KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MENENGİÇ (*Pistacia terebinthus*) KAHVE ATIĞININ MALAŞİT YEŞİLİ VE METİLEN MAVİSİ BOYA GİDERİMİNDE KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

MUHAMMED KARABULUT

KOCAELİ - 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MENENGİÇ(*Pistacia terebinthus*) KAHVE ATIĞININ MALAŞİT YEŞİLİ VE METİLEN MAVİSİ BOYALARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

MUHAMMED KARABULUT

Doç. Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ
Danışman, Kocaeli Üni. .....

Doç. Dr. Deniz BİNGÖL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üni. .....

Doç. Dr. Hasan ÇABUK
Jüri Üyesi, Bülent Ecevit Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.12.2017

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde deneyimlerini ve değerli bilgilerini benimle paylaşan kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'a emeği ve sabrından dolayı kendilerine şükranlarımı sunarım.

Lisans eğitimimde tanışdığım ve her zaman gönülleri benimle olan sevgili meslektaşlarım Savaş POLAT, Muhammed Ali KARAMAN, Erdem KARATAŞ ve Volkan RİŞVAN'a her daim teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başlamamdan itibaren her daim vermiş oldukları destekten dolayı İTÜ' de bulunan değerli dostlarım Arş. Gör. Yonca ALKAN, Serena PANOS, Vildan GÜRBÜZ, Arife KUŞBAZ ve Arş. Gör. Gökhan GÖKSU'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Kocaeli Üniversitesin'de yüksek lisansa beraber başladığım kıymetli gönül dostlarıma ve KOÜ BAP Koordinasyon çalışanı Sn. Semahat ÖZKUL hanım efendiye teşekkür ederim.

Çalışmamı 2017/126 numaralı proje ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük payları olan dünyada ki yegane değerli anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Aralık-2017 Muhammed KARABULUT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR vi
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Menengiç Hakkında Genel Bilgiler 2
1.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi 4
1.3. Boyar Maddelerin Özellikleri 5
1.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 5
1.4.1. Elektriksel yük özelliklerine göre boyarmaddeler 6
1.4.1.1. Bazik (katyonik) boyalar 6
1.4.1.2. Asit (anyonik) boyalar 7
1.4.1.3. Nötr boyalar 8
1.5. Adsorpsiyon 8
1.5.1. Kimyasal adsorpsiyon 9
1.5.2. Fiziksel adsorpsiyon 10
1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 11
1.6.1. pH 11
1.6.2. Sıcaklık 11
1.6.3. Temas süresi 11
1.6.4. Adsorban madde miktarı 12
1.7. Adsorpsiyon İzotermleri 12
1.7.1. Langmuir izotermi 13
1.7.2. Freundlich izotermi 14
1.7.3. Temkin izotermi 15
1.8. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 16
1.8.1. Birinci dereceden yalancı model (First-Second Order) 16
1.8.2. İkinci ereceden yalancı model (Pseudo-Second Order) 17
1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği 18
1.10. Literatür Çalışmaları 19
2. MALZEME VE YÖNTEM 23
2.1. Kullanılan Cihazlar 23
2.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 23
2.2.1. Metilen mavisi 24
2.2.2. Malaşit yeşil okzalat 24
2.3. Adsorbanın Hazırlanması 25
2.4. Boya Çözeltileri 26
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları 26
2.5.1. Kesikli adsorpsiyon yöntemi 26

3. BULGULAR VE TARTIŞMA 28
3.1. Boyar Maddelerin Spektrum Taramaları 28
3.2. Adsorpsiyon Üzerine pH Değişiminin Etkisi 30
3.3. Adsorpsiyon Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi 32
3.4. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresinin Etkisi 33
3.5. Adsorpsiyon Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi 35
3.6. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi 36
3.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 37
3.8. İzoterm Çalışmaları 39
3.9. Kinetik Çalışmaları 41
3.10. Termodinamik Çalışmaları 43
3.11. Adsorban Karakterizasyonu 44
3.11.1. SEM analizi 44
3.11.2. FT-IR analizi 46
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 48
KAYNAKLAR 50
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 56
ÖZGEÇMİŞ 57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. *Pistacia terebinthus L.* ağacı 2
Şekil 1.2. *Pistacia terebinthus L.* olgun meyvesi 3
Şekil 1.3. Menengiç kahvesi 3
Şekil 1.4. Metilen mavisi kimyasal yapısı 6
Şekil 1.5. Kongo kırmızısı kimyasal yapısı 8
Şekil 1.6. Giemsa'nın kimyasal yapısı 8
Şekil 2.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı 24
Şekil 2.2. Malaşit yeşil okzalatın kimyasal yapısı 25
Şekil 3.1. Metilen mavisinin spektrum taraması 28
Şekil 3.2. Metilen mavisinin kalibrasyon grafiği 29
Şekil 3.3. Malahit yeşil okzalatın spektrum taraması 29
Şekil 3.4. Malahit yeşil okzalatın kalibrasyon grafiği 30
Şekil 3.5. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde pH etkisi 30
Şekil 3.6. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorban miktarının etkisi 32
Şekil 3.7. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde temas süresinin etkisi 34
Şekil 3.8. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde karaştırma hızının etkisi 35
Şekil 3.9. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 36
Şekil 3.10. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde sıcaklığın etkisi 38
Şekil 3.11. MYO ve MM boyar maddelerin Langmuir İzotermi 39
Şekil 3.12. MYO ve MM boyar maddelerin Freundlinch İzotermi 40
Şekil 3.13. MYO ve MM boyar maddelerin Temkin İzotermi 40
Şekil 3.14. MYO ve MM'nin birinci derece yalancı kinetik grafiği 42
Şekil 3.15. MYO ve MM'nin ikinci derece yalancı kinetik grafiği 42
Şekil 3.16. Menengiç kahve atığının adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri A-) adsorpsiyon öncesi B-) adsorpsiyon sonrası 45
Şekil 3.17. Menengiç kahve atığının adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR görüntüleri 46
Şekil 3.18. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası boyanın Menengiç kahve atığının üzerine etkisi 47

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. R_L değerleri ve izoterm tipleri.....14
Tablo 2.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....24
Tablo 2.2. Malahit yeşil okzalatın fiziksel özellikleri.....25
Tablo 3.1. MYO ve MM boya çözeltilerinin adsorpsiyonu için Langmuir Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.....41
Tablo 3.2. MYO ve MM boya çözeltilerinin kinetik sabitleri.....41
Tablo 3.3. Malaşit yeşil okzalat boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....43
Tablo 3.4. Metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....43

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

q_e	: Adsorbantın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_a	: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti
ΔH^o	: Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
ΔS^o	: Adsorpsiyon entropisi (kJ/mol K)
b	: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol)
K_L	: Adsorplanma kapasitesine bağlı olan Langmuir sabiti (mL/mg)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti
Q_{max}	: Adsorbantın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
W	: Adsorbantın miktarı (mg)
C_e, C_f	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derisimi (mg/L)
n	: Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
q	: Birim adsorbent basına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_i	: Çözeltinin baslangıç boyar madde derisimi (mg/L)
V	: Çözeltinin hacmi (L)
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
dak	: Dakika
q_d	: Denge anında adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_c	: Denge sabiti
g	: Gram
q_t	: Herhangi bir anda gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
rpm	: Karıştırma hızı (dakika/devir)
L	: Litre
C_0	: Maddenin cozeltideki baslangıc derisimi (mg/mL)
micron	: Mikrometre
µs	: Mikrosaniye
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
ppm, mg/L	: Milyonda bir kısım, parts per million
T	: Mutlak sıcaklık (K)
nm	: Nanometre
^oC	: Santigrat
ΔG^o	: Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
t	: Temas süresi (dakika)
K_t	: Temkin izorterm sabiti (L/g)
k_1	: Yalancı I. derece hız sabiti (1/dk)
k_2	: Yalancı II. derece hız sabiti (g/mg.dk)

Kısaltmalar

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi)
MYO	: Malaşit Yeşil Okzalat
MM	: Metilen Mavisi
LD_{50}	: Lethal Dose (Ortalama Öldürücü Doz)

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-VIS : Ultraviyole/Mor ötesi görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi

MENENGİÇ (*Pistacia terebinthus*) KAHVE ATIĞININ MALAŞİT YEŞİLİ VE METİLEN MAVİSİ BOYA GİDERİMİNDE KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, son yıllarda artan tüketimi ile dikkat çeken Menengiç kahve atığının, Malaşit yeşil okzalat (MYO) ve Metilen mavisi (MM) boyalarının sulu çözeltilerinden kesikli adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasındaki adsorban olma özelliği araştırılmıştır. pH, madde miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Menengiç kahve atığının karakterizasyonu SEM ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Menengiç kahve atığı ile MYO ve MM giderimi için adsorpsiyon çalışmaları sonucunda en uygun şartlar ve her bir boya için elde edilen en yüksek boya giderim yüzdesi belirlenmiştir. %99,59 ± 0,05 (ortalama ± standart sapma) MYO giderimi, pH 8'de, 25 mL, 200 mg/L boya çözeltisi ve 150 mg adsorban kullanılarak 25^{o}C 'de 45 dakika, 400 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. %96,54 ± 0,21 (ortalama ± standart sapma) MM giderimi ise pH 6, 25 mL, 200 mg/L boya çözeltisi ve 200 mg adsorban, 25°C 'de 45 dakika, 400 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermleri, kinetiği ve termodinamiği araştırılmıştır. Denge verilerinden, 25°C sıcaklıkta Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermleri çizilmiş ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. MYO ve MM ile gerçekleşen adsorpsiyonun ikinci dereceden yalancı kinetik ile uyum sağladığı belirlenmiştir. MYO adsorpsiyonunun termodinamik incelemesi sonucunda entalpi değişimi -58,83 kJ/mol, entropi değişimi -0,1669 kJ/mol K, aktivasyon enerjisi 17,08 kJ/mol, serbest enerji değişimi (25^{o} için) -8,771 kJ/mol olarak belirlenmiştir. MM adsorpsiyonunun termodinamik incelemesi sonucunda entalpi değişimi -98,87 kJ/mol, entropi değişimi -0,2909 kJ/mol K, aktivasyon enerjisi 13,93 kJ/mol, serbest enerji değişimi (25^{o}C için) -3,938 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boya giderimi, Menengiç kahve atığı, *Pistacia terebinthus*.

INVESTIGATION MALACHITE GREEN AND METHYLENE BLUE DYES REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING TEREBINTH (*Pistacia terebinthus*) COFFEE WASTE

ABSTRACT

In this study, it was investigated that using Menengic Coffee waste, which attracted attention with increasing consumption in recent years, in batch adsorption for removol of Malachite Green Oxalate (MGO) and Methylene Blue (MB) from aqueous solutions. The adsorption parameters such as pH, amount of adsorbent, contact time, mixing speed, initial dye concentration and temperature were investigated.The characterization of the Menengic Coffee waste was performed by SEM and FT-IR analyzes.

As a result of Menengiç Coffee Waste's adsorption studies with MGO and MB, the optimum conditions and the highest percentage of dye recovery for each dye were determined. The value of 99.59% ± 0.05 (average and standard deviation) for MGO removal was obtained at 25 °C for 45 minutes with a mixing speed of 400 rpm using 25 mL of 200 mg/L dye solution, pH 8 and 150 mg of amount of adsorbent. The value of 96.54% ± 0.21 (average and standard deviation) for MB removal was obtained at 25 °C for 45 minutes with a mixing speed of 400 rpm using 25 mL of 200 mg/L dye solution, pH 6 and 200 mg of amount of adsorbent.

Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics were studied by the obtained experimental data. From the equilibrium data, Langmuir, Freunclich and Temkin adsorption isotherms were plotted at 25°C and found to be compatible with the Langmuir isotherm model. The adsorption character of MGO and MB showed that coincided with second-order pseudo-kinetics. The enthalpy change of the MGO adsorption was determined as -58.83 kJ/mol, entropy change -0.1669 kJ/mol K, activation energy 17,08 kJ/mol and free energy change (for 25^{o}) -8.771 kJ/mol as a result of the thermodynamic study. As a result of the thermodynamic examination of the MB adsorption, enthalpy change was determined as -98.87 kJ/mol, entropy change was -0.2909 kJ/mol K, activation energy 13.93 kJ/mol, free energy change (for 25°C) was -3.938 kJ/mol.

Keywords: Adsorption, Dye removal, Menengiç coffee waste, *Pistacia terebinthus*.

GİRİŞ

Boyar maddeler tekstil, kozmetik, ilaç, gıda, kağıt, plastik gibi bir çok endüstri dalında yaygın kullanım alanına sahiptir. Birçok boyar maddenin biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal maddelerle kolay reaksiyon vermeyen molekülleri vardır ve bu özelliklerinden dolayı çevresel zararlarının azaltılması için çalışmalar diğer tüm organik bileşenlere göre daha fazla özenli olmalıdır [1-4]. Boyar maddelerin, su kaynaklarının yapısında sebep oldukları kirlilik ve tahribatları önleyebilmek amacı ile boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılması için çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, elektroflotasyon, biyolojik bozunma ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunların arasında adsorpsiyon; kolayca yürütülmesi, yüksek oranda verimi, geri kazanımının basit olması gibi nedenlerle en çok uygulanan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [5].

Uygun adsorbanlar ile yapıldığında adsorpsiyon ideal bir boya giderme işlemi olarak değerlendirilebilinir. Son yıllarda adsorpsiyon yönteminde kullanılmak üzere organik ve inorganik yapılı, yapay ve doğal, çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin ekonomik hale gelmesi kullanılan adsorbana bağlıdır.

Adsorpsiyon işlemlerinde Malaşit yeşil okzalat ve Metilen mavisi boyaları kullanılmıştır. Bu boyaların ortak özellikleri; ikisinin de bazik boya olmasıdır. Bu boyalar iyonlaştıklarında, molekülün boya kısımları pozitif elektrikle yüklenen boyar maddelerdir.

Bu tezin amacı düşük maliyetli bir adsorban olan Menengiç kahve atığının MYO ve MM'nin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında ki etkinliğinin incelenmesini kapsamaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Menengiç Hakkında Genel Bilgiler

Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*), sakız ağacıgiller (*Anacardiaceae*) familyasında bulunan Akdeniz bölgesine özgü, yaprak döken bir bitki türüdür. Şekil 1.1'de *Pistacia terebinthus L.* Ağacı görüntüsü verilmiştir. Menengiç doğal olarak Akdeniz bölgesinin genelinde yetişir. Bunun dışında Avrupa, Kuzey Afrika ve Güney Batı Asya'da yetişmektedir. Türkiye'de özellikle Güneydoğu Anadolu, Doğu Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde yetişen bir ağaçtır ve boyu 6-9 metre arasında değişen uzunluğa ulaşmaktadır. Özellikle Mart ve Nisan aylarında pembemsi-mor çiçekleri açmakta olup küremsi küçük meyveleri olgunlaştığında mavimsi yeşil renge dönüşmektedir. Tohumlarının daha çok Ekim-Kasım ayları arasında olgunlaştığı bilinmektedir [6].



Şekil 1.1. *Pistacia terebinthus L.* ağacı

Menengiç Türkiye de farklı isimlerle bilinmekle beraber bunlardan bazıları çıtlık, çitemik, çedene, bıttım ve çitlenbik gibi yörelere göre değişik adlarla anılmaktadır.

Türkiye'nin doğal bir bitki örtüsünün ailesi olmanın yanı sıra kırsal kesimde ekimi yapılmadan ekolojik olarak yetişen ağacın ürünüdür. Fıstık ağacına benzerlik göstermesi nedeniyle aşılanarak Antepfistığı'na dönüştürülebilmektedir. Antep fıstığı

ağacı Türkiye'de yaklaşık 43 milyon olup bunun 15 milyon kadarı yabani Menengiç türlerinin aşılanmasıyla elde edilmiştir [7,8].

Menengiç ağacı, içerisinde bulunan zengin maddeler nedeniyle dünyanın farklı yerlerinde farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Ayrıca Türkiye'de ekmek yapımı ve meze olarak kullanılmaktadır. *Pistacia terebinthus L.* olgun meyvesi Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2**.** *Pistacia terebinthus L.* olgun meyvesi

Menengiç, meyvelerin kavrulduktan sonra ezilmesi ile elde edilen karışım, Gaziantep bölgesinde ‘‘Menengiç kahvesi’’ ismi altında, kahve olarak kullanılmaktadır [9]. Şekil 1.3'te gösterilen Menengiç kahvesi, kullanım alternatifleri ve faydaları ile insanlara doğal olarak sunulmuş bitkilerden biri olan Menengiç, pek çok kişi tarafından menengiç kahvesi olarak bilinmektedir. Menengiç kahvesinin içerisinde kimyasal madde olmamakla beraber %100 doğaldır.



