon alanı oluşacağından giderim veriminin de artması beklenir (Çeçen ve Aktaş, 2011). Çizelge 4.3'teki ANOVA tablosundan da görüleceği üzere p (= .000) değeri 0.05'ten küçük sonuç vermiş ve H_1 hipotezi doğrulanmıştır. Bu da adsorban dozunun giderim verimi üzerinde anlamlı bir etkisi olduğu anlamına gelmektedir.

Adsorban dozunun giderim verimine etkisinin grafiği Şekil 4.17'te gösterilmektedir.

4.3. Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi Bulguları ve Yorumlar

Çizelge 4.4. Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	3960.365	7	565.766	1.604	.162
Grup İçi	14107.131	40	352.678		
Toplam	18067.496	47			



Şekil 4.18. Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun yüzde giderim verimine etkisini gösteren grafik

Çizelge 4.4'teki ANOVA tablosundan da görüleceği üzere p=.162>0.05 değeri ile, başlangıç adsorbat konsantrasyonu değişiminin giderim verimi üzerinde anlamlı bir fark yaratmayacağı sonucuna ulaşılmış yani H_0 hipotezi doğrulanmıştır. Uysal ve Belibağlı (2019), sulardan nonilfenol etoksilatların adsorpsiyonunu inceledikleri bir çalışmada başlangıç konsantrasyonunun giderim verimine etkisini incelemek için yaptıkları tek yönlü varyans analizinde p=.120 değerini elde ederek konsantrasyonla giderim verimi arasında anlamlı bir fark olmadığı sonucuna ulaşmışlardır.

Şekil 4.18'deki grafikte görüleceği üzere önce, belirli bir konsantrasyon değerine kadar, düşük konsantrasyonlarda (1.25mg/L'den 10mg/L'ye) başlangıç konsantrasyonu arttıkça yüzde giderim verimi artmış; daha sonraki konsantrasyonlarda (10mg/L'den sonra) ise başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmıştır. Bu durumun sebebi düşük konsantrasyonlarda adsorbat moleküllerinin adsorbe olmaya direnerek çözeltide kalma eğilimi göstermeleri olabilir. Bu gibi durumlarda adsorpsiyonun ilk basamağı olan yığınsal çözelti taşınımındaki adsorbat-adsorbat ve adsorbat-adsorban etkileşimlerinin etkili olduğu düşünülmektedir (Crittenden ve ark., 2012). Sulu çözelti içinde boyar madde konsantrasyonu çok düşükken boyar madde molekülleri ile adsorban yüzeylerinin temas etme olasılığı düşeceğinden, belirli bir konsantrasyon eşiğine kadar, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim verimi artmıştır. 10 mg/L'dan sonraki boyar madde konsantrasyonlarında ise adsorban yüzeyindeki boş alanlar boyar madde molekülleri tarafından doldurulmaya başlandığı için, bu değerden sonra konsantrasyon arttıkça giderim verimi azalmıştır.

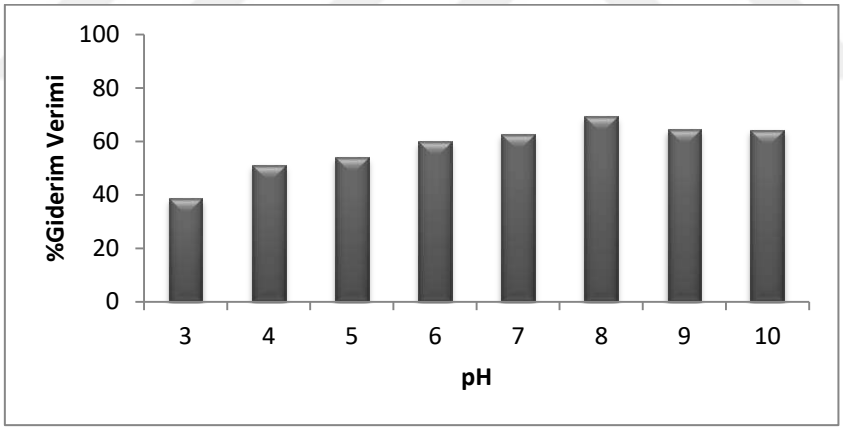
Fenolün adsorpsiyonunu araştıran bir çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin belirli bir eşiğe kadar, düşük konsantrasyonlarda daha düşük olmasının sebebinin zayıf adsorbat-adsorban etkileşimi; yine belirli bir eşiğe kadar, yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin görülmesinin sebebininse artan adsorbat-adsorbat etkileşimlerinden kaynaklandığı not edilmiştir (Yapar, Özbudak, Dia ve Lopes, 2005). 4-klorofenolün aktif karbonla

adsorpsiyonunun incelendiği başka bir çalışmada da benzer bir durum gözlenmiştir (Noorimotlagha, Shahriyara, Soltanic ve Tajik, 2015).

4.4. pH Etkisi Bulguları ve Yorumlar

Çizelge 4.5. pH değerlerinin yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	707.271	7	101.039	.203	.972
Grup İçi	2980.768	6	496.795		
Toplam	3688.039	13			



Şekil 4.19. Farklı pH değerlerinin yüzde giderim verimine etkisinin grafiği

Şekil 4.19'da da görüleceği gibi en yüksek giderim verimi pH 8'de gerçekleşmiştir. Çözelti pH'ı adsorbat molekülünün iyonlaşma derecesini ve adsorbanın yüzey yükünü etkiler. Kristal viyole bazik bir boyadır ve pKa'sı 0.8'dir (Chowdhury, Chakraborty ve Saha, 2013). Bu da 0.8'den yüksek tüm pH'larda

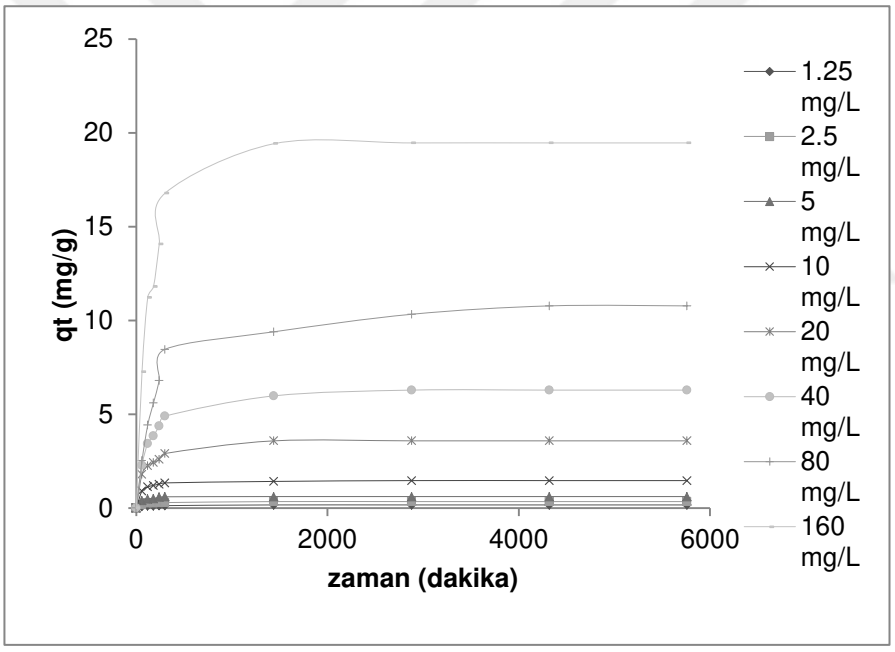
tamamen iyonize olup sulu çözelti içinde katyonik (pozitif) türler halinde bulunması demektir. Düşük pH değerlerinde, H^+ iyonları adsorban yüzeyini protonlayacağı için adsorban, kendisiyle aynı yüke sahip boya moleküllerini itecek ve bu da düşük giderim verimleriyle sonuçlanacaktır. Çözelti pH'ı arttıkça adsorban yüzeyi negatif yükle yüklenerek pozitif yüklü boyar madde moleküllerini çekmeye başlayacaktır. pH nötrden 8'e geçtiğinde giderim veriminin artması bu yüzdendir. 8'den daha yüksek pH'larda giderim veriminin azalması ortamdaki OH^- iyonlarıyla boyar madde molekülleri arasında oluşan elektrostatik çekim kuvvetinden kaynaklanıyor olabilir (Al-Degs ve ark., 2008). Bununla birlikte, özellikle pH 6 ila 10 arasında, giderim verimlerinde çok ciddi derecede bir farklılık bulunmamaktadır. Çizelge 4.5'teki ANOVA tablosundaki $p=.972>0.05$ değeri, H_0 hipotezini doğrulayarak, farklı pH değerlerinin giderim veriminde anlamlı bir fark yaratmayacağı bulgusunu desteklemektedir.

4.5. Temas Süresi Etkisi Bulguları ve Yorumlar

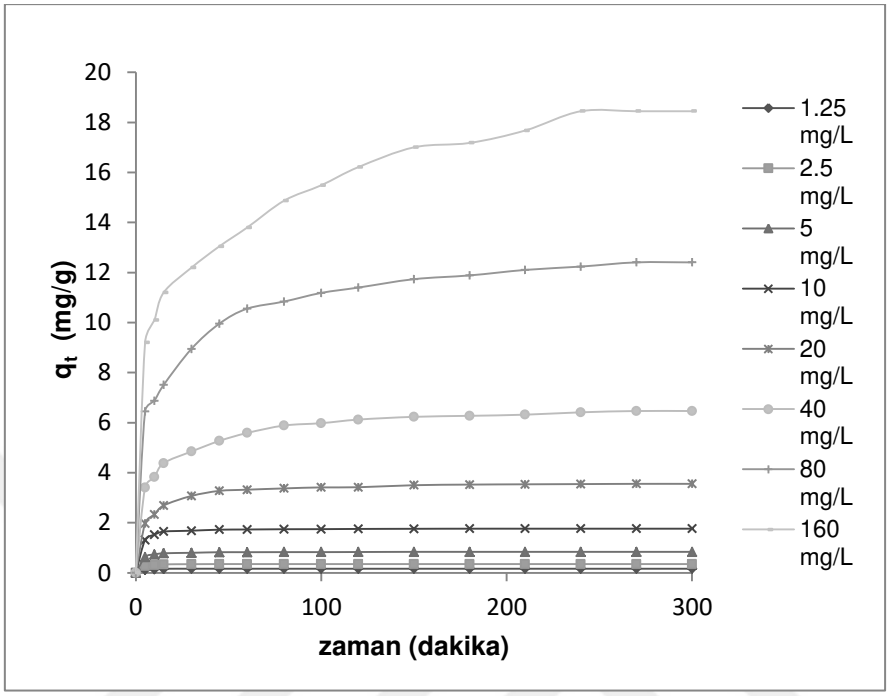
Temas süresinin giderim verimi yüzdesi üzerindeki etkisinin varyans analizi değerleri çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Ayrıca şekil 4.20 ve 4.21'de, çalışılan tüm başlangıç adsorbat konsantrasyonları için q_t zaman grafikleri bulunmaktadır. Tüm adsorban dozlarında benzer eğriler izlendiğinden, örnek olarak 1'er g adsorban içeren sabit ve hareketli faz qt zaman grafikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Temas süresinin yüzde giderim verimine etkisinin varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	112645.808	9	12516.201	47.348	.000
Grup İçi	60799.760	230	264.347		
Toplam	173445.568	239			



Şekil 4.20. Sabit faz (karıştırma hızı=0) q_t zaman grafiği



Şekil 4.21. Hareketli faz (karıştırma hızı=300rpm) q_t zaman grafiği

Adsorpsiyon başlangıcında, yüksek konsantrasyon farkı ve adsorban alanlarının henüz boş olması, adsorpsiyon için gerekli gücü sağlar; bu nedenle adsorpsiyon, sürecin başlangıcında çok hızlı gerçekleşir (Shah ve Mistry, 2013). Daha sonra adsorban yüzeyindeki alanlar dolmaya başladıkça adsorpsiyon yavaşlamaya başlar. Grafiklerde de görüldüğü üzere, en yüksek giderim verimi ivmelerinin, reaksiyonun ilk başlarında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Çizelge 4.6'daki varyans analizi bulgularında da görüleceği gibi p=0.000 değeri ile H_1 hipotezi, temas süresinin giderim verimi üzerinde anlamlı derecede fark yarattığı, doğrulanmıştır. Sabit faz sistemlerinde en yüksek başlangıç adsorbat konsantrasyonu (160 mg/L) için denge zamanı 2880 dakika (2 gün) iken, hareketli faz sistemlerinde 180 dakika (3 saat) olarak tespit edilmiştir.

