T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOMATES POSASI VE ONUN MAGNETİT NANOPARTİKÜLLERİ İLE YÜKLÜ NANOKOMPOZİTİNİN SULU ÇÖZELTİDEN BAZI ORGANİK KİRLİLİKLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

Yekbun AVŞAR TEYMUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
HAZİRAN - 2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Yekbun AVŞAR TEYMUR tarafından yapılan "***Domates Posası ve Onun Magnetit Nanopartikülleri ile Yüklü Nanokompozitinin Sulu Çözeltiden Bazı Organik Kirliliklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılması***" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

	Unvanı	Adı Soyadı
Başkan:	Prof. Dr.	Fuat GÜZEL
Üye :	Prof. Dr.	Haluk AYDIN
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi	Hasan SAYĞILI

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/06/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimimin her aşamasında tecrübesiyle beni yönlendiren, sabır ve hoşgörüsüyle bilgi ve birikimini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım sayın *Prof. Dr. Fuat GÜZEL'e,*

Yüksek Lisans Öğrenimim sırasında destek ve bilgilerini benden esirgemeyen sayın *Doç. Dr. Gülbahar AKKAYA SAYĞILI ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI'ya,*

Tez çalışmalarını gerçekleştirirken tecrübelerini benden esirgemeyen, her türlü yardım ve katkılarından dolayı arkadaşım *Filiz KOYUNCU'ya,*

Deneysel çalışmaları yaparken tecrübelerini benden esirgemeyen Yüksek Lisans Öğrencisi olan arkadaşım *Cumali YILMAZ'a,*

Hayatımın her aşamasında, daima yanımda olan ve her zaman yanımda olacaklarını bildiğim, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan canım annem ve babama,

Lisans eğitimim boyunca benimle ev arkadaşlığı yapan canım babaanneme,

Tez yazımını gerçekleştirdiğim dönemde bana destek olan canım eşim *Agit TEYMUR*'a

Bu tez çalışmasını DÜBAP: ZGEF-17-024 no'lu projeyle maddi olarak destekleyen *Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü*'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I

İÇİNDEKİLER II

ÖZET V

ABSTRACT VII

ÇİZELGE LİSTESİ VIII

ŞEKİL LİSTESİ IX

KISALTMA VE SİMGELER X

1. GİRİŞ 1

1.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler 3

1.2 Çözeltiden Adsorpsiyon 3

1.2.1 Çözeltiden Adsorpsiyonda Kinetik Modelleme 5

1.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyonda İzoterm Modelleme 6

1.2.3 Çözeltiden Adsorpsiyon Termodinamiği 7

1.3. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler 9

1.4. Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler 9

1.5. Biyosorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler 10

1.6. Manyetik Nanokompozitler 11

1.7. Çalışmada Manyetik Nano-Parçacık Yüklü Kompozit Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Adsorplananlar Hakkında Genel Bilgiler 11

1.7.1 Domates Posası……..... 11

1.7.2. Adsorplananlar 12

1.7.2.1. Metilen Mavisi 12

1.7.2.2. Reaktif Mavi 19 12

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 15

3. MATERYAL ve METOT 19

3.1. Kullanılan Kimyasallar 19

3.2. Kullanılan Cihazlar 19

3.3. Domates Posasından Biyosorplayıcı ve Magnetik Nano-Kompozitin Hazırlanması 20

3.4. Hazırlanan Adsorplayıcıların Karekterizasyonu 20

3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları 22

3.5.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri 22

3.5.2. Sulu Çözeltiden Kullanılan Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları 22

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 25

4.1 Domates Posası ile Ondan Üretilen Adsorplayıcılara İlişkin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 25

4.1.1. Domates Posasının Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 25

4.1.2. Gözenek Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi 26

4.1.3. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 27

4.1.4. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 28

4.1.4.1. FT-IR 28

4.1.4.2. Boehm Titrasyonu 29

4.1.4.3 Titreşimli Yüzey Manyetik (VSM) Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi 31

4.2. DP ve MDP Üzerinde MM ve RM19 Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 31

4.2.1. pH Etkisi 31

4.2.2 Adsorplayıcı Miktarının Etkisi 35

4.2.3 DP ve MDP'nin MM ve RM19 Boyarmaddelerinin Başlangıç Derişimlerinin ve Denge Temas Süresi Etkisi-Kinetik Modelleme–Adsorpsiyon Mekanizması 36

4.2.4. Sıcaklık Etkisi - İzoterm Modelleme ve Termodinamik Analiz 47

4.2.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi..... 58

5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 61

6. KAYNAKLAR..... 63

ÖZGEÇMİŞ..... 75

ÖZET

DOMATES POSASI VE ONUN MAGNETİT NANOPARTİKÜLLERİ İLE YÜKLÜ NANOKOMPOZİTİNİN SULU ÇÖZELTİDEN BAZI ORGANİK KİRLİLİKLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yekbun AVŞAR TEYMUR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

21. yüzyılın teknolojisi, malzemelerin nanometre mertebesine küçültülerek şu anki verimliliklerinin arttırılması ve belirli bir amaca hizmet edebilecek işlevsellikte yeni malzemeler, aygıtlar ve sistemler üretilmesi yönünde ilerlemektedir. Malzeme boyutu nanometre seviyesine indirildiğinde, parçacıkların yüzey özelliklerinde ve birbirleri arasındaki etkileşimlerinde meydana gelen değişmeler, yapıda yeni ve üstün özelliklerin ortaya çıkmasına neden olarak; nano yapılı malzemelerin elektronik, optik, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda git gide artan bir şekilde kullanılır hale gelmesini sağlamaktadır. Son yıllarda, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmalarına yönelik araştırmaların üzerinde yoğunlaştığı nano yapılı malzemeler arasında, manyetik özellik sergileyen nanoparçacıklar önemli bir yer edinmiştir. Manyetik nanoparçacıkların diğer bir önemli uygulaması, sulu ortamdaki boyarmaddeler, ağır metaller gibi kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasıdır. Endüstriyel atık suların içerisinde bulunan birçok kimyasal madde, çevreyi ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu atık sularda bulunan kirleticilerin uzaklaştırılması çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir ve bu yöntemlerin etkili olma derecesi, kirleticinin türüne ve atık suyun bileşimine bağlı olarak değişebilmektedir. Ayrıca, yöntemin maliyeti ve süresi de, uygulanabilirliği üzerinde etkilidir. Atık su arıtımında kullanılan tekniklerden biri olan adsorpsiyon, farklı türdeki kirleticilere uygulanabilmesi, daha düşük maliyetli ve kolay olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Son yıllarda, çevreyi koruma amacıyla yapılan bilimsel çalışmalarda manyetik parçacıklarla gerçekleştirilen manyetik ayırma tekniği oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ayırma-saflaştırma işlemlerinde kullanılan manyetik özellik içeren maddelerin kolay sentezlenebilen, düşük maliyetli ve çevreye zarar vermeyen maddelerden seçilmesi beklenir. Yer kürede en çok bulunan manyetik özelliğe sahip demir bileşikleri magnetit ve maghemittir. Bu bileşikler manyetik özelliğe sahip olmasından dolayı ayırma-saflaştırma uygulamalarında manyetik etki sağlamak amacıyla geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, domates posasına (DP) magnetit ($FeCl_2$ ve $FeCl_3$) nanoparçacıklar yüklenerek yeni bir manyetik nanokompozit adosorplayıcı (MDP) hazırlandı. DP ve MDP'nin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenerek karakterize edildi. Ayrıca, her iki adsorplayıcının sulu çözeltiden katyonik ve anyonik boyarmaddelerini uzaklaştırma yeteneğini test etmek için model olarak seçilen Metilen Mavisi (MM) ve Reaktif Mavisi 19 (RM19) boyarmaddeleri ile kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon koşullarını optimize etmek için pH, adsorplayıcı miktarı, başlangıç boyarmadde derişimleri, sıcaklık ve iyonik güç gibi parametrelerin etkileri incelendi. Adsorplayıcılar ve kullanılan boyarmaddeler arasındaki etkileşimi fizikokimyasal olarak değerlendirmek için kinetik ve izoterm çizimlerinden yararlanarak adsorpsiyon sistemine ilişkin kinetik, izoterm ve termodinamik parametreler

belirlendi. Bundan başka, adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için adsorplayıcıların adsorpsiyon sonrası SEM ve FTIR spektroskopik analizleri yapıldı ve yorumlandı.

Anahtar kelimeler: Biyosorplayıcı, Magnetit nanokompozit, Domates posası, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Metilen mavisi, Reaktif mavi 19

ABSTRACT

USE OF TOMATO PASTE WASTE AND ITS MAGNETIC NANO-COMPOSITE LOADED WITH MAGNETIT NANOPARTİCLES TO REMOVE SOME ORGANIC POLLUTION FROM AQUEOUS SOLUTION

MSc THESIS

Yekbun AVŞAR TEYMUR

DİCLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2019

The technology of the 21st century progressing by reducing the size of the materials to nanometer sizes and hence producing new materials, devices and systems that have new functionalities. When the size of the material reduced to the nanometer level, the changes in the surface properties and the interaction of the materials with each other provide to occur new and superior features in the structure of the material and this causes the usage of the nano structured material electronic, optical, in biomedical and biotechnological applications. In recent years, the usage of the magnetic nanomaterial in biomedical and biotechnological applications becomes important. Another important application of the magnetic nanomaterial is the removal of dyestuffs and heavy metals from aqueous medium by adsorption method. Removal of pollutants in waste water is carried out by various physical, chemical and biological methods and the degree of the effectiveness of these methods depending on the type of the pollutant and component of the waste water. Moreover, the cost and duration of the method is also influential on applicability. Adsorption, one of the techniques used in wastewater treatment, is a widely used method because it can be applied to different types of pollutants, is less costly and easier. In recent years, in scientific studies aimed at protecting the environment magnetic separation technique using magnetic particles is widely used. Materials containing magnetic properties used in separation-purification processes are expected to be selected from easily synthesizable, low-cost and non-environmentally harmful substances. The most common magnetic materials on the earth globe are magnetite and maghemite. Since these compounds have magnetic properties, they are widely used to provide magnetic effect in separation-purification applications.

In this project, we aim to magnetite ($FeCl_2$ and $FeCl_3$) nanoparticles were loading to the tomato pulp (TP). The tomato pulp (TP) and prepared magnetic nanocomposite (MTP) were characterized and used to remove methylene blue and reactive blue 19 from aqueous solution. The morphologies and surface chemistries of TP and MTP were studied by FTIR, SEM, VSM, BET surface area, proksimate and elemental analysis determinations. Batch adsorption studies were carried out and effects of pH, initial MM and RB19 concentration, adsorbent dose, ionic strengt and temperature were investigated. Kinetic and isotherm studies were performed to evaluate the physicochemical interaction between adsorbent and adsorbant. Using the kinetic and isotherm data, kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the adsorption system were determined.

Keywords: Biosorbent, Isotherm, Kinetic, Magnetic nanocomposite, Methylene blue, Reaktive blue 19, Tomato pulp

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1.	Metilen Mavisi ve Reaktif Mavi 19'un Genel Özellikleri	19
Çizelge 4.1.	Domates Posasının Bileşen Analiz Sonuçları	25
Çizelge 4.2.	Domates Posasının Proksimate Analiz Sonuçları	25
Çizelge 4.3.	Domates Posasının Ultimate Analiz Sonuçları	25
Çizelge 4.4.	MDP'ye İlişkin Gözenek Karakteristikleri	27
Çizelge 4.5.	DP ve MDP'nin Yüzey Nicel Analiz Sonuçları	30
Çizelge 4.6.	DP ve MDP Üzerinde MM ve RM19'un Değişik Başlangıç DerişimlerindeAdsorpsiyonlarına İlişkin Kinetik Parametreleri	44
Çizelge 4.7.	DP ve MDP üzerinde MM ve RM19 Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlarına İlişkin Weber-Morris Kinetik Parametreleri	47
Çizelge 4.8.	DP ve MDP Üzerinde MM ve RM19'un Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Parametreleri	56
Çizelge 4.9.	DP ve MDP Üzerinde MM ve RM19 Adsorpsiyonlarına İlişkin Termodinamik Parametreler	58
Çizelge 5.1.	DP ve MDP ile Bazı Adsorplayıcıların MM ve RM19 Boyarmaddelerini Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Çözeltiden Adsorpsiyonda Giles İzoterm Sınıflandırılması	4
Şekil 4.1.	MDP'ye İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri ve Gözenek Boyut Dağılımı (iç kısımda) Çizimleri	27
Şekil 4.2.	SEM Görüntüleri: DP, MDP, DP-RM19, MDP-RM19, DP-MM, MDP-MM	28
Şekil 4.3.	DP, MM ve RM19 İlişkin FTIR Spektrumu	29
Şekil 4.4.	DP ve MDP'e İlişkin pH_{YSY} Çizimleri	30
Şekil 4.5.	MDP'ün VSM Çizimi	31
Şekil 4.6.	DP Üzerinde MM ve RM19 (a), MDP üzerinde MM ve RM19 (b) Adsorpsiyonlarına pH Etkisi Çizimleri	34
Şekil 4.7.	DP(a) ve MDP(b) üzerinde MM ve RM19 Adsorpsiyonlarına Adsorplayıcı Miktarının Etkisi Çizimleri	36
Şekil 4.8.	DP ve MDP Üzerinde MM (a,c) ve RM19 (b,d) Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlarına İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri	38
Şekil 4.9.	DP ve MDP Üzerinde Değişik MM (a,c) ve RM19 (b,d) Boyarmaddeleri Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına İlişkin Lagergren Kinetik Çizimleri	40
Şekil 4.10.	DP ve MDP Üzerinde Değişik MM (a,c) ve RM19 (b,d) Boyarmaddeleri Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına İlişkin Ho-McKay Kinetik Çizimleri	42
Şekil 4.11.	DP ve MDP Üzerinde MM (a,c) ve RM19 (b,d)'un Değişik Başlangıç Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına İlişkin Weber-Morris Çizimleri	45
Şekil 4.12.	Değişik Sıcaklıklarda DP ve MDP Üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Çizimleri	50
Şekil 4.13.	Değişik Sıcaklıklarda DP ve MDP Üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) Adsorpsiyonlarına İlişkin Freundlich izoterm Çizimleri	52
Şekil 4.14.	Değişik Sıcaklıklarda DP ve MDP Üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) Adsorpsiyonlarına İlişkin Langmuir İzoterm Çizimleri	54
Şekil 4.15.	DP (a) ve MDP (b) Üzerinde MM ve RM19 Adsorpsiyonlarına İlişkin Van't Hoff Çizimleri	57
Şekil 4.16.	DP ve MDP Üzerinde MM (a), RM19 (b) Adsorpsiyonlarına İlişkin Tuz Etkisi Çizimleri	59

KISALTMA VE SİMGELER

B	: Adsorpsiyon enerjisi veya adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
B.E.T.	: Brunauer-Emmett-Teller
C_e	: Adsorplananın denge derişimi (mg/L)
C_o	: Adsorplananın başlangıç derişimi (mg/L)
D_p	: Ortalama gözenek yarıçapı (nm)
FTIR	: Fourier Transform Infrared
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
k_1	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	: Ho-McKay adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
K_F	: Adsorplayıcının adsorplama eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$
K_L	: Adsorpsiyon denge sabiti ($q_m b$)
m	: Adsorplayıcı miktarı (g)
MM	: Metilen Mavisi
n_F	: Adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
pH_b	: Başlangıç pH'sı
pH_s	: Son pH'sı
pH_{YSY}	: Yüzey Sıfır Yük pH'sı
q_e	: Dengede adsorplanan miktar, (mg/g)
$q_{e,d}$	: Dengede deneysel olarak belirlenen adsorplanan miktar, (mg/g)
$q_{e,h}$	: Dengede hesapla olarak belirlenen adsorplanan miktar, (mg/g)
q_m	: Tek tabaka adsorpsiyon veya adsorplayıcının adsorplama kapasitesi (mg/g)
q_t	: *t* Anında adsorplanan miktar (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R^2	: Korelasyon Katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü
RM19	: Reaktif Mavi 19
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
S_{BET}	: B.E.T yüzey alanı (m^2/g)
SEM	: Scanning Electron Microscopy

T	: Çözelti sıcaklığı (K)
t	: Denge temas süresi (dk)
UV-vis	: Ultraviole-visible
V_M	: Mezogözenek hacmi (cm^3/g)
V_m	: Mikrogözenek hacmi (cm^3/g)
VSM	:Vibrating Sample Magnetometer
V_T	: Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)
DP	: Domates posası
MDP	: Domates posası manyetik nanokompozit
ΔG^o	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^o	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^o	: Entropi değişimi (kJ/mol K)
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu (nm)

1.GİRİŞ

Hızla ilerleyen teknoloji ve sanayi sektörleri, günlük yaşam standartlarımızı kolaylaştırmanın ve kaliteli hale getirmenin yanı sıra birtakım olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sanayi fabrikalarından bırakılan zararlı atıklar, tekstil sektöründe kullanılan boyar maddeler, ağır metaller, tarım sektöründe kullanılan gübre ve ilaçlar çeşitli yollarla hava, su ve toprağa karışarak çevre kirliliğini oluşturmaktadır.

Günümüzde dünyanın karşı karşıya kaldığı en önemli problemlerden biri ve en önemlisi çevre kirliliğidir. Yıllar geçtikçe artmakla birlikte, Dünyaya ciddi ve onarılamaz şekilde zarar vermektedir. Su, hava ve toprak çevre kirliliğinin başlıca etmenleridir. (Legrini ve ark.1993), (McLaren ve ark. 2015). Bunlar arasında su kirliliğinin nedenleri olarak; endüstriyel atıklar, aşırı pestisit kullanımı, tarım sektöründeki gübreler, atık ilaçlar ve evsel atıklar gösterilmektedir (Lianos 2011). Son yıllarda çeşitli endüstriyel süreçlerde sentetik kimyasal boyaların kullanımı artmaktadır. Elbiselerin boyanması, kâğıt sanayi, plastiklerin üretim aşaması, deri sanayisi gibi alanlarda kimyasal boyalar sıklıkla kullanılmaktadır (Madrakian ve ark. 2012). Endüstri alanlarında kullanılan boyalar atık su olarak çevreye bırakılmaktadır. Bu durum önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Genellikle aktif boyalar suda çözünür ancak bu boyaların önemli miktarı boyama işlemi sırasında hidroliz edilir. Örneğin; tekstil elyafı boyanırken başlangıçtaki boyanın yaklaşık %10-50'si tepkimeye girmez ve atık su olarak boşaltılır (Al-Degs ve ark. 2000), (Özdemir ve ark. 2004), (Sadaf ve ark. 2014). Atık suya bırakılan boyalar, çevre kirliliğine neden olmanın yanı sıra canlılar üzerinde toksik ve kanserojen etki yapmaktadır. Yüksek oranda boya bulunan atık sularda, güneş ışınları ve oksijenin suya nüfus etmesi azalmaktadır. Bu da suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir (Boeningo 1994). Bundan dolayı atık sulardan boyaların giderimi ekonomik ve çevresel olarak çok önemlidir. Su ve atık sulardan boyaların giderimi için çok kapsamlı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar;

1. Fiziksel,
2. Kimyasal,
3. Biyolojik,
4. Akustik, radyasyon ve elektriksel işlemler (Gupta ve Suhas 2009) olarak dört kategoride sınıflandırılmaktadır.

Çökeltme (Cheremisinoff 2002), çeşitli membran tiplerini kullanarak filtreleme (mikrofiltreleme, ultrafiltreleme, nanofiltreleme ve ters osmoz) (Linsebigler ve ark. 1995), (Marmagne ve Coste 1996), (Al-Bastaki 2004), (Avlonitis ve ark. 2008), kimyasal işlemler (pıhtılaştırma ve filtreleme) (Shi ve ark. 2007), (Zhou ve ark. 2008), oksidasyon (kimyasal oksidasyon ve hidrojen peroksit, klor, ozon ya da potasyum permanganat kullanarak ultraviyole destekli oksidasyon) (Namboodri ve ark.1994), (Hage ve Lienke 2006), (Wang 2008), elektrokimyasal işlemler (electro-oksidasyon, elektro-pıhtılaşma, elektro-parçalanma) (Doğan ve Türkdemir 2005) gelişmiş oksidasyon işlemleri (ultraviyole oksidasyon, fotokataliz) (Hong ve ark. 1999), (Aguedach ve ark. 2005), ve biyolojik (oksijenli, oksijensiz işlemler) (Rai ve ark. 2005), (Barragan ve ark. 2007) yukarıda belirtilen kategorilerin altında toplanmaktadır. Bu metotların yanı sıra, adsorpsiyon işlemi atık sulardan boyaların giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Danis ve ark. 1998), (Bansal ve Goyal 2005). Atık su arıtımında kullanılan tekniklerden biri olan adsorpsiyon, farklı türdeki kirleticilere uygulanabilmesi, daha düşük maliyetli olması ve uygulanabilirliğinin kolay olmasından dolayı geniş ölçüde kullanılmaktadır. Atık su arıtımında aktif karbonun kullanımı yaygındır. Ancak, aktif karbonun yüksek maliyetinden dolayı onun yerine doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorplayıcılar kullanılmaktadır. Son yıllarda, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmalarına yönelik araştırmaların üzerinde yoğunlaştığı nano yapılı malzemeler arasında, manyetik özellikler sergileyen nanoparçacıklar önemli yer edinmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, atık miktarı fazla olan domates posasını değerlendirmek üzere biyosorplayıcı (DP) ve onun $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ bileşiklerinin emdirilmesiyle magnetik nanokompoziti (MDP) sentezlendi. DP'nin biyokimyasal bileşen, proksimate ve elementel, MDP'nin ise VSM ve BET analizleri yapılarak karakterize edildi. Ayrıca, sulu çözeltiden katyonik (bazik) ve anyonik (asidik) boyarmaddeleri uzaklaştırma yeteneklerini test etmek üzere model olarak seçilen metilen mavisi (MM) ve remazol brilliant mavisi (RB19) boyarmaddelerinin kesikli yöntem ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Her iki adsorplayıcı üzerinde her iki boyarmaddenin adsorpsiyon çalışma koşullarını optimize etmek için, çözelti *pH*' sı, adsorplananın başlangıç derişimi, adsorplayıcının dozu, çözelti sıcaklığı, tuz (iyonik şiddet) gibi parametrelerin etkileri incelendi. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon verilerinin, yaygın olarak kullanılan kinetik ve izoterm denklemlerinde

değerlendirilerek modelleme yapılarak kinetik ve termodinamik parametreler belirlendi. Ayrıca, kinetik verilerinden difüzyon mekanizması incelendi. Ayrıca, her iki adsorplayıcının üzerinde MM ve RB19 adsorpsiyon mekanizmalarını aydınlatmak için, adsorpsiyon öncesi öncesi ve sonrası SEM ve FTIR analizleri ile karşılaştırıldı.

1.1.Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

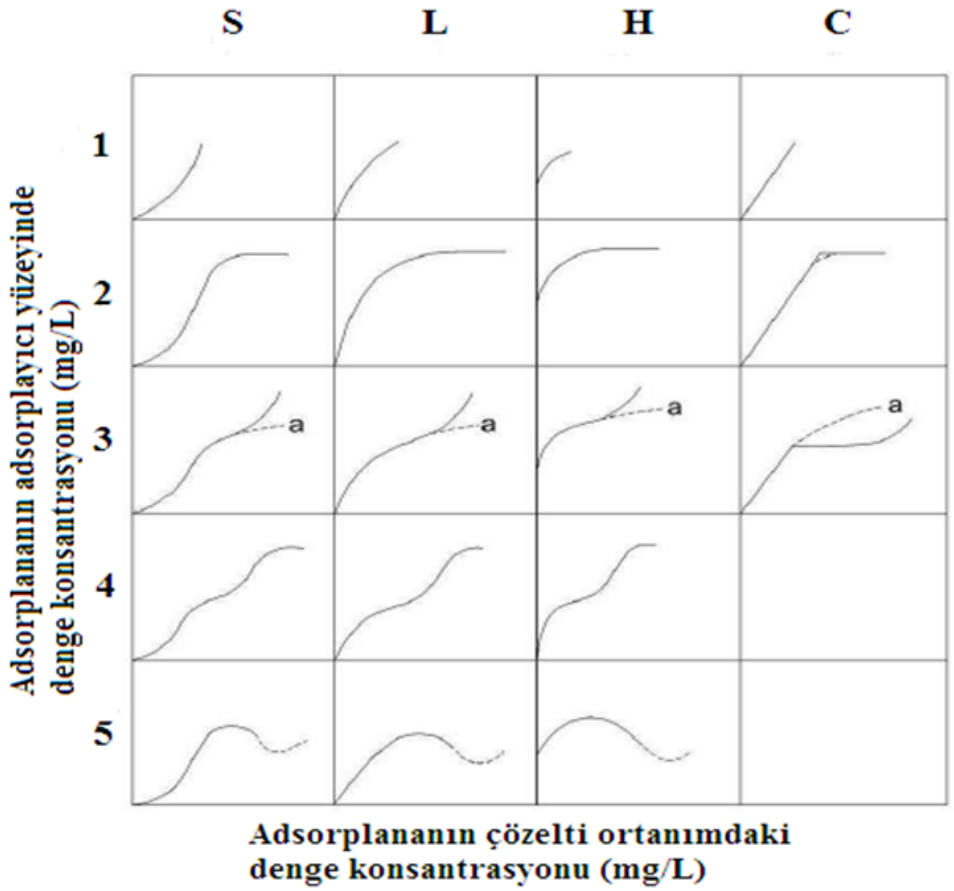
Sıvı, gaz, buhar fazında veya herhangi bir çözeltide çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Yüzeye tutunmuş maddeye adsorplanan, adsorbe eden maddeye adsorplayıcı denir (Pekin 1986). Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasındaki ara yüzlerde meydana gelir. Adsorpsiyon su arıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır (Lasa 2009).

Adsorpsiyon olayında adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyi arasında etkili olan kuvvetler incelendiğinde kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde meydana gelmektedir. Adsorplanan taneciklerin, adsorplayıcı yüzeyine Van der Waals gibi zayıf moleküler içi bağlarla tutunması olayına fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) denir. Fizisorpsiyon, düşük sıcaklıklarda meydana gelen adsorpsiyon türüdür. Adsorplanan maddenin, adsorplayıcının yüzeyine kimyasal bağlarla tutunması durumu ise kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak adlandırılmaktadır. Kemisorpsiyon, yüksek sıcaklıklarda ve genellikle tersinmez olarak gerçekleşmektedir (Jaycock ve Parfitt 1981), (Sigh 2000), (Weng ve ark. 2009). İyonik adsorpsiyon, seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olmasıdır (Savcı 2005). Adsorplayıcının yüzeyinden adsorplananın geri alınması olayına desorpsiyon denir. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplanan maddenin moleküler ağırlığına, moleküler yapısına, moleküler boyutuna ve çözelti derişimine bağlı olduğu gibi ayrıca adsorplayıcının iç yüzey alanı ile gözenek yapısına, parçacık boyutu, yüzeyin kimyasal yapısı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır.

