T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN PRİNASI İLE SENTETİK BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

Khalid ALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Khalid ALI

24/08/2016

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ZEYTİN PRİNASI İLE SENTETİK BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

Khalid ALI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2016, 63 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Alaaddin CERİT

Bu çalışmanın amacı düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olma potansiyeline sahip olan zeytin prinası ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sentetik (Metilen Mavisi(MM), Kongo Kırmızısı(KK) ve Metil Turuncusu (MT)) boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasıdır. Adsorban maddenin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), FT-IR ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrofotometrisi (EDX) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda sentetik boyaların farklı başlangıç derişimlerine (100, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mg/L) sahip sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deney ortamları erlenmeyerlere bu çözeltilerden 10'ar mL alınması ve çeşitli dozlardaki (0.05, 0.10, 0.15, 0.20 ve 0.25 g/10 mL) zeytin prinasının da ortama eklenmesi ile hazırlanmıştır. Sabit karıştırma hızında erlenlerin çalkalanması ile yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi, sıcaklık, sulu faz başlangıç pH değeri, boya derişimi ve adsorban dozu gibi değişkenlerin sürece etkileri incelenmiştir. Tez çalışması bünyesinde adsorpsiyon kinetiği ve izotermi üzerine çalışmalar yapıldığı gibi sistemin termodinamiği de incelenmiştir.

Adsorpsiyon dengesine, çalışılan üç boya için de birbirine yakın zamanlarda (180-210 dakika) ulaşılmıştır. Sulu faz başlangıç pH değerinin adsorpsiyon verimine etkisinin ihmal edilebilir boyutlarda olması nedeniyle tüm stok çözeltilerin pH değerleri boyaların doğal pH değerlerinde tutulmuştur. Kinetik araştırmalar zeytin prinası ile üç boya için de adsorpsiyon işleminin görünür ikinci derece kinetik modele uygun davrandığını göstermiştir. İzoterm çalışmalarında Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline; Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonlarının ise Freundlich izoterm modeline uygun olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık etkisinin negatif fakat ihmal edilebilir boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelerden $\Delta G°$ değerinin pozitif, ΔH° ve ΔS değerlerinin de ise negatif olduğu belirlenmiştir.

Bu yüksek lisans tezinde zeytin prinasının sentetik boyaların adsorpsiyonu ve sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeytin prinası, adsorpsiyon, sentetik boyalar, izotermler, denge, kinetik, termodinamik

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF SYNTHETIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH OLIVE POMACE

Khalid ALI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2016, 63 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gulnare AHMETLİ
Asst. Prof. Dr. Alaaddin CERİT

The objective of this study is the removal of synthetic dyes (Methylene Blue (MB), Congo Red (CR) and methyl orange (MO)) from aqueous solutions by adsorption technique using olive pomace that has a potential to be a low-cost and eco-friendly adsorbent. Characterization of the adsorbent material was carried out by Scanning Electron Microscope, FT-IR and Energy-dispersive X-ray spectrophotometers (EDX). Aqueous solutions of dyes with different initial concentrations (100, 250, 500, 1000, 2500 and 5000 mg. L^{-1}) were used in experimental studies. Experimental media were prepared by the addition of 10 mL of each of these solutions and known amounts of olive pomace (0.05, 0.10, 0.15, 0.20 and 0.25 g) into erlenmeyers. Effects of contact time, temperature, aqueous phase pH value, dye concentration and adsorbent dose on the process were investigated in adsorptive studies performed at constant agitation rate. In addition, thermodynamics of the system was also investigated as well as kinetics and isotherms.

The equilibration times were close to each other (180-210 minutes) for the adsorption of all three types of the synthetic dyes studied. The effect of the initial pH of the aqueous phase was observed to be negligible. Therefore, the pH of the stock solutions was not adjusted. Kinetic studies showed that the kinetic data was in agreement with the pseudo second order kinetic model for all three types of the synthetic dyes. In isotherm studies, adsorption of Methylene Blue was observed to be well explained by Langmuir isotherm model; while that of Methyl Orange and Congo Red by Freundlich isotherm model. The effect of the temperature was observed to be in the negative direction; but negligible. The thermodynamic parameters; $\Delta G°$ value was calculated to be positive; while $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ were negative.

In this master thesis, availability of the olive pomace for the adsorption of the synthetic dyes and their removal from aqueous solutions was demonstrated.

Keywords: Olive pomace, adsorption, synthetic dyes, isotherms, equilibrium, kinetics, thermodynamics

ÖNSÖZ

Zeytin Prinası ile Sentetik Boyaların Sulu Çözeltilerden Giderimi başlıklı bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans eğitimi bitirme tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmanın başlangıcından beri sürekli bilgi, hoşgörü, anlayış ve yardımlarını esirgemeyerek beni her zaman destekleyen, önerileriyle ve tecrübeleriyle çalışmalarımı yönlendiren, değerli danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya

Değerli görüş ve önerileri ile çalışmama ışık tutan, bilgi ve önerilerini paylaşan ve çalışmaya yoğun katkıda bulunan Hani ZEİDAN'a

Tüm yaşantım boyunca maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve gelecekte de yanımda olacaklarına inandığım aileme

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Khalid ALI
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Boyalar Ve Çevre 1
1.2. Boyalar Ve Zararlı Etkileri 1
1.3. Arıtma Yöntemleri 3
1.4. Adsorpsiyon ve Temel Tanımlar 4
1.5. Adsorbanlar 6
1.6. Doğal ve Düşük Maliyetli Adsorbanlar 8

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **10**

3.MATERYAL VE YÖNTEM **16**

3.1. Materyal 16
3.1.1. Adsorbat: Sentetik Boyalar 16
3.1.2. Adsorban-Zeytin Prinası 18
3.2. Adsorban Karakterizasyonu 20
3.2.1. Fourier dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi Analizin(FTIR) 20
3.2.2. Tarayıcı Elektron Mikroskopisi (SEM) 20
3.2.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) 20
3.3. Deneysel Yöntemler 21
3.3.1. Adsorpsiyon Deneyleri 21
3.3.2. Kinetik Deneyler 23
3.3.3. Denge Deneyleri 24
3.3.4. Termodinamk Deneyler 24
3.4. Adsorpsiyon İzotermleri 25
3.4.1. Langmuir İzotermi 25
3.4.2. Freundlich İzotermi 26
3.4.3. Temkin İzotermi 26

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA **30**

4.1. Adsorban Karakterizasyonu 30
4.2. Boya Derişimi Analizleri 34
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları 34

4.3.1. Temas Süresinin Etkisi 34
4.3.2. Kinetik Çalışmalar……....37
4.3.3. Sulu çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi..... 40
4.3.4. Adsorban Dozajının etkisi..... 42
4.3.5. Başlangıç Derişimin etkisi 44
4.4. Adsorpsiyon İzotermleri 46
4.5. Parçacık İçi Difüzyon Modeli..... 51
4.6. Sıcaklık ve termodinamiğin etkisi. 52

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 56

6. KAYNAKLAR 58

7. KİŞİSEL BİLGİLER..... 63

SİMGELER VE KISALTMALAR

MM : Metilen Mavisi

KK : Kongo Kırmızı

MT : Metil Turuncusu

PR :Prina

NaCl :Sodyum klorür

HCl :Hidroklorik asit

$\Delta G°$:Standart Gibbs serbest enerji değişimi

$\Delta H°$:Standart Entalpi Değişimi

$\Delta S°$:Standart Entropi Değişimi

Ce :Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalanmaddeninderişimi (mg/L)

Co : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

k_1 : Görünür birinci dereceden kinetic modelinde hız sabiti (dak-1)

k_2 : Görünür ikinci dereceden kinetic modelinde hız sabiti (g/mg dak)

K_F :Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izotermsabiti (mg/g)

K_l :Langmuir izotermsabiti (L/mg)

B_1 :Temkin izoterm sabiti

K_T :Temkin izoterm sabiti

1/n :Freundlich sabiti

AV% : Boyanın adsorbe su yüzdesi

mg :Miligram

mL :Mililitre

q_e : Dengedeki bir gram adsorban başına düşen adsorbe edilmiş adsorbat miktarı

q_m :Adsorpsiyon kapasitesiyle bağlantılı olan Langmuir sabitleri

K_L :Adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir sabitleri

1. GİRİŞ

Büyük kısmı tekstil alanında olmak üzere dünya çapında her yıl on bin çeşitten fazla yedi yüz tonu aşkın boya maddesi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (Banat ve ark., 1996; Robinson ve ark., 2001). Kullanım sonrasında bu boyaların yaklaşık %10-15'inin endüstriyel atıklar ve atık sular içerisinde olduğu tahmin edilmektedir(Forgacs ve ark., 2004). Atık boyaların veya bunları içeren atık suların süreç basamaklarının her bir evresinde veya süreç sonunda koyu renk, yüksek pH, yüksek miktarda çözünmeyen katı, kritik seviyede COD (kimyasal açıdan oksijen ihtiyacı olan maddeler) ve BOD (biyolojik açıdan oksijen ihtiyacı olan maddeler) içeriğine sahip olduğu bilinmektedir (Liakou ve ark., 1997). Bu nedenle atık sulardan sentetik boyaların renginin giderilmesi hem tekstil hem de atık su arıtma tesisleri için önemli sorun olmaya devam etmektedir. Estetik olarak iyi görünmemesi dışında, suda yaşayan organizmalar için bir tehlike arz etmekte olan bu kimyasallar insan sağlığı üzerinde de ciddi sağlık sorunlarına sebep olmakta ve önemli seviyelerde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Suda bulunan küçük miktardaki boya bile (10–50 mg/L) boyaların deşarj edildiği çay, nehir veya deniz gibi su akımlarına ışık girişini azaltır ve bu da sudaki canlıların yaşamını olumsuz yönde etkiler (Nigam ve ark., 2000; Robinson ve ark., 2002).

1.1. Boyalar ve Çevre

Dünyada su kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri de çeşitli endüstrilerden ve üretimlerden deniz, ırmak ve göllere bırakılan atık sulardır. (Laxmi, 2014). Bu nedenle özellikle tekstil, deri, kumaş ve kâğıt gibi endüstrilerin süreç sonu atık sularının çeşitli su kaynaklarına drenajı öncesinde içerdikleri zehirli kimyasallardan arındırılması gerekmektedir.

Doğal su akımlarında ve kaynaklarında sentetik boya kaynaklı atıklara rastlanması endüstriyel ürünlere farklı renklerin verilebilmesi ile başlamıştır. Karmaşık yapıları nedeniyle boyaların birbirlerinden ve diğer maddelerden ayrıştırılmaları zordur ve bu nedenle nüfuz ettikleri atık sulardan giderimi halen zorluğunu ve karmaşıklığını devam ettirmekte olan bir çevre problemidir.

1.2. Boyalar ve Zararlı Etkileri

Sanayide çeşitli atık sularda bulunan boya içerikli atıklar ve atık sular çeşitli canlıların sağlıklarına zarar vermekte hatta kitlesel canlı ölümlerine neden olabilmektedirler. Ayrıca sentetik boyalar alerjik egzama, cilt tahrişi problemi, mutasyon ve kanser için zemin hazırlamaktadır. Bunun

yanında boya üretiminde kullanılan bazı kimyasallar, yüksek derecede zehirli ve kanserojen ve hatta hormonsal bozukluklara bile yol açmaktadırlar. Yani bu sentetik kimyasallar yukarıda bahsedildiği gibi çevre ekosistemine zarar verdiği gibi ekosistemdeki canlıların zarar görmesine ve ne yazık ki ölmesine de sebebiyet vermektedir.

Yapılan çalışmalar sentetik boya içeren suların dolaylı veya doğrudan tüketilmesinin özellikle çocuklarda dikkat bozukluğu, alerji, astım, davranış bozukluklarına, hiper aktivite, mide ve deri hastalıkları ve uyku düzensizliklerine neden olduğunu göstermektedir (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015). Karşıt düşünceler de bulunmasına karşın akademide çalışmalar devam etmekte ve araştırmacılar suda çözünen sentetik boyaların insan sağlığına bahsi geçen etkilerini araştırmaktadır. Bu suların çok düşük derişimlere sahip hallerinin bile dolaylı ya da doğrudan insan sağlığına olan kritik tehlikesi, bu etkileri azaltabilmek ve kontrol altına alabilmek adına tüm dünyada çeşitli çalışmaların başlatılmasına sebep olmuştur. Günümüzde bu çalışmalar her geçen gün artmakta ve elde edilen olumlu sonuçlarla gerek çevre gerek canlı hayatı korunmaya çalışılmaktadır.

Sentetik boyalar atık sular yoluyla insan sağlığına zarar verdikleri gibi ilgili sektörlerde üretimlerde veya fabrikalarda çalışan işçiler için de ciddi bir tehlike arz etmektedir. Özellikle diğer endüstriyel kimyasallar ile bir araya geldiklerinde sentetik boyalar çeşitli rahatsızlıklara veya yan etkilere sebep olma potansiyeline sahiptir.

Tekstil boyaları endüstriyel boyaların büyük bir kısmını oluşturmakta ve bu sınıfta yaklaşık 40,000 ticari isimle birlikte 8,000'den fazla farklı bileşik içermektedir. Son yıllarda ilgili kurum ve kuruluşların almış olduğu önlemler sayesinde fabrikalarda iş ve işçi sağlığı ile ilgili düzenlemeler yapılmış ve çalışanların sağlığını tehdit edecek kimyasalların kullanımı yasaklanmış ve çalışma koşulları iyileştirilmiştir. Fakat günümüzde halen nehir, ırmak, deniz gibi su akımlarına endüstriden bırakılan ve sentetik boya içeren atık suların önüne tam olarak geçilememiş ve bunlara kayda değer bir önlem alınamamıştır. Bunun en önemli sebeplerinden biri sentetik boya ve zararlı kimyasal giderim süreçlerinin karmaşıklığı, yüksek maliyeti ve düşük verimleridir.

Boyaların yapısında bulunan karmaşık yapı ve suda kolaylıkla çözünebilmeleri ve ortama katılabilmeleri nedeniyle, ilgili sanayilerden akarsulara bırakılan atık sular drenaj öncesinde içindeki endüstriyel atıklardan tamamen veya kritik seviyelerin altında derişimlere ulaşılacak şekilde arındırılmalıdır. Bu durum çevre ve özellikle de doğal hayatın devamı açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi ekosisteme atık sular aracılığı ile bulaşan boyaların birçoğunun zararlı etkileri vardır. Bunlar özetle:

a) Sentetik boyalar temas ettikleri organizmalar üzerinde ciddi ve kronik etkiler yaratmaktadırlar. Bu etkilerin şiddeti, temas zamanına ve boyaların derişimine göre değişmektedir.

b) Sentetik boyalar su kaynağına giren güneş ışığını yansıtması nedeniyle suda yaşayan canlıya bu ışınların ulaşmasını engellemektedir.

c) Sentetik boyalar gözle görülebilecek yapıda kimyasallardır. Hatta boyanın çok küçük bir miktarı bile büyük bir su kaynağının görsel ve estetik açıdan iyi görünmemesine yol açabilir.

d) Sentetik boyalar karmaşık moleküler yapıları ve birbirleriyle ilişkileri nedeniyle yaygın kentsel arıtma süreçlerinin uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

e) Sentetik boyaların büyük kısmı çeşitli tepkimeler nedeniyle suda bulunan çözünmüş oksijeni tüketmekte ve ekosistemini negatif yönde etkilemektedir (Singh, 2014).

1.3. Arıtma Yöntemleri

Sentetik boyaların su kaynaklarından ve çevrelerinden uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ortaya konulmuş, bu alanda önemli gelişmeler kaydedilmiş ve halen bunlara devam edilmektedir (Robinson ve ark., 2001; Forgacs ve ark., 2004; Phalakornkule ve ark., 2010).

Sentetik boyaların sulu çözeltilerden giderimi için daha önce çöktürme (sedimentasyon) (Cheremisinoff, 2002), elektrokimyasal pıhtılaştırma (Hai ve ark., 2007; Phalakornkule ve ark., 2010), ozonlama (Slokar ve Le Marechal, 1998), iyon değiştirme (Wu ve ark., 2008), membran filtrasyon (Kim ve ark., 2007), sonokimyasal ayrıştırma (Abbasi ve Asl, 2008), fotokimyasal ayrıştırma (Gupta ve ark., 2007a; Sohrabi ve Ghavami, 2008), elektrokimyasal ayırma (Gupta ve ark., 2007b), kimyasal oksidasyon (Neamtu ve ark., 2004) ve adsorpsiyon (Reddy ve ark., 2012) gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Ayrıca köpükle yüzdürme (flotasyon) ve fotokataliz yöntemleri de bu amaç için test edilmiştir (Lopes ve ark., 2004; Lee ve ark., 2006).

Bu yöntemlerden adsorpsiyon, tasarımındaki basitlik, süreç kolaylığı, zehirli olmayan maddelere karşı inert oluşu ve kolay kontrol edilebilirliği gibi avantajlarından ötürü diğer yöntemlerin önüne geçmiş ve en verimli teknik olarak gösterilmiştir (Saiful Azhar ve ark., 2005; Foo ve Hameed, 2010).

Günümüzde dünyanın pek çok ülkesinde atık sulardaki sentetik boyalarla ilgili yasal yaptırımların ve yasakların artması ile birlikte bu zehirli atık ve kimyasalların en etkili yöntem olarak ortaya sürülen adsorpsiyon ile giderimi üzerine çalışmalara ve araştırmalara hız verilmiştir. Hemen her ayırma işleminde olduğu gibi adsorpsiyon işlemi için de en önemli parametreler sürecin

verimliliği ve ekonomisidir. Diğer bir deyişle süreçte yüksek verimlilik ve minimum maliyet birincil hedeflerdir (Namasivayam ve ark., 2001). Aşağıda kısaca adsorpsiyon işleminin elemanları ve özellikleri verilmiştir.

1.4. Adsorpsiyon ve Temel Tanımlar

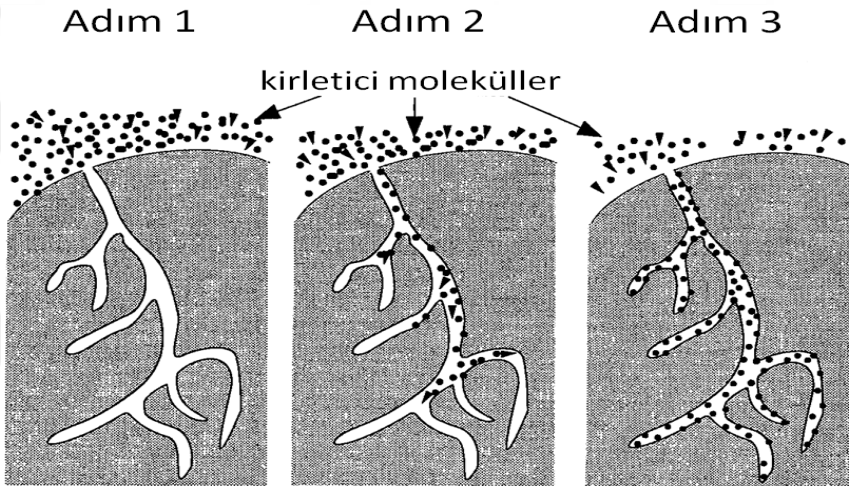
Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında çözünmüş olan moleküllerin sıvı-katı veya gaz-katı dengesine bağlı olarak katı faz üzerinde birikme işlemidir. Adsorpsiyon işleminin sık kullanıldığı endüstriyel uygulamalar şekerin saflaştırılması, suyun arıtılması, su veya organik çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırılması, sıvı fazlı renkli safsızlıkların giderimi, hassas kimyasalların üretiminde ortamdaki nemin giderilmesi olarak gösterir (Rouquerol ve ark., 2013). Adsorpsiyon işleminin başlıca elemanları adsorbat ve adsorbandır.

Adsorbat, sıvı veya gaz fazından ayrılıp katı yüzeyde tutulması veya birikmesi istenen maddeye verilen isimdir. Buna karşın adsorban da adsorbatı bulunduğu sıvı veya gaz fazından ayırıp kendi yüzeyinde biriktirebilen katı maddeye verilen isimdir. Literatürde iki tür adsorpsiyon işleminden bahsedilir: 1) Fiziksel Adsorpsiyon 2) Kimyasal Adsorpsiyon. Bunlardan ilkinde adsorbat molekülleri bulundukları ortamda zayıf Van der Waals kuvvetleri ile adsorban yüzeyi ile etkileşir ve katı fazda birikir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat, adsorban molekülleri ile kurduğu kimyasal bağ sayesinde katı faz yüzeyinde tutulur (Kopecký ve ark., 1996; Oremusová, 2007). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan adsorplanan ikilisi arasında gerçekleşebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki gerekir
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci aşama en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen aşama olmaktadır. Bu durumda eğer akışkan hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son aşama ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk aşamada iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. aşama hız belirleyicidir (Chu ve Chen, 2002; Basibuyuk ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen aşamanın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003).



Şekil 1. Adsopsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon işlemine etki eden başlıca faktörler adsorban miktarı, adsorbat derişimi, çalkalama hızı, sıcaklık, basınç ve yüzey alanı olarak sayılabilir. Özellikle yüzey alanı, adsorpsiyon işleminin yüzeyde gerçekleşiyor olması nedeniyle çok önemlidir. Tahmin edileceği üzere yüzey alanı genişledikçe adsorpsiyon verimi artar. Adsorpsiyon veriminin düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Al-Degs ve ark., 2008). Adsorpsiyon süreci doğası gereği ısı vericidir yani ekzotermik bir süreçtir. Adsorpsiyon izotermiyle anlatıldığı üzere basınç arttıkça (saturation) doyma elde edilene kadar adsorpsiyon belirli bir miktar artmaktadır. Doyma derecesi elde edildikten sonra yüksek basınç uygulanmasına rağmen daha fazla adsorpsiyon meydana gelmemektedir (Oremusová, 2007; Al-Degs ve ark., 2008).

Adsorpsiyon sürecinin mekanizma aşamaları şekil 1'de gösterilmiştir. Adsorpsiyonun ilerleme süreci birbirini izleyen dört adımdan oluşur. Bu basamaklar kısaca:

1. Adsorbatın sıvı hacim evresinden, adsorban parçacığının etrafında bulunan hidrodinamik bağ katmanına geçişi.

2. Bağ katmanı aracılığıyla, film difüzyonu ya da dış difüzyon olarak adlandırılan adsorbanın dış yüzeyine geçişi.

3. Sıvı gözeneklerindeki difüzyon (sıvı difüzyonu) ve iç yüzey boyunca soğrulmuş bölgedeki difüzyon (yüzey difüzyonu) ile birlikte adsorban parçacığının iç kısmına (parçacıklar arası difüzyon ya da iç difüzyon) transferi.

4. Adsorbat molekülleri ve son adsorpsiyon bölgeleri arasındaki enerji etkileşimi (Worch, 2012).

Adsorpsiyon ile ilgili bir diğer önemli husus ise adsorpsiyon enerjisidir. Moleküllerin yüzey atomları ya da molekülleri pozitif yüzeyin serbest enerjisi nedeniyle oldukça kararsız olabilmektedir. Adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir (negatif ΔH) ve oluşan yeni bağlar ile birlikte ortama ısı verilir veya ısı açığa çıkar. Ancak sistemin entropisi de küçük bölgelerdeki azalma ve moleküllerin serbest hareketlerindeki artış nedeniyle sistemin entropisi azalmaktadır (negatif ΔS). Bu nedenle termodinamik açıdan pek çok adsorpsiyon işlemi düşük sıcaklıklarda daha yüksek verimlerde gerçekleşmektedir.

1.5. Adsorbanlar

Tipik doğal adsorbanlar kil mineralleri, doğal zeolitler, oksitler ya da biyopolimerlerdir. Mühendislik ürünü veya sentetik adsorbanlar da karbon-, polimerik ve zeolit adsorbanlar olarak sınıflandırılabilirler. Fakat yüksek maliyetleri pek çok uygulamada kullanılamamalarına sebep olmuştur. Oksitler ve zeolitler, güçlü su emme özellikleri bulunan adsorbanlardır. Özellikle iyonik bileşiklerde tercih edilen adsorbanlardır. Sentetik olarak üretilen adsorbanlar genellikle yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve seçici özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Bir başka önemli özellikleri ise üniform özellikleri sayesinde tekrarlanan işlemlerde genelde benzer veya yakın sonuç vermeleridir. Bu eğilimde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorban-adsorbat davranışlarının bilinmesinin büyük payı vardır. Bu ilişkiye bağlı olarak özel olarak tasarlanan ve üretilen sentetik adsorbanlar ile doğal adsorbanlara kıyasla daha kontrol edilebilir işlemler gerçekleştirmektedir. Diğer taraftan, sentetik adsorbanların maliyetleri doğal adsorbanlara kıyasla genellikle daha yüksektir. Bu

nedenle son yıllarda atıkların ve düşük maliyetli alternatif malzemelerin adsorban olarak kullanımında veya en azından test edilmelerinde önemli bir artış gözlenmektedir.