4.6. Karıştırma Hızı Etkisi Bulguları ve Yorumlar

Çizelge 4.7 ve 4.8'deki H, karıştırma hızının 300 rpm olduğu hareketli fazı, S karıştırmanın olmadığı sabit fazı, yanlarındaki 2, 1 ve 0.5 sayıları adsorban miktarlarını ifade etmektedir. En sol sütun başlangıç konsantrasyonlarını gösterir. Temas süreleri sabit fazlar için 5760 dakikayken hareketli fazlar için 300 dakikadır ve bu da en alt satırda ifade edilmektedir. Çizelge 4.7'de de görüleceği gibi toplam verimler eşit adsorban dozları için her iki fazda da birbirine çok yakındır.

Çizelge 4.7. Tüm sistemler için (hareketli faz 300dk, sabit faz 5760 dk) temas süresi sonunda yüzde giderim verimleri karşılaştırması

Konsantrasyon	H/2	H/1	H/0.5	S/2	S/1	S/0.5
1.25	77.28	69.23	72.41	73.75	72.22	67.23
2.5	83.24	81.69	82.46	81.94	76.48	75.14
5	91.20	90.87	87.58	88.01	70.73	69.65
10	95.55	94.12	88.73	92.46	78.96	75.17
20	93.01	91.88	66.60	90.44	81.26	65.67
40	87.20	86.19	63.22	85.75	80.38	62.83
80	89.72	78.75	37.23	80.28	71.84	36.01
160	81.17	60.46	26.26	80.70	59.87	25.77
Tson(dak)	300	300	300	5760	5760	5760

Çizelge 4.8. Hareketli fazın temas süresi sonunda (300 dakika) tüm sistemlerin yüzde giderim verimleri karşılaştırması

	H/2	H/1	H/0.5	S/2	S/1	S/0.5
1.25	77.28	69.23	72.41	68.23	56.35	46.46
2.5	83.24	81.69	82.46	77.37	64.77	48.86
5	91.20	90.87	87.58	78.23	69.46	49.46
10	95.55	94.12	88.73	80.16	72.34	57.76
20	93.01	91.88	66.60	89.25	65.97	41.04
40	87.20	86.19	63.22	79.49	62.64	33.47
80	89.72	78.75	37.23	75.30	56.39	28.61
160	81.17	60.46	26.26	70.76	51.61	19.87
Tson(dak)	300	300	300	300	300	300

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi temas süresi tüm deney sistemleri için eşit tutulduğunda karıştırma olmayan sistemlerin yüzde giderim verimleri ciddi derecede düşük kalmaktadır. Düşük maliyetin, düşük bekletme sürelerine tercih edilebileceği sistemlerde hiçbir karıştırma yapılmadan da karıştırmalı sistemdekilere oldukça yakın verimler sağlanabileceği görülmektedir. Çizelge 4.9'daki ANOVA tablosunda p=0.247 anlamlılık değerinin 0.05'ten oldukça büyük olması (H_0 hipotezinin doğrulanması) da bunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte tüm sistemler için eşit bekletme süresi alındığında (300 dakika), p=0.001 olması (H_1 hipotezinin doğrulanması) karıştırma hızının giderim veriminde güçlü bir etkisi olduğunu ifade eder (Çizelge 4.10). Yine de yalnızca 2 adet veri, bu etkinin doğruluk ve kesinliğini belirlemek için yeterli olmadığından, genişletilmiş çalışmalarla etkinin anlamlılığı daha iyi incelenebilir.

Çizelge 4.9. Yüzde giderim verimine tüm sistemler için gereken temas süresi sonunda karıştırma hızı etkisinin varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	371.353	1	371.353	1.376	.247
Grup İçi	12416.001	46	269.913		
Toplam	12787.354	47			

Çizelge 4.10. Yüzde giderim verimine hareketli fazın temas süresi sonunda (300 dakika) karıştırma hızı etkisinin varyans analizi (ANOVA)

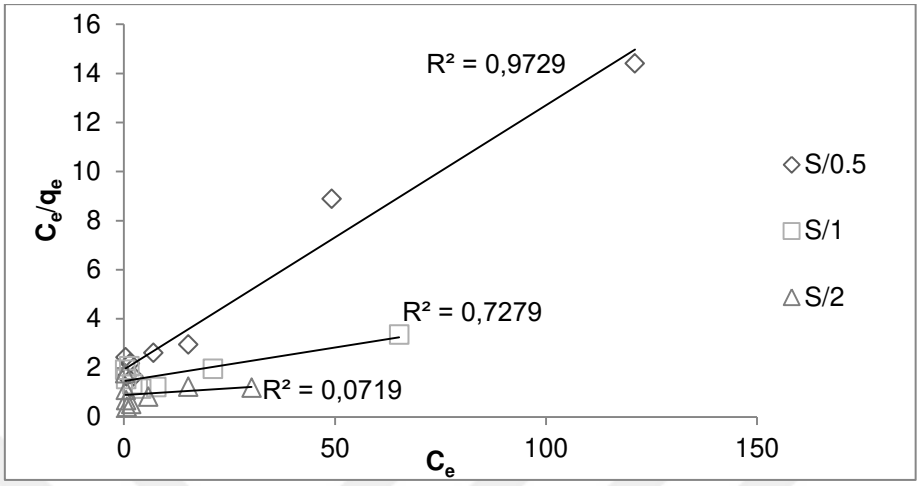
	Kareler Toplamı	df (Serbestlik Der.)	Kareler Ort.	F	p (Anlamlılık)
Gruplar Arası	3891.601	1	3891.601	12.628	.001
Grup İçi	14175.895	46	308.172		
Toplam	18067.496	47			

4.7. İzoterm Bulguları ve Yorumlar

Önce sabit faz izoterm grafik ve sabitleri daha sonra hareketli faz izoterm grafik ve sabitleri verilecektir. S sabit fazı, H hareketli fazı, yanlarındaki sayılar gram biriminden adsorban miktarlarını ifade etmektedir.

4.7.1. Langmuir İzoterm Bulguları ve Yorumlar

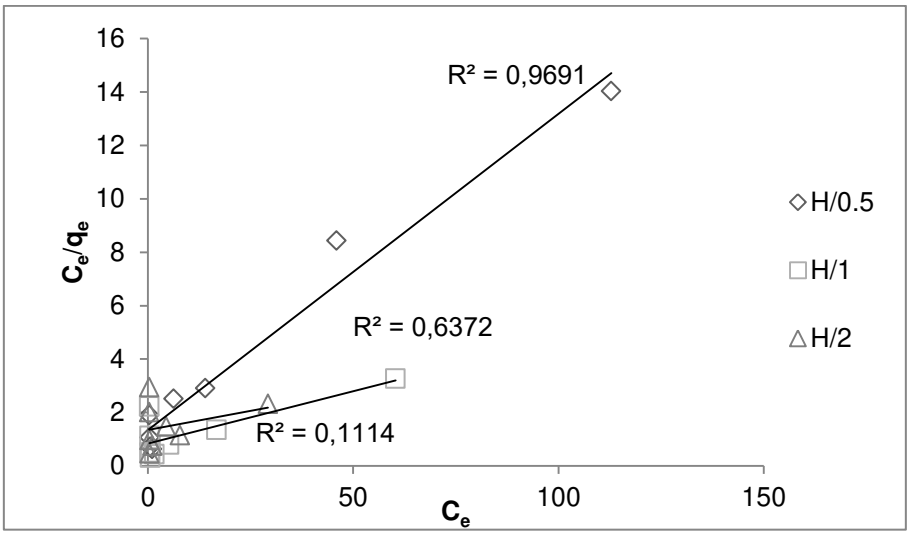
Langmuir izotermi adsorban gözenek dağılımının homojen olduğunu, adsorpsiyon sürecinin tek tabakalı işleyeceğini varsayar (Crittenden ve ark., 2012). Bu çalışmada kullanılan adsorbanın BET ve SEM analiz bulguları göz önünde bulundurulduğunda deneysel verilerin Langmuir denklemine çok iyi uyum göstermeyeceği beklenir.



Şekil 4.22. Sabit faz Langmuir izoterm grafikleri

Çizelge 4.11. Sabit faz Langmuir izoterm sabitleri

	K_L	q_{max}	R_L	R^2
S/0.5	19.1405	18.5874	0.0100	0.9729
S/1	24.9252	36.6300	0.0085	0.7279
S/2	25.0156	44.6429	0.0078	0.0719



Şekil 1. Hareketli faz Langmuir izoterm grafikleri

Çizelge 4.12. Hareketli faz Langmuir izoterm sabitleri

	K_L	q_{max}	R_L	R^2
H/0.5	25.2231	16.8919	0.0084	0.9691
H/1	30.5612	25.4453	0.0070	0.6372
H/2	25.9640	35.0877	0.0080	0.1114

Grafik ve çizelgelerdeki verilere bakıldığında 2.5g/L adsorban dozu (0.2L çözelti için 0.5g adsorban) haricindeki sistemlerin Langmuir izotermine iyi uymadığı görülür. Adsorban dozu arttıkça R^2 1'den daha da uzaklaşmış, dolayısıyla uyum azalmıştır. BET izoterminin çok tabakalı adsorpsiyon bulgusu vermesi ve bunu doğrulayan SEM görüntüleri ışığında deneysel verilerin Langmuir izotermine çok iyi uymayacağı doğrulanmıştır. Düşük adsorban dozunda iyi uyum vermesi (sabit faz R^2=0.9729, hareketli faz R^2=0.9691) bu koşullarda adsorpsiyonun tek tabakalı işlediğini gösterir. Bu durum adsorbat moleküllerinin yüzey gözeneklerinin parçacık içi gözeneklerine kıyasla daha homojenize dağılmış olması ve bu yüzey gözenekleri dolduğunda zaten maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olmasıyla açıklanabilir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve K_L Langmuir sabiti ile hesaplanan R_L sabitleri de çizelge 4.11 ve 4.12'de gösterilmektedir (Hall ve ark., 1966). Bu değerler tüm sistemlerde 0 ile 1 arasında sonuç verdiğinden adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.13'te literatürdeki çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından ve bu çalışmadan elde edilen Langmuir izoterm parametreleri K_L ve q_{max} değerleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 4.13. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Langmuir izoterm parametreleri

Adsorban	K_L	q_{max}	Kaynak
Şeker kamışı küspesi	1.98	575.4	(Ferreira ve ark., 2015)
Greyfurt kabuğu	0.131	249.7	(Saeed, Sharif ve Iqbal, 2010)
Bambu yaprağı	5.555	200	(Ghosh, Hajra ve Bandyopadhyay, 2017)
Atık kahve	0.047	125	(Lafi, Fradj, Hafiane ve Hameed, 2014)
Hurma çekirdeği lifi	0.0316	78.9	(El-Sayed, 2011)
Jak meyve yaprağı	2.786	43.4	(Saha, Chakraborty ve Chowdhury, 2012)
Pirinç kabuğu	5.632	44.9	(Chakraborty, Chowdhury ve Saha, 2011)
Çam ağacı kabuğu	0.13	32.8	(Ahmad, 2009)
Atık karides	0.1899	61.7	(Rojas ve ark., 2019)
Mısır koçanı	20.81	185.2	(Wang ve ark., 2019)
Doğal zeolit	0.266	106.7	(Sarabadan, Bashiri ve Mousavi, 2019)
Tik ağacı talaşı	0.038	131.6	(Mashkoor, Nasar, Inamuddin ve Asiri, 2018)
Mango çekirdeği	26	500	(Shoukat, Bhatti, Iqbal ve Noreen, 2017)

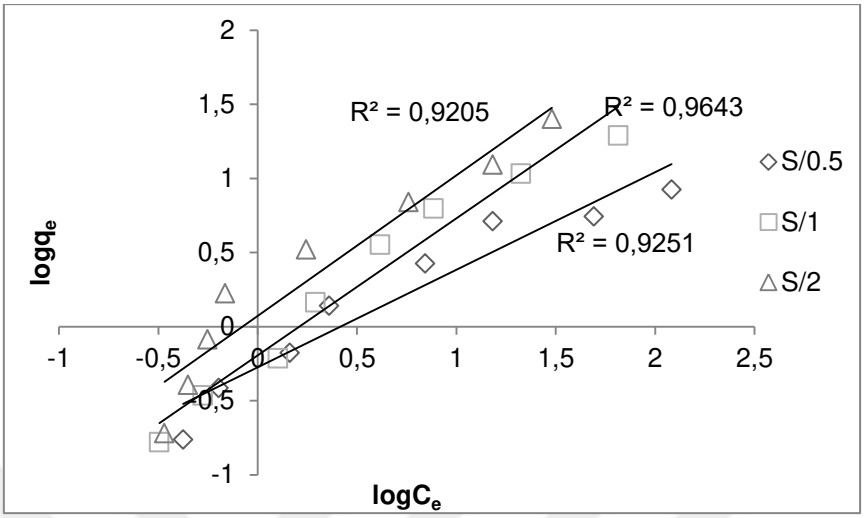
Çizelge 4.13. (devamı)

Midye kabuğu	-33069	-476.19	(Dandil, Sahbaz ve Acikgoz, 2019)
Hurma çekirdeği	0.023	24.5	(Kyi, Quansah, Lee, Moon ve Park, 2020)
Kola cevizi dış kabuğu	-26.316	1.4	(Chekwube ve Dominic, 2017)
Palmiye (*W. filifera*) lifi	25.02	44.64	Bu çalışma

Çizelge 4.13'teki adsorbanların hemen hepsi çeşitli kimyasallarla ve ısıl işlemlerle modifiye edilmiş olup toz haline getirilip yüzey alanı küçültülerek hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan adsorban ise maliyet gerektirecek herhangi bir işleme uğramadan, ortalama birer cm uzunlukta kesilerek hazırlanmış ve çok tabakalı yapısı Langmuir izotermine çok iyi uyum göstermemesine rağmen, birçok adsorbanın Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesine yakın sonuçlar vermiştir.

