



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN/HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU BAZLI ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE METİLEN MAVİSİ BOYASININ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Noorjan Subhi Bahjat BAHJAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİANİLİN/HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU BAZLI ADSORBANLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE METİLEN MAVİSİ BOYASININ ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Noorjan Subhi Bahjat BAHJAT

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2018, 64 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Esra YEL
Dr. Öğr. Üyesi Alaaddin CERİT

Bu çalışmada, Hindistan cevizi kabuğu atığı (HCK), düşük maliyetli doğal adsorban malzemesi olarak geri kazandırılmıştır. Farklı oranlarda polianilin (PANI) bazlı PANI/HCK kompoztleri sentezlenmiştir. Kompozitlerin kimyasal yapıları FTIR ile aydınlatılmış, yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Kompozitler, sulu çözeltiden (MM) boyasının gideriminde uygulanarak adsorpsiyona farklı parametrelerin (pH, adsorban dozu, başlangıç boya konsantrasyonu, süre ve sıcaklık) etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve denge çalışmaları için değişik sıcaklıklarda kinetik ve sabit sıcaklıklarda izoterm çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen kinetik veriler, yaygın olarak kullanılan görünür birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerinin bağıntılarında değerlendirilerek hız parametreleri ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge değerleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır. PANI/%3 HCK adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi deneysel olarak 15.94 mg/g olarak bulunmuştur. PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 100 mg/g ve 36.23 mg/g olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: polianilin, Hindistan cevizi kabuğu atığı, Metilen Mavisi, adsorpsiyon

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE/COCONUT SHELL-BASED ADSORBENTS AND USING IN METHYLENE BLUE ADSORPTION

Noorjan Subhi Bahjat BAHJAT

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

Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2018, 64 Pages

Jury
Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Assoc. Prof. Dr. Esra YEL
Dr. Lecturer Alaaddin CERIT

In this study, coconut waste (CW) has been restored as low cost and natural adsorbent material. PANI/CW composites based on polyaniline (PANI) were synthesized at different mixing ratios. Chemical structures of the composites were investigated by FTIR, and surface morphologies were studied by SEM. The effects of pH, adsorbent dose, initial dye concentration, time and temperature on the Methylene Blue (MB) adsorption capacity of PANI/CW composites were investigated. For adsorption kinetics and equilibrium studies, kinetic and isotherm studies were carried out at different temperatures. The kinetic data obtained were evaluated in relation to commonly used pseudo first order and pseudo second order kinetic models, velocity parameters and correlation coefficients were determined. The adsorption behaviour was studied with the help of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The adsorption capasity of the PANI/%3 CW adsorbent was experimentally found to be 15.94 mg/g Maximum adsorption capacities were recorded as 100 mg/g and 36.23 mg/g for PANI/%30 CW and PANI/%60 CW, respectively. The reaction kinetics was confirmed to match with the pseudo second order kinetic model.

Keywords: polyaniline, coconut waste, Methylene Blue, adsorption

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım ve yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye, verdigi yardımları ve içten samimiyeti için değerli hocam Arş. Gör. Dr. Süheyla KOCAMAN'a, her zaman yanımda olan, daima destek veren ve yaşamım boyunca bana tüm şartları sağlayan çok değerli Aileme, rahmetli babam'a, canım annem'e ve biricik abim'e, eşsiz dostluğunu benden esirgemeyen Buse ZUNGUR'a ve diğer arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Noorjan Subhi Bahjat BAHJAT
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Boyar Maddeler 2
1.1.1. Metilen Mavisi (MM) 4
1.1.2. Bazik Mavi-16 4
1.1.3. Metil Turuncusu 5
1.2. Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler 6
1.2.1. Kimyasal yöntemler 6
1.2.2. Fiziksel yöntemler 7
1.3. Düşük Maliyetli Adsorbanlar 9
1.3.1. Hindistan cevizi kabuğu 10
1.3.2. Doğal killer 11
1.3.3. Çay atıkları 11
1.4. Adsorpsiyon izotermleri 12
1.4.1. Langmuir izotermi 13
1.4.2. Freundlich izotermi 14
1.4.3. Temkin izotermi 14

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **16**

2.1. Doğal Adsorbanlarla Çalışmalar 16
2.1.1. Hindistan cevizi bazlı adsorbanlarla yapılan bazı çalışmalar 16
2.1.2. Diğer doğal adsorbanlarla yapılan bazı çalışmalar 18
2.2. Polianilin Esaslı Kompozitlerle Yapılan Bazı Çalışmalar 20

3. MATERYAL VE YÖNTEM **24**

3.1. Kullanılan Maddeler 24
3.1.1. Anilin ve polianilin (PANI) 24
3.1.2. Hindistan cevizi kabuğu (HCK) 25
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullnılan Cihazlar 25
3.3. Adsorban Sentezi 25
3.3.1. Hindistan cevizi kabuğunun (HCK) hazırlanması (Karışım A_1) 26
3.3.1. Anilin çözeltisi (Çözelti A_2) 26
3.3.2. PANI/HCK kompozitleri 26
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları 27
3.4.1. MM çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyon eğrisi 27
3.4.2. Adsorpsiyon işlemi 28
3.4.3. Kinetik Çalışma 29
3.4.4. Termodinamik Çalışma 30
3.5. Yapılan Analizler 31
3.5.1. FTIR analizi 31
3.5.2. SEM analizi 31

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 32

4.1. Adsorban Karakterizasyonu 32
4.1.1. FTIR 32
4.1.2. SEM 33
4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları 34
4.2.1. MM adsorpsiyonuna pH etkisi 35
4.2.2. MM adsorpsiyonua adsorban dozunun etkisi 36
4.2.3. MM adsorpsiyonuna süre etkisi 37
4.2.4. MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyon etkisi 41
4.2.5. MM adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi 43
4.3. Adsorpsiyon izotermleri 44
4.4. Kinetik Çalışmalar 50
4.5. Termodinamik Çalışmalar 53
4.6. Farklı Tarımsal Atıkların Metilen Mavisi için Maksimum Adsorpsiyon Kapasiteleri 56