Doğal adsorbanlar düşük kapasiteli olmalarına karşın göreceli çok daha düşük maliyetleri nedeniyle endüstrinin dikkatini çekmiştir. Özellikle bazı düşük maliyetli doğal adsorbanların sentetik adsorbanlar kadar yüksek verim sağlamaları ile literatürde ve endüstride doğal adsorpsiyonlara olan ilgi daha da artmıştır. Yüzeylerinde barındırdıkları özel fonksiyonel gruplar sayesinde adsorbatlar ile çok güçlü etkileşimler sağlayan bu adsorbanlar ayrıca belirli amaçlar için de modifiye edilebilmektedirler. Fakat sentetik adsorbanlar gibi tasarlanmadıkları veya hangi amaçlar için kullanılabilecekleri önceden bilinmediği için düşük değerli doğal adsorbanların çeşitli uygulamalar için test edilmeleri gerekmektedir. Son yıllarda bu konuda araştırmalar artmıştır.

Günümüzde ne yazık ki pek çok endüstri endüstriyel atık sularını ırmak, çay veya deniz gibi su kaynaklarına bırakmaktadırlar. Fakat drenaj esnasında sistemden uzaklaştırılan bu sular çevre kirliliğine sebep olur ve canlı hayatı için tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle bu sulardaki zehirli madde ve kimyasalların giderilmesi gerekmektedir. Bazı sektörlerde atık sular içerdikleri zehirli toksik maddeler veya üretim için sorun olabilecek kimyasallar uzaklaştırıldıktan sonra sisteme gönderilip üretimde tekrar kullanılabilmektedirler. Bu sayede çok önemli ekonomik kazanımlar sağlanmaktadır. Bazı firmalar bunu bir aşama daha ileri götürüp atık suları içme suyu özelliklerine sahip olabilecek kadar içerdiği yabancı ve zararlı maddelerden temizleyip maddi kazançlar sağladıkları gibi ülke ekonomisine de önemli katkılar sağlamaktadırlar. Fakat özellikle içme suyunun güvenirliliğini garantileyebilmek için içme suyu arıtımında kullanılan adsorbanlar yüksek kalite standartlarını karşılamak zorundadır ve genellikle de sertifikalı olmaları gerekmektedir. Bu nedenle kullanılabilir adsorbanların sayısı sınırlıdır ve öncelikli olarak ticari açıdan aktif edilen karbonlardan veya oksidize edilmiş adsorbanlardan oluşmaktadırlar. Bu işlemler için genellikle sentetik adsorbanlar kullanılır.

Bu sebeple düşük maliyetli doğal adsorbanlar, sonradan sisteme tekrar gönderilecek ve tekrar üretimde kullanılabilecek veya su akımlarına direk drenaj edilecek atık suların arıtımı için daha uygundur. Bu adsorbanların içeriklerinin değişkenlik göstermesi ve kontrol edilmelerinin zor olması nedeniyle içme suyu çalışmalarında kullanımları tavsiye edilmez.

Adsorpsiyon işlemi yüzeysel bir süreç olduğu için adsorbanın yüzey alanı önemli parametrelerden biridir. Doğal adsorbanlar genellikle, mühendislik ürünü aşırı gözenekli adsorbanlardan daha küçük yüzey alanına sahiptir. Büyük yüzey alanı için ön şart, gözenek duvarları tarafından oluşturulmuş geniş iç yüzeye olanak tanıyan materyalin fazla gözenekli olmasıdır.

Mühendislik ürünü adsorbanların iç yüzeyi taneciğin dış yüzeyinden daha büyüktür. Bu nedenle, gözenek büyüklüğünün dağılımı, diğer bir önemli özelliktir. Yapının yanı sıra, yüzey kimyası, özellikle kimyasal sorpsiyon sürecinde kritik öneme sahiptir.

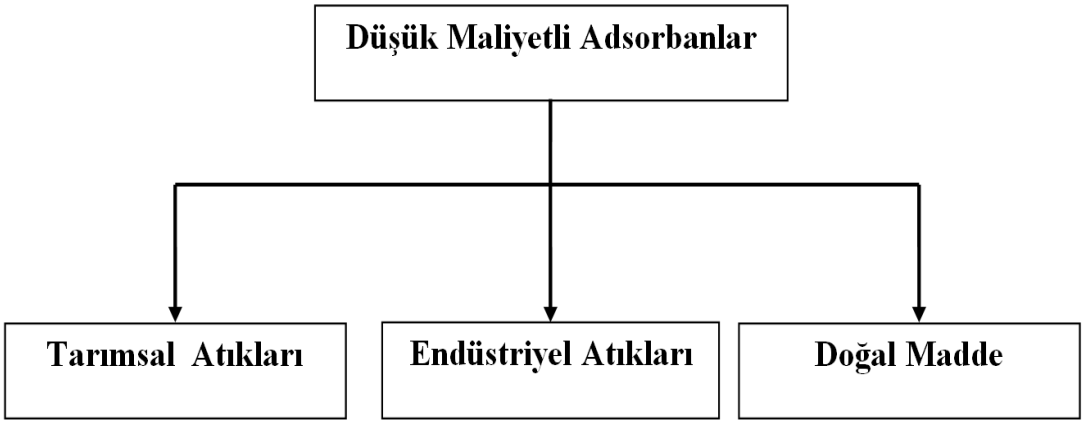
1.6. Doğal ve Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Doğal ve düşük maliyetli adsorbanlar arasında, kil mineralleri ayrıcalıklı bir yere sahiptir. Doğal kil minerallerinin adsorban olarak uygulanması uzun zamandır gerçekleştirilmekte olup halen bu konuda çalışmalar devam etmektedir. Kil minerallerinin ve bentonit (ana bileşim: montmorillonit) ya da temizleyici kil (attapüljit ve montmorillonit çeşitleri) gibi mineral karışımlarının etkin adsorpsiyon özellikleri mineral yapısındaki negatif yük ile ilişkilidir. Bu özellik kil minerallerine özellikle pozitif yüklü kimyasallara tutunma olanağını sağlar. Örneğin, suda çözünmüş Cu^{2+}, Zn^{2+} ya da Cd^{2+} gibi ağır metal katyonları endüstride kil mineralleri ile uzaklaştırılmaktadır. Buna ek olarak tekstil ve diğer atık sulardaki çeşitli boyaların arıtılması sırasında da bu adsorbanlar yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile önemli avantajlar sağlamıştır (Worch, 2012). Ayrıca sorpsiyon kapasitesini artırmak için bu kil mineralleri organik katyonlar veya çeşitli modifiye ediciler kullanılarak daha etkin hale getirilmektedirler.

Son yıllarda, kil mineralleri yanında diğer düşük maliyetli adsorbanlara karşı olan ilgi de artmıştır. Literatürde bu alanda yayınlanmış pek çok çalışma olmasına rağmen bunların sayıları her geçen gün artmaktadır. Bu malzemeler dünyanın pek çok bölgesinde hızla artan sanayileşmenin yol açtığı çevre kirliliği ve ilgili problemlerin çözümü için denenmeye de başlamıştır. Daha önce bu işlemler için yüksek maliyetli sentetik malzemelerin kullanılması üretim maliyetlerini önemli ölçüde artırmış ve hatta bazı firmaların bu işlemlerden kaçmasına ve yasal olmayan işlemlere meyletmesine sebep olmuştur. Buna karşın doğal adsorbanların genelde doğada bol miktarda bulunması veya üretimlerin sonucunda atık olarak ortaya çıkmaları yani maliyetlerinin çok az veya maliyetsiz olması doğal adsorbanları avantajlı bir pozisyona getirmiştir. Bunun sonucu olarak dünyanın çeşitli bölgelerinde tarımsal ve endüstriyel atıkların adsorban olarak değerlendirilmesi üzerine çalışmalar başlamıştır. Hatta son zamanlarda düşük maliyetli adsorbanlar ile ilgili kapsamlı literatür taraması yapılmış yayınlar da yapılmıştır (Worch, 2012). Bu tür adsorbanlar genellikle işlenmeden veya herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda, çeşitli fiziksel veya kimyasal yöntemlerle modifiye edilebilir. Bu malzemelerin pek çoğu çeşitli sentetik çözeltilerde veya endüstriyel atık sularda zehirli boya ve ağır metallerden oluşan kirlenmelerin ortadan kaldırılmasında

uygulanmıştır. Ayrıca bazı çalışmalarda bu malzemeler fenollerin, herbisit ve pestisitlerin giderimi için de test edilmiştir.

Düşük maliyetli adsorbanların adsorpsiyon uygulamaları üzerine araştırmaların kayda değer sayısına rağmen halen pek çok doğal maddenin çeşitli uygulamalar için sistematik olarak araştırılma eksikliği ve belirtilen şartlar altında etkin adsorbanlarla karşılaştırılmayışı bu çalışmalara ihtiyaç duyulmasına neden olmuştur (Worch, 2012).



Şekil 2. Düşük maliyetli adsorbanlar

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüze kadar atık sulardaki kirliliklerin temizlenmesi için çöktürme, membran filtrasyon, ters osmoz gibi pek çok çeşit yöntem denenmiştir. Bunlardan bazıları sadece denemelerde kalmış bazıları ticari olarak uygulanmaya başlamıştır. Yöntemlerin ticarileşmesinde en büyük engel verimlilik seviyeleri ve ekonomik durumlardır. Ayrıca tekniğin işlem esnasında ekstradan çevre kirliliğine sebep olup olmayışı da bir başka etkendir. Geleneksel yöntemlerin kısıtlı ve dar kapsamlı işleyişleri düşünüldüğünde adsorpsiyon işleminin bu amaç için en avantajlı teknik olduğu ortaya çıkmaktadır.

Aktif karbon en yaygın kullanılan ve en etkili adsorban olarak rapor edilmiştir. Fakat yüksek maliyeti aktif karbon ile boya giderim işlemlerinin maliyetlerini yükselttiği gibi bu ilgili endüstriyel ürünlerin satış fiyatlarına da yansımaktadır. Bu nedenle alternatif daha düşük maliyetli ama yine de yüksek verimli adsorbanların keşfedilmesi gerekmektedir. Bir başka alternatif ise atıkların aktif karbon haline getirilmesidir ki bu yol bu atıkların adsorpsiyon işleminde direk kullanılmalarından her durumda daha pahalı olmaktadır.

Doğal adsorbanların adsorpsiyon yöntemi ile zehirli kimyasalların sulu akımlardan ve çözeltilerden giderimi amacıyla kullanılmaya başlanması ile birlikte bu işlemde çok büyük aşamalar kaydedilmiştir. Genellikle ucuz veya bedava olan bu adsorbanlar genellikle tehlikesiz olmaları yanı sıra yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar sayesinde spesifik olarak bazı moleküllerin tutunması için önemli avantajlara sahip olmaktadırlar (Pagnanelli ve ark., 2003) Doğal adsorbanlar ile zehirli kimyasal giderim işlemlerinin en büyük zorluğu sürekli sistem uygulamalarında yaşanmaktadır. Bu nedenle bu adsorbanlarla gerçekleştirilecek adsorpsiyon işlemlerinin çok iyi tanınması ve anlaşılması gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal mekanizmaların anlaşılmasının işlem için en uygun şartların belirlenmesinde büyük yardımı olacağı gibi kullanılan cihazların ve sistemlerin kullanımlarının da daha güvenli yerine getirilmesini sağlayacaktır.

Bu amaçla literatürde pek çok doğal adsorban öncelikle ağır metallerin ve sentetik boyaların sulu akım ve çözeltilerden gideriminde test edilmişlerdir. Genellikle bol miktarda olan ve yöresel bitki veya endüstriyel atıklar bu amaç için denenmiştir. Pirinç kabuğu, fındık kabuğu, mısır koçanı, küspe iliği ve çeşitli killer bunlara örnek verilebilir (Gupta, 2009).

Zeytin özellikle Akdeniz ülkelerinde veya Akdeniz ikliminin yaşandığı bölgelerde yetiştirilir ve genellikle bulunduğu bölgenin lokomotif endüstrilerindendir. Zeytin prinası da zeytinden zeytinyağının çıkartılması veya alınması sırasında ortaya çıkan zeytinin çekirdeği, kabuğu ve etli

kısmından oluşan katı bir tıktır. Doğal olarak Akdeniz bölgesine has bir biyokütledir ve bulunduğu bölgelerde bol miktarda bulunmaktadır. Zeytin prinası zeytinyağının zeytinden çıkartılması esnasında üretimin doğal atığı (herhangi bir kimyasal veya madde içermeyen) olarak ortamda belirir ve ortamdan eldesinde herhangi bir ekstra maliyete ihtiyaç yoktur. Her yıl zeytinyağı üretimi esnasında atık olarak ortama verilen zeytin prinasının miktarı Akdeniz bölgesindeki ülkelerdeki zeytin endüstrilerinin hacimleri göz önünde bulundurulduğunda kolayca tahmin edilebilir. Eski Roma zamanlarında yabani otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen zeytin prinasının günümüzde kullanım alanı artmaktadır. Yakıt, gübre, büyük baş hayvanlar için yem, yol yapımında katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen zeytin prinası yüksek enerji içeriği nedeniyle yakıt amaçlı da kullanılabilir. Bitkisel yağlar ve prina, kükürt içermeyen alternatif yakıt olma potansiyeller, nedeniyle dikkat çekmişlerdir (Dağdelen, 2012). Örneğin, Ürdün'de preslenen prina evlerde ve güç fırınlarında yakıt olarak kullanılırken diğer taraftan ticari olarak satılan mangal kömürlerinin bir kısmı kuru prina içerir. Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere de bağlı olmak üzere prinanın ısıl değeri değişse de prinanın yakıt amaçlı kullanımı büyük potansiyeller içermektedir (Güneysu, 2003).

Zeytin prinasının adsorban olarak kullanımı üzerine ilk çalışmayı İtalyalı araştırmacılar gerçektirmişlerdir. Pagnanelli ve arkadaşları (2003) zeytin prinasının ağır metallerin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılabilme potansiyelini görmüşlerdir. İlk yayınlarında adsorbanın karakterizasyonunu ve denge modelini ortaya koyan araştırmacılar deneylerinde kurşun (Pb), bakır (Cu) ve kadmiyum (Cd) metallerinin tek bileşenli sulu çözeltilerini kullanmışlardır. Yazarlar adsorpsiyon işlemi için temel aktif sitelerin zeytin prinası yüzeyindeki karboksilik ve fenolik grupların olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında sulu fazdaki hidrojen molekülü ve adsorplanacak metal iyon arasındaki rekabete dayalı bir denge modeli geliştirmişlerdir (Pagnanelli ve ark., 2003).

Araştırmacılar bunu takip eden çalışmalarında tek (Cu veya Cd) ve çift (Cu+Cd) bileşenli sulu çözeltilerden bir önceki çalışmada kullandıkları metalleri zeytin prinası ile uzaklaştırmaya çalışmışlardır (Pagnanelli ve ark., 2005). Proton molekülleri ve metaller arasındaki rekabeti farklı başlangıç sulu faz pH değerlerinde incelemişlerdir. Zeytin prinasının aktif sitelerin asit-baz ilişkileri potansiyometrik titrasyon tekniği ile belirlenirken Langmuir ve ideal olmayan rekabetçi adsorpsiyon modellerin sürecin tanımlanmasında kullanılabileceği belirtilmiştir. Deneysel veriler tek bileşenli sulu çözeltilerde proton derişiminin azalması ile birlikte adsorplanan metal miktarının arttığını göstermiştir. Bu sonuç titrasyon eğrisinde gözlenen aktif sitelerin iyonlaşması ile uyum içindedir. İki bileşenli çözeltiler ile gerçekleştirilen çalışmalarda metal türlerinden birinin derişiminin artması ile

diğerinin adsorpsiyon veriminin azaldığı rapor edilmiştir. Bu eğilimin şiddeti Cd için Cu'ya nazaran daha büyük olmuştur. Araştırmacılar ikili sistemlerin sonuçlarının tahmin edilmesi sırasında tek bileşenli çözeltiler ile elde edilen sonuçların kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Aynı araştırmacılar bir sonraki çalışmalarında zeytin prinasını kimyasal yöntemlerle modifiye etmişler ve metal uzaklaştırma giderimine etkilerini incelemişlerdir (Martin-Lara ve ark., 2008). Ayrıca işlem esnasında aktif sitelerin asit-baz ilişkileri de gözlenmiştir. Araştırmacılar zeytin prinasının hidrojen peroksit ve fosforik asit ile modifiye etmişler ve modifiye edilmeyen zeytin prinası ile karşılaştırmayı planlamışlardır. Yüzeydeki karboksilik ve fenolik grupların miktarı için yapılan analizlerde aktif site sayısın en çok fosforik asit modifiyesi sonrasında ulaşıldığını belirtmişlerdir. Cu ve Cd metallerinin tek bileşenli sulu çözeltileri ile sabit başlangıç pH değerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları adsorban modifiyesinin etkisini göstermiştir. Her iki metal türü içinde modifikasyonun artan adsorpsiyon verimliliği sağladığı gözlenmiştir. Beklenildiği üzere fosforik asit ile modifiye edilen zeytin prinası ile daha yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Fosforik asit modifiyeli zeytin prinası adsorbanı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu ve Cd için sırasıyla 0,48 mmol/g ve 0,10 mmol/g olarak bulunmuştur. Sonuçları seçici uzaklaştırma verimi üzerine de inceleyen araştırmacılar fosforik asit modifiyeli zeytin prinasının Cd için daha seçici olduğunu rapor etmişlerdir.

Malkoç ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları çalışmalarında Cr^{+6} ağır metalini zeytin endüstrisi atığı zeytin prinası ile uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Kesikli ve kolon sistemlerde adsorpsiyon işlemini çalışan araştırmacılar termodinamik verileri sonucunda sürecin kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen çalışmalarda akış hızı, metal iyonu derişimi gibi değişkenlerin uzaklaştırma verimini etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi pH 2 değerinde elde edilmiştir. Giderim veriminin akış hızı ile birlikte azalırken başlangıç metal derişimi ile arttığı gözlenmiştir. Araştırmacılar deneysel verileri analiz etmek için Adams-Bohart modelinden yararlanmışlardır (Malkoc ve ark., 2006).

Takip eden çalışmalarında aynı araştırmacılar Ni^{+2} iyonunun sulu akımlardan uzaklaştırılması üzerine termodinamik ve kinetik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Nuhoglu ve Malkoc, 2009). Kesikli yürütülen deneylerde adsorbat derişimi, adsorban dozu, çözelti pH değeri, karıştırma hızı, ve sıcaklık gibi parametrelerin işleme etkileri incelenmiştir. En yüksek giderim yüzdesi pH=4'de elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denge deneyleri verilerin Temkin ve Langmuir izoterm modelleri ile uyum içinde olduğunu ortaya koymuştur. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeline göre 60°C'de 14,80 mg/g olarak rapor edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması FTIR tekniği ile araştırılmıştır. Termodinamik sonuçlar sürecin kendiliğinden, endotermik ve geri

dönüşümsüz olduğunu ortaya koymuştur. Kinetik verinin tanımlanmasında çeşitli kinetik modellerden yararlanılmış ve uygun modelin görünür ikinci derece kinetik modeli olduğu belirtilmiştir (Nuhoglu ve Malkoc, 2009).

Banat ve arkadaşları (2007) ise zeytin prinası ile zeytin prinasının kömüleştirilmesi ile elde edilmiş çar malzemesini birlikte metilen mavinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanmışlardır. Kesikli sistemlerde gerçekleştirilen deneylerde boyanın %80'i uzaklaştırılmıştır. Bu verimin elde edildiği şartlar boya derişimi için 10 mg/mL ve adsorban dozu 45 mg/mL olarak not edilmiştir. Zeytin prinası miktarının artması ile birlikte boya giderim veriminin arttığını belirten araştırmacılar boya derişiminin artması ile birlikte de birim kütle adsorban başına düşen adsorplanan boya miktarının arttığını tespit etmişlerdir. Kinetik deneyler verinin görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiğini belirtmişlerdir (Banat ve ark., 2007).

Yunanistan'dan Stasinakis ve arkadaşları (2008) zeytin prinasını başka tür bir maddenin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için test etmişlerdir. Çalışmada sulu fazdaki fenolleri uzaklaştırmayı hedefleyen araştırmacılar zeytin prinasını çeşitli modifikasyonlara tabi tutmuşlardır. Isıl ve kimyasal işlemlerden geçen adsorban dozunun 10 g/L ve toplam fenol derişiminin 50 mg/L olduğu durumlarda fenollerin %40'ındna fazlasını adsorplamayı başarmışlardır. Ağır metallerle elde edilen sonuçlara benzer olarak kinetik veri görünür ikinci derece kinetik model ile uyum sağlamıştır. Fenol giderim yüzdesi adsorban miktarı ve sulu faz pH değeri ile birlikte artarken, artan parçacık boyutu ile birlikte azalmıştır. Denge verileri başarılı bir şekilde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile tanımlanabilmiştir. Sabit yataklı sistemlerde gerçekleştirilen çalışmalar düşük akış hızı ve parçacık boyutu ile daha yüksek giderim verimleri elde edildiğini göstermiştir. Araştırmacılar rejenere edilen adsorbanın tekrar kullanılmaya uygun olmadığını belirtmişlerdir (Stasinakis ve ark., 2008).

2009 yılında yayınlanan çalışmada Akar ve arkadaşları zeytin prinasını sentetik boyaların sulu çözeltilerden gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır (Akar ve ark., 2009). Bir reaktif tekstil boyası olan RR198'in sulu akımlardan giderimi üzerine yürütülen deneysel çalışmalarda sentetik çözeltiler kullanıldığı gerçek atık sular ile de çalışılmıştır. 3,0 g/L adsorban dozu seviyesinde dengeye ulaşmak için 40 dakika gerektiğini belirten araştırmacılar en yüksek giderim verimine pH=2'de ulaşmışlardır. Diğer çalışmalar ile tutarlı bir şekilde kinetik verilerin en iyi görünür ikinci derece kinetik modeli ile açıklandığını belirten yazarlar termodinamik verileri sayesinde işlemin kendiliğinden ne ekzotermik olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuçları FTIR ve SEM ile de analiz eden Akar ve arkadaşları (2009)gerçek atık su ile de başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Bulgular zeytin prinasının ağır metallerin yanında sentetik boyaların sulu fazlardan giderimi içinde uygun bir adsorban olduğunu açıkça ortaya koymuştur (Akar ve ark., 2009).

Aziz ve arkadaşları (2009) çalışmalarında zeytin prinası ile kadmiyum (Cd^{+2}) metalini ve kömür katranı boyasını (safranine) adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmayı araştırmışlardır. Deneylerde derişik sülfürik asit ile modifiye edilen zeytin prinası kullanılmıştır. Üretilen adsorbanı çeşitli karakterizasyon teknikleri ile tanımlayan araştırmacılar çeşitli adsorpsiyon değişkenlerinin (pH, temas süresi ve derişim etkisi) uzaklaştırma sürecine etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun 15 dakikada dengeye ulaştığını belirten yazarlar süreçte temel mekanizmanın iyon değiştirme olduğunu rapor etmişledir. Diğer çalışmalarla benzer şekild görünür ikinci derece kinetik modelin kinetik veri için en uygunu olduğu tespit edilmiştir. Süreç veriminin sulu faz pH değerinden etkilenmediğini belirten Aziz ve arkadaşları izoterm modelleri arasından Langmuir modelinin denge verileri ile uyum içinde olduğunu rapor etmişlerdir (Aziz ve ark., 2009).

Öncel ve arkadaşları (2011) ise metil eflatun boyasının sulu çözeltilerden giderimi ve adsorpsiyonu için zeytin prinasını adsorban olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar zeytin prinasını adsorpsiyon işlemi öncesinde 100 meshlik elekten geçirip saf suyla yıkadıktan sonra hidroklorik asit ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon işlemine çözeltideki başlangıç boya derişimi, sulu faz pH değeri, sıcaklık ve temas süresi gibi süreç parametrelerinin etkileri irdelenmiştir. Maksimum boya giderimine %97,42 olarak ulaşılmıştır. Sonuçlar adsorpsiyon veriminin artan başlangıç boyar madde derişimi ve pH ile arttığı, artan sıcaklık ile azaldığını göstermiştir. Ayrıca parçacık boyutunun işleme etkisi de incelenmiş, parçacık boyutu küçüldükçe uzaklaştırma veriminin de azaldığı görülmüştür. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun parçacık arası difüzyon modeline, denge ve sıcaklık çalışmaları ise verilerin Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğunu göstermiştir. Ayrıca termodinamik incelemeler yapılmış ve $\Delta G°$, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerlerinin negatif olduğu tespit edilmiştir(Öncel1 ve ark., 2012)

Koçer ve Acemioğlu (2015) ise bazik yeşil 4(BG4) boyasını sulu fazlardan uzaklaştırırken zeytin prinasından yararlanmıştır. FTIR, SEM gibi tekniklerle karakterize edilen adsorbanın kullanıldığı deneylerde temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç boya derişimi, adsorban dozu ve iyonik kuvvet gibi sistem değişkenlerinin işleme etkisi incelenirken ayrıca desorpsiyon, izoterm, kinetik ve termodinamik incelemelerde de bulunulmuştur. Artan derişim, sıcaklık ve pH ile adsorpsiyon verimi artarken, iyonik kuvvet ile azalmıştır. Asidik ve alkali hallerde desorpsiyon çok düşük verimlerde seyrederken kinetik veriler görünür ikinci derece model ile uyum sağlamıştır. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 41,66 mg/g olarak hesaplanmıştır (Koçer ve Acemioğlu, 2016).