4.7.2. Freundlich İzoterm Bulguları ve Yorumlar

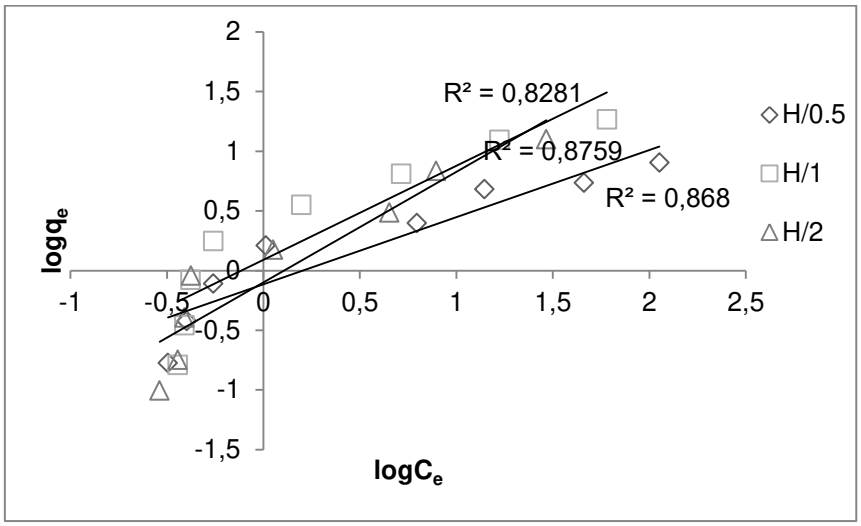
Daha önce de değinildiği gibi Freundlich izotermi adsorban yapısının heterojen olduğunu varsaymaktadır (Crittinden ve ark., 2012).



Şekil 4.23. Sabit faz Freundlich izoterm grafikleri

Çizelge 4.14. Sabit faz Freundlich izoterm sabitleri

	K_f	n	R^2
S/0.5	1.0644	1.5191	0.9251
S/1	0.6394	1.0823	0.9643
S/2	0.5909	1.0549	0.9205



Şekil 4.24. Hareketli faz Freundlich izoterm grafikleri

Çizelge 4.15. Hareketli faz Freundlich izoterm sabitleri

	K_f	N	R^2
H/0.5	1.5350	1.7784	0.8680
H/1	1.2334	1.2692	0.8281
H/2	0.7952	1.0839	0.8759

Tüm sistemlerde Freundlich izotermi determinasyon katsayılarının 1'e yakın ve n değerlerinin 1'den büyük sonuçlar vermiş olması, BET ve SEM analizlerinin de desteklediği gibi adsorbanın homojen yapısını açıklamaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003; Crittenden ve ark., 2012). Bununla birlikte karıştırma hızının 0 olduğu sabit faz sistemlerinin tümü, hareketli faz sistemlerine kıyasla Freundlich izotermini daha iyi açıklamıştır.

Hamdaoui ve Naffrechoux (2007), Freundlich izoterm sabitleriyle, maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için sabit başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve değişken adsorban dozlarıyla çalışmak gerektiğini bildirmişlerdir. Çizelge 4.16'da, Halsey'in (1952) önerdiği $q_{max}=C_0^{1/n}.K_F$ formülünden hesaplanan Freundlich maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. Freundlich maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulguları

	q_{max} (mg/g)					
C_0(mg/L)	S/0.5	S/1	S/2	H/0.5	H/1	H/2
1.25	1.23	0.79	0.73	1.74	1.47	0.98
2.5	1.95	1.49	1.41	2.57	2.54	1.85
5	3.07	2.83	2.72	3.79	4.38	3.51
10	4.85	5.37	5.24	5.60	7.57	6.65
20	7.65	10.18	10.11	8.27	13.07	12.61
40	12.07	19.32	19.51	12.22	22.56	23.91
80	19.05	36.67	37.64	18.04	38.95	45.32
160	30.07	69.57	72.61	26.64	67.26	85.91

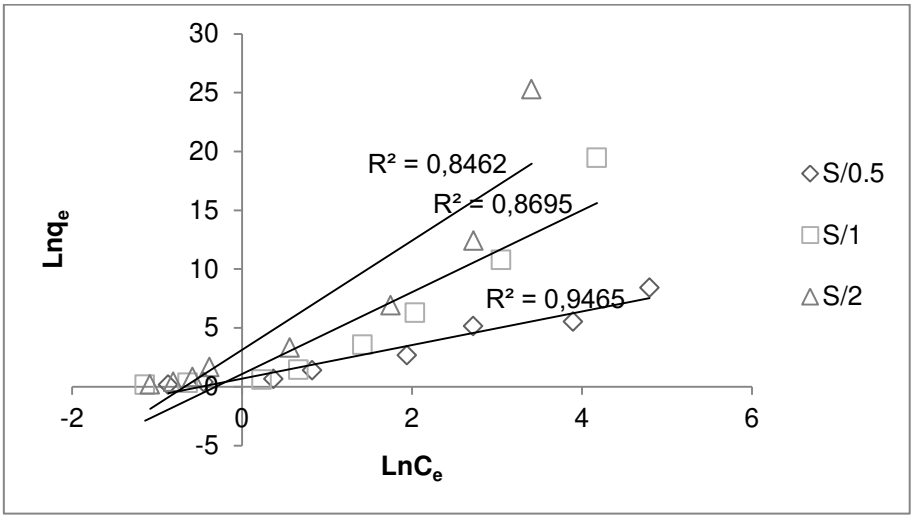
Çizelge 4.17. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Freundlich izoterm parametreleri

Adsorban	K_f	n	q_{max}	Kaynak
Atık çay	17.3	2.1	175.4	(Khan, Rahman, Ong, Ismail ve Cheng, 2015)
Atık kahve	9.6	2.1	125	(Lafi, Fradj, Hafiane ve Hameed, 2014)
Hurma çekirdeği lifi	5.1	1.7	78.4	(El-Sayed, 2011)
Jak meyve yaprağı	5.93	8.7	43.39	(Saha, Chakraborty ve Chowdhury, 2012)
Pirinç kabuğu	24.5	6.4	44.87	(Chakraborty, Chowdhury ve Saha, 2011)
Çam ağacı kabuğu	3.7	0.64	8.9	(Ahmad, 2009)
Atık karides	9.6	0.87	208	(Rojas ve ark., 2019)
Mısır koçanı	18.1	1.94	64.1	(Wang ve ark., 2019)
Doğal zeolit	22	1.5	177.8	(Sarabadan, Bashiri ve Mousavi, 2019)
Tik ağacı talaşı	10.3	22.8	131.6	(Mashkoor, Nasar, Inamuddin ve Asiri, 2018)
Mango çekirdeği	1.01	6.1	352.8	(Shoukat, Bhatti, Iqbal ve Noreen, 2017)
Midye kabuğu	74.1	0.67	482	(Dandil, Sahbaz ve Acikgoz, 2019)
Hurma çekirdeği	2.07	0.45	24.5	(Kyi, Quansah, Lee, Moon ve Park, 2020)
Patates kabuğu	23.9	1.16	555	(Lairini ve ark., 2017)
Kola cevizi dış kabuğu	22.6	1.36	48.1	(Chekwube ve Dominic, 2017)
Badem kabuğu	20	0.32	114	(Ishaq, Javed, Amad ve Ullah, 2016)
Palmiye (*W. filifera*) lifi	1.54	1.78	85.91	Bu çalışma

Çizelge 4.17'de literatürdeki çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından ve bu çalışmadan elde edilen Freundlich izoterm parametreleri (Kf, n) ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) karşılaştırılmaktadır. Buradaki adsorbanların maliyet gerektirecek çeşitli işlemlerle modifiye edildiği düşünüldüğünde, bu çalışmada kullanılan adsorbanın herhangi bir işlemden geçirilmeden hazırlanmış olmasına rağmen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin çizelgedeki pek çok çalışmaya yakın değer aldığı görülmektedir. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2g adsorban dozu, 160 mg/L başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve 300 rpm karıştırma hızında 85.91 mg/g olarak bulunmuştur.

4.7.3. Temkin İzoterm Bulguları ve Yorumlar

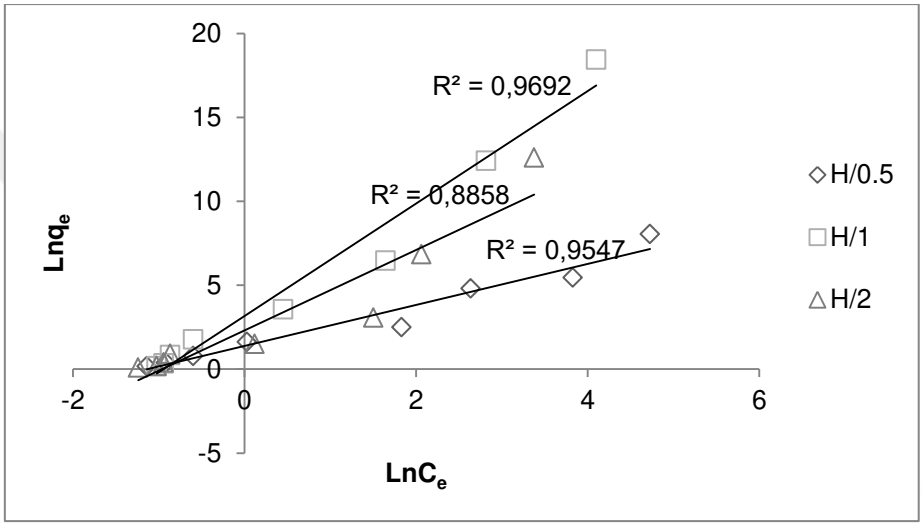
Temkin izotermi daha çok gaz fazı sistemlerini açıklamak için kullanılsa da sıvı faz sistemler için de kullanılabildiğinden ve geniş konsantrasyon aralıklarını göz ardı ettiğinden bu çalışmada Temkin izotermine de başvurulmuştur (Foo ve Hameed, 2010).