Şekil 1.3. Menengiç kahvesi

Menengiç kahvesinin faydalarını sıralayacak olursak; öksürüğü keser ve balgamı söktürerek nefes açmaya yardımcı olur ve aynı zamanda antiseptik özelliği sayesinde iltihaplı yaraları tedavi eder, göğsü yumuşatır, böbreklerde bulunan kumlarının dökülmesine yardımcı olur, mide ağrılarını dindirir, kalp yetmezliği riskini azaltır. Genel olarak yağlı bir içecek olmasından dolayı içerisinde yüksek E vitamini bulundurur. Doymamış yağ asidi düzeyi ile kandaki kolesterolü düşürmeye ve kalp ve damar sertliğini önlenmesine yardımcı olur [10].

1.2. Boyar Maddelerin Tarihçesi

Boyar maddeler; insan yaşamının başlangıcından itibaren etrafında bulunan giysileri boyamak için kullanılmaktaydı. 19. yüzyıl ortalarına kadar tüm renklendiriciler doğal kökenli olmakla beraber bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen doğal boyar maddeler de kullanılmaktaydı. Yapay olmayan boyar maddelerin üretimi için çok miktarda hayvansal ve bitkisel kaynaklar kullanılmakta ve sonuç itibari ile çok az miktarda boyar madde üretimi gerçekleştirilmekteydi.

1771 yılında Noulfe, Indıgodan pikrik asidi elde etmiş ve bunu ipek ve yünlü kumaşlar üzerinde deneyerek sarı mürekkep etkisi yarattığını gözlemlemiştir. Elde edilen boyar maddeye her ne kadar sentetik boya denilemezse de yapılan işlem sentetik boya çalışmalarına bir adım oluşturmuştur.

Sentetik boyanın ilk üretimi 1856 yılında İngiliz Kimyager W.H. Perkin'in kinini sentezlemeye çalışırken Tyrian purple ticari adıyla Mauveine adlı mor renkli boyar maddeyi sentezlemiştir. 1856 yılı sentetik boyar madde endüstrisinin başlangıcı olarak da kabul edilmiştir. Bunu takip eden yıllarda çeşitli sentetik boyar maddeler birçok bilim adamı tarafından sentezlenmiştir.

Yeni boyar maddelerin zamanla keşfedilmesinin ardından daha önceleri tekstil, kağıt, plastik gibi ürünler için kullanılan boyalar; günümüzde elektronik, tıp ve güneş enerjilerinin dönüşümü gibi yüksek teknolojik ürünlerde kullanılmaya başlanmıştır.

Avrupa'da isim yapmış kimya fabrikaları boyar madde üretimini bir geçiş aracı olarak kullanmıştır. Bununla beraber; ihtiyaç duyulan boyarmadde, gerek Türkiye'de

üretimi yapan firmanın çok az olması, gerekse ilginin fazla olmaması sebebiyle, ithal yollarla karşılanarak bu sorun giderilmeye çalışılmaktadır [11].

1.3. Boyar Maddelerin Özellikleri

Maddenin boyama özelliğine sahip olabilmesi için öncelikle benzen halkasına kromofor ve oksokrom adı verilen grupların bağlı olması gerekmektedir. Bir molekülün UV-VIS görünür bölgede absorbsiyon yapan grubuna kromofor, kromofor gruba bağlı olup aynı zamanda soğurma, dalga boyunu ve şiddetini etkileyen gruplara ise okzokrom denir. Kromofor gruplar renk verebilme özelliğine sahiptir fakat boyar madde özelliğine sahip değillerdir. Oksokrom ise sadece bağlı bulunduğu bileşiklerin renk özelliğini geliştirmekte olup bu rengin şiddetini arttırmaya yardımcı olmakla beraber aynı zamanda boyanacak materyale bağlanma özelliğini verir.

Tüm aromatik bileşikler, elektromanyetik enerjiyi yalnızca görünür bölgede bulunan dalga boylarında (~350-700 nm) absorplarlar. Aromatik gruplar, boya molekülündeki rezonansı arttırarak renk oluşumunu kolaylaştırmış olurlar. Başlıca kromofor gruplara örnek olarak; Nitrozo (–N=O), İmino(>C=NH), Nitro (NO_2), Azo (-N=N-), Etilenik çift bağ (C=C), Karbonil (C=O), oksokrom gruplara örnek ise Hidroksil (-OH), Amin ($-NH_2$), Sülfo ($-SO_3H$), Karboksil (-COOH), Metoksi ($-OCH_3$) grupları örnek verilebilir [12,14].

Boyarmaddeler genellikle sentetik kökenli ve karmaşık aromatik yapılardan oluşmaktadır. İçerisinde birden fazla kromofor ve oksokrom gruplar içermesi boyar maddelerin kararlı yapıda olmasını sağlar. Kararlı yapıda olması doğada biyolojik olarak bozunmasını daha çok zorlaştırmaktadır.

1.4. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler, içerdikleri elektriksel yüke göre asidik, bazik ve nötr özelliğe sahiptirler.

Boyar maddelerin sınıflandırılması araştırmacıların istedikleri özelliklere ve şekline göre farklılık gösterebilmektedir. Fakat en yaygın olan sınıflandırma; özelliğine göre

sınıflandırmadır. Bu en uygun sınıflandırma şekli olmakla birlikte birçok avantaj da sağlamaktadır [11,13].

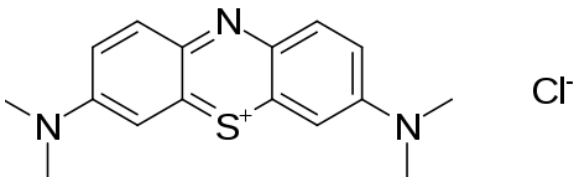
1.4.1. Elektriksel yük özelliklerine göre boyarmaddeler

Bu tür boyalar, boya molekülünün elektrik yüklerine göre ayrılan türlerdir. Bunlar: asidik, bazik ve nötral olarak üç bölüme ayrılır [14].

1.4.1.1. Bazik (katyonik) boyalar

Bazik boyalar, katyonik boyalar olarak da bilinir. İyonlaştıklarında, molekülün boya kısmı pozitif elektrikle yüklenir. Bazik boyalar, organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, sentetik boyaların bir sınıfıdır. Bazik boyalar, bazlarda ve suda çözünür hale getirildiğinde substrat yüzeyindeki anyonik alanlarla reaksiyona girerek renkli katyonik tuzlarını oluştururlar.

En temel bazik boyalar; diarilmetan, triarilmetan, antrakinon veya azo bileşikleridir. Bazik boyalar renk indeksinde listelenen tüm boyaların % 5'ini temsil eder. Bazik boyalar arasında en çok bilinenlere, metilen mavisi, malaşit yeşil okzalat, jansiyana violet, bazik fuchsin gibi boyar maddeler örnek verilebilir [15]. Metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 1.4' te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

Bazik boyalar, tekstil materyalleri üzerinde yüksek değere sahip parlak tonlar üretirler. Genellikle modifiye poliakril gibi sentetik liflerin boyanmasında kullanılır. Bazik boyalar, güçlü renklendirici maddelerdir.

Malaşit yeşil okzalat, kimyasal formülü $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ ve molekül kütlesi 927,02 g/moldür. Yapısında bulundurduğu azotlardan dolayı katyonik boya özelliği taşımaktadır.

MYO su ürünlerinde; antifungal ve antiprotozoal tedavi amaçlı balık ve balık yumurtasında kullanılmaktadır. Sanayide ipek, yün, deri ve pamuğu da mordanlamak için boyama işlemlerinde kullanılır. Malaşit yeşili hırsızları ve dolandırıcıları yakalamak içinde kullanılmaktadır. Susuz toz şeklinde ki MYO'su para üzerine serpilir. Kirlenen parayı tutan herhangi biri, ellerini yıkadığında cildinde bir kaç gün boyunca sürecek yeşil bir leke bulunacaktır [16]. MYO insanlar üzerinde ki etkileri şu şekildedir: gözler de ve ciltte aşırı derece tahrişe neden olmaktadır. Solunması durumunda solunum borusunu tahriş etmektedir. Aşırı solunum olmasıyla akciğerde ödem oluşmaktadır. Uzun süreli veya tekrarlanan temaslar olması durumunda deri iltihabına neden olmaktadır. Bakteri veya mayalar için mutajenik özelliği bulunmaktadır. Fareler üzerinde ki öldürücü doz oranı (LD_{50}) 275 mg/kg ve tavşanlar için ise 2000 mg/kg olarak tespit edilmiştir [17].

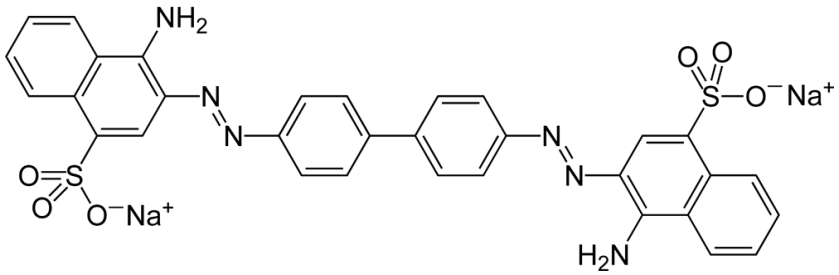
Metilen mavisi, kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ve molekül kütlesi 319,85 g/mol olan mavi renkte katyonik boyadır.

Metilen Mavisi, başta tekstil endüstrisi olmak üzere bir çok sanayi iş kolunda kullanılan bir boya türüdür. Metilen mavisi sinir dokusunu ve difteri bakteri hücrelerini boyamanın yanı sıra pamuğu saf mavi renge boyamak için de kullanılmaktadır [18]. Fareler üzerinde ki öldürücü doz oranı (LD50) 1180 mg/kg tespit edilmiştir. İnsanlar da cilt ile temasında (tahriş edici), yutulduğunda veya teneffüs edildiğinde hafif tehlike arz eder. Özellikle endüstriyel kullanım sırasında solunumu büyük tehlikeye neden olmaktadır. Yutulması durumunda mide-bağırsak sisteminde ishal ve bulantıya neden olacak şekilde zarar vermektedir.

1.4.1.2. Asidik (anyonik) boyalar

Asidik boyalar; iyonlaştıkları zaman, molekülün boya kısmı negatif elektrikle yüklenir. Bunlar da renkli asitlerin tuzlarıdır (genellikle sodyum tuzu şeklindedir). Bazen potasyum, kalsiyum veya amonyum tuzları olabilir.

Bu tuzlar boyanın, sudaki çözünürlüğünü arttırır ve boya moleküllerine negatif bir yük verir. Asit boyalarının, suda çözünürlüğü yüksektir. Kongo kırmızısının kimyasal yapısı Şekil 1.5 'te gösterilmiştir.



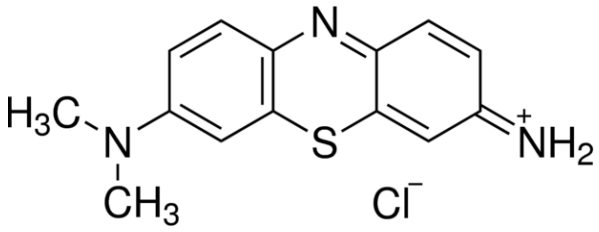
Şekil 1.5. Kongo Kırmızısı kimyasal yapısı

Asidik boyalar arasında en çok bilinenlere, asit fuchsin, safranin, asit pikrik, kongo kırmızısı, eosin, gibi boyar maddeler örnek verilebilir.

Asidik boyalar, kuvvetli asidik pH'dan nötr pH'a kadar uygulanabilirler. Bu boyaların pamuk selülozlarla hiçbir etkileşimi yoktur, bu nedenle selülozik maddeler için uygun değildir. Bu boyalar, elyaf ile hidrojen bağı, van der waals kuvvetleri veya iyonik bağlanma vasıtasıyla birleşir. Asidik boya maddeler, ipek, yün, naylon ve modifiye akrilik gibi protein elyaflarının boyanmasında etkilidir [18].

1.4.1.3. Nötral boyalar

Nötr boyalar ise asit veya baz boyalarının uygun oranlarından karıştırılıp elde edilmesiyle oluşan boyalardır. Genellikle biyolojik boyamalar da kullanılmaktadır. Bunun sebebi bazı numuneleri mikroskop altında net görebilmek için boyama yapılması gerekmektedir. Giemsa, Wright, Leishman nötr boyalara örnek verilebilir. Giemsa'nın kimyasal yapısı Şekil 1.6 'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Giemsa'nın kimyasal yapısı

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin atomları, iyonları veya moleküllerinin, gaz, sıvı veya çözünmüş katı yüzeyine bağlandığı süreçtir [19]. "Adsorpsiyon" kelimesi ilk defa 1881 yılında Alman fizikçi Heinrich Kayser (1853-1940) tarafından ortaya atılmıştır.

Adsorpsiyon olayı yüzeyde meydana gelen bir işlemdir. Adsorpsiyon, madde molekülleri arasında oluşan çekim kuvvetinin sağlamış olduğu özellik sonucu meydana gelmektedir. Katı örgüde bulunan atomlar ya da iyonlar sayesinde çekim kuvvetlerinin dengelenmesini sağlamıştır. Dengeleme sayesinde maddelerin katı yüzeyinde bir adsorpsiyon gerçekleşmesi sağlanır [20,21].

Adsorpsiyon sadece katı değil sıvı veya gaz fazında da oluşabilmektedir. Katı yüzeyinde gaz adsorplanıyorsa basıncı, sıvı adsorplanıyorsa derişimi değişmektedir.

Adsopsiyon olayında yüzeyde tutunan maddeye adsorbat, adsorplanan maddelerin tutunduğu yüzeye ise adsorban, adsorblayıcı madde veya adsorbent denir. Adsorpsiyon; kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak iki kısma ayrılmaktadır.

Denge durumunda ki adsorpsiyonun matematiksel ifadesi q olarak verilir ve birimi mg/g'dir. Denge durumunda ki adsorpsiyon Denklem (1.1) ile ifade edilir;

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W} \qquad (1.1.)$$

Burada q: birim adsorban basına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_o: çözeltinin baslangıç boyar madde derisimi (mg/L), C_e: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derisimi (mg/L), V: çözeltinin hacmi (L), W: adsorbent miktarı (mg) ifade etmektedir.

1.5.1. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonu; 1916 yılında Amerikan kimyager Irving Langmuir tarafından kullanılmıştır. Kimyasal adsorpsiyon adsorbent ile adsorbat arasındaki kovalent bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla doğru orantılıdır. Sıcaklık arttıkça adsoprsiyon hızı artmakla beraber adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den büyüktür. Bundan dolayı adsoprsiyonun gerçekleşmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir [22].

Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Adsorpsiyon aktif yüzeylerde gerçekleşmektedir. Moleküllerin aktif yüzeylerinin bitmesi durumunda, adsorpsiyon

işlemi bitmektedir. Genel olarak bu işlem sonucunda çıkan aktivasyon enerjisi 40-2000 kcal/mol olduğu bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyonda bulunan kuvvetler daha etkilidir. Çoğu zaman tersinir olmayan kimyasal adsorpsiyon, yüksek derecelerde ki ısıtma sayesinde moleküllerin ayrılmasına yardımcı olmaktadır [23,24].

Kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyon gerçekleşmesi zordur. Desorpsiyon işlemi için zorlama gerçekleştirilirse yan reaksiyonlar oluşabilir. Bunun dışında ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar gözlenebilir. Aktifleşme enerjisinin büyüklüğünü, kimyasal adsorpsiyon hızı belirlemektedir [25].

1.5.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, maddenin katı yüzeyi ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri veya düşük çekim gücü sonucu gerçekleşen adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlar zayıftır [21].

Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve açığa çıkan enerji yaklaşık 4.78 kcal'den küçüktür. Rejenerasyonu kolay olmakla beraber bağıl olarak düşük enerjili adsorpsiyonla ayırt edilir ve adsorpsiyonun oluşması için fazladan aktivasyon enerjisi gerekmemektedir [26,27].

Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir (geri dönüşümlüdür). Adsorpsiyon düşük ısı sayesinde karakterize edilmekte ve denge kolay kurulmaktadır. Ekzotermik reaksiyon olan fiziksel adsorpsiyon, sıcaklığın arttırılması ya da basıncın düşürülmesiyle adsorplanmış moleküllerin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Tersinir özelliğinden dolayı kullanılmış olan adsorbanları rejenere ederek yeniden kullanılmasını sağlamaktadır [22,28].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında ki en büyük fark; fiziksel kuvvetlerle tutunan moleküller, yüzeylerde ki belli konumlara bağlanamamaktadır ve bağlanmayan bu taneciklerin yüzey üzerinden ayrılmasının kolay olmasıdır [29].

1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler genel olarak; pH, sıcaklık, temas süresi ve adsorban madde miktarının etkisi olarak verilebilir.

1.6.1. pH

Adsorpsiyonun gerçekleşeceği çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorbe oldukları için diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Ayrıca, asidik ya da bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonlarını etkilemektedir. Bununla beraber pH, iyonlaşma derecesini etkilediği için adsorpsiyon da etkilenmektedir [29].