Bizim bilgilerimize göre ülkemizde daha önce zeytin prinasının adsorban olarak kullanıldığı yüksek lisans tezleri yürütülmüştür. 2012 yılında Selçuk Üniversitesi'nde yürütülen çalışmada Hatice Bozkan hiçbir modifikasyona tabi tutmadan kullandığı zeytin prinasını metilen mavisi ve kristal

eflatun boyalarını sulu çözeltilerden gideriminde kullanmıştır Optimum değerlerin belirlenmesine çalışılan çalışmada metilen mavisi için optimum süre 60 dakika, sıcaklık 25 C, adsorban dozu 175 mg/200 mL, karıştırma hızı 250 rpm ve pH 10 olarak bulunmuştur. Aynı parametreler kristal eflatun için sırasıyla 120 dakika, 25 C, 175 mg/20 mL, 200 rpm ve pH 10 dır. Araştırmacı yüksek lisans tezinde ayrıca kinetik ve termodinamik çalışmalar da yürütmüştür.

Bir başka yüksek lisans tezi çalışmasında Kilis Üniversitesi'nden Sevgi Dağdelen (2012) zeytin prinasını sulu çözeltilerden Remazol Brillant Mavi boyasının gideriminde adsorban olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon işleminin temas süresinden önemli ölçüde etkilendiğini belirten araştırmacı adsorpsiyon sürecine çözelti derişimi, pH ve sıcaklığın etkisini incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyon veriminin başlangıç boyar madde derişimi ve sıcaklık ile arttığını, artan çözelti pH değeri ile azaldığını gözlemiştir. Çalışmada giderim süreci için en uygun adsorpsiyon şartlarının 50°C ve pH=3 olduğu rapor edilmiştir. İncelenen tüm deneysel şartlar altında adsorpsiyon veriminin % 89,15 ile %100 arasında değiştiği belirtilmiştir. Kinetik incelemelere göre, Remazol Brillant Mavi'nin zeytin prinası ile adsorpsiyonunun görünür ikinci derece kinetik modele ve partikül içi difüzyona uyduğu saptanmıştır. İzoterm incelemelerine göre ise işlemin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik incelemelerde de bulunan araştırmacı standart serbest Gibbs enerjisi ($\Delta G°$) değişimi değerinin negatif fakat standart entalpi ($\Delta H°$) ve standart entropi (ΔS°) değişimlerinin pozitif olduğunu tespit etmiştir. (Dağdelen, 2012).

Yine aynı üniversiteden Oğuzhan Koçer yüksek lisans tezinde malaşit yeşilini zeytin prinası ile sulu çözeltilerden uzaklaştırmıştır. Araştırmacının sonuçları ve bulgularına daha önce yukarıda (Koçer ve Acemioğlu, 2016) yer verilmiştir.

Görüldüğü üzere şimdiye dek zeytin prinası ile adsorpsiyon işlemi üzerine literatürde kayda değer çalışma gerçekleştirilmiştir. Fakat halen zeytin prinasının anyonik boyaların adsorpsiyonu esnasında kullanımına dair bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile birlikte literatürde ilk defa Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu sulu çözeltilerden zeytin prinasının adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Ayrıca sonuçlar daha önce çalışılmış bir katyonik boya türü olan Metilen Mavisi sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

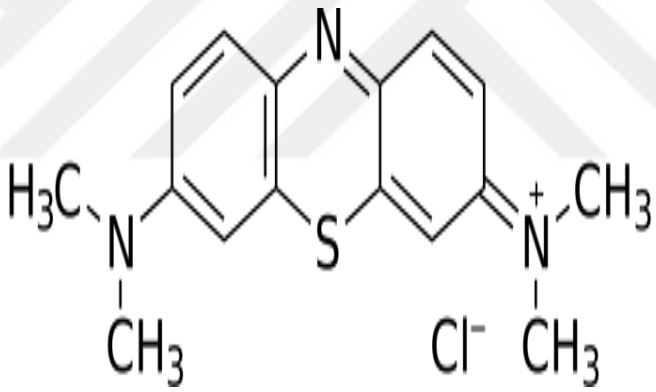
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Adsorbat: Sentetik Boyalar

3.1.2.1. Metilen Mavisi

Metilen Mavisi bir katyonik boyadır ve ilk defa Alman kimyacı Heinrich Caro tarafından 1876 yılında hazırlanmıştır. Moleküler formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olmakla birlikte heterosiklik aromatik kimyasal bir bileşiktir. Endüstriyel biyoloji ve kimyanın pek çok alanında birçok kullanıma sahiptir. Oda sıcaklığında katı toz haldedir, kokusuzdur ve koyu yeşil haldedir. Suda çözündüğünde mavi bir çözelti oluşturur. Hidratlaştırılmış şekli, tek bir Metilen Mavisi başına 3 su molekülüne sahiptir. Çalışmada kullanılan Metilen Mavisi Merck firmasından tedarik edilen (C.I.NO. 52015, 15943. 0025) kodlu üründür. Çalışmada kullanılan tüm sulu Metilen Mavisi çözeltileri iki kez damıtılmış ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



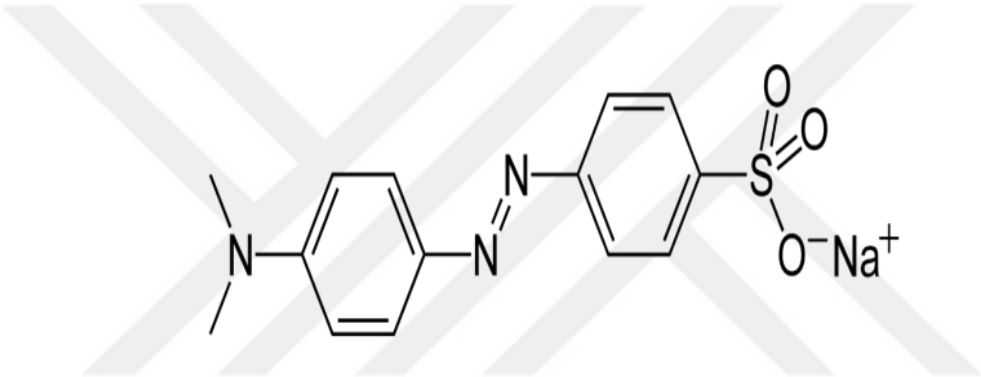
Şekil 3. Metilen Mavisi'nin kimyasal formülü

Çizelge 2. Metilen Mavisi'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metilen Mavisi Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Molekül Ağırlığı	319 g/mol
Erime Noktası	180°C
Suda Çözünürlük	35.5 g/L
Renk	Okside formda koyu mavi-yeşil

3.1.2.2. Metil Turuncusu

Metil Turuncusu tekstil ürünlerinin boyanmasında ve renklendirilmesinde kullanılan yoğun renkli bir bileşiktir. Kimyacılar genellikle Metil Turuncusu'nu asitlerin titrasyon işleminde gösterge olarak kullanırlar. Kırmızıdan (pH 3,1 iken) Turuncu-sarı renge (pH 4,4 iken) dönüşür. Moleküler formülü $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$'dir. Metil Turuncu renk değişiminin tam haline sahip değildir fakat daha kısa bitiş noktasına sahiptir. Çalışmada kullanılan Metil Turuncusu Merck firmasından tedarik edilen (C.I. NO. 13025, 01322. 0025) kodlu üründür. Çalışmada kullanılan tüm sulu Metil Turuncusu çözeltileri iki kez damıtılmış ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



Şekil 4. Metil Turuncunun kimyasal formülü

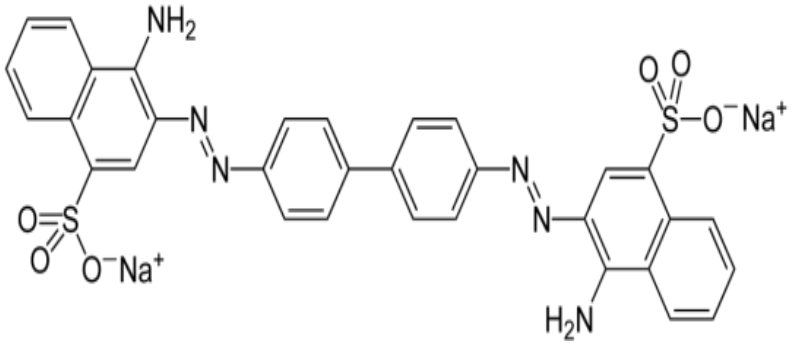
Çizelge 3. Metil Turuncunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metil Turuncu Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Molekül Ağırlığı	327.33 g/mol
Yoğunluk	1.28 g/cm^3, solid
Erime Noktası	>300°C
Suda Çözünürlük	0.5 g/100 mL (20°C)

3.1.2.3. Kongo Kırmızısı

Kongo Kırmızısı (KK) anyonik bir boyadır. İlk kez Paul Bottiger tarafından 1883 yılında sentezlenmiştir. Moleküler formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$'dir. Bir diyazo boyadır. Kongo Kırmızısı, kırmızı kolloidal çözelti ortaya çıkararak suda çözünür. Çözünürlüğü, etanol gibi çözücülerde daha yüksektir. Rengi maviden kırmızıya dönüştüğü için pH göstergesi olarak kullanılabilir. Çalışmada

kullanılan Kongo Kırmızısı Merck firmasından tedarik edilen (C.I.No.22120, 013400025) kodlu üründür. Çalışmada kullanılan tüm sulu Kongo Kırmızısı çözeltileri iki kere damıtılmış ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



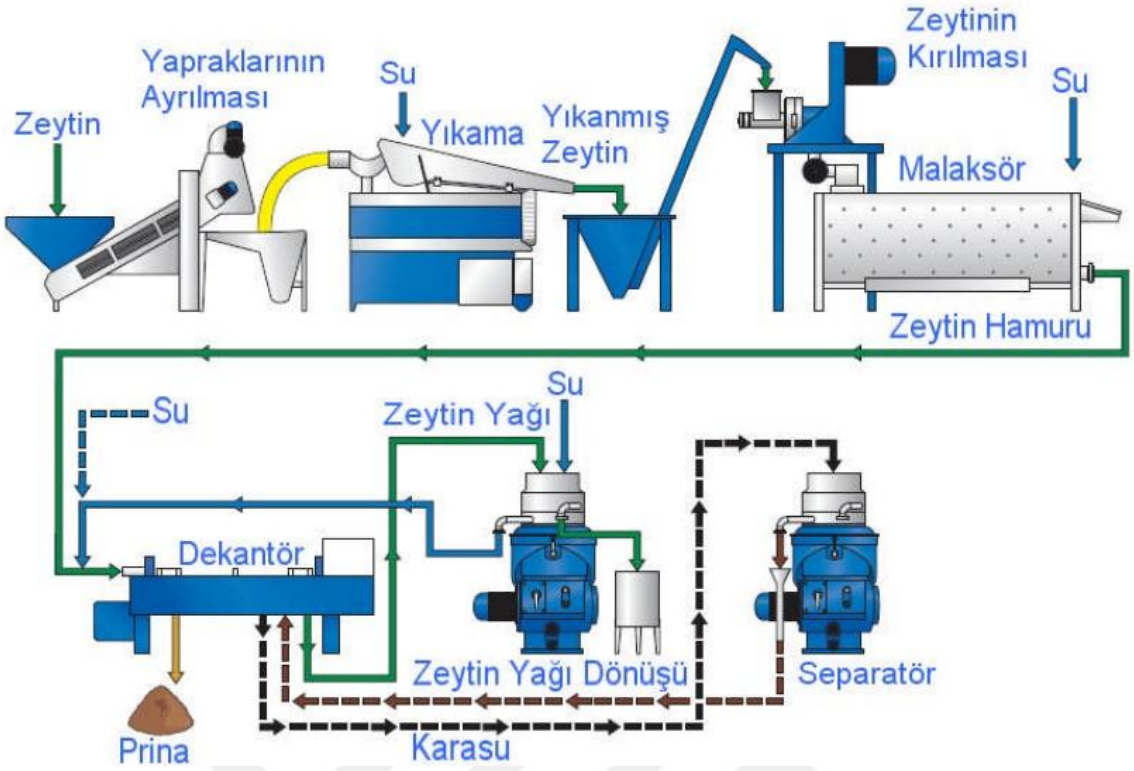
Şekil 5. Kongo Kırmızısı'nın kimyasal formülü

Çizelge 4. Kongo Kırmızısı'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri

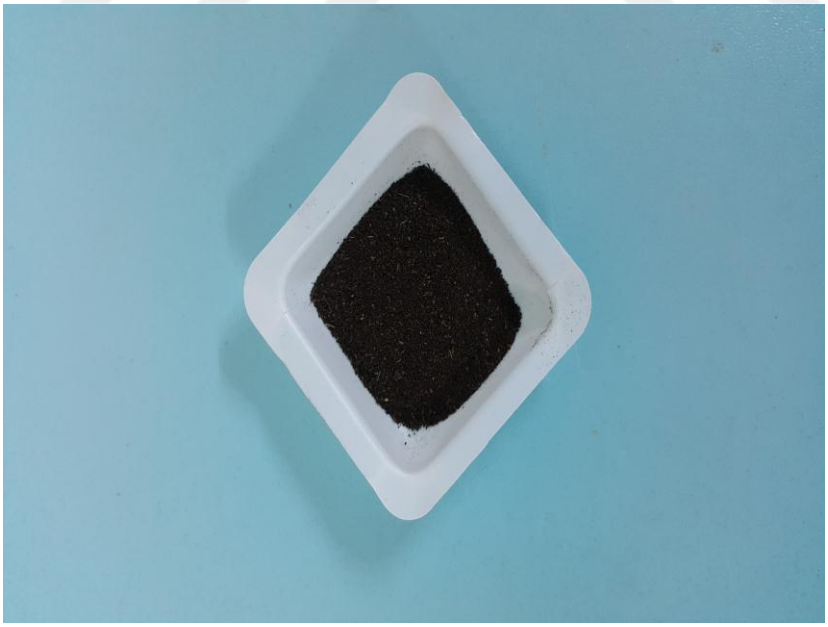
Kongo Kırmızısı Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Molekül Ağırlığı	696.663g/mol
Erime Noktası	36 °C
Suda Çözünürlük	3.3g/100ml

3.1.2. Adsorban: Zeytin Prinası

Bu araştırmada sentetik boyaların adsorpsiyonu işleminde adsorban olarak zeytin prinası kullanılmıştır. Zeytin prinası (PR) şehrimizin çevresinde bulunan yerel zeytinyağı üreticilerinden temin edilmiştir. Teknolojisine bağlı olarak zeytin genellikle %2-12 arasında yağ içerir.(Akın, 2010) Endüstride hidrolik baskı, kuru baskı ve santrifüj yöntemleri ile zeytinyağı üretilebilmektedir. Santrifüj yöntemi, üç fazlı sistem ve iki fazlı sistem olarak ikiye ayrılır. Üç fazlı sistemlerde yağ, karasu ve pirina olarak üç ürün oluşmaktadır. İki fazlı sistemlerde ise yağ ve karasu ile prina olmak üzere iki ürün oluşmaktadır. Farklı yöntemlerle elde edilen zeytin prinasının yağ, nem ve katı madde içeriği de doğal olarak değişmektedir.



Şekil 6. Zeytinyağı üretiminde zeytin prinasının elde edilmesi



Şekil 7. Zeytin prinası (Adsorpsiyon işlemi öncesi)

3.2. Adsorban Karakterizasyonu

3.2.1. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi Analizi (FTIR)

FTIR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-4500 cm^{-1} dalga boyu arasıdır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saflığı hakkında bilgi vermez.

3.2.2. Tarayıcı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Tarayıcı Elektron Mikroskopisi, katıların yüzeylerini elektron ışınları ile tarayarak görüntülerini veren bir elektron mikroskobudur. Elektron ışınları, çeşitli sinyaller üreten malzemenin yüzeyindeki atomlara vurur ve bu sinyaller, elektron detektörü ile tespit edilir. Yüzeydeki elektriksel aktivite, örneklerin Tarayıcı Elektron Mikroskopisi ile tanımlanması için en önemli ölçüttür. Örneğin, numuneler hazırlanırken iyonlaşmadan korumak amacıyla altın ile kaplanırlar.

3.2.3. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX)

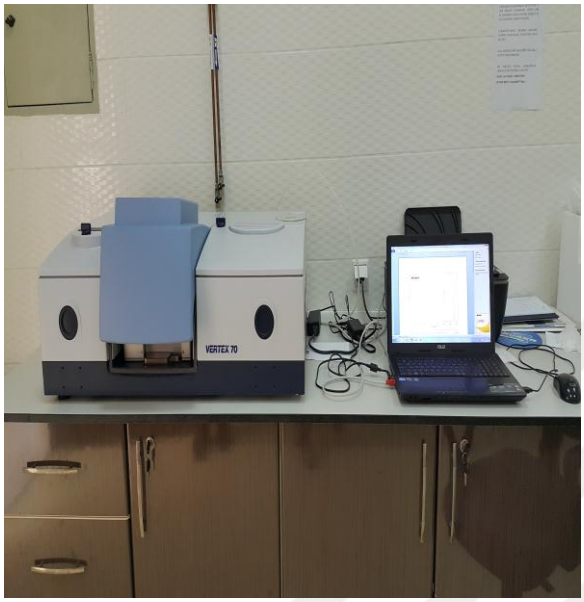
Enerji dağılımlı X-ışınları yörünge gözleminde, yarı iletken bir detektör, fotonlara giren enerjiyi ölçer. Detektörün çalışması için, sıvı nitrojen ile ya da Peltier soğutucu tarafından soğutulmalıdır. Enerji dağılımlı x-ışınları yörünge gözlemi, elektron mikroskoplarında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Çizelge 5'de zeytin prinasının karakterizasyonunda kullanılan cihazların listesi, üreticileri ve işlevleri verilmiştir. Şekil 8 ve 9'da ise bunlardan bazılarının resimleri verilmiştir.

Çizelge 5. Zeytin prinasının karakterizasyonunda kullanılan cihazların listesi

Cihaz İsmi	Marka	İşlev
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	Vertex 70	Örneklerdeki organik bileşikleri belirlenmesi
Scanning Electron Microscope (SEM)	Bruker EVO/LS10	Prina örneklerinin yapısı ve boyutları hakkında bilgi edinme ve malzeme morfolojisinin incelenmesi

Energy-dispersive X-rayspectrophotometers(EDX)	Bruker EVO/LS10	Numunelerin elementel analizi ve kimyasal karakterizasyonu



Şekil 8. (FTIR)



Şekil 9. (SEM)-(EDX)

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Farklı ilk derişime (100, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mg/L) sahip sentetik boyaların sulu çözeltileri Millipore Saf Su Sisteminden elde edilmiş ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her birinin 10 mL'si, 150 rpm hızda, 50 mL'lik erlenler içinde, prinanın bilinen miktarları (0,05, 0,1, 0,15, 0,2 ve 0,25 g) ile çalkalama banyosunda temas ettirilmiştir. Sonuç kısmında belirtildiği gibi dengeye gelme süresi Metilen Mavisi için 180 dakika, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu için ise yaklaşık 210 dakikadır. Ancak denge araştırmalarının veri güvenliği için tüm deneyler 240 dakika (4 saat) sürdürülmüştür. Çalışmada katı ve sulu fazların mükemmel teması için bir çalkalamalı su banyosu (Jeiotech) yardımıyla her iki faz çalkalanmıştır. Sıcaklık etkisinin gözlendiği çalışmalar haricinde tüm deneyler 298 K'da gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaşıldıktan sonra karışım, sıvı ve katı fazların ayrılması için 5 dakika boyunca 5000 rpm hızda santrifüjlenmiştir. Keskin bir ayırım elde edilmiş ve sulu faz adsorpsiyon ortamından (erlenlerden) dikkatlice alınmıştır.

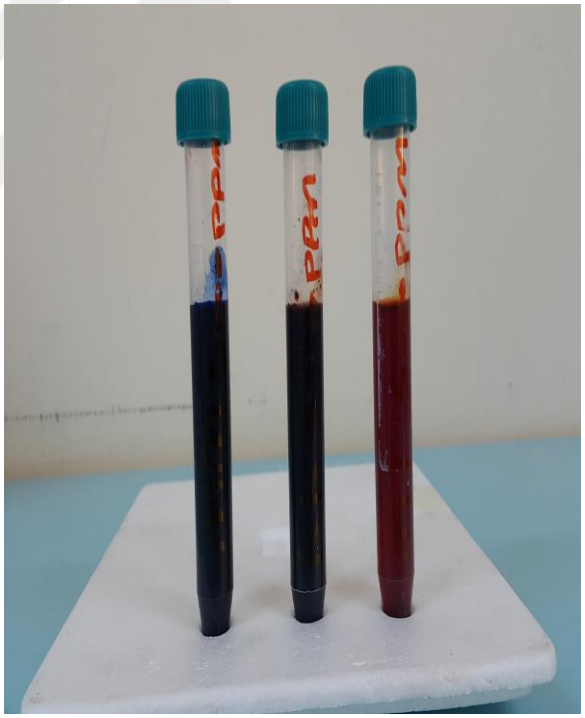
Sulu fazdaki boya derişimi UV–Vis Spektrofotometre (Shimadzu UVmini-1240) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için maksimum (λ_{max}) absorbansın elde edildiği dalga boyları sırasıyla 661, 464 ve 495 nm olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve bu sentetik boyaların derişimlerinin belirlenmesi için uygun oldukları görülmüştür. Zeytin prinası tarafından adsorplanmış veya tutulmuş sentetik boyar madde miktarı sulu fazdaki boya derişiminin adsorpsiyon öncesi ve sonrası arasındaki değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ise Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{c_o - c_e}{m} \cdot V \qquad (1)$$

Denklemde, C_o ve C_t boyanın sulu çözeltideki ilk ve son derişimini; q_e, adsorpsiyon kapasitesini ve m de adsorban miktarını göstermektedir.



Şekil 10. 5000 mg/L derişimine sahip MM, KK ve MT çözeltileri (adsorpsiyon öncesi)



Şekil 11. Adsorpsiyon işlemi sonrası başlangıç derişimi 5000 mg/L olan sentetik boya çözeltileri



Şekil 12. 100 mg/L derişime sahip MM, KK ve MT çözeltileri (adsorpsiyon öncesi)



Şekil 13. 100 ppm MM, KK ve MT, zeytin prinası ile adsorpsiyon sonrası

3.3.2. Kinetik Deneyler

Kinetik deneyler 150 rpm çalkalama hızı ve 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı ve boya derişimi kinetik çalışmalarda sabit tutulmuştur. Boya çözeltisinden 10'ar mL ve miktarı önceden belirlenmiş zeytin prinası erlenlere aktarılmıştır. Bu şekilde aynı adsorban miktarı ve derişime sahip çözeltileri içeren birçok erlen hazırlanmış ve çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Birbirine eş özeliklere sahip bu deneylerin her biri farklı zamanlarda çalkalamalı su banyosundan alınmış yani adsorpsiyon işlemi sonlandırılmış ve kinetik veri ve grafiği elde edilmiştir. Kinetik çalışmalarda Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu derişimleri sırasıyla 2500-, 250- ve 250 mg/L olarak sabitlenmiştir. Çalışmalardaki adsorban miktarı da sırasıyla 0,15 g, 0,1 g ve 0,1 g olarak alınmıştır.

Tüm erlenler 20 dakikadan 300 dakikaya kadar değişen zaman süreleri için 150 rpm ve 298 K'de çalkalanmıştır. Çalkalama kabından alınan erlenler 5 dakika boyunca 5000 rpm hızda santrifüj edilmiş ve katı ve sıvı faz birbirlerinden ayrılmışlardır. Sulu fazın dikkatlice ortamdan alınması

sonrasında ortamdaki boya derişimi UV–Vis spektrofotometre (Shimadzu UVmini-1240) kullanılarak ölçülmüştür.

3.3.3. Denge Deneyleri

Denge deneyleri genellikle adsorban miktarı veya boya derişimi değişkenlerin biri sabit tutulup diğerinin değiştirilmesiyle yürütülmüştür. 100 ppm ile 5000 ppm arasında değişen derişimlere sahip boya çözeltilerinden 10 mL alınıp erlenlere aktarılmıştır. Daha sonra 0,05 ile 0,25 g arasında değişen miktarlarda zeytin prinası bu erlenlere eklenmiştir. Tüm erlenler, 240 dakika boyunca yani dengeye ulaşıncaya kadar 150 rpm hızda ve 298 K'de çalkalanmıştır. Çalkalaması su banyosundan alınan deneyler çok hızlı bir şekilde santrifüj tüplerine aktarılmış ve 5 dakika boyunca 5000 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj ile her iki faz birbirinden mükemmel bir biçimde ayrılmış, adsorpsiyon sonrası sulu fazdaki boya derişimi UV UV–Vis spektrofotometre (Shimadzu UVmini-1240) ile ölçülmüştür. İşlemin yüzdesel başarısını göstermek için "Adsorpsiyon Verimi (%AV)" tanımlanmıştır. Denklem 2 %AV değerinin hesaplanışını göstermektedir.

$$\%AV = \frac{(c_i - c_0)}{c_0} \cdot 100 \qquad (2)$$

Denklemde %AV, sentetik boya adsorpsiyon veya uzaklaştırma yüzdesi ya da verimini; C_i (mg/L) başlangıç boya derişimini; ve C_o (mg/L) da adsorpsiyon sonrası sulu faz boya derişimini göstermektedir.