1.2. Çözeltiden Adsorpsiyon

Gazlar katı yüzeyinde adsorplanırken, adsorpsiyon mekanizmasında katı ile gaz arasındaki kuvvetler etkilidir. Fakat çözeltiden adsorpsiyonda bu olay daha karmaşıktır. Adsorplayıcı yüzeyi, çözücü veya çözünmüş madde tarafından daima örtülüdür (Güzel 1991). Çözeltiden adsorpsiyonda genel olarak, gazlar için verilen ilkelere dayanır ve

basınçlar yerine, derişim kullanarak benzer denklemler kullanılır (Kipling 1965). Giles ve arkadaşları (Giles ve ark. 1974), S, L, H ve C tipi olmak üzere 4 tip izoterm sınıflandırmasını oluşturmuşlardır. Bu izoterm tipleri kendi içerisinde alt sınıflara ayrılmaktadır (*Şekil. 1.1*).



Şekil 1.1. Çözeltiden adsorpsiyonda Giles izoterm sınıflandırılması

S Tipi: Adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki çekim kuvveti ile adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetinin kısmen eşit olduğu adsorpsiyon tipidir. S tipi izoterm, genellikle çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı ve çözücü ile çözünen arasında kuvvetli bir yarışmanın olduğu durumlarda meydana gelmektedir. Bu tip izotermler; çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, adsorplayıcının mono fonksiyonel olduğu ve adsorplanmış tabaka arasında güçlü moleküller arası etkileşmeden dolayı izotermin başlangıç eğimi derişimle artar.

L Tipi: Langmuir tipi izotermdir. Bu izoterm tipinde, başlangıç eğimi artıkça çözeltideki madde derişimiyle değişmez. Adsorplanan ve adsorplayıcı arasında çok güçlü bir çekme kuvveti varken adsorplanan moleküllerinin arasında oldukça zayıf bir çekme

kuvvetinin olduğu izoterm tipidir. Adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi söz konusudur. Derişimin artmasıyla birlikte adsorplanan moleküller, adsorplayıcının yüzeyinde boş alanlar bulmakta zorlanır dolayısıyla başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile sabit bir azalma gösterir.

H-Tipi: Adsorplayıcı ve adsorplanan arasında kuvvetli bir kimyasal ilginin olmasından dolayı ortaya çıkan izoterm tipidir. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki yüksek ilgi çok seyreltik çözeltilerde dahi bulunmaktadır.

C Tipi: Çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabit olduğundan dolayı bu izoterm tipi orijinden geçen düz bir doğrudur.

Sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, çözeltinin pH'sı, adsorplananın başlangıç derişimi, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları ve parçacık boyutu, adsorplananın çözünürlüğü, çalkalama hızı, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, iyonik kuvvet, denge temas süresi ve adsorplayıcının dozu çözeltiden adsorpsiyona etki eden parametrelerdir.

1.2.1. Çözeltiden Adsorpsiyonda Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon kinetik verilerinin değerlendirilmesinde Lagergren (Yalancı Birinci Mertebe) ve Ho-Mckay (Yalancı İkinci Mertebe) ile difüzyon mekanizmasını aydınlatmak için Weber-Morris (Parçacık İçi Difüzyon) kinetik modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Uğurlu 2009).

Lagergren (Lagergren, 1898) kinetik modeli olarak da ifade edilen buna göre, katı-sıvı sistemlerinin adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi, Denk. 1.1 ile gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1.1}$$

Denk. 1.1'in, *t=0* için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre denklemin integrasyonuyla *Denk. 1.2*'deki doğrusal denklem elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (\frac{k_1}{2.303})t \tag{1.2}$$

Denk. 1.2'de verilen doğrusal denkleme göre, çizilen grafiğin eğiminden hız sabiti k_1, kayma değerlerinden teorik q_e değerleri belirlenir.

Ho-McKay (Ho ve McKay, 1999) kinetik modeli olarak da ifade edilen buna göre, adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi *Denk. 1.3* ile gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{1.3}$$

Denk. 1.3'ün, t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonuyla *Denk. 1.4*'deki denklem elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{1.4}$$

Denk. 1.4'deki denkleme göre çizilen grafiğin eğiminden q_e ve kayma değerlerinden k_2 değerleri belirlenir.

Adsorpsiyon mekanizmasını, Lagergren ve Ho-McKay kinetik modelleri açıklayamaz. Bu amaçla, Weber-Morris kinetik modeli kullanılmaktadır. Weber-Morris parçacık içi difüzyon modeli *Denk. 1.5*'da belirtilen eşitlik ile ifade edilmektedir (Weber ve Morris, 1963)

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \tag{1.5}$$

Denk. 1.5'ya çizilen grafiğin eğiminden k_{id} ve kaymadan ise *C* sabitleri belirlenmektedir.

1.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyonda İzoterm Modelleme

Adsorpsiyon izotermleri, denge halinde, katı ve sıvı faz arasında adsorplanan moleküllerinin dağılımını belirtir. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmaktadır.

Langmuir kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm denklemi bulmuştur. Tek tabakalı çözeltiden adsorpsiyon için geçerli olan bu denkleme Langmuir denklemi denilmektedir (Sarıkaya,1993). *Denk. 1.6* ile belirtilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \tag{1.6}$$

q_m ve b değerleri sırasıyla *Denk. 1.6*'e göre çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden belirlenmektedir.

Langmuir'in boyutsuz ayırma faktörünü simgeleyen R_L değeri *Denk. 1.7* ile ifade edilmektedir (Tan ve ark. 2008).

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \tag{1.7}$$

$R_L>1$ ise adsorpsiyon işlemi elverişsiz, $R_L=1$ ise grafik doğrusal, $0<R_L<1$ ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, $R_L=0$ ise adsorpsiyon tersinmez olduklarını ifade etmektedir (Annadurai ve ark. 2008).

Heterojen katı yüzeydeki adsorpsiyonlar için kullanılan Freundlich izoterm modeli tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Freundlich izoterm modelinde adsorplanan miktarla denge derişimi arasında üstel bir ilişki bulunmaktadır (Freundlich 1906). *Denk. 1.8'* ile ifade edilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \tag{1.8}$$

K_F ve *1/n* sırasıyla, *Denk. 1.8*'da belirtilen denkleme göre çizilen grafiğin kayma ve eğim değerlerinden belirlenmektedir. *1/n* değeri 0-1 arasında ise adsorpsiyon olayı istemlidir (kendiliğinden gerçekleşen). Bu değerin sıfıra yaklaşması adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin arttığını, 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uygunluğunu belirtmektedir (Honga ve ark. 2009).

1.2.3. Çözeltiden Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamik parametreleri; Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o), entalpi (ΔH^o) ve entropi (ΔS^o) sürecini tam olarak kavramak için önemlidir. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için gerekli olan enerji farklı iki şekilde hesaplanabilir. Bunlar:

1. Adsorplanan madde biriktiği için düzenli hale geçer ve dolayısıyla entropi azalır. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekir (Nollet ve ark. 2003),(Singh ve Pant 2003).

$$\Delta G^o = -RT\ln K_L \tag{1.9}$$

ya da

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (1.10)$$

Denk. 1.10'de belirtilen Van't Hoff denklemine göre lnK_L ve $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğimi ile $\Delta H°$, kayma değerinden ise $\Delta S°$ termodinamik parametreleri belirlenir.

2. Langmuir adsorpsiyon izoterminden, adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranışı hesaplanabilmektedir. Aşağıda belirtilen denklemlerden ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o parametreleri hesaplanabilir (Liu ve ark. 2001).

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (1.11)$$

$$\ln b' = -\frac{\Delta G^o}{RT} \quad (1.12)$$

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} \quad (1.13)$$

$$b = \frac{\Delta S^o}{R} \quad (1.14)$$

$\Delta G°$'nin negatif değer olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini belirtir. $\Delta G°$' değerleri -20 ve 0 kJ/mol arasında bulunursa, adsorplanan ve adsorplayıcı arasında elektrostatik etkileşime dayanan fiziksel adsorpsiyon, -80 ve -400 kJ/mol arasında ise, adsorplanan ve adsorplayıcı arasında yük transferinden dolayı oluşan kimyasal bağlanmaya kemisorpsiyon denir (Jaycock ve Parfitt 1981). $\Delta H°$'ın negatif değer olması durumunda adsorpsiyon ekzotermik, pozitif değer olması durumunda ise endotermiktir. $\Delta H°$'değeri 84 kJ/mol 'den küçükse olay fizisorpsiyon, 84 kJ/mol'den büyükse olay kemisorpsiyondur (Faust ve Aly 1987). $\Delta S°$'in negatif değeri ise çözünen-çözelti ara yüz adsorplanan derişiminde azalmayı belirtmekle birlikte katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığının da göstergesidir. $\Delta S°$'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki olasılığının artığını belirtmektedir (Goswami ve Gosh 2005).

1.3. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Çeşitli materyallerin boyanması için doğal boyaların kullanımı çok eski yıllara dayanmaktadır. 19. yy'da sentetik boyaların keşfi sonucu doğal boyaların kullanımı azalmıştır. Sentetik boyalar; fabrikalarda, deri ve kâğıt sanayisinde, kozmetik ürünlerde, yiyecek ve ilaç sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Natarajan ve ark. 2017). Sentetik boyarmaddelerin yapısında kompleks aromatik yapılar (antrasen, tolüen ve benzen gibi) bulunur ve bu yapılar ışığa, ısıya, indirgenen maddelere karşı dirençlidir (Ri ve ark.1998), (Sun ve Yang 2003). Bundan dolayı doğada bozunmadan uzun süre kalırlar. Günümüzde yüz binden fazla ticari boya bulunmaktadır ve yıllık olarak dünya çapında 7×10^5 ton boyarmadde üretilmektedir(Ajmal ve ark. 2014).Yapılan hesaplamalar sonucu boyar maddelerin %10-15'i imalat ve uygulama sürecinde atık sulara bırakılmaktadır (Natarajan ve ark. 2013).

Boyalar genellikle kromofor ve oksokrom gruptan oluşan küçük yapılardır. Boyaya rengini veren kromofor guplardır. Boyanın kumaşta kalıcılığını sağlayan ise fonksiyonel gruplardır. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlar kromojen olarak isimlendirilmektedir. Oksokrom olarak isimledirilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması sonucu kromojenler tam olarak boyarmadde özelliği kazanır. Kromojene bağlanarak renk şiddeti ve denkliğini oksokrom gruplar arttırır. -OH, $-NH_2$, -NH başlıca oksokromların arasında sayılmaktadır. Boyarmaddenin çözünebilmeyi sağlayacak $-SO_3H$ ve $-CO_2H$ gibi asidik ve bazik özellikte çözündürücü gruplara ihtiyacı vardır. Bu gruplar tıpkı oksokromlar gibi özellikle tekstil alanında kullanılan boyanın kumaş üzerinde sabitlenmesini sağlar (Savcı 2005). Azo grubu boyarmaddelerde yaygın olarak bulunan kromofor grubudur. Tekstil ürünlerinin boyanması amacıyla fonksiyonel gruplar bulunduran boyar maddeler kullanılır (Kaykıoğlu ve Debik 2006).

Boyarmaddeler, asidik, bazik, dispers, direkt, reaktif, solvent, sülfür ve vat boyarmaddeler olarak gruplandırılmaktadır.

1.4. Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorplayıcı kullanılmaktadır. Aktif karbon, silika jel, zeolitler, kil ve kitosan yaygın olarak kullanılan adsorplayıcılardır. Çeşitli adsorplayıcıların adsorpsiyon kapasitesi yaygın olarak adsorplayıcının yüzey alanına, gözenekliliğine ve derişime bağlıdır (Gupta ve Suhas 2009). Atık sulardan boya giderimi

için genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Souza ve ark. 2011), (Vilvanathan ve Shanthakumar, 2015), (Wang ve ark. 2015). Fakat bu yöntemler arasında boya giderimi için kullanılan biyosorpsiyon tekniği düşük maliyetli ve etkilidir (Gadd 2009). Ayrıca son yıllarda, manyetik özellik sergileyen nanoparçacıklar kullanılarak sulu çözeltilerdeki boyar maddeler, ağır metaller gibi kirleticiler adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Manyetik ayırma tekniği, klasik ayırma yöntemlerinden maliyet olarak daha uygundur (Chen ve ark. 2011).

1.5. Biyosorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Biyosorpsiyon; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller kullanılarak atık suların temizlenmesi için düşük maliyetli biyoteknolojik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Diğer bir deyişle biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesine denilmektedir (Hamutoğlu ve ark. 2012).

Biyosorpsiyon canlı ya da ölü biyosorbentlerle gerçekleşmektedir. Cansız biyosorplayıcılar ile gerçekleştirilen biyosorpsiyonun yararları vardır. Canlı hücreler biyosorbent olarak kullanıldığında, yüksek kirletici derişimlerinden dolayı açığa çıkan aşırı kirlilik canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi sonlandırır. Bu durum cansız hücrelerde söz konusu değildir. Ayrıca canlı hücreler sürekli olarak besine ihtiyaç duyar (Aksu ve ark. 2010).

Hızlı bir şekilde gerçekleşen biyosorpsiyon genellikle seçicidir. Biyosorpsiyon kinetiği iki aşamada gözlemlenbilir. İlk aşama adsorplanan maddenin hücre yüzeyine transferi, diğer aşama ise hücre yüzeyindeki adsorpsiyon sürecidir. Biyosorpsiyon çabuk gerçekleşir ve mikroorganizma adsorplanan madde ile etkileşimi sonra hemen dengeye gelir (Akın 2006). Farklı kimyasal türlerin giderimi için tarımsal atıklar yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirinç kabuğu (Han ve ark. 2008), (Chakraborty ve ark. 2011), yerfıstığı kabuğu (Liu ve ark. 2010), mısır püskülü (Vaughan ve ark. 2001), talaş (Mane ve ark. 2011), (Sciban ve ark. 2006), hindistan cevizi tozu (Shukla ve ark. 2006), kuru ağaç yaprakları (Ghaedi ve ark. 2012), **(**Patnukao ve ark. 2008), (Chen ve ark. 2010), çay ve kahve atığı (Auta ve ark. 2011), **(**Malkoc ve ark. 2005) vb. bitkisel atıklar düşük maliyetli olmaları ve doğada bol miktarda bulunmalarından dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmışlardır (Madrakian ve ark. 2012).

1.6. Manyetik Nanokompozitler

Malzeme boyutu nanometre seviyesine indirildiğinde, parçacıkların yüzey özelliklerinde ve birbirleri arasındaki etkileşimlerinde meydana gelen değişmeler, yapıda yeni ve üstün özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar ve nano yapılı malzemelerin elektronik, optik, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda gittikçe artan bir şekilde kullanımı artmaktadır.

Son yıllarda, çevreyi korumak amacıyla yapılan bilimsel çalışmalarda manyetik nanopartiküllerle gerçekleştirilen manyetik ayırma tekniği yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yer kürede en çok bulunan manyetik özelliğe sahip demir bileşikleri magnetit (Fe_3O_4) ve maghemittir (Υ-Fe_2O_3). Bu bileşikler manyetik özelliğe sahip olmasından dolayı ayırma-saflaştırma uygulamalarında manyetik etki sağlamak amacıyla geniş ölçüde kullanılmaktadır. Manyetik ayırma, klasik ayırma yöntemlerinden daha az maliyetli ve yüksek ölçeklidir (Gregory ve ark.1998). Fe_3O_4 ve Υ-Fe_2O_3 gibi manyetik demir oksit nano malzemeleri, kolay işlevselleştirme, düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kolay ayrışmalar nedeniyle daha büyük ölçekli atık su arıtması için umut vadetmektedir.

1.7. Çalışmada Manyetik Nano-Parçacık Yüklü Kompozit Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Adsorplananlar Hakkında Genel Bilgiler

1.7.1. Domates Posası

Meksika ve Peru'da yaşayan yerliler tarafından bulunan domatesin tarımının Amerika'da gerçekleştirildiği ifade edilmektedir. Domatesin Avrupa'ya 16. yy. buradan Kuzey Amerika'ya 18. yy.'da getirildiği bilinmektedir. Ve daha sonra da tüm dünya üzerine yayılmıştır (Gould, 1983), (Anonymous, 2014a). Tüm dünya üzerinde farklı çeşitlerde yetiştirilen domates taze ve işlenmiş olarak tüketilmektedir. Dünya üzerinde fazla miktarlarda üretilen domates, Solanaceae familyasına ait bir sebzedir (Peralta ve Spooner 2005). Ülkemizde ve dünyada en çok tüketilen sebze türlerindendir (Gargin 2006), (Jumah ve ark. 2007), (Çapanoğlu 2008), (Pravettoni ve ark. 2009). Domates %93-95'i su, %5-7 oranında inorganik bileşikler, organik asitler, alkolde çözünemeyen katı maddeler, karotenoidler ve lipitler içermektedir (Petro-Turza 1987). Ülkemizde ilk olarak 19. yy. başlarda Adana'da üretilmiştir. (Şeniz 1992). Türkiye dünya sıralamasında Çin, Hindistan ve ABD'nden sonra 4. sırada yer alır. En yüksek sofralık domates Akdeniz,

salçalık domates Ege, örtü altı domates Akdeniz bölgesinde yetiştirilmektedir (Anonymous 2014b). Salça üretiminin önemli bir kısmı ABD ve Çin başta olmak üzere İspanya, İtalya, Türkiye, Şili, Portekiz, Yunanistan ve Brezilya'da yapılmaktadır. Salça ihracatında Çin 813 milyon dolar ile en büyük paya sahip olup onu İtalya 766 milyon dolar ile ikinci ve Türkiye ise 144 milyon dolar ihracat gelirine sahiptir (http://www.gidasanayii.com). Ortalama olarak 1 kg salça elde etmek için 5-6 kg domatese ihtiyaç vardır. Dolayısıyla işlem sonrası yüksek miktarlarda domates atığı (posa) oluşmaktadır. Posanın bir kısmı hayvan yemi olarak kullanılsa da büyük bir miktarı çevreye atıldığından dolayı çürüyerek görüntü kirliliğine neden olmaktadır.

1.7.2. Adsorplananlar

1.7.2.1. Metilen Mavisi

Metilen mavisinin (MM) kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür)'dur. Suda (4 g/L), etanolde ve kloroformda kolaylıkla çözünen, suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renktedir. MM boyarmadde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabildiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir (Bağdat ve Özcan 2014**).** Kâğıt, deri boyamada redoks tepkimelerinde azda olsa indikatör (belirteç) olarak kullanılır. MM'nin yaygın kullanılması sebebiyle atık sularda yüksek oranda bulunmaktadır. MM'nin gözle temas etmesi durumunda gözde yanmalar meydana gelebilir, yutulduğunda ishal ve bulantı oluşumuna sebep olur. Uzun süreli temasında, methemoglobinemi, siyanoz (morarma hastalığı), konvülsiyon (kasılma hastalığı), dispnesi (nefes darlığı) gibi hastalıklara sebep olur (Tan ve ark. 2008).

1.7.2.2. Reaktif Mavi 19

Anyonik boyar madde grubunda yer alan ve kimyasal formülü $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ olan Reaktif Mavi 19 (RM19) genellikle toksik ve reaktif özelliklere sahip önemli bir sınıfı temsil etmektedir ve kimyasal bozunmaya karşı dirençli olan organik bir kirleticidir (Rahmat ve ark. 2016), (Mourid ve ark. 2017). Molekül ağırlığı 626.54 g olan bu boyar maddenin maksimum dalga boyu 593 nm'dir. RM19, tekstil endüstrisinde en çok kullanılan sentetik boyalardan biridir. RM19 barındıran atık sular, fotosentez ve solunum dengesi bozmaktadır. Bunun nedeni ışığın yansımasına ve suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik dengeyi bozmasıdır. Böylece, çözünmüş oksijen seviyesi indirerek

oksijenli solunum yapan canlıları olumsuz olarak etkilemektedir. Bunun sonucu oksijensiz solunum süreci başlamasına ve suda yaşayan balık ölümlerine neden olmaktadır. Sonuç olarak, ortamın florasının ve faunasının değişimine yol açmaktadır (Banat ve ark.1996).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALARI

Ai ve arkadaşları, montmorillonite kiline kobalt ferrit nanaopartikülü yükleyerek yeni manyetik nanokompozit adsorplayıcı elde etmişlerdir. Elde ettikleri nanokompoziti, sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Sentezlenen kompozitin yapısını, morfolojisini ve manyetik özelliklerini, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve VSM analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Çözeltinin pH'ı, başlangıçtaki boyar maddenin derişimi, zaman ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine etkilerini incelemişlerdir. İzoterm çalışmaları sonucunda metilen mavisinin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda yalancı ikinci dereceden modeline uyduğu gözlemlenmiştir. $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Sentezlenen manyetik nanokompozit adsoplayıcının, manyetik alan altında yüksek manyetik hassasiyete sahip olduğunu ve bu sayede sudan manyetik olarak ayrılarak ikincil kirlenmeyi önlediğini belirlemişlerdir (Ai ve ark. 2011).

Zhong ve arkadaşları fıstık kabuğunu, mikrodalgayla indüklenmiş $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonla Reaktif mavi 19 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Hazırlanan aktif karbonun yüzey kimyasını FTIR, gözenek ve morfolojik yapısını SEM analiz teknikleriyle incelemişlerdir. İzoterm çalışmaları sonucunda Reaktif mavi 19'un adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Tek tabakalı olarak gerçekleşen Reaktif mavi 19'un adsorpsiyon kapasitesini 149,25 mg/g olarak bulmuşlardır (Zhong ve ark. 2012).

Madrakian ve arkadaşları çay atığına magnetit nanopartikülleri yükleyerek, manyetik bileşik sentezlemişler. Sentezlenen bu manyetik bileşik ile sulu çözeltilerden yedi farklı organik boyanın adsorpsiyonu çalışılmıştır. Manyetik adsorplayıcının özellikleri taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı yoluyla karakterize edilmiştir. Manyetik nano partikül yüklü çay atığının adsorplama kapasitesi, adsorplanan madde olarak sırasıyla janus green, metilen mavisi, tiyonin, kristal viyole, kongo kırmızısı, doğal kırmızı ve reaktif mavi 19 boyar maddeleri kullanılarak çalışılmıştır. Boyar maddelerin adsorpsiyon sürecini incelemek amacıyla kapsamlı olarak hem kinetik hem de denge çalışmaları yapıldı. İzoterm verileri Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Brouers- Sotolongo ve Temkin izotermleri kullanılarak analiz edilmiştir. Langmuir izoterminden elde edilen sonuçlara göre

manyetik nano parçacık yüklü çay atığının, katyonik boyar maddeleri adsorplama kapasitesi anyonik boyar maddelere göre daha yüksek çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiği farklı deney koşullarında yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri üzerinden incelenmiştir (Madrakian ve ark. 2012).

Galan ve arkadaşları, şablon olarak ucuz bir ticari mezo gözenekli silika jeli ve karbon kaynağı olarak sakkaroz kullanarak yeni bir mezo gözenekli karbon geliştirmişlerdir. Karbonun yoğunluğu, gözenekliliği ve yüzey alanı belirlemişlerdir. Bu materyalin yüksek özellikli yüzey alanına ve suda bulunan çoğu kirlilikler için ulaşılabilir gözenek hacmine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Adsorplayıcı olarak geliştirdikleri yeni mezo gözenekli karbonu kullanarak, Reaktif mavi 19, reaktif siyah 5, naftol mavi siyah boyar maddeleri üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla naftol mavi siyah boyar maddesi için 270 mg/g, reaktif mavi 5 için 270 mg/g ve Reaktif mavi 19 için 280 mg/g olarak bulmuşlardır. Yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda, mezo gözenekli karbon üzerindeki adsorpsiyon sürecinin hızlı, kullanılan tüm boyar maddeler için dengeye ulaşma süresinin 1 saatten daha az olduğunu belirlemişlerdir (Galan ve ark. 2012).

Sayğılı ve arkadaşları domates atıklarından elde ettikleri nanogözenekli karbon üzerine maghemit ($Y\text{-}Fe_2O_3$) nanopartikülleri emdirerek, manyetik bileşik sentezlemişlerdir. Sentezlenen manyetik bileşiğin karakterize edilmesi, tetrasiklini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanılması ve daha sonra ortamdan manyetik bir teknikle kolayca ayrılabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan VSM ölçüm sonuçları doyma manyetizasyonu, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri sırasıyla 51.38 emu/g, 1.34 emu/g ve 14.38 Oe olarak bulmuşlardır. Elde edilen bu sonuçlarla mıknatıs veya uygulanan bir manyetik alanla kolaylıkla ayrılabileceğini göstermiş ve ayrıldıktan sonra, yeniden kullanım için bir çözeltiye kolayca yeniden dağıtılabilirliğini göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda yalancı ikinci dereceden modeline uyduğu gözlemlenmiştir. pH 4 ve 50 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60.60 mg/g olan Langmuir denklemi ile saptanan sorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir (Sayğılı ve ark. 2015).

Hamed ve arkadaşları, düşük maliyetli domates tohumlarını kullanarak Acid Red 14 ve Acid Blue 92 olmak üzere iki asit boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Domates tohumlarının yüzey morfolojisini, fonksiyonel gruplarını

taramalı elektron mikroskobu ve FTIR ile incelemişlerdir. Başlangıçtaki boyar maddenin derişimi, pH ve adsorplayan maddenin miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine etkilerini incelemişlerdir. Kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri belirlemişlerdir. Deneysel veriler yardımıyla Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda yalancı ikinci dereceden modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Yaptıkları çalışmaların sonucunda termodinamik parametreler, adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak düşük maliyetle elde edilen domates tohumlarının, tekstil atık sularındaki organik boyar maddelerin giderimi için kullanılmasının etkin ve çevre dostu olduğu belirlenmiştir (Najafi ve ark. 2015).

Hosseinzadeh ve arkadaşları, ayva tohumu zamkından sentezledikleri manyetik nanokompoziti, sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Sentezlenen manyetik nanokompoziti FTIR, SEM, TEM, XRD ve VSM analiz teknikleri ile incelemişlerdir. Metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderimini, kesikli adsorpsiyon tekniğiyle incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmaların sonucunda termodinamik parametreler, adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir. İzoterm çalışmaları sonucunda metilen mavisinin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda yalancı ikinci dereceden modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, ayva tohumu zamkı kullanılarak düşük maliyetle hazırlanan manyetik nanokompozitin atık sulardan metilen mavisinin giderilmesinde etkili olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir (Hosseinzadeh ve ark. 2015).