Asidik pH ortamında ki adsorban yüzeylerinde, pozitif yük değerinin arttığı gözlenmektedir. Bu nedenle yüzey için en iyi adsoprsiyon, negatif yüklü iyonlar ile sağlanmaktadır. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların daha iyi adsorpsiyon olması beklenir [30,31].

1.6.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriterdir. Sıcaklık adsorpsiyonun tipini de karakterize etmektedir. Sıcaklığın artması veya azalması, adsorpsiyonun ekzotermik ya da endortermik olmasına neden olmaktadır.

Adsorpsiyonun ekzortermik olduğu durumlarda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır fakat adsorpsiyonun endotermik olması durumunda durum tam tersine dönüşmektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir [32].

1.6.3. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon şartlarının dengeye gelmesi için gerekli zamandır. Bu zaman adsorbanla çözeltide bulunan iyon veya moleküllerin temas halinde olduğu süredir. Temas süresinin artması, adsorplanan madde miktarını da belli bir süre

artırmaktadır. Belli bir süre sonra adsorbe edilen maddelerin doymasından sonra adsorpsiyon kapasitesindeki artış yavaşlamaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar sonucunda; teknolojik ve ekonomik şartların göz önünde bulundurulması esas alınmış ve zamandan tasarruf amacıyla bu sürenin 10 dakika ile 3 saat arasında sınırlı tutulabileceği gösterilmiştir [33].

1.6.4. Adsorban madde miktarı

Adsorban miktarı boya giderimi çalışmalarında önemli bir parametredir. 1 g adsorbantın hedeflenen maddeyi ne kadar adsorpladığını ölçmek; endüstriyel çalışmalarda kullanımı için katkı sağlamaktadır. Başlangıçtaki adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyonun hızla arttığı gözlenmiştir. Bunun temel sebebi, adsorplanacak alanın fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon miktarının azalması, adsorbent ve adsorplanan madde arasındaki konsantrasyon ilişkisine bağladır [33,34].

1.7. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon işlemi genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen grafikler vasıtasıyla incelenir. Bu, sabit sıcaklıktaki basınç veya konsantrasyonun bir fonksiyon olarak adsorban üzerindeki adsorbat miktarıdır. Adsorbe edilen miktar her zaman, farklı malzemelerin karşılaştırılmasına izin vermek için adsorbentin kütlesi ile normalleştirilir [35].

Adsorpsiyonda; denge basıncının veya derişimin, sıcaklığın ve birim kütlesinde adsorplanan miktarı gibi değişken olan bu fonksiyonlardan birini sabit tutarak çeşitli eğriler elde edilmesi mümkündür.

İzotermler; sabit sıcaklıkta ki denge koşullarına bağlı olarak çizelen grafiklerdir. İzotermler sayesinde adsorpsiyon sürecinin iyi bir şekilde ilerlemesi takip edilebilir fakat hızları konusunda net bir bilgi sunamazlar. Bunun dışında adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliği hakkında bilgi sunar [36].

Zaman içerisinde oluşturulan formüller kullanalarak birçok bilim adamı farklı izoterm denklemlerini ortaya koymuşlardır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir, Freundlich, Temkin vb. modellerdir. Bu çalışmada

adsorpsiyon verilerinin Freundlich, Langmuir ve Temkin denklemlerine uyumluluğu araştırılmıştır.

1.7.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir izotermi en basit yöntemlerden biri olsa da, yüzey adsorpsiyonunun derecesine göre basınç bağımlılığı için hala faydalı bir fikir sağlamaktadır. Langmuir izotermi Denklem (1.2) ve (1.3) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1.2}$$

Langmuir eşitliğini doğru denklemi halinde yazacak olursak;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \tag{1.3}$$

Burada q_e; adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (m/g), Q_{max} : adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), K_L ise adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mL/mg). Eğer $K_L C_e << 1$, denge doğrusaldır.

Burada $1/q_e$ değerinin, $1/C_e$ değerine göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/K_L Q_{max}$ ve $1/Q_{max}$ değerlerini verecektir.

Çoğunlukla adsorban yüzeyinin homojen olmaması ve bunun yanı sıra adsorplanacak maddeler arasındaki etkileşim sonucu Langmuir izoterm grafiğinden sapmalar gözlenebilmektedir. Bu gibi durumlarda heterojen yüzeyler için kullanılan Freundlich izoterm eşitliğine bakılıp incelemeler yapılır [39].

Adsorpsiyonun elverişli olup olmadığını tespit etmek için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır. Hesaplanan bu sabitin 0 ile 1 arasında ki değerleri alması beklenir. Bu sabitin, 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir [66]. R_L değerleri ve izoterm tipleri Tablo 1.1.'de verilmiştir. R_L değeri aşağıda ki Denklem (1.4) ile ifade edilir;

$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$ (1.4)

K_L: Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan Langmuir sabiti (mL/mg)

C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 1.1. R_L değerleri ve izoterm tipleri **[50]**

R_L Değerleri	**İzoterm tipi**
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

R_L değerleri vasıtasıyla izotermin tipi belirlenebilir.

1.7.2. Freundlich izotermi

Alman Kimyager Herbert Freundlich tarafından 1909'de önerilen Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonlarda gözlemlenir. Freundlich izotermi, adsorplanan derişimdeki artışın, adsorbent yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttırttığı varsayımına dayanan eşitliktir [33]. Freundlich izotermi Denklem (1.5) ifade edilir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

q_e = birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derisimi (mg/L)

K_f = adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

1/n = adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti.

Denklem (1.5)'in her iki tarafının logaritması alınarak doğru denklemi haline getirilir. Bu Denklem (1.6) ile ifade edilmektedir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \ln C_e \quad (1.6)$$

şeklinde elde edilir. ln q_e'nin ln C_e'ye karşı değişim grafiğe çizilmesiyle K_f ve n değerleri bulunur. Elde edilen doğrunun y eksenine olan kesim noktası ln Kf'yi vermektedir. Burada ki eğimi de 1/n'i vermektedir. 1/n heterojenlik faktörüdür. Bu faktör 0-1 aralığında ki değeri almaktadır.

Çok tabakalı adsorpsiyon oluşması durumunda bu izotermin uygunluğu gözlenmektedir. Diğer önemli bir husus ise yüzeydeki adsorbatın rastgele adsorplandığının görülmesidir. Bu da belli bir homojenliğin olmadığı anlamına gelmektedir [38].

1.7.3. Temkin izotermi

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon prosesi için formüle edilen bir başka ampirik modeldir. 1941 yılında Temkin ve Pyzhev tarafından incelenmiş ve adsorbat-adsorban madde etkileşimi arasındaki ilişkiyi açıklayan yeni bir izoterm modeli türetmişlerdir. Bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısında, lineer bir azalma olacağını kabul etmektedir [39,40].

Temkin izoterm modelinin Denklem (1.7) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_t C_e) \qquad (1.7)$$

Bu eşitliğe göre;

q_e: birim adsorbanın denge halinde adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

R: ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K),

T : ortam sıcaklığı (K),

B : b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini,

b_t : Temkin izoterm sabiti (J/mol),

K_t: Temkin izorterm sabiti (L/g),

Denklem (1.7)'nin lineerleştirilmiş hali Denklem (1.8)'de gösterilmiştir;

$$q_e = BK_t + B\ln C_e, \quad B = \frac{RT}{b_t} \tag{1.8}$$

q_e ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanmaktadır [58,59].

1.8. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorban yüzeyinde gerçekleştirdiği adsorpsiyon sırasında hangi tür mekanizmanın nasıl rol aldığını tespit etmek için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi sayesinde etkin olan adsorbat-adsorban arasındaki etkileşim süresi bulunur. Etkileşim süresinin bulunması, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasında önemli bir etkendir [44].

Adsorpsiyon sürecini karakterize eden boyar maddenin, adsorban yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon sırasında nasıl bir sistemin gerçekleştiğini tespit etmek için çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Başlıca en bilinen modeller; yalancı birinci derecede kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci derecede kinetik modeldir (Pseudo second order kinetic model).

1.8.1. Birinci dereceden yalancı model (Pseudo-First Order)

İlk kinetik modeli; 1898 yılında Lagergen tarafından okzalik asit ile malonik asidin kömür üzerindeki adsorpsiyonunu incelemesi ile "Birinci derece hız" denklemi türetilmiştir. Bu kinetik model, katı kapasitesine bağlı katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinin açıklanmasında kullanılmıştır. Bu modelin bilinen ilk adsorpsiyon kapasitesine bağlı hız denklemini ortaya çıkardığı düşünülmektedir [45]. Birinci dereceden yalancı model Denklem (1.9) ifade edilir;

$$\log (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \tag{1.9}$$

Bu denklemde;

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

q_t: herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: temas süresi (dak.)

k_1: Yalancı I. derece hız sabiti (dak^{-1})

Hız sabiti $\log(q_e-q_t)$'nin t'ye karşı değişim grafiği çizilir ve doğrunun eğiminden hesaplanır. q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanarak bulunur [46].

Elde edilen sonuca bakılarak R^2'nın 1 e yakın olması ve birinci dereceden yalancı modele uyması, reaksiyonun fiziksel adsorpsiyon yönünde daha eğilimli olduğunu göstermektedir.

1.8.2. İkinci dereceden yalancı model (Pseudo-Second Order)

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Bu model, adsorpsiyonun tüm aşamalardaki davranışlarını gözlemlemek ve süreci kontrollü bir şekilde kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermek için kullanılmaktadır. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun adsorpsiyon hızının derecesi ve izotermi tespit edilir.

İkinci dereceden yalancı model Denklem (1.10) ifade edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.(q_e)^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right).t \qquad (1.10)$$

Bu denklemde ;

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

q_t: herhangi bir zamandaki adsorbe edilmis olan madde miktarı (mg/g)

t: temas süresi (dak.)

k_2: Yalancı II. derece hız sabiti (g/mg.dak)

Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla, t/q_t'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktası ve eğimi yardımıyla hesaplanmaktadır [46,47].

Elde edilen sonuca bakılarak R^2'nın 1 e yakın olması ve ikinci dereceden yalancı modele uyması reaksiyonun kimyasal adsorpsiyon yönünde daha eğilimli olduğunu gösterir.

1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinde oluşan enerjinin dengesini termodinamik parametreler açıklamaktadır. Entalpi değişimi (ΔH), sabit basınç altında gerçekleşen bir sistemin adsorpladığı ısıya denilmektedir. Adsorpsiyon prosesinde girenlerin ve ürünlerin belli koşullardaki değişimleri entalpiyi etkilemektedir. Entalpi değişiminin pozitif değişmesi, adsorpsiyon prosesinin ısı alan (endotermik), negatif olması ise adsorpsiyon prosesinin ısı veren (ekzotermik) bir proses olduğunu göstermektedir [41,42].

Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o) adsorpsiyon sırasında oluşmaktadır. Bu oluşum, entalpi (ΔH^o) ve entropi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelerin sıcaklıkla değişen denge sabitleri Denklem (1.11) kullanarak hesaplanmıştır;

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (1.11)$$

ΔG^o : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^o : Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)

ΔS^o : Adsorpsiyon entropisi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisini bulmak için denge sabiti olan K_c değeri Denklem (1.12) kullanılarak hesaplanır;

$$K_c = C_a / C_e \qquad (1.12)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Denklem 1.12 kullanarak K_c'nin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı çizilen grafikten bulunan (doğrunun kesim noktası) (K_c), Denklem 1.11'de yerine yazılırsa adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur. Denklem (1.13) yardımıyla ΔH^o ve ΔS^o değerleri hesaplanır;

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)\frac{1}{T} \qquad (1.13)$$

$\ln K_c$ değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilir. Grafikte oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası yardımıyla ΔH^o ve ΔS^o değerleri hesaplanır [31,42].

Hesaplamalar sonucunda ; ΔH^o değerinin negatif çıkması ekzotermik, pozitif çıkması ise adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu belirtmektedir. ΔS^o değerinin pozitif çıkması adsorban ile adsorbat ara yüzeyinin daha düzenli yapıya ulaştığı hakkında bilgi vermektedir. ΔG^o değeri ise pozitif olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşmediği, negatif olması ise adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna ulaştırmaktadır. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşmesi daha az enerji kaybından dolayı maliyeti düşüreceğinin belirtisidir.

1.10. Literatür Çalışmaları

Bir çok atık malzemelerin boya gideriminde adsorban olarak kullanımı literatürde incelenmiştir. Bu atıklardan biri de dünyada yoğun bir şekilde tüketilen kahvenin atıklarıdır. Yoğun bir şekilde tüketilen bu kahve, kökboyasıgiller (*Rubiaceae*) familyasının Coffea cinsinde yer alan bir ağaç ve bu ağacın meyve çekirdeklerinin kavrulup öğütülmesi ile elde edilen tozun su ya da süt ile karıştırılmasıyla yapılan içecektir [49].

Phatai ve ark. 2014 yılında kahve atığından elde edilen aktif karbonun metil viyolet boyasının sulu çözeltilerden gideriminde etkili bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir [50]. Kyzas ve ark. yaptıkları çalışmada kahve atıklarını kafeteryalardan toplayıp, herhangi bir ön işlem yapmadan yanlızca yıkama işlemi yaparak reaktif ve bazik boyaların gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan adsorbanın SEM, BET gibi karakterizasyon analizleri yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon miktarı 25°C de 179 mg/g reaktif boyalar için ve 295 mg/g bazik boylar için elde etmişler ve düşük maliyetli kahve atığıyla yüksek geri kazanım elde

edildiğini ve sonuç olarak atık sularda geri kazanım için kahve atıklarının düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanabileceğini deneysel veriler sonucunda belirtmişlerdir [51].

Remazol Brillant Turuncu 3R boyasının, atık kahve kabuğundan fizikokimyasal aktivasyon ile hazırlanan aktif karbon ile giderilmesi çalışılmış ve oluşturulan aktif karbonun hızlı adsorplama süresinin olması ve kolay ve ucuz olmasından dolayı Remazol Brillant Orange 3R için en uygun adsorban olacağı yapılan çalışmalarla ispatlamıştır [52]. Safarik ve ark. tarafından manyetik olarak modifiye edilmiş atık kahve mümkün olan ucuz bir adsorban olarak hazırlanmış ve organik boyaların adsorpsiyonu ve uzaklaştırılma potansiyeli test edilmiştir [53].

Adriana ve arkadaşları 2008 yılında ham kahve kabuklarının kirlenmiş boya suları ile muamele edilerek potansiyel biyosorbent olarak değerlendirilmesini araştırmıştır. Kahve kabuklarının diğer muamele edilmemiş tarımsal yan ürünler ve atıkları için literatür araştırması yapıldığında bulunan değerlerin yüksek olduğu tespit etmişlerdir. İşlenmemiş kahve kabuklarının, ucuz ve kolay erişilebilir bir alternatif adsorban olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Bu araştırmada ki adsorban Metilen mavisi için test edilmiş olmasına rağmen diğer katyonik boyaların uzaklaştırılması için benzer bioadsorpsiyon performans gösterebileceği belirtilmiştir [54].

Menengiç (*Pistacia terebinthus*) bitkisinin elementel analizini, antioksidan özelliğini, endüstriyel alanda kullanımını içeren araştırmalar ve bu bitkiden elde edilen kahvenin özelliklerini inceleyen çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Ancak bu bitkiden elde edilen kahvenin atıklarıyla ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan çalışmalarda Menengiç tohumlarında Na, K, P, Ca, Fe, Mg, Zn, Cu, Mn, Li, Ni, Pb, S, Se, Cd, Co, Cr, Sr, Ti, V, Ag, Al, As, B, Ba ve Bi gibi minerallerin bulunduğu saptanmış ve Menengiç tohumlarının protein, yağ, lifler, doymamış yağ asitleri ve mineralce zengin olduğu bilimsel araştırmalarla bulunmuştur [55].

F. Çağran'ın 2007 yılında yazmış olduğu tezinde "ICP-OES ile Menengiç ve ürünlerinde metal ve yarı metallerin tayini" yapılmış olup , Ag, Al, B, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, U, V, W, Zn elementlerinin bulunduğu anlaşılmıştır. Menengiç

ile menengiç kahvesi element derişimi bakımından karşılaştırıldığında, bazı değerlerin kahvede daha fazla olması, kahvenin posası atıldıktan sonra, derişim nedenli olduğu görülmüştür [56].

G. Topçu ve ark. *Pistacia terebinthus* ve türlerinin önemli derecede doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceğini yapılan çalışmalarıyla önermişlerdir [57].

B. Kıvçak ve arkadaşlarının 2005 yılında *Pistacia lentiscus, Pistacia lentiscus var. chia,* ve *Pistacia terebinthus* (Menengiç) bitkisi içerisinde araştırılan alfa tokoferolün, TLC ile yoğunluk ve kalorimetre incelemesi adlı çalışma yapılmış ve endüstriyel kaynağı olan aynı zaman da soya fasulyesi yağının damıtılmasından elde edilen alfa tokoferolün, *Pistacia lentiscus, Pistacia lentiscus var. chia,* ve *Pistacia terebinthus* bitkisi içerisinde bulunduğu saptanmıştır. Bu sebeple bu bitkilerin, bu bileşik için potansiyel yeni bir kaynak olabileceğini belirtmişlerdir [58].