Denge deneyleri kapsamında sulu faz başlangıç pH etkisi de incelenmiştir. Her üç boya için 250 mg/L derişime sahip sulu çözeltilerinin başlangıç pH değerleri 2 ile 10 arasında 0,1 N NaOH veya 0,1 N HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Yine 10'ar mL bu çözeltilerden alınıp erlenlere aktarıldıktan sonra ortama 0,05 g zeytin prinası eklenmiştir. Her iki faz 298 K sıcaklıkta 4 saat boyunca 150 rpm hızda çalkalanarak dengeye getirilmiştir. Yukarıda anlatılan deney izleklerine (prosedürlerine) benzer olarak yine fazlar birbirlerinden santrifüj ile ayrılmış ve daha sonra sulu fazdaki boya derişimi ölçülmüştür.

3.3.4.Termodinamik Deneyler

Termodinamik çalışmalar bünyesinde sıcaklığın çalışmada kullanılan üç sentetik boyanın zeytin prinası ile adsorpsiyonuna etkisi deneylerin üç farklı sıcaklıkta (298, 308, 318 K) gerçekleştirilmesi ile incelenmiştir. Bu deneylerde sulu fazın pH değerlerinde bir ayarlama

yapılmamıştır. Deneyler 240 dakika sürdürülmüştür. Deneyler her üç boya için de değişen derişimlere sahip 6 farklı boya çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde çalışılan adsorban miktarı Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu için sırasıyla 0.05 g, 0.10 g ve 0.10 g olarak sabit tutulmuştur. Çalışılan boya derişimleri ise 100, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mg/L dir. Sıcaklık etkisinden yararlanılarak elde edilen veriler işlemin hangi izoterm ile açıklanabileceğini ortaya koymaya yardımcı olmuştur.

3.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için bilim adamları tarafından çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, Khan, Sips, Toth izotermleri olarak sayılabilir. Bu tez çalışmasında sentetik boyaların zeytin prinası ile adsorpsiyonu literatürde en çok kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak irdelenmiştir. Aşağıda bu modellerle ilgili özet bilgiler verilmiştir.

3.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

2. Adsorpsiyon bölgeseldir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.

4. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.

5. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

6. Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.

7. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

8. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.

9. Gaz veya sıvı fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon siteleri olarak adlandırılan farklı bölgelerde adsorplanmıştır ve her bir site sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur.

$$C_e/q_e = [1/(K_L . q_{max})] + (1/q_{max}) . C_e \quad (3)$$

C_e: Dengedeki derişim

q_e: Dengedeki bir gram adsorban başına düşen adsorbe edilmiş adsorbat miktarı

q_{max}: Adsorpsiyon kapasitesiyle bağlantılı olan Langmuir sabiti

K_L: Adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir sabiti

Langmuir sabitleri q_{max} and K_L, C_e/q_e ile C_e arasındaki grafiğin veya ilişkinin eğimi ve kesişimlerinden hesaplanmaktadır.

3.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorpsiyona işaret eder. Aynı zamanda bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir. Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) . \log C_e \quad (4)$$

Bu denklemde, C_e, denge anında çözeltide bulunan madde derişimini (mg/L); q_e, denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g); K_f, deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini ve n ise adsorpsiyon şiddetini göstermektedir.

3.4.3.Temkin İzotermi

Bu izotermde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir

$$q_e = B_1 . \ln (K_T) + B_1 . \ln C_e \quad (5)$$

B (J/mol) değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ve B=RT/ B_1 şeklinde ifade edilir. B_1 ise Temkin izoterm sabitidir. K_t (L/g), denge bağlanma sabiti; T (K), mutlak sıcaklık; R ise ideal gaz sabitidir. B_1 ve K_t değerleri, q_e'ye karşı çizilen ln (C_e) sonucu elde edilen lineer ilişkiden sırasıyla eğim ve y eksenini kesim noktasından hesaplanmıştır.

Çizelge 6'da bu yüksek lisans tezinin deneysel çalışmalarında kullanılan cihazların listesi, üreticileri ve işlevleri verilmiştir. Şekil 14-19'da ise bu cihazların resimleri görülmektedir.

Çizelge 6. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların listesi

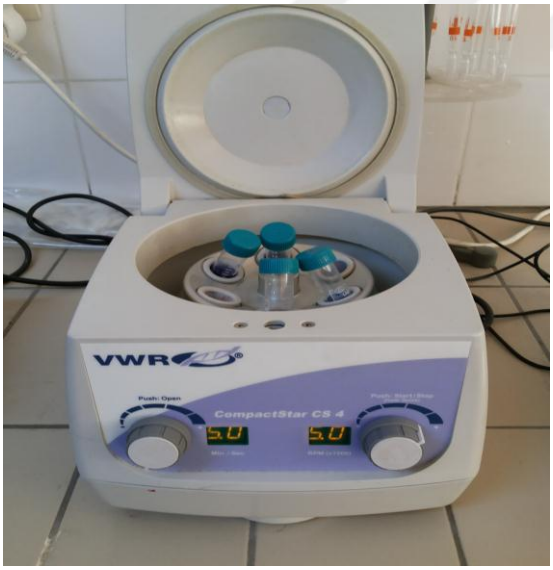
Aletler	**Marka**	**Fonksiyon**
Hassas terazi	HR-250AZ	Ağırlık hesaplama
pH ölçer	VWR PH330i	Sulu çözelti pH değeri ölçme
Çalkalamalı su banyosu	JEİO TECH BS-21	Sabit sıcaklık ve hızda çalkalama
Santrifüj	VMR-USA	Sıvı ve katı fazların ayrılması
UV–Vis Spectrophotometer	Shimadzu UVmini-1240	Adsorbat (boya) derişim tayini
Manyetik Karıştırıcı	MS300HS	Sıvı çözeltileri belirli sıcaklık ve hızda karıştırılması



Şekil 14. Çalkalamalı su banyosu



Şekil 15. Hassas terazi



Şekil 16. Santrifüj



Şekil 17. UV–Vis spectrophotometer



Şekil 18. Sulu faz pH ölçer



Şekil 19. Manyetik Karıştırıcı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorban Karakterizasyonu

Adsorpsiyon mekanizmasının yapısını anlamak için, öncelikle adsorban yapısını anlamak gerekmektedir (Acemioğlu, 2004; Hameed, 2009; Chen ve ark., 2011). Bu nedenle prinada bulunan fonksiyonel grupların ve adsorpsiyon işlemi ile bu gruplardaki değişimlerin incelenmesi için FT-IR tekniğinden yararlanılmıştır. Prinanın ve boya adsorplanmış prinanın FT-IR spektrumları Şekil 20'de gösterilmektedir. FT-IR ölçümleri, prinada oldukça fazla sayıda fonksiyonel grubun var olduğunu göstermiştir. 3382 cm^{-1} seviyesindeki geniş pikler O-H gerilme titreşimlerini gösterilmiştir. 2920 ve 2850 cm^{-1} seviyelerindeki zirveler (peaks) ise lignin yapıda bulunan CH, CH_2 ve CH gruplarının varlığının C-H gerilme titreşimlerini göstermiştir (Pavan ve ark., 2008). 1709 cm^{-1} seviyesinde zirveler ise karboksilik grupların C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. 1613 ve 1420 cm^{-1} seviyelerindeki zirveler ise sırasıyla karboksilatın asimetrik ve simetrik gerilmelerine bağlanmıştır. 1218 cm^{-1} deki zirveler ile birlikte 1036 cm^{-1} seviyesindeki güçlü tepe ve 1159 cm^{-1} seviyesindeki kenar, eter ve alkolün C-O gerilme titreşimleridir. Boya adsorplanmış prinanın FT-IR spektrumunda, bu zirvelerin yakın alanlarında önemli değişimler olmasına rağmen temel zirveler ve dalga boyları net bir şekilde gözlenmiştir. 2920, 2850 ve 1036 cm^{-1} seviyelerindeki zirvelerde boya adsorplanmış prina için oldukça fazla bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan, 1613 cm^{-1} seviyesindeki zirvelerde, özellikle de Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu durumunda, belirgin bir artış bulunmuştur. Bunlara ek olarak, boya adsorplanmış prinanın FT-IR spektrumu, 1386 cm^{-1} seviyesindeki güçlü tepe, CH_3 gerilme titreşimlerine pay edilebileceğini, kuvvetinin de boyalardaki bir takım CH_3 gruplarına karşılık gelen Metilen Mavisi-Prina Metil Turuncu-Prina Kongo Kırmızısı-Prina durumlarına göre azaldığını göstermiştir. 885 cm^{-1} seviyesinde gözlemlenen Metilen Mavisi-prinanın FT-IR spektrumu $C=CH_2$ gerilme titreşimlerinin etkisi olduğu görülmüştür (Akar ve ark., 2009).

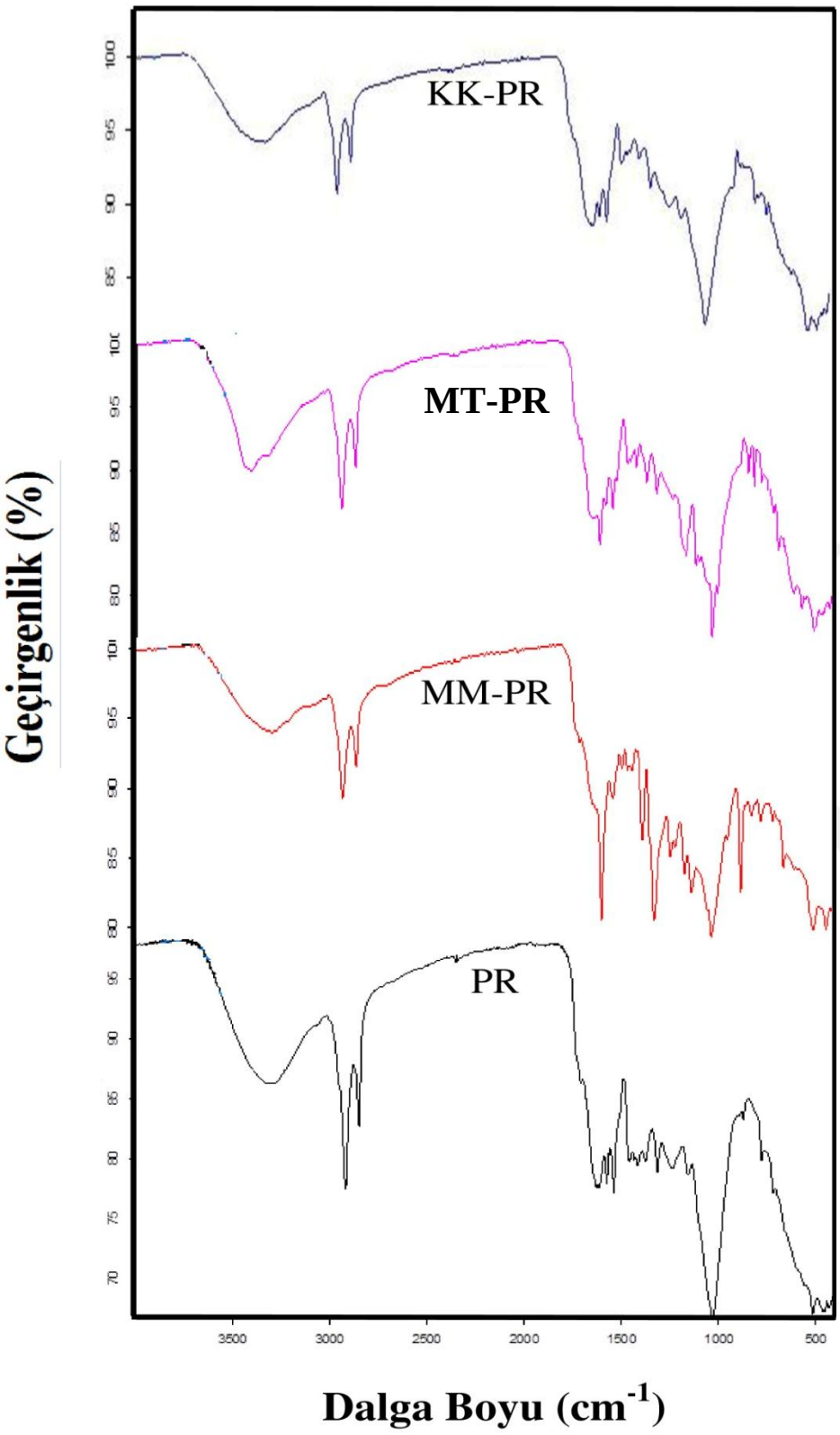
Bu araştırmada kullanılan prina ayrıca Tarayıcı Elektron Mikroskop (SEM) ile de incelenmiştir. Şekil 21'de prina yüzeyinin kesit resminin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Prinanın SEM görüntüsü, biyokütlenin gözenekli yapısını ve dış yüzeyinde bazı oyuklara sahip olduğunu göstermektedir. Biyokütlenin bu yapısal özelliği adsorpsiyon işlemi için çok önemlidir. Çünkü yüzey alanının artması ile birlikte adsorban yüzeyindeki toplam alanı ve dolayısıyla da adsorbat ile temas alanı artacağından adsorpsiyon işleminde kullanılabilecek site

sayısı artacak doğal olarak adsorpsiyon verimi de artacaktır (Bayramoğlu ve ark., 2006). Boya adsorplanmış prinanın SEM görüntüsü, biyokütle yapısında adsorpsiyon sonrasında değişiklikler olduğunu göstermiş ve topaklanma veya birikmelerin olduğunu göstermektedir (Tsai ve ark., 2008). Zeytin prinasının adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntülerinde adsorban yüzeylerindeki farklılıklar prina yüzeyinde adsorplanmış veya tutulmuş boya moleküllerinin varlığını açık bir şekilde göstermektedir (Akar ve ark., 2009).

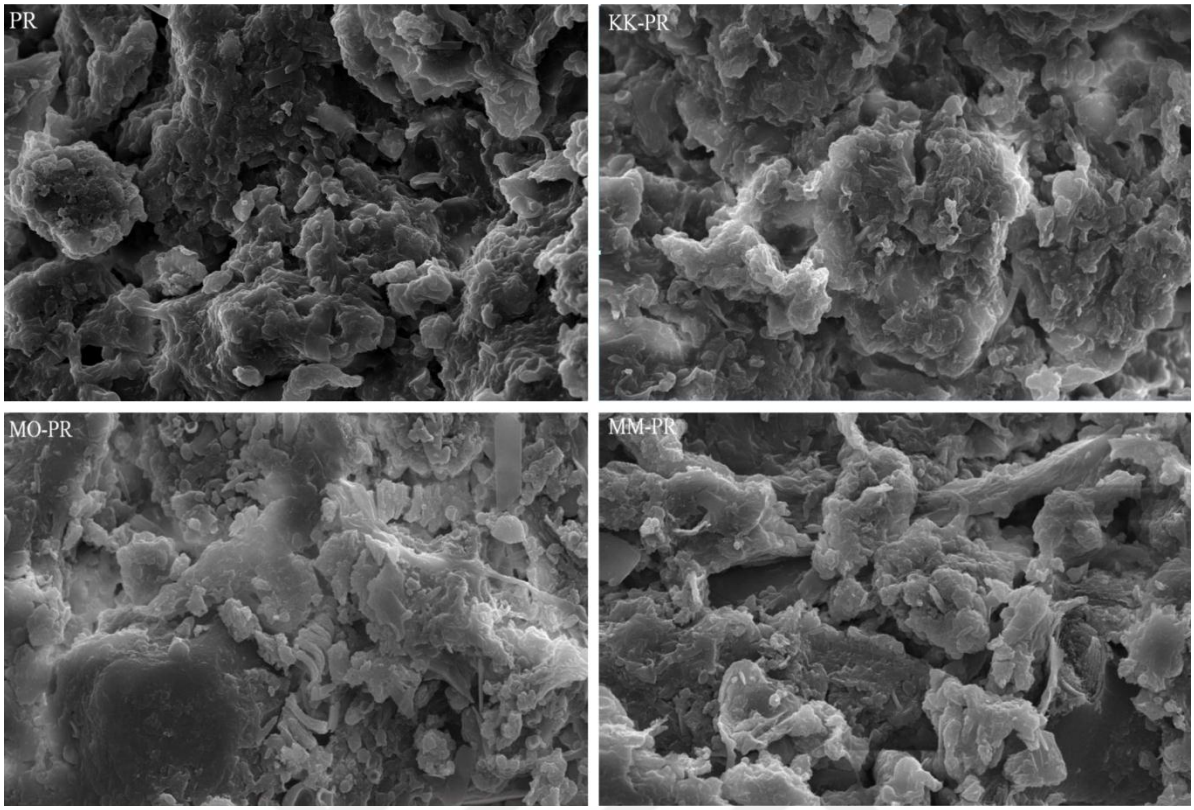
Çizelge 7. SEM-EDX analizine göre prina mevcut elemanların yüzde bileşimi.

Elemanlar	C	O	Ca	K	Mg	Al	P	S	Si	Cl	Fe	Na
Miktar (%)	42.75	48.68	2.73	1.64	0.63	0.55	0.55	0.38	0.91	0.16	0.45	0.57

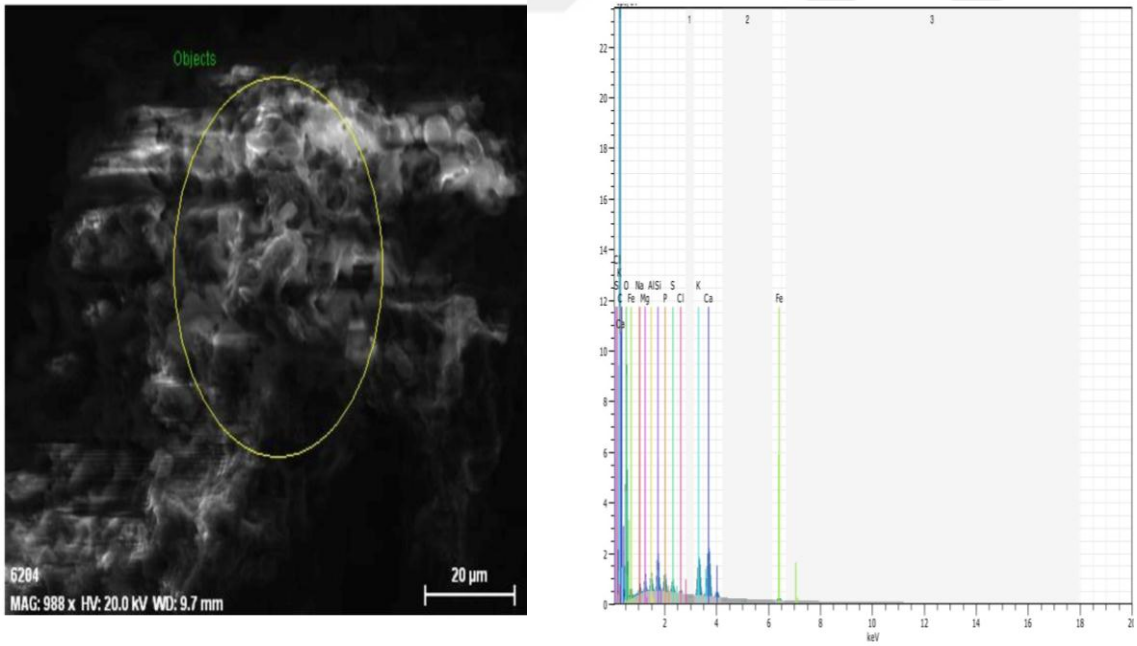
Zeytin prinasının kimyasal bileşimi, SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işınları) ile de incelenmiştir (Şekil 22). Çizelge 7 zeytin prinası içerisinde var olan elementleri ve yüzdelerini vermektedir. Verilere göre en yüksek yüzdeye sahip elementler oksijen ve karbon elementleridir. Bu sonuçlar sadece SEM ile elde edilen sonuçlar ile de tutarlılık göstermektedir.



Şekil 20. Zeytin prinasının adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



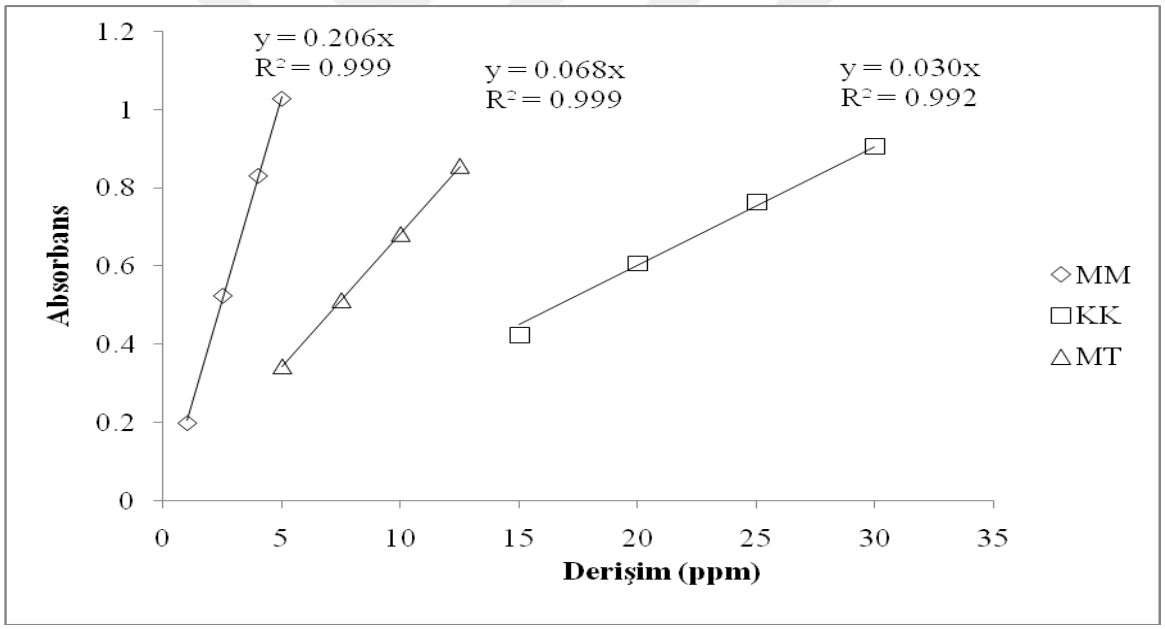
Şekil 21. Zeytin prinasının adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



Şekil 22. PR SEM-EDX mikrografı

4.2. Boya Derişimi Analizleri

Daha önce de belirtildiği gibi sulu fazdaki boya derişimi UV spektrofotometri ile ölçülmüştür. Sağlıklı analiz yapılabilmesi için boya absorbans değerlerinin boya derişimi ile lineer değiştiği aralıkta ölçüm yapılmasına dikkat edilmiştir. Bu sebeple her deney setinin analizinden önce derişimleri bilinen standart numuneler hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Daha sonra bu derişimlere karşılık gelen absorbans değerleri kaydedilmiş ve ölçümleme (kalibrasyon) doğruları hazırlanmıştır. Bu grafiklerin x-ekseninde boyar madde derişimlerine, y ekseninde ise bu derişim değerlerine ait UV spektrofotometri ile ölçülen absorbans değerleri yer almaktadır. Şekil 23'de Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu için ölçümleme (kalibrasyon) doğruları görülmektedir. Sonuçlar, UV absorbans değerlerinin 1'in üzerine çıkmadığı müddetçe boya derişimi ve absorbans değerleri arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Daha yoğun derişime sahip çözeltiler ise derişim veya absorbans değerleri bu aralığa (0-1 Abs.) gelecek şekilde seyreltilmiş ve daha sonra boya derişimi hesaplanırken seyreltme faktörü ile okunan absorbans değeri çarpılmıştır.