Şekil 4.25. Sabit faz Temkin izoterm grafikleri

Çizelge 4.18. Sabit faz Temkin izoterm sabitleri

	A_t	b_T	R^2
S/0.5	1.6043	865.5397	0.9465
S/1	1.3589	712.0588	0.8695
S/2	1.9602	1066.847	0.8462



Şekil 4.26. Hareketli faz Temkin izoterm grafikleri

Çizelge 4.19. Hareketli faz Temkin izoterm sabitleri

	A_t	b_T	R^2
H/0.5	3.0922	1014.911	0.9547
H/1	2.5642	739.4383	0.9692
H/2	2.6107	1032.7122	0.8858

Determinasyon katsayıları karşılaştırıldığında, Temkin izoterminin tüm sistemlerde iyi uyum sergilemekle birlikte hareketli faz sistemlerde daha iyi uyum yakaladığı görülmektedir. Çizelge 4.20'de literatürdeki çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından ve bu

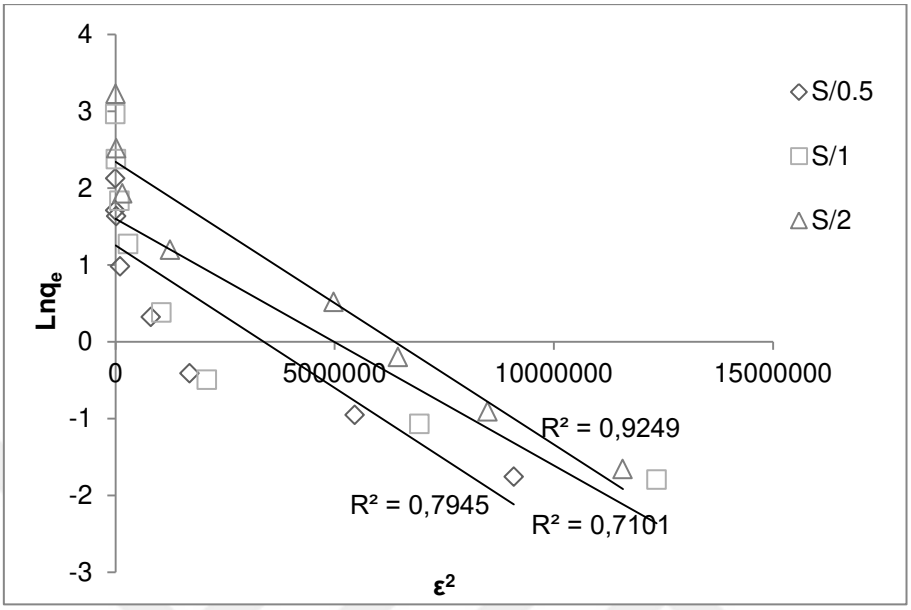
çalışmadan elde edilen Temkin izoterm parametreleri A_t ve b_T değerleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 4.20. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Temkin izoterm parametreleri

Adsorban	A_t	b_t	Kaynak
Bambu yaprağı	358.5	111.4	(Ghosh, Hajra ve Bandyopadhyay, 2017)
Atık kahve	1.55	17.32	(Lafi, Fradj, Hafiane ve Hameed, 2014)
Hurma çekirdeği lifi	0.57	14.2	(El-Sayed, 2011)
Çam ağaç kabuğu	−8.80	27.58	(Ahmad, 2009)
Doğal zeolit	7.54	13.57	(Sarabadan, Bashiri ve Mousavi, 2019)
Tik ağacı talaşı	0.57	22.78	(Mashkoor, Nasar, Inamuddin ve Asiri, 2018)
Palmiye (*W. filifera*) lifi	3.09	1014.9	Bu çalışma

4.7.4. Dubinin-Raduskevich İzoterm Bulguları ve Yorumlar

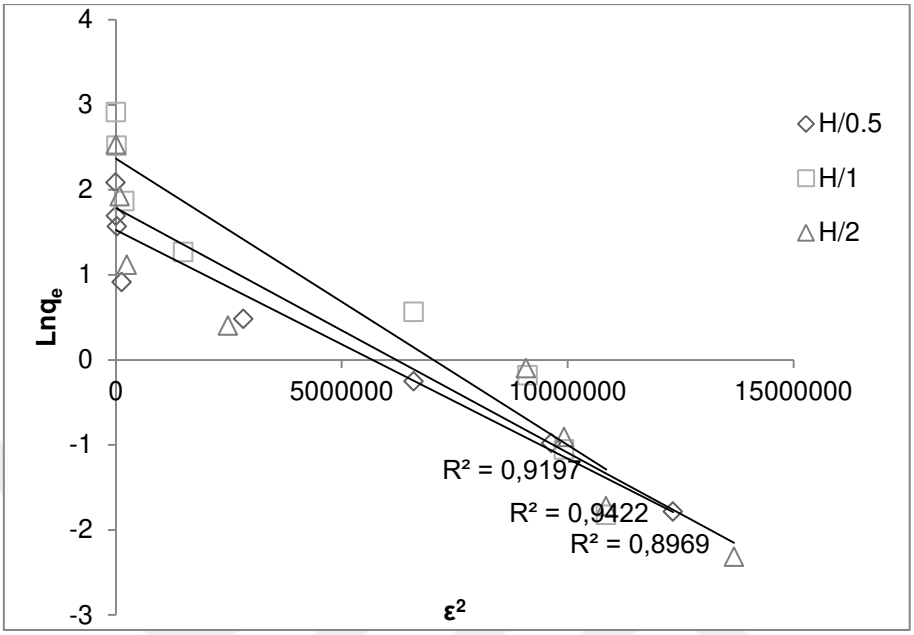
Bu izoterm tıpkı Freundlich izotermi gibi, adsorban yapısının heterojen olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin çok tabakalı özellik sergilediğini varsaymaktadır (Horsfall ve Spiff, 2005).



Şekil 4.27. Sabit faz Dubinin-Raduskevich izoterm grafikleri

Çizelge 4.21. Sabit faz Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri

	k_{ad}	q_{max}	E	R^2
S/0.5	4E-07	7.0245	1.1180	0.7945
S/1	3E-07	4.9580	1.2910	0.7101
S/2	4E-07	5.2268	1.1180	0.9249



Şekil 4.28. Hareketli faz Dubinin-Raduskevich izoterm grafikleri

Çizelge 4.22. Hareketli faz Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri

	k_{ad}	q_{max}	E	R^2
H/0.5	3E-07	9.2156	1.2910	0.9422
H/1	3E-07	10.6792	1.2910	0.9197
H/2	3E-07	5.9518	1.2910	0.8969

Grafik ve çizelgelerde de görüldüğü gibi Dubinin-Raduskevich izotermine sabit faz deney sistemleri iyi, hareketli faz deney sistemleri ise çok iyi uyum göstermişlerdir. BET ve SEM analizleri ve Freundlich izotermiyle doğrulanan heterojen gözenek yapısı Dubinin-Raduskevich izotermiyle bir kez daha doğrulanmıştır.

E değeri adsorpsiyon türünü belirlememize yardımcı olur. E, 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel; büyükse kimyasal olduğu şeklinde yorumlanır (Batool ve ark., 2018). Adsorpsiyon sürecinde 3 temel etkileşim birbiriyle rekabet eder: adsorbat-su, adsorban-su ve adsorbat-adsorban etkileşimleri. Adsorpsiyonun kapsamı daha çok adsorbat-adsorban etkileşimine

bağlıdır. Adsorbat ve adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimler (bağlar) fiziksel ise bu işlem "fiziksel adsorpsiyon" ya da "fizyosorpsiyon" ; kimyasal ise "kimyasal adsorpsiyon" ya da "kemisorpsiyon" olarak adlandırılır (Crittenden ve ark., 2012). Fiziksel adsorpsiyonda van der Waals gibi zayıf etkişeşimler söz konusu olduğundan adsorbatın geri kazanımı (desorpsiyon) da kolaylaşır (Deng ve ark., 2019). Dubinin-Raduskevich izoterminin sağladığı E verileri tüm sistemlerde 8kJ/mol'den küçük çıkarak, adsorpsiyon sürecinde fizyosorpsiyonun daha baskın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.23'te literatürdeki çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından ve bu çalışmadan elde edilen Dubinin-Raduskevich izoterm parametreleri k_{ad}, q_{max} ve E değerleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 4.23. Çeşitli düşük maliyetli adsorbanlarla sulu çözeltilerden kristal viyole adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen Dubinin-Raduskevich izoterm parametreleri

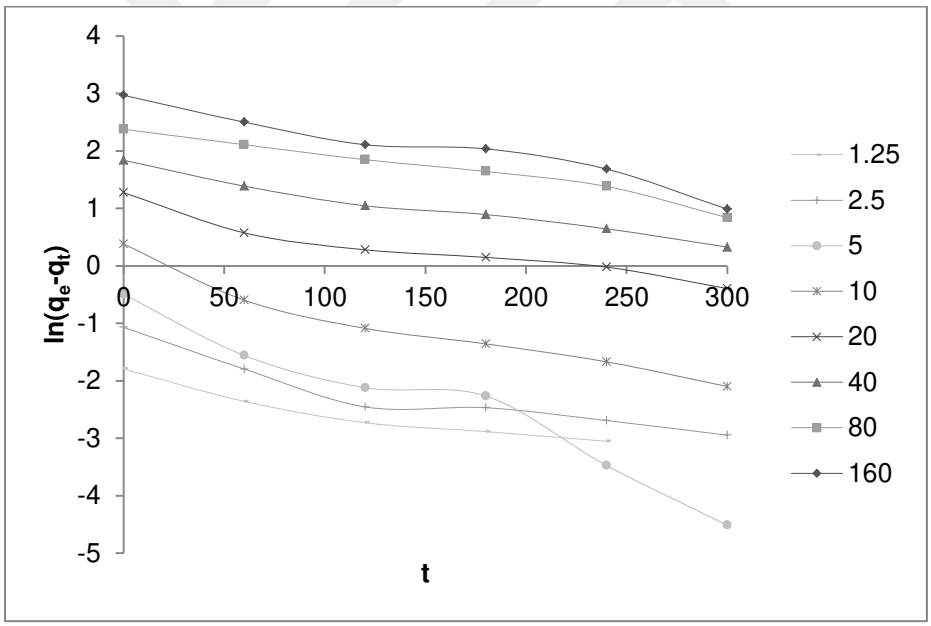
Adsorban	k_{ad}	q_{max}	E	Kaynak
Bambu yaprağı	4E-07	201.5	4.1	(Ghosh, Hajra ve Bandyopadhyay, 2017)
Atık kahve	4E-07	68	1.1	(Lafi, Fradj, Hafiane ve Hameed, 2014)
Jak meyve yaprağı	4.37E-06	29.4	10.4	(Saha, Chakraborty ve Chowdhury, 2012)
Pirinç kabuğu	2.35E-09	37.8	14.6	(Chakraborty, Chowdhury ve Saha, 2011)
Kola cevizi dış kabuğu	-0.004	1.42	11.3	(Chekwube ve Dominic, 2017)
Palmiye (*W. filifera*) lifi	3E-07	10.68	1.29	Bu çalışma

4.8. Kinetik Bulgular ve Yorumlar

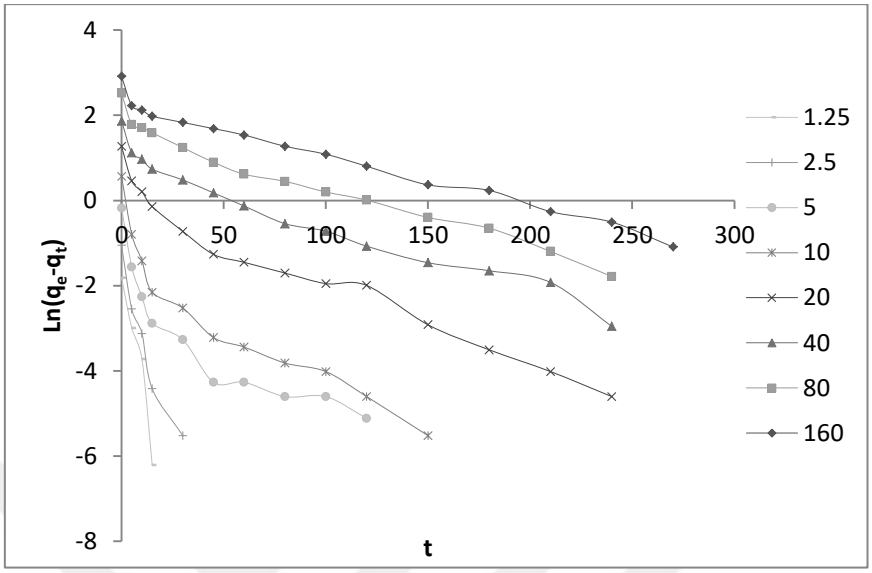
Tüm sistemler için kinetik grafik ve sabitleri ve kinetik denkleminden hesaplanan $q_{e(cal)}$ değerleriyle deneysel verilerden bulunan $q_{e(exp)}$ değerlerinin hata fonksiyonları şekil ve çizelgelerde gösterilmiştir. Tüm sistemlerde grafikler benzer yolları izlediğinden örnek olarak sabit ve hareketli fazda 1g adsorbanla uygulanan sistemlerin grafikleri gösterilmiştir.

4.8.1. Lagergren Kinetik Modeli

Lagergren kinetik denklemi, hız denkleminde birim adsorban başına adsorbe edilen miktarın (q), 1. dereceden kuvvetinin etkili olduğunu varsaymaktadır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).