M. Z. Ozel ve arkadaşlarının 2011 yılında kavrulmuş ve kavrulmamış *Pistacia terebinthus* (Menengiç) uçucularının doğrudan termal desorpsiyon-GCxGC-TOF / MS'i yeni bir yöntem olarak Menengiç içerisinde bulunan organik yapıları ayırmak istemişlerdir. Bunun sebebi bu yöntem (doğrudan termal desorpsiyon) ile numunelerin, masraflı ve zaman alıcı aşamalara gerek kalmadan hızlı ve kolay bir şekilde analiz edebilmesini sağlamasıdır. Bu yöntem aynı zamanda piyasada bulunan ekstraksiyon ve damıtma tekniklerinden daha fazla saflaştırma yapabilmektedir. Doğrudan termal desorpsiyonun, kavrulmuş kahvenin kalitesini izlemek için endüstride kullanılabilecek uygun bir teknik olduğunu ve aynı zamanda kavrulmuş Menengiç meyvelerinden elde edilen uçucuların kahve çekirdeklerine benzer bileşikleri içerdiğinden, kahve endüstrisinde kullanım için alternatif sağlayacağını düşünmüşlerdir [59].

I. E. Orhan ve arkadaşları 2012 yılında, 4 Menengiç kahve markasının etil asetat ve metanol ekstratlarının nöroprotektif etkilerini incelemiş ve Pistacia terebinthus L. meyvelerinde asetilkolinesteraz, butirilkolinesteraz ve tirozinaz enzim inhibisyon testleri ile antioksidan test sistemleri ile araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, toz meyvelerin kavrulmasından sonra üretilen kahvelerin meyvelerle kıyaslandığında daha fazla nöroprotektif etki gösterdiğini işaret etmektedir. Bu bulgu ışığında,

kavurma işleminin meyvelerin antioksidan aktivitesinde yükselmeye neden olabileceği konusunda bir öneri yapılabileceğini belirtmişlerdir [60].

M. Özcanlı ve arkadaşları 2011 yılında "*Pistacia terebinthus* (Menengiç) Yağı'ndan Biyodizel Üretimi ve Dizel Motorda Kullanımı" konusunda çalışma yapmış ve alternatif bir yakıt olarak kullanmayı araştırmıştır. CO ve CO_2 emisyonlarının sırasıyla 34,54 ve %10,69 oranında azaldığını ölçülmüştür. Alternatif yakıt olarak kullanılabileceğini ve aynı zamanda dizel motorlar için yalnızca performans özellikleri açısından değil çevresel açıdan en iyi alternatif yakıt olabileceğini belirtmişlerdir [61].

M. Özcanlı tarafından 2004 yılında Türkiye'de yetişen *terebin'in* (*Pistacia terebinthus L.*) meyve ve yağının özellikleri adlı çalışmasında , Menengiç meyvesi ve yağını incelemiş, oleik ve linoleik asitlerden daha fazla bir içeriğe sahip olduğu bu sebeple beslenme için sağlıklı bir bileşim olduğu vurgulanmıştır. Yüksek protein ve yağ içeriği yanı sıra hoş kokusu ve tadıyla, bu meyvenin gıda endüstrisinde kullanılabileceği belirtilmiştir [62].

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

UV- Vis spektrofotometre (T80+ UV/VIS Spectrometer. PG Instruments Ltd) boyaların maksimum dalga boyu taramasında ve kantitatif olarak boya gideriminde ki boya derişimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Adsorbans ölçümleri kuvars küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lamba içerikleri; Döteryum ve Halojen olmak üzere 2 çeşit lamba bulunmaktadır. Döteryum lambanın dalga boyu aralığı 190 nm - 370 nm arasındadır. Halojen lambalar; Tungsten veya Kuvars lambası olarak da bilinmektedir. Halojen lambanın dalga boyu aralığı 320 nm ile 900 nm aralığında olan görünür ışık bölgesindedir [63].

FT-IR analizleri Bruker Optics marka cihaz kullanışmıştır. SEM görüntüleri, JEOL 50 A tipi tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesinde, Hanna Instruments pH 211 Microprocessor model pH metre ile belirlenmiştir. pH metre her kullanım öncesi NBS tampon çözeltiler ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde, çeşitli marka magnetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra örneklerin santrifüjlenmesi, Elektromag M815P markalı santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Bütün cam malzemeler kullanılmadan önce asidik yıkama çözeltisinde en az bir gece bekletilmiş ardından saf suyla çalkalanmıştır. Kullanılan saf su Elga marka cihazdan temin edilmiş olup 18,2 µs iletkenliğine sahiptir.

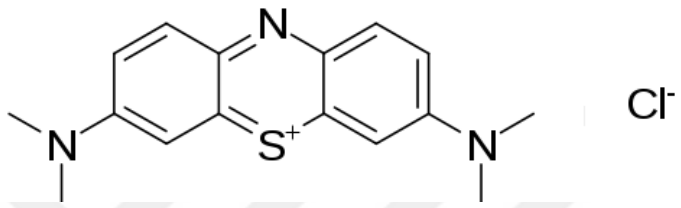
2.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Adsorpsiyon deneylerinde; Metilen mavisi ve Malaşit yeşil okzalat boyar madddeleri Sigma Aldrich'den temin edilmiş olup hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan deneylerde kullanılmıştır. Kullanılan boyar maddelerin özellikleri

sırasıyla Tablo 2.1 ve 2.2'de verilmiş olup kimyasal formülleri Şekil 2.1. ve 2.2.'de verilmiştir.

2.2.1. Metilen mavisi

Metilen mavisi, kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ve molekül kütlesi 319,85 g/mol olan mavi renkte katyonik boya özelliğindedir. Şekil 2.1'de Metilen mavisinin kimyasal yapısı gösterilmektedir. Metilen mavisi, yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

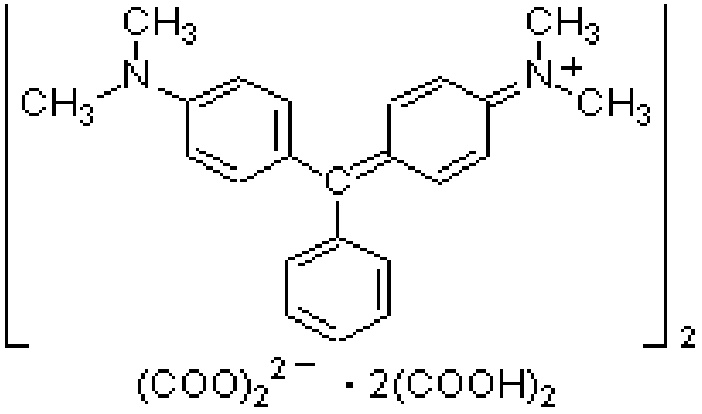
Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	$C_{16}H_{18}NSCl$
Molekül ağırlığı	319,85 g mol^{-1}
λ_{max}	668 nm
Çözünürlüğü	Suda ve etanolde çözünür

2.2.2. Malaşit yeşil okzalat

Malaşit yeşil okzalat, kimyasal formülü $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ ve molekül kütlesi 927.02 g/mol ve katyonik boya özelliği taşıyan boyar maddedir. Şekil 2.2'de Malaşit yeşil okzalat'ın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Malaşit yeşil okzalatın kimyasal yapısı

MYO'nun fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Malaşit yeşil okzalatın fiziksel özellikleri

Kimyasal formülü	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Molekül ağırlığı	927,02 g mol^{-1}
λ_{max}	617 nm
Çözünürlüğü	Suda ve etanolde çözünür

2.3. Adsorbanın Hazırlanması

Bu çalışmada bazik boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorban olarak Menengiç (Pistacia terebinthus) kahvesinden elde edilen atıklar kullanılmıştır.

Deneyde kullanılan atık kahve, hem bölgemizde bu kahveyi sunan kafelerden hem de 2017 Mayıs ayında üretilip satışa sunulan, Tahmis marka Menengiç Kahvesi pişirilerek birçok kişiye ikram edildikten sonra ki atıklar toplanarak elde edilmiştir. Kahve atıkları bir dizi işlemden geçirilip daha sonra adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan işlemler aşağıda anlatılmıştır.

Yaklaşık 500 mL toplanan atık telve karışımı (telve ve çözeltisi) 1.5 L deiyonize suda üç gece boyunca yaklaşık 1250 rpm karıştırma hızında karıştırıldı. Karıştırılan karışım daha sonra vakum altında süzüldü. Bu işlem iki defa yapıldı ardından 1.5 L 1:1 oranda alkol-su karışımında 24 saat tekrar karıştırıldı. Bu işlem süzüntüde yağımsı tabaka ve kahveye ait renk giderilene kadar tekrar edildi (üç tekrar yeterli

oldu). Karışım daha sonra tekrar vakum altında süzülüp ardından 107 ^{o}C etüvde üç gece kurutulup uygun kaplarda nem almayacak şekilde desikatörde deneyler için saklanıp kullanılmıştır.

2.4. Boya Çözeltileri

Deneysel çalışmalarda kullanılan stok boyar madde çözeltileri (1000 mg/L), 1000 mg $C_{16}H_{18}NSCl$ ve $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ maddelerinden alınıp, deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. MM ve MYO boyar maddeleri sırasıyla Merck ve Fluka Chemica firmalarından temin edilerek hazırlanmıştır. Farklı başlangıç derişimine sahip boyar madde çözeltileri, stok çözeltilerden istenen oranda seyreltmeler yapılarak elde edilip kullanılmıştır.

2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

2.5.1. Kesikli adsorpsiyon yöntemi

Kesikli adsorpsiyon deneyleri (25 mL), derişimleri bilinen boya çözeltileri ile belirli pH aralıkları içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bilinen miktarda ki adsorbana, derişimi bilinen 25 mL'lik boya çözeltisini ilave edilerek, 25^{o}C sıcaklık ve 45 dakika temas süresi ve 500 rpm hızda, magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karıştırma öncesi çözeltinin pH'sı, hazırlanan 0,1 M HCI ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH-metre aracılığıyla ayarlandı.

Analiz için kullanılan MM ve MYO çözeltilerinin başlangıç ve adsorpsiyon sonrası elde edilen derişimleri T80+ UV/VIS spektofotometre cihazıyla sırasıyla 665 nm ve 615 nm maksimum dalga boylarında adsorbans ölçümleriyle belirlenmiştir.

UV ölçüm sonrası elde edilen absorbans değerlerinden derişim değerlerine ulaşabilmek için kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır.

Her boya için, farklı derişim aralığında hazırlanan standart boya çözeltilerinin absorbansları ölçüldükten sonra absorbans ve boyar madde konsantrasyonları arasında çizilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi aracılığıyla her bir adsorpsiyon denemesi sonucunda çözeltide kalan boyar madde konsantrasyon hesapları yapıldı.

Adsorpsiyon üzerine etki eden; pH, adsorbent miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, boya konsantrasyon ve sıcaklığın etkisi gibi parametreler teker teker incelenmiştir.

Başlangıç derişimleri bilinen çözeltilerin denge derişimleri de bulunduktan sonra % boya giderimi Denklem (2.1) kullanılarak hesaplanır;

$$\% \text{ Boya giderimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \qquad (2.1)$$

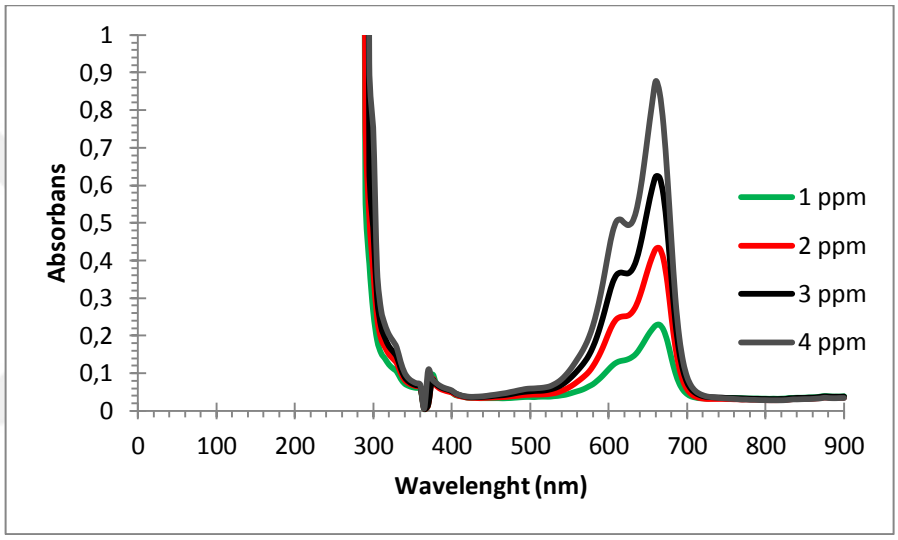
C_o : Başlangıç boya derişimi (mg/L)

C_e : Denge sonrası çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg/L)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Boyar Maddelerin Spektrum Taramaları

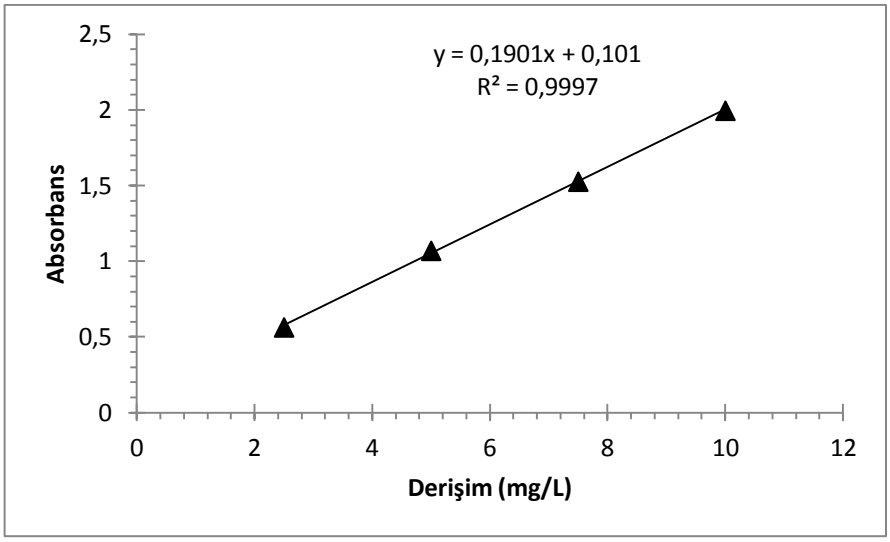
MYO ve MM boyalarının spektrum taramaları gerçekleştirilmiş ve en yüksek absorpsiyon değerleri spektrum taraması sonucunda bulunmuştur. Metilen mavisinin spektrum taraması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Metilen mavisinin spektrum taraması

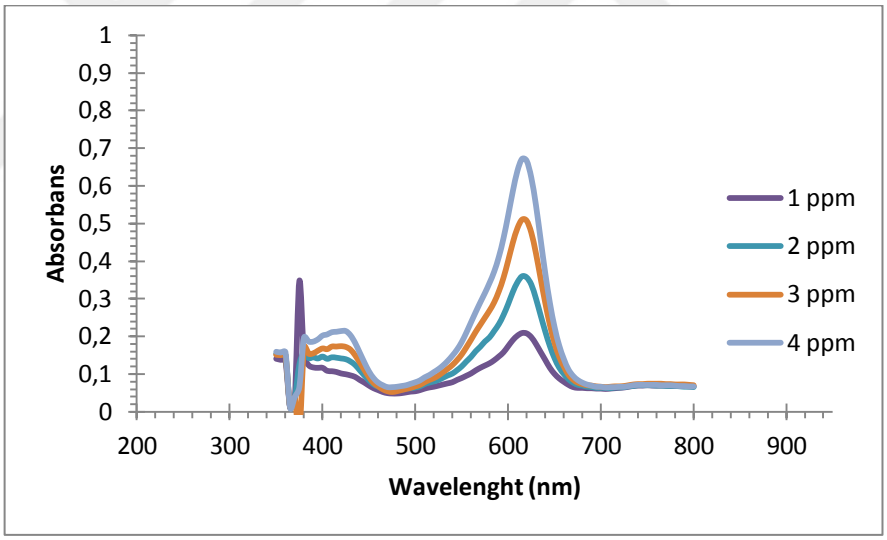
Şekil 3.1.'te ki grafik değerlerine göre; 665 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Literatür de yapılan çalışmalar da, MM'nin 665 nm dalga boyunda en yüksek maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği belirtilmiş ve MM ile yapılan tüm derişim çalışmaları 665 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir [64]. Deneyde kullanılan MM boyar maddenin kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Metilen mavisinin kalibrasyon grafiği

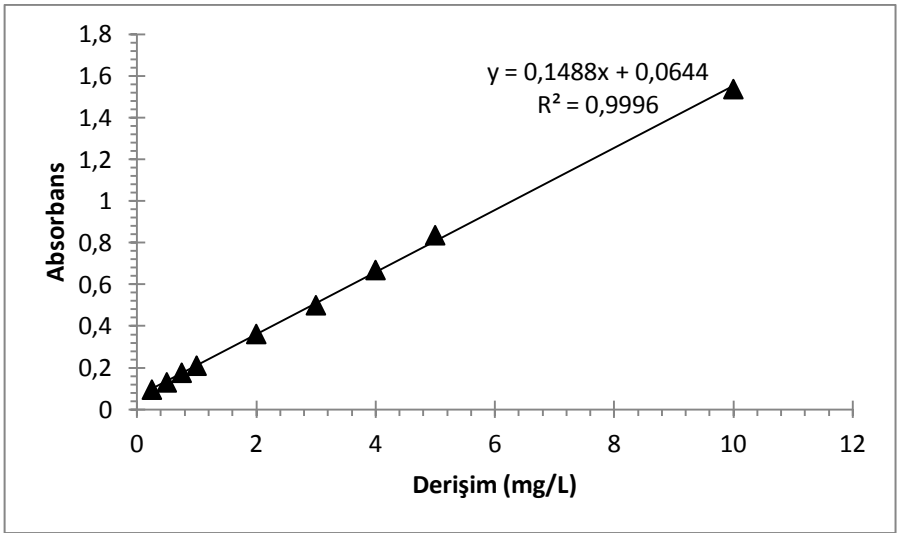
MM kalibrasyon grafiğinin R^2'si 0,9997 olarak hesaplanmıştır. MYO'nun spektrum taraması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Malahit yeşil okzalatın spektrum taraması

MYO'nun literatürde ki maksimum adsorbans dalga boyu değerleri 615 nm ve 425 nm verilmektedir [65].