Altıntığ ve arkadaşları meşe palamudu kabuğunu, $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbona manyetik özellik kazandırmışlardır. Elde edilen manyetik aktif karbonu, sulu çözeltiden metilen mavisinin giderilmesi için çalışmışlardır. Adsorplayan maddenin miktarı, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıçtaki boyar maddenin derişimi ve zaman gibi parametrelerin adsorpsiyon süreci üzerine etkileri çalışılmıştır. Sentezlenen meşe palamudu aktif karbonunun ve manyetik özellik kazandırılmış meşe palamudu aktif karbonunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini; XRD, SEM/EDS, FTIR ve BET analiz teknikleri ile incelemişlerdir. Çözeltide bulunan metilen mavisi derişimini ultraviyole spektrofotometre cihazı kullanarak belirlemişlerdir. Langmuir izoterm modeline göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, elde edilen aktif karbon ve manyetik

özellik kazandırılmış aktif karbon için sırasıyla 330.0 ve 357.1 mg/g bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmaların sonucunda termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Sentezlenen manyetik özellikli aktif karbonun adsorpsiyon/desorpsiyon dönüşümü özellikle dördüncü döngüye kadar iyi bir performansla sonuçlanmıştır (Altıntıg ve ark. 2017).

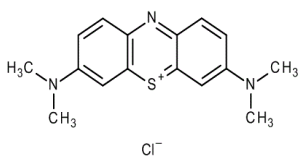
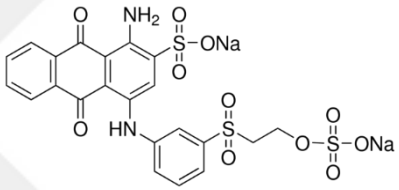
Yue ve arkadaşları, domates sapından aktif karbon hazırlamak için $FeCl_2$'nin, yeni bir aktifleştirici madde olarak uygulanabilirliğini araştırmışlardır. $FeCl_2$ emdirilmiş domates sapı ile $FeCl_2$ emdirilmemiş domates sapı numunelerinin TGA cihazı ile ölçüm sonuçları $FeCl_2$'nin dehidrasyon reaksiyonunu desteklediğini göstermiştir. Aktif karbonların gözenekli yapısına etki eden, aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı faktörlerini 77 K'de N_2 gazı kullanarak adsorpsiyon / desorpsiyon izotermlerini çalışarak incelemişlerdir. En yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonu, 700 °C aktivasyon sıcaklığında, emdirme oranının 2.5 ve aktivasyon süresinin 1 saat olmasıyla üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun fizikokimyasal özelliklerini SEM, TEM ve FTIR analiz teknikleriyle incelemişlerdir. Hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon davranışını, adsorplanan olarak Kongo kırmızısı kullanalarak incelemişler. Yaptıkları çalışma sonucunda, $FeCl_2$ ile aktive edilmiş domates sapından elde edilen aktif karbonun, sudaki boyar madde kirleticilerinin giderilmesinde etkin bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir (Yue ve ark. 2017).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında, demir (II) klorür, demir (III) klorür, metilen mavisi (MM), Reaktif mavi 19 (RM19), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), etil alkol (C_2H_5OH), sodyum klorür (NaCl), fenolftalein ve metil oranj kimyasalları kullanıldı. Kullanılan kimyasallar; Sigma-Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından temin edildi. Adsorplanan olarak seçilen MM ve RM19 boyarmaddelerinin genel özellikleri *Çizelge 3.1*'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Metilen mavisi ve Reaktif mavi 19 genel özellikleri

Boyarmaddeler	Metilen Mavisi	Reaktif mavi 19
Kimyasal yapısı:		
Molekül formülü:	$C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
C.I. number:	52015	61200
C.I adı:	Bazik mavi 9	Asit mavi 145
Kimyasal sınıfı:	Katyonik	Anyonik
İyonlaşma:	Bazik	Asidik
Boya içeriği (%):	≥ 82	50
Molekül ağırlığı (g/mol):	319.86 (susuz)	626.54
λ_{maks} (nm):	665	593

3.2. Kullanılan Cihazlar

DP'nin, kullanılacak boyuta getirilmesi için bitki öğütücü (IKA 20); termal davranışları gözlemlemek için termal gravimetrik analiz cihazı (TG/DTA) (Shimadzu), yüzeydeki değişimleri incelemek için SEM (FEI QUANTA 250 FEG) cihazı; yüzey alanı ve gözenek analiz cihazı için (Micromeritics, TriStar II Plus), yüzey kimyasal yapısını oluşturan fonksiyonel grupların nitel olarak analizinde FTIR spektrofotometre cihazı

(Perkin Elmer Spectrum 100); domates posasının magnetit nanoparçacık yüklü kompozitinin hazırlanmasında ve sulu çözeltiden adsorplama özelliğinin karakterizasyonu için yapılan çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında ortam homojenizasyonunu sağlamada çalkalama özellikli ve sıcaklık ayarlı su banyosu (Wisebath-WIS 30); pH analizleri için pH metre (Microprocessor HI9321); adsorplananların adsorpsiyon öncesi ve sonrası derişim ölçümleri için UV-vis spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda 25) cihazı ve MDP'nin manyetik özelliklerini ölçmek için VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cihazı (VSM; Lake Shore 7407) kullanıldı.

3.3. Domates Posasından Biyosorplayıcı ve Magnetik Nano-Kompozitin Hazırlanması

Adana'daki Limkon meyve ve sebze işleme fabrikasından temin edilen domates posası, toz ve kirliliği gidene kadar sıcak su ile defalarca yıkandıktan sonra soğuk su ile durulandı. Doğal ortamda kurutulup 1410 µm (14 mesh) boyutuna getirildi. Sonra, ultra saf suyla yıkanarak etüvde 70°C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan ve biyosorplayıcı olarak kullanılacak domates posası DP olarak kodlanarak cam malzeme içerisinde muhafaza edildi. DP'yi manyetik adsorplayıcıya dönüştürmek için 200 ml saf su ile $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ bileşikleri ile belli miktarlarda karıştırılarak 60 ^{0}C'da pH 10-11 arasında bir saat karıştırıldı. Daha sonra 4 saat 100 ^{o}Cdaki su banyosunda bekletildi. Daha sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve 110 ^{0}C'da kurutularak kompozit haline getirildi (Gong ve ark. 2012). Kurutulan ve manyetik adsorplayıcı olarak kullanılacak domates posası MDP olarak kodlanarak cam malzeme içerisinde muhafaza edildi.

3.4. Hazırlanan Adsorplayıcıların Karekterizasyonu

DP'nin biyokimyasal bileşen, proksimate ve aproksimate analizleri yapıldı. Ekstraktlar, lignin, hemiselüloz ve selülozu içeren biyokimyasal bileşen analizi, Selüloz Teknik Birliğinin Kâğıt Endüstrisi, (TAPPI) sırasıyla T264 om-88, T222 om-88 ve T203 om-83 standartlarına yapıldı. Proksimate analizler, kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 897-82), nem (ASTM D 2016-74) standart test yöntemlerine göre belirlendi. Sabit karbon miktarı ise nem, kül ve uçucu madde yuzdeleri toplamı 100'den çıkarılarak tespit edildi. Aproksimate analizde, elementel içerikler (C, H, N, S) elementel analiz cihazı (Leco CHNS 932) kullanılarak elde edildi. Oksijen içeriği farktan hesaplandı.

MDP'nin gözenek karakterizasyonu için, BET cihazı ile 77 K'de azot gazı adsorsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımı eğrilerinden belirlenen S_{BET}, V_T, V_m, V_M, $\%V_m$, $\%V_M$ ve D_p gibi gözenek karakteristikleri belirlendi.

Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası adsorplayıcı yüzey fiziksel morfoloji değişikliklerini mikro (10^{-6}) ve nano (10^{-9}) mertebesinde incelemek için SEM görüntüleri Koç Üniversitesi Yüzey Bilimi ve Teknolojisi Merkezi (KUYTAM) tarafından alındı.

Yüzeydeki fonksiyonel gruplarının nitel analizi ve boyarmadde sonrası adsorplanma yerlerinin tespiti için FTIR spektrumları alındı.

MDP'nin manyetik özelliklerini belirlemek için İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında VSM analizi yapıldı.

DP ve MDP'nin pH_{YSY}'lerini belirlemek amacıyla, 0.01 mol/L NaCl çözeltisi hazırlandı ve 50 mL'lik erlenlere bırakıldı. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH çözeltileri ile NaCl çözeltilerinin pH'ları 2-12 arasına ayarlandı. Her bir erlene 0.15 g numune bırakıldı, su banyosunda 120 rpm hızında 48 saat çalkalandı. 48 saat sürenin sonunda pH_s'lerin ölçümü alınarak, pH_b'ye karşı ΔpH (pH_b-pH_s) değerleri grafiğe geçirildi ve pH'ın sıfır olduğu değer pH_{YSY} olarak alındı (Preethi ve Sivasamy 2006).

Yüzey fonksiyonel gruplarınının nicel analizi için, Boehm titrasyon yöntemi (Boehm 1994) kullanıldı. Bu amaçla, 0.05 mol/L 50 mL'lik hazırlanan NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ ve HCl çözeltilerinin bulunduğu 50 mL'lik erlenlere sırasıyla 0.25 g adsorplayıcı bırakıldı. Süspansiyonlar oda koşullarında, 24 saat sürede 120 rpm çalkalama hızında su banyosunda çalkalandı. Numuneler süzülüp, süzüntülerden 5 mL alındı. Daha sonra, 0.05mol/L HCl ve 0.05 mol/L NaOH çözeltilerine sırasıyla fenolftalein ve metil oranj indikatörleri ile titrasyon işlemi gerçekleştirildi. Toplam bazik fonksiyonel grupların sayısal değeri, HCl'nin tüm bazik grupları nötralize etmesi esasına göre belirlenirken, asidik fonksiyonel grupların sayısal değeri ise, kullanılan NaOH'ın karboksilik, laktonik ve fenolik grupları, Na_2CO_3'ın karboksilik ve laktonik grupları ve $NaHCO_3$'ın yalnızca karboksilik grupları nötralize etmeleri esasına göre belirlendi.

3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

3.5.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri

DP ve MDP tarafından, adsorplanan olarak kullanılan MM ve RM19 boyarmaddelerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanıldı. C_o ve C_e' derişimlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan adsorplananların derişim-absorbans ilişkilerini tespit etmek amacıyla çalışma eğrisini belirleme çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, öncelikle MM ve RM19 boyarmaddeleri için Uv-vis spektrofotometresinde $\lambda_{max'ı}$ sırasıyla 665 ve 593 olarak belirlendi. Bu adsorplananların, farklı derişimlerde çözeltileri hazırlandı, adsorplananların belirlenen λ_{max}' larında A değerleri ölçülerek, derişime karşı grafikleri çizildi. Bu grafiklerin, eğim ve kayma değerlerinden her bir adsorplanana özel çalışma denklemi belirlendi. Bu denklemler sırasıyla, MM için, A = 0.2152 C + 0.1102, RM19 için ise, A = 0.0096C + 0.0664 olarak belirlendi. Bu denklemler yardımıyla C_o ve C_e' derişimleri belirlendi ve *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek *q'* değerleri hesaplandı.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \tag{3.1}$$

3.5.2. Sulu Çözeltiden Kullanılan Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları

DP ve MDP üzerinde MM ve RM19'ün optimize adsorpsiyon koşullarını tespit etmek için pH, adsorplayıcı miktarı, adsorplananın başlangıç derişimi, denge temas süresi ve sıcaklığı gibi parametreler incelenerek belirlendi.

MM ve RM19 adsorpsiyonlarına pH etkisini belirlemek amacıyla, C_o'ları 100 mg/g olan MM ve RM19 çözeltileri hazırlandı. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH ile pH aralıkları 2-12 olacak şekilde ayarlanan çözeltilerin 50 mL'si ile DP ve MDP'lerin 0.05 g'ları, 25 ^oC'da, 120 rpm'de ve 1 saat süre koşullarında çalışıldı. pH değerlerine karşı belirlenen C_e değerleri ile hesaplanan q değerleri grafiğe geçirildi.

DP ve MDP adsorplayıcı miktarlarının, MM ve RM19 adsorpsiyonlarına etkisini belirlemek için, m değerleri 0.05-0.8 g arasında alındı. MM ve RM19 için belirlenen optimum pH değerlerinde ve C_o'ları 100 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 ^oC'da 1 saat süre ve 120 rpm'de deneysel çalışma yapıldı. Belirlenen C_e değerleri ile q değerleri hesaplandı ve m değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

MM ve RM19 adsorpsiyonlarına, başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini belirlemek amacıyla, belirlenen optimum *pH* ve *m* değerlerinde, C_o'ları 100, 150, 200 ve 300 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 ^oC'da ve 120 rpm'de değişik zamanlarda çalışıldı. Belirlenen C_o ve C_e değerleri yardımıyla hesaplanan *q* değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

MM ve RM19 un adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisini incelemek için, belirlenen optimum *pH*, *m* ve denge *t*'lerde farklı C_o'lı çözeltilerinin 50 mL'si ile 20, 30, 40 ve 50 ^oC sıcaklıklara ayarlanmış 120 rpm'de su banyosunda gerçekleştirildi. Belirlenen C_e değerleri yardımıyla q_e değerleri hesaplanarak, her bir adsorpsiyon sistemi için, farklı sıcaklıklarda elde edilen C_e değerlerine karşı q_e değerleri grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri çizildi.

MM ve RM19 adsorpsiyonları üzerine tuz etkisini incelemek için, belirlenen optimum *pH* ve *m*'de C_o'ları 100 mg/L olan çözeltilerinin 25 mL'si ile 0.0-0.5 mol/L arasındaki farklı derişimli NaCl çözeltilerinin 25 mL'si, 1 saat, 25 ^oC'da ayarlanmış 120 rpm'de su banyosunda çalkalandı. Brlirlenen C_o ve C_e değerleri ile hesaplanan *q* değerleri tuz derişimlerine karşı grafiğe geçirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Domates Posası ile Ondan Üretilen Adsorplayıcılara İlişkin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.1. Domates Posasının Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Biyokütleler çoğunlukla hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerini içermektedir (Yağmur ve ark. 2013). DP'nın bileşen analiz sonuçları *Çizelge 4.1*'de gösterilmiştir. Bu çizelgeden, DP'nın %56,96 holoselüloz (%33,17 selüloz + %23,79 hemiselüloz), %34,12 lignin, %7,34 ekstraktif maddeler içermesinden dolayı biyokimyasal olarak lignoselülozik yapıda olduğu görülmektedir. *Çizelge 4.2* ve *Çizelge 4.3*'deki proksimate ve ultimate analiz sonuçlarından, DP'nin %2.95 nem, %1.58 kül,%82.67 uçucu madde, %59.84 karbon ve %27.03 oksijen içermesi biyosorbent olarak kullanılması ve gözenekli manyetik ve karbonlu adsorplayıcı hazırlanmasında uygun bir başlangıç maddesi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Domates posasının bileşen analiz sonuçları

Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Ekstraktif Madde
33.17	23.79	34.12	7.34

Çizelge 4.2. Domates posasının proksimate analiz sonuçları

Nem [a]	Kül[a]	Uçucu Madde[a]	Sabit Karbon [b]
2.95	1,58	82,67	12,80

[a] Kuru şekilde, [b] Farktan

Çizelge 4.3. Domates posasının ultimate analiz sonuçları

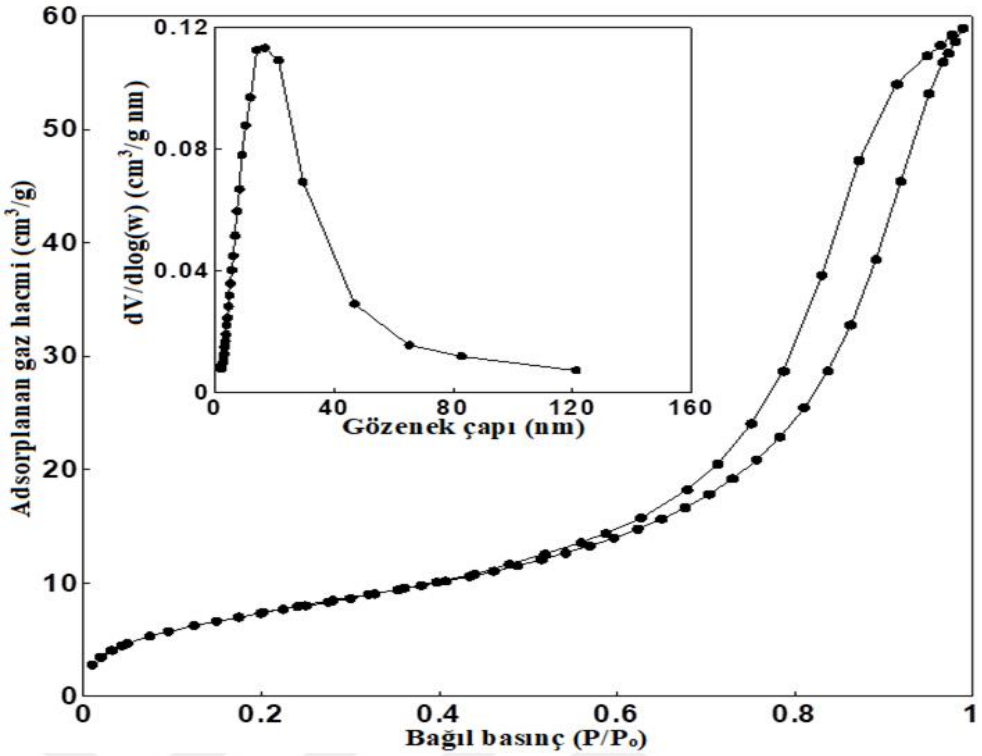
	C[a]	H[a]	S[a]	N[a]	O[b]
DP	59.84	8.79	0.26	4.08	27.03

[a] Kuru şekilde, [b] Farktan

4.1.2. Gözenek Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.1. MDP'nin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini ile iç kısımdaki ise gözenek boyut dağılımını göstermektedir. *Çizelge 4.4*'de, *Şekil 4.1*'deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımından belirlenen gözenek karakteristiklerini içermektedir. Bu şekildeki, MDP'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, adsorplanan gaz miktarı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_o<0.4$) hafif bir şekilde artan yatay, yüksek bağıl basınçlarda ise hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca, bu şekil nitel olarak incelendiğinde, MDP'nin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, IUPAC'ın 77 K'de azot gazı adsorpsiyonlarına ilişkin B.D.D.T (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) izoterm sınıflandırmasındaki izoterm tiplerinden Tip I ve Tip IV tiplerinin bir kombinasyonu olduğu görülmektedir (Sing ve ark. 1985). Bu benzerlikten dolayı, MDP'nin daha az oranda mikrogözenek ve daha fazla oranda gelişmiş mezogözeneklere sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bunu, *Çizelge 4.5*'deki gözenek karakteristikleri mikrogözeneklilik *(%V_m) (*% 3.1) ve mezogözeneklilik (*%V_M*) (% 96.9) değerleri de desteklemektedir. Yüksek bağıl basınçlarda ($P/P_o>0.4$) histerezis ilmeğinin oluşması gözeneklerde kılcal yoğunlaşmanın başladığını belirtmektedir (Qian ve ark. 2008). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde gözlenen kılcal yoğunlaşmanın şekli (histerezis ilmeği) ve konumu, adsorplayıcının yüzey morfolojisine bağlıdır ve gözenek yapısı hakkında ön bilgi verir (Gregg ve Sing 1982). MDP'nin izotermin desorpsiyon kısmındaki histerezis ilmeği, IUPAC'ın histerezis sınıflandırmasında yer alan H3 tipine benzemektedir. Bu, gelişmiş mikrogözenekler ve/veya mezogözeneklerin birlikte varlığını göstermektedir.

Şekil 4.1 (iç kısım)'da MDP'nin gözenek boyut dağılımını veren grafik bulunmaktadır. IUPAC, adsorplayıcı gözeneklerini mikrogözenek (çap<2nm), mezogözenek (2<çap>50nm) ve makrogözenek (çap>50nm) olmak üzere üç grupta sınıflandırmaktadır (Sing ve ark. 1985). MDP'nin gözenek boyut dağılım grafiği incelendiğinde, 5-110 nm arasında dağılmış değişik boyutlu gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Bu eğriden, ortalama gözenek yarıçapı, D_P değeri, 11,61 nm olarak belirlendi (*Çizelge 4.4*). Bu sayısal değer, gelişmiş mikrogözeneklere sahip olmasıyla birlikte ayrıca ağırlıklı olarak mezogözenekli yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.1. MDP'ye ilişkin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimleri.

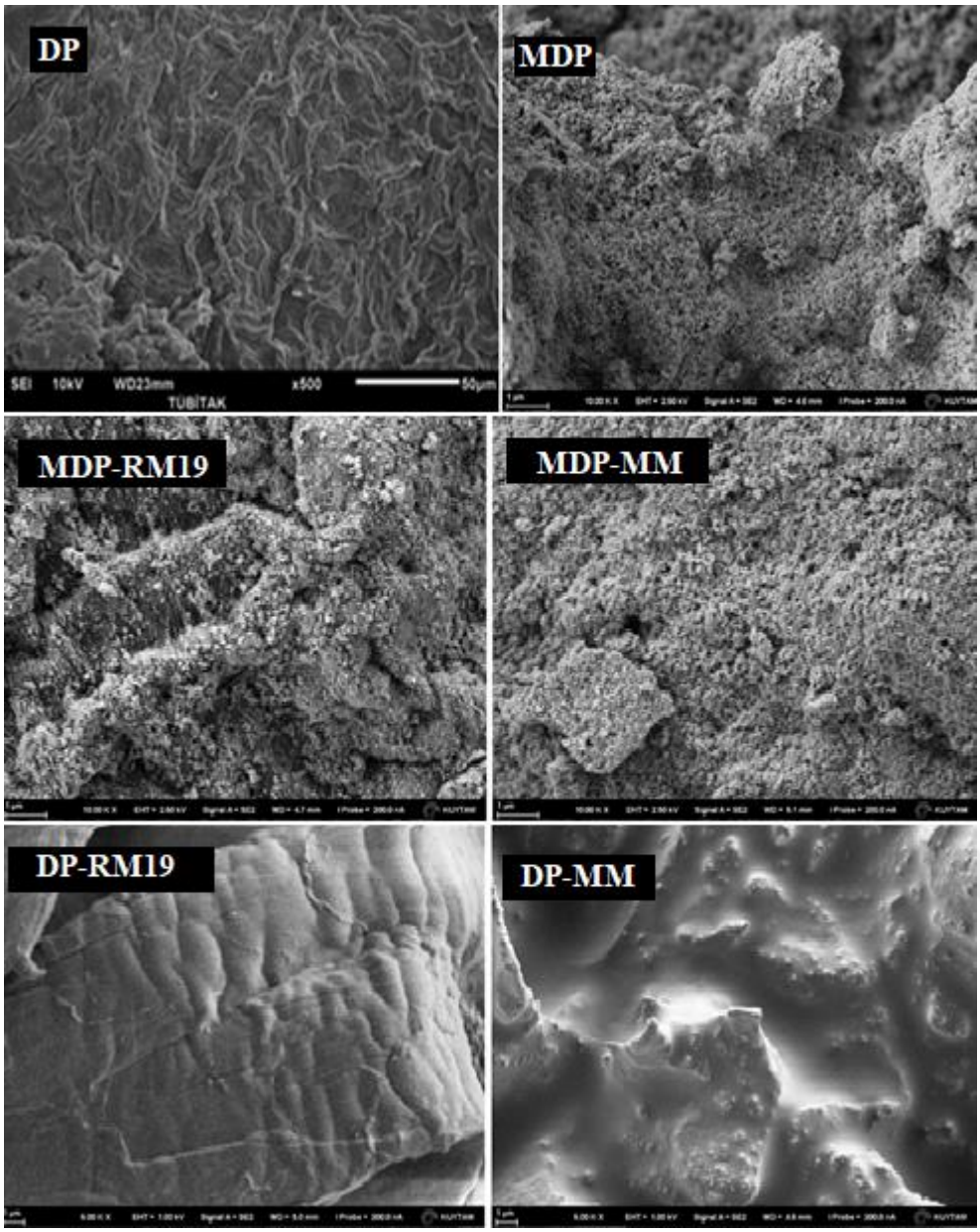
Çizelge 4.4. MDP'ye ilişkin gözenek karakteristikleri

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_p (nm)
28.21	0.082	0.003	3.66	0.079	96.34	11.61

4.1.3. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

DP ve MDP'nin SEM mikrografları *Şekil 4.2*'de verilmiştir. Bu şekilden, DP ve MDP'nin görüntülerinde önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. DP'nin yüzeyi daha yumuşak pürüzlü iken, MDP'nin dış yüzeyinde $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ yüklenmesinden dolayı çatlaklar ve oyuklar içeren düzensiz bir yüzeye sahiptir. MDP'nin bu düzensiz yüzeye sahip olması yüzeyin değişik kısımlarında boyarmadde iyonlarının adsorpsiyonlarını mümkün kılar.

.



Şekil 4.2. DP, MDP, MDP-MM, MDP-RM19, DP-MM ve DP-RM19'un SEM görüntüleri

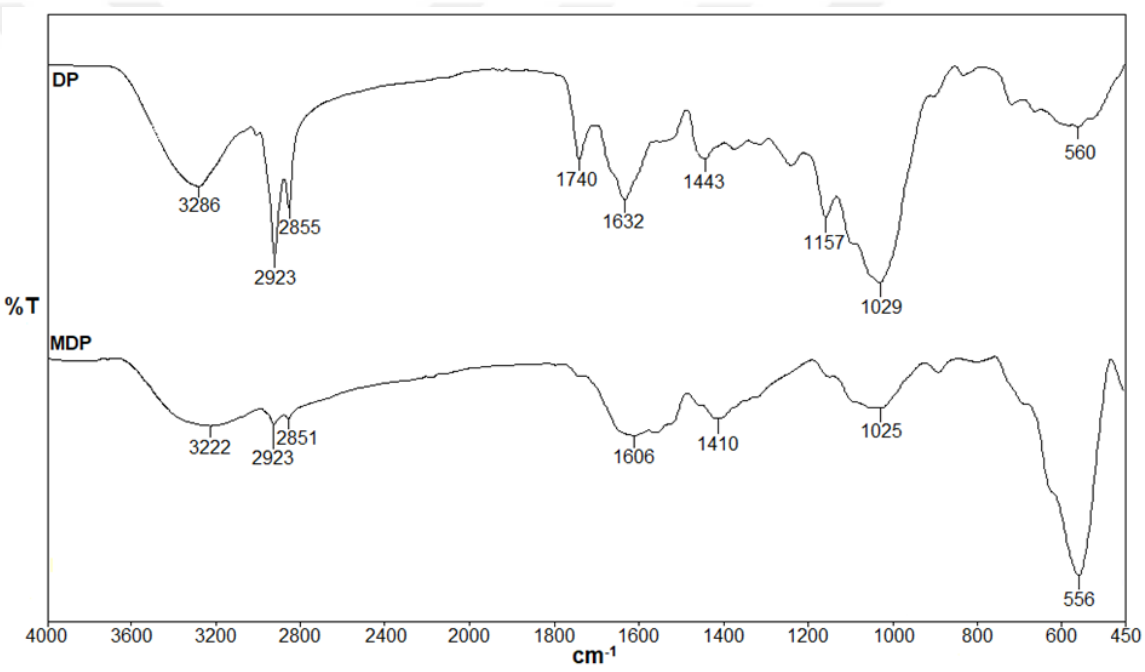
4.1.4. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.4.1. FT-IR

Şekil 4.3'de, DP'nin spektrumunda, 3286 cm^{-1}'de görülen pik hidroksil piki olup DP'nin selüloz yapısında bulunan O-H gerilimi ile ilişkilidir. 2923 ve 2855 cm^{-1}'de görülen pikler ise alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. 1740 ve 1632 cm^{-1}'de gözlenen pikler karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve yapıda asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını göstermektedir. 1443 ve

1157 cm^{-1}'de gözlenen pikler yapıdaki C-C bağlarına ve 1029 cm^{-1}'deki pik ise C-O gerilimine ait olup yapıda ester, anhidrit, alkol ve fenol gruplarının var olabileceği anlamına gelmektedir.