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57

ÖZGEÇMİŞ 64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

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

$\Delta H°$:standart entalpi değişimi

$\Delta S°$: standart entropi değişimi

C_e: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_o: başlangıç boyar madde konsantrasyon (mg/L)

k_1: görünür birinci dereceden kinetic modelinde hız sabiti (1/dk)

k_2: görünür ikinci dereceden kinetic modelinde hız sabiti (g/mg dk)

mg: miligram

mL: mililitre

g: gram

µ: mikro

λmax: boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu

dk: dakika

Kısaltmalar

MM: Metilen Mavisi

BM-16: Bazik Mavi-16

MT: Metil Turuncusu

PANI: Polianilin

HCK: Hindistan cevizi kabuğu

APS: amonyumperoksidisülfat

%AV: boyanın adsorpsiyon yüzdesi

1. GİRİŞ

Endüstri dünyasında meydana gelen gelişmeler ve faaliyetler, bir yandan insanın yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken diğer yandan doğal kaynakların yok olmasına, dengelerin bozulmasına, hava ve su kirliliğinin insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına yol açmıştır. Su kirliliği, evsel, endüstriyel atıksular, tarımsal gibi kullanımlar sonucunda kirlenmiş ve özellikleri tamamen ya da kısmen değişmiş sular olarak tanımlanabilir. Su kirlenmesi, su kaynağının bakteriyolojik, kimyasal, fiziksel, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz bir şekilde değişmesi olarak da tanımlanabilir (Çalık, 2008).

Endüstriyel atıkların doğaya etkileri önemli bir seviyede doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez bir hal almaktadır. Bu nedenle çevre kirlenmesine neden olan sebeplerin kontrol altına alınması ve endüstri bölgesinin deşarj sularının doğal su ortamlarını kirletmesini önleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir (Yılmaz, 2007). Birçok sanayi bölgelerinde (deri işleme, enerji ve yakıt üretimi, maden endüstrileri, gübre ve pestisit sanayi, demir ve çelik sanayi vb.) ağır metal içeren atıklar doğrudan veya dolaylı olarak doğaya verilmekte ve gün geçtikçe bu durum daha çok yaygınlaşmaktadır. Genelikle gelişmiş olan ülkelerde bu durum ciddi çevresel kirlilik tehlikesi oluşturmaya başlamıştır.

Su kiriliğinin bir diğer nedeni de sentetik boyalardır; bu boyalar birçok alanda geniş ölçüde günümüz teknolojisi ile üretilip kullanılmaktadır. Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde

bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Bu nedenle yapılan çalışmada atıksularda bulunan boyaların giderimi için doğal, ucuz ve atık bir malzeme olan Hindistan cevizi kabuğu atığı (HCK), boya olarak ta bu tür çalışmalarda standart olarak sık kullanılan bazik Metilen Mavisi boyası seçilmiştir. Çalışmada ilk kez HCK'nın polianilinle (PANI) farklı oranlarda kompozitleri oluşturularak MM adsorpsiyonunda denenmiştir.

Metilen Mavisi'nin çalışmamızda seçilme sebebi ise tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayinin diğer alanlarında, örneğin süt endüstrisinde yapılan analizlerde referans boya olarak kullanılan madde olmasıdır. Başka bir örnek verilecek olursa, pamuğun kalitesi bazen metilen mavisi adsorplama kapasitesiyle ölçülür ve sonuç metilen mavisi sayısı olarak ifade edilir. Ayrıca pamuğun kalitesi, mangal kömürü ve literatürde verilen çalışmalardaki birçok adsorbanın adsorpsiyon gücü de metilen mavisi kullanılarak ölçülür (Yaşar ve Özcan, 2016).

1.1. Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde bir malzemenin kalıcı olarak renklendirilmesine "boyama", renklendiren maddelere ise "boyar madde" denilmektedir. Boyar maddeler heterosiklik ve aromatik gruplar içeren çeşitli kimyasal yapılara sahip organik maddelerdir. Boyar maddeler kimyasal, biyolojik ve fiziksel işlemlerle parçalanmaya karşı güçlü olup bu tür işlemlerle karşı karşıya bırakıldıklarında küçük moleküllü zehirli ve kansere sebep olucu yapılara dönüşmektedirler (Tsai ve ark., 2005; Tahir ve Rauf, 2006). Boya ve tekstil madde üretim fabrikalarından çıkan ve boyar madde içeren atıksuların arıtılmasının en zor arıtma yöntemlerden biri olduğu bilinmektedir, bunun nedeni boyar maddelerin kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olmaları ve aynı zamanda bu yapıların boyar maddeleri biyolojik parçalanmaya karşı dirençli ve daha kararlı hale getirmesi olarak açıklanmakadır (Fu ve Viraraghavan, 2002).

Boya ve tekstil endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımının giderek artma nedeni bu boyar maddelerin kolay sentezlenmesi, iyi derecede dayanıklı ve doğal boyalarla karşılaştırıldığında renklerinin çok çeşitli olmasıdır (Wong ve Yu, 1999). Ticari boyar maddelerin renkleri, içerdikleri karmaşık kromoforlardan

kaynaklanmaktadır, ayrıca bu boyar maddelerin yıkama proseslerine ve güneş ışığına dayanıklı oldukları ve aynı zamanda mikrobiyal parçalanmaya karşı güç gösterdikleri belirtilmektedir (Pagga ve Brown, 1986). Dünyada her yıl yaklaşık 10000 çeşitli boyar madde üretilmekte ve bu boyar maddelerin neredyse %10'unun endüstriyel atıksularla atıldığı açıklanmıştır (Rodriguez ve ark., 1999). Bu da şüphezis çevreye ve insan sağlığına karşı büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