Şekil 4.29. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren grafikleri



Şekil 4.30. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren grafikleri

Çizelge 4.24. Sabit faz (0.5 g adsorban) Lagergren sabitleri

C_0	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9804	0.0038	0.3492	0.3457
2.5mg/L	0.9452	0.0034	0.7297	0.7714
5mg/L	0.9886	0.0039	1.2634	1.3307
10mg/L	0.9868	0.0046	2.7572	2.7704
20mg/L	0.9432	0.0030	4.9397	5.3400
40mg/L	0.8855	0.0022	9.0585	10.2960
80mg/L	0.9889	0.0056	11.4845	11.0880
160mg/L	0.9735	0.0045	15.7557	16.8192

Çizelge 4.25. Sabit faz (0.5 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9934
HKT	2.9865
HKHF	5.3651
OGH	4.0238
MYSS	7.1814
X^2	0.2931
Mutlak Toplam	19.8499

Çizelge 4.26. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren sabitleri

C_0	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9383	0.0047	0.1372	0.1663
2.5mg/L	0.8811	0.0058	0.2532	0.3435
5mg/L	0.9594	0.0124	0.5785	0.6114
10mg/L	0.9416	0.0076	1.8908	1.4636
20mg/L	0.9214	0.0049	2.8417	3.5822
40mg/L	0.9781	0.0047	5.6570	6.2860
80mg/L	0.9714	0.0048	11.2369	10.7740
160mg/L	0.9537	0.0059	18.8272	19.4600

Çizelge 4.27. Sabit faz (1 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9954
HKT	1.7512
HKHF	8.2656
OGH	6.1992
MYSS	20.1404
X^2	0.4400
Mutlak Toplam	36.7965

Çizelge 4.28. Sabit faz (2 g adsorban) Lagergren sabitleri

C_0	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9047	0.0078	0.0641	0.0954
2.5mg/L	0.9031	0.0082	0.1361	0.2026
5mg/L	0.8518	0.0062	0.2654	0.4108
10mg/L	0.8401	0.0059	0.5374	0.8397
20mg/L	0.9849	0.0154	1.7017	1.6604
40mg/L	0.6637	0.0069	1.4853	3.4600
80mg/L	0.9918	0.0090	5.8317	6.2080
160mg/L	0.9691	0.0063	11.3396	12.6470

Çizelge 4.29. Sabit faz (2 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9776
HKT	5.8701
HKHF	34.6618
OGH	25.9963
MYSS	36.7578
X^2	3.099
Mutlak Toplam	106.3851

Çizelge 4.30. Hareketli faz (0.5 g adsorban) Lagergren sabitleri

	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.8892	0.0603	0.1847	0.3360
2.5mg/L	0.8988	0.0434	0.3095	0.7520
5mg/L	0.9196	0.0343	0.6612	1.5520
10mg/L	0.9630	0.2320	1.5785	3.2440
20mg/L	0.9718	0.0240	3.0477	4.9852
40mg/L	0.9841	0.0252	8.0543	9.6040
80mg/L	0.9666	0.0293	7.9502	10.9000
160mg/L	0.9653	0.0300	10.7704	16.0840

Çizelge 4.31. Hareketli faz (0.5 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9779
HKT	46.8772
HKHF	54.6180
OGH	40.9635
MYSS	50.0248
X^2	8.9597
Mutlak Toplam	201.4431

Çizelge 4.32. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren sabitleri

C_0	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9354	0.2783	0.2014	0.162
2.5mg/L	0.9193	0.1432	0.1985	0.348
5mg/L	0.7669	0.0329	0.1696	0.836
10mg/L	0.7793	0.0324	0.3669	1.762
20mg/L	0.9486	0.0211	1.3245	3.554
40mg/L	0.9519	0.0165	3.0111	6.464
80mg/L	0.9606	0.015	6.267	12.4044
160mg/L	0.9744	0.0124	10.3315	18.4436

Çizelge 4.33. Hareketli faz (1 g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9917
HKT	122.7811
HKHF	64.5224
OGH	48.3918
MYSS	66.1191
X^2	28.1362
Mutlak Toplam	329.9506

Çizelge 4.34. Hareketli faz (2 g adsorban) Lagergren sabitleri

	R^2	k_1	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.7984	0.0509	0.0482	0.0986
2.5mg/L	0.7333	0.0497	0.0588	0.1788
5mg/L	0.7084	0.0664	0.1183	0.4042
10mg/L	0.7508	0.0351	0.1886	0.9053
20mg/L	0.8316	0.0247	0.3706	1.4978
40mg/L	0.8744	0.0185	0.8493	3.0614
80mg/L	0.9282	0.0295	2.5847	6.8522
160mg/L	0.9323	0.0229	5.8159	12.6094

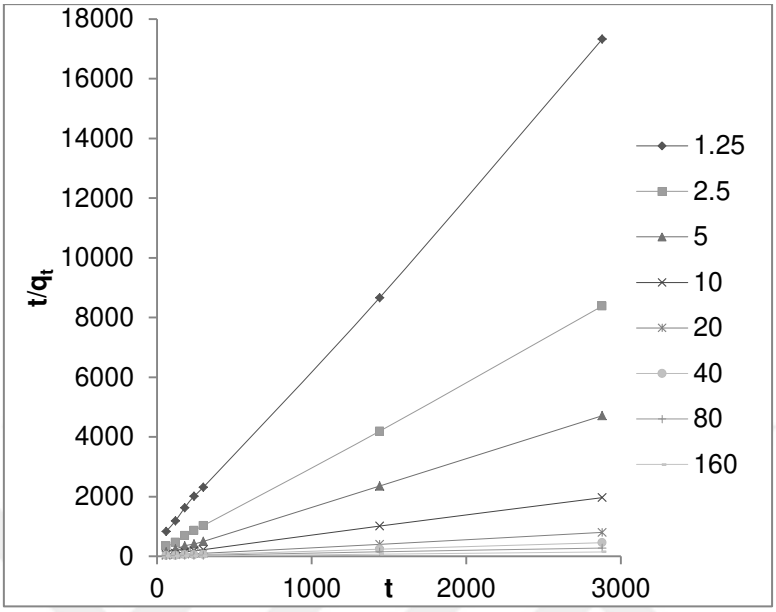
Çizelge 4.35. Hareketli faz (2g adsorban) Lagergren $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	0.9858
HKT	71.1391
HKHF	88.6406
OGH	66.4804
MYSS	77.5222
X^2	27.8831
Mutlak Toplam	331.6654

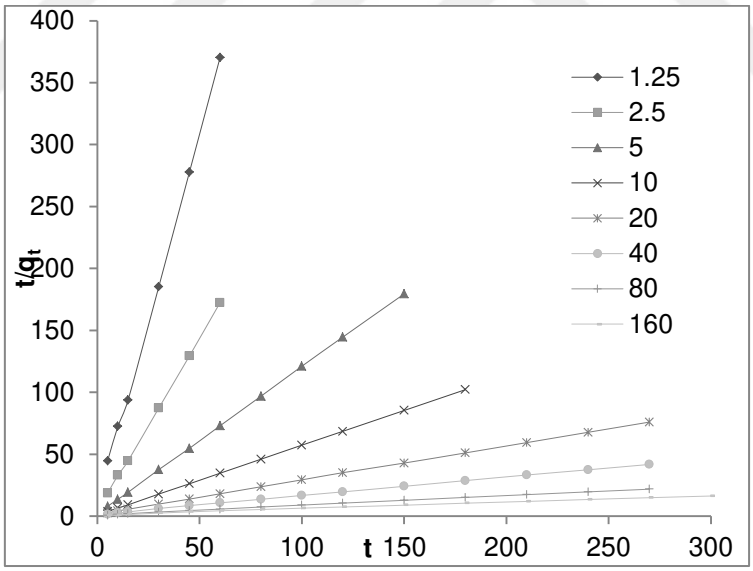
Kinetik sabitlerinin ve hata fonksiyonlarının bulunduğu çizelgelerde de görülebileceği gibi bu model tüm sistemlere iyi uyum gösterse de sabit fazdaki sistemlere daha iyi uymuştur. Sabit fazdan hareketli faza geçtikçe ve adsorban miktarı arttıkça uyum iyiliği düşmektedir. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi, adsorpsiyonun başlangıcında bu model daha iyi uyum sergiler (Gupta ve Bhattacharyya, 2011). Şekil 4.29 ve 4.30'daki grafiklerde de bu durum gözlenebilmektedir. Grafikler başlangıçta daha doğrusal eğrileri takip ederken zamanla doğrusallıkları bozulmaya başlamıştır. Determinasyon katsayısı, adsorpsiyonda yaygın kullanılan bir yöntem olmasına karşın tek başına yeterli olmayabileceğinden birçok farklı hata fonksiyonu analizi yapılmıştır (Kajjumba ve ark., 2012). Deneysel verilerden elde edilen $q_{e(exp)}$ değerleriyle kinetik denklemden hesaplanan $q_{e(cal)}$ değerlerinde tüm sistemler için determinasyon katsayıları 0.97 ile 0.99 arasında sonuçlar verse de hata fonksiyonlarının mutlak değerleri toplamı sabit fazdan hareketli faza geçtikçe ve adsorban miktarı arttıkça artmıştır. Buradan hareketle, Lagergren kinetik modeli özelikle sabit faz ve düşük adsorban miktarlarında iyi uyum yakalasa da tüm süreci tek başına açıklamaya yeterli olmadığı söylenebilir.

4.8.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci derece model hız denkleminde birim adsorban başına adsorbe edilen miktarın (q) 2. dereceden kuvvetinin etkili olduğunu varsayar (Ho ve McKay, 1998).



Şekil 4.31. Sabit faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri



Şekil 4.32. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri

Çizelge 4.36. Sabit faz (0.5g adsorban) yalancı 2. derecedenkinetik sabitleri

C_0	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9979	0.0240	0.3713	0.3457
2.5mg/L	0.9969	0.0118	0.8358	0.7714
5mg/L	1	0.0086	1.4211	1.3307
10mg/L	0.9987	0.0044	2.9490	2.7704
20mg/L	0.9965	0.0016	5.8106	5.3400
40mg/L	0.9941	0.0012	11.3636	10.2960
80mg/L	0.9974	0.0009	11.6279	11.0880
160mg/L	0.9996	0.0006	17.6367	16.8192

Çizelge 4.37. Sabit faz (0.5g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	2.3659
HKHF	-9.6520
OGH	-7.2390
MYSS	0.0055
X^2	0.2247
Mutlak Toplam	14.2948

Çizelge 4.38. Sabit faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri

C_0	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9997	0.0635	0.1725	0.1663
2.5mg/L	0.9999	0.0503	0.3515	0.3435
5mg/L	0.9999	0.0457	0.6179	0.6114
10mg/L	0.9999	0.0172	1.4786	1.4636
20mg/L	0.9997	0.0034	3.6982	3.5822
40mg/L	0.9999	0.0013	6.5189	6.286
80mg/L	0.9983	0.0006	10.8225	10.774
160mg/L	0.9994	0.0005	20.2429	19.46

Çizelge 4.39. Sabit faz (1g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	0.6834
HKHF	-3.2592
OGH	-2.4444
MYSS	0.0001
X^2	0.0431
Mutlak Toplam	4.9771

Çizelge 4.40. Sabit faz (2g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri

	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9999	0.1921	0.0963	0.0954
2.5mg/L	0.9999	0.0865	0.2046	0.2026
5mg/L	0.9999	0.0283	0.4167	0.4108
10mg/L	0.9999	0.0149	0.8523	0.8397
20mg/L	0.9996	0.013	1.6742	1.6604
40mg/L	1	0.0066	3.4843	3.4600
80mg/L	0.9998	0.0019	6.3052	6.2080
160mg/L	0.9998	0.0005	12.9702	12.6470

Çizelge 4.41. Sabit faz (2g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	0.1149
HKHF	-1.7654
OGH	-1.3240
MYSS	0.0000
X^2	0.0101
Mutlak Toplam	2.9644

Çizelge 4.42. Hareketli faz (0.5g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri

C_0	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9982	1.5383	0.351927	0.336
2.5mg/L	0.9998	0.7757	0.772082	0.752
5mg/L	0.9999	0.2669	1.597699	1.552
10mg/L	0.9998	0.0836	3.337784	3.244
20mg/L	0.9999	0.0339	5.249344	4.9852
40mg/L	0.9994	0.0136	10.53741	9.604
80mg/L	0.9998	0.0105	11.68224	10.9
160mg/L	0.9988	0.0098	17.2117	16.084

Çizelge 4.43. Hareketli faz (0.5g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	2.8362
HKHF	-7.0752
OGH	-5.3064
MYSS	0.0020
X^2	0.2274
Mutlak Toplam	9.3160

Çizelge 4.44. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri

C_0	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.999	3.4393	0.168	0.162
2.5mg/L	0.9998	1.9729	0.3577	0.348
5mg/L	1	0.7916	0.8421	0.836
10mg/L	1	0.3526	1.7762	1.762
20mg/L	0.9999	0.0516	3.6206	3.554
40mg/L	0.9995	0.0164	6.6269	6.464
80mg/L	0.999	0.007	12.7389	12.4044
160mg/L	0.9968	0.0033	19.0114	18.4436