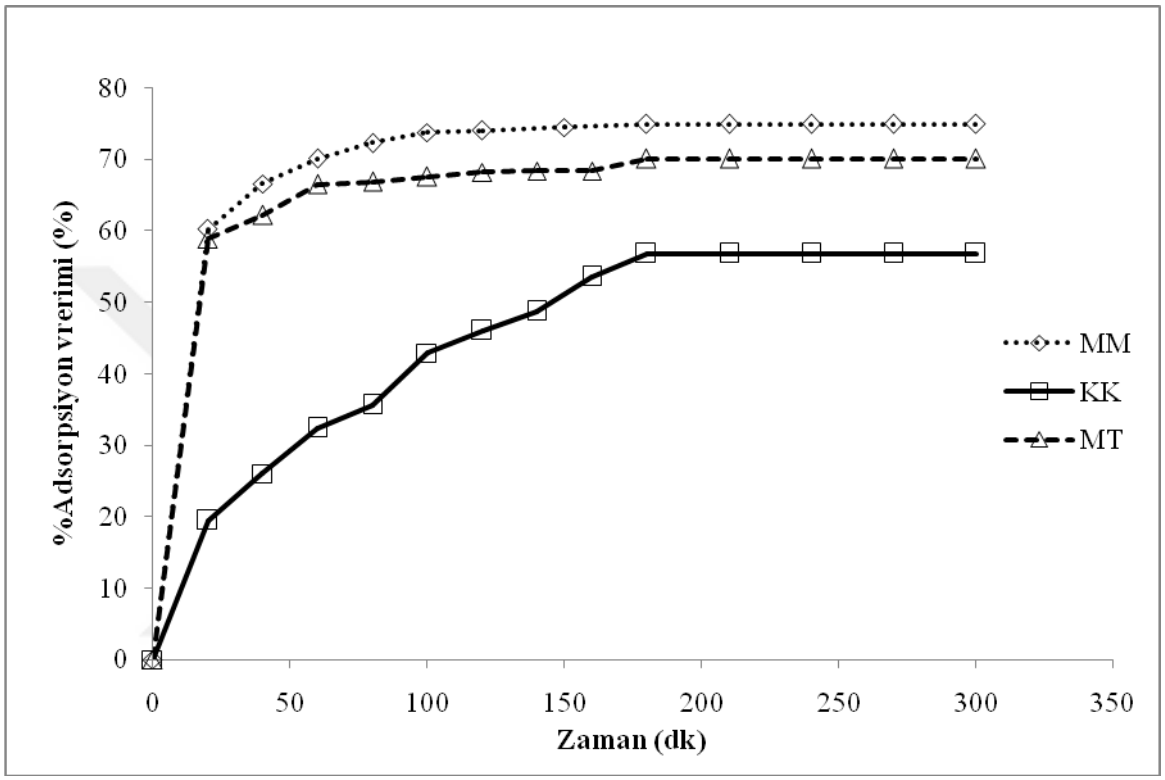
Şekil 23. Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu için ölçümleme doğruları.

4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. Temas Süresinin Etkisi

Ekonomik bir atık su arıtma tasarımının en önemli değişkenlerinden biri denge süresidir (Chen ve ark., 2010). Bunun için ilk olarak temas süresi belirlenmelidir. Literatürde bu sebeple "kinetik çalışmalar" adı verilen deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 10'da Metilen Mavisi,

Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı boyalarının zeytin prinası ile adsorpsiyonunun kinetiğinin incelenmesi sonucu ele edilen veriler görülmektedir. Grafikte adsorpsiyon işlemine temas süresinin etkisi ve sistemin dengeye gelme süresi görülmektedir. Kinetik çalışmalarda kullanlan Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı çözeltilerinin derişimleri sırasıyla 2500, 250, 250 mg/L dir. Ayrıca bu deneylerde adsorban miktarı da sırasıyla 0,15, 0,10 ve 0,10 g olarak sabitlenmiştir.



Şekil 24. Temas süresinin prina ile MM, MT ve KK adsorpsiyonuna etkisi.

Zeytin prinası ile adsorpsiyonu çalışılan boyaların denge süreleri farklılık göstermektedir. Metilen Mavisi-Zeytin Prinası sistemi için dengeye gelme süresi 180 dakika iken ve Metil Turuncusu-Zeytin prinası ve Kongo Kırmızısı-Zeytin prinası sistemleri için dengeye ulaşma sürelerinin yaklaşık 210 dakika olarak gözlenmiştir. Sonuçlar ışığında adsorpsiyon sürecinin 3 evreye bölünebileceği gözlemlenmiştir. İlk evre, ilk 60 dakika içindeki hızlı adsorpsiyondur. Bu bölümde boyar madde molekülleri hızlı bir şekilde uygun durumda olan prina boşluklarına doğru hareket etmiş ve adsorbana tutunmuşlardır. Sonraki evre ise 60-120 dakika arasındaki yavaş adsorpsiyon sürecidir. Bu kısımda sentetik boya adsorpsiyonu ilk fazdakine kıyasla çok daha yavaştır. Bu muhtemelen çok fazla olan boş alan yüzeyinin ilk evre sırasında ikinci evredekine kıyasla daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra yani üçüncü evrede zeytin prinası yüzeyinde adsorbate molekülleri tek bir tabaka halinde adsorplanmış ve doymaya yani sature olmaya çok yakın olacaktır (Wu, 2007). Bu çalışmalarda dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon verimi Metilen

Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla %74,9, %70,1 ve %56,8 olarak elde edilmiştir. Sonuçlardan yararlanılarak denge deneylerinin 240 dakika yani 4 saat çalkalanarak yapılmasına karar verilmiştir. Çizelge 8-10'da her üç boya için kinetik çalışmalarda sulu fazda ölçülen Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu derişim değerleri sunulmuştur.

Çizelge 8. Zeytin prinası ile Metilen Mavisi adsorpsiyonunun kinetik verileri

Zaman (dk)	C_e (mg/ L)	Adsorpsiyon Verimlilik (%)	q_e (mg/g)
0	2549,0	0	0
20	1014,7	60,2	102,3
40	850,0	66,6	113,3
60	761,8	70,1	119,1
80	707,1	72,3	122,8
100	666,7	73,8	125,5
120	661,8	74	125,8
150	648,3	74,5	126,7
180	639,7	74,9	127,0
210	639,7	74,9	127,3
240	639,7	74,9	127,3
270	639,7	74,9	127,3
300	639,7	74,9	127,3

Çizelge 9. Zeytin prinası ile Kongo Kırmızısı adsorpsiyonunun kinetik verileri

Zaman (dk)	C_e (mg/ L)	Adsorpsiyon Verimlilik (%)	q_e (mg/g)
0	246,9	0,0	0
20	198,8	19,5	4,8
40	182,7	26,0	6,4
60	167,0	32,4	8,0
80	159,1	35,6	8,8
100	149,1	39,6	9,8
120	140,9	42,9	10,6
140	133,3	46,0	11,4
160	126,7	48,7	12,0
180	114,5	53,6	13,2
210	106,7	56,8	14,0
240	106,7	56,8	14,0
270	106,7	56,8	14,0
300	106,7	56,8	14,0

Çizelge 10. Zeytin prinası ile Metil Turuncusu adsorpsiyonunun kinetik verileri

Zaman (dk)	C_e (mg/ L)	Adsorpsiyon Verimlilik (%)	q_e (mg/g)
0	254,3	0,0	0
20	104,4	58,9	15,0
40	96,1	62,2	15,8
60	86,8	65,9	16,7
80	85,2	66,5	16,9
100	84,1	66,9	17,0
120	82,3	67,6	17,2
140	81,0	68,2	17,3
160	80,5	68,4	17,4
180	80,5	68,4	17,4
210	76,1	70,1	17,8
240	76,1	70,1	17,8
270	76,1	70,1	17,8
300	76,1	70,1	17,8

4.3.2. Kinetik Çalışmalar

Bu tez çalışmasında adsorpsiyon sürecinin hızını tanımlamak için üç çeşit kinetik model incelenmiş ve elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Bunlar görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve Elovich kinetik modelleridir.

Denklem 6'da görünür birinci derece kinetik modeli için hız denklemi verilmiştir (Lagergren, 1898).

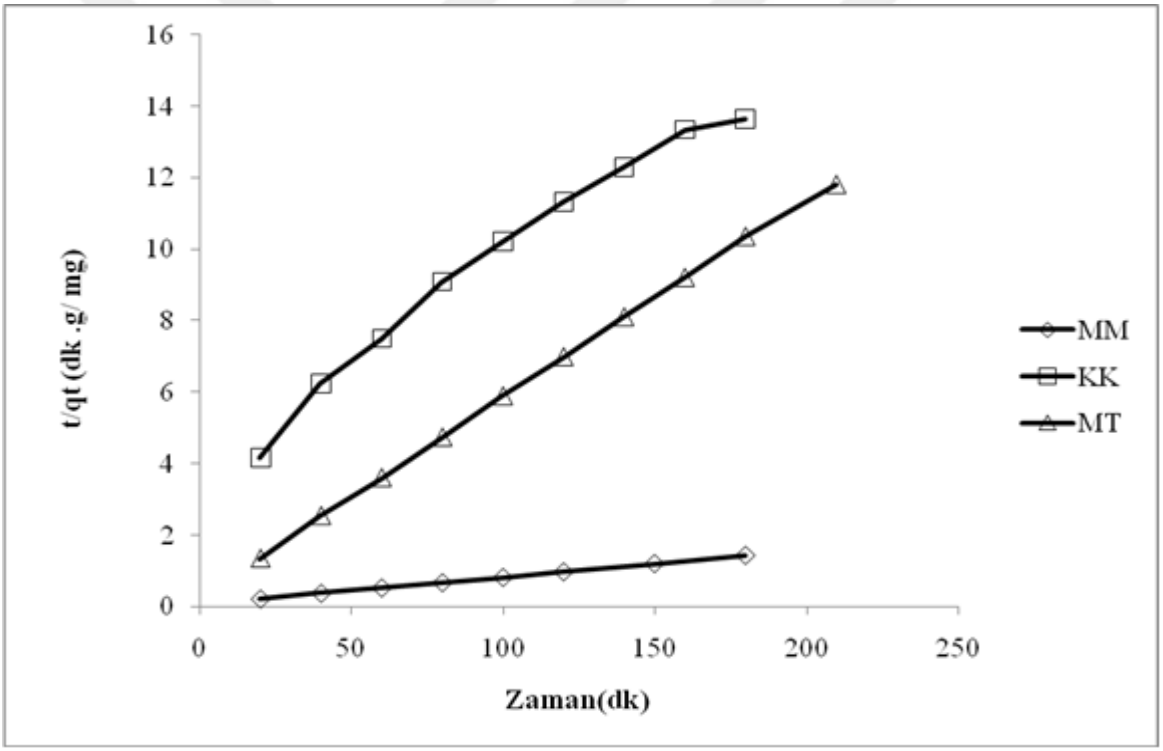
$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303).t \quad (6)$$

Denklemde q_e ve q_t, dengedeki ve herhangi bir t anındaki (dakika) adsorbe edilmiş adsorbat miktarını (mg/g); k_1, görünür birinci derece hız sabitini (min^{-1}) vermektedir. Görünür birinci derece kinetik model için q_e ve k_1 değerleri, (q_e–q_t) farkının logaritmik değerinin t'ye karşı çizilmesi ile elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y-eksenini kesmesi ile bulunmuştur. Her bir bota için elde edilmiş k_1 ve q_e değerleri (deneysel ve hesaplanmış) Çizelge 11'de özetlenmektedir. Görünür birinci derece model için R^2 değeri, Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla 0,9900, 0,9425 ve 0,9191 olarak bulunmuştur. Çalışmada $q_{e,exp}$ değerleri deneysel olarak bulunmuşken $q_{e,cal}$ değerleri ise her bir boya için kinetik modellerin doğrusal ilişkilerinden grafikten okunmuş veya hesaplanmıştır. Her üç boya için de kinetik verilerin görünür birinci kinetik modeli izlemediğini gözlenmiştir. Dolayısıyla işlem difüzyon kontrolü bir olay değildir.

Görünür ikinci derece kinetik model için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir (7).

$$t/q_t = (1/k_2 . q_e^2) + (1/q_e) . t \quad (7)$$

Denklemde k_2, görünür ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/ mg. dk). "t/qt" nin "t" ye karşı çizilmesiyle elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y-eksenindeki kesim noktası sırasıyla k_2 ve q_e değerlerini vermiştir (Şekil 25). Çizelge 11 her bir boya türü için bu parametrelerin değerlerini ve R^2 değerlerini göstermektedir. Deneysel çalışmalarda elde edilmiş $q_{e,exp}$ değerleri ile modelden elde edilmiş $q_{e,cal}$ değerleri karşılaştırıldığında çok yakın sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca görünür ikinci derece kinetik modelin kinetik verilere uygulanması ile elde edilen R^2 değerleri Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla 0,9999, 0,9997 ve 0,9973 olarak bulunmuştur. Çok yüksek tutarlılık kinetik verinin tanımlanması için en uygun modelin görünür ikinci derce kinetik modeli olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 25. PR'nın MM, MT ve KK adsorpsiyonun görünür-ikinci derece kinetik grafikleri.

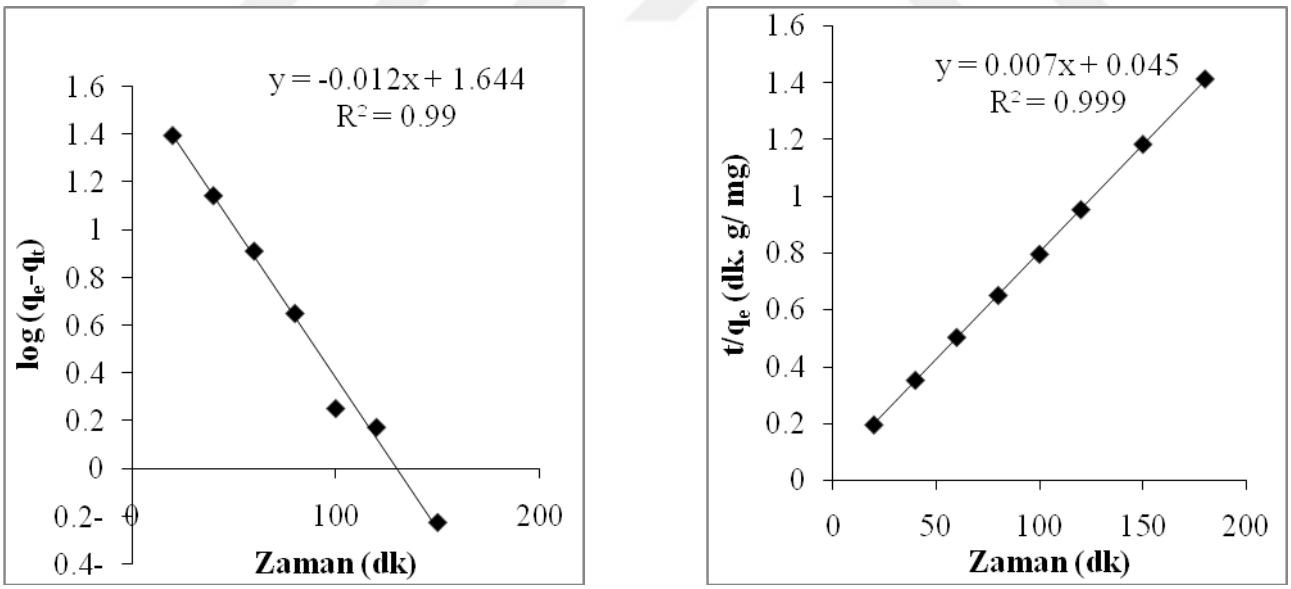
Kinetik verinin uygulandığı üçüncü kinetik model olan Elovich denklemi aşağıda verilmiştir (8).

$$q_t = \beta . \ln(\alpha.\beta) + \beta . \ln(t) \quad (8)$$

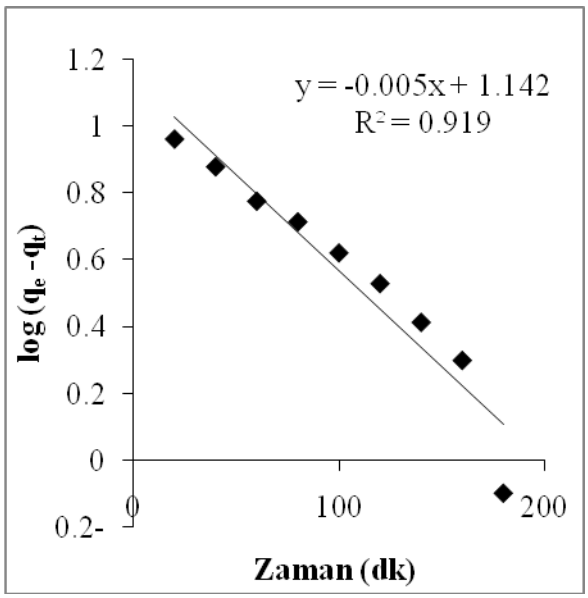
Başlangıç adsorpsiyon hızı α'dır (mg/g·dk). Desorpsiyon sabiti β (g/mg) ise yüzey içeriği alanı ve kimyasal tutunma için aktivasyon enerjisi ile bağlantılıdır. β ve α değerleri, "q_t" nin "ln(t)" ye karşı çizilmesi sonucu elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y-ekseni kesim noktasından hesaplanır. Kinetik verinin Elovich denklemine uygulanması ile elde edilen R^2 değerleri, Metilen Mavisi, Metil Turuncu ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla 0,9475, 0,9632 ve 0,9654 olarak bulunmuştur (Çizelge11, Şekil 26, 27 ve 28).

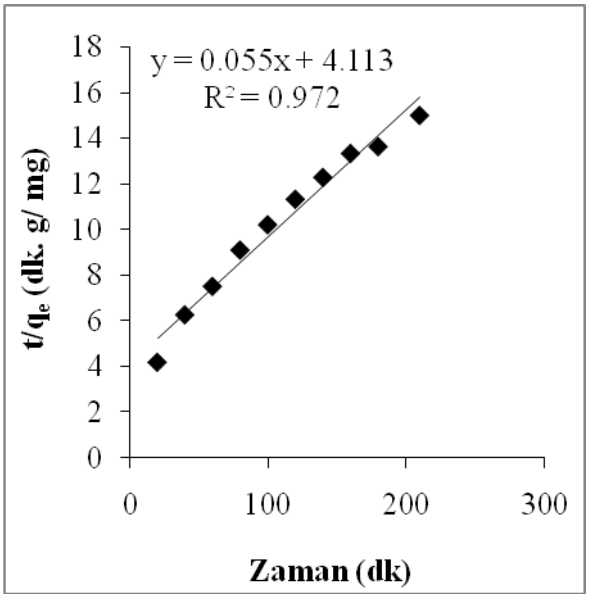
Çizelge 11. Görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetik parametreler ve değerleri

Boya	Görünür birinci derece				Görünür ikinci derece			Elovich		
	$(q_e)_{exp}$ (mg/g)	K_1	$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg)	$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	R^2	α (mg/g. dk)	β (g/mg)	R^2
MM	127,3	0,2290	44,1	0,9900	0,0012	131,4	0,9999	37,196	11,563	0,9475
MT	17,8	0,0122	2,8	0,9425	0,0104	18,1	0,9997	33488,093	1,120	0,9632
KK	14,0	0,0313	13,9	0,9191	0,0007	18,0	0,9721	0,035	3,912	0,9654

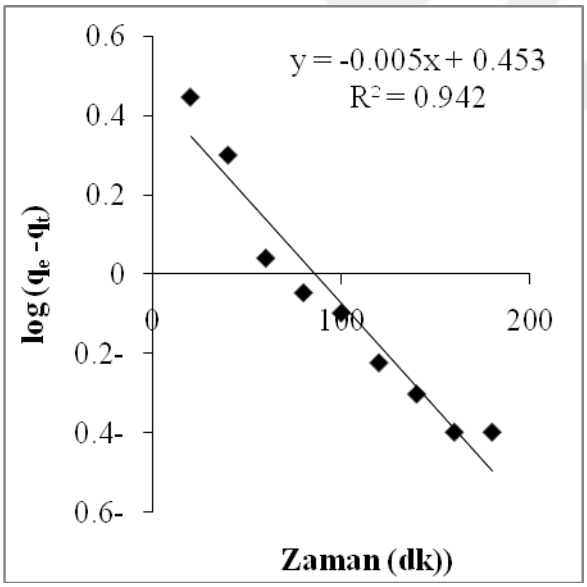


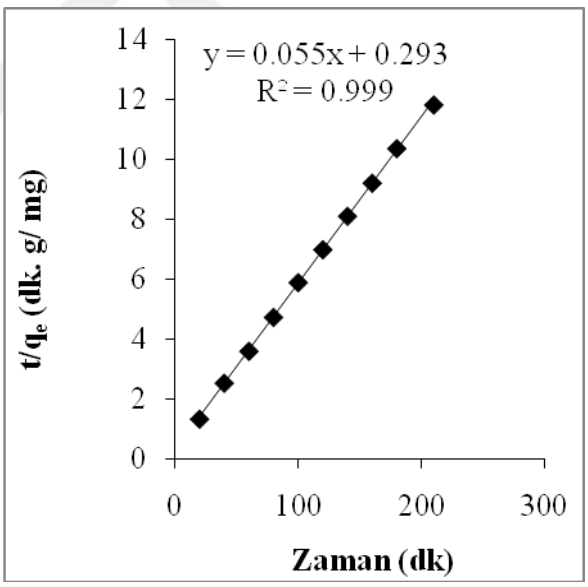
Şekil 26. MM'nin görünür birinci derece ve görünür ikinci derece eğrileri





Şekil 27. KK'nin görünür birinci derece ve görünür ikinci derece eğrileri





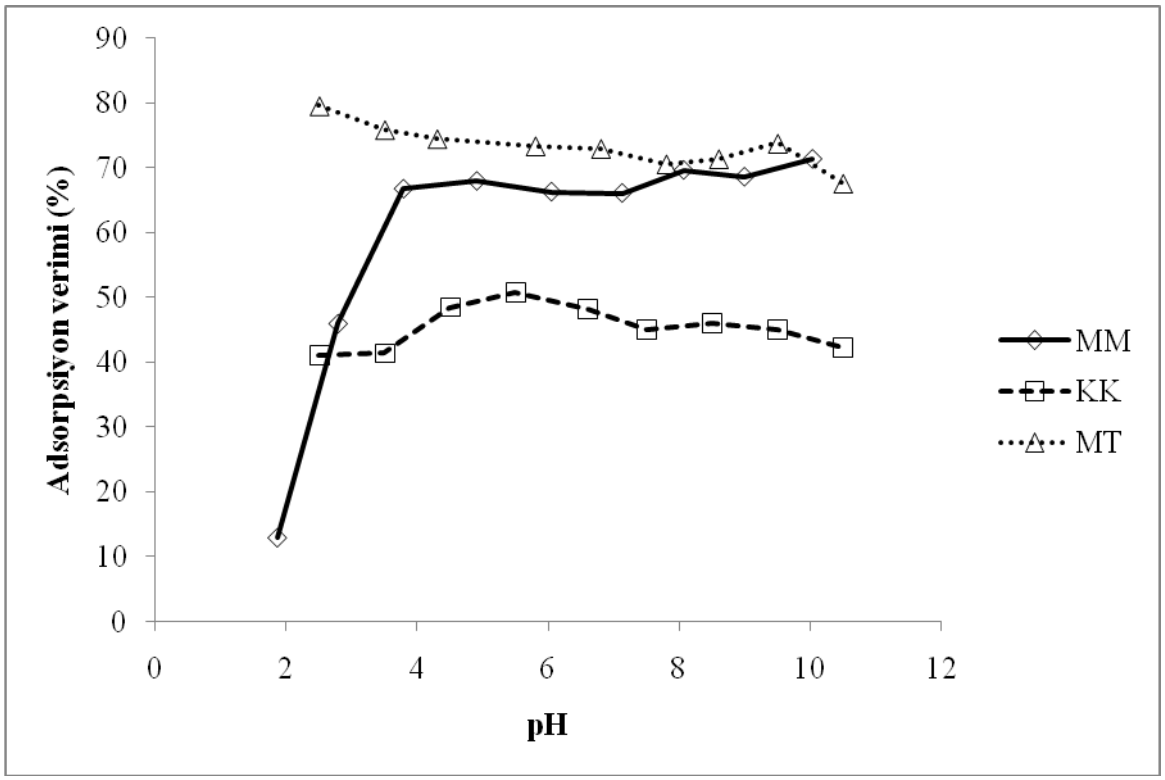
Şekil 28. MT'nin görünür birinci derece ve görünür ikinci derece eğrileri

4.3.3. Sulu çözelti başlangıç pH değerinin adsorpsiyon verimine etkisi

Sulu faz başlangıç pH değeri adsorpsiyon verimi için en önemli parametrelerden biridir. Bu tez çalışmasında sulu faz başlangıç pH değerinin sentetik boyaların zeytin prinası ile adsorpsiyonuna pH=2 ile pH=10 arasında değişen değerler için incelenmiştir. Sulu faz pH ayarlamaları önceden hazırlanmış 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile yapılmış ve değerler (VWR PH330i) pH metre cihazı ile

ölçülmüştür. Çalışılan boyaların pH ayarlaması yapılmadan önceki sulu çözeltilerinin orijinal pH değerleri Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla 4,9, 5,8 ve 6,6 dır.

Şekil 29'te görüldüğü gibi Metilen Mavisi için pH 1,9'da adsorpsiyon verimliliği %12,9 mertebelerindedir. Sulu faz pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Örneğin, pH değeri 1,9 İken %AV 11.6'dir. Çalışılan en yüksek pH seviyesi olan pH=10'da süreç verimliliği %71,3'dir. Metilen Mavisi'nin sulu faz başlangıç pH değerinin oynanmadığı (pH= 4,9) çözelti ile %67,9 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Asidik durumlarda sulu fazda daha fazla H^+ iyonu bulunmaktadır ve adsorban yüzeyi H^+ yı adsorbe edeceğinden zeytin prinası yüzeyine boya iyonlarının tutunmasını engeller (Kumar ve ark., 2010). Sulu faz pH değeri arttıkça katyonik boya çözeltilerinde adsorplanmış molekül miktarında artış gözlenmiştir (Amin, 2009).