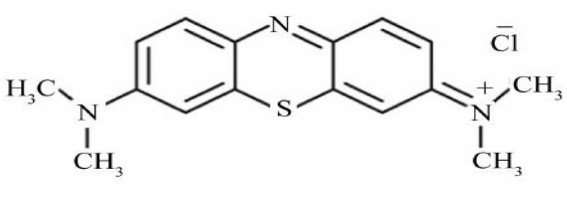
Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir; kaynak, çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddeler genellikle bitkisel kaynaklıdır. Aynı zamanda birkaç hayvansal kaynaklı (böcek) olanları da mevcuttur. Bitkisel kaynaklı boyar maddeler; fustik (sarı renk veren ağaç), cathechu (hint helvası otu), sumak, safran ve alizarin'dir. Hayvansal boyar maddeler; mürekkep balığı, kırmızı böceği, iskerlet moru, laka, balık ve küçük böcek türlerinden elde edilir. Sentetik boyar maddeler; organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş, yani doğal kaynaklardan elde edilmeyen boyar maddelerdir. Sentetik boyar maddeler ilk defa 1856'da kömür katranından üretilmistir. Rengin kalıcı olması üründe önemli bir faktördür. Şu an tekstil boyama işlemlerinde birçok sentetik boyar madde kullanılmaktadır.

Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması, uygulama açısından büyük önem taşımaktadır. Buna göre boyar maddeleri şu şekilde sınıflandırmak mümkündür (Savci, 2005):

- Bazik boyalar
- Substantif boyalar
- Asit boyalar
- Azo boyalar
- Reaktif boyalar
- Oksidasyon boyalar
- Suda çözünen küp boyalar
- Ftalogen boyalar
- Mordan boyalar
- Kükürt boyalar
- İnkisaf (Naftol) boyalar
- Dispersiyon boyalar
- Pigment boyalar

1.1.1. Metilen Mavisi (MM)

Bazik bir boya olan Metilen Mavisinin (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3ClS$ olmakla birlikte heterosiklik aromatik bir kimyasal yapıdadır (Şekil 1.1). Oda sıcaklığında katı, koyu yeşil renkli ve kokusuzdur. Suda çözündüğünde mavi bir çözelti oluşturur. Metilen Mavisinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



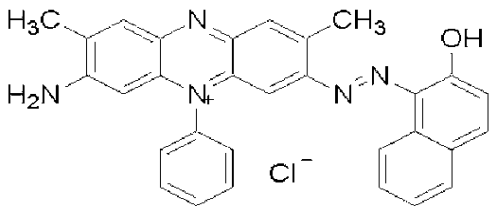
Şekil 1.1. Metilen Mavisinin kimyasal formülü

Çizelge 1.1. Metilen Mavisinin fiziksel özelikleri

Metilen Mavisi	
Molekül formülü	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Molekül ağırlığı	319 g/mol
Suda çözünürlük	35.5 g/L
Erime ısısı	180 ^{0}C
Renk	koyu mavi-yeşil

1.1.2. Bazik Mavi-16

Sentetik boyar maddelerden Bazik Mavi-16 (BM16), su içerisinde çözündüğünde bulunduğu ortama pozitif yüke sahip (katyonik) boya molekülü verir (Şekil 1.2). BM16 gibi kimyasal yapısında azo (N=N) grubu içeren boyar maddeler canlılar üzerinde kanserojen etkiye sahiptirler ve bu bakımdan sudan giderimi önemlidir. BM16'nın bazı özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir. Bu bileşiklerin suda çözünürlükleri çok yüksek ve bir kez doğal ortama bırakıldıklarında kalıcılıkları oldukça fazladır. Bu sebeple çevresel açıdan en önemli konu bu maddelerin endüstriyel atıksulardan arıtılmasıdır (Gunay ve ark., 2014).



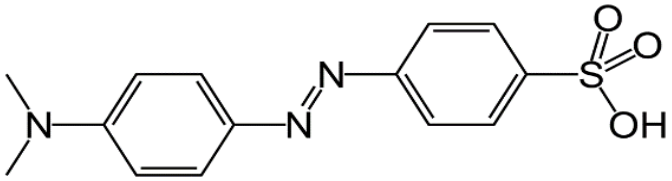
Şekil 1.2. Bazik Mavi-16'nın kimyasal formülü

Çizelge 1.2. Bazik Mavi-16'nın özelikleri

Bazik Mavi-16	
Molekül formülü	$C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$
Molekül ağırlığı	506 g/mol
Renk indeksi	12210
Boya içeriği	%70

1.1.3. Metil Turuncusu

Metil Turuncusu tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde ve boyanmasında kullanılan yoğun renkli bir bileşiktir. Kimyacılar genellikle Metil Turuncusunu asitlerin titrasyon işleminde gösterge olarak kullanırlar. Kırmızıdan (pH 3,1) turuncu-sarı renge (pH 4,4) dönüşür. Metil Turuncusunun kimyasal formülü Şekil 1.3'de, özellikleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Metil Turuncusunun kimyasal formülü

Çizelge 1.3. Metil Turuncusunun özelikleri

Metil Turuncusu	
Molekül formülü	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Yoğunluk	1.28 g/cm^3
Molekül ağırlığı	327.33 g/mol
Suda çözünürlük	0.5 g/100 mL
Erime noktası	>300 °C

1.2. Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler

1.2.1. Kimyasal yöntemler

Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

H_2O_2-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Fotokimyasal yöntem

Bu yöntemle boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO2 ve H2O'ya dönüştürülerek organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleştirilir. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Elektrokimyasal yöntem

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu sözkonusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

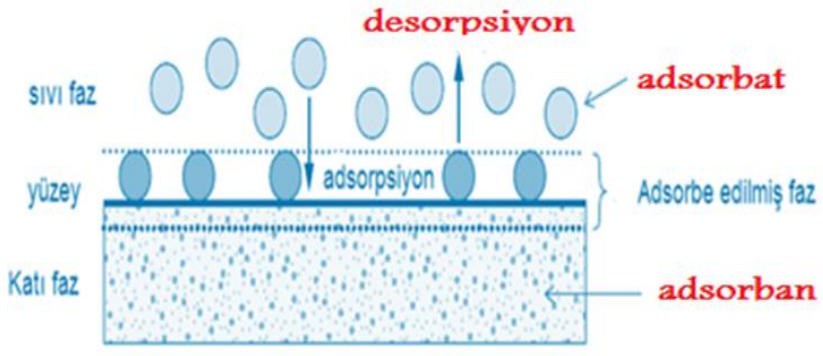
1.2.2. Fiziksel yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazında çözünmüş olan moleküllerin gaz-katı veya sıvı-katı dengesine bağlı olarak katı faz üzerinde birikme işlemidir. Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorplayan (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat) denir. Ayrıca adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir (Şekil 1.4).