Çizelge 4.45. Hareketli faz (1g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	0.465602
HKHF	-3.03107
OGH	-2.2733
MYSS	6.72E-05
X^2	0.031603
Mutlak Toplam	4.807103

Çizelge 4.46. Hareketli faz (2g adsorban) yalancı ikinci dereceden kinetik sabitleri

C_0	R^2	k_2	$q_{e(cal)}$	$q_{e(exp)}$
1.25mg/L	0.9951	2.8386	0.1018	0.0986
2.5mg/L	0.9984	2.7625	0.1808	0.1788
5mg/L	0.9996	2.1511	0.4086	0.4042
10mg/L	0.9999	0.8121	0.91	0.9053
20mg/L	0.9999	0.2681	1.5092	1.4978
40mg/L	0.9996	0.0831	3.0864	3.0614
80mg/L	0.9999	0.038	6.9735	6.8522
160mg/L	0.9992	0.0116	12.9366	12.6094

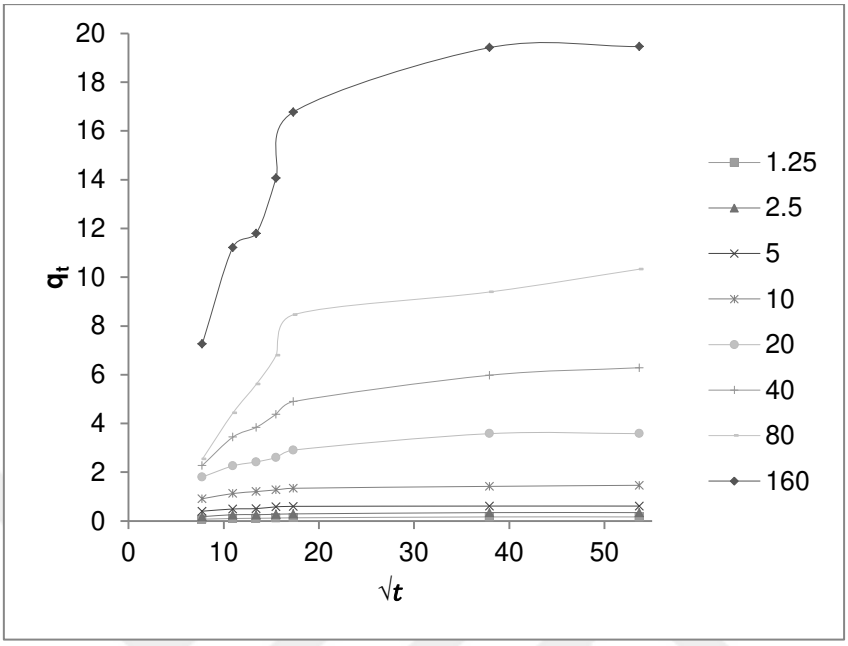
Çizelge 4.47. Hareketli faz (2g adsorban) yalancı 2. dereceden kinetik $q_{e(exp)}$ ile $q_{e(cal)}$ arasındaki hata fonksiyonları

R^2	1
HKT	0.122594
HKHF	-1.98832
OGH	-1.49124
MYSS	1.66E-05
X^2	0.010871
Mutlak Toplam	3.346075

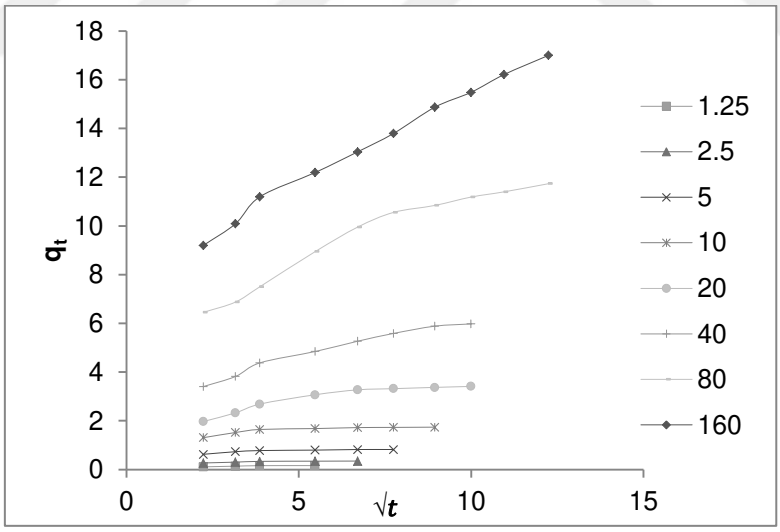
Yalancı ikinci dereceden kinetiklerin determinasyon katsayıları neredeyse tüm sistemlerde 0.99'un üzerinde sonuçlanmıştır. Özellikle yalancı birinci dereceden (Lagergren) modeline kıyasla hem determinasyon katsayıları çok yüksek hem de tüm hata fonksiyonlarının toplamının mutlak değeri oldukça düşüktür. Bu da yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyon sürecini çok iyi açıkladığını göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi k_2 değerleri, başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının artmasıyla azalmıştır (Ho ve McKay, 1998). Lagergren modelindeki durumun tersine bu modelde adsorban dozu arttıkça hata değerleri düşmüş; karıştırma hızı yalancı ikinci dereceden kinetik için anlamlı derecede bir fark yaratmamıştır. Ayrıca grafiklerde görüleceği üzere yalancı ikinci dereceden kinetik model için süreç, adsorpsiyonun başından sonuna kadar aynı eğriyi izlemiştir.

4.8.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Adsorpsiyonun temellerinde de anlatılan 4 aşama adsorpsiyon hızını belirlemek için çok önemlidir. Bunlar adsorbat moleküllerinin adsorbanla buluştukları andan itibaren çözeltiden kopmaya başlaması, kopan moleküllerin adsorban etrafında film (sınır) tabakası oluşturmaya başlaması, bu tabakadan adsorbanın iç gözeneklerine yönelmeye başlaması ve son olarak orada tutunmaları aşamalarıdır (Metcalf ve Eddy, 2003; Keskinkan ve ark., 2003). Adsorpsiyon sürecinde burada anlatılan 2. ve 3. mekanizmalar olan film difüzyonu aşamasının mı yoksa parçacık içi difüzyon aşamasının mı daha yavaş adım olduğunu belirlemek için deneysel verilere parçacık içi difüzyon kinetik modeli uygulanır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).



Şekil 4.33. Sabit faz (1g adsorban) parçacık içi difüzyon grafikleri



Şekil 4.34. Hareketli faz (1g adsorban) parçacık içi difüzyon grafikleri

Çizelge 4.48. Sabit faz (0.5 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.8385	0.0027	0.044
2.5mg/L	0.8571	0.006	0.105
5mg/L	0.8307	0.0098	0.2155
10mg/L	0.7675	0.02	0.4778
20mg/L	0.8855	0.0426	0.6806
40mg/L	0.9225	0.0856	1.0898
80mg/L	0.6498	0.073	2.1637
160mg/L	0.822	0.1097	3.27

Çizelge 4.49. Sabit faz (1 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.8078	0.0018	0.0826
2.5mg/L	0.7098	0.0028	0.2145
5mg/L	0.4857	0.0033	0.4699
10mg/L	0.6464	0.009	1.0485
20mg/L	0.8253	0.0358	1.9365
40mg/L	0.7956	0.0746	2.7751
80mg/L	0.7262	0.1412	3.6341
160mg/L	0.7148	0.2272	9.2056

Çizelge 4.50. Sabit faz (2 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.422	0.01	0.1479
2.5mg/L	0.5489	0.0019	0.3189
5mg/L	0.7218	0.0046	0.5999
10mg/L	0.7451	0.0097	1.2079
20mg/L	0.2101	0.0182	2.6046
40mg/L	0.8678	0.0194	5.941
80mg/L	0.423	0.0903	8.4628
160mg/L	0.5655	0.2293	14.687

Çizelge 4.51. Hareketli faz (0.5 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.9727	0.0092	0.0994
2.5mg/L	0.7571	0.0187	0.2243
5mg/L	0.717	0.0292	0.4584
10mg/L	0.8511	0.0573	0.9151
20mg/L	0.7899	0.1218	1.0145
40mg/L	0.8857	0.289	1.2322
80mg/L	0.8365	0.3163	1.8653
160mg/L	0.8071	0.4836	2.925

Çizelge 4.52. Hareketli faz (1 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.8526	0.001	0.0742
2.5mg/L	0.6759	0.0025	0.148
5mg/L	0.767	0.0109	0.3315
10mg/L	0.5993	0.0165	0.7556
20mg/L	0.6262	0.035	1.1359
40mg/L	0.7241	0.0764	2.2429
80mg/L	0.7819	0.2065	4.6475
160mg/L	0.9321	0.4073	7.6992

Çizelge 4.53. Hareketli faz (2 g adsorban) parçacık içi difüzyon kinetik sabitleri

	R^2	k_p	C
1.25mg/L	0.963	0.0043	0.0644
2.5mg/L	0.9368	0.0039	0.148
5mg/L	0.8832	0.0088	0.3384
10mg/L	0.6808	0.0141	0.7669
20mg/L	0.6841	0.0276	1.1799
40mg/L	0.7603	0.053	2.3615
80mg/L	0.7641	0.1837	4.7717
160mg/L	0.9321	0.4073	7.6992

Görüldüğü gibi q_t- $\sqrt{t}$ grafiklerinde hareketli faz deneyleri daha dik (y eksenine yaklaşık) eğrileri takip ederken sabit faz deneyleri daha yatay (x eksenine yaklaşık) eğrileri takip etmişlerdir. Bu da hareketli faz sistemlerinin adsorpsiyon sürecinde parçacık içi difüzyonun sabit faz sistemlerine göre daha etkili olduğunu gösterir. Çünkü karıştırma işlemi, film difüzyonu aşamasını hızlandırarak parçacık içi difüzyonu hız belirleyen basamak haline getirecektir. Çizelgelerdeki R^2 değerleri de sabit faz deneylerinde, hareketli fazdakilere kıyasla düşük kalmıştır. Çizelgelerdeki C sabitleriyse film tabakası kalınlığıyla ilgilidir (Kajjumba ve ark., 2018). Tüm adsorbat konsantrasyonları ve adsorban dozlarında sabit fazdaki C değerleri hareketli fazdaki C değerlerinden büyük değerler almıştır. Sonuç olarak, karıştırmanın olmadığı sistemlerde hız belirleyici basamak film difüzyonu olurken, karıştırmanın olduğu sistemlerde hız belirleyici basamak parçacık içi difüzyon olmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada pek çok sektörde kullanılan; toksik ve kanserojen etkilere sahip kristal viyole boyar maddesinin, ülkemizde bol miktarda bulunan *Washingtonia filifera* türü palmiyenin budama atıklarından (yaprak kını) elde edilerek hazırlanan adsorbanla sulu çözeltiden kesikli sistemde adsorpsiyonu araştırılmıştır. Ayrıca adsorban üzerinde BET, SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Malzeme ve adsorpsiyon analizleri sonucunda, kristal viyole boyar maddesinin sulu çözeltiden gideriminde, hazırlanan adsorbanın literatür araştırmalarıyla uyumlu sonuçlar elde ettiği bulunmuştur:

- BET analizlerinde adsorbanın tip IV(a) izotermine uyarak heterojen yapıda olduğu ve çok tabakalı adsorpsiyon sergilediği görülmüştür. BET yüzey alanı 4.1484 m^2/g; ortalama gözenek genişliği 6.8563 nm; ortalama gözenek hacmi mezo gözenekler için 0.00413 cm^3/g, mikro gözenekler için 0.00017 cm^3 /g'dır.
- SEM görüntülerinde adsorbanın boşluklu ve heterojen yapısı tespit edilmiştir. Ayrıca silikatlardan oluşan ve yüzey alanının genişlemesine sebep olan 'stegmata' denen yapıların bol miktarda bulunduğu görülmüştür.
- EDS bulgularında, stegmatalardan kaynaklı, Silisyum (Si) elementinin kütlece ve atomik yüzdede 3. element olduğu görülmüştür.
- En yüksek giderim verimi %95.55'tir.
- Adsorban deney sonunda herhangi bir işlem gerektirmeden (santrifüj vs.) çözeltiden kolayca ayrılabilmektedir.
- Çok düşük başlangıç adsorbat konsantrasyonlarında giderim verimi belli bir değere kadar konsantrasyon arttıkça artmış daha sonra konsantrasyon arttıkça azalmıştır.
- Optimum pH 8 olarak bulunmuştur.