Şekil 4.3'de, MDP spektrumu DP spektrumu ile karşılaştırıldığında, yapıya Fe_3O_4 nanoparçacıkları yüklendikten sonra tüm fonksiyonel grupların pik şiddetlerinde değişme olduğu gözlenmekte ve DP spektrumundan farklı olarak 556 cm^{-1}'de yeni bir pik oluştuğu gözlemlenmektedir. Yeni oluşan bu pik Fe_3O_4 yapısında bulunan Fe-O bağının gerilme titreşimlerine aittir. Bu durum, DP yapısına Fe_3O_4 nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde yüklendiğini teyit etmektedir.



Şekil 4.3. DP ve MDP'nin FTIR spektrumu

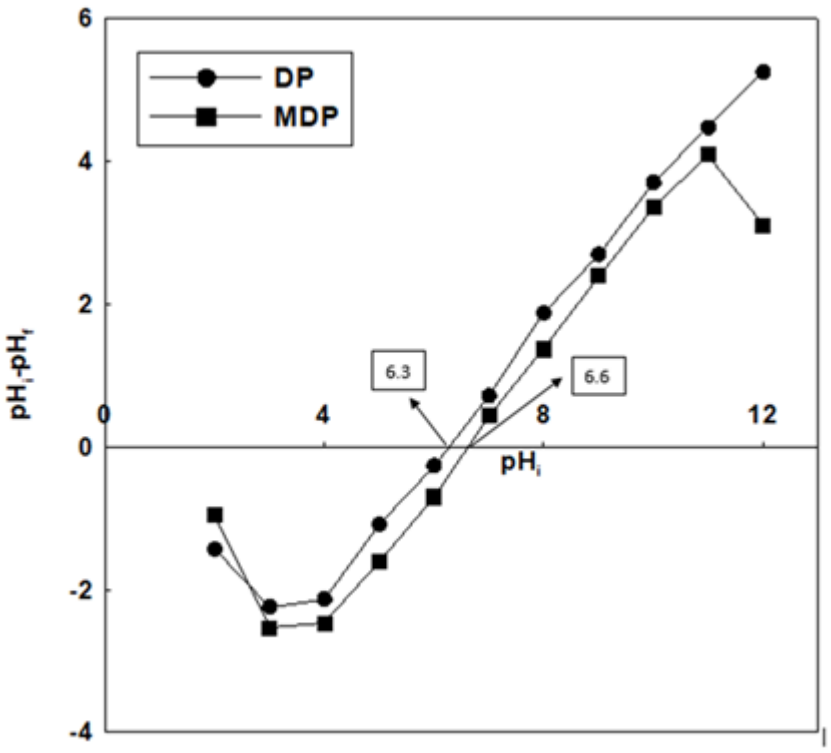
4.1.4.2. Boehm Titrasyonu

DP ve MDP'nin Boehm titrasyon sonuçlarından elde edilen yüzey fonksiyonel gruplarına ilişkin nicel değerler ve pH_{YSN} değeri *Çizelge 4.5'de* verilmiştir. Bu çizelgeden DP'nin 0.88 meq/g'ı karboksilik asit, 0.25 meq/g'ı fenolik ve 0.41 meq/g'ı laktonik grupları içerdiği ve 1.13 meq/g toplam asitliğe ile 1.45 meq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. Bu değerlerden, DP'nın yüzeyinin zayıf bazik olduğunu ve bunu, *Şekil 4.4*'den belirlenen pH_{YSN} değeri de (6.3) teyit etmektedir. Aynı çizelgedeki MDP için verileri incelediğimizde ise, 0.46 meq/g'ı karboksilik asit, 0.17 meq/g'ı fenolik ve 0.45

meq/g'ı laktonik grupları içerdiği ve 1.04 meq/g toplam asitliğe ile 1.08 meq/g toplam bazlığa sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, MDP'nin yüzeyinin zayıf bazik olduğunu göstermekte ve bunu, Şekil *4.4*'den belirlenen pH_{YSN} değeri de (6.6) teyit etmektedir.

Çizelge 4.5. DP ve MDP'nin yüzey nicel analiz sonuçları

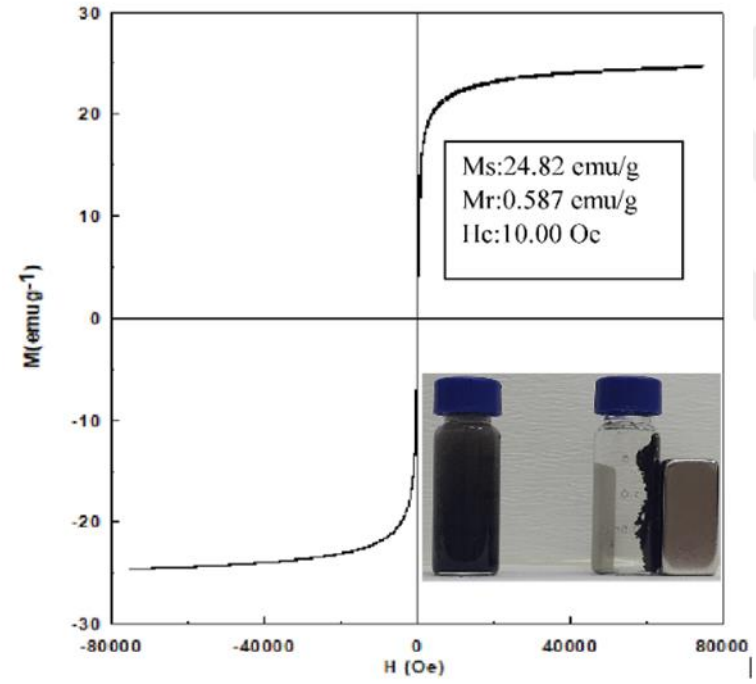
	DP	**MDP**
Karboksilik grup (meq/g)	0,88	0,46
Fenolik grup (meq/g)	0,25	0,17
Laktonik grup (meq/g)	0,41	0,45
Toplam asidik grup (meq/g)	1,13	1,04
Toplam bazik grup (meq/g)	1,45	1,08
pH_{YSY}	6,30	6,60



Şekil 4.4. DP ve MDP'ye ilişkin pH_{YSY} çizimleri

4.1.4.3. Titreşimli Yüzey Manyetik (VSM) Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi

MDP' nin VSM analiz sonuçları *Şekil 4.6'da* gösterilmiştir. Bu şekilden, mıknatıs doygunluğu, kalıntı mıknatıslanma ve quarzivite değerleri sırasıyla, Ms:24.82 emu/g, Mr:0.587 emu/g ve Hc:10.00 Oe 'olduğu görülmektedir. Düşük Hc değeri, bir mıknatıs veya uygulanan bir manyetik alanla kolaylıkla ayrılabileceği anlamına geldiği ve ayrıca, manyetik ayrılmadan sonra, düşük Mr değerinden dolayı tekrar kullanım için uygun olduğu anlamına gelmektedir (Nguyen ve ark. 2011). Bu sonuçlar, MDP'nin boyar madde içeren atık sulardan ikincil kirliliği önlemek için manyetik adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil.4.5. MDP'nin VSM çizimi

4.2. DP ve MDP Üzerinde MM ve RM19 Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1. pH Etkisi

Çözeltide bulunan boyarmaddenin iyonik yapısı ve adsorplayıcının yüzey elektriksel yükü, çözelti *pH*'ına bağlıdır. Bundan dolayı, boyarmadde ve adsorplayıcı

arasındaki etkileşim hem boya molekülü hem de adsorplayıcı yüzeyinin iyonlaşma durumundan etkilenir (Maurya ve ark. 2006).

DP üzerinde MM ve RM19 boyarmaddelerinin adsorpsiyonlarına ilişkin *pH* etkisi çizimleri *Şekil 4.6 (a)*'de verilmiştir. MM adsorpsiyonuna ilişkin *pH* etkisi çiziminden, *pH* 2'den 7'ye doğru arttıkça DP'nin MM adsorplama kapasitesi 6.3 mg/g'dan 26.97 mg/g'a artmakta ve *pH* 7-10 arasında ise neredeyse sabit kalmaktadır. MM, sulu ortamda pozitif yüklü iyon halinde bulunan katyonik boyarmadde sınıfındadır. MM'nin DP üzerinde olası bağlanma mekanizması Denk. *4.1* ve *Denk. 4.2*' de gösterilmektedir.

$$DP-OH+H^{+} \xrightarrow{pH\langle 7} DP-OH_2^{+}+MM^{+} \rightarrow DP-OH_2^{+} \xleftrightarrow{\langle itme\rangle} MM^{+} \quad (4.1)$$

$$DP-OH+OH^{-} \xrightarrow{pH\rangle 7} DP-O^{-}+MM^{+} \rightarrow DP-O-MM \quad (4.2)$$

DP'nin RM19 adsorplama kapasitesi ise, *pH* 2'de 9.66 mg/g'dır. Çözeltinin pH değeri arttıkça adsorplama kapasitesi azalmaktadır. RM19, sulu çözeltilerinde sülfonik (-SO_3) grup içeren ve anyonik boyar madde sınıfında bulunan bir boyar maddedir. Aynı davranış, tarımsal atık kullanılarak çeşitli tekstil boyar maddelerin adsorplanmasında da gözlenmektedir (Senthilkumaar ve ark. 2006). RM19'un DP üzerinde olası bağlanma mekanizması Denk. *4.3* ve *Denk. 4.4*' de gösterilmektedir.

$$DP-OH+H^{+} \xrightarrow{pH=2} DP-OH_2^{+}+RM19^{-} \rightarrow DP-OH_2^{+}-RM19^{-} \quad (4.3)$$

$$DP-OH+OH^{-} \xrightarrow{pH\rangle 2} DP-O^{-}+RM19^{-} \rightarrow DP-O^{-} \xleftrightarrow{\langle itme\rangle} RM19^{-} \quad (4.4)$$

MDP üzerinde MM ve RM19 boyar maddelerinin adsorpsiyonlarına ilişkin *pH* etkisi çizimleri *Şekil 4.7 (b)*'de verilmiştir. MM adsorpsiyonuna ilişkin pH etkisi çiziminden, pH 2'den 7'ye doğru arttıkça MDP'nin MM adsorplama kapasitesi 9.64 mg/g'dan 24.47 mg/g'a doğru artmaktadır ve pH 7-10 arasında ise neredeyse sabit kalmaktadır. MM'nin MDP üzerinde olası bağlanma mekanizması Denk. *4.5* ve *Denk. 4.6*' de gösterilmektedir.

$$MDP-OH+H^{+} \xrightarrow{pH\langle 7} MDP-OH_2^{+}+MM^{+} \rightarrow MDP-OH_2^{+} \xleftrightarrow{\langle itme\rangle} MM^{+} \quad (4.5)$$

$$MDP-OH+OH^{-} \xrightarrow{pH\rangle 7} MDP-O^{-}+MM^{+} \rightarrow MDP-O-MM \quad (4.6)$$

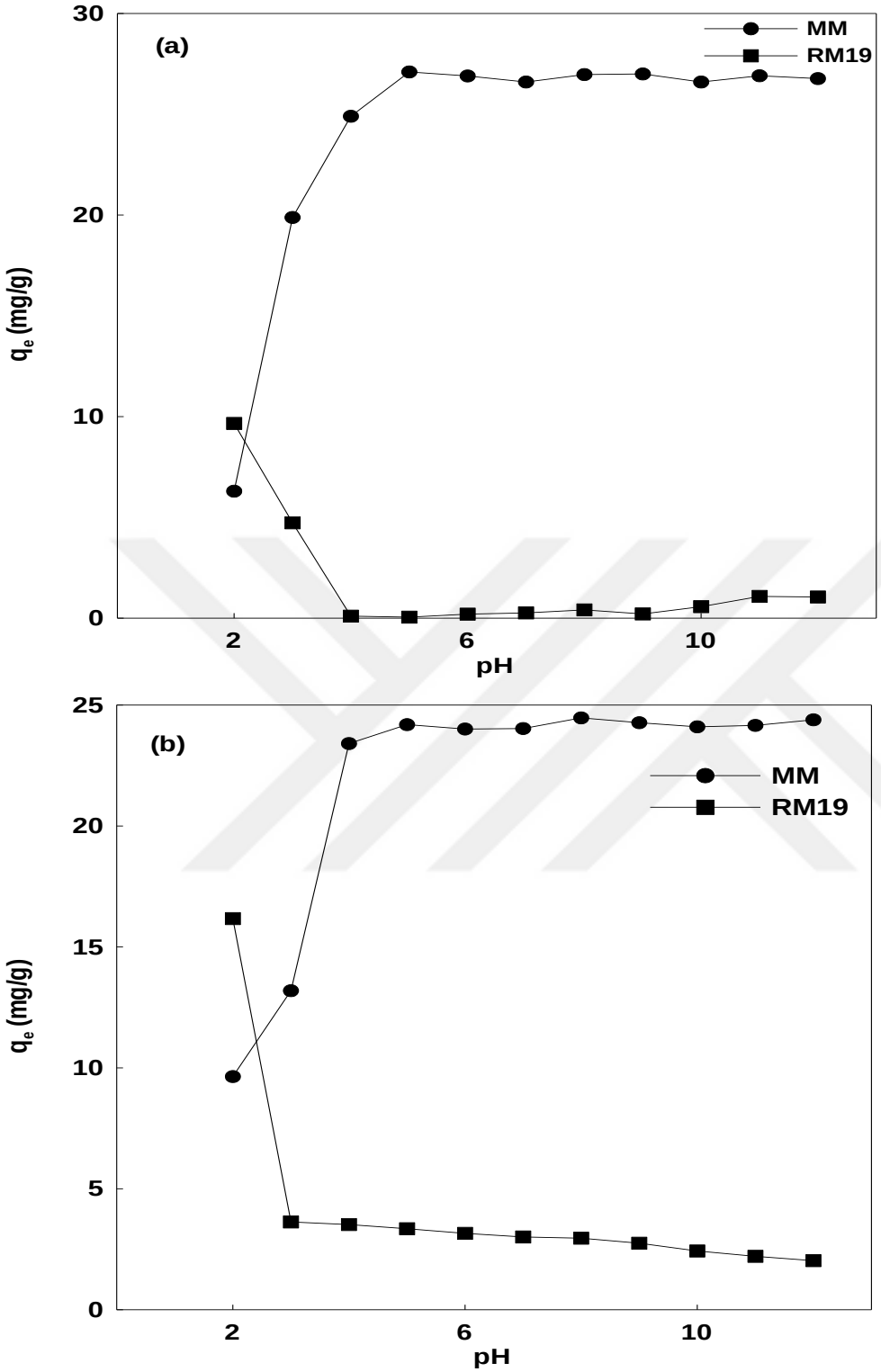
MDP'nin RM19 adsorplama kapasitesi ise, pH 2'de 16.17 mg/g'dır. Çözeltinin pH değeri arttıkça adsorplama kapasitesi azalmaktadır. RM19, sulu çözeltilerinde sülfonik (-SO_3) grup içeren ve anyonik boyar madde sınıfında bulunan bir boyar maddedir.

RM19'un MDP üzerinde olası bağlanma mekanizması Denk. *4.7* ve *Denk. 4.8*' de gösterilmektedir.

$$MDP-OH + H^+ \xrightarrow{pH=2} MDP-OH_2^+ + RM19^- \rightarrow MDP-OH_2^+ - RM19^- \quad (4.7)$$

$$MDP-OH + OH^- \xrightarrow{pH\rangle 2} MDP-O^- + RM19^- \rightarrow MDP-O^- \xleftrightarrow{\langle itme \rangle} RM19^- \quad (4.8)$$

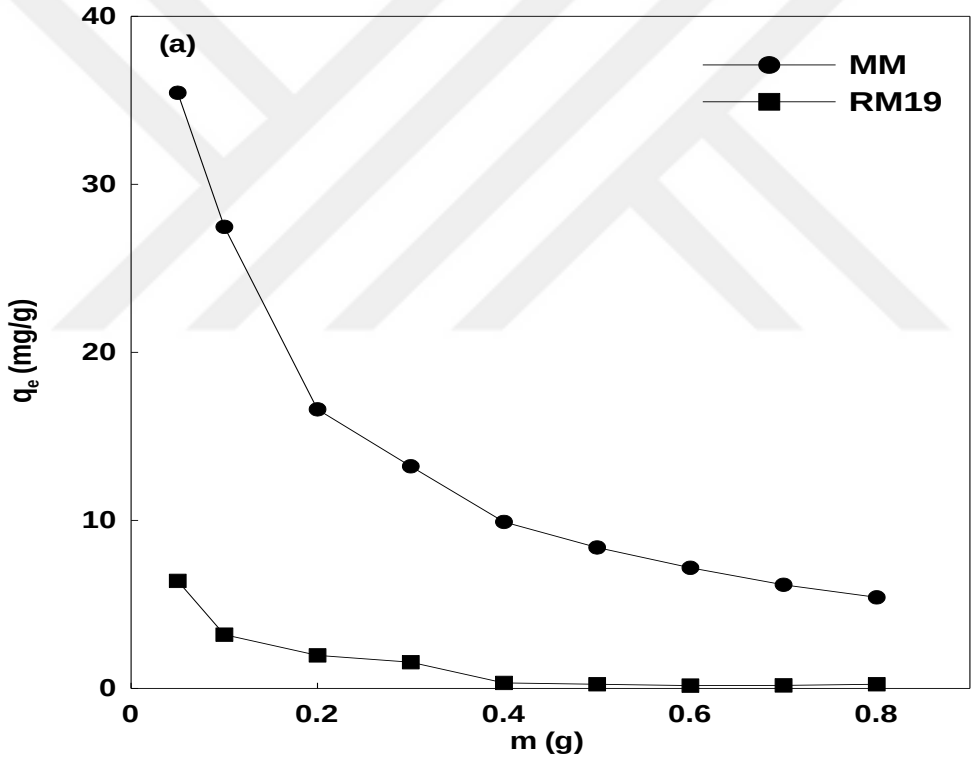
DP ve MDP üzerinde MM ve RM19'un adsorpsiyon mekanizmaları, *Çizelge 4.5*'te verilen DP'nin pH_{YSN} (6.3) ve MDP'nin pH_{YSY} (6.6) sayısal değerleri ile çözelti ortamının *pH*'ı arasındaki ilişkiye bağlı olarak da açıklanabilir. pH>pH_{YSY} ise yüzey negatif, aksine pH<pH_{YSY} ise yüzey pozitif olur (Al-Degs ve ark. 2000). Buna göre, DP ve MDP üzerinde katyonik boyarmadde olan MM' nin adsorpsiyonlarında sırasıyla pH>pH_{YSN} (7>6.3) ve pH>pH_{YSN} (7>6.6) olduğu için ortam bazikleştikçe her iki adsorplayıcı yüzeyi daha da negatifleşeceğinden pozitif yüklü MM'nin yüzey tarafından elektrostatik çekim kuvvetleri ile daha çok çekileceğinden adsorplanan miktarın artmasına neden olmaktadır. DP ve MDP üzerinde anyonik boyarmadde olan RM19'un adsorpsiyonlarında sırasıyla pH<pH_{YSN} (2<6.3) ve pH<pH_{YSY} (2<6.6) olduğu için ortam bazikleştikçe her iki adsorplayıcı yüzeyi daha da negatifleşeceğinden negatif yüklü RM19'un yüzey tarafından daha çok itileceğinden adsorplanan miktarın azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, bundan sonraki deneysel çalışmalar için, MM ve RM19 adsorpsiyonları için optimal *pH*'ı sırasıyla 7 ve 2 olarak seçildi.

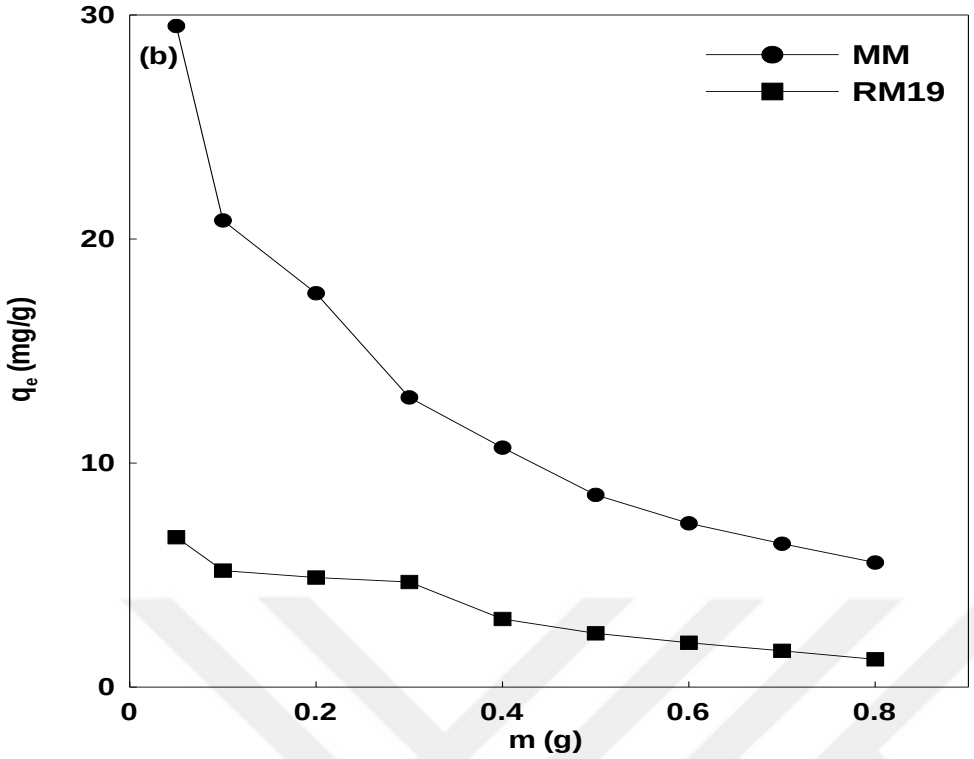


Şekil 4.6. DP üzerinde MM ve RM19 (a), MDP üzerinde MM ve RM19 (b) adsorpsiyonlarına pH etkisi çizimleri

4.2.2. Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

Şekil 4.7(a) ve Şekil 4.7(b)'de sırasıyla DP ve MDP üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarına ilişkin adsorplayıcı miktarlarının etkisine ilişkin çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, DP ve MDP'nin miktarı 0.05 g'dan 0.8 g'a arttıkça sırasıyla MM'nin adsorplanan miktarı 35.45 mg/g'dan 5.42'ye ve 6.4 mg/g'dan 0.25 mg/g'a, RM19'un adsorplanan miktarı ise 29.51 mg/g'dan 5.56 mg/g'a ve 6.69 mg/g'dan 1.24 mg/g'a azaldığı görülmektedir. Bu azalmalara, DP ve MDP'nin miktarı arttıkça adsorplanan boyarmadde moleküllerinin yüzeyde aşırı birikmesi sonucu her iki adsorplayıcının yüzeyindeki aktif merkezlerin üst üste örtüşmesiyle toplam aktif yüzey alanlarının azalması neden olabilir (Xiao ve ark. 2012). Bu nedenle, sonraki deneysel çalışmalar için her iki adsorplayıcı optimal doz 0.05 g olarak belirlendi.