Şekil 29. Sulu faz başlangıç pH değerinin zeytin prinası ile Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 29'te görüldüğü gibi Metil Turuncusu için en yüksek adsorpsiyon verimi pH 2,5 seviyesinde %79,6 olarak gözlenmiştir. Metil Turuncusu'nun sulu faz başlangıç pH değerinin oynanmadığı (pH= 5.8) çözelti ile %73.4 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Sulu faz pH değerinin artması ile birlikte adsorpsiyon veriminde düşme devam etmiş, pH=10,5 olduğunda boya giderimi yüzdesi % 67,6'ya düşmüştür. Bunun temel nedeninin anyonik boya ile çözeltide aşırı miktarda bulunan OH^- iyonları arasında adsorpsiyon işlemi için rekabet olduğu tahmin edilmektedir (Yao ve

ark., 2011). Bu durum anyonik boya ile kısmen pozitif yüklü olan adsorban yüzeyi arasında gerçekleşen, fonksiyonel gruplar içeren oksijenin varlığından kaynaklı elektrostatik etkileşime bağlanmaktadır (Lin ve Xing, 2008; Pan ve Xing, 2008; Mishra ve ark., 2010).

Yine Şekil 29'da görüldüğü gibi Kongo Kırmızısı için en yüksek adsorpsiyon verimi pH=5,3 olduğunda %68,7 olarak elde edilmiştir. En düşük adsorpsiyon verimi ise pH= 3.5 olduğunda %15,9 olarak gözlenmiştir. Çalışılan en yüksek pH değeri olan pH=10,7 da ise boya giderim yüzdesi %55,2 olmuştur.

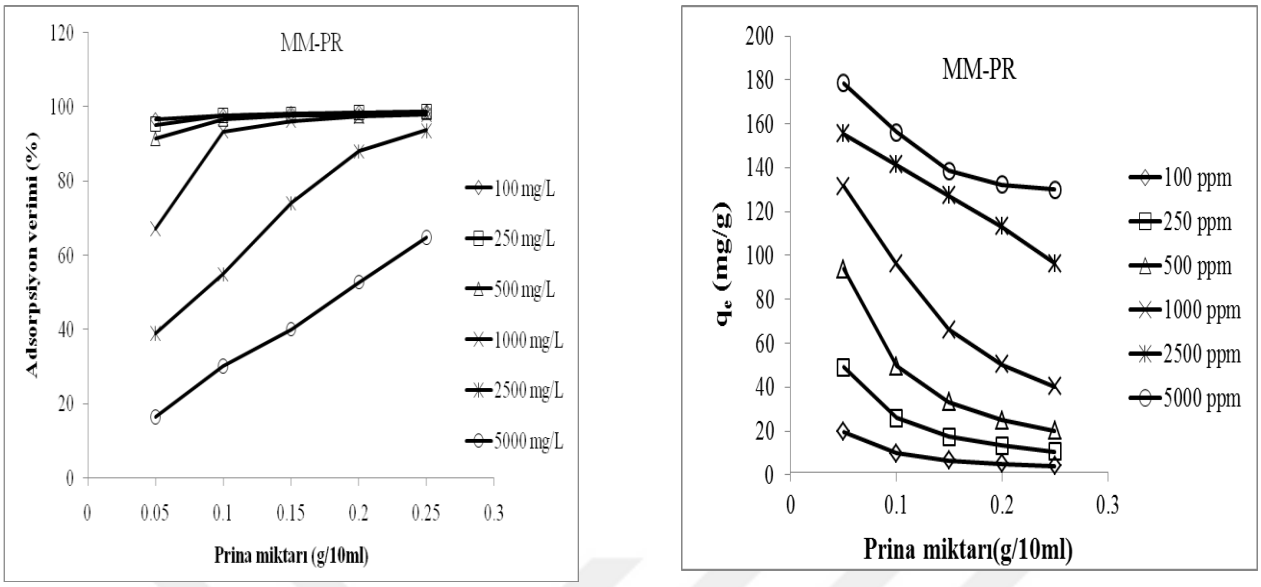
Görüldüğü gibi üç boya arasında sulu faz başlangıç pH değerinden en çok katyonik boya, Metilen Mavisi etkilenmiştir ve bu etki de sadece küçük bir pH aralığı (pH=1,9-3,8) için gözlenmiştir. Bu aralık sonrasında (pH=3,8-10,5) Metilen Mavisi adsorpsiyonunda pH etkisi ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Tez çalışmasında çalışılan diğer boyalar, yani anyonik boyalar, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı için de sulu faz başlangıç pH değerinin zeytin prinası ile adsorpsiyon işlemi için kritik bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar ışığında sulu faz pH değerinin ayarlanmasının herhangi bir avantaj getirmemesi ve pH ayarlama işleminin çeşitli kimyasalların eklenmesini gerektirmesi ve işletme maliyetlerini artıracağından bu tez çalışmasında sentetik boyaların orijinal sulu çözeltileri herhangi bir pH ayarlamasına tabi tutulmadan kullanılmışlardır.

4.3.4. Adsorban Dozunun Etkisi

Sentetik boyaların sulu çözeltilerinden giderimi için zeytin prinasının farklı dozlarında elde edilen q_e ve %AV değerleri ve eğilimleri Şekil 16'da görülebilmektedir.

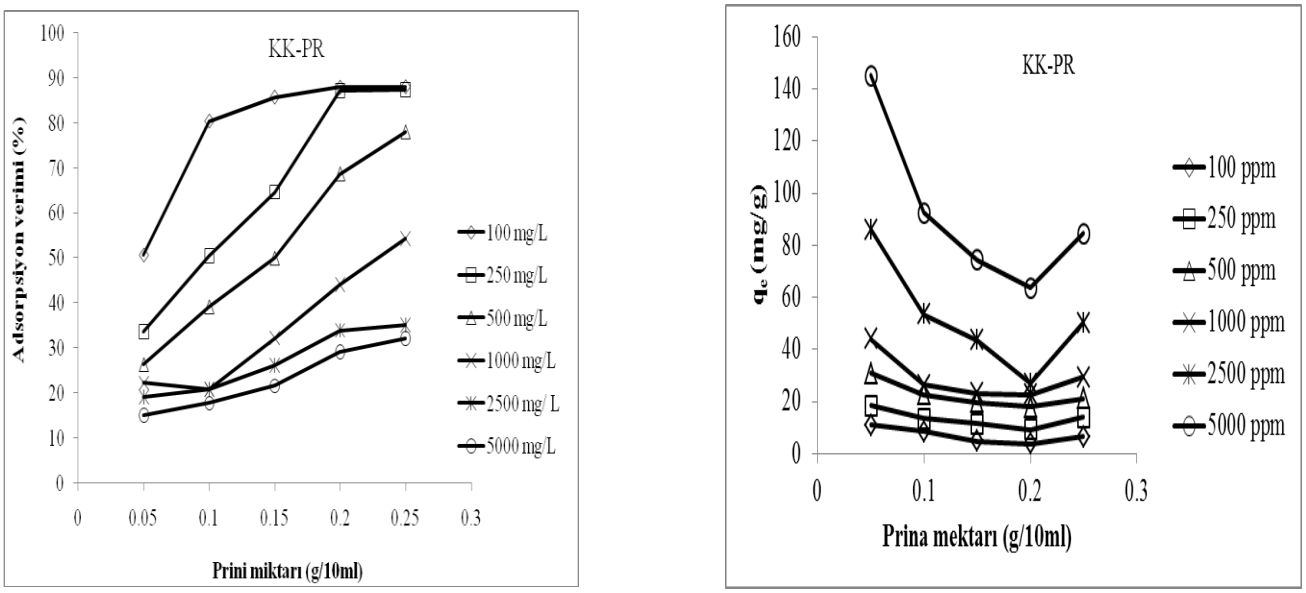
Ortamdaki adsorban miktarının 0,05'ten 0,25'e artırılmasıyla birlikte zeytin prinası tarafından adsorplanmış Metilen Mavisi miktarı ve yüzdesi artmıştır. Öte yandan, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) farklı bir eğilim göstermiştir. Boyanın giderim yüzdesindeki artışın temel nedeni adsorban miktarı ile birlikte artan absorban yüzey alanı ve doğal olarak adsorpsiyon için elverişli bölge sayısının artmasıdır (Mall ve ark., 2006).

Şekil 30'da Metilen Mavisi için zeytin prinası dozu 0,25 g olduğunda en yüksek adsorpsiyon verimi 100, 250 ve 500 mg/L derişim seviyelerinde %98,8 mertebelerinde görülmüşken en düşük adsorpsiyon verimi ise 5000 mg/L derişiminde adsorban ile %64,9 olarak bulunmuştur. 100, 250 ve 500 mg/L derişim seviyelerinde adsorban miktarı etkisi çok belli değildir. Buna karşın 1000, 2500 ve 5000 mg/L derişim seviyelerinde bu etki açık bir şekilde gözlenebilmiştir. Ortamdaki zeytin prinası miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi de artmıştır.



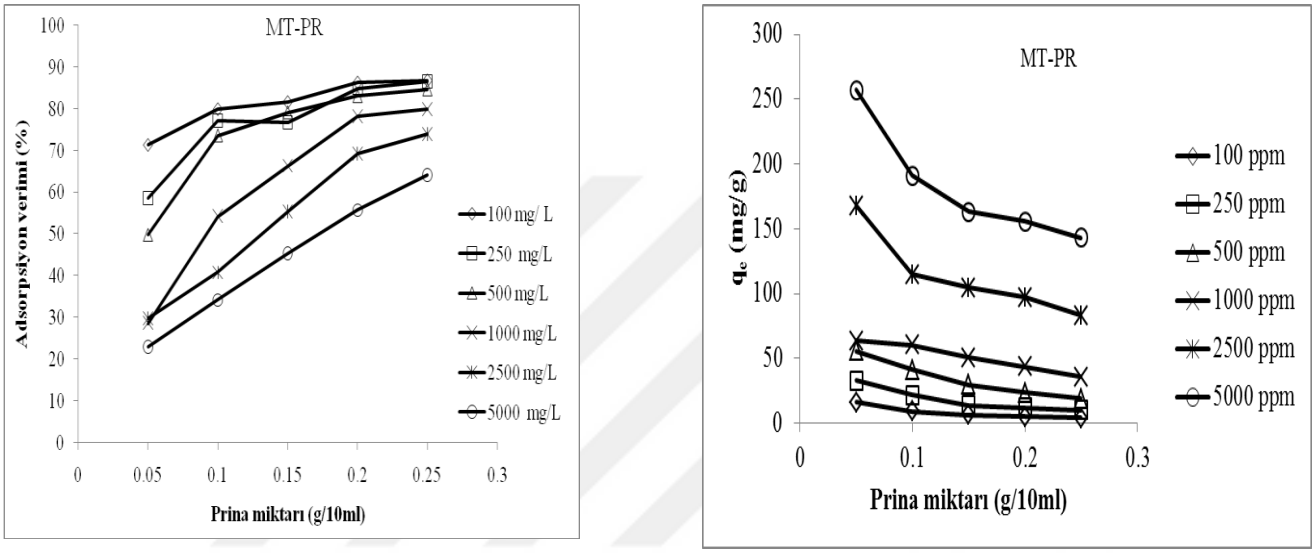
Şekil 30. Zeytin prinası ile Metilen Mavisi adsorpsiyonuna adsorban dozu etkisi

Şekil 31'de Kongo Kırmızısı için zeytin prinası 0,25 g doz olduğunda en yüksek adsorpsiyon verimi 100 ve 250 mg/L derişimlerinde sırasıyla %88,0 ve 87,4 olarak elde edilmişken; Metilen Mavisi'nde olduğu gibi en düşük adsorpsiyon verimi 5000 mg/L derişiminde 0,05 gr adsorban ile %31,5 olarak elde edilmiştir. Adsorban dozu etkisi 100-1000 mg/L derişim seviyelerinde 2500 ve 5000 mg/L derişim seviyelerinden daha net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 31. Zeytin prinası ile Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna adsorban dozu etkisi

Diğer boyalarda olduğu gibi Metil Turuncusu için de en yüksek adsorpsiyon verimi 0,25 g zeytin prinası dozu seviyesinde başlangıç boya derişimi 100 ve 250 mg/L olan çözeltilerle ve %86,8 olarak elde edilmiştir (Şekil 32). Yine benzer olarak en düşük adsorpsiyon verimi 0,05 g zeytin prinası ve 5000 mg/L boya derişimine sahip boya çözeltisi ile elde edilmiştir. 5000 mg/L Metil Turuncusu çözeltisi ile ulaşılan en yüksek giderim yüzdesi %64,5'dir. Metilen Mavisi'nde olduğu gibi 100-500 mg/L derişim seviyelerinde adsorban dozu etkisi net görülmemektedir.

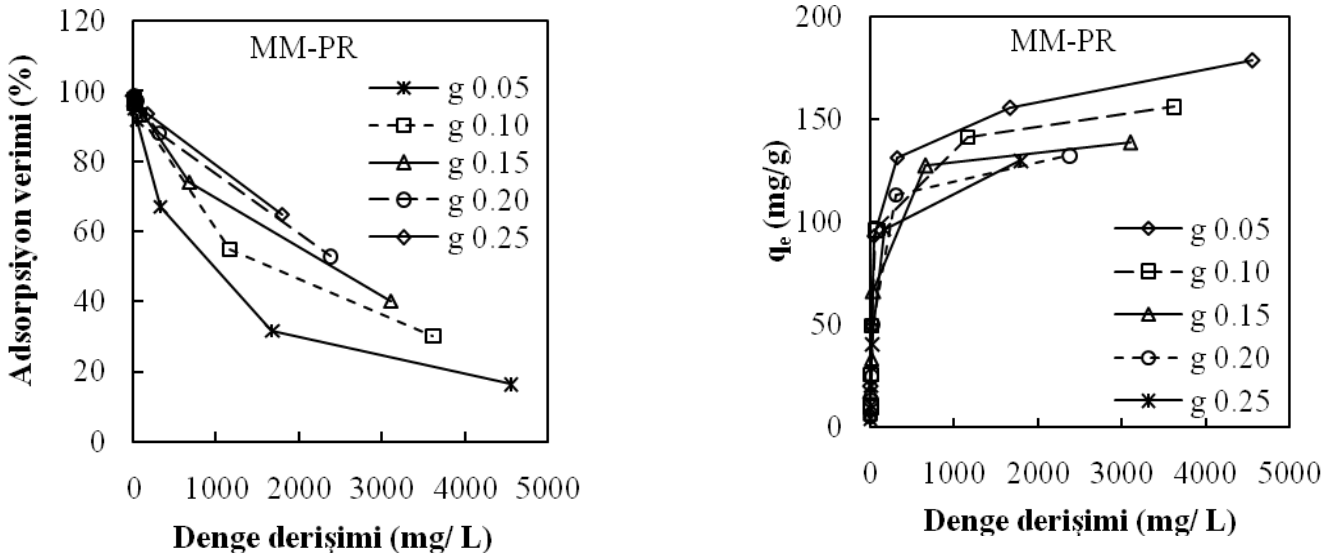


Şekil 32. Zeytin prinası ile Metil Turuncusu adsorpsiyonuna adsorban dozu etkisi

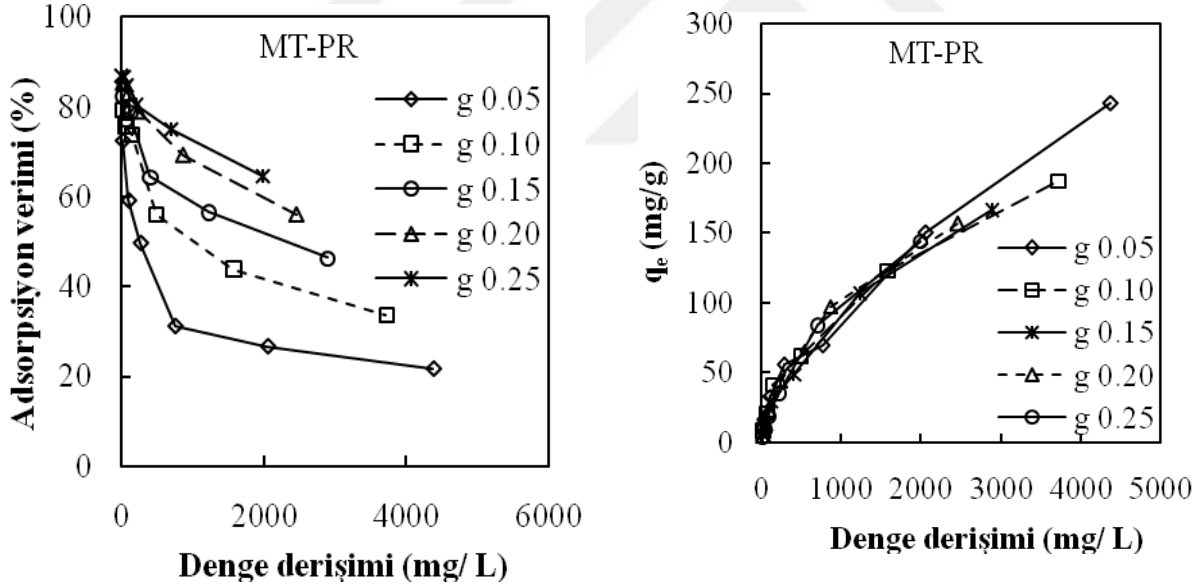
4.3.5. Boya Başlangıç Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon veriminin (%AV) ve adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) boyar maddelerin başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 33, 34 ve 35'de her üç boya için verilmiştir. Başlangıç sentetik boya derişimi etkisi sulu fazlardan uzaklaştırılması amaçlanan boyaların altı farklı başlangıç derişime (100, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mg/L) sahip sulu çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlara göre boya türü ve adsorban dozu fark etmeksizin adsorpsiyon verimliliği başlangıç boyar madde artışı ile birlikte düşmüştür. Buna karşın adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boya derişimi ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 33-35) Sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlara ile tutarlılık göstermektedir (Diouri ve ark., 2015).

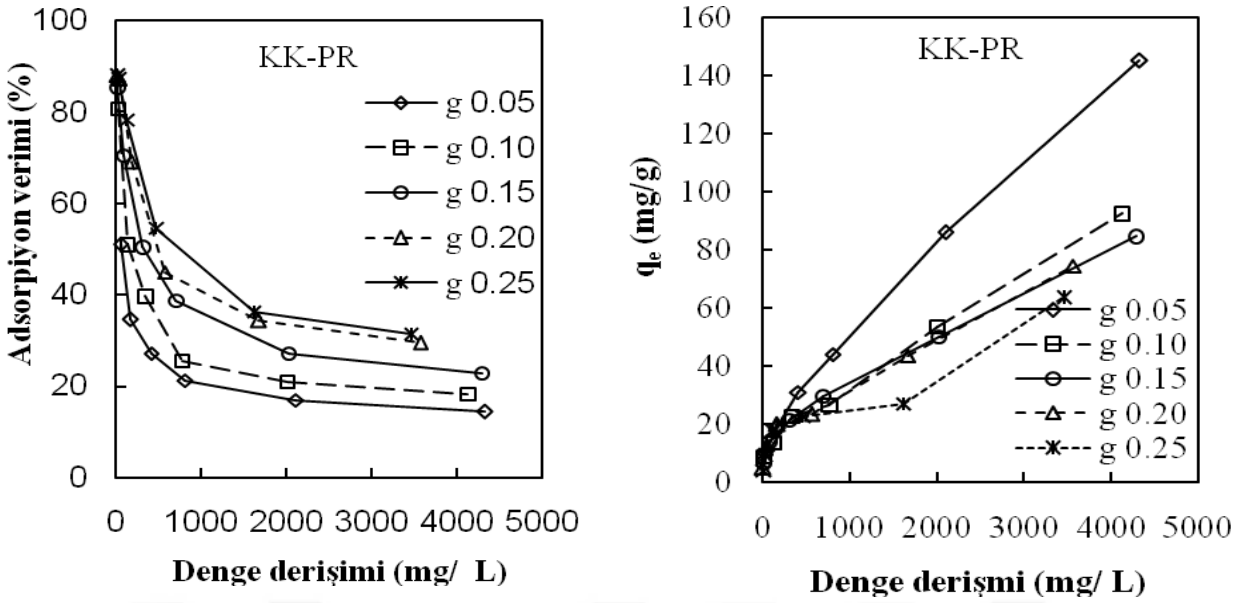
Boyların adsorpsiyon kapasitesi derişimlerinin yükselmesi ile artış göstermiştir. Aynı zamanda adsorban miktarının artışıyla adsorpsiyon kapasitesini azalmıştır (Şekil 19-21).



Şekil 33. Zeytin prinası ile Metilen Mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişimi etkisi



Şekil 34. Zeytin prinası ile Metil Turuncusu adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişimi etkisi



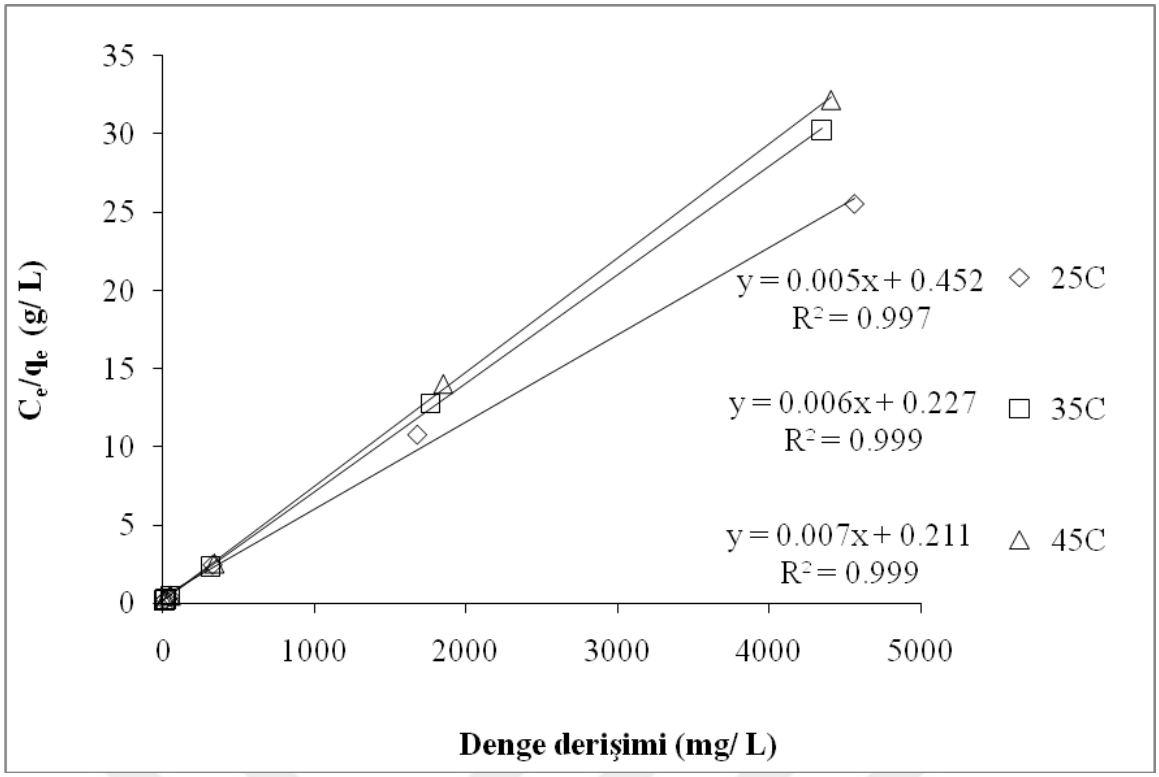
Şekil 35. Zeytin prinası ile Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişimi etkisi

4.4. Adsorpsiyon İzotermleri

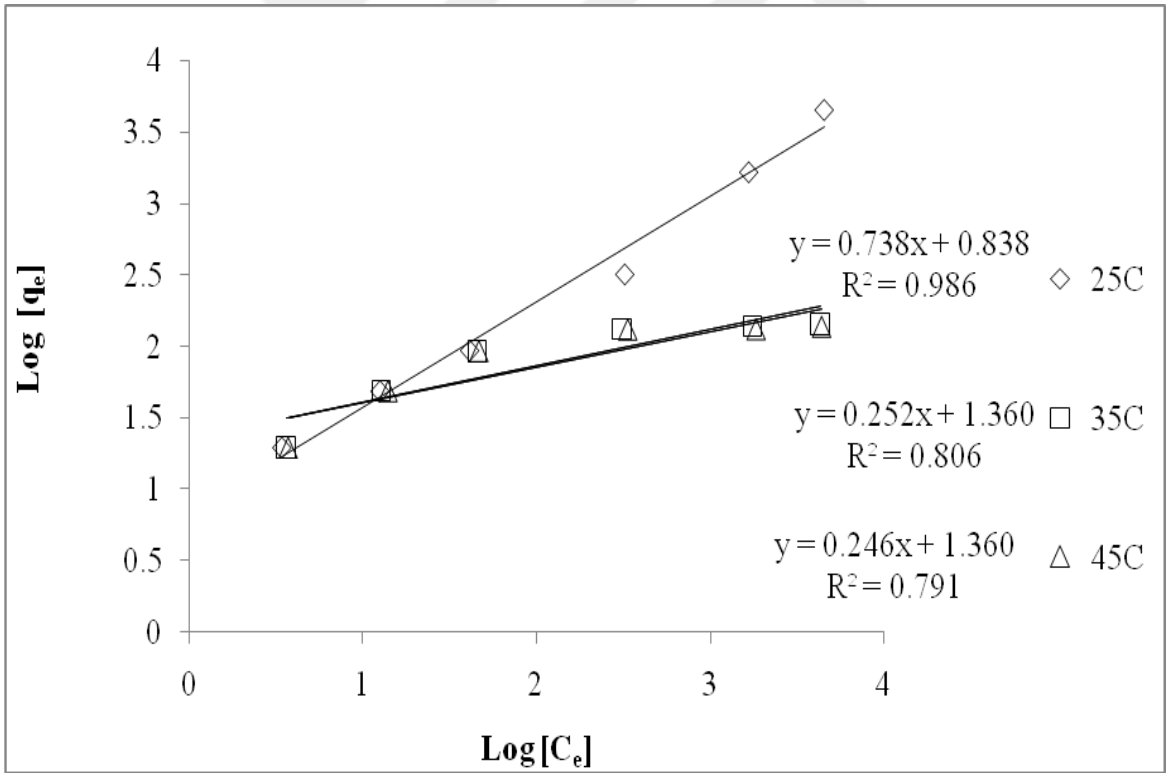
Bu çalışmada, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri çalışılmıştır. Üç izoterm modelinden elde edilen model sabitleri ve R^2 değerleri Çizelge 12'de özetlenmiştir. Sonuçlara göre anyonik boyaların adsorpsiyonu için yani Metil Turuncusu-Zeytin prinası ve Kongo Kırmızısı-Zeytin prinası sistemleri için en uygun izotermin Freundlich modelinin olduğu gözlenmiştir. Buna karşın çalışılan katyonik boyanın adsorpsiyonu için yani Metilen Mavisi-Zeytin prinası verilerini en iyi Langmuir izoterm modeli tanımlamıştır.