- ❖ Karıştırma işlemi olmadığında da adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmüş; aynı koşullarda 160mg/L başlangıç konsantrasyonunda karıştırma hızının 300 rpm olduğu hareketli faz sistemlerinde denge zamanının 3 saat (180 dakika); karıştırmanın olmadığı sabit faz sistemlerinde 2 gün (2880 dakika) olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Sabit faz (karıştırma hızı=0) ve hareketli faz (karıştırma hızı=300 rpm) sistemleri olarak 3 farklı adsorban dozunda toplamda 6 sistemden elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izotermleri uygulanmıştır. Langmuir izotermi yalnızca en düşük adsorban dozunda (2.5g/L) çok iyi uyum vermişken adsorban dozu arttıkça uyum iyiliği azalmıştır. Düşük adsorban dozlarında Langmuir izotermlerinin iyi uyum vermiş olması, adsorbat moleküllerinin yüzey gözeneklerinin parçacık içi gözeneklerine kıyasla daha homojenize dağılmış olması ve bu yüzey gözenekleri dolduğunda zaten maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olmasıyla açıklanabilir. R_L sabitleri tüm sistemlerde 0 ile 1 arasında sonuç vermiştir.
- ❖ Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85.91 mg/g'dır.
- ❖ Sabit faz sistemleri tüm adsorban dozlarında en iyi uyumu Freundlich izotermiyle yakalarken, hareketli faz sistemleri en iyi uyumu sırasıyla Temkin, Dubinin-Raduskevich ve Freundlich izotermleriyle yakalamışlardır. Bu sayede BET ve SEM analizlerinin verdiği, adsorban yapısının heterojen olduğu ve adsorpsiyon sürecinin çok tabakalı gerçekleştiği bulguları izotermlerle de doğrulanmıştır.
- ❖ Freundlich izotermi 6 sisteme de iyi uyumlanmış tüm n değerleri 1'den büyük sonuçlanmıştır.
- ❖ Temkin izotermi 6 sisteme de iyi uyumlanmıştır.
- ❖ Dubinin-Raduskevich izotermi 6 sisteme de iyi uyumlanmış ve tüm sistemlerde 8kJ/mol'den düşük E değerleri vererek adsorpsiyonda fiziksel kuvvetlerin baskın olduğunu göstermiştir.

- ❖ Kinetik modellerde Lagergren kinetik modeli iyi sonuçlar verirken Yalancı ikinci dereceden kinetik model çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Uyum iyilikleri sadece determinasyon katsayılarıyla belirlenmemiş hata kareler toplamı, hibrit kesirsel hata fonksiyonu, ortalama göreceli hata, Marquardt'ın yüzde standart sapması ve X^2 testi hata fonksiyonları da kullanılmıştır.
- ❖ Parçacık içi difüzyon kinetik modeli hareketli faz sistemlerinde iyi uyumlar yakalarken sabit faz sistemlerinde aynı performansı gösterememiştir. Ayrıca C sabitleri tüm konsantrasyonlar için sabit fazda, hareketli fazdaki değerlerinden büyüktür. Buradan hareketle, karıştırmanın olmadığı sistemlerde hız belirleyici basamak film difüzyonu olurken, karıştırmanın olduğu sistemlerde hız belirleyici basamağın parçacık içi difüzyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu araştırmadan elde edilen bulgular ışığında çalışma daha da genişletilecek olursa:

- ➢ Adsorban toz halinde farklı parçacık boyutlarında öğütülebilir; aktivasyon yöntemleriyle aktifleştirilebilir; ısıl işlem uygulanarak karbonize edilebilir ve hazırlanan adsorbanlara benzer analizler uygulanarak sonuçlar karşılaştırılabilir
- ➢ Atık su arıtma tesislerinden elde edilecek ya da sentetik olarak hazırlanacak atık suda farklı kirleticilerin adsorpsiyon verimleri araştırılabilir
- ➢ Farklı sıcaklık değerlerinde çalışılarak adsorpsiyon termodinamiği belirlenebilir
- ➢ Adsorpsiyon sürecinde fizyosorpsiyonun baskın olduğu bulgularına ulaşıldığından, boyar maddenin geri kazanımı için desorpsiyon çalışmaları denenebilir

- Kullanım ömrü dolmuş atık adsorbanın, boşluklu yapısından kaynaklı ses ve / veya ısı yalıtım çalışmalarında izolasyon malzemesi; yüksek organik içeriğinden dolayı biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanımı araştırılabilir.

KAYNAKÇA

Abdelwahab, O., Nasr, S. M., Thabet, W. M. (2017). Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. *Alexandria Engineering Journal*, 749-755.

Ahmad, R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 767-773.

Ahnert, F., Arafat, H. A., Pinto, N. G. (2003). A Study of the Influence of Hydrophobicity of Activated Carbon on the Adsorption Equilibrium of Aromatics in Non-Aqueous Media. *Adsorption*, 311-319.

Al-Alwani, M. A., Ludin, N. A., Mohamad, A., Kadhum, A., Mukhlus, A. (2018). Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 192*, 487-498.

Al-Degs, Y., El-Barghouthi, M., El-Sheikh, A., Walker, G. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments, 77*(1), 16-23.

Amode, J., Santos, J., Alam, Z., Mirza, A., Mei, C. (2016). Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 333-345.

APHA, (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 20th Edition.* APHA, AWWA, WEF.

Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 171-179.

Bahadır, E. B. (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kileticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması. *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. A.B.D. YL Tezi*. Tekirdağ.

Balcı, B., Keskinkan, O., Avcı, M. (2011). Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system. *Expert Systems with Applications*, 949-956.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası. İstanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.

Başıbüyük, M., Forster, C. F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 1311-1316.

Batool, F., Akbar, J., Iqbal, S., Noreen, S., Bukhari, S. N. (2018). Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. *Bioinorganic Chemistry and Applications*.

BC Water Quality, (1997). *Ambient Water Quality Criteria for Colour in British Columbia.* Victoria BC: Ministry of Environment.

Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications, 115*.

Bourmaud, A., Dhakal, H., Habrant, A., Padovani, J., Siniscalco, D., Ramage, M. H., Shah, D. U. (2017). Exploring the potential of waste leaf sheath date palm fibres for composite reinforcement through a structural and mechanical analysis. *Composites: Part A*, 292-303.

Broadbent, A. D. (2001). *Basic Principles of Textile Coloration.* Sherbrooke: Society of Dyers and Colourists.

Cengiz, M. A., Terzi, Y. (2018). Hipotez Testleri. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü Ders Notları*. Samsun.

Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 1531-1541.

Chekwube, N., Dominic, O. O. (2017). Crystal Violet Adsorption Onto Kolanut Pod Husk Activated Carbon; İsotherm, Kinetic, And Thermodynamics Studies. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 35*(3), 411-426.

Chen, B., Hui, C. W., McKay, G. (2001). Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. *Chemical Engineering Journal*, 77-79.

Chen, C., Chen, G., Li, X., Guo, H., Wang, G. (2017). The influence of chemical treatment on the mechanical properties of windmill palm fiber. *Cellulose*, 1611-1620.

Cheremisinoff, N. P. (2002). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.* Woburn, MA, USA: Butterworth-Heinemann.

Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African, 5*.

Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P. D. (2013). Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Adsorption onto Eggshells: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Artificial Neural Network Modeling. *Waste Biomass Valor*(4), 655-664.

Chromatography Today. (2014, 08 24). *Adsorption, Absorption and Desorption-What's the Difference?* 03.19.2021 tarihinde https://www.chromatographytoday.com/:https://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc/31/breaking-news/adsorption-absorption-and-desorption-what39s-the-difference/31397 adresinden alındı

Colour Index. (2013, 09). *Colour Index™ Constitution Number (CICN)*. 02 28, 2021 tarihinde Colour Index:https://colour-index.com/cicn-explained adresinden alındı

Couto, S. R. (2009). Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances, 27*(3), 227-235.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology, 97*(9), 1061-1085.

Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment - Principles and Design.* Hoboken, New Jersey: WILEY, John Wiley ve Sons, Inc.

Çeçen, F., Aktaş, Ö. (2011). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment:Integration of Adsorption and Biological Treatment.* Weinheim: WILEY-VCH.

d'Almeida, J., Aquino, R., S.N.Monteiro. (2006). Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*)fibers.*Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1473-1479.

Dandil, S., Sahbaz, D. A., Acikgoz, C. (2019). High performance adsorption of hazardous triphenylmethane dye-crystal violet onto calcinated waste mussel shells. *Water Quality Research Journal, 54*(3), 249-256.

Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 2*(7), 70-79.

Deng, F., Luo, X.-B., Ding, L., Luo, S.-L. (2019). 5 - Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater. X. Luo, F. Deng içinde, *In Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (s. 149-178). Elsevier.

Efe, N. (2017). Kâğıt ve Tekstil Eserlerin Onarımında Boyarmaddelerin Kullanımı ve Renklendirme Uygulamaları. *Restorasyon ve Konservasyon Çalışmaları Dergisi*(18), s. 73-84.

Elektron Mikroskobu. 04.30.2021 tarihinde Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü:http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/ adresinden alındı

El-Geundi, M. S.i, Aly, I. H. (1992). Equilibrium Studies during the Adsorption of Acid Dyestuffs onto Maize Cob. *Adsorption Science ve Technology*.

El-Sayed, G. (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination*, 225-232.

Ertugay, N. (2018). Buğday Kepeği Kullanılarak Crystal Violet (CV) Boyar Maddesinin Giderimi: Kinetik Çalışmalar. *Journal of Science and Technology*, 435-450.

Evren, O. B. (2013). Modifiye Edilmiş Palmiye Esaslı Dokuma Yapılar İle Oluşturulan Kompozit Yapıların Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Marmara Üniversitesi FBE Tekstil Eğitimi A.B.D. YL Tezi*. İstanbul.

Farooq, S., Saeed, A., Sharif, M., Hussain, J., Mabood, F., Iftekhar, M. (2017). Process optimization studies of crystal violet dye adsorption onto novel, mixed metal Ni 0.5 Co 0.5 Fe 2 O 4 ferrospinel nanoparticles using factorial design. *Journal of Water Process Engineering*, 132-141.

Ferreira, B. C., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., Freitas, R. P., Gurgel, L. V. (2015). Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 521-534.

Foo, K., Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems- Review. *Chemical Engineering Journal*, 2-10.

Foo, K., Hameed, B. (2011). Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 792-795.

Gaagaia, D. E., Bouakba, M., Layachi, A. (2019). Thermo-physico-chemical and statistical mechanical properties of *Washingtonia filifera* new lignocellulosic fiber. *Engineering Solid Mechanics*, 137-150.

Garcia-Araya, J., Beltran, P. Alvare, P. (2003). Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater. *Adsorption*, 107-115.

Gemici, B. T., Ozel, H. U., Ozel, H. B. (2020). dsorption behaviors of crystal violet from aqueous solution using Anatolian black pine (Pinus nigra Arnold.): kinetic and equilibrium studies. *Separation Science and Technology, 55*(3), 406-414.

Ghosh, S. K., Hajra, A. K., Bandyopadhyay, A. (2017). Air agitated tapered bubble column adsorber for hazardous dye (crystal violet) removal onto activated (ZnCl2) carbon prepared from bamboo leaves. *Journal of Molecular Liquids*, 313-321.

Gouamid, M., Ouahrani, M. R., Bensaci, M. B. (2013). Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia*, 898-907.

Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39-58.

Günay, A. (2018). *Çevre Mühendisleri İçin Su Kimyası ve Kimyasal Temel İşlemler.* Ders Notu, Balıkesir.

Hadi, M., McKay, G., Samarghandi, M. R., Maleki, A., Aminabad, M. S. (2012). Prediction of optimum adsorption isotherm: Comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. *Desalination and Water Treatment* , 81-94.

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966). Pore - and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions. *Industrial ve Engineering Chemistry Fundamentals,*, 212-219.

Halsey, G. D. (1952). The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption. *Advances in Catalysis*, 259-269.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 381-394.

Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 143-149.

Hameed, B. H., Mahmoud, Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 65-72.

Hanaor, D. A., Ghadiri, M., Chrzanowski, W., Gan, Y. (2014). Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. *Langmuir*, 15143-15152.

Hassler, J. W. (1963). *Activated Carbon.* New York: Chemical Publishing Company.

Ho, Y., McKay, G. (1998). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451-465.

Ho, Y.-S., Ofomaja, A. E. (2006). Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre. *Journal of Hazardous Materials*, 1796-1802.