Şekil 4.7. DP(a) ve MDP(b) üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarına adsorplayıcı miktarının etkisi çizimleri

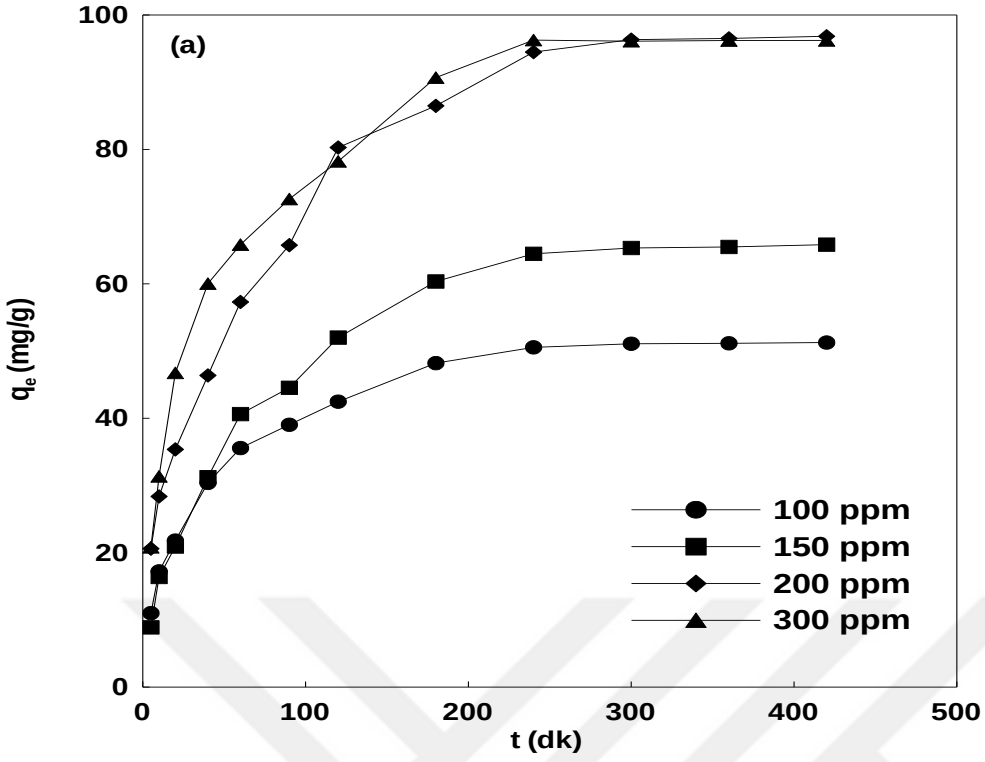
4.2.3. DP ve MDP'nin MM ve RM19 Boyarmaddelerinin Başlangıç Derişimlerinin ve Denge Temas Süresi Etkisi-Kinetik Modelleme-Adsorpsiyon Mekanizması

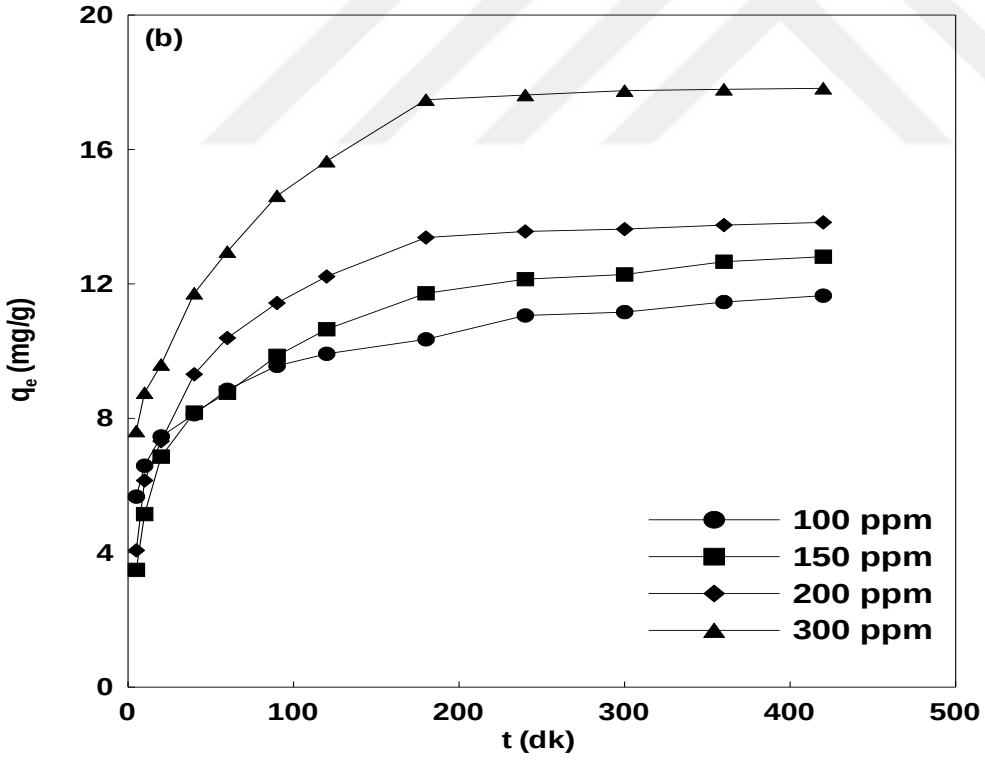
Şekil 4.8'de, DP ve MDP üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarına başlangıç derişimlerinin ve denge temas süresi etkilerine ilişkin kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimler incelendiğinde, her iki boyar maddenin adsorpsiyon miktarı başlangıçta hızlı bir şekilde artmaktadır, zamanla yavaşlayarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Bunu artan başlangıç derişimleri ile hız sabitlerinin küçülmesi de desteklemektedir. Başlangıçta adsorpsiyonun hızlı olması, adsorplayıcı yüzeyinin henüz adsorplanan tarafından örtülmemiş olması, sonradan azalması ise adsorplanan tarafından örtülmemiş yüzeyin azalmasından kaynaklanabilir (Madrakian ve ark. 2012). Ayrıca bu çizimlerden, her iki boyar maddenin başlangıç çözelti derişimleri arttıkça adsorplanan MM ve RM19 miktarlarının arttış görülmektedir. Bu artma, başlangıç derişimlerinin artışıyla beraber kütle transferinin yürütücü kuvvetinin etkin hale gelmesinden kaynaklanır (Tan ve ark. 2009).

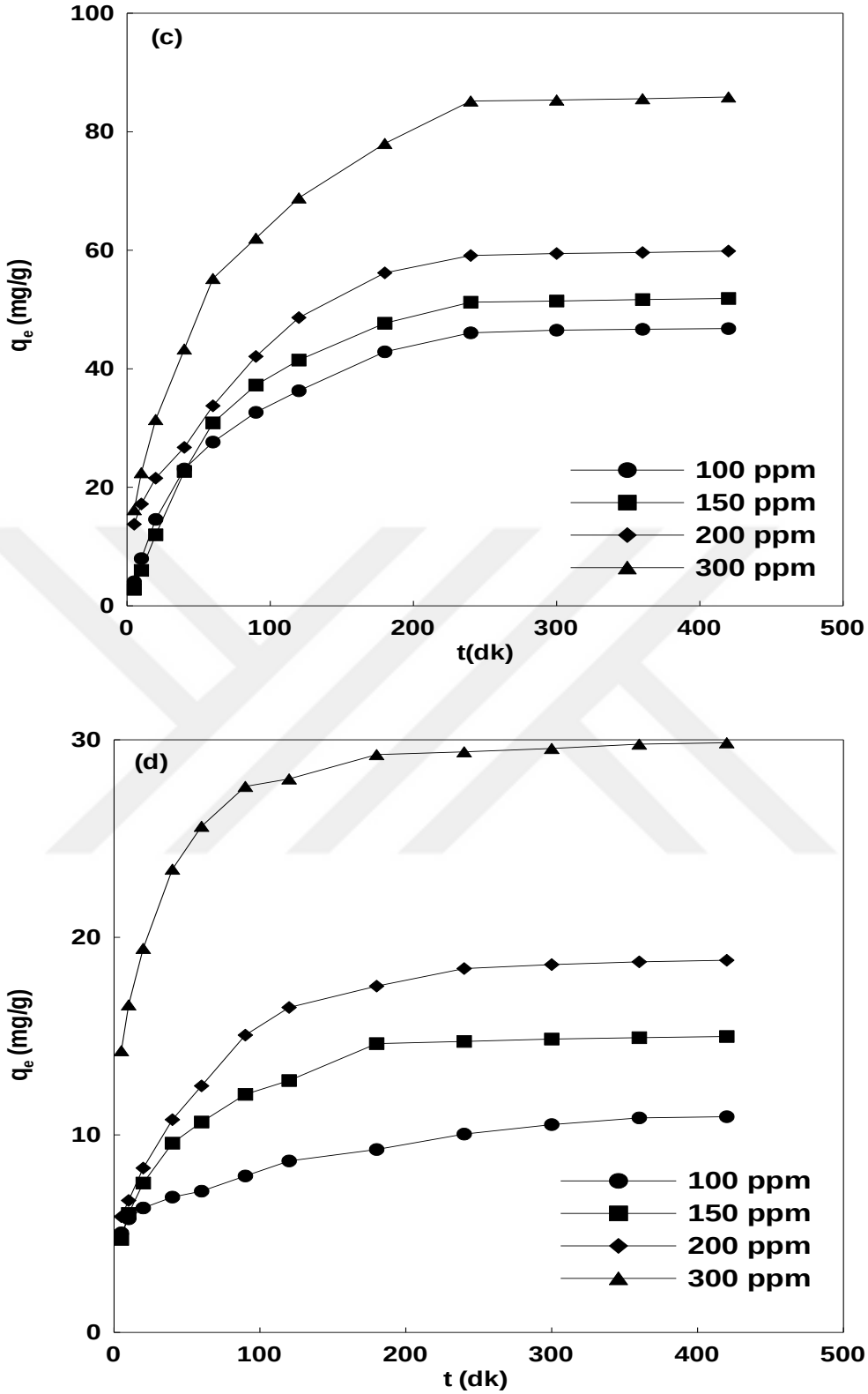
*Şekil 4.9'*da bulunan kinetik veriler, Lagergren ve Ho-McKay kinetik modellerinin çizgisel bağıntılarında (*Denk. 1.2 ve Denk.1.4*) değerlendirilerek sırasıyla

Şekil 4.10' ve Şekil 4.11'deki çizgisel kinetik çizimler elde edilmiştir. Bu çizimlerin eğim ve kayma değerlerinden faydalanarak *Çizelge 4.6'*da verilen kinetik parametreler ve R^2 değerleri bulundu. Bu çizelge incelendiğinde, her iki adsorplayıcı üzerinde her iki boyar maddenin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler yüksek R^2 değerleri ile $q_{e,d}$ *ve* $q_{e,h}$ değerlerinin uyumluluğundan Ho-McKay kinetik modeline uyduğu görülmektedir.

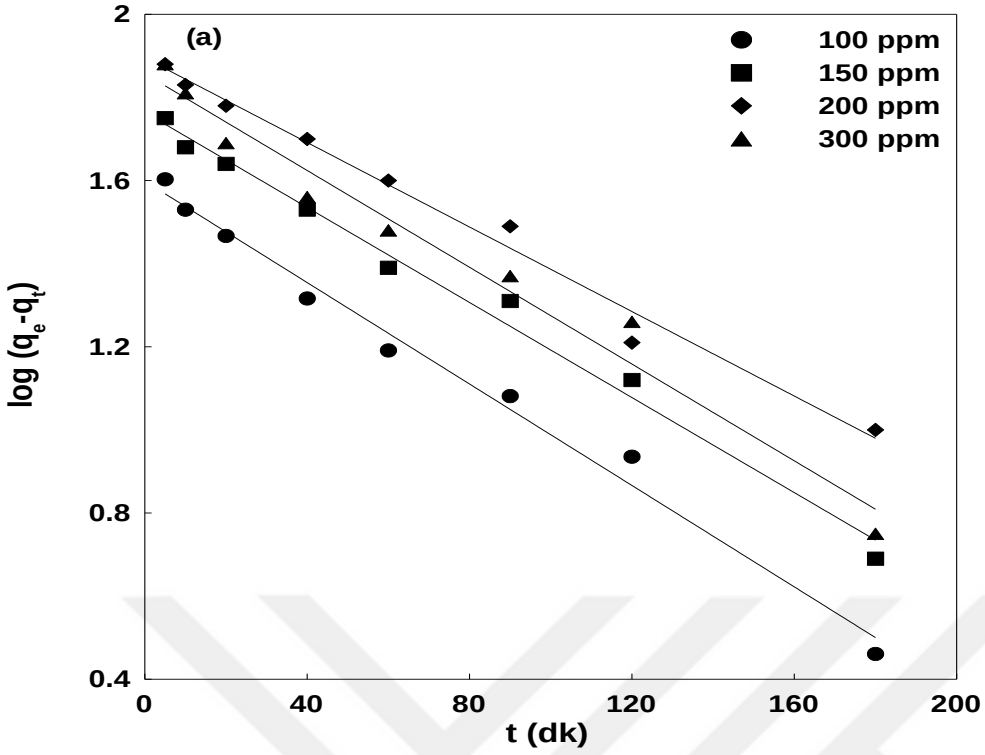
Adsorpsiyon mekanizması, Lagergren ve Ho-McKay kinetik modelleri ile değil, Weber-Morris kinetik modeli ile açıklanmaktadır. Bu amaçla, *Şekil 4.9'*daki kinetik veriler Weber-Morris denkleminde (*Denk.1.5*) değerlendirilerek, *Şekil 4.11'* Weber-Morris kinetik çizimleri çizildi. Bu çizimler incelendiğinde, her iki adsorplayıcı üzerinde her iki boyar maddenin adsorpsiyon sürecinin üç adımda gerçekleştiği ve doğrusal kısımlarının orjinden geçmediği gözlenmektedir. Bundan dolayı, adsorpsiyon sürecinde parçacık içi düfüzyonun tek başına hız belirleyici adım olmadığını ve parçacık içi taşınma MM ve RM19 adsorpsiyon mekanizmasını kontrol ettiği anlaşılmaktadır (Rameshraja ve ark. 2012). *Şekil 4.12*'deki çizimlerin ikinci doğrusal kısmından elde edilen k_{id} ve I değerleri *Çizelge 4.7*'de verilmiştir. Bu çizelgeden, başlangıç derişiminin artmasıyla birlikte her iki boyar madde için I değerlerinin arttığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla birlikte sınır tabaka kalınlığının artması, dış kütle taşınmasının azalması ve iç kütle taşınma miktarının artışıyla açıklanabilir. Ayrıca, *Çizelge 4.7*'de yer alan k_{id} sabitlerinin her iki boyarmaddenin başlangıç derişimleri attıkça arttığı görülmektedir. Bu da, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte yürütücü kuvvet olan kütle transferinin etkisiyle açıklanabilir (Ghaedi ve ark. 2014).

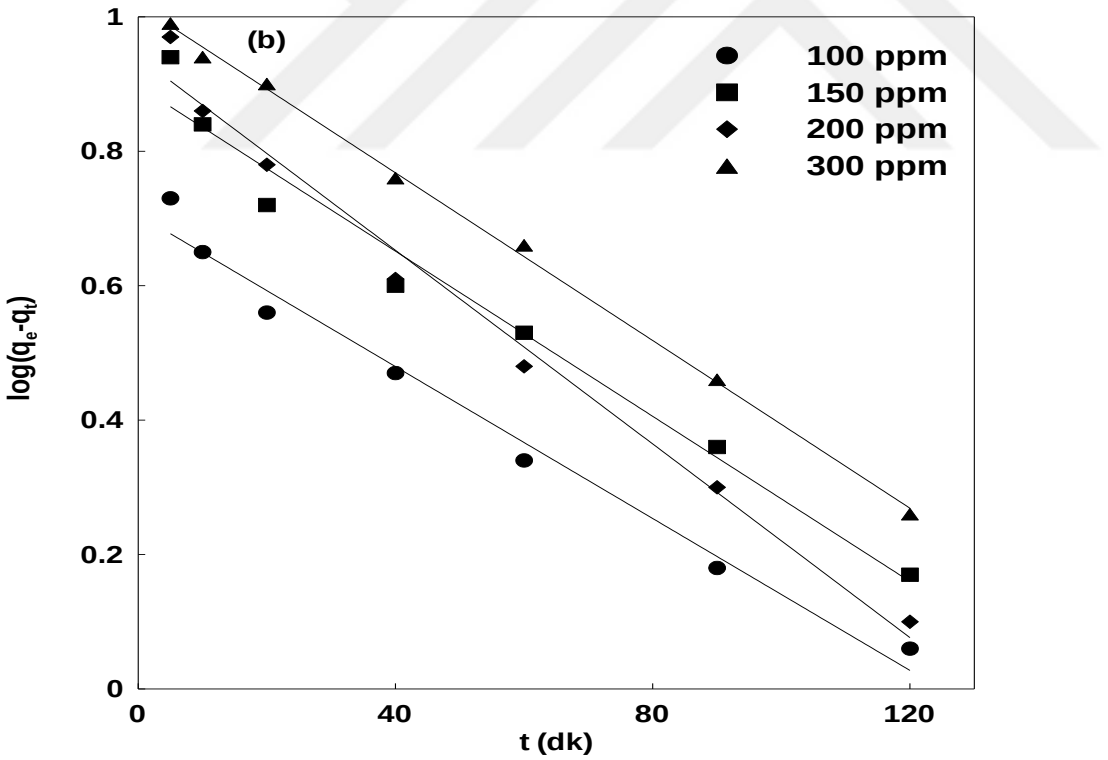

(a)
100
80
60
40
20
0
q_e (mg/g)
0
100
200
300
400
500
t (dk)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm

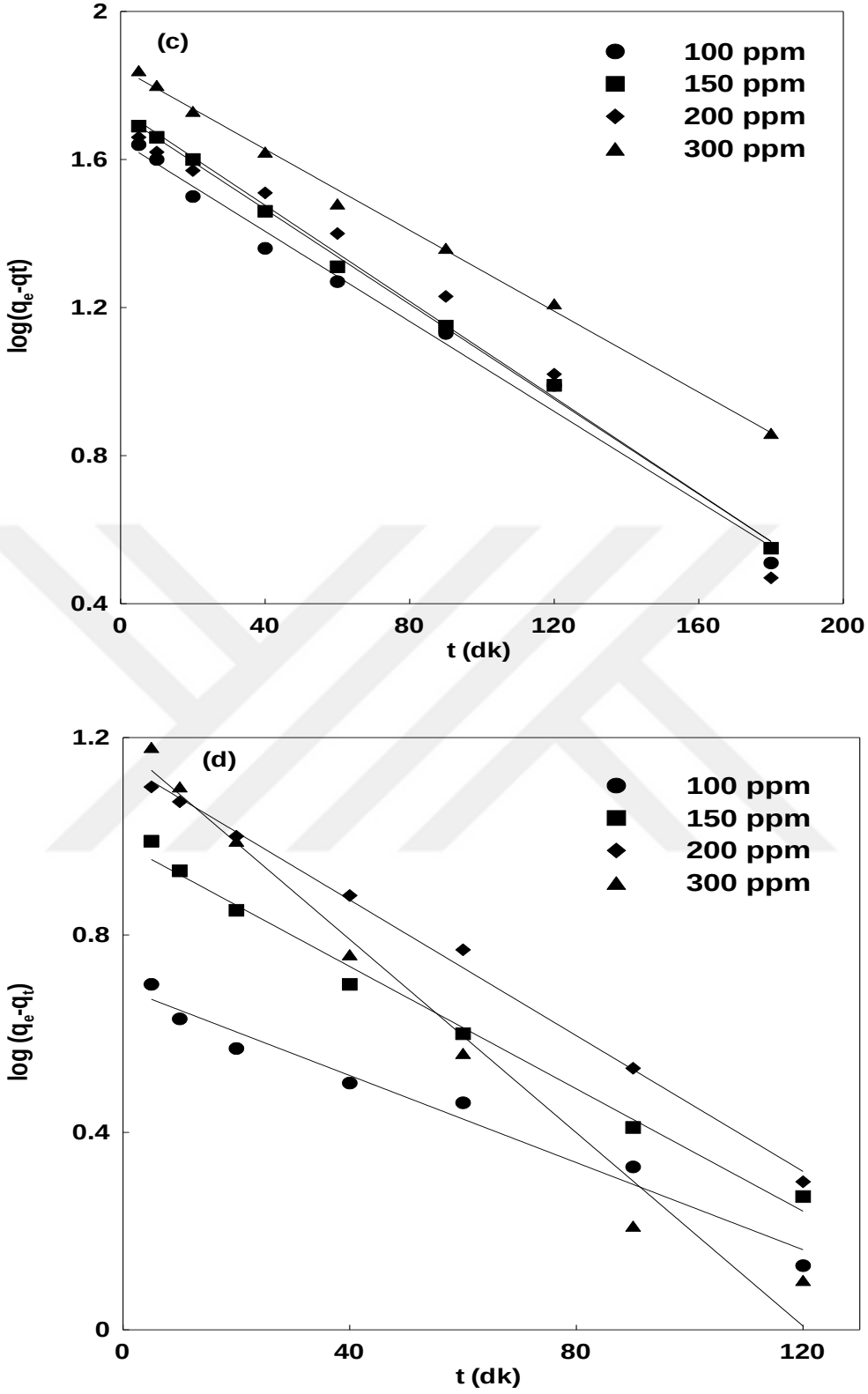

(b)
20
16
12
8
4
0
q_e (mg/g)
0
100
200
300
400
500
t (dk)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm



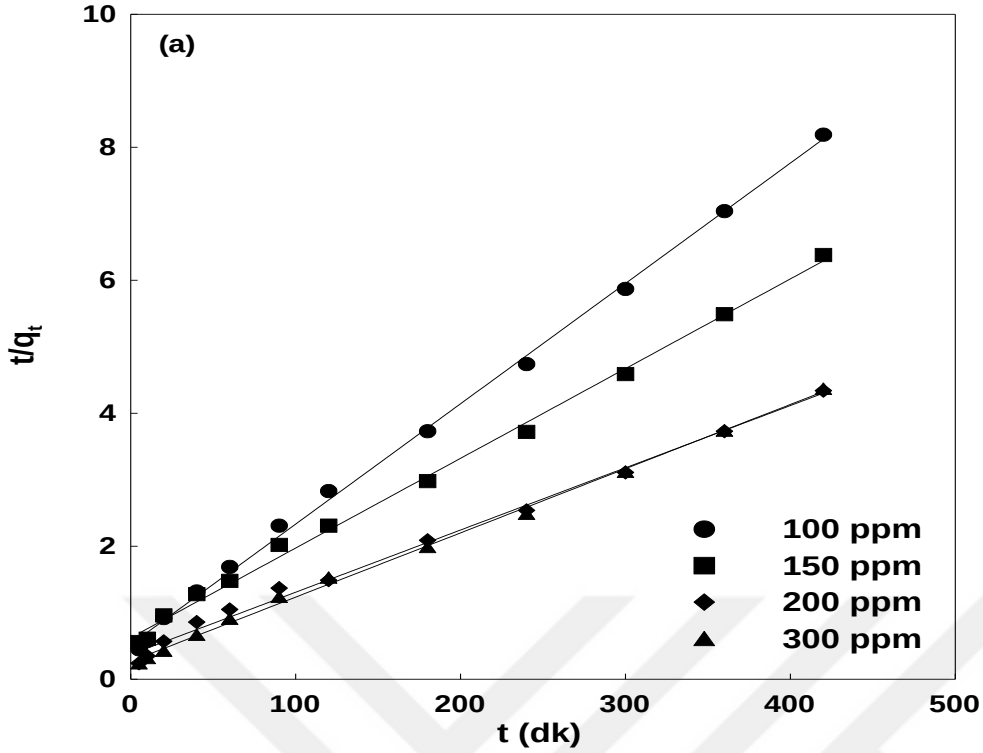
Şekil 4.8. DP ve MDP üzerinde MM (a,c) ve RM19 (b,d) boyarmaddelerinin adsorpsiyonlarına ilişkin başlangıç derişimi ve denge süresi etkisi çizimleri

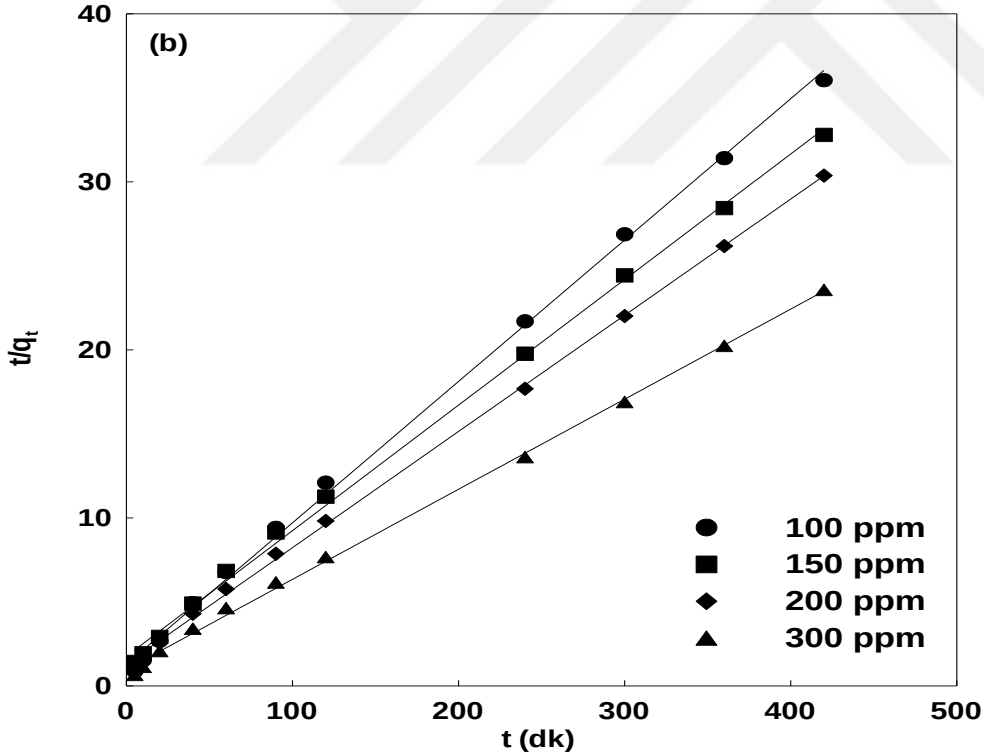

(a)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm
log (qe-qt)
t (dk)
2
1.6
1.2
0.8
0.4
0
40
80
120
160
200

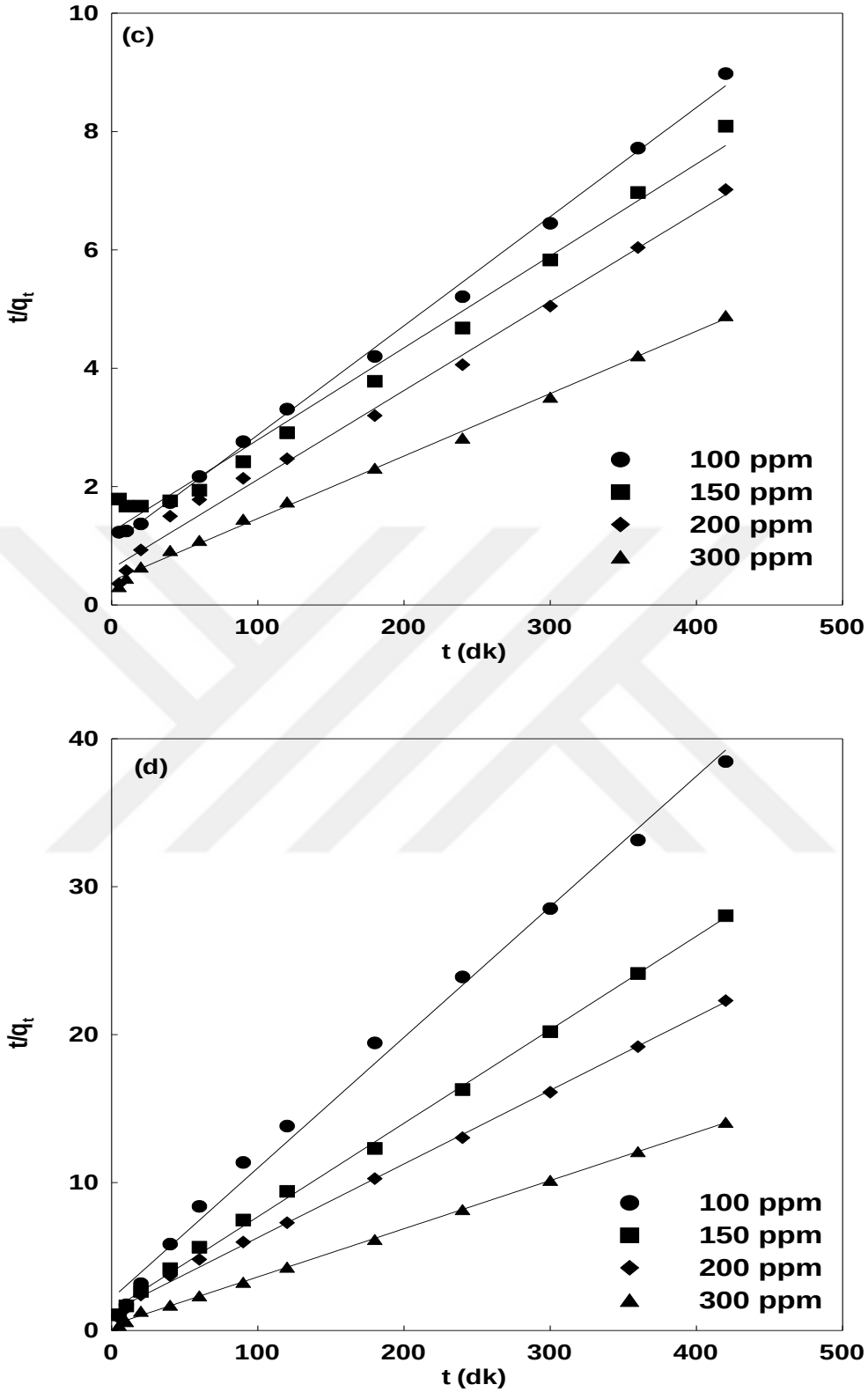

(b)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm
log(qe-qt)
t (dk)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
40
80
120