Şekil 3.3.'te görülen spektrum taramasında 425 nm deki piki 615 nm dalga boyundakine göre daha düşük absorbans vermekte ve düşük derişimlerde bu dalga boyundaki pik görülmemektedir. Bundan dolayı çalışmamızda MYO için maksimum dalga boyu 615 nm olarak belirlenmiştir. MYO'nun kalibrasyon grafiği Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

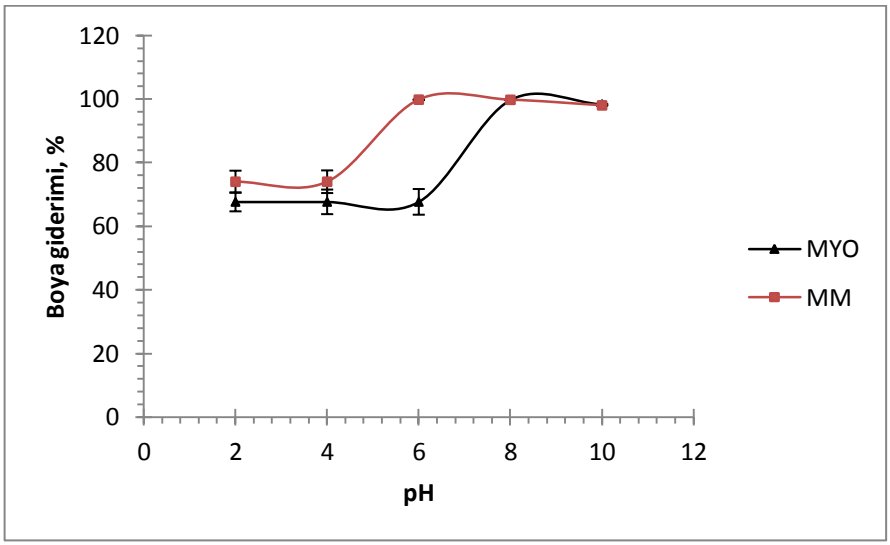


Şekil 3.4. Malaşit yeşil okzalatın kalibrasyon grafiği

Deneyde kullanılan kalibrasyon grafiğinin eğrisinden R^2 0,9996 olarak belirlenmiştir.

3.2. Adsorpsiyon Üzerine pH Değişiminin Etkisi

Boya adsorpsiyonunda en önemli faktörlerden biri pH değişiminin etkisidir. Sulu çözeltiden boya adsorpsiyonu üzerine pH değişim etkisi, 250 mL hacminde ki erlenlerde 25 mL 200 mg/L konsantrasyonunda boyar madde çözeltileri üzerine 300 mg atık alınarak gerçekleştirilmiştir. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde pH etkisinin grafiği Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde pH etkisi. Deney koşulları: 200 mg/L, 25 mL çözelti hacmi, 300 mg adsorban, 25°C, 500 rpm karıştırma hızı ve 45 dakika temas süresi.

Her bir deney için, en iyi adsorplamanın gerçekleşeceği pH değerini bulmak amacıyla çözelti pH'ları 2-10 aralığında 0,1 M HCI ve NaOH çözeltileri yardımıyla ayarlanmıştır. Deney oda sıcaklığında 500 rpm karıştırma hızında 45 dakika süreyle gerçekleşmiştir. Bu işlemden sonra santrifüjlenip UV küvetlerine konularak boyar madde derişimleri spektrofotometre de daha önceden belirlenmiş kalibrasyon grafikleri aracılığı ile boya giderim değerleri hesaplanmıştır.

Tahir ve arkadaşlarının 2006 yılında katyonik boyalar ile yaptıkları çalışmada, düşük pH'larda ki çalışmaların diğer pH'lara göre düşük olmasının nedeni, düşük pH'da ortama salınan H^+ iyonlarının, adsorban yüzeyinin daha fazla pozitif hale getirmesinden dolayı olduğunu belirtilmiştir [66]. MYO yapısında azot iyonu bulunduğundan dolayı katyonik bir boyadır. Bu sebeple elektrostatik olarak katyonları itme eğilimdedir. Bundan dolayı pozitif yüklü MYO molekülleri ile adsorban arasında bir itme söz konusu olacağından dolayı adsorplanan boya miktarında azalmaya neden olacaktır.

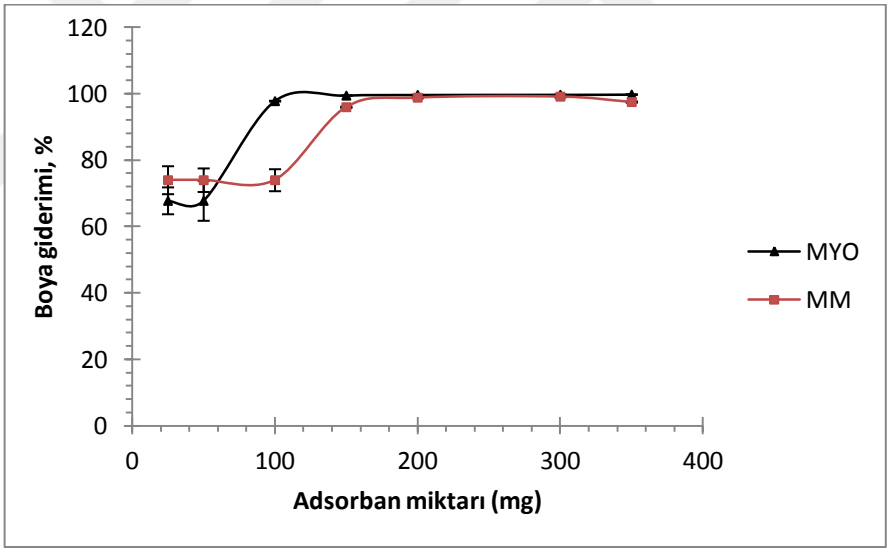
Franca ve arkadaşları 2010 yılında yaptığı katyonik boya giderim çalışmasında, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden biri olan pH etkisini incelenmiş ve pH 4.3-4.5 arasında maksimum boya gideriminin olduğunu tespit etmişlerdir. Bu aralıkta maksimum boya gideriminin sebebini, adsorban yüzeyinin ağırlıklı olarak negatif yüklü olmasından dolayı kullanılan boyanın katyonları ile yüzey arasında ki elektrostatik çekim kuvvetini arttırmış ve böylelikle maksimum tutunma sağlayarak en fazla boya gideriminin bu pH aralığında olduğu gözlenmiştir [54].

Şekil 3.5'de görüldüğü gibi pH'nın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Öncelikle MYO boya çözeltisi için bakıldığında pH 2, 4 ve 6'da adsorpsiyonun daha az olduğunu ve pH 6'dan sonra arttığı ve daha sonra diğer pH'lar da adsorpsiyonun sabit olarak devam ettiği görülmüştür. Aynı şekilde MM boya çözeltisi için de pH 2 ve 4'te adsorpsiyonun düşük olduğu, pH 4'den sonra arttığı ve sonra sabitlendiği gözlenmiştir. MYO için 4'te ki adsorpsiyonun az olması, ortama salınan H^+ iyonlarından dolayı adsorban yüzeyi daha fazla pozitif hale getirilmiş ve boya molekülleri ile adsorban arasındaki itme artmıştır. Dolayısıyla düşük adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Bir sonra ki deneyler için kullanılan en uygun pH'lar; MYO için 8, MM için 6 olarak belirlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi

Boya gideriminde adsorban miktar etkisini araştırmak için Menengiç kahve atıklarından, 25- 300 mg aralığında değişen miktarlar alınıp 200 mg/L MYO ve MM boya çözeltileri, oda sıcaklığında (25^{o}), 45 dakika ve 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde ki boya çözeltilerinin pH'sı, bir önce ki deneylerden elde edilen verilerden yola çıkılarak, MYO boya için pH 8 ve MM boyası için pH 6 olarak ayarlanmıştır. Her iki boya çözeltisinde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon boya giderim yüzdesi artmış belli adsorban miktarından (MYO için 150 mg, MM için 200 mg) sonra değişmemiştir. Şekil 3.6'te boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorban miktarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorban miktarı etkisi. Deney koşulları: 200 mg/L, 25,00 mL çözelti hacmi, 25^{o}C, 500 rpm karıştırma hızı ve 45 dakika temas süresi. MYO (pH 8), MM (pH 6)

Dong ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada madde miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığını gözlemlemiştir. Bu artışın sebebi ise adsorpsiyon oluşturma yeteneği olan gözenek miktarlarının artması ve daha sonra sabitlenerek ulaşılabilecek en maksimum seviyeye ulaştığı şeklinde açıklanabileceğini belirtmişlerdir [70].

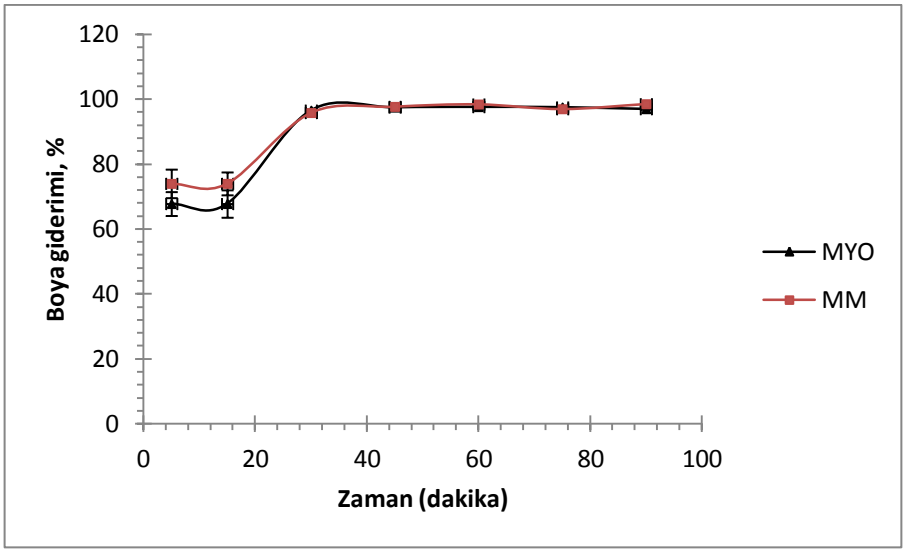
Hafiane ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları boya giderim çalışmasında, adsorban miktarının artmasıyla % boya gideriminin arttığını belirtmişlerdir. Bunun sebebi, adsorban miktarının artmasıyla yüzey alanının artacağı dolayısıyla aktif alanların sayısının artmasından dolayı % boya gideriminin arttığı belirtilmiştir [64,72].

Şekil 3.6 'da görüldüğü üzere MYO boya çözeltisi için boya giderim yüzdesi 150 mg adsorban kullanımına kadar artmış daha yüksek adsorban miktarlarında boya giderim yüzdesi sabitlenmiştir. Yine Şekil 3.6 'de MM boya çözeltisindeki boya giderim, 200 mg adsorban miktarında en yüksek değer elde edilmiştir. Adsorban miktarının artışı ile bu iki boyar maddedeki değerler sabitlenmiştir.

Sonra ki deneyler için MYO boyar madde için 150 mg, MM boyar madde için 200 mg adsorban miktarı kullanımı belirlenmiştir.

3.4. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Boya gideriminde ki en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Temas süresinin artmasıyla adsorplanan madde miktarı da hızla artar, belli bir süre sonra adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra adsorpsiyon kapasitesindeki artış yavaşlar ve fazla bir değişme olmaz. Menengiç kahve atığının, MYO ve MM ile adsorpsiyonu üzerine temas süresini incelemek amacıyla 5-90 dakika zaman aralıklarında deneyler yapılmıştır. Menengiç kahve atığının boyar maddeler ile adsorpsiyonu için 200 mg/L derişiminde MYO ve MM çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan boyar maddelerin hacmi 25 mL olup pH'sı sırasıyla 8 ve 6'ya ayarlanmış, adsorban miktarı sırasıyla 150 mg ve 200 mg alınmış ve 25^{o}C oda sıcaklığında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'te boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde temas süresinin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde temas süresinin etkisi. Deney koşulları: 200 mg/L, 25,00 mL çözelti hacmi, 25^{o}C, 500 rpm karıştırma hızı. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı)

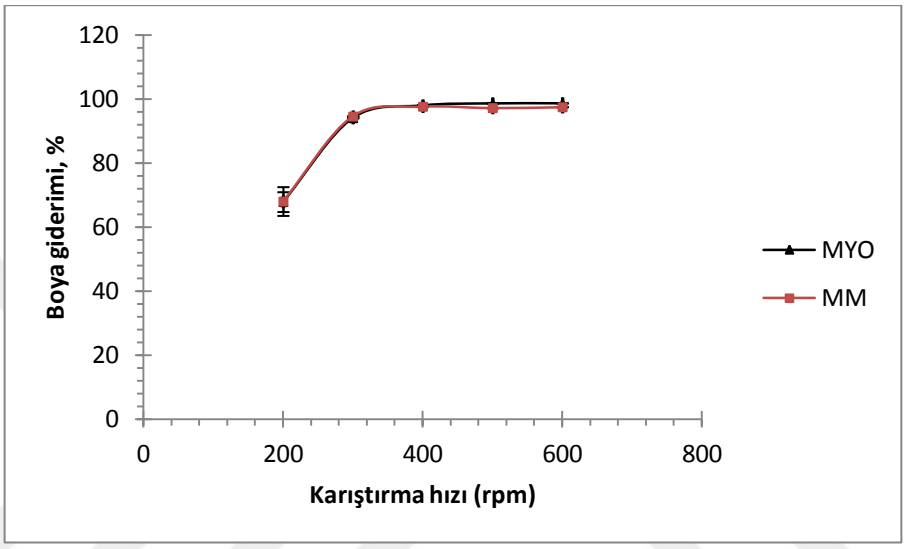
Her iki boya için karıştırma sürelerinin 45. dakikada sabitlendiği gözlenmiştir. Franca ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada, temas süresi arttıkça adsorpsiyonun artacağı ve bir süre sonra sabitleneceği belirtilmiştir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinin etkin adsorpsiyon merkezlerinde adsorplanacak bölgelerin kalmaması yani doygunluğa ulaşmasından dolayı kaynaklandığını açıklamışlardır [54].

Saka ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbanın boya çözeltisi ile 3 saatlik temas süresinde incelenmiş ve 120. dakikaya kadar boya giderilmesinin temas süresine bağlı olarak artmış olup 120. dakikadan sonra maksimum bir değere ulaştığını ve hemen hemen sabit hale geldiğini bulmuşlardır. Bunun sebebini, 120. dakika kadar yavaş yavaş doygunluğa ulaşması ve sonrasında adsorplanacak bölge kalmamasından dolayı sabitlendiğini açıklamışlardır [69].

Şekil 3.7'de görüldüğü üzere MYO ve MM için elde edilen en uygun temas süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Bu dakikada elde edilen boya giderim yüzdesinin maksimum olduğu belirlenmiştir.