Çizelge 12. Farklı sıcaklıklarda Zeytin prinası ile Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin model sabitleri ve R^2 değerleri

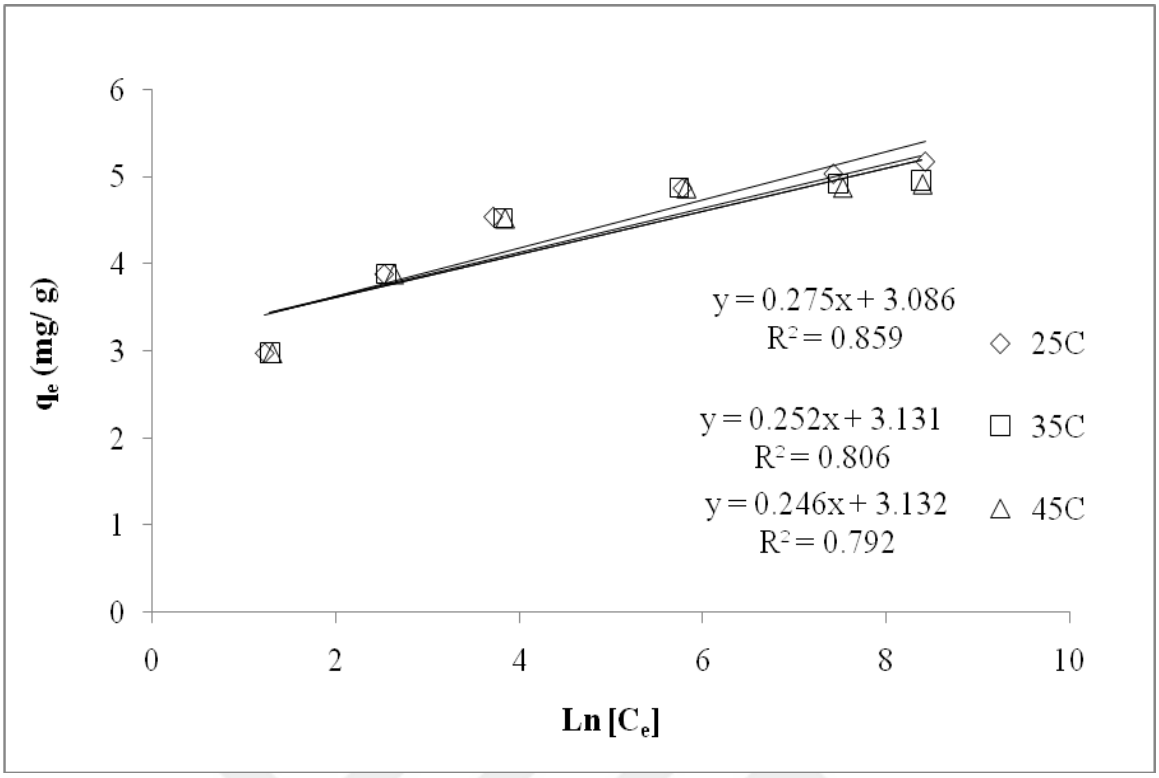
Boya	Sıcaklık (K)	Langmuir parametreleri			Freundlich parametreleri			Temkin parametreleri		
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/ mg)	R^2	n	K_f (L/ mg)	R^2	B_1	K_T (L/ mg)	R^2
MM	298	178,570	0,0120	0,9973	1,355	6,896	0,9865	0,276	73130,4	0,8599
	308	144,927	0,0303	0,9998	3,960	22,94	0,9060	0,253	242802	0,8066
	318	136,986	0,0345	0,9998	4,056	22,96	0,7919	0,247	327748	0,7925
KK	298	107,527	0,00080	0,7921	2,272	1,849	0,9469	14,16	0,0303	0,7391
	308	92,593	0.00075	0,7671	2,37	1,774	0,9155	12,11	0,0295	0,7214
	318	86,207	0,00076	0,7874	2,419	1,759	0,9089	11,23	0,0299	0,7285
MT	298	217,390	0,00125	0,9533	1,728	1,758	0,9802	33,86	0,03	0,9063
	308	172,414	0,0008	0,9798	1,527	0,659	0,9859	28,31	0,016	0,9257
	318	84,034	0,0016	0,9893	2,08	1,361	0,9311	15,69	0,023	0,9475



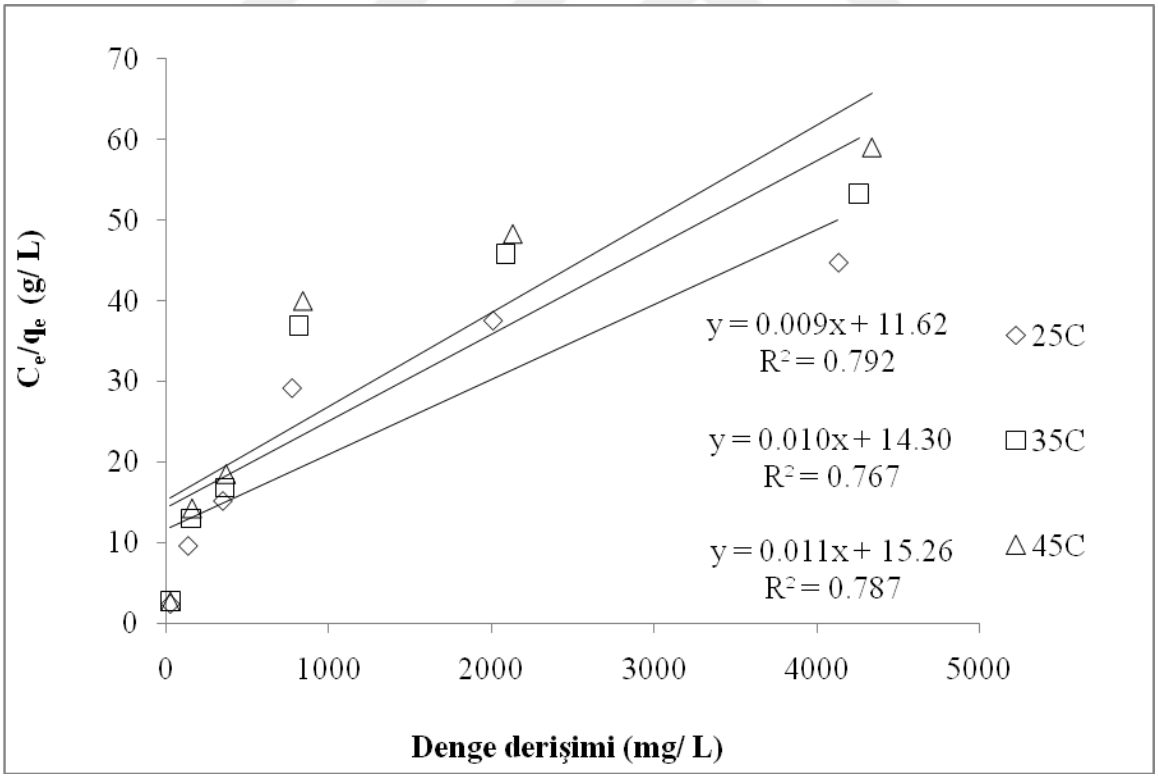
Şekil 36. Langmuir izoterm grafikleri MM-PR



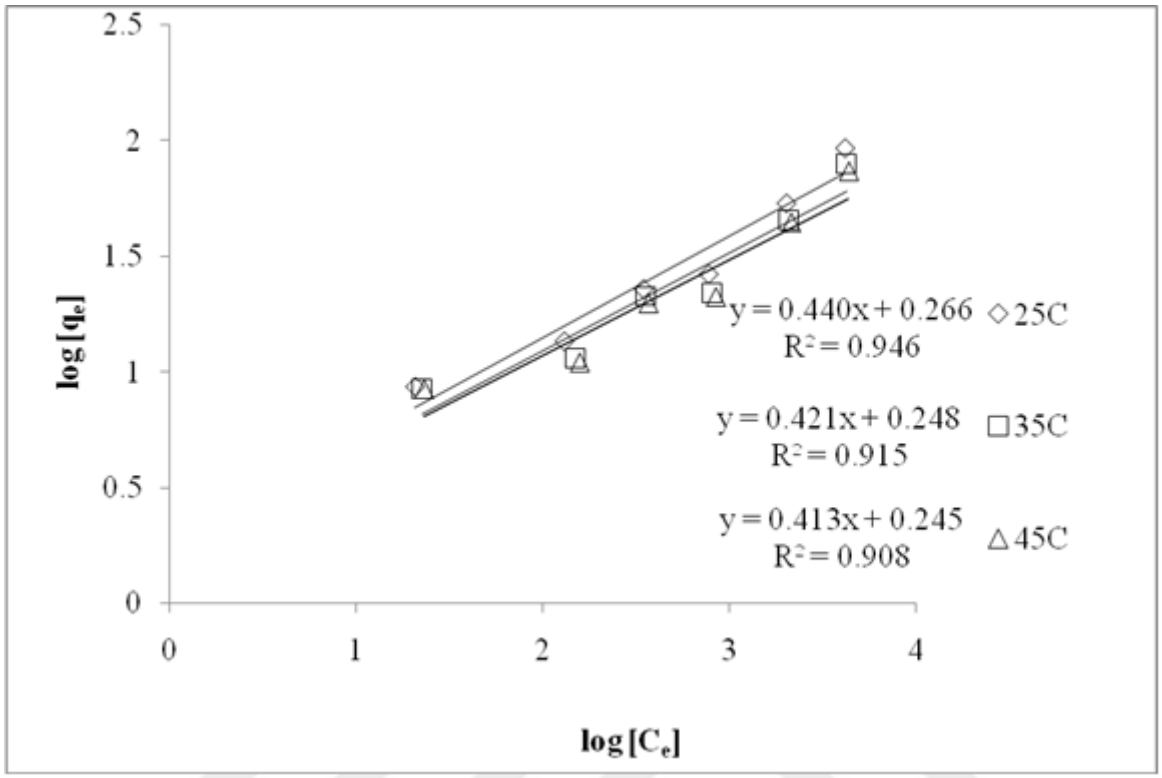
Şekil 37. Freundlich izoterm grafikleri MM-PR



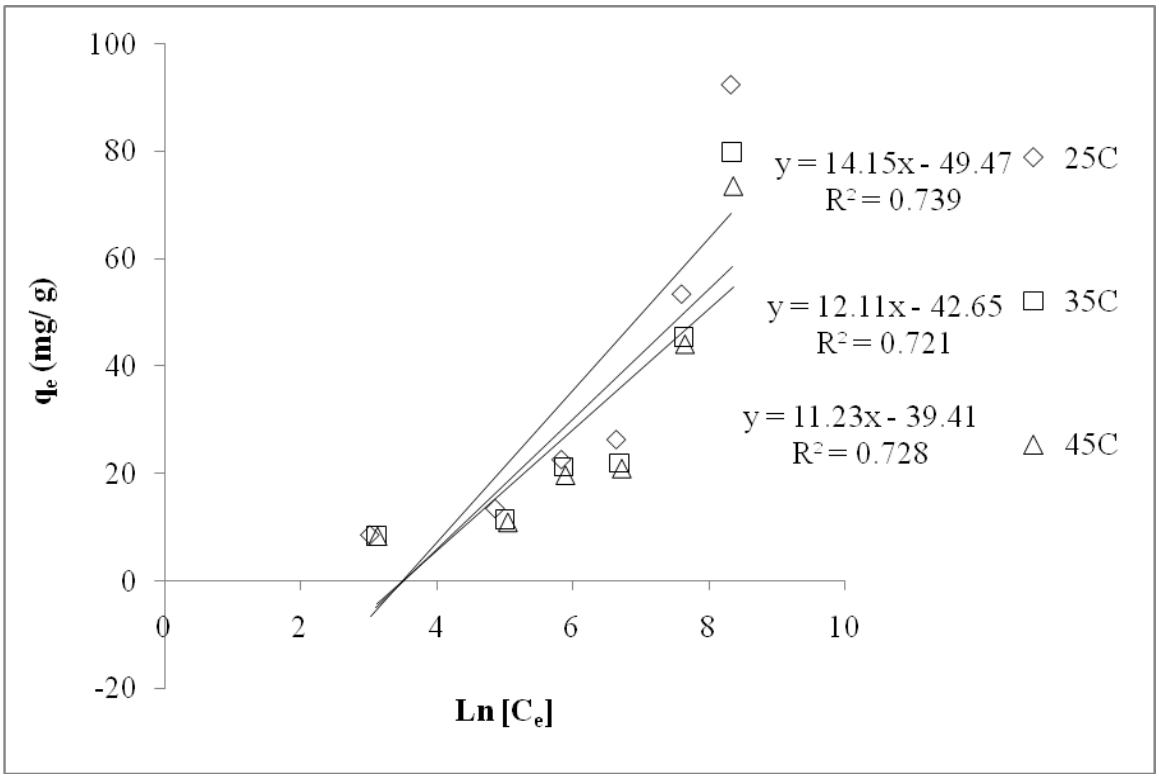
Şekil 38. Temkin izoterm grafikleri MM-PR



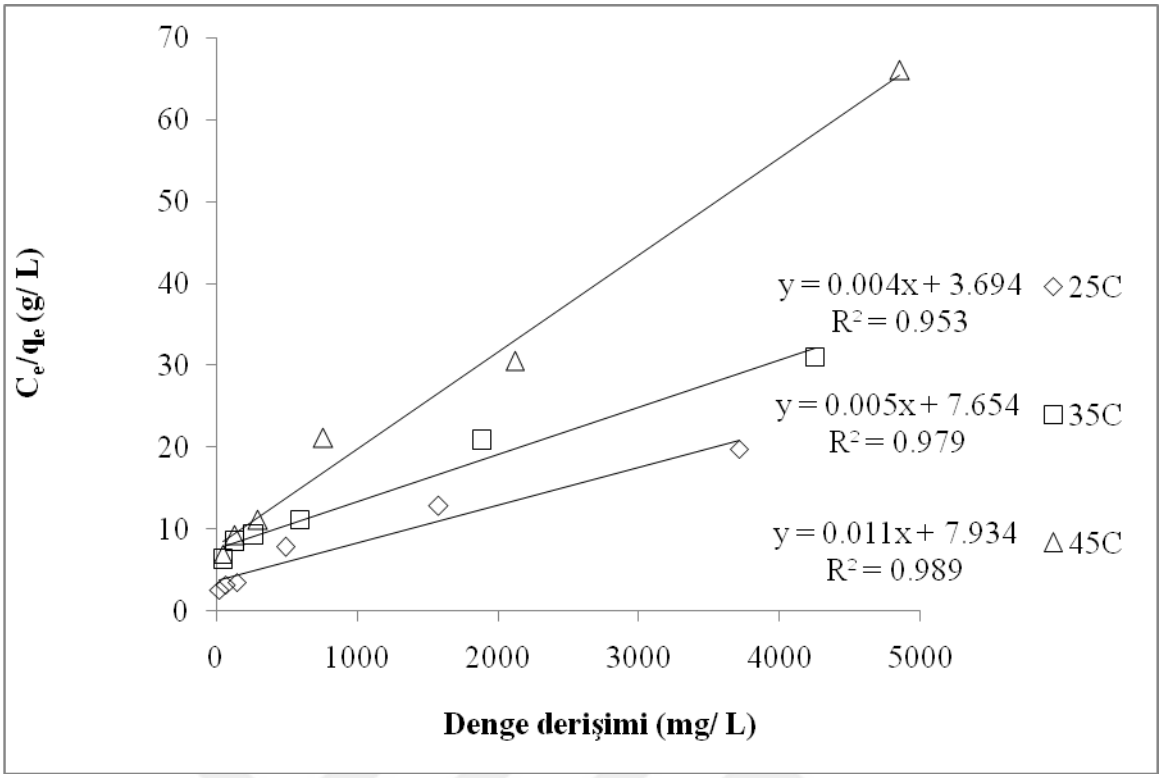
Şekil 39. Langmuir izoterm grafikleri KK-PR



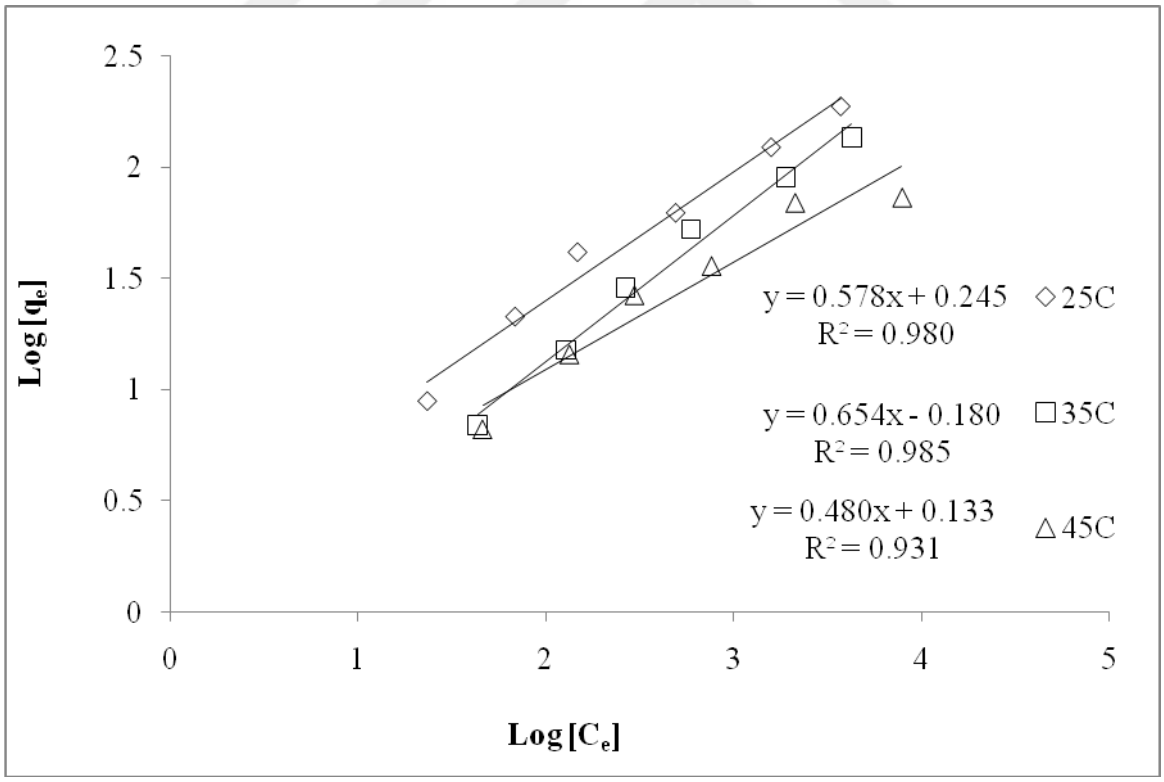
Şekil 40. Freundlich izoterm grafikleri KK-PR



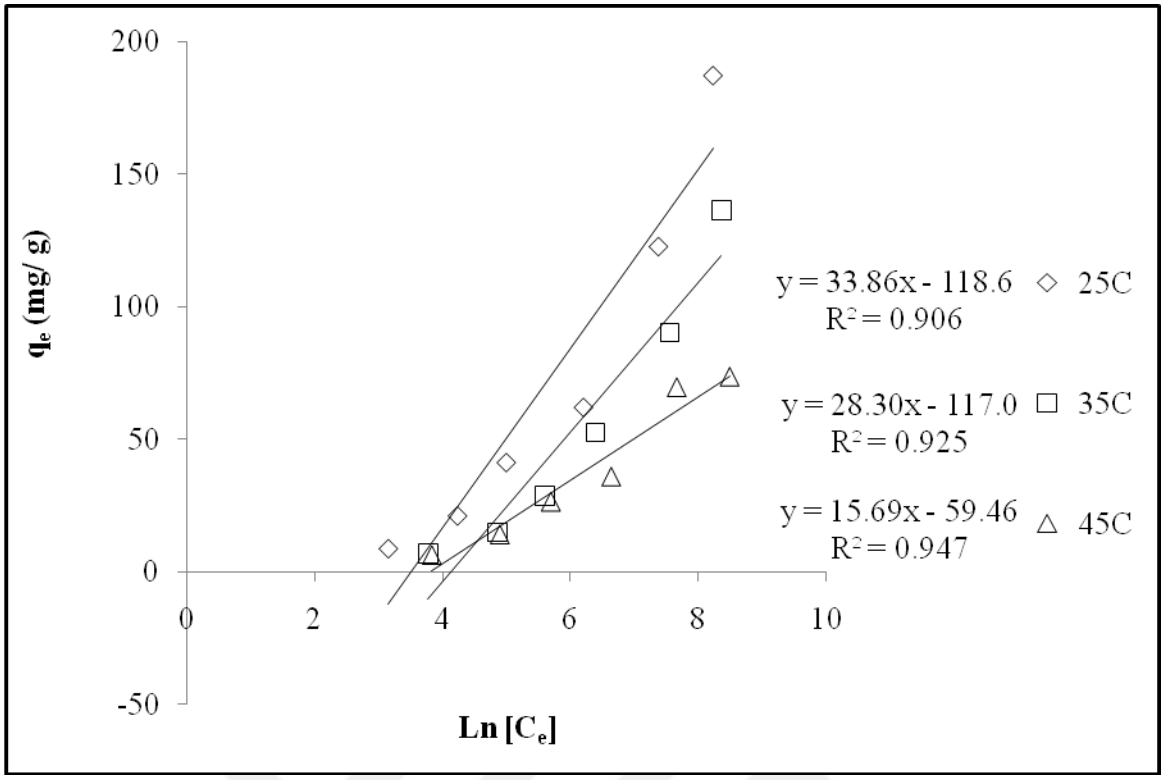
Şekil 41. Temkin izoterm grafikleri PR-KK



Şekil 42. Langmuir izoterm grafikleri PR-MT



Şekil 43.Freundlich izoterm grafikleri PR-MT



Şekil 44. Temkin izoterm grafikleri PR-MT

4.5. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

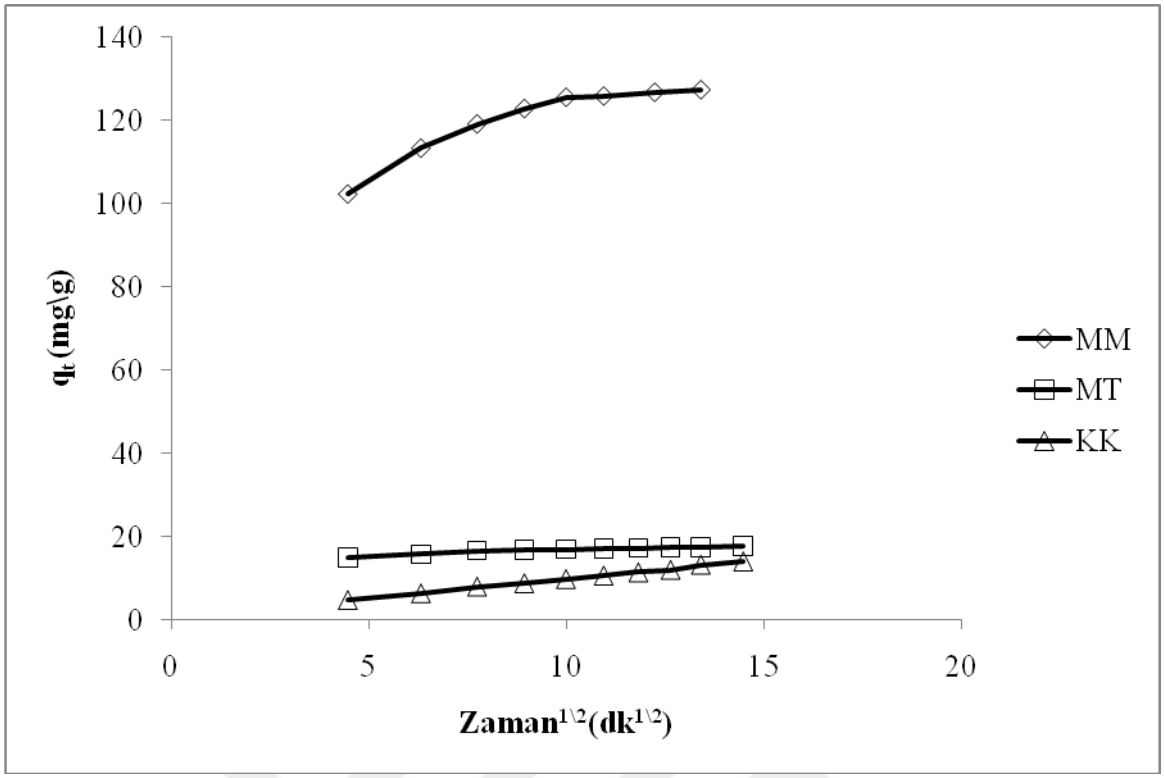
Şekil 45'te zeytin prinası üzerine Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu incelenen sulu çözelti için q_t'ye karşı $t^{1/2}$ çizilmiş grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan parçacık içi difüzyon hız sabitleri ve elde edilen sonuçlara Çizelge 13'te yer verilmiştir. Parçacık içi difüzyon denklemi (Weber ve Morris, 1962) aşağıdaki gibi ifade edilir (9).

$$q_t = k_{id}. t^{1/2} + I \quad (9)$$

Denklemde k_{id}, parçacık içi difüzyon hız sabiti ($mg/g \cdot min^{-1/2}$) ve I de iyonik engelleyici faktördür.