Horsfall Jnr, M., Spiff, A. (2005). Equilibrium Sorption Study of Al3+, Co2+ and Ag+ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) Waste Biomass. *Acta Chim. Slov*, 174-181.

Hubbe, M., Azizian, S., Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 7582-7626.

Hung, Y.-T., Lo, H. H., Wang, L. K., Taricska, J. R., Hung Li, K. (2005). Granular Activated Carbon Adsorption. L. K. Wang, Y.-T. Hung ve N. K. Shammas içinde, *Handbook of Environmental Engineering - volume 3: Physicochemical Treatment Processes* (s. 573-635). Totowa, New Jersey: Humana Press Inc.

Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Proerties, Aplications.* Frankfurt: Wiley-VCH.

İçoğlu, H. İ. (2006). Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yötemlerinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*. Adana.

Inglezakis, V. J., Poulopoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications.* Amsterdam: Elsevier.

Ishaq, M., Javed, F., Amad, I., Ullah, H. (2016). Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions onto Low-Cost Untreated and NaOH Treated Almond Shell. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, 97-106.

Islam, T., Liu, J., Shen, G., Ye, T., Peng, C. (2018). Synthesis of chemically modified carbon embedded silica and zeolite from rice husk to adsorb crystal violet dye from aqueous solution. *Applied Ecology and Environmental Research, 16*(4), 3955-3967.

Jones, R. G., Wilks, E. S., Metanomski, W. V., Kahovec, J., Hess, M., Stepto, R., Kitayama, T. (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008.* Cambridge: RSC.

Jonge, R. J., Breure, A. M., Andel, J. G. (1996). Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon. *Water Resource*, 883-892.

Julien, F., Baudu, M., Mazet, M. (1998). Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Resource*, 3414–3424.

Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H., Aydın, S. (2018). Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. S. Edebali içinde, *Advanced Sorption Process Applications* (s. 187-205). London: IntechOpen.

KAMAG. (2013). *Boyar Madde İçeren Atık Suları Arıtan Endüstriyel Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı (109G083 Nolu Tübitak KAMAG Projesi).* Ankara: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.

Karanfil, T. ve Kilduff, J. E. (1999). Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. *Environmental Science and Technology, 33*, 3217-3224.

Katheresan, V., Kansedo, J. ve Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 6*(4), 4676-4697.

Keereerak, A., Chinpa, W. (2020). A potential biosorbent from Moringa oleifera pod husk for crystal violet adsorption: Kinetics, isotherms, thermodynamic and desorption studies. *ScienceAsia*, 186-194.

Keskinkan, O., Goksu, M., Yuceer, A., Başıbüyük, M. and Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (Myriophyllum spicatum). *Process Biochemistry, 39*, 179-183.

Khan, M. R., Rahman, W., Ong, H. R., Ismail, A. B. ve Cheng, C. K. (2015). Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 14728-14738.

Khan, N. A., Bhadra, B. N. ve Jhung, S. H. (2018). Heteropoly acid-loaded ionic liquid@metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. *Chemical Engineering Journal, 334*, 2215-2221.

Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M. ve White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyesfor reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production, 87*, 50-57.

Khiari, R., Belgacem, M. N. (2020). Date Palm Nanofibres and Composites. M. Midani, N. Saba, O. Y. Alothman içinde, *Date Palm Fiber Composites - Processing, Properties and Applications* (s. 185-206). Springer.

Kumar, K. V., Porkodi, K. ve Rocha, F. (2008). Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 158-165.

Kuśmierek, K. ve Świątkowski, A. (2015). The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 116*, 261-271.

Kyi, P. P., Quansah, J. O., Lee, C.-G., Moon, J.-K. ve Park, S.-J. (2020). The Removal of Crystal Violet from Textile Wastewater Using Palm Kernel Shell-Derived Biochar. *Applied Sciences, 10*(7).

Lafi, R., Fradj, A. b., Hafiane, A. ve Hameed, B. H. (2014). Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2198-2206.

Lairini, S., Mahtal, K. E., Miyah, Y., Tanji, K., Guissi, S., Boumchita, S. ve Zerrouq, F. (2017). The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (Solanum tuberosum): equilibrium and kinetic studies. *Journal of Materials and Environmental Sciences, 8*(9), 3252-3261.

Li, J., Zhang, X., Zhu, J., Yu, Y. ve Wang, H. (2020). Structural, chemical, and multi-scale mechanical characterization of waste windmill palm fiber (Trachycarpus fortunei). *Journal of Wood Science*.

Li, Y., Sun, Z., Ge, X. ve Zhang, J. (2016). Effects of lignin and surfactant on adsorption and hydrolysis of cellulases on cellulose. *Biotechnology for Biofuels*.

Lin, C.-I. ve Wang, L.-H. (2008). Rate equations and isotherms for two adsorption models. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 579-585.

Mahdavi, A. ve Khermandar, K. (2018). Potential of Lead and Cadmium Accumulation In *Washingtonia filifera*. *Iranian Journal of Science and Technology*, 273-282.

Mashkoor, F., Nasar, A., Inamuddin ve Asiri, A. M. (2018). Wastewater Containing Crystal Violet Dye using Tectona grandis Sawdust as a Very Low-Cost Adsorbent. *Scientific Reports*.

McGraw-Hill Dictionary of Chemistry. (2003). *Dictionary of Chemistry - 2nd Edition.* New York Chicago San Francisco Lisbon London Madrid Mexico City Milan New Delhi San Juan Seoul Singapore Sydney Toronto: McGraw-Hill.

Metcalf ve Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering : Treatment and Reuse - Fourth Ed.* Boston: McGraw-Hill.

Moattari, R. M. ve Mohammadi, T. (2021). Hybrid Adsorbents for Dye Removal from Wastewater. A. M. Inamuddin, E. Lichtfouse ve A. M. Asiri içinde, *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water* (s. 405-440). Cham: Springer.

Mohamed, M. M. (2004). Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28-34.

Mondal, S., Purkait, M. K. ve De, S. (2018). *Advances in Dye Removal Technologies.* Singapore: Springer.

Mu, B. ve Wang, A. (2016). Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4*(1), 1274-1294.

Namasivayam, C., Kumar, D. M., Selvi, K., Begum, A. R., Vanathi, T. ve Yamuna, R. (2001). 'Waste' coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 477-483.

Namasivayam, C., Prabha, D. ve Kumutha, M. (1998). Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. *Bioresource Technology*, 77-79.

Nehdi, I. A. (2011). Characteristics and composition of *Washingtonia filifera* (Linden ex André) H. Wendl. seed and seed oil. *Food Chemistry*, 197-202.

Nethaji, S. ve Sivasamy, A. (2011). Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. *Chemosphere*, 1367-1372.

Nine, M. J., Kabiri, S., Sumona, A. K., Tung, T. T., Moussa, M. M. ve Losic, D. (2020). Superhydrophobic/superoleophilic natural fibres for continuous oil-water separation and interfacial dye-adsorption. *Separation and Purification Technology*.

Noorimotlagha, Z., Shahriyara, S., Soltanic, R. D. ve Tajik, R. (2015). Optimized adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon derived from milk vetch utilizing response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 1-14.

Özacar, M. ve Şengil, A. İ. (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 791-795.

Özsoy, H. D. (2007). Palmiye Kını ve Susam Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerinden Krom İyonlarının Gideriminin Araştırılması. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği A.B.D. Doktora Tezi*. Mersin.

Pan, Y., Wang, Y., Zhou, A., Wang, A., Wu, Z., Liting, L., . . . Zhu, T. (2017). Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor. *Chemical Engineering Journal, 326*, 454-461.

Rafiee, A., Nasab, S. G., Teimouri, A. (2020). Synthesis and characterization of pistachio shell/nanodiopside nanocomposite and its application for removal of Crystal Violet dye from aqueous solutions using central composite design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 100*(14), 1624-1649.

Reynolds, T. D. ve Richards, P. A. (2011). *Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler Ve Süreçler.* (Ü. B. Öğütveren, Çev.) Ankara: Efil Yayınevi.

Rezgui, A., Guibal, E. ve Boubakera, T. (2016). Sorption of Hg(II) and Zn(II) ions using lignocellulosic sorbent (date pits). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.

Riahi, K., Mammoub, A. B. ve Thayer, B. B. (2009). Date-palm fibers media filters as a potential technology for tertiary domestic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 608-613.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology, 77*(3), 247-255.

Rojas, J., Suarez, D., Moreno, A., Silva-Agredo, J. ve Torres-Palma, R. A. (2019). Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Crystal Violet Dye onto Shrimp-Waste in Its Raw, Pyrolyzed Material and Activated Charcoals. *Applied Sciences*.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P. ve Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.* Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Saeed, A., Sharif, M. ve Iqbal, M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 564-572.

Saha, P. D., Chakraborty, S. ve Chowdhury, S. (2012). Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by Artocarpus heterophyllus (jackfruit) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 262-270.

Sajid, L., Azmami, O., Ahmadi, Z. E., Benayada, A., Majid, S. ve Gmouh, S. (2020). Introduction of raw palm fibers in the textile industry by development of nonwoven composite materials based on Washingtonia palm fibers. *The Journal of The Textile Institute*.

Santos, A. B., Cervantes, F. J. ve Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology, 98*(12), 2369-2385.

Sarabadan, M., Bashiri, H. ve Mousavi, S. M. (2019). Removal of crystal violet dye by an efficient and low cost adsorbent: Modeling, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Korean J. Chem. Eng*, 1575-1586.

Sardar, M., Manna, M., Maharana, M. ve Sen, S. (2021). Remediation of Dyes from Industrial Wastewater Using Low-Cost Adsorbents. A. M. Inamuddin, E. Lichtfouse ve A. M. Asiri içinde, *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water* (Cilt 49, s. 377-403). Cham, Switzerland: Springer.

Sawyer, C. N., McCarty, P. L. ve Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science, 5th Edition.* McGraw Hill.

Schmitt, U., Weiner, G. ve Liese, W. (1995). The Fine Structure Of The Stegmata İn Calamus Axillaris Du Ring Maturation. *IAWA Journal*, 61-68.

Shah, B. A. ve Mistry, C. B. (2013). Solid Phase Extraction of Phenol on Zeolitic Material: Batch Sorption and Column Dynamics. *Separation Science and Technology, 48*(11), 1717-1728.

Shakoor, S. ve Nasar, A. (2017). Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 152-159.

Shoukat, S., Bhatti, H. N., Iqbal, M. ve Noreen, S. (2017). Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180-189.

Summers, R., Knappe, D. ve Snoeyink, V. (2011). Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon. J. Edzwald içinde, *Water Quality and Treatment - AWWA 6th Ed.* (s. 14.1 - 14.105). New York: McGraw-Hill.

Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Tokyo: Elsevier.

Tang, L., Yu, J., Pang, Y., Zeng, G., Deng, Y., Wang, J., . . . Feng, H. (2018, 03 15). Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. *Chemical Engineering Journal, 336*, 160-169.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. ve Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*

Uysal, Y. ve Belibağlı, P. (2019). Pektin-nano manyetit kompozit (Pektin-Fe3O4) kullanılarak sulardan nonilfenol etoksilatların giderilmesi. *Pamukkale Univ Muh Bilim Dergisi, 25*(8), 929-937.

Wang, H., Lai, X., Zhao, W., Chen, Y., Yang, X., Meng, X. ve Li, Y. (2019). Efficient removal of crystal violet dye using EDTA/graphene oxide functionalized corncob: a novel low cost adsorbent. *RSC Advances, 9*(38), 21996-22003.

Wang, J., Wang, X., Zhao, G., Song, G., Chen, D., Chen, H., Wang, X. (2018). Polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide intercalated molybdenum disulfide as adsorbents for enhanced removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal, 334*, 569-578.

Wołowicz, A., Wawrzkiewicz, M. (2021). Characteristics and Adsorptive Treatment of Wastewaters Containing Dyes. Inamuddin, M. I. Ahamed, E. Lichtfouse ve A. M. Asiri içinde, *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water* (s. 274-303). Cham, Switzerland: Springer.

Yapar, S., Özbudak, V., Dia, A. ve Lopes, A. (2005). Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 135-139.

Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y. ve Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution, 252*, 352e365.

Zhu, J., Li, J., Wang, C. ve Wang, H. (2019). Anatomy of the Windmill Palm (Trachycarpus fortunei) and Its Application Potential. *Forests*.

ÖZGEÇMİŞ

Adana'da doğdu. İlköğretimi Ahmet Karabucak İ. Okulu, liseyi Seyhan ÇEAŞ Anadolu Lisesi, lisans eğitimimi Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde tamamladı. Mezun olduktan sonra atık su arıtma alanında proses mühendisi olarak çalışmaya başladı. Şu anda Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisansımı sürdürmektedir.