3.5. Adsorpsiyon Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

200 mg/L derişimdeki MYO ve MM çözeltilerinden 25 mL alınarak pH'sı sırasıyla 8 ve 6'ya ayarlanmıştır. Ardından adsorban miktarları MYO ve MM için sırasıyla 150 ve 200 mg kullanılarak 45 dakika 25°C'de manyetik karıştırıcıda 200-600 rpm aralığındaki farklı karıştırma hızlarında karıştırılmıştır. Elde edilen değerlere ait eğriler Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde karıştırma hızının etkisi. Deney koşulları: 200 mg/L, 25 mL çözelti hacmi, 25°C, 45 dakika temas süresi. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı)

Gürses ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada belli bir karıştırma hızına kadar hız arttıkça adsorpsiyonun arttığını daha sonra sabitlendiğini gözlemişlerdir. Bunun sebebini, boyar madde iyonlarının adsorpsiyon eğilimine yükselmesi ile adsorban ve boyar madde iyonlarının benzer hızlarda hareket etmesi (örneğin kahve atıkları etrafında sabit bir filmin oluşması) ile bağlantılı olabileceğini belirtmişlerdir. Hızı 400 rpm'e artmasıyla kahve atıkları etrafında oluşan sabit film deformasyona uğramış ve bu sebeple adsorpsiyonun artmasına neden olmuştur [68].

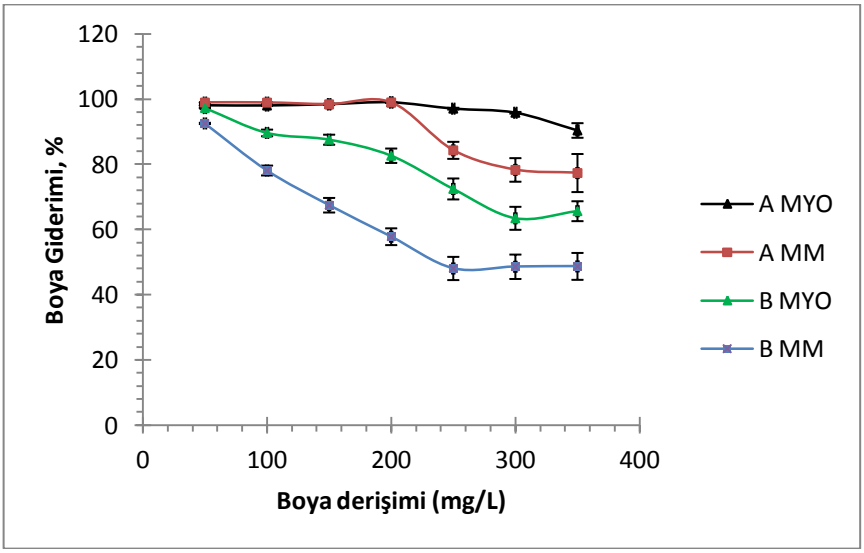
Saka ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında, karıştırma hızının adsorpsiyona olan etkisini incelemişler ve karıştırma hızının artmasının adsorpsiyon hızını arttırma etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Bunun sebebi, karıştırma hızının artması ile adsorban partiküllerinin etrafında bulunan kütle transferine karşı

film direnci azalmakta bu nedenle de boya moleküllerinin emilimini arttırdığını belirtmişlerdir [69].

Şekil 3.8'de görüldüğü üzere MYO ve MM boya çözeltileri için en uygun karıştırma hızı 400 rpm olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalar bu hızda gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının adsorpsiyon sürecine etkisine ait olan şekillerde 400 rpm e kadar boya giderminde bir artıştan sonra boya giderimi yüzde değerinde sabitlenme görülmüştür. Daha önceki denemelerde 500 rpm kullanılmıştır ancak 400 rpm kullanımında da benzer sonuçlar aldığımızdan ve daha düşük maliyet getrisinden dolayı düşük karıştırma hızı kullanılması uygun görülmüştür .

3.6. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boya Derişimi Etkisi

MYO boyar maddenin başlangıç derişimine etkisini incelemek için, pH değeri 8, adsorban miktarı 150 mg, 400 rpm karıştırma hızı, 45 dakika temas süresi sabit tutulmuştur. MM boyar maddenin başlangıç derişimine etkisini incelemek için, pH değeri 6, adsorban miktarı 200 mg, 400 rpm karıştırma hızı, 45 dakika temas süresi sabit tutulup; başlangıç boyar madde derişimleri her iki boyar madde için 50-350 mg/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır.



Şekil 3.9. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde boya derişim etkisi. Deney koşulları: 25 mL çözelti hacmi, 25°C, 45 dakika temas süresi, 400 rpm karıştırma hızı. A-) MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), A-) MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı), B-) MYO (pH 8, 50 mg adsorban miktarı), B-) MM (pH 6, 50 mg adsorban miktarı)

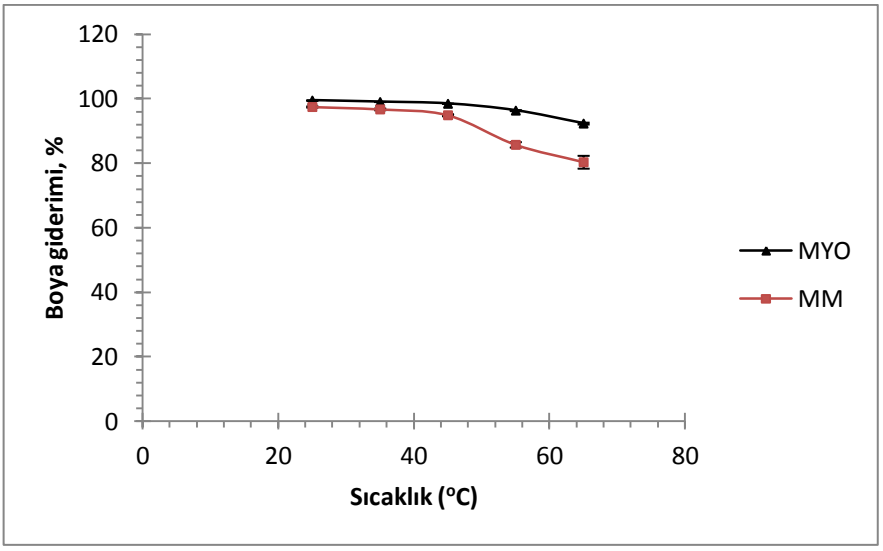
Hafiane ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları boya giderim çalışmasında, başlangıç boya derişim etkisi incelenmişdir. Bu incelemeler de başlangıç boya derişim değerleri 80-400 mg/L arasında kullanılmış olup dengeye ulaşmak için kullanılması gereken boya çözelti derişimlerinin, başlangıçta ki boya derişimine bağlı olduğu belirtilmiştir. Boyanın cinsi ve kullanılan adsorbana bağlı olarak, ilk adsorpsiyonun hızlı olduğunu daha sonra sabit veya kademeli olarak yavaşlayacağından dolayı daha az adsorpsiyon işlemi oluşacağı söylemişlerdir [72].

Dong ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada, adsorpsiyon işleminde başlangıç boya derişimi arttıkça adsorpsiyonun azaldığını belirtmişlerdir. Bunun sebebini ise kullanılan başlangıç boya derişimlerin doygun hale geldiği için çok fazla bir artış gözlenemeyeceği şeklinde ifade etmişlerdir [67].

Söz konusu yaptığımız çalışmada kullandığımız her iki boya için; 200 mg/L de maksimum boya gideriminin sağlandığını, 200 mg/L den sonra belirgin olmayan azalma meydana geldiği Şekil 3.9.'deki A ile gösterilen grafiklerde gözükmektedir. Bundan dolayı madde miktarı azaltılarak tekrar aynı derişimlerde deneyler yapılmış ve adsorpsiyon boya giderim yüzdesinin belirgin şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinde ki aktif bölgelerin daha fazla bulunmaması şeklinde açıklanabilir.

3.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde en önemli faktörlerden biri ise sıcaklığın etkisidir. Bunun sebebi, adsorpsiyonun tipini karakterize etmesidir. Sıcaklığın artması ya da azalmasıyla, adsorpsiyonun ekzotermik veya endortermik olmasına neden olmaktadır. MYO ve MM boyar maddeler kullanılarak, Menengiç kahve atıklarının adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisini incelemek için 25 ile 65 derece arasında ki sıcaklıklarda MYO boyar maddesi için pH değeri 8, adsorban miktarı 150 mg ve temas süresi 45 dakika olarak sabit tutulmuştur. MM boyar maddesi için: pH değeri 6, adsorban miktarı 200 mg ve temas süresi 45 dakika olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler hesaplanmış ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde sıcaklığın etkisi. Deney koşulları: 200 mg/L, 25 mL çözelti hacmi, 45 dakika temas süresi, 400 rpm karıştırma hızı. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı)

Saka ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında, sıcaklıklığın etkisini incelemiş ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığı işaret edilmiştir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerdeki herhangi bir değişimin gözlenmediği şeklinde belirtmişlerdir. Buna göre yaptığımız çalışma da MYO boyar maddesi için herhangi bir değişimin gözlenememesi adsorban yüzeyinde aktif bölgenin değişmediğinden dolayı adsorpsiyon işleminde herhangi bir değişime neden olmadığı şeklinde ifade edilebilir. MM boyar madde ile yapılan deneyde, 55 dereceden sonra düşüş gerçekleştiği gözlenmektedir. Bunun sebebi adsorban yüzünde bulunan aktif bölgelerin değiştiği ve bu değişime bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla adsorbanı çevreleyen sınır tabaka kalınlığının artması sonucu adsorplanan madde için kütle transfer dirençlerinin artması şeklinde açıklanabilir [69].

Şekil 3.10.'da görüldüğü üzere bir sonra ki denemeler de, deney sıcaklığı oda sıcaklığında (25^{o}C) gerçekleştirilmiştir.

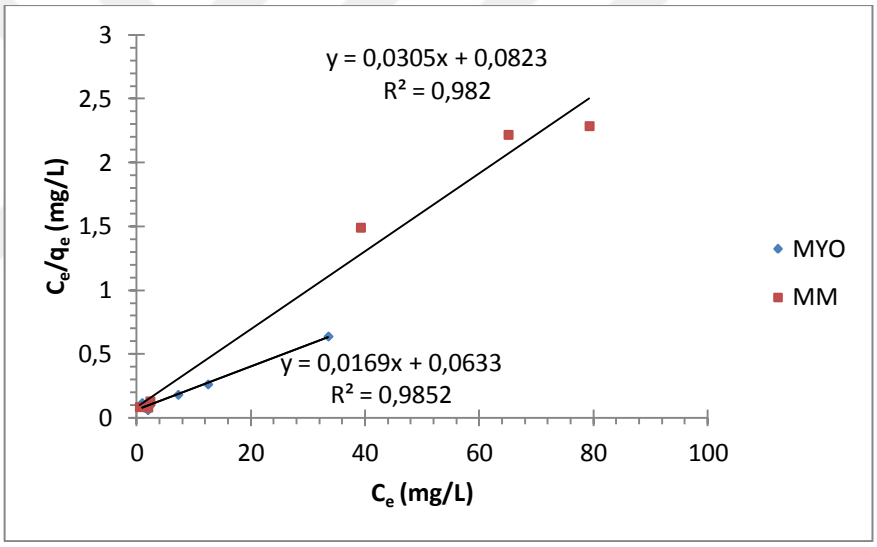
Tüm bu sonuçlara göre Menengiç kahve atığı için adsorpsiyon koşulları: 25 mL MYO boya çözeltisinde, pH 8; temas süresi 45 dakika, adsorban miktarı: 150 mg, 400 rpm karıştırma hızı ve 25^{o}C şeklinde belirlenmiştir. Bu şart altında adsorpsiyon deneyi yapıldığında %99,62 ± 0,05 (ortalama ± standart sapma)'lık MYO boya gideriminin gerçekleştiği belirlenmiştir. 25 mL MM boya çözeltisinde, pH 6, temas

süresi 45 dakika, adsorban miktarı: 200 mg, 400 rpm karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıkta bulunmuştur. Bu şart altında adsorpsiyon deneyi yapıldığında %96,54 ± 0,21 (ortalama ± standart sapma)'lük bir boya gideriminin gerçekleştiği bulunmuştur.

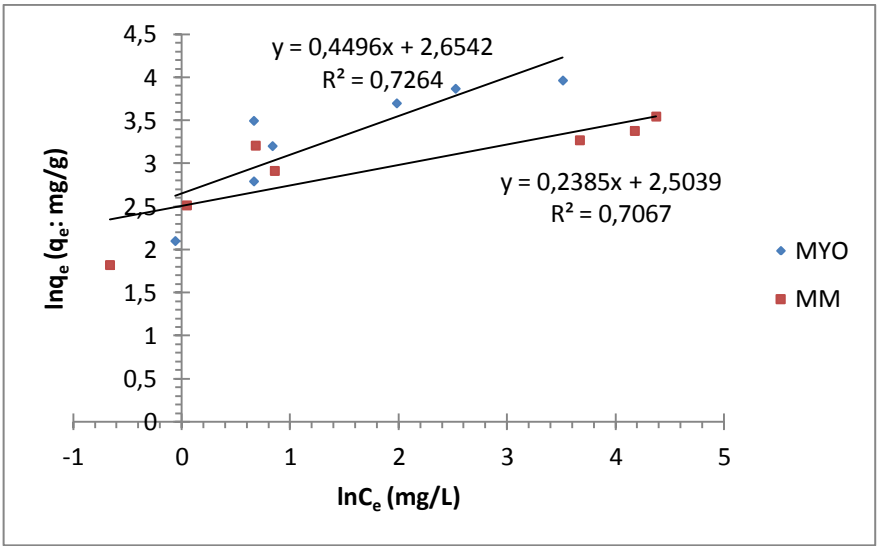
3.8. İzoterm Çalışmaları

Menengiç kahve atığının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla MYO ve MM boyar maddeleri ile farklı başlangıç boya derişimlerinde ki adsorpsiyon işlemlerinin denge eğrilerini en iyi temsil eden korelasyonu belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır.

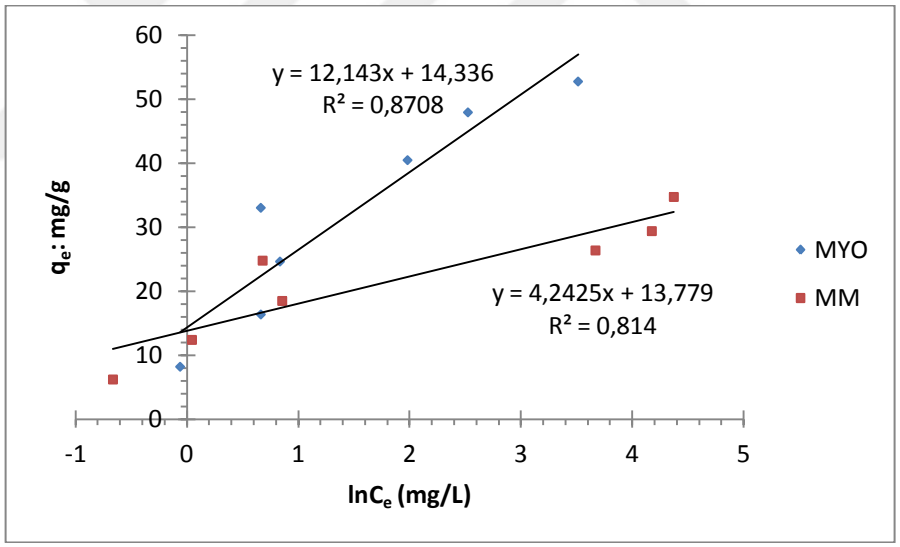
MYO ve MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'de çizilmiştir.



Şekil 3.11. MYO ve MM boya çözeltileri için 25°C'de Menengiç kahve atığı üzerine Langmuir izotermi. Deney koşulları: 25 mL çözelti hacmi, karıştırma hızı: 400 rpm, temasi süresi: 45 dakika. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı)



Şekil 3.12. MYO ve MM boya çözeltileri için 25°C 'de Menengiç kahve atığı üzerine Freundlinch izotermi. Deney koşulları: 25 mL çözelti hacmi, karıştırma hızı: 400 rpm, temasi süresi: 45 dakika. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı).



Şekil 3.13. MYO ve MM boya çözeltileri için 25°C'de Menengiç kahve atığı üzerine Temkin izotermi. Deney koşulları: 25 mL çözelti hacmi, karıştırma hızı: 400 rpm, temasi süresi: 45 dakika. MYO (pH 8, 150 mg adsorban miktarı), MM (pH 6, 200 mg adsorban miktarı)

MYO ve MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. MYO ve MM boya çözeltilerinin adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

	Langmuir Sabiti				Freundlich Sabiti			Temkin Sabiti		
	R^2	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (mg/g)	1/n	R^2	K_t (L/g)	B
MYO	0,9852	59,17	0,2669	0,0184	0,7264	14,21	0,4496	0,8708	3,25	12,14
MB	0,9915	32,68	0,4873	0,0102	0,7067	12,23	0,2385	0,8140	25,79	4,24

Tablo 3.2.'de verilen izoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları MYO ve MM'nin Menengiç kahve atıkları ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler neticesinde Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde gerçekleştiğinin yanı sıra tek tabakalı olduğunu göstermektedir. Ayrıca R_L değerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyon izotermine elverişliliğini işaret etmektedir [70].