Çözeltide yer alan adsorbatın hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su sevmeyen) olması adsorpsiyon mekanizmaları için önemli bir faktördür. Hidrofilik özellikli maddeler ara yüzeye intikal ederek adsorbe olma eğilimi göstermezler. Bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu özelliğe sahib maddeler, suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler. Hidrofobik maddeler ise suyu sevmedikleri için katı yüzeyine transfer olma eğilimi göstererek adsorpsiyon olayı gerçekleşmektedir (Hamutoğlu ve ark., 2012).

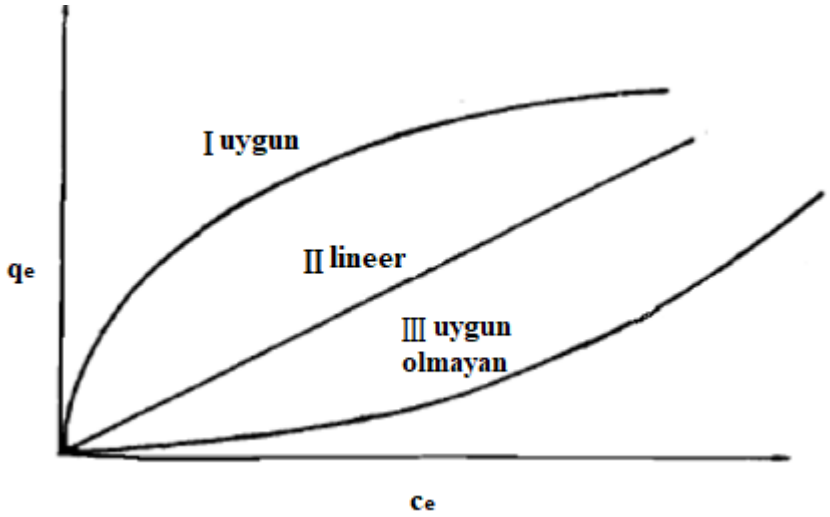
Boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon prosesi en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Bir adsorpsiyon prosesinde adsorbatın moleküler yapısı ve buna bağlı özellikleri (polar karakteri, molekül hacmi ve şekli, iyonik veya noniyonik olması, hidrofobik karakteri vb.) adsorpsiyonu doğrudan etkilemektedir (Leja, 1982). Bu sebeple farklı molekül yapısındaki boya molekülünün adsorplanma miktarı, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon davranışı ve termodinamiği farklı olabilir.



Şekil 1.4. Katı faz üzerinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri

Adsorpsiyon yüzeysel tutulmayı, absorpsiyon ise hacimsel tutulmayı temsil etmektedir. Sorpsiyon olayında madde, bir fazdan diğerine doğru hareket eder ve fazların birinde birikir. Sorpsiyon tipleri Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Grafikteki C_e, göç

eden maddenin konsantrasyonunu, q_e ise birim adsorbent yüzeyi üzerinde tutulan madde miktarını göstermektedir. Şekildeki I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve sorpsiyonlu tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrilsel bir girişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir (Cooney, 1998).



Şekil 1.5. Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile ara kesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki (Cooney, 1998)

Literatür çalışmalarına dayanarak, adsorpsiyon işleminin yüksek verimde arıtım sağladığı söylenebilir. Sıvı faz adsorpsiyonun, atıksulardan kirletici gideriminde yaygın kullanılan yöntemlerden biri olduğu, özellikle kullanılan adsorbanın düşük maliyetli, doğal ve ön işlem uygulamaya gerek olmadığı zaman atıksu arıtımında kullanılabilecek önemli bir seçenek olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). Adsorpsiyon, iyi bir denge giderme süreci olup, atıksulardan metal ve boyaların arıtılmasında iyi ve etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Dabrowski, 2001). Özellikle biyolojik arıtım yöntemlerine karşı kimyasal kirleticilerin atıksulardan gideriminde katı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon süreçlerinin yaygın olarak uygulandığı belirtilmektedir (Crini, 2006). Sulu çözeltide çözünen madde, katı yüzeyine bağlı kaldığında çözünen madde ve katı arasında fiziksel bir etkileşim var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), kimyasal tepkimeler gibi bir etkileşim var ise kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir (Cooney, 1999). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki özellikler ve farklar Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Oremusová, 2007)

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	düşük sıcaklıklarda	yüksek sıcaklıklarda
Etkin kuvvetler	Van der Waals	kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	düşük	yüksek
Tersinirlik	tersinir	tersinmez
Yüzeyin örtülmesi	tek ya da çok tabakalı	tek tabakalı

Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir, boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.3. Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Su arıtımında adsorpsiyon işlemleri için birçok kimyasal madde kullanılmaktadır. Adsorbanlar zehirsiz, çevre için ucuz, zararsız, kolay elde edilebilir, geniş yüzey alanına sahip, geri kazanılabilir ve bilimsel olarak kabul görmüş olmalıdır (Demir ve Yalçin, 2014). "Doğal adsorbanlar" ve "yapay/sentetik adsorbanlar" olmak üzere iki tür adsorban bulunmaktadır. Son yıllarda düşük maliyetli tarımsal atıklar kullanılarak arıtım çalışmaları hız kazanmıştır. Farklı kimyasal yapıdaki adsorbanlar farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler. Su arıtım sisteminde yaygın olarak kullanılan aktif karbon ağır metallerin, boyar maddelerin ve organik maddelerin adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla tercih edilmektedir. Fakat aktif karbon maliyetinin yüksek olması kullanımını sınırlamaktadır. Buna karşın, son yıllarda aktif karbon yerine yeni alternatif olabilecek doğal, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır (Şekil 1.6). Bu adsorbanlar, maliyetinin düşük ve bol miktarlarda olması, kirlilik gideriminde gösterdikleri verimleri ve adsorpsiyon sonrası ortama toksik veya zararlı madde bırakmaması sebebiyle dikkat çekmektedirler (Dabrowski, 2001). İçme suyunun güvenirliliğini temin etmek için içme suyu arıtımında

kullanılan adsorbanların yüksek kalite standartlarında ve genellikle de sertifikalı olmaları gerekmektedir. Bu nedenle kullanılabilir adsorbanların sayısı sınırlıdır. Düşük maliyetli doğal adsorbanlar, işlem sonrası sisteme tekrar gönderilecek ve tekrar üretimde kullanılabilecek veya su kaynaklarına direk drenaj edilecek su arıtımı için daha uygundur. Bu sebeble çok önemli ekonomik kazanımlar sağlanabilir.

Doğal polimer adsorban olarak aljinat, kitosan ve selüloz kullanılabilir (Paniç ve ark., 2013). Tarımsal atık olarak; çekirdek posaları ve meyve kabukları (Hindistan cevizi, fındık, ceviz, fıstık, yer fıstığı, kayısı vb. saplar ve kök), tahıl (buğday ve pirinç), kahve ve çay posaları, yün, pamuk çeşitleri kullanılabilir (Kyzas ve ark., 2013). Endüstriyel/sanayi atıklarını alüminyum/kırmızı çamur, uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın curufu vb. oluşturmaktadır (Demir ve Yalçin, 2014).

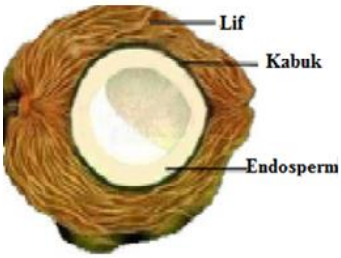


Şekil 1.6. Düşük maliyetli adsorbanlar

1.3.1. Hindistan cevizi kabuğu

Hindistan cevizi bitkisi palmiye türü ağaçlardan biridir. Meyvesi yenen bu bitki genellikle sıcak ülkelerden Tayland, Malezya, Sri Lanka ve Fildişi sahillerinde yetiştirilmektedir. Dünyanın hemen hemen her yerinde tüketilen Hindistan cevizinin gerek toz gerekse taze olarak pek çok ülke tarafından ticareti yapılmaktadır. Hindistan cevizi, %33-35 kabuktan oluşur. Yılda hektar başına 5280 kg kuru kabuk elde edildiği tahmin ediliyor (Tan ve ark., 2008).

HCK kabukların ağırlık bazı %70 kuru kabuk ve %30 liflerden oluşmaktadır (Bhatnagar ve ark., 2010). Lifleri yüksek lignin ve selüloz içeriğine sahiptir, bunun sonucu olarak esnek, güçlü ve oldukça dayanıklıdır. Hindistan cevizi lifi suya karşı direnci de oldukça fazladır (Reddy, 2013). Hindistan cevizleri kırılarak içinden (beyaz kısımı) ayrıldıktan sonra kabuk kısmının tamamı lifle birlikte ya da lifsiz adsorban olarak kullanılabilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Hindistan cevizi kabuğu

1.3.2. Doğal killer

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımdır. Kili oluşturan maddeler sulu alüminyum silikatlardır. Doğada ve aynı zamanda bol miktarda bulunan minerallerden olan kilin içinde çok sayıda kalker, mika, demir oksit, silis bulunur. Kilin adsorpsiyon sürecinde oldukça önemli bir özelliği, yüzeyinde bulunan katyonlarla ve anyonlarla yerdeğiştirebilecek iyonlara sahip olmasıdır. Bu tür iyonlar, diğer iyonlarla kilin yapısını etkilemeden rahatça yerdeğiştirebilirler. Organik ve inorganik her türden iyon ve molekülü adsorplama kabiliyetine sahip olmaları killerin teknolojik ve bilimsel önemini daha da genişlemektedir (Bhattacharyya ve Gupta, 2008). Tabakalı mineral yapıdaki silikatlardan oluşan killerden bu amaçla en çok tercih edilenleri montmorillonit, kaolinit, sepiolit vb.'dir. Özellikle son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal ve organik kirleticilerin arıtımında nanokiller kullanılır. Düşük maliyeti, yeniden kullanılabilirliği, yüksek sorpsiyon kapasitesi, kolay geri kazanımı, geniş yüzey ve poroz hacminden dolayı tercih edilir. En büyük dezavantajları ise çamur oluşumudur.