Şekil 4.9. DP ve MDP üzerinde değişik MM (a,c) ve RM19 (b,d) boyarmaddeleri derişimlerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Lagergren kinetik çizimleri


(a)
t/q_t
t (dk)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm

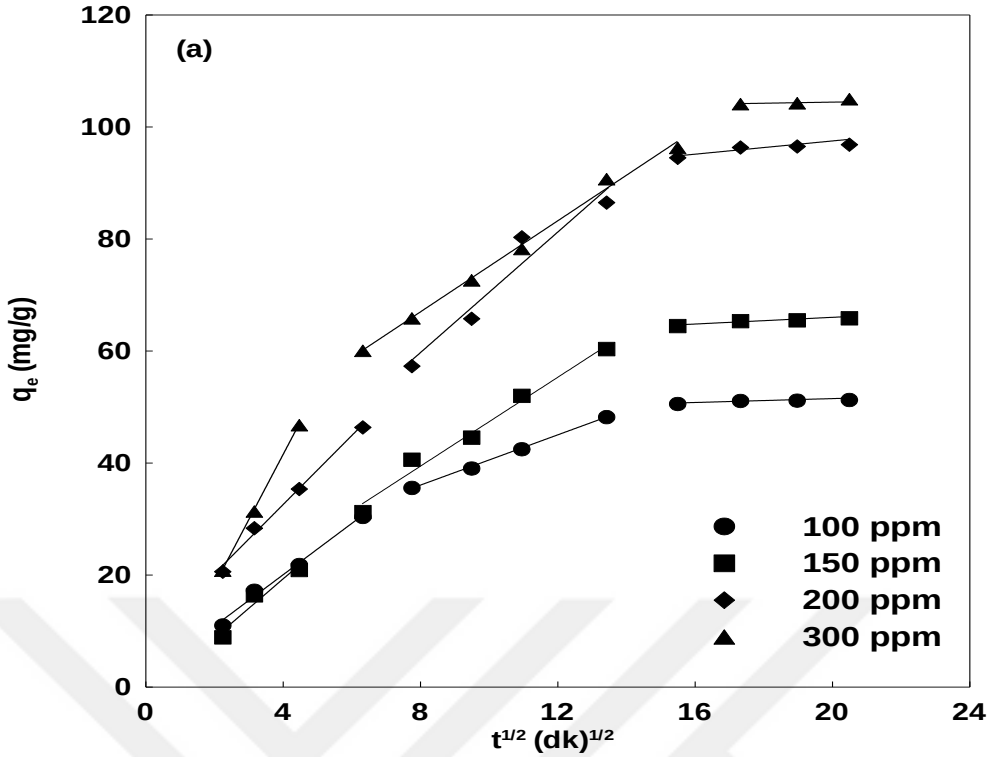

(b)
t/q_t
t (dk)
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm

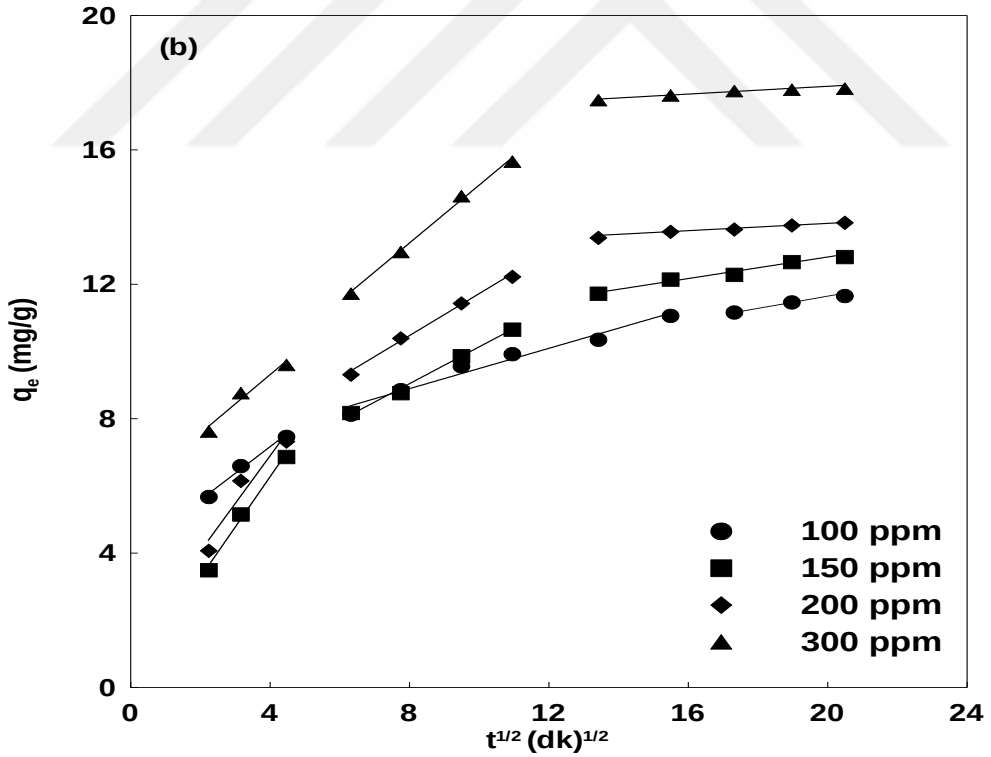


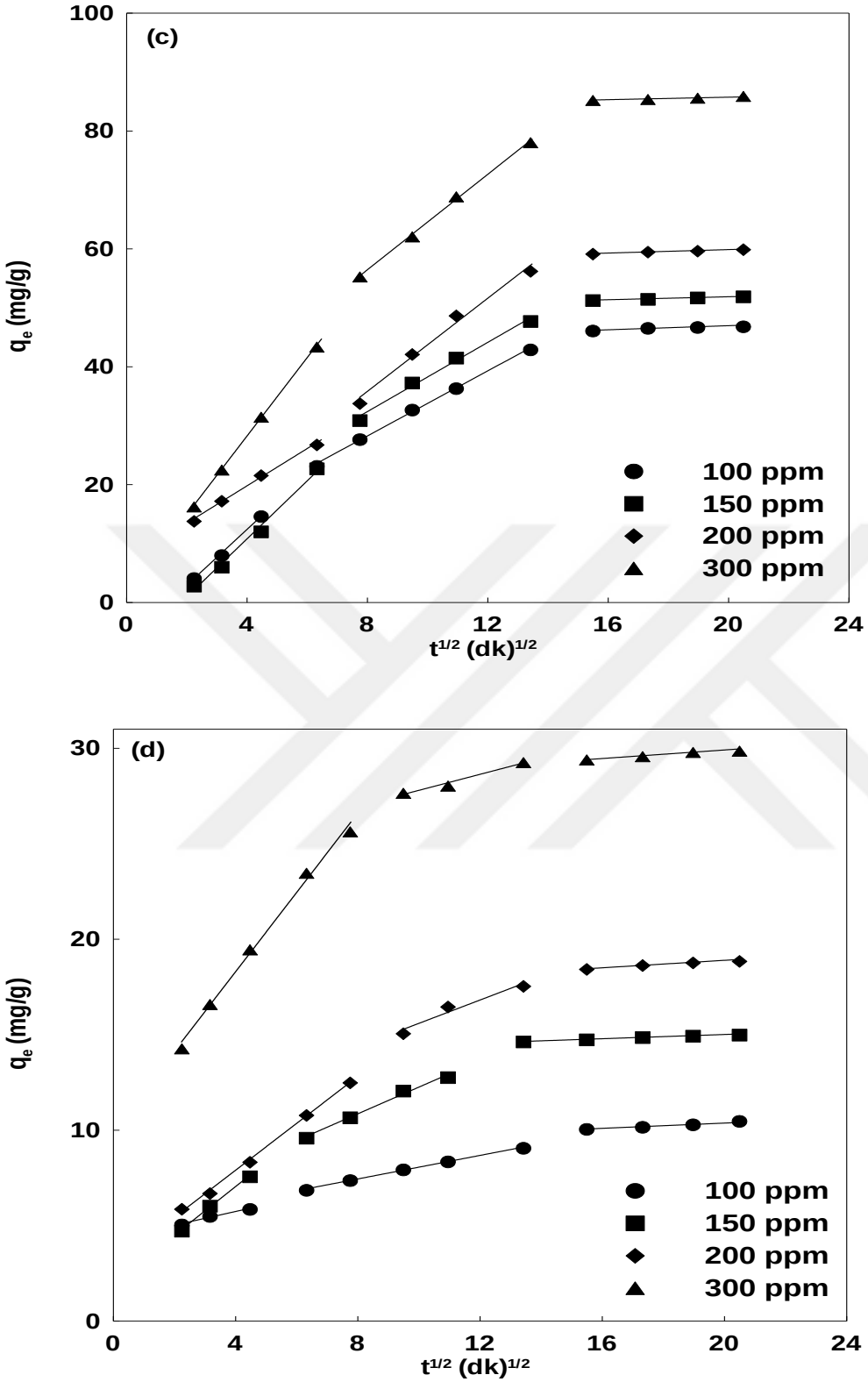
Şekil. 4.10. DP ve MDP üzerinde değişik MM (a,c) ve RM19 (b,d) boyarmaddeleri derişimlerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin Ho-McKay kinetik çizimleri

Çizelge 4.6. DP ve MDP üzerinde MM ve RM19'un değişik başlangıç derişimlerimlerinde adsorpsiyonlarına ilişkin kinetik parametreler

Adsorplayıcı-Adsorplanan	C_o (mg/L)	$q_{e,d}$ (mg/g)	Lagergren			Ho-Mckay		
			$q_{e,h}$ (mg/g)	k_1x10^{-2} (1/dk)	R^2	$q_{e,h}$ (mg/g)	k_2x10^{-4} (g/mg dk)	R^2
DP-MM	100	51.09	39.67	1.40	0.9879	55.24	6.27	0.9983
	150	65.34	58.08	1.33	0.9891	74.07	3.50	0.9967
	200	96.34	78.51	1.31	0.9862	103.09	2.92	0.9946
	300	96.26	71.96	1.17	0.9721	106.38	2.37	0.9978
DP-RM19	100	11.06	5.08	1.31	0.9836	11.89	5.46	0.9983
	150	12.12	7.89	1.40	0.9738	13.39	3.65	0.9982
	200	13.38	8.72	1.66	0.9867	14.45	3.15	0.9994
	300	17.48	10.41	1.43	0.9983	18.66	2.92	0.9984
MDP-MM	100	46.06	44.58	1.49	0.9883	54.35	3.66	0.9979
	150	51.24	52.72	1.47	0.9740	64.52	3.29	0.9869
	200	59.11	54.40	1.40	0.9976	66.67	2.77	0.9928
	300	85.19	85.19	1.26	0.9968	94.34	1.94	0.9972
MDP-RM19	100	10.04	4.92	2.29	0.9734	11.33	3.61	0.9934
	150	14.62	9.64	1.59	0.9905	15.82	2.93	0.9984
	200	18.42	14.00	1.42	0.9960	20.08	1.91	0.9980
	300	29.25	15.23	1.01	0.9804	30.67	2.93	0.9995


(a)
q_e (mg/g)
$t^{1/2}$ (dk)$^{1/2}$
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm


(b)
q_e (mg/g)
$t^{1/2}$ (dk)$^{1/2}$
100 ppm
150 ppm
200 ppm
300 ppm



Şekil 4.11. DP ve MDP üzerinde MM (a,c) ve RM19 (b,d)'un değişik başlangıç derişimlerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin Weber-Morris çizimleri

Çizelge 4.7. DP ve MDP üzerinde MM ve RM19 boyarmaddelerinin adsorpsiyonlarına ilişkin Weber-Morris kinetik parametreleri

	C_o (mg/L)	I (mg/g)	k_{id} (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2
DP-MM	100	17.97	2.24	0.9987
	150	19.71	3.97	0.9821
	200	22.48	5.38	0.9386
	300	34.30	4.07	0.9952
DP-RM19	100	6.47	0.30	0.9685
	150	7.63	0.55	0.9944
	200	9.45	0.62	0.9948
	300	11.30	0.86	0.9969
MDP-MM	100	6.04	2.76	0.9982
	150	8.76	2.93	0.9910
	200	12.05	3.95	0.9867
	300	23.91	4.04	0.9983
MDP-RM19	100	4.95	0.31	0.9978
	150	5.22	0.42	0.9905
	200	9.45	0.61	0.9517
	300	23.57	0.69	0.9781

4.2.4. Sıcaklık Etkisi - İzoterm Modelleme - Termodinamik Analiz

DP ve MDP üzerinde MM'nin değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm çizimleri *Şekil 4.12(a,c)'*de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi, sıcaklığın 20 ^oC'den 50 ^oC'ye artmasıyla DP'nin MM'yi adsorplama kapasitesi 129.86 mg/g'dan 134.87 mg/g'a, MDP'nin MM'yi adsorplama kapasitesi ise 70.86 mg/g'dan 76.85 mg/g'a artmaktadır. Bu artmaya, sıcaklık artışıyla çözelti viskozitesinin düşmesine bağlı olarak MM iyonlarının adsorplayıcının dış sınır tabakaları boyunca ve gözeneklere taşınma hızının artmasına neden olabilir (Zhai ve ark. 2013). Sıcaklık artışıyla DP ve MDP'nin MM'yi adsorplama kapasitesinin artması olayın endotermik olduğunu göstermektedir. *Şekil 4.12(b,d)* ise değişik sıcaklıklarda DP ve MDP üzerinde RM19'un adsorpsiyon izoterm çizimlerini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi, sıcaklığın 20 ^oC'den 50

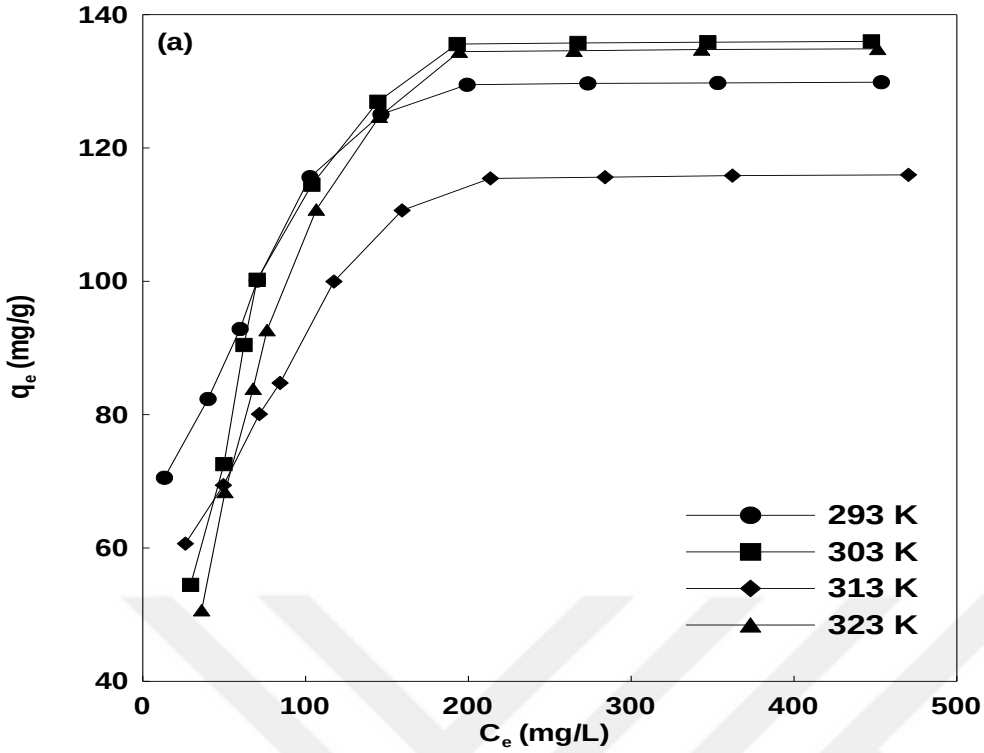
^{o}C'ye artmasıyla DP'nin RM19'u adsorplama kapasitesi 25.89 mg/g'dan 21.96 mg/g'a MDP'nin RM19'u adsorplama kapasitesi 34.76 mg/g'dan 26.96 mg/g'a azalmaktadır. Bu azalmaya muhtemelen MDP yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanmış RM19 boya iyonlarının sıcaklık artışıyla mobilitelerinin artması sonucu adsorplayıcı yüzeyini bırakıp çözelti fazına geçme eğiliminin artması neden olmaktadır. Sıcaklıkla DP ve MDP'nin RB19'u adsorplama kapasitesinin azalması olayın ekzotermik olduğunu göstermektedir.

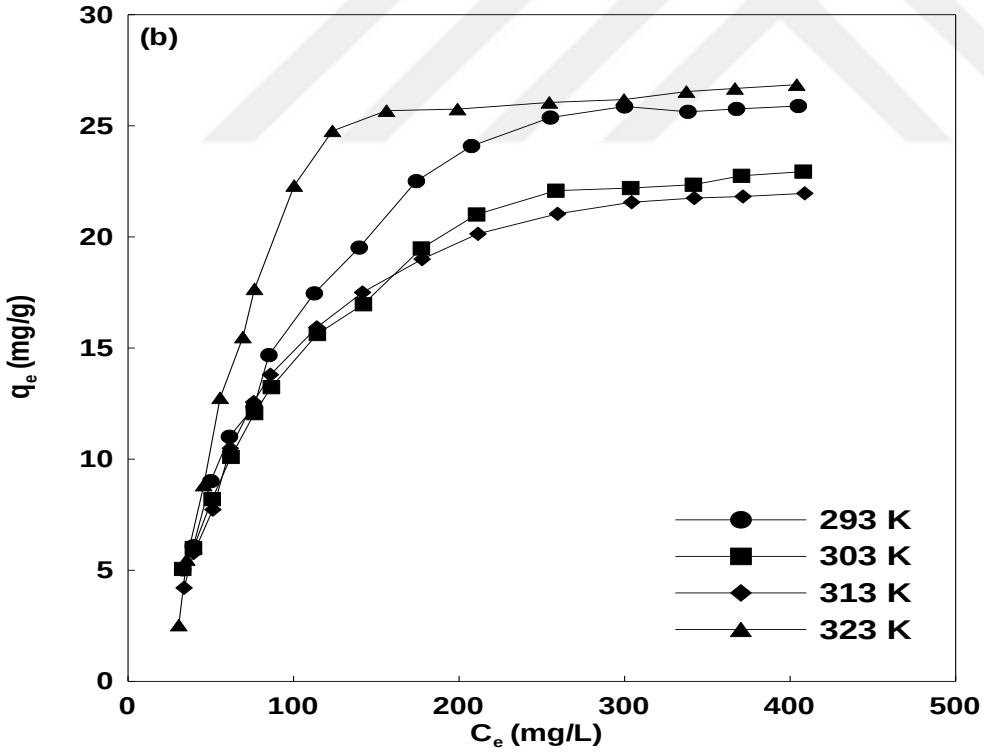
*Şekil 4.12'*deki DP ve MDP üzerindeki MM ve RM19 adsorpsiyon izoterm verilerinin sırasıyla çizgisel Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerinde (*Denk.1.6* ve *Denk. 1.8)* değerlendirilmesiyle elde edilen *Şekil 4.13* ve *Şekil 4.14'*deki çizgisel izotermlerin eğim ve kayma değerlerinden *Çizelge 4.8'de* verilen izoterm parametreleri ile R_L ve R^2 değerleri belirlendi. Bu çizelgedeki her iki boyarmaddeye ilişkin R^2 değerlerinden, çalışılan tüm sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğundan DP ve MDP üzerinde her iki boyarmadde adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Bu çizelgedeki, MM ve RM19'a ilişkin q_m parametreleri kıyaslandığında sıcaklığın artmasıyla bu parametrelerin MM için arttığı, RM19 için azaldığı görülmektedir. Bu yüksek sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve bu yüzden adsorplanan miktarın arttığını, RM19 için ise adsorpsiyonun az olmasını ve dolayısıyla adsorplanan miktarın azaldığını ve ayrıca adsorpsiyon işlemlerinin sırasıyla endotermik ve ekzotermik olduğunu desteklemektedir. Adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili *b* Langmuir sabitleri sıcaklık arttıkça her iki adsorplayıcı üzerinde MM adsorpsiyonu için artmakta, RB19 için ise azalmaktadır. Bu da, sıcaklık arttıkça MM ve RM19'un adsorpsiyonlarının sırasıyla artışı ile endotermik oluşunu ve azalışı ile ekzotermik oluşunu desteklemektedir.

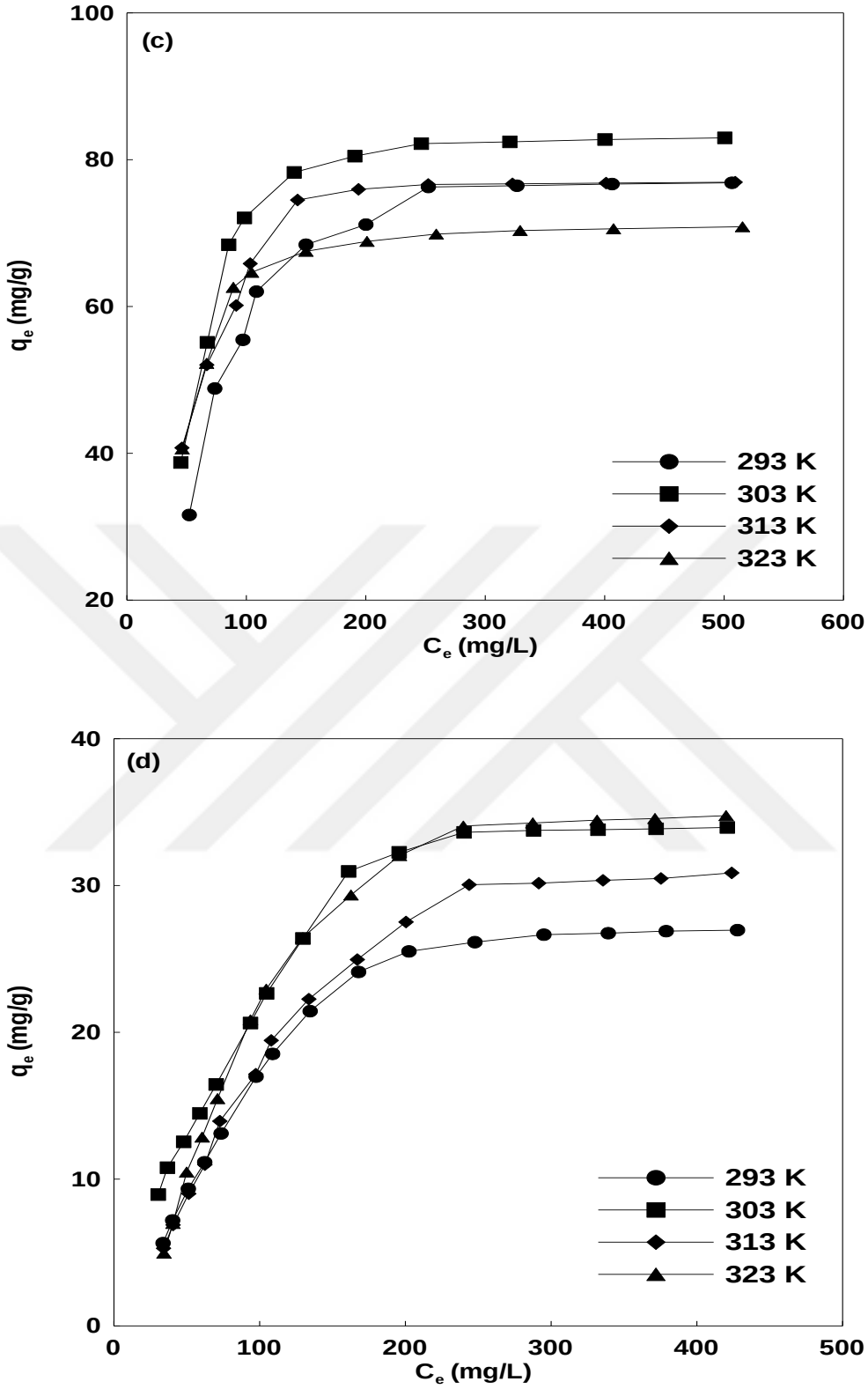
Ayrıca, her iki adsorplayıcı üzerinde her iki boyarmaddenin değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarına ilişkin langmuir çizgisel izotermlerinden belirlenen *b* sabitlerinin *Denk. 1.7*'de değerlendirilerek hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonlarının elverişli olduklarını göstermektedir. Ancak, her iki adsorplayıcı üzerinde MM adsorpsiyonu için R_L değerlerinin sıcaklık attıkça gittikçe sıfıra yakın değerler alması yüksek sıcaklıklarda istemli olduğunu, RM19 için sıfırdan uzak ve 1'e yakın değerler alması düşük sıcaklıklarda istemli olduklarını göstermektedir. Bunu, ayrıca her iki adsorplayıcı üzerinde için Freundlich çizgisel izoterm denkleminden belirlenen *1/n* sabitlerinin sıcaklık arttıkça MM için azalarak sıfıra yakın değerler alması ve RB19 için ise sıfırdan uzak ve 1'e yakın değerler alması da desteklemektedir.

Şekil 4.2'deki DP ve MDP'nin SEM görüntüleri, MM ve RM19 adsorpsiyonları sonrası SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, her iki boyarmaddenin adsorpsiyonları sonrası yüzeylerin açık renge dönüştüğü görülmektedir. Bu, MM ve RM19 boyar maddelerinin, her iki adsorplayıcı yüzeyinde adsorplanmalarından kaynaklanmaktadır.