3.9. Kinetik Çalışmaları

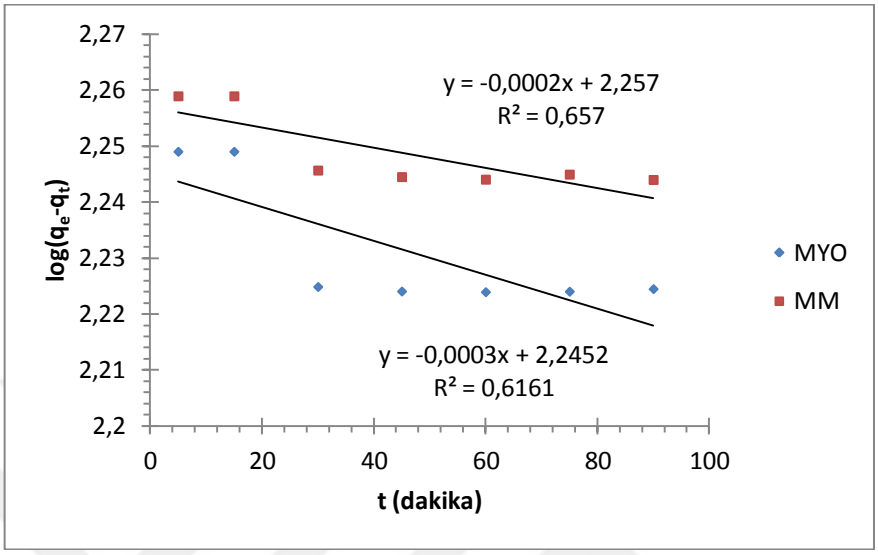
Kinetik çalışması, adsorpsiyon karakterine dair bilgi edinmek amacıyla yapılan çalışmalardır.

Bu çalışma sayesinde deneysel verilerin kinetik modellere olan uygunluğu araştırılmaktadır. Bu amaçla Menengiç kahve atıkları uyumu üzerine MYO ve MM adsorpsiyonu, birinci ve ikinci dereceden yalancı modelle incelenmiştir. Bu çalışmada, kinetik modeller için 200 mg/L başlangıç boyar madde derişimlerinde çalışmalar yapılmıştır. MYO ve MM boya çözeltilerinin kinetik sabitleri Tablo 3.2.'de gösterilmiştir.

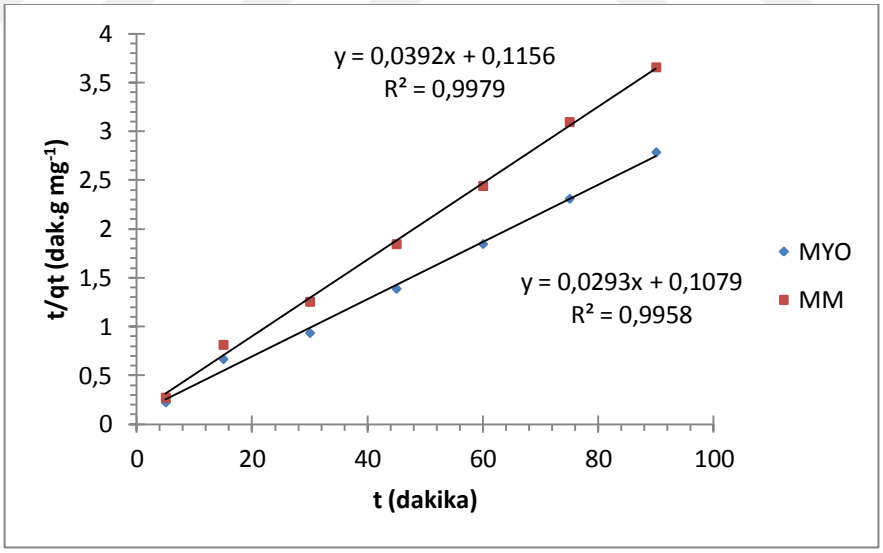
Tablo 3.2. MYO ve MM boya çözeltilerinin kinetik sabitleri

Boya derişimleri(mg/L)	Birinci derece yalancı kinetiği			İkinci derece yalancı kinetiği		
	R^2	$k_1(dak^{-1})$	$q_e(mg.g^{-1})$	R^2	$k_2(g.mg^{-1}.dak^{-1})$	$q_e(mg.g^{-1})$
MYO (200)	0,6161	0,0001	175,9	0,9958	0,0079	34,13
MM (200)	0,6570	0,0002	180,7	0,9979	0,0133	25,51

Menengiç kahve atığının MYO ve MM ile adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik eğrileri Şekil 3.14'de, yalancı ikinci dereceden kinetik eğrileri Şekil 3.15'de çizilmiştir.



Şekil 3.14. MYO ve MM boya çözeltisi için 25°C'de Menengiç kahve atığı üzerine adsorpsiyonunun birinci derece yalancı kinetiği.



Şekil 3.15. MYO ve MM boya çözeltisi için 25°C'de Menengiç kahve atığı üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece yalancı kinetiği.

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) değerleri incelendiğinde, her iki boyar maddenin sulu çözeltilerinden Menengiç kahve atıkları adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmektedir. Buda

Menengiç kahve atıkları ile MYO ve MM boyar maddeler arasında kimyasal bir aktivasyon olacağına işaret etmektedir [68].

3.10. Termodinamik Çalışmaları

Adsorpsiyon doğasını tanımlamak ve anlamak için termodinamik analiz önemli olan diğer faktörlerden biridir. Sıcaklığın etkisi Van't Hoff eşitliği ile belirlenmektedir. Sıcaklık etkisinin, adsorpsiyon prosesi üzerinde ki etkileri ve termodinamik olarak fizibilitesini belirlemek için; Gibbs serbest entalpisi (ΔG^o), adsorpsiyon entropisi (ΔS^o) ve adsorpsiyon entalpisi (ΔH^o) değerleri hesaplanıp kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Malaşit yeşil okzalat boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık	**K_c**	**ΔG^o (kj.mol^{-1})**	**ΔH^o (kj.mol^{-1}) (25^{o}C)**	**ΔS^o (J.mol^{-1}.K^{-1}) (25^{o}C)**	**R^2**
25 ^{o}C	34,41	-8,771	-58,83	-0,1669	0,9821
35 ^{o}C	17,57	-7,344			
45 ^{o}C	10,99	-6,340			
55 ^{o}C	4,457	-4,077			
65 ^{o}C	2,018	-1,974			

Tablo 3.4. Metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık	**K_c**	**ΔG^o (kj.mol^{-1})**	**ΔH^o (kj.mol^{-1}) (25^{o}C)**	**ΔS^o (J.mol^{-1}.K^{-1}) (25^{o}C)**	**R^2**
25 ^{o}C	4,897	-3,938	-98,78	-0,2909	0,9736
35 ^{o}C	3,739	-3,379			
45 ^{o}C	2,352	-2,262			
55 ^{o}C	0,7537	0,7713			
65 ^{o}C	0,5121	1,881			

Denklem (1.11)'e göre çizilen grafikten elde edilen termodinamik parametreler yardımıyla termodinamik mekanizması anlaşılmıştır. Tablo 3.3 ve 3.4'te 25^{o}C'de her iki boya türü için de yüksek K_c değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun

anlamı, MYO ve MM boyar maddelerinin Menengiç kahve atıklarına bağlanma affinitesi ile ilişkilidir.

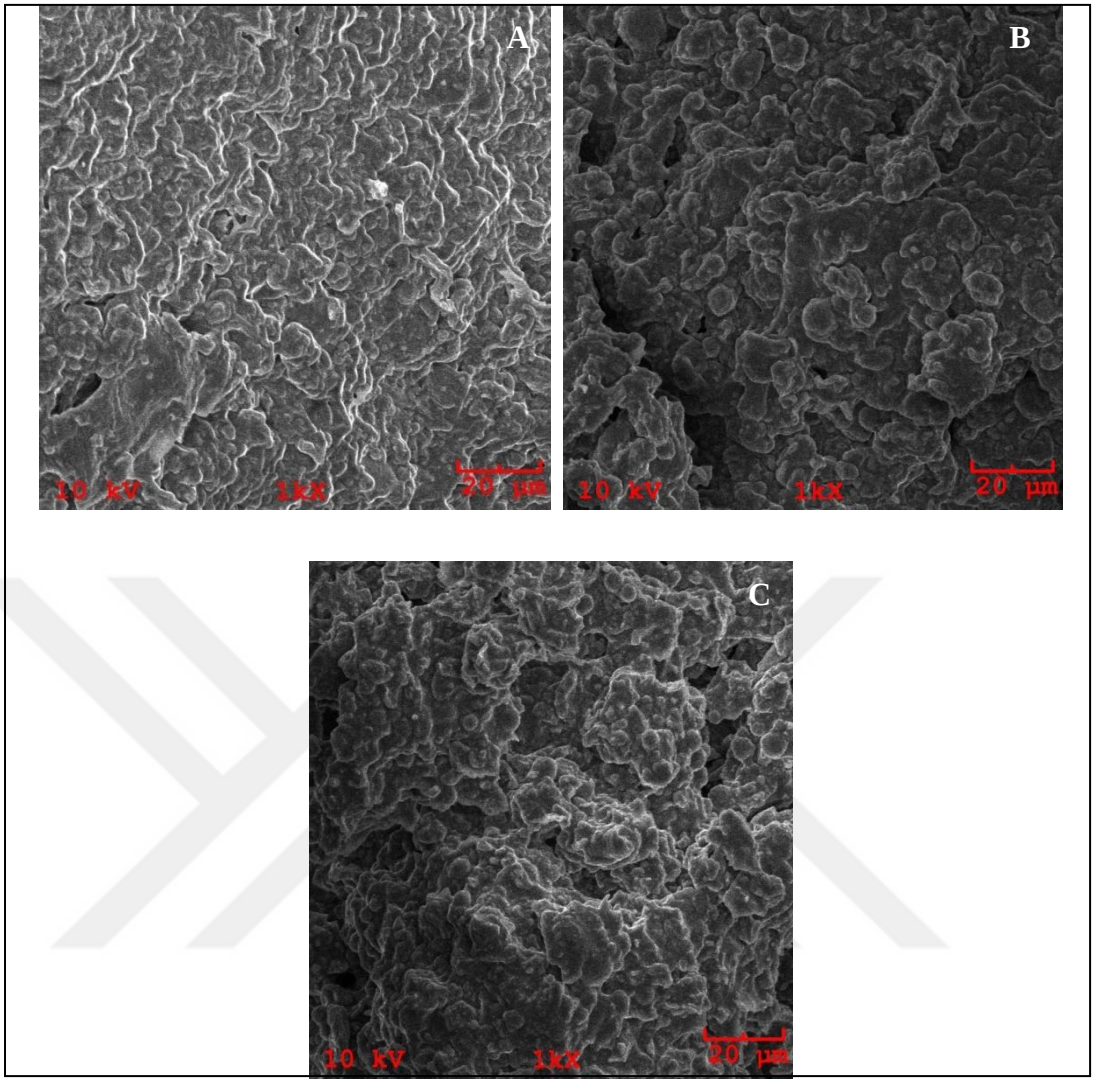
MYO ve MM boyar maddelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar neticesinde MYO için aktivasyon enerjisi 17,08 kJ/mol, MM için aktivasyon enerjisi 13,93 kJ/mol bulunmuştur.

Bu sonuçlara bakılarak, ΔH^o'ın her iki boyar maddenin adsorpsiyonu için negatif değere sahip olması, adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir. ΔG^o negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Her iki boyar maddenin ΔS^o değerlerinin negatifliği, adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu ve sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermiştir [68].

3.11. Adsorban Karakterizasyon

3.11.1. SEM analizi

Menengiç kahve atık taneciklerinin belli oranlarda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı görülebilmektedir. SEM görüntülerinde tam olarak partikül boyut dağılımı net olarak elde edilmese de bu konuda fikir sağlamaya yardımcı olmaktadır. Adsorban olarak kullanılan Menengiç kahve atığının, adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki boya yüklü adsorbanın 1kX SEM görüntüleri Şekil 3.14'de gösterilmiştir.

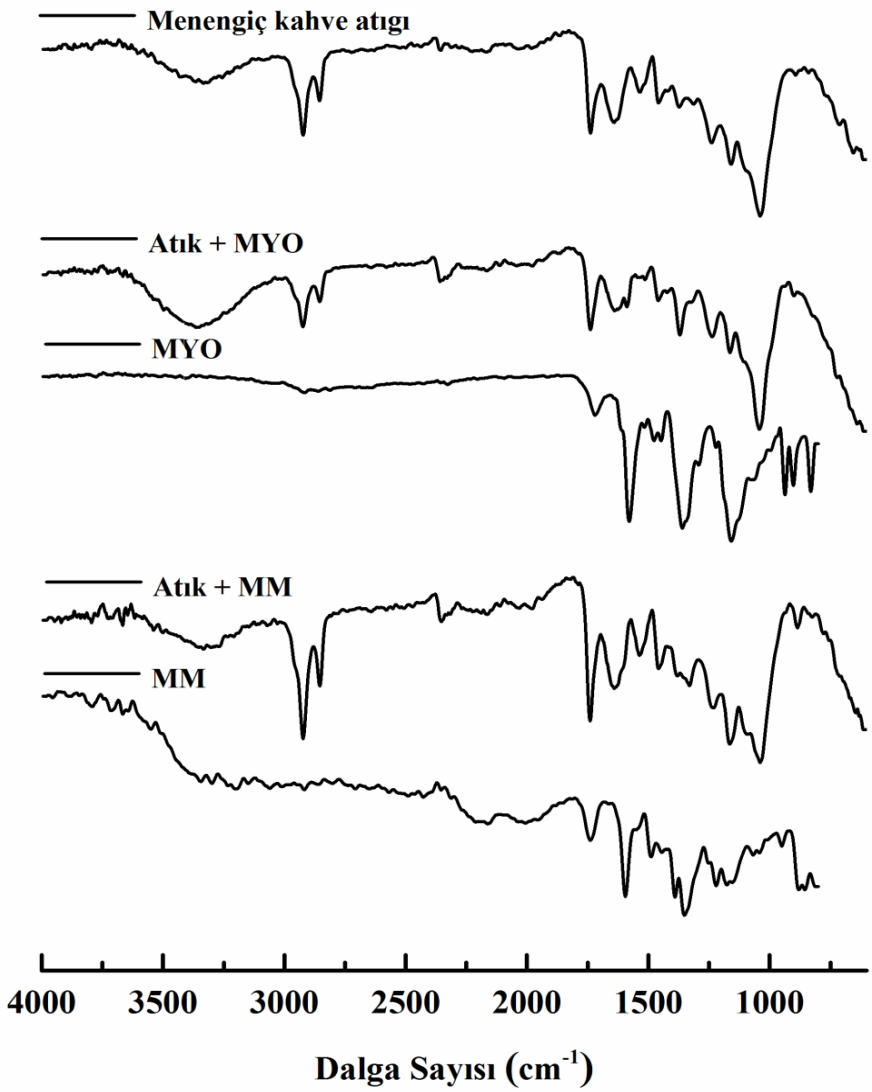


Şekil 3.16. Menengiç kahve atıklarının boyama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri A-) Menengiç kahve, B-) MYO boyama sonrası, C-) MM boyama sonrası

Şekil 3.16'da görülen Menengiç kahve atığının adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelediğinde taneciklerin daha küçük olduğu ve topaklaşmanın olmadığı gözlenmiştir. Partiküllerin gözenekleri boyalı adsorbana göre daha çok olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafı incelendiğinde, her ikisinde de partiküllerin birbirine daha yaklaştığı ve MM içeren adsorbanın topaklaşmasının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Boya maddesi yüzey gözeneklerini kaplayarak yüzeyde topaklaşmasına neden olabilmektedir [73,74].

3.11.2. FT-IR analizi

Menengiç kahve atıklarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spekturumlar Şekil 3.17'de gösterilmektedir. FTIR, karakteristik fonksiyonel grupları belirlemek için önemli bir tekniktir.