Çizelge 13. Zeytin prinası üzerine Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli parametreleri

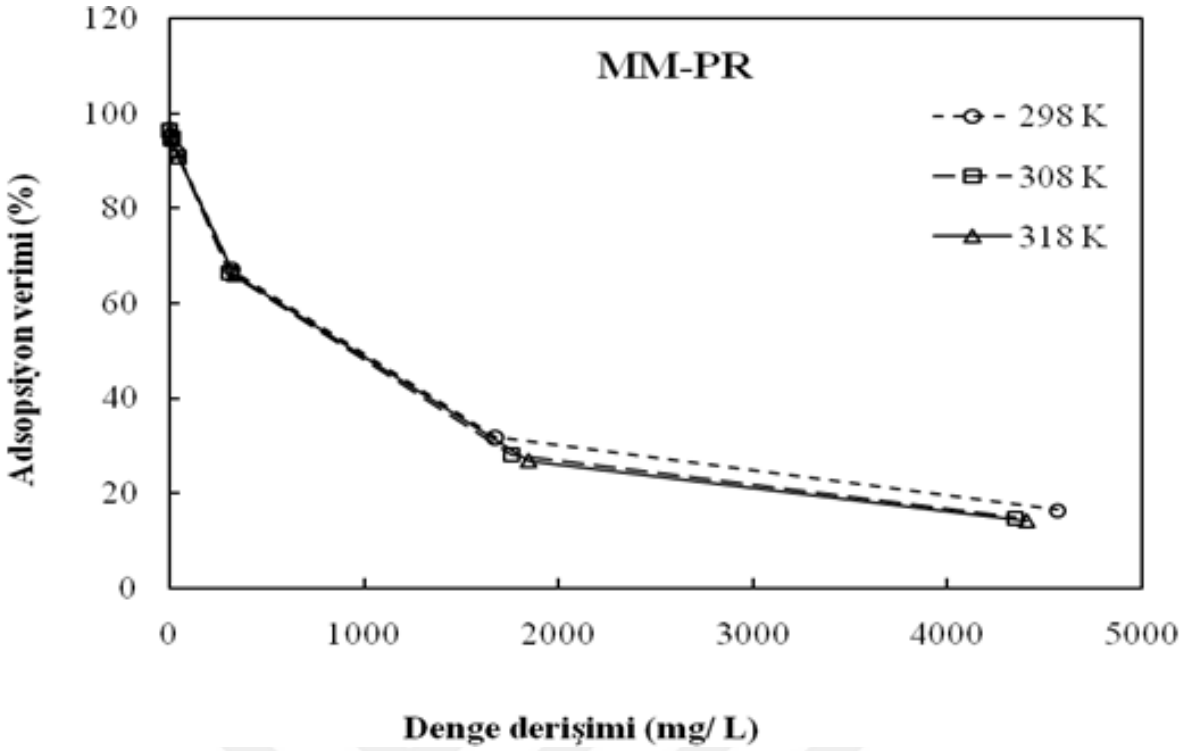
Boya	K_{id} (mg/g.min$^{1/2}$)	I (mg/g)	R^2
MB	2,662	95,695	0,8527
MT	0,248	14,351	0,8952
CR	0,913	0,698	0,9973



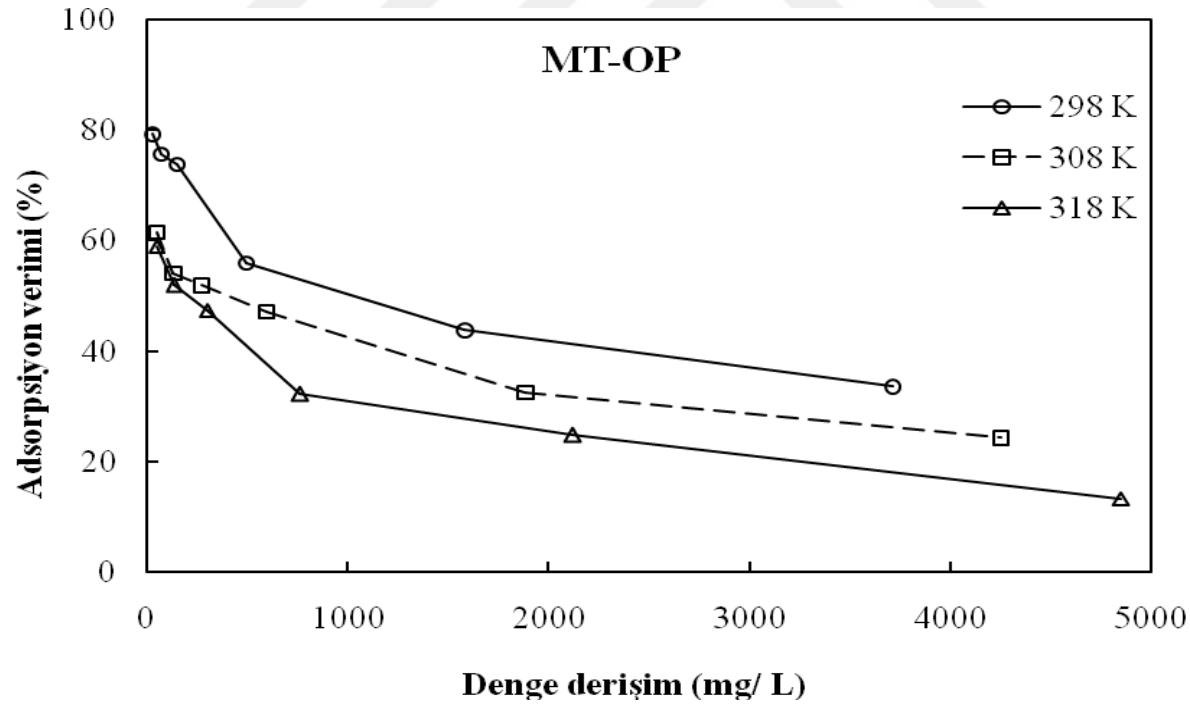
Şekil 45. PR'nın MM, MT ve KK adsorpsiyonun difüzyon grafikleri.

4.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar

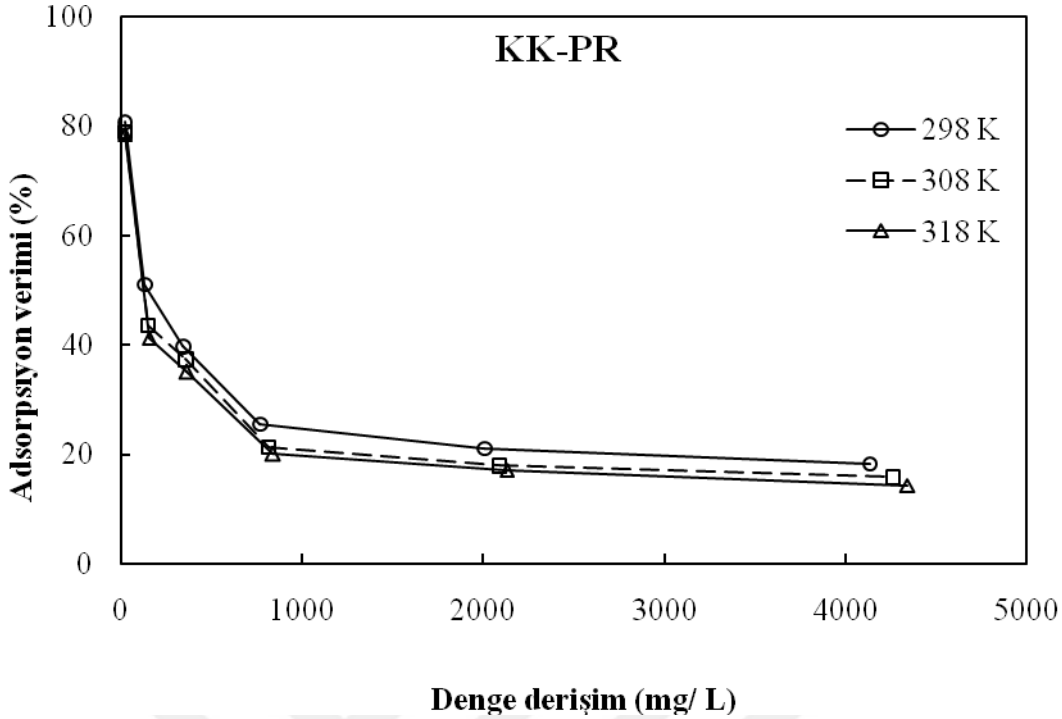
Sıcaklık artışıyla birlikte boyaların adsorpsiyon verimliliğinin (%AV) düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi adsorpsiyon işleminin doğasının ekzotermik olma ihtimali ile açıklanabilir. Buna ek olarak sıcaklık ile birlikte katı-sıvı faz dengesinin değişmesi nedeniyle adsorpsiyon veriminde ve kapasitesinde değişikliklerin olması beklenmektedir (Al-Qodah, 2000). Literatürde genellikle fiziksel adsorpsiyon işlemlerinde sıcaklıktaki artış ile birlikte adsorpsiyon denge kapasitesinin ve verimliliğinin azaldığı rapor edilmiştir (Ho ve ark., 2005).



Şekil 46. Zeytin prinası ile Metilen Mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



Şekil 47. Zeytin prinası ile Metil Turuncusu adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



Şekil 48. Zeytin prinası ile Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Şekil 46-48 zeytin prinası ile Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini çeşitli başlangıç derişimleri için göstermektedir. Tüm boyalar için sıcaklık artışı ile birlikte boya giderim veriminin ve yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca bu veriler kullanılarak hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi, (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin sayısal değerleri Çizelge 14'de verilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanırken aşağıdaki Denklem 10 kullanılmıştır. Denklemde R gaz sabiti ve K_L de Langmuir sabitidir.

$$\Delta G^{\circ}_{ads.} = - RT\ln K_L \qquad (10)$$

Entalpi ve entropi değişimleri ise Van't Hoff denklemi yardımıyla hesaplanmıştır (Denklem 11)

$$\ln K_L = - [\Delta H^{\circ}_{ads}/(R.T)] + (\Delta S^{\circ}_{ads}/R) \qquad (11)$$

"ΔH°" ve "ΔS°" değerleri, "1/T" ye karşı çizilen "ln K_L" sonucu elde edilen doğrusal ilişki yardımıyla grafikten okunmuştur.

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerjideki (ΔG°) değişimin genellikle 0 ile 20 KJ/mol arasında; kimyasal adsorpsiyon için 80 ile 400 KJ/mol arasında olduğu belirtilmiştir. (Weil, 1981). Bu çalışmada üç boyanın zeytin prinası ile adsorpsiyonu ΔG° değerleri fiziksel adsorpsiyon aralığında bulunmuştur.

Çizelge 14. Zeytin prinası üzerine Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

		Boyaların Termodinamik Parametreleri OP üzerine		
Boya	T (K)	ΔG°_{ad} (KJ. mol^{-1})	ΔH°_{ads} (KJ. mol^{-1})	ΔS°_{ads} (J. mol^{-1}. K^{-1})
MM	298	10,877	-40,285	-0,1620
	308	8,954		
	318	8,901		
KK	298	17,517	-1,965	-0,660
	308	18,425		
	318	18,989		
MT	298	16,562	-9,334	-0,0865
	308	18,260		
	318	17,020		

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı sentetik boyalarının zeytin prinası kullanılarak adsorpsiyon tekniği ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması deneysel ve teorik çalışmalarla incelenmiştir. Çalışmalar bünyesinde aşağıdaki gözlemler yapılmış ve sonuçlara varılmıştır:

1. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon sonrası zeytin prinası yüzeyinde topaklanmaların ve birikmelerin olduğu gözlenmiştir. Görüntüler yüzeyde boya adsorpsiyonunun gerçekleştiğine işaret etmektedir.

2. Zeytin prinası ile Metilen Mavisi adsorpsiyonu için dengeye ulaşma süresi 180 dakika iken Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için yaklaşık 210 dakika gerekmektedir. Bu süredeki boya giderim verimleri bu üç boya için sırasıyla %74,9, %56.8 ve 70,1 olarak not edilmiştir.

3. Kinetik çalışmalar her üç boya için de kinetik veriyi en iyi tanımlayan modelin görünür ikinci derece kinetik modelin olduğunu göstermiştir.

4. Sulu faz başlangıç pH değerinin zeytin prinası ile sentetik boyaların adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerde bu değişkenin etkisinin ihmal edilebilir boyutlarda olduğu gözlenmiştir.

5. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenirken çalışılan en yüksek adsorban dozu (0,25 g) ile en yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Çalışılan değişken aralıklarında yüzde adsorpsiyon verimi değerleri Metilen Mavisi, Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu sentetik boyaları için sırasıyla %98.8, %88,0 ve %86,8 olarak bulunmuştur.

6. Başlangıç sulu faz derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artarken boya giderim verimi azalmıştır.

7. Sabit adsorban dozu ve adsorbat derişiminde gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon işlemine sıcaklık etkisi incelenmiştir. Etki şiddeti değişmekle birlikte her üç boya için de sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle çalışılan sıcaklıklar arasında en yüksek giderim verimi 298 K'de elde edilmiştir.

8. Deneysel veriler Metilen Mavisi adsorpsiyonu denge verilerini en iyi Langmuir izoterm modelinin; Kongo Kırmızısı ve Metil Turuncusu adsorpsiyonu denge verilerini ise en iyi Freundlich izoterm modelinin tanımladığını göstermiştir.

9. Termodinamik çalışmalar bünyesinde serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmış, sonuçlar zeytin prinası ile adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur.

10. Bu tez çalışmasında zeytin prinasının Metilen Mavisi, Metil Turuncusu ve Kongo Kırmızısı gibi sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması veya giderilmesi sırasında başarılı bir şekilde adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Abbasi, M. ve Asl, N. R., 2008, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO 2 and H 2 O 2, Journal of hazardous materials, 153 (3), 942-947.

Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, Journal of colloid and interface science, 274 (2), 371-379.

Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Ozkara, E., Yeni, O., Sahin, E. N. ve Akar, S. T., 2009, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, Journal of hazardous materials, 166 (2), 1217-1225.

Akın, S., 2010, Bİyokütle olarak pİrİnanin enerjİ üretİmİnde kullanilmasibalıkesir üniversitesi fen edebiyat fakültesi kimya bölümü Balıkesir.

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H. ve Walker, G. M., 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.

Al-Qodah, Z., 2000, Adsorption of dyes using shale oil ash, Water research, 34 (17), 4295-4303.

Amin, N. K., 2009, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of hazardous materials, 165 (1), 52-62.

Aziz, A., Ouali, M. S., Elandaloussi, E. H., De Menorval, L. C. ve Lindheimer, M., 2009, Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, Journal of hazardous materials, 163 (1), 441-447.

Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. ve Bni-Khalid, F., 2007, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, Bioresource Technology, 98 (16), 3017-3025.

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review, Bioresource technology, 58 (3), 217-227.

Basibuyuk, M. ve Forster, C., 2003, An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, Process Biochemistry, 38 (9), 1311-1316.

Bayramoğlu, G., Çelik, G. ve Arica, M. Y., 2006, Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus Phanerocheate chrysosporium: Batch and continuous flow system studies, Journal of hazardous materials, 137 (3), 1689-1697.

Brillas, E. ve Martínez-Huitle, C. A., 2015, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, Applied Catalysis B: Environmental, 166, 603-643.

Chen, H., Zhao, J. ve Dai, G., 2011, Silkworm exuviae—A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, Journal of hazardous materials, 186 (2), 1320-1327.

Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y. ve Li, C., 2010, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites australis, Desalination, 252 (1), 149-156.

Cheremisinoff, N., 2002, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston.

Chu, H. ve Chen, K., 2002, Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass, Process Biochemistry, 37 (6), 595-600.

Dağdelen, 2012, "Remazol Brillant Blue R boyasınının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (Pirina) adsorbent olarak kullanımın araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Diouri, K., Kherbeche, A. ve Chaqroune, A., 2015, Kinetics of Congo red dye adsorption onto marble powder sorbents, Int J Innov Res Sci Eng Technol, 4, 267-274.

Foo, K. ve Hameed, B., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 156 (1), 2-10.

Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment international, 30 (7), 953-971.

Güneysu, S., 2003, Pirinanın Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gupta, V., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M. ve Sikarwar, S., 2007a, Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO 2 catalyst, Journal of colloid and interface science, 309 (2), 464-469.

Gupta, V., 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review, Journal of environmental management, 90 (8), 2313-2342.

Gupta, V. K., Jain, R. ve Varshney, S., 2007b, Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents, Journal of colloid and interface science, 312 (2), 292-296.

Hai, F. I., Yamamoto, K. ve Fukushi, K., 2007, Hybrid treatment systems for dye wastewater, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37 (4), 315-377.

Hameed, B., 2009, Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, Journal of hazardous materials, 161 (2), 753-759.

Ho, Y.-S., Chiang, T.-H. ve Hsueh, Y.-M., 2005, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, Process Biochemistry, 40 (1), 119-124.

Kim, H.-G., Park, C., Yang, J., Lee, B., Kim, S.-S. ve Kim, S., 2007, Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions, Desalination, 202 (1), 150-155.

Koçer, O. ve Acemioğlu, B., 2016, Adsorption of Basic green 4 from aqueous solution by olive pomace and commercial activated carbon: process design, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, Desalination and Water Treatment, 57 (35), 16653-16669.

Kopecký, F., Kaclík, P. ve Fazekaš, T., 1996, Laboratory manual for physical chemistry, Faculty of Farmaceutical, Comenius University, Bratislava.

Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P. ve Sivanesan, S., 2010, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, Desalination, 261 (1), 52-60.

Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten absorption gelöster stoffe, PA Norstedt & söner.

Laxmi, V., 2014, Removal of malachite green dye from water using orange peel as an adsorbent department of chemical engineering national institute of technology rourkela-769008

Lee, y. H., matthews, R. D. ve Pavlostathis, S. G., 2006, Biological decolorization of reactive anthraquinone and phthalocyanine dyes under various oxidation–reduction conditions, Water environment research, 78 (2), 156-169.

Liakou, S., Pavlou, S. ve Lyberatos, G., 1997, Ozonation of azo dyes, Water Science and Technology, 35 (4), 279-286.

Lin, D. ve Xing, B., 2008, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, Environmental Science & Technology, 42 (19), 7254-7259.

Lopes, A., Martins, S., Morao, A., Magrinho, M. ve Gonçalves, I., 2004, Degradation of a textile dye CI Direct Red 80 by electrochemical processes, Portugaliae Electrochimica Acta, 22 (3), 279-294.

Malkoc, E., Nuhoglu, Y. ve Dundar, M., 2006, Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies, Journal of hazardous materials, 138 (1), 142-151.

Mall, I. D., Srivastava, V. C. ve Agarwal, N. K., 2006, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes and pigments, 69 (3), 210-223.

Martin-Lara, M., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M. ve Toro, L., 2008, Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, Journal of hazardous materials, 156 (1), 448-457.

Mishra, A. K., Arockiadoss, T. ve Ramaprabhu, S., 2010, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes, Chemical Engineering Journal, 162 (3), 1026-1034.

Namasivayam, C., Radhika, R. ve Suba, S., 2001, Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, Waste Management, 21 (4), 381-387.

Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. ve Kettrup, A., 2004, Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study, Dyes and pigments, 60 (1), 61-68.

Nigam, P., Armour, G., Banat, I., Singh, D. ve Marchant, R., 2000, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Bioresource technology, 72 (3), 219-226.

Nuhoglu, Y. ve Malkoc, E., 2009, Thermodynamic and kinetic studies for environmentaly friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, Bioresource Technology, 100 (8), 2375-2380.

Öncel1, M., , i. g. ve acemioglu, a. b., 2012, Use of pirina pretreated with hydrochloric acid for the adsorption of methyl violet from aqueous solution, Asian Journal of Chemistry, 24 (4), 1698.

Oremusová, J., 2007, Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy, department of physical chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F. ve Toro, L., 2003, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, Chemical Engineering Science, 58 (20), 4709-4717.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., De Angelis, S. ve Toro, L., 2005, Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects, Water research, 39 (8), 1639-1651.

Pan, B. ve Xing, B., 2008, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, Environmental Science & Technology, 42 (24), 9005-9013.

Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. ve Mazzocato, A. C., 2008, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, Journal of hazardous materials, 150 (3), 703-712.

Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B. ve Nuyut, T., 2010, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent, Journal of environmental management, 91 (4), 918-926.

Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L. ve Reddy, A. V., 2012, The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, Journal of hazardous materials, 203, 118-127.

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.

Robinson, T., Chandran, B. ve Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, Water research, 36 (11), 2824-2830.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. ve Sing, K. S., 2013, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, p.

Saiful Azhar, S., Abdul Ghaniey Liew, A., Suhardy, D., Farizul Hafiz, K. ve Hatim, M. I., 2005, Dye removal from aqueos solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse.

Singh, V., 2014, Adsorptive removal of safranin (dye) using low cost adsorbent National Institute of Technology, Rourkela Roll No. 212CH1079 .

Slokar, Y. M. ve Le Marechal, A. M., 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters, Dyes and pigments, 37 (4), 335-356.

Sohrabi, M. ve Ghavami, M., 2008, Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO 2: effect of operational parameters, Journal of hazardous materials, 153 (3), 1235-1239.

Stasinakis, A. S., Elia, I., Petalas, A. V. ve Halvadakis, C. P., 2008, Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace, Journal of hazardous materials, 160 (2), 408-413.

Tsai, W.-T., Hsu, H.-C., Su, T.-Y., Lin, K.-Y. ve Lin, C.-M., 2008, Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste, Journal of hazardous materials, 154 (1), 73-78.

Weber, W. ve Morris, J., 1962, Advances in water pollution research, Proceedings of the First International Conference on Water Pollution Research, 231.

Weil, K. G., 1981, MJ Jaycock, GD Parfitt: Chemistry of Interfaces. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 1981. 279 Seiten, Preis:£ 27, 50, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 85 (9), 718-718.

Worch, E., 2012, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter, p.

Wu, C.-H., 2007, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, Journal of hazardous materials, 144 (1), 93-100.

Wu, J.-S., Liu, C.-H., Chu, K. H. ve Suen, S.-Y., 2008, Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, Journal of membrane science, 309 (1), 239-245.

7.ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Khalid ALI
Uyruğu : Irak
Doğum Yeri ve Tarihi : Bağdat -06/07/1977
Telefon : 0532578523
Faks :
e-mail : Khalid_unit@yahoo.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Almutasim Lisesi	1996
Üniversite :	Technology Üniversitesi-Baghdad	2005
Yüksek Lisans:	Selçuk Üniversitesi	2016
Doktora :		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
[2007-2013]	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

YABANCI DİLLER: English

YAYINLAR

1) 2nd ICSAE 2015 International Conference on Sustainable Agriculture and Environment. (Removal Of Textile Dyes From Aqueous Solutions Using An Industrial Based Low Cost Adsorbent) No. (42271).

2) 3rd ICAT 2016 International Conference on Advanced Technology & Sciences (Removal Of Congo Red Anionic Dye From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Olive Pomace) No. (0609).

3) 5th MCM 2016 Mediterranean Clay Meeting (Use Of Chabazite For The Removal Of Dyestuff From Aqueous Solutions) No. (2371).

ppm :Litredeki mili gram miktarı (mg/L)

R^2 :Korelasyon katsayısı

V :Çalışılan çözelti hacmi (L)

m :Adsorban miktarıdır

α :İlk adsorpsiyon hızı

β :Desorpsiyon sabiti