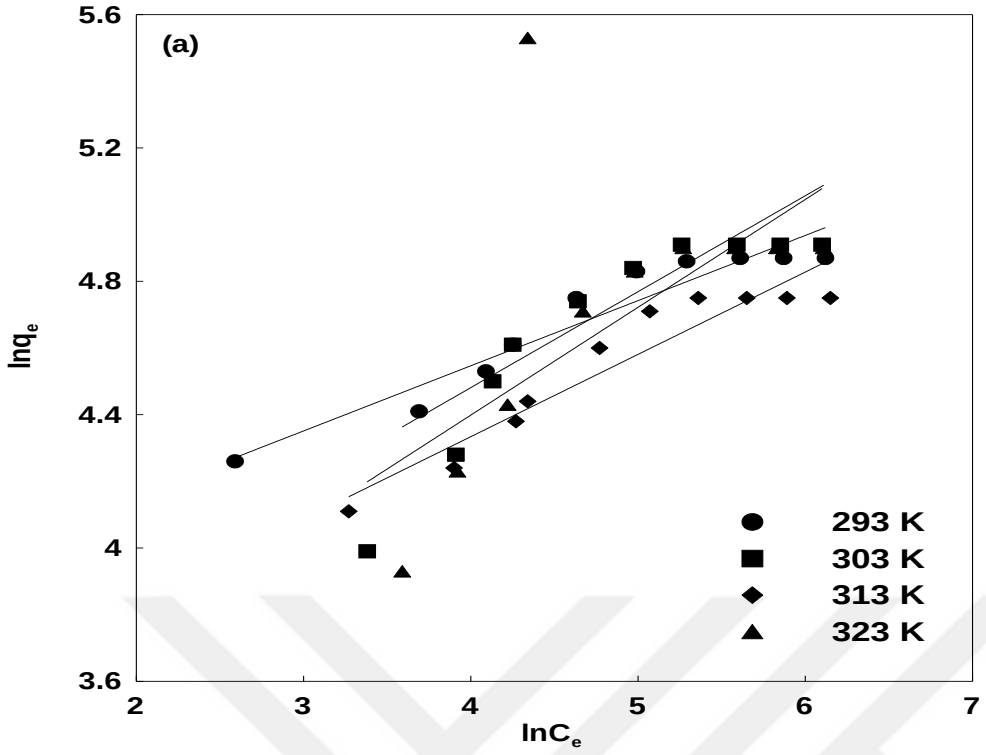
Her iki adsorplayıcı üzerinde her iki boyarmaddenin adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler *Çizelge 4.9*' da verilmiştir. Bunlar, Langmuir izoterm parametrelerinin (q_m ve b) *Denk. 1.6'*da değerlendirilerek çizilen Van't Hoff çizimlerinin (*Şekil 4.15*) eğim ve kayma değerlerinden belirlendi. *Çizelge 4.9*' daki ΔH^o değerlerinin her iki adsorplayıcı üzerinde MM için pozitif olması olayın endotermik olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan miktarlarının artmasını, RM19 için ise negatif değerler olması da olayın ekzotermik olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan miktarının azalmasını doğrulamaktadır. MM nin her iki adsorplayıcı üzerinde çalışılan sıcaklık aralığında ΔS^o değerlerinin pozitif olmaları sıcaklık arttıkça yüzeye ilgilerinin artması sonucu oluşan düzensizlikteki artış, RM19'un ise negatif değeler alması tam tersine sıcaklık arttıkça yüzeye ilgilerinin azalması sonucu oluşan düzensizlikteki azalış neden olabilir. *Çizelge 4.9*'daki ΔG^o değerleri incelendiğinde, sıcaklık arttıkça her iki adsorplayıcı üzerinde MM için gittikçe artan negatif değerler istemli, RM19 için ise gittikçe artan küçük pozitif değerler alması yüksek sıcaklıklarda istemsiz olduklarını teyit etmektedir. Bu da, her iki adsorplayıcı üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarının sırasıyla arttığını ve azaldığını doğrulamaktadır.

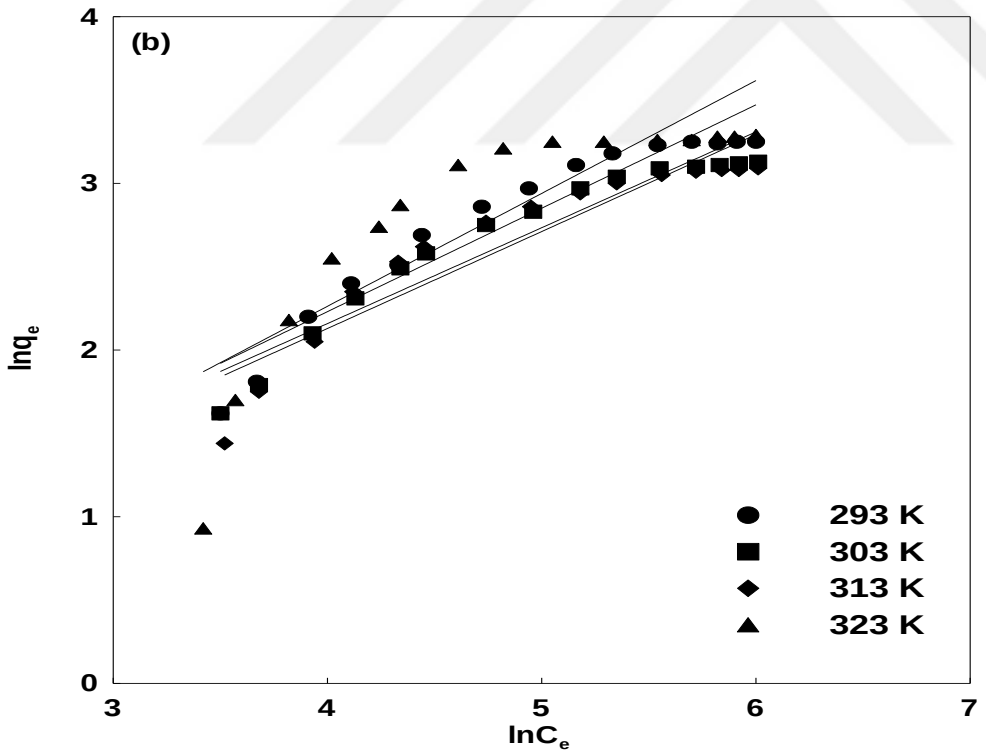

(a)
140
120
100
80
60
40
0
100
200
300
400
500
q_e (mg/g)
C_e (mg/L)
293 K
303 K
313 K
323 K

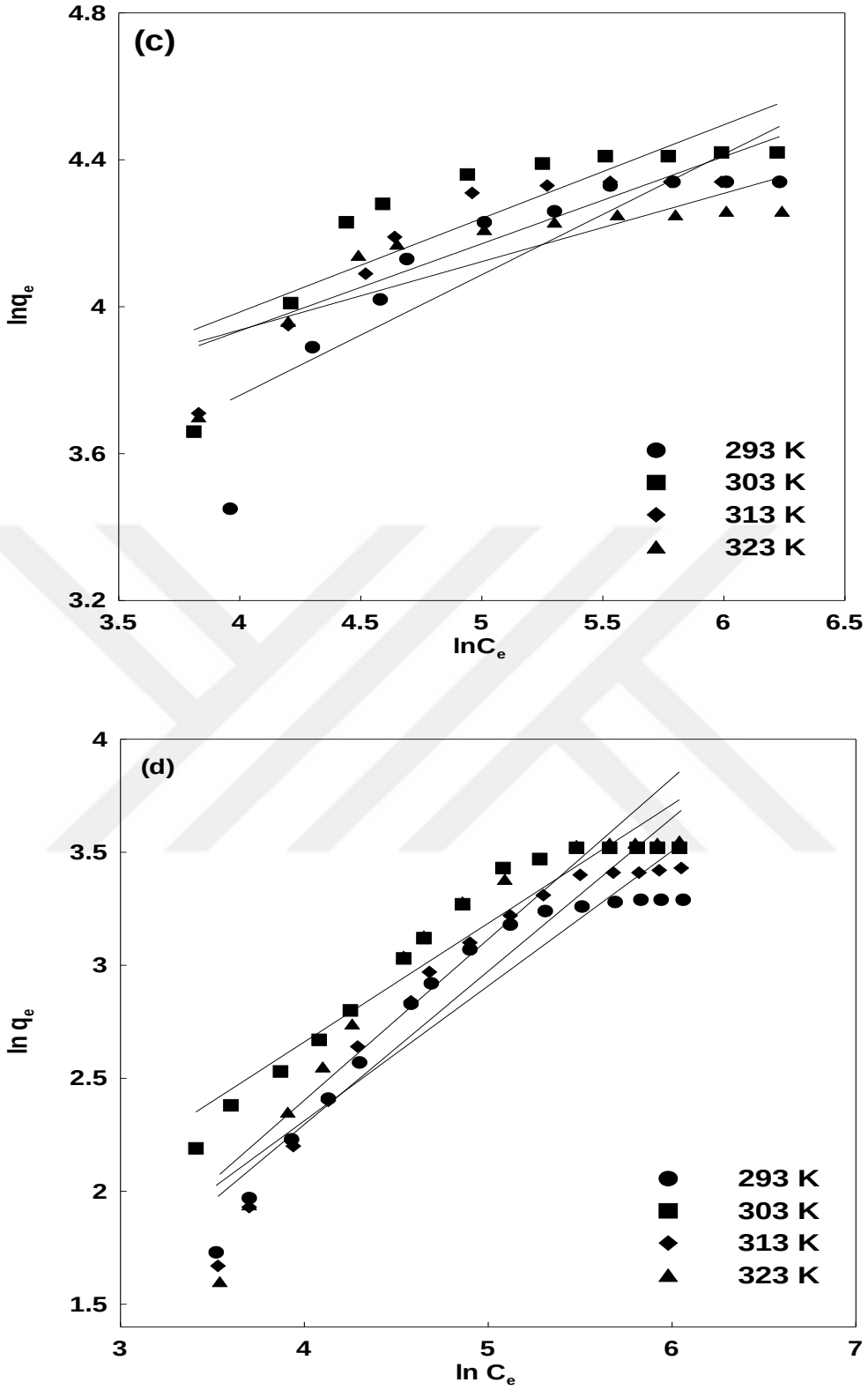

(b)
30
25
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
q_e (mg/g)
C_e (mg/L)
293 K
303 K
313 K
323 K



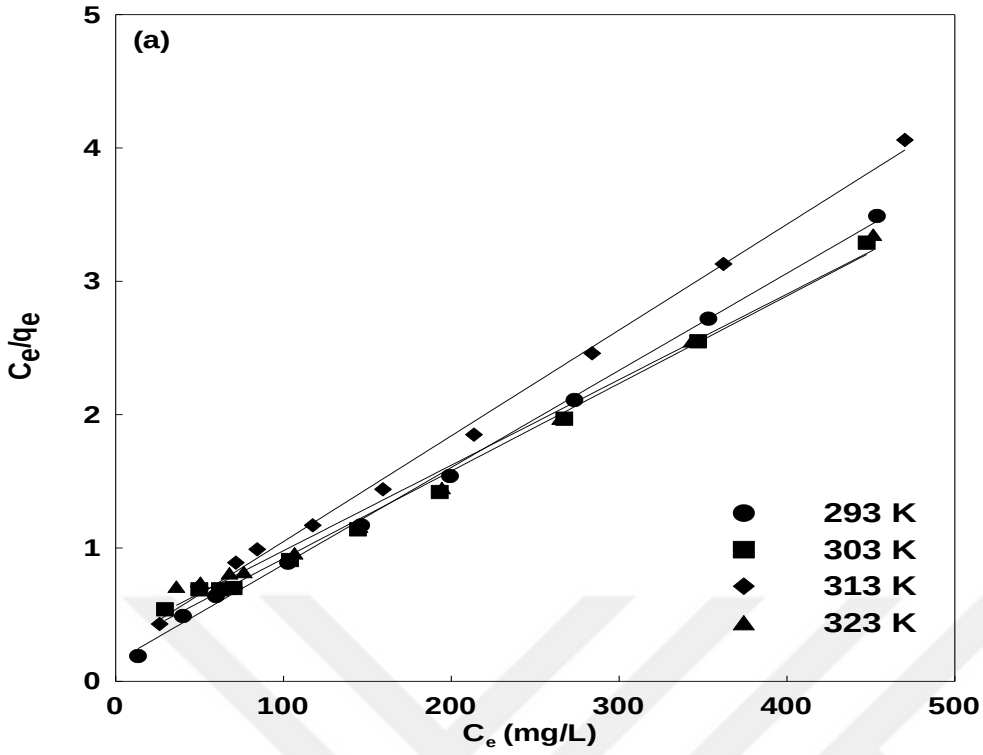
Şekil 4.12. Değişik sıcaklıklarda DP ve MDP üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri

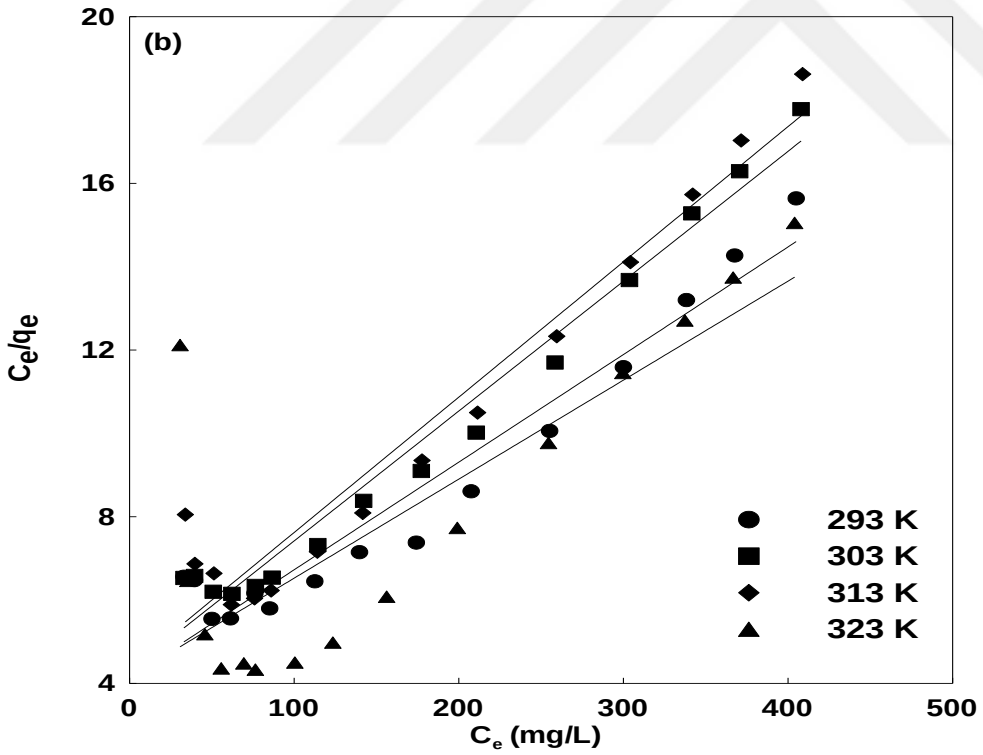

(a)
5.6
5.2
4.8
4.4
4
3.6
2
3
4
5
6
7
lnq$_e$
lnC$_e$
293 K
303 K
313 K
323 K

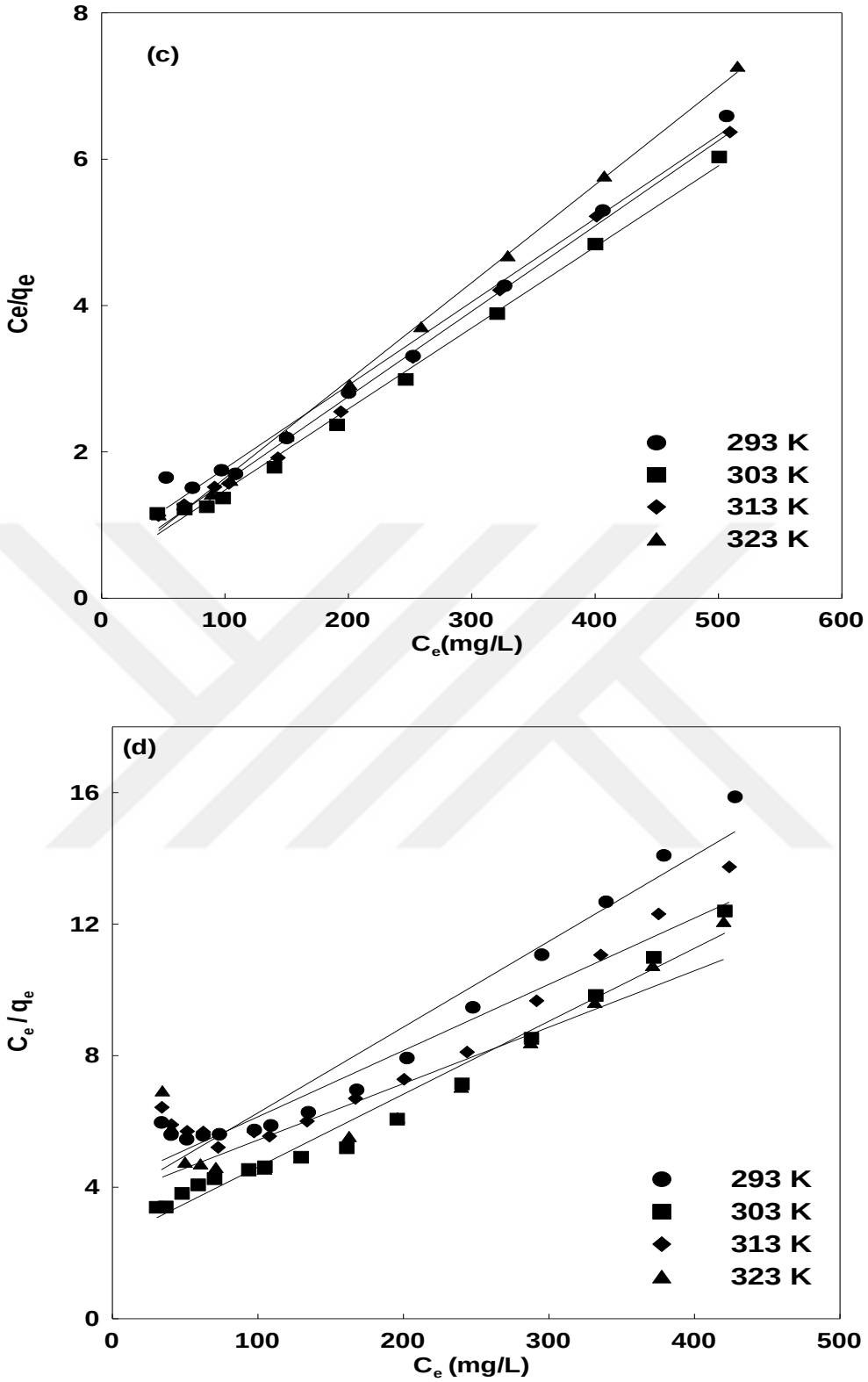

(b)
4
3
2
1
0
3
4
5
6
7
lnq$_e$
lnC$_e$
293 K
303 K
313 K
323 K



Şekil 4.13. Değişik sıcaklıklarda DP ve MDP üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin Freundlich izoterm Çizimleri


(a)
C_e/q_e
C_e (mg/L)
293 K
303 K
313 K
323 K

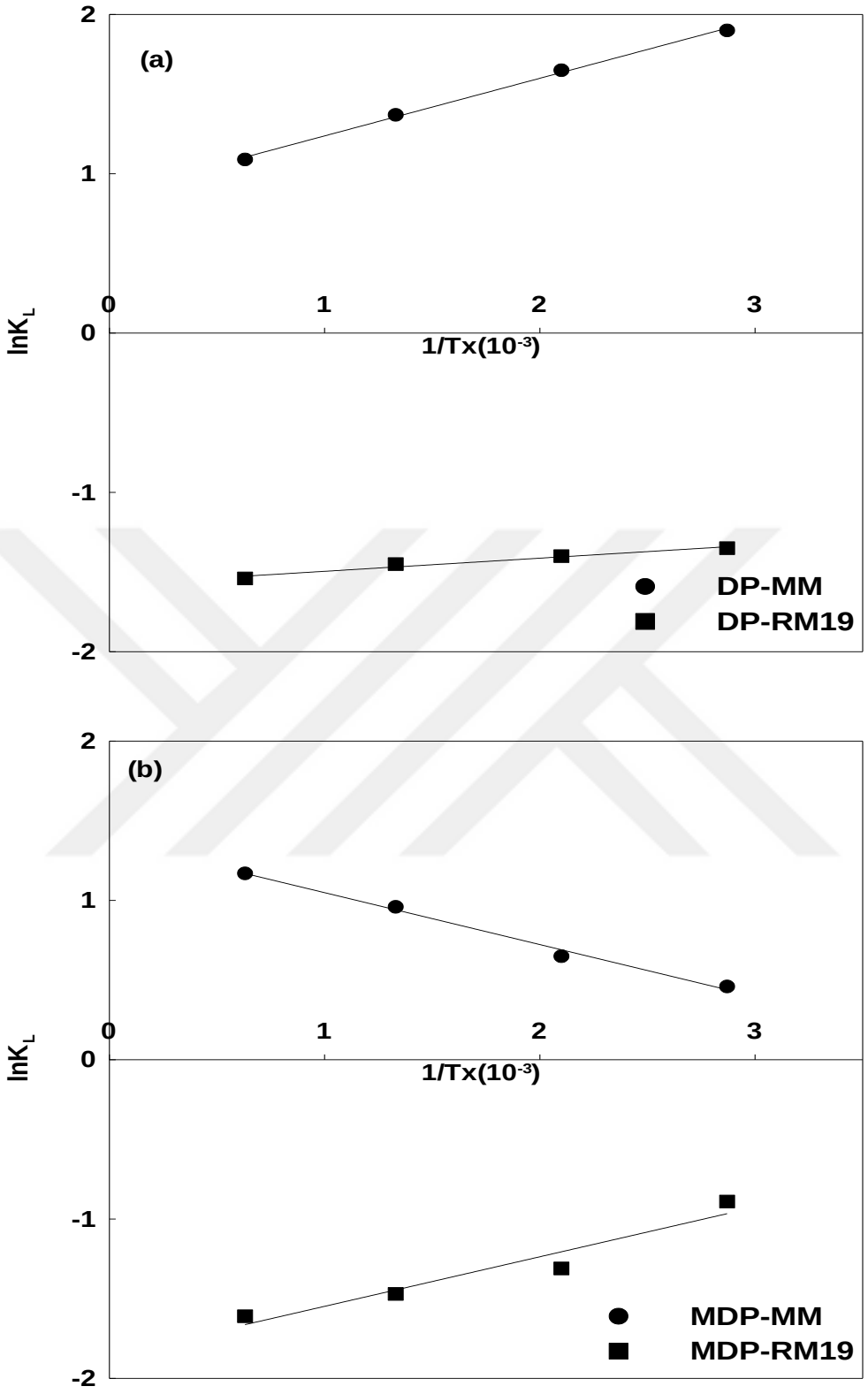

(b)
C_e/q_e
C_e (mg/L)
293 K
303 K
313 K
323 K



Şekil 4.14. Değişik sıcaklıklarda DP ve MDP üzerinde MM (a,c), RM19 (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin Langmuir izoterm çizimleri

Çizelge 4.8. DP ve MDP üzerinde MM ve RM19'un değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm parametreleri

Adsorplayıcı	T(K)	Freundlich			Langmuir			
		K_F (mg/g)(L/mg)$^{-(1/n)}$	1/n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
DP-MM	293	43.15	0.36	0.9197	136.99	0.019	0.9983	0.281
	303	22.31	0.32	0.8322	151.51	0.025	0.9940	0.228
	313	28.40	0.25	0.9072	153.58	0.031	0.9969	0.218
	323	27.93	0.20	0.7982	156.25	0.049	0.9891	0.136
DP-RM19	293	0.78	0.57	0.9101	38.76	0.008	0.9402	0.866
	303	0.87	0.58	0.9207	32.05	0.007	0.9744	0.868
	313	1.22	0.62	0.8683	30.77	0.006	0.9444	0.872
	323	0.64	0.68	0.7184	28.02	0.005	0.7582	0.885
MDP-MM	293	11.54	0.33	0.7631	74.63	0.018	0.9883	0.421
	303	19.41	0.25	0.7059	85.47	0.028	0.9938	0.318
	313	19.80	0.24	0.7648	85.72	0.029	0.9965	0.296
	323	24.36	0.19	0.7037	90.09	0.043	0,9977	0.248
MDP-RM19	293	0.93	0.53	0.8950	58.14	0.009	0.9499	0.768
	303	1.75	0.60	0.9279	49.75	0.008	0.9777	0.845
	313	0.66	0.68	0.9146	45.05	0.006	0.9306	0.880
	323	0.64	0.71	0.8665	38.31	0.004	0.9177	0.893



Şekil 4.15. DP (a) ve MDP (b) üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarına ilişkin Van't Hoff çizimleri

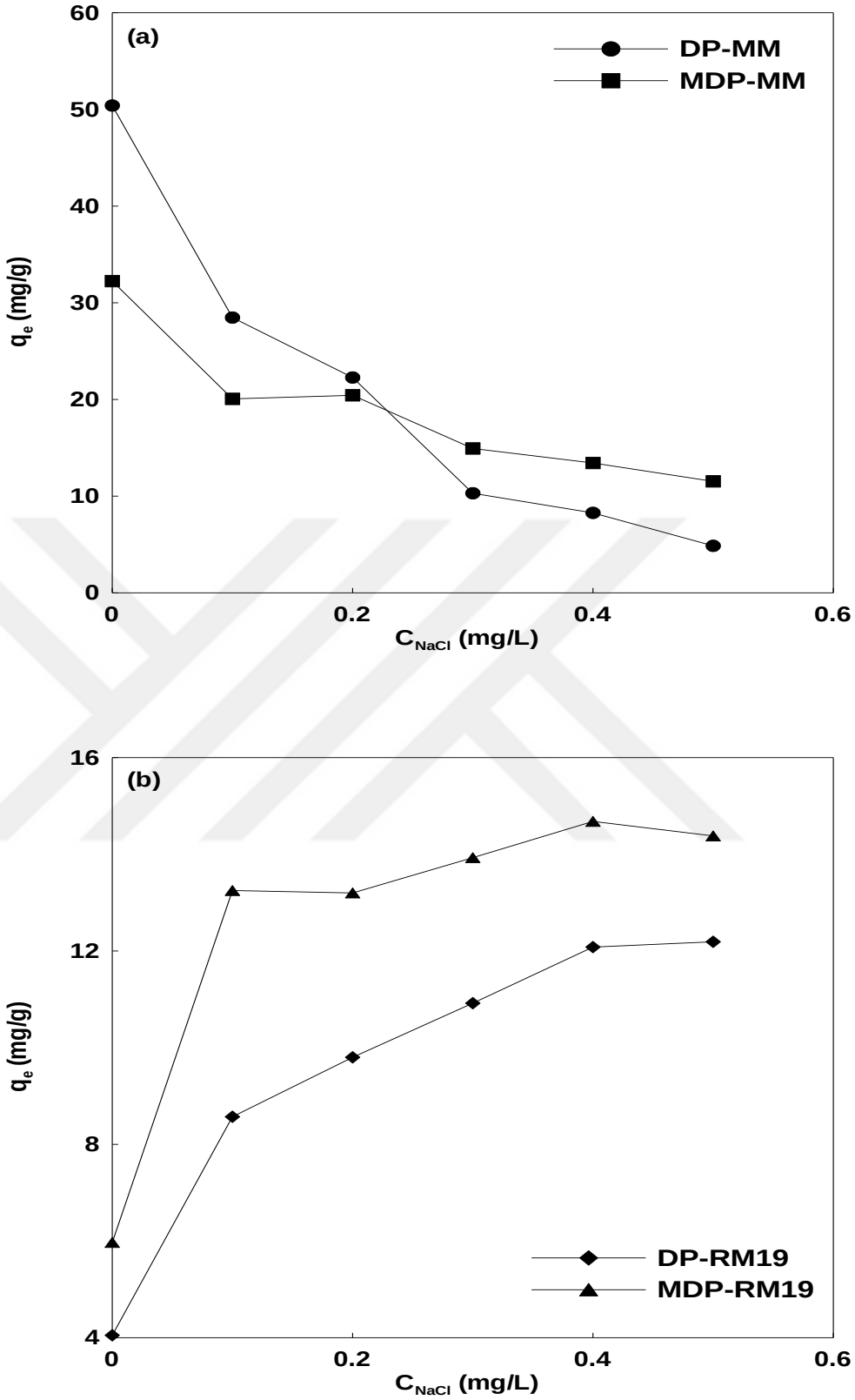
Çizelge 4.9. DP ve MDP üzerinde MM ve RM19 adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler

	ΔH^o(kJ/mol)	ΔS^o(kJ/molK)	ΔG^o(kJ/mol)			
T (K)			293	303	313	323
DP-MM	22.53	0.06	-4.63	-4.16	-3.57	-2.93
DP-RM19	-5.15	-0.03	3.28	3.53	3.77	4.14
MDP-MM	20.29	0.07	-1.12	-1.63	-2.49	-3.14
MDP-RM19	-19.29	-0,07	2.17	3.30	3.83	4.32

4.2.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi

Şekil 4.16(a,b)'de, DP ve MDP'ler üzerinde MM ve RM19 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin tuz etkisi çizimleri bulunmaktadır. *Şekil 4.16(a)* incelendiğinde, tuz derişimi arttıkça, DP ve MDP üzerindeki MM adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir. Bu azalmaya, adsorplanan moleküllerle ortamda bulunan Na^+ iyonlarının adsorplayıcı yüzeyine doğru yarışma halinde olmasından dolayı küçük iyon yarıçapına sahip olan Na^+ iyonlarının büyük pozitif yüklü MM iyonlarından önce yüzeyde adsorplanarak MM iyonlarının tutunacak yüzeydeki negatif yüklü aktif merkezlerinin azalması neden olmaktadır (Torkian ve ark. 2012).