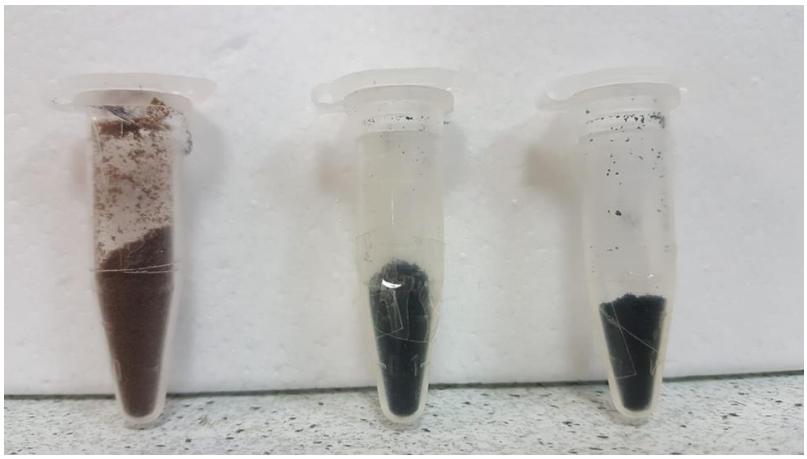
Şekil 3.17. MM'nin, MYO'nun, Menengiç kahve atığının ve boya adsorpsiyon sonrası Menengiç kahve atığının spektrumu

FT-IR spektrumlarında görülülen 3400 cm^{-1}'lerde ki yayvan pik OH^- gruplarının Menengiç kahve atıklarının ve adsorpsiyon sonrası boya yüklü adsorbanda da bulunduğu gözlenmiştir. MYO ve MM boyalarında bu bölgede OH^-'a ait pik görülmemiştir. 2900 cm^{-1}'lerde görülen şiddetli ikili pik yapıdaki $-CH_3$ ve $-CH_2$ bağlarının gerilim titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yine MM ve MYO boyalarına ait spektrumda bu bölgedeki pikin şiddeti çok düşüktür. 1700 cm^{-1}'lerde

görülen C=O pikine ait olduğu düşünülmektedir [75] ve 1600 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1}'ler de arasında görülen piklerinde adsorbanda bulunan yağ bileşiklerinden kaynaklandığı öngörülmektedir [67].

1134 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında Menengiç kahve atıklarınında pik gözüktüğü gözlenmiş fakat bu pikin MM ile adsorpsiyon sonrası olmadığı gözlenmiştir. Menengiç kahve atığında; 1300 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} arasında yarılmış pikin görüldüğü fakat aynı şekilde bu pikin MM ile adsorpsiyon sonrasında ve MM boya spektrumda gözlenmemiştir.MM ve MM atıkta ki 3780 cm^{-1} lerde gözüken küçük şiddetteki pikler, kahve atığında net görülmemektedir.

MYO yüklü adsorbanın spektrumu, 1300 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} arasında boya giderim sonrasında pik değişiminin olduğu gözlenmiştir. MYO boyasına ait bu bölgede ki pik, atık MYO spektrumunda da görülmektedir. Menengiç kahve atığı spektrumunda gözüken 1570 cm^{-1} de ki pikin MYO boya giderimi sonrasında gözükmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre boyanın adsorpsiyon işleminden sonra yapıda bulunduğu düşünülmektedir. Şekil 3.18'de de adsorpsiyon öncesi ve boyanın Menengiç kahve atığının üzerine boyaların adsorbe olduğu gözle görülmektedir.



Şekil 3.18. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası boyanın Menengiç kahve atığının üzerine etkisi

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Menengiç (*Pistacia terebinthus*) kahvesi son yıllarda artan tüketimi ile dikkat çeken bir içecek türü olmasının yanı sıra bol olarak bulunabilecek atıklardan biridir ve bu çalışmada Malaşit yeşil okzalat ve Metilen mavisi boyar maddelerinin giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon üzerine pH etkisinin bir fonksiyonu olarak boya derişimi, sıcaklık, temas süresi, karıştırma hızı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. En uygun adsorpsiyon koşullarının MYO boyar maddesi için; 200 mg/L başlangıç boya derişimi, 400 rpm karıştırma hızı, 150 mg adsorpsiyon miktarı, pH 8 ve 25^{o}C ± 0,5^{o}C sıcaklıkta % 99,59 ± 0,05 (ortalama ± standart sapma) ve , MM için ise; 200 mg/L başlangıç boya derişimi, 400 rpm karıştırma hızı, 200 mg adsorpsiyon miktarı, pH 6 ve 25^{o}C sıcaklıkta % 96,54 ± 0,21 (ortalama ± standart sapma) olarak belirlenmiştir.

İzoterm incelemelerine göre, MYO ve MM boyar maddelerinin Menengiç kahve atığı üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğu gözlenmiştir.

MYO ve MM boyar maddelerinin Menengiç kahve atığı üzerine adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. İkinci dereceden kinetiğe uyması, çalışmada kullanılan boyar maddeler ile adsorban arasında kimyasal aktivasyon olduğunu işaret etmektedir.

Termodinamik incelemelerine göre, MYO ve MM boyar maddelerin Menengiç kahve atığı üzerine adsorpsiyonun da ΔG^0, ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif olduğu, adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve düzensiz bir yapıda gerçekleştiği belirlenmiştir. MYO ve MM boyar maddelerin Menengiç kahve atığı üzerine aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve sırasıyla 17,08 kJ/mol ve 13,93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan bu çalışma neticesinde Menengiç kahve atığının boyar madde kirliliklerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımının etkili olacağı ve aynı zaman da ucuz, bol bulunabilen bir materyal olmasından dolayı tercih

edilebileceği yönünde sonuç çıkarmak mümkündür. Atık durumda bulunan malzemenin değerlendirilmesinde çalışmanın önemli artılarından biridir.

KAYNAKLAR

[1] Uçar D., Tekstil endüstrisi atıksularındaki reaktif boyaların giderilmesinde alternatif düşük maliyetli adsorbantların kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 2009, 252216.

[2] Cebecioğlu N. F., Reaktif orange 14 ve reaktif blue 2 tekstil boyalarının beyaz çürükçül *Fungus Lentinus Concinnus* ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 303507.

[3] Forgacs E., Cserhati T., Oros G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 2004, **30**, 953–971.

[4] Kestioğlu K., Yalılı M., Yüksek KOİ içerikli tekstil atık sularının kimyasal çökeltim ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliği. *Ekoloji*, 2006, **59**, 27-31.

[5] Koçkaya G., Anilin mavisinin atıksulardan uzaklaştırılmasında yeni bir Adsorbent Kullanımı , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016, 421198.

[6] Özcan, C., Semizotu, Isırgan otu, Menengiç ve Kuşburnu gibi tıbbi ve aromatik bitkilerde flavonollerin HPLC-MS ile tayini, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2009, 245665.

[7] http://dergipark.gov.tr/download/article-file/303670 (Ziyaret tarihi: 06.02.2017)

[8] Kaya F., Menengiç tohumlarından yağ ekstraksiyonu şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2012, 315714.

[9] Topçu G., Ay M., Sarıkürkcü C., Öztürk M., Uluben A., A new flavone from antioxidant extracts of Pistacia terebinthus , *Food Chemistry*, 2007, **103**, 816–822.

[10] http://www.ivek.org.tr/menengic-kahvesi-131h.html (Ziyaret tarihi: 06.02.2017)

[11] http://aves.erciyes.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=3&USER=21543 (Ziyaret tarihi: 06.03.2017

[12] Demir İ. H., Sulu çözeltilerden bazik tekstil boyarmaddelerin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2013, 337861.

[13] Zee, van der, F.P., Anaerobic azo dye reduction, Tesis Doctoral, Wageningen University, Institute of Science, Holland, 2002.

[14] Özcan , Y., Ulusoy, E., Tekstil elyaf ve boyama tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1978, **39**, 371-376.

[15] http://textilelearner.blogspot.com/2011/03/defination-properties-working-proced ure_7918.html (Ziyaret tarihi: 25.04.2017)

[16] https://en.wikipedia.org/wiki/Malachite_green (Ziyaret tarihi: 12.10.2017)

[17] http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927 (Ziyaret tarihi:12.10.2017)

[18] http://fbed.balikesir.edu.tr/index.php/dergi/article/view/295 (Ziyaret tarihi:12.10.2017)

[19] http://www.turkelhalilari.gov.tr/sayfalar.php?language=tur&icerik=dogalboyam acilik/dogal-boyamacilikta-mordanlama (Ziyaret tarihi: 21.04.2017)

[20] http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1 (Ziyaret tarihi:12.10.2017)

[21] https://www.researchgate.net/post/Is_adsorption_classified_as_physical_treatment_or_chemical_treatment_and_why (Ziyaret tarihi: 15.04.2017)

[22] Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 1st ed., John Wiley and Sons, London, 1981.

[23] http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf (Ziyaret tarihi: 21.05.2017)

[24] Önalan F., Çeşitli tekstil boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunun kesikli sistemde karşılaştırmalı olarak incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2013, 348466.

[25] Kav M. F., Adana organize sanayi bölgesi atık su arıtma tesisi çıkış sularının ileri arıtma yöntemleri (Fizikokimyasal yöntemler: pıhtılaştırma - yumaklaştırma + perlit filtrasyon) kullanılarak tekstil endüstrisinde proses suyu olarak geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 283238.

[26] Slejko, F.L., Adsorption Technology, *A Step-by-step approach to process evaluation and application*, 2nd ed., Marcel Dekker. Inc., New York, 1985.

[27] Tatlı, İ., A., Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonun karşılaştırmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003, 131006.

[28] Radha A. M., Atık sularda karbon aerojel ile ağır metal tutunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 233868.

[29] Bahar N., Şeker pancarı küspesi modifiye ürünleriyle sulu ortamlardan bazik boyar maddelerin giderilmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2011, 284715.

[30] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, 5th ed., Baran Ofset, Ankara, 2004.

[31] Bıyıkoğlu M., Poli(2,5-Dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın fonksiyonlandırılması ve fonksiyonlandırmaların metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2011, 343307.

[32] Sülkü, S. A., Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 322664.

[33] Toku A., Bor mineralleri zenginleştirme prosesi atıklarının ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasın kullanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2013, 337866.

[34] Gupta, V. K., Jain, B. Varshney, S. and Saini, V. K., Removal of reactofix avy blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **307**, 326–332.

[35] http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1 (Ziyaret tarihi: 02.05.2017)

[36] https://www.researchgate.net/figure/223326621_fig1_Fig-1-The-IUPAC Classification-of-Adsorption-Isotherms-for-Gas-Solid-Equilibria-w-4-x (Ziyaret tarihi: 02.05.2017)

[37] Sayılı G., Modifiye edilmiş silika kaplı manyetik nano partiküllerin hazırlanması ve adsorbent olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011, 305350.

[38] Anjons F.S.C.,Vieria E.F.S., Cestari A.R., Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and termochemical data, *Journal of Colloid Interface Science*, 2002, **253**, 253-246.

[39] İlalan İ., Alfa hidroksi asitlerin adsorpsiyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017, 462904.

[40] Baylan N., Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özeliiklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 335918.

[41] Hameed B. H., Ahmad A. A. and Aziz N., Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash‖, *Chemical Engineering Journal*, 2007, **133**, 195 - 203.

[42] Uzunoğlu D., Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu ve ticari hidroksiapatit ile acid blue 121 boyar maddesinin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2014, 374414.

[43] Zhu, C. S., Wang, L. P., Chen, W., Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product, Peanut Hull, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**, 739-746.

[44] Ho, Y.S. and McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, **34**, 451-465.

[45] Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakedemiens*, 4rd ed., Handlingar, 1898.

[46] Akkoç Y., Yer fıstığı kabuğu, yer fıstığı kabuğu kömürü ve köpüğü üzerine cıbacton red C-2G'nin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2011, 287548.

[47] Kaya M., Rodamin b ve merosiyanin 540 dye bileşiklerinin kil (Ünye bentonit) içeren süspansiyonlarda moleküler adsorpsiyonu, agregasyonu ve fotofiziği, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2014, 361143.

[48] Ho, Y.S. and McKay, G., he kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 2000, **34**, 735-742.

[49] https://tr.wikipedia.org/wiki/Kahve#Etimolojisi (Ziyaret tarihi: 07.02.2017)

[50] Phatai P., Utara S., Hatthapanit N., Removal of methyl violet by adsorption onto activated carbon derived from coffee residues, *Advanced Materials Research Vols.*, 2014, **864**, 710-714.

[51] Kyzas Z. G.,Lazaridis K. N., Mitropoulos Ch. A., Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **189**,148–159.

[52] Ahmad A M.., Rahman K. N., Equilibrium, kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **170**,154–161.

[53] Baek, H. M., Ijagbemi, O., C., O, J., S., Kim, S., D., Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**, 820–828.

[54] Oliveria S.L., Franca S.A., Alves M.T., Rocha D.F.S., Evaluation of untreated coffee husks ad potential biosorents for treatment of dye contaminated waters,, *J. Hazardous Materials*, 2008, **155**, 507-512.

[55] Özcan M., Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia terebinthus L.*) growing wild in Turkey, *J. Sci. Food Agric.*, 2004, **84**, 517–520.

[56] Çağran F., ICP-OES ile menengiç ve ürünlerinde metal ve yarı metallerin tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 376147.

[57] Topçu G., Ay M., Sarıkürkcü C., Öztürk M., Uluben A., A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus* , *Food Chemistry*, 2007, **103**, 816–822.

[58] Kıvçak, B., Akay, S., Quantitative determination of a-tocopherol in *Pistacia lentiscus*, *Pistacia lentiscus var. chia*, and *Pistacia terebinthus* by TLC-densitometry and colorimetry, *Fitoterapia*, 2005, **76**, 62-66.

[59] Gogus, F., Ozel, Z., M., Kocak, D., Hamilton, F., J., Lewis, C., A., Analysis of roasted and unroasted *Pistacia terebinthus* volatiles using direct thermal desorption-GCxGC–TOF/MS, *Food Chemistry*, 2011, **192**, 1258-1264.

[60] Orhan., E., I., Senol, S., F., Gılpınar, R., A., Sekeroglı, N., Kartal, M., Sener, B., Neuroprotective potential of some terebinth coffee brands and the unprocessed fruits of *Pistacia terebinthus L.* and their fatty and essential oil analyses, *Food Chemistry*, 2012, **130**, 882-888.

[61] Özcanlı M., Keskin, A., Aydın, K., Biodiesel production from terebinth (*Pistacia Terebinthus*) oil and its usage in diesel engine, *International Journal of Green Energy*, 2011, **8**, 518-528.

[62] Özcanlı M., Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia Terebinthus L.*) growing wild in Turkey, *Science of Food and Agriculture*, 2004, **84**, 517-520.

[63] http://www.acttr.com/en/en-faq/en-faq-uv-vis/219-en-faq-what-kind-of-uv-vis-lamps.html, (Ziyaret tarihi: 07.05.2017).

[64] Franca, S., A., Oliveira, S., L., Ferreira, E., M., Kinetics and equilibrium studies ofmethylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 2009, **249**, 267-272.

[65] Guenfoud, F., Mokhtari, M., Akrout, H., Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters, *Diamond & Related Materials*, 2014, **46**, 8-14.

[66] Tahir, S., S., Rauf, N., Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 2006, **63**, 1842-1848.

[67] Baek, H., M., Ijagbemi, O., C., O, J., S., Kim, S., D., Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**, 820-828.

[68] Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca., The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B131**, 217-228.

[69] Özdemir, M., Durmuş, Ö., Şahin, Ö., Saka, C., Removal of methylene blue, methyl violet, rhodamine b, alizarin red, and bromocresol green dyes from aqueous solutions on activated cotton stalks, *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**, 13038-18048.

[70] Shamsizadeh, A., Ghaedi, M., Ansari, A., Azizian, S., Purkait, K., M., Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green oxalate: Non-linear kinetics and isotherm study, *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **195**, 212-218.

[71] Mittal, A., Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, malachite green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B133**, 196-202.

[72] Hafiane, A., Lafi, R., Fradj, B., A., Hameed, H., B., Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution, *Korean J. Chem. Eng.*, 2014, **31**, 2198-2206.

[73] Oliveira, E., W., Franca, S., A., Oliveira, S., L., Rocha, D., S., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**, 1073-1081.

[74] Kyzas, Z., G., Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions, *Materials*, 2012, **5**, 1826-1840.

[75] Nitayaphat, W., Jintakosol, T., Engkaseth, K., Wanrakakit, Removal of methylene blue from aqueous aolution by coffee residues, *Chiang Mai J. Sci.*, 2015, **42**, 407-416.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Bozbaş Karayünlü S., **Karabulut M.,** Cu(II) İyonlarının Amino Asit İçeren Sentez Biyosorban ile Zenginleştirilmesi, *IV. Eser Analiz Kongresi*, Sakarya, Türkiye 19-22 Mayıs 2016.

[2] Bozbaş Karayünlü S., **Karabulut M**., Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden Tirozin İçeren İnorganik-Organik Biyosorban İle Uzaklaştırılması, *8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Isparta, Türkiye, 30 Mayıs- 3 Haziran 2016.

[3] Yıldız Canan B., **Karabulut M**., Bozbaş Karayünlü S., Kayan A., New and Effective Material for Removal of Murexide Dye from Aqueous Solution, *10th Aegean Analytical Chemistry days International Conference*, Çanakkale, Turkey, 29 September-02 October 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammed KARABULUT, 1992 yılında Kocaeli'n de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Fatma Gözen Eralp İlköğretim Okulu'nda, liseyi Türk Kızılayı Kartal Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2010 yılında Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı.2013 yılında Erasmus programı kapsamında University of Warsaw, Departman of Chemistry'de 6 aylık eğitim gördü ve 2014 yılında Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında lisansüstü eğitimine başladı. Lisansüstü eğitimine devam etmektedir.