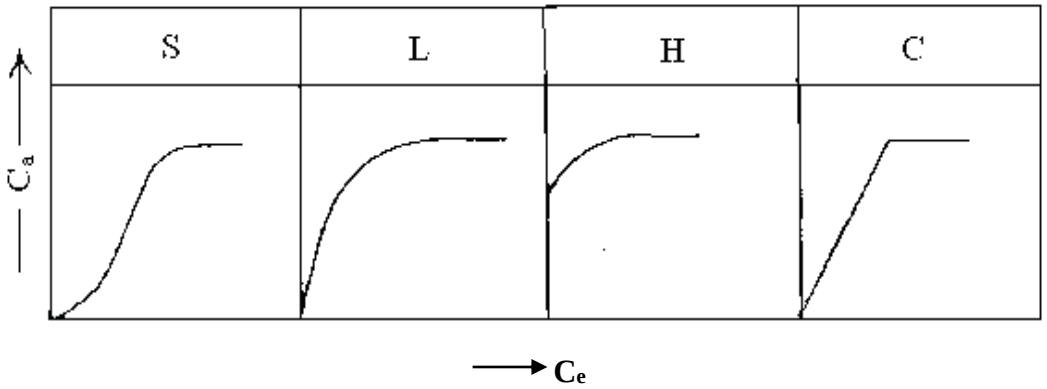
1.3.3. Çay atıkları

Türkiyede çay üretimi, Doğu Karadeniz ikiminde Rize ili başta olmak üzere Giresun, Artvin, Trabzon ve Ordu'da yapılmaktadır. Hasat mevsiminde toplanan çay çeşitleri fabrikalarda üretim aşamalarından geçmektedir. Çay üretimi yapılan bölgelerde yılda yaklaşık olarak 30-50 bin ton çay atığı çıkmaktadır. Bu çeşit atıklar herhangi bir yerde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye mahruz bırakarak yok edilmesi nedeniyle çevresel kirlenmelere sebep olmaktadır. Bu atıklar verimli bir adsorban ya da kompost hammaddesi olarak kullanılabilir (Malkoc ve Nuhoglu, 2006).

1.4. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon süreci bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltide kalan çözünen konsantrasyonunun yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye varıncaya kadar sürer. Bu denge aşamasında çözünenin, sıvı ve katı fazlar arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Adsorpsiyon dengesini hesaplamak için sabit sıcaklıkta dengede kalan çözeltideki çözünen konsantrasyonuna karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek "adsorpsiyon izotermi" adı verilen eğriler elde edilir. İzoterm modelleri, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Pandimurugan ve Thambidurai, 2016). Adsorpsiyon izotermi, temel olarak bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye getirerek elde edilir. Çalışmalar sabit sıcaklıkta yapılır. Aynı zamanda bazı literatürlerde konsantrasyonun sabit ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile de izoterm eğrileri yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorplanacak madde konsantrasyonları adsorban üzerindeki adsorplanan konsantrasyona karşı noktalanır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Langmuir, Freundlich tarafından geliştirilmiştir. İzotermler atıksu arıtımında kompozit adsorbanlar, reçine ve doğal adsorbanlar uygulamalarında çok yaygın olarak kullanılır.

Giles ve ark. (1974) çeşitli adsorpsiyon izotermlerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar S-, L-, H- ve C- tipleri olarak Şekil 1.8'de görüldüğü gibi sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.8. İzoterm sınıflandırılması (Giles ve ark., 1974)

S- Tipi: Bu tip izotermler apsis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller

arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz.

H- Tipi: Çok seyreltik çözeltide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C- Tipi: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır (Giles ve ark., 1974; Kipling, 2017).

Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermleri gibi sıralanabilir. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uyarlanmıştır.

1.4.1. Langmuir izotermi

Adsorpsiyon sisteminde, adsorban yüzeyinde aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif merkezin bir molekül adsorplayabileceğini kabul eden izoterme "Langmuir izotermi" denir. Bu sebeple, Langmuir izoterminde adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve adsorban yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon eylemi gösterir, ayrıca yüzey homojen enerjiye sahiptir. Bu izotermde, adsorbe edilen moleküller arasında rekabet, etkileşim yoktur ve tüm adsorpsiyon aynı teknikle oluşmaktadır (Kabak, 2008). Langmuir izoterm eşitliği, Denklem 1.1'de verilmistir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L\, C_e} \qquad (1.1)$$

Bu denklemin lineer hali

$$C_e/q_{max} = [1/(K_L \cdot q_m)] + (1/q_m) \cdot C_e \qquad (1.2)$$

C_e: dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
q_e: dengedeki g adsorban başına düşen adsorbe edilmiş adsorbat miktarı (mg/g)
q_{max}: adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)
K_L: adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir sabiti

1.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon yötemini ifade eden bir ampirik denklem. Bu denklemle uygunluk gösteren adsorpsiyon sistemlerinde adsorbanın yüzey enerji dağılımı heterojen yapıdadır. Başka bir ifade ile adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulu esas alınarak türetilmiştir. Freundlich denklemi (Denklem 1.3) aşağıda gösterilmektedir:

$$q_e = K_F\, Ce^{\,1/n} \tag{1.3}$$

Bu denklemin lineer hali:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n).\ \log C_e \tag{1.4}$$

q_e: denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_e: denge anında çözeltide bulunan madde konsantrasyonu (mg/L)
K_f: deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
1/n: adsorpsiyon şiddeti

1.4.3. Temkin izotermi

Bu izotermde adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda (Denklem 1.5) verilmiştir:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \tag{1.5}$$

B: adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ve $B=RT/b_t$ şeklinde ifade edilir (J/mol)

b_t: Temkin izoterm sabiti

K_t: denge bağlanma sabiti (L/g)

T: mutlak sıcaklık (K)

R: ideal gaz sabitidir (8.314 J/K. mol)

B ve Kt değerleri, q_e'ye karşı çizilen ln (C_e) sonucu elde edilen lineer ilişkiden sırasıyla eğim ve y eksenini kesim noktasından hesaplanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Doğal Adsorbanlarla Çalışmalar

Adsorpsiyon yöntemi ile endüstriyel atıksuların arıtımlarında yaygın bir şekilde kullanılan aktif karbon, yüzey alanı oldukça yüksek (1000 m^2/g) olan adsorbanlardan biri olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olmasına rağmen, üretim teknolojisi ve maliyeti yüksek olmaktadır. Bu sebeble aktif karbona alternatif olarak daha yüksek verimli ama daha düşük maliyetli adsorbanların keşfedilmesi gerekli hale gelmiştir (Yağız, 2016). Bu amaçla düşük maliyetli tarımsal atıklar üzerinde birden fazla kirleticilerin sudan uzaklaştırılması çalışmaları sıkça görülmektedir. Tarımsal atıkların sulardan sentetik boyar madde adsorpsiyonunda iyi adsorban olabileceği konusunda çalışmalar son yıllarda artırmıştır. İçerikleri itibari ile yapılarında çok fazla fonksiyonel gruplar bulunduğu için metal, boyar madde ve diğer kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadırlar. Bu tür çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir.

2.1.1. Hindistan cevizi bazlı adsorbanlarla yapılan bazı çalışmalar

Hindistan cevizi bazlı biyosorbentler sulu çözeltilerden farklı sınıf boyaların arıtımı için yaygın olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalarda daha çok Hindistan cevizinden sentezlenen aktif karbonla farklı boyaların giderimine rastlamaktayız (Bhatnagar ve ark., 2010).

Literatür bilgilerinden, Hindistan cevizi bazlı adsorbanın Metilen Mavisi gideriminde kullanımı ile ilgili ilk çalışma Malezya'daki araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada formaldehit/HCl karışımı ile modifiye edilmiş ve dış katman olan lifinden temizlenmiş Hindistan cevizi kabuğunu (HCK), Low ve Lee (1990) kimyasal olarak modifiye ederek katyonik boyanın sulu çözeltilerden gideriminde kullanılabilme potansiyelini görmüşlerdir. Yürütülen deneylerde adsorbat konsantrasyonu, adsorban dozu, çözeltinin pH değeri ve karıştırma hızı gibi parametrelerin işleme etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak Langmuir izoterminin Metilen Mavisi-HCK sistemine başarıyla uygulandığını ve modifiye Hindistan cevizi kabuğunun böyle bir boya için uygun bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur. Sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermine göre 99 mg/g olarak hesaplanmıştır. Daha sonra 1994 yılında ise

Namasivayam ve Kadirvelu, Hindistan cevizi lifini karbonize ederek boyar madde içeren atıksu arıtımı ile ilgili çalışma yapmışlardır. Adsorban dozu 100 mL atıksu için 0.25 ila 2 g arasında, pH ise seyreltik HCl asit veya kireç kullanılarak 5 ila 10 arasında değiştirilmiştir. Kömürleşmiş Hindistan cevizinin, boya endüstrisi atıksularının ticari aktif karbon yerine arıtımı için potansiyel bir adsorban olduğu rapor edilmiştir (Namasivayam ve Kadirvelu, 1994)

Sonraki yıllarda Hindistan cevizi kabuğu, lifi ve onlardan elde edilen aktif karbonla boya giderimi konusunda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Hindistan cevizi ağacı talaşı Kadirvelu ve ark., (2000) tarafından boya sanayi atıksularının arıtımı için aktif karbon haline dönüştürülmüştür. Renk giderimi için adsorpsiyon dengesine 60 dk'da ulaşılmıştır. 3 g/100 mL atıksu dozu için renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam katı ve toplam sertlik için maksimum yüzde giderim sırasıyla %100, %56, %35, %60 ve %36 olarak tespit edilmiştir. Genel olarak, renk giderimi üzerinde pH önemli bir etki göstermemiştir.

Bazı asidik ve bazik boyaların Hindistan cevizi özü atığı kullanılarak uzaklaştırılması Namasivayam ve ark. (2001) tarafından gerçekleştirilmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumlu bulunmuştur. Desorpsiyon deneyleri, Asidik Mavi ve Metilen Mavisi için adsorpsiyonun iyon değişimi olduğunu ve Asidik Mor için ise esas olarak fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Rodamin-B için ise daha çok kemisorpsiyon gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Kavitha ve ark. (2007), Hindistan cevizi lifinden aktif karbonu sentezleyerek sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin uzaklaştırılmasını hedeflemişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon işlemine çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu, sulu faz pH değeri, sıcaklık ve temas süresi gibi etkileri incelenmiştir. Maksimum boya giderimi, Langmuir izotermine göre 5.8 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlarda adsorpsiyon veriminin artan sıcaklık ile arttığı rapor edilmiştir. Kinetik deney verilerinin, adsorpsiyonun görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiği açıklanmıştır.

Hameed ve ark. (2008), bazik boya (Metilen Mavisi) giderimi amacı ile tarımsal atıklardan Hindistan cevizi atığını adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmalar 30 °C'da, pH 2-12 arasında ve 100 mg/L'lik boya konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir izotermine uygun bulunmuş ve adsorpsiyon kapasitesi 30 ºC'da 70.92 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Isah ve ark. (2015) sulu çözeltiden Reactive Blue 19 (RB19) boya adsorpsiyonunun kinetiği, dengesi ve termodinamik çalışmaları için tarımsal atıklardan

Hindistan cevizi kabuğu esaslı aktif karbon üretmişlerdir. Deneylerde temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi sistem değişkenlerinin işleme etkisi incelenirken dengeye ulaşmak için 50 dk gerektiği rapor edilmiştir. Temas süresi ve sıcaklık arttıkça artan adsorpsiyon kapasitesi işlemin kendiliğinden endotermik olduğunu göstermiştir.

Etim ve ark. (2016) Metilen Mavisinin sulu çözeltiden tarımsal atık madde Hindistan cevizi lifi üzerine adsorpsiyonunu araştırılmışlardır. Adsorpsiyon, adsorban, pH, zaman ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin olmak üzere üç izoterm modeli test edilmiştir. Adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorbanın FTIR analizleri, boyanın adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla kimyasal etkileşimi yoluyla adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Adsorban kapasitesi 29.5 mg/g olarak bulunmuştur.

2.1.2. Diğer doğal adsorbanlarla yapılan bazı çalışmalar

Doğal adsorbanlarla yapılan bir çalışmada Metilen Mavisi giderimi için adsorban olarak pirinç kabuğu kullanılmıştır. Çalışmada pH, Metilen Mavisi başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sabit kolonda yapılan çalışmada 50 mg/L Metilen Mavisi konsantrasyonunda biyokütle kapasitesi Thomas modeline göre 4.41 mg/g olarak bulunmuştur (Han ve ark., 2007).

Başka araştırmacılar pirinç kabuğunu kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu, parçacık boyutu, pH ve temas süresi gibi farklı değişkenlerin etkisi incelenmiş ve en uygun deneysel şartlar tespit edilmiştir. Aktif pirinç kabuğu karbonu ile Metilen Mavisinin maksimum adsorpsiyon verimi, en uygun koşullarda (parçacık boyutları: 140 μm; akış hızı: 1.4 mL/dk; pH 10; çözeltisi hacmi 50 mL ve başlangıç Metilen Mavisi konsantrasyonu 4.0 mg/L) %97.15 olarak bulunmuştur (Rahman ve ark., 2012).

Diğer çalışmada yine doğal adsorban kullanılarak sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin uzaklaştırılması denenmiştir. Deneylerde buğday kabuğu kullanılarak temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç boya konsantrasyoni ve adsorban dozu gibi parametreler incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça (303, 313 ve 323 K) artan adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 16.56 mg/g, 20.83 mg/g ve 21.50 mg/g olarak bulunmuştur (Bulut ve Aydın, 2006).

Tsai ve ark. (2008) yılında Metilen Mavisi giderimi için bira atıklarını kullanmışlardır. Elde edilen kinetik verilerin görünür-ikinci dereceden kinrtik modeli ile uyum sağladığı görülmüştür. 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 4.92 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Setiabudi ve ark. (2016), palmiye yaprakları kullanarak MM adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmada araştırılan parametre değerleri adsorban dozu, pH, MM konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Reaksiyon şartlarına ait en uygun değerler pH 6, adsorban madde miktarı 2.22 g/L, sıcaklık 325 K, MM konsantrasyonu 259 mg/L ve adsorpsiyon giderimi %88.72'dir. Adsorpsiyon verilerinin yorumlanması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Freundlich izoterm modeli sistemi en iyi tanımlayan model olmuş ve MM giderimi görünür ikinci derece kinetiğini göstermiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon verimini arttırdığını tesbit eden araştırmacılar, reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Adsorban madde yüzeyinin karakterize edilmesinde SEM ve FTIR analizlerinden yararlanılmıştır.

Sureshkumar ve Namasivayam yaptıkları çalışmada adsorban olarak sürfaktan ile modifiye edilmiş lif özünü kulanmışlardır. Deneyde Direct Red 12B (asitik boya) ve Rhodamine B (bazik boya) olmak üzere iki tür boyanın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Modifiye edilmiş lif özünün, sırasıyla, Direct Red 12B ve Rhodamine B için 76.3 mg/g ve 14.9 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır. Direct Red 12B için maksimum giderimi yaklaşık %90 olarak pH 5.0-8.0 aralığında belirlemişlerdir. Giderimin, yüksek derecede asidik ortamda (pH 2) %53'e, yüksek alkali ortamda (pH 11) ise %65'e düştüğünü rapor etmişlerdir (Sureshkumar ve Namasivayam, 2008).

Başka bir çalışmada, yine doğal adsorbanlardan Hint leylak ağacının yaprak tozunu kullanarak MM gidermeye çalışılmıştır. Araştırmacıların deney şartlarına ait en uygun değerleri pH 8, sıcaklık 328 K ve adsorpsiyon kapasitesi 8.76 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin yorumlanması için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Verilerin Langmuir izotermiyle iyi bir uyum sağladığı, bununla birlikte termodinamik verilerden bulunduğu gibi etkileşimlerin sadece kimyasal kuvvetler tarafından sürülmediği açıklanmıştır. Deneysel veriler, NLP parçacıklarının yüzeyinin heterojen, spesifik olmayan ve düzensiz olduğunu gösteren Freundlich izotermiyle de mükemmel uyum sağlamıştır. Boya-NLP etkileşimlerinin, enerji konuları dahil çeşitli yönlerden farklı çok çeşitli merkezleri kapsayan mekanizmasının bu yüzden çok karmaşık olduğu rapor edilmiştir (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

2.2. Polianilin Esaslı Kompozitlerle Yapılan Bazı Çalışmalar

Son yıllarda polimerik adsorbanlar, geniş adsorpsiyon yüzeyi, ayarlanabilir yüzey kimyası, güçlü mekanik özellikleri, gözenek büyüklüğü ve rejenerasyon açısından geleneksel adsorbanlara karşın, potansiyel alternatifler olarak ortaya çıkmıştır. Genellikle, polimerik malzemeler birçok kirletici için iyi bir adsorpsiyon verimine sahiptir (Zare ve ark., 2018). Yapılan çalışmalarda polianilin (PANI) uygulaması, kompozit veya başka metal oksitler ile kompozit oluşması yoluyla daha da genişletilmiştir. Kolay sentez avantajları, monomerin düşük maliyeti, iyi çevresel kararlığı ve yüksek miktarda amin ve imin fonksiyonel grupları sayesinde PANI, atıksudan boyaların giderimi için alternatif adsorban olarak ortaya çıkmaktadır (Yang ve ark., 2004). Gözenekli yapıya ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip PANI esaslı kompozitler, mükemmel seçicilik ve adsorbe kapasitesi ile uygun adsorban adayı olarak düşünülebilir (Zarrini ve ark., 2017).

Birçok araştırmacı, değişik takviye maddeleri kullanarak, PANI/silika, PANI/demir oksit, PANI/sentetik polimerler ve PANI/doğal malzemeler vb. kompozitler elde etmişlerdir (Pandimurugan ve Thambidurai, 2016). Araştırmacılar kimyasal ve termal kararlılıkları iyi olan kompozitlerin, saf organik veya inorganik malzemelere kıyasla metal ve boyaların uzaklaştırılması için daha iyi verimlere sahip olduklarını göstermişlerdir.

Ansari ve Mosayebzadeh