Şekil 4.16(b) çizimi incelendiğinde ise, tuz derişimi arttıkça DP ve MDP üzerindeki RM19 adsorpsiyonunun arttığı gözlenmektedir. Bu artmaya, ya ortamdaki tuz derişiminin artmasıyla, çözeltideki boya moleküllerinin kümeleşerek çözeltideki çözünürlüğünün azalması ve dolayısıyla oluşan yığışma sonucu tutunacak boya moleküllerinin artması (Hamlin ve ark. 1999) ya da tuz derişiminin artmasıyla adsorplayıcı yüzeylerinin pozitif yük yoğunluğunu artar dolayısıyla boya molekülleri ile adsorplayıcı yüzeyler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri artması (Kaur ve ark. 2013) neden olabilir.



Şekil 4.16. DP ve MDP üzerinde MM (a), RM19 (b) adsorpsiyonlarına ilişkin tuz etkisi çizimleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, salça fabrikasından tedarik edilen atık haldeki domates posasından biyosorplayıcı ve onun manyetik kompoziti hazırlandı. Bunların, model katyonik ve anyonik boyarmadde olarak seçilen katyonik MM ve RM19 tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorplama kapasiteleri literatürlerde verilen bitkisel kökenli hammaddelerden hazırlanan çeşitli adsorplayıcılar ile karşılaştırması *Çizelge 5.1*'de verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi, hazırlanan DP ve MDP'nin sulu ortamdan anyonik ve katyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli alternatif adsorplayıcı olarak kullanılabileceği görülmektedir. Ayrıca, hazırlanan manyetik adsorplayıcının adsorpsiyon sonrası tekrar kullanmak üzere çözücü kullanılarak yapılan oldukça maliyetli desorpsiyon çalışmaları yerine, bir mıknatıs yardımıyla çözeltiden kolay ayrıldığından dolayı çevre dostu ve oldukça ekonomik olan adsorplayıcı olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

Çizelge 5.1. DP ve MDP ile bazı adsorplayıcıların MM ve RM19 boyarmaddelerini adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorplayıcı	**q_{MM} (mg/g)**	**q_{RM19}(mg/g)**	**Kaynaklar**
Muz kabuğu	20.80	-	(Annadurai ve ark. 2002)
Portakal kabuğu	18.60	-	(Annadurai ve ark. 2002)
Nar posası	36.36	-	(Güzel ve ark. 2012)
Üzüm posası	153.85	-	(Sayğılı ve ark. 2014)
Fıstık kabuğu	72.13	-	(Song ve ark. 2011)
Patates kabuğu	52.80	-	(Gupta ve ark. 2016)
Ananas yaprağı tozu	-	42.02	(Rahmat ve ark. 2016)
Endüstriyel lağım çamuru	-	33.47	(Silva ve ark. 2016)
Çay atığı-AK	400.00	-	(Borah ve ark. 2015)
Çam kozalağı-AK	-	141.90	(Geçgel ve Kolancılar, 2012)
Fıstık kabuğu-AK	-	149.25	(Zhong ve ark. 2012)
Çam ağacı-BK	3.99	-	(Lonappan ve ark. 2016)

Domuz gübresi-BK	16.30	-	(Lonappan ve ark. 2016)
Bentonit	175.00	-	(Hong ve ark. 2009)
Uçucu Kül	5.57	-	(Kumar ve ark. 2005)
Silika	11.21	-	(Woolard ve ark. 2002)
Grafen/manyetit kompozit	43.82	-	(Ai ve ark. 2011)
Uçucu Kül	-	179.64	(Dizge ve ark. 2008)
DP	156.25	28.02	Bu çalışma
MDP	90.09	38.31	Bu çalışma

AK: Aktif karbon; BK: Biyokarbon

.

6. KAYNAKLAR

Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., Lhadi, E.K., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. ***Appl. Catal.,* B.** 57, 55-62.

Ai, L., Zhang, C., Chen, Z., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. ***J. Hazard. Mater.,*** 192(3), 1515-1524.

Ai, L., Zhou, Y., Jiang, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillionite/ CoFe2O4 composite with magnetic separation performance. ***Desalination,*** 266, 72-77.

Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H., Nadeem, M.A., 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview. RSC Adv. 4, 370003-37026.

Akın, A. B. 2006. Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aksu, Z., Ertuğrul, S. and Dönmez, G. 2010. Methylene Blue biosorption by Rhizopus arrhizus: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. ***Chem. Eng. J.,*** 158, 474-481.

Al-Bastaki, N., 2004. Removal of methyl orange dye and Na2SO4 salt from synthetic waste water using reverse osmosis. ***Chem. Eng. Process.,*** 43, 1561-1567.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. ***Water Res.,*** 34, 927-935.

Altıntıg, E., Altundag, H., Tuzen, M., Sarı, A., 2017. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. ***Chem. Eng. Res. and Desg.,*** 122, 151-163.

Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J. 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions***. J. Hazard. Mater.,*** 92(3), 263-274.

Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F. 2008. Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. ***J. Hazard. Mater.,*** 152 (1): 337-346.

Anonymous. 2014a. Natural History Museum. http://www.nhm.ac.uk. Erişim tarihi: 1 Ekim 2014.

Anonymous. 2014b. Agriculture Production Data. http://faostat.fao.org. Erişim tarihi: 1 Ekim 2014.

Avlonsitis, S.A., Poulios, I., Sotiriou, D., Pappas, M., Moutesidis, K., 2008. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. ***Desalination,*** 221, 259-267.

Bagdat Yaşar, S, Özcan, M. 2004. Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6 (2), 50-58.

Banat, I.M., Nıgam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial Decolorization of Textil-Dye Containing Effluents: A Review. ***Bioresource Technol.,*** 58: 217-227.

Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC press book.

Barragan, B.E., Costa, C., Marquez, M.C., 2007. Biodegradation of azodyes by bacteria inoculated on solid media. ***Dyes Pigments,*** 75, 73-81.

Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. ***Carbon,*** 32, 759-769.

Boeningo, M., 1994. "Carcinogenicity and metabolism of azodyes especially derived from benzidine". Washington DC, U.S Gov. Printing Off; DNHS(NIOSH) publication, July 80-119.

Borah, L., Goswami, M., Phukan, P. 2015. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. ***J. Environ. Chem. Eng.,*** 3(2), 1018-1028.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. ***J. Am. Chem. Soc.,*** 62, 1723-1732.

Chen, B., Chen, Z., Lv, S., 2011. A novel magneticbiochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. ***Bioresour. Technol.,*** 102, 716-723.

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

Çapanoğlu, E. 2008. Changes in Antioxidant Profiles, Metabolites and Enzymes During Development of Tomato Fruit and Tomato Paste Processing. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Danis, T.G, Albanis, T.A., Petrakis, D.E., Pomonis, P.J., 1998. Removal of chlorinatted phenols from aqueous solutions by adsorption on alümina pillared clays and mesoporous alümina aluminum phosphates. ***Water Res.,*** 32, 295-302.

Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M., Kara, S., 2008. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. ***J. Hazard. Mater.,*** 150(3), 737-746.

Dogan, D., Turkdemir, H., 2005. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.,*** 80, 916-923.

E. Malkoc, Y. Nutoglu, 2005. ***J. Hazard. Mater.,*** 127, 120-128.

E. Mourid, M. Lakraimi, E. El Khattabi, L. Benaziz, and M. Berraho, Removal of Remazol Brilliant Blue R From Aqueous Solution by Adsorption Using a Calcined Layered Double Hydroxides [Zn_2 -Al-CO_3], ***J. Mater. Environ. Sci.,*** 8 (3) pp. 921–930.

Faust, S.D., Aly, O.M. 1987. Adsorption Processes for Water Treatment, Butterworth.

Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in the solution, J. Phys. Chem., 57 : 385–470.

Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and signifiance for pollution treatment. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.,*** 84, 13-28.

Galan, J., Radriguez, A., Gomez, J.M., Allen, S.,J., Walker, G.M., 2013. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. ***Chem. Eng. Journ.,*** 219, 62-68.

Gargin S. 2006. Isparta Koşullarında Üç Farklı Lokasyonda Üstün Verim ve Teknolojik Özelliklere Sahip Domates Çeşitlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Geçgel, Ü., Kolancılar, H., 2012. Adsorption of remazol brilliant blue R on activated carbon prepared from a pine cone. ***Nat. Prod. Res.,*** 26(7), 659-664.

Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M.H., Asghari, A.R. 2014. Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. ***J. Ind. Eng. Chem.,*** 20, 17-28.

Giles C. H., Smith D., 1974. General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherm. ***J. Colloıd. Interf. Scı.,*** 47 (3): 755-765.

Goswami, S. and Ghosh, U. C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. ***Water SA.,*** 31 (4): 597- 602.

Gould, W.A. 1983. Tomato Production, Processing and Quality Evaluation. Avi. Pub. Co., Westport, CO., 445.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London, New York.

Gregory, R., Maloney, R.J., Stockley, M., 1998 Water treatment using magnetite: a study of aSirofloc pilot plant. ***Water Environ. J.,*** 2, 532-544.

Gupta, N., Kushwaha, A. K., Chattopadhyaya, M. C., 2016. Application of potato (Solanum tuberosum) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. ***Arab. J. Chem.,*** 9, S707-S716.

Gupta, V.K., Suhas, 2009. Applications of low-cost adsorbents for dye removal- a review. ***J. Environ. Manag.,*** 90, 2313-2342.

Güzel, F. 1991. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Güzel, F., Aksoy, Ö., Akkaya, G., 2012. Application of pomegranate (Punica granatum) pulp as a new biosorbent for the removal of a model basic dye (methylene blue). ***World Appl. Sci. J.,*** 20(7), 965-975.

H. Chen, J. Zhao, G. Dai, J. Wu, H. Yan, 2010. ***Desalination,*** 262,174-182.

Hage, R., Lienke, A., 2006. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. Angew. ***Chem. Int. Ed.,*** 45, 206-222.

Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A. 1999. UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. ***Dyes Pigm.,*** 41, 137-142.

Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. 2012. ***Turk Hij. Den. Biyol. Derg.,*** 69(4): 235-53.

Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. ***Process Biochem.,*** 34 (5): 450–465.

Hong, Q., Hardcastle, J.L., Mckeown, R.A.J., Marken, F., Compton, R.G., 1999. The 20kHz sonochemical degradation of trace cyanide and dye stuffs in aqueous media. ***New J. Chem.,*** 23, 845-849.

Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y. S. 2009. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. ***J. Hazard. Mater.,*** 167(1-3), 630-633.

Honga, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. ***J. Hazard. Mater.,*** 167 (1-3), 630-633.

Hossainzadeh, H., Mohammadi, S., 2015. Quince seed mucilage magnetic nanocomposites as novel bioadsorbents for efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions. ***Carbonhydrate Polymers,*** 134, 213-221.

http://www.gidasanayii.com/modules.php.

Jaycock, M.J., Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Onichester.

Ji-Lai Gong, Xi-Yang Wang, Guang-Ming Zeng, Long Chen, Jiu-Hua Deng, Xiu-Rong Zhang, Qiu-Ya Niu. 2012. ***Chem. Eng. Journ.,*** 185– 186, 100– 107.

Jumah, R., Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Zoubi, K. 2007. Influence of Salt, Starch and pH on the Electroosmosis Dewatering of Tomato Paste Suspension. ***Journal of Food Agriculture & Environment,*** 5 (1), 34-38.

Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R.K. 2013. Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Bio-waste Materials as Adsorbent. ***J. of Chemist.,*** 1-12.

Kaykıoğlu, G., Debik, E. 2006. Anaerobik Arıtım Prosesleri İle Tekstil Atıksularından Renk Giderimi, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4, 59-68.

Kipling, I. I. 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes,Academic Pres, N. Y., London.

Kumar, K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. ***J Colloid Interface Sci.,*** 284(1), 14-21.

Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4): 1–39.

Lasa, H.I.D., 2009. Advances in Chemical Engineering Photocatalytic Technologies. Academic Press.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. ***Chem. Rev.,*** 93, 671-698.

Lianos, P ., 2011. Production of electricity and hydrojen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuel cell: a review of a re-emerging research field. ***J. Hazard. Mater.,*** 185, 575-590.

Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms and selected results. ***Chem. Rev.,*** 95, 735-758.

Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W., Zhan, H. 2001. Removal and Recovery of Chromium (III) from Aqueous Solutions by Spheroidal Cellulose Adsorbent. ***Water Environt. Res.,*** 73 (3), 322-328.

Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R. K., Brar, S. K., Ramirez, A. A., Verma, M., Surampalli, R. Y., Valero, J. R. 2016. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. ***Waste Manage.,*** 49, 537-544.

M. Auta, B.H. Hameed, 2011. ***Chem. Eng. J.,*** 171, 502-509.

M. Ghaedi, M.N. Biyareh, S.N. Kokhdan, S. Shamsaldini, R. Sahraei, A. Daneshfar, S. Shahriyar, 2012. ***Mater. Sci. Eng.,*** C 32, 725-734.

M. Sciban, M. Kalasnja, B. Skrbic, 2006. ***J. Hazard. Mater.,*** 136, 266-271.

Madrakian T., Afkhami A., Ahmadi M., 2012. Adsorption and Kinetic Studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,*** 99, 102-109.

Madrakian, T., Afkhami, A., Ahmadi, M., 2012. Asorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. ***Spectrochimica Actra Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***. 99 (2012) 102-109.

Marmagne, O., Coste, C., 1996. Color removal from textile plant effluents. ***Am. Dyest. Rep.,*** 85, 15-20.

Mclaren, J., Williams, I.D., 2015. The impact of communicating information about air pollution events on public health. ***Sci. Total Env.,*** 538, 478-491.

N.S. Maurya, A.K. Mittal, P. Cornel, 2006. Biosorption of dyes using dead macro-fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. ***Bioresour. Technol.,*** 97, pp. 512-521,

Najafi, H., Pajootan, E., Ebrahimi, A., Arami, M., 2015. The potential application of tomato seeds as low cost industrial waste in the adsorption of organic dye molecules from colored effluents. ***Desalination and Water Treat.,*** 57, 15026-15036.

Namboodri, C.G., Perkins, W.S., Walsh, W.K., 1994. Decolorizing dyes with chlorine and ozone: part II. ***Am. Dyest. Rep.*** 83, 17-26.

Natarajan, S., 2017. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, ***J. Environ. Sci.*** http://dx.doi.org/10.1016/j.jes,2017.03.011.

Natarajan, T.S., Natarajan, K., Bajaj, H.C., Tayade, R.J., 2013. Study on identification of leather industry waste water constituents and its photocatalytic treatment. ***Int. J. Environ. Sci. Technol.,*** 10, 855-864.

Nguyen,T.D., Phan, N.H., Do, M.H., Ngo, K.T., 2011. Magnetic Fe_2MO_4 (M:Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and Fenton oxidation of methyl orange. ***J. Hazard. Mater.,*** 185, 653-661.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. ***Chemosphere***, 53 (6), 655-665.

Özdemir, O., Armagan. B., Turan, M., Çelik, M.S., 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. ***Dye. Pigment.*** 62, 49-60.

P. Patnukao, A. Kongsuwan, P. Pavasant, 2006. ***J. Hazard. Mater.,*** 136, 266-271.

Pekin, B., 1986. Fizikokimya II. İstanbul: Çağlayan Kitabevi.

Peralta, I.E., & Spooner, D.M. 2005. Morphological characterization and relationships of wild tomatoes. (Sol anum L. section Lycopersicon). Monographs in Systematic Botany from the Missouri Botanical Garden , 104: 227-257.

Petro-Turza, M. 1987. Flavor of tomato and tomato products. ***Food Review International,*** 2 (3): 309-351.

Pravettoni, V., Primavesi, L., Farioli, L., Brenna, O. V., Pompei, C.,Conti, A., Scibilia, J., Piantanida, M., Mascheri, A. ve Pastorello, E. A. 2009. Tomato Allergy: Detection of IgE-Binding Lipid Transfer Proteins in Tomato Derivatives and in Fresh Tomato Peel, Pulp, and Seeds. ***J. Agric. Food Chem.,*** 57, 10749-10754.

Preethi S, Sivasamy A. 2006. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** 45, 76277632.

Qian, Q.R., Sunohara, S., Kato, Y., Zaini, M.A.A., Machida, M., Tatsumoto, H., 2008. Water vapor adsorption onto activated carbons prepared from cattle manure compost(CMC). ***Appl. Surf. Sci.,*** 254, 4868-4874.

R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, 2008. ***Bioresour. Technol.,*** 99, 2938-2946.

Rahmat, N. A., Ali, A. A., Hussain, N., Muhamad, M. S., Kristanti, R. A., Hadibarata, T., 2016. Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder, ***Water. Air. Soil Pollut.,*** 227 (4), 105.

Rai, H.S., Bhattacharya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C., 2005. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. ***Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.,*** 35, 219-238.

Raji, C., Anirudhan, T.S. 1998. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics. ***Water Research,*** 32 (): 3772-3780.

Rameshraja, D., Srivastava, V.C., Kushwaha, J.P., Mall, I.D. 2012. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. ***Chem. Eng. J.,*** 181-182, 343-351.

S. Chakraborty, S. Chowdhury, P. Das Saha, 2011. ***Carbohydr. Polym.,*** 86, 1533-1541.

S.R. Shukla, R.S. Pai, A.D. Shendarkar, 2006. ***Sep. Purif. Technol,*** 47, 266-271.

Sadaf, S., Bhatti, H.N., Nausheen, S.N., 2014. Potential use of low-cost lignocellulosic waste fort he removal of Direct Violent 51 from aqueous solution: equilibrium and breakthrough studies. ***Arch. Env. Contam. Toxicol.,*** 66, 557-571.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Bölüm7, Ankara, 672.

Savcı, S. 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı Ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 37-38.

Sayğılı, H., Akkaya Sayğılı, G., Güzel, F., 2014. Using grape pulp as a new alternative biosorbent for removal of a model basic dye. Asia Pac. ***J. Chem. Eng.,*** 9(2), 214-225.

Sayğılı, H., Akkaya Sayğılı, G., Koyuncu, F., Güzel, F. 2015. Developent and physicochemical characterization of a new magnetic nanocomposite as an economic antibiotic remover. ***Process Safety and Environ. Protect.,*** 94, 441-451.

Senthilkumaar S, Kalaamani P.S., C.V., 2006. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. ***J Hazard Mater.,*** 136, 800-808.

Shi, B., Li., Wang, D., Feng, C., Tang, H., 2007. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminium species. ***J. Hazard. Mater.,*** 143, 567-574.

Sigh, D., 2000. Studies of the adsorption thermodynamics of oxamyl on fly ash. ***Adsorpt. Sci. Technol.,*** 18, 741-748.

Silva, T. L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Leandro, P. K., Bedin, K. C., Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., Almeida, V. C. 2016. Mesoporous activated carbon from

industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. ***Chem. Eng. J.,*** 303, 467-476.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. ***Pure Appl. Chem.,*** 57 (4), 603-619.

Singh, T. S. and Pant, K.K. 2003. Eq. Kin. And Thermo. Studies for Ads. of As(III) on Act. Alumina. ***Seperation and Purification Techn.,*** 26 : 139-147.

Singh, T. S., Pant, K.K. 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. ***Seperation and Purification Technology,*** 36, 139-147.

Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F., Han, R., 2011. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. ***Desalination,*** 265(1-3), 119-125.

Souza, M.C.P., Lemzi, G.G., Colpini, L.M.S., Jorge, L.M.M., Santos, O.A.A., 2011. Photocatalytic discoloration of Reactive Blue 5 G Dye in the presence of mixed oxides ans with of iron and silver. ***Braz. J. Chem. Eng.,*** 28, 393-402.

Sun, Q., Yang, L. 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. ***Water Res.,*** 37 (7): 1535-1544.

Şeniz. V. 1992. Domates Biber ve Patlıcan Yetiştiriciliği. Tarımsal Araştırmaları Destekleme ve Geliştirme Vakfı, 174, İstanbul.

T. Vaughan, C.W. Seo, W.E. Maeshall, 2001. ***Bioresour. Technol.,*** 78, 133-139.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of Basic Dye on High Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. ***Journal of Hazard. Mater.,*** 154, 337-346.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. ***J. Hazard. Mater.,*** 164, 473-482.

Torkian, L., Ashtiani, B.G., Amereh, E., Mohammadi, N. 2012. Adsorption of Congo red onto mesoporous carbon material: equilibrium and kinetic studies. ***Desalin. Water Treat.,*** 44, 118-127.

Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. ***Microporous Mesoporous Mater.,*** 119, 276-283.

V.S. Mane, P.V. Vijay Babu, 2011. ***Desalination,*** 273, 321-329.

Vilvanathan, S., Shanthakumar, S., 2015. Biosorption of Co(II) ions aqueous solution using Chrysanthemum indicum: kinetics, equilibrium ans thermodynamics. ***Process. Saf. Env.,*** 96, 98-110.

Wang, M.-X., Zhanga, Q.-L., Yao, S.-J., 2015. A novel biosorbent formed of marine-derived Penicillium janthinellum mycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater. ***Chem. Eng. J.,*** 259, 837-844.

Wang, S.A., 2008. Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of waste water. ***Dyes Pigments,*** 76, 714-720.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. ***J. Saint. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.,*** 89, 31-60.

Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. ***J. Hazard. Mater.,*** 170, 417-424.

Woolard, C. D., Strong, J., Erasmus, C. R. 2002. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. ***Appl. Geochem.,*** 17(8), 1159-1164.

Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y., 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K2CO3 activationApplication in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. ***Bioresour. Technol.,*** 111, 127-133.

Y. Liu, X. Sun, B. Li, ***Carbohydr. Polym.,*** 81 2010. 335-339.

Yağmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., Aktas, Z. 2013. Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southernhardwood. ***J. Anal. Appl. Pyrolysis,*** 104, 470-478.

Yue, Q., Fu, K., Gao, B., Wang, Y., Li, Q., 2017. Activated carbon from tomato stem by chemical activation with $FeCl_2$. ***Colloidsond Surfaces A***, 529, 842-849.

Zhai, S.R., Liu, N., Song, Y., An, Q.D., Song, X.W., 2013. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pre-treated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H3PO4 activation. ***Bioresour. Technol.,*** 144, 401409.

Zhong, Z. Y., Yang, Q., Li, X. M., Luo, K., Liu, Y., Zeng, G. M. 2012. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. ***Industrial Crops and Products,*** 37(1), 178-185.

Zhou, Y., Liang, Z., Wang, Y., 2008. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminium sulphate. ***Desalination,*** 225, 301-311.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Yekbun AVŞAR TEYMUR

Doğum Yeri: BİSMİL

Doğum Tarihi: 11.06.1991

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

posta: yekbunavs@gmail.com

Eğitim Bilgileri:

Derece:	Eğitim Birimi:	Yıl
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	2009-2014
Lise	Mehmet Akif Ersoy Anadolu Lisesi	2005-2009

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Yekbun AVŞAR TEYMUR
ÖĞRENCİ NO	16803001
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Domates Posası ve Onun Magnetit Nanopartikülleri ile Yüklü Nanokompozitinin Sulu Çözeltiden Bazı Organik Kirliliklerin Uzaklaştırılmasında Kullanılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	87
BENZERLİK ORANI	%15
RAPORLAMA TARİHİ	02/07/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 87 sayfalık kısmına ilişkin, 02/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 15'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Yekbun AVŞAR TEYMUR
02.07.2019

Prof. Dr. Fuat GÜZEL
Tez Danışmanı
02.07.2019

Prof. Dr. Haluk AYDIN
Anabilim Dalı Başkanı
02.07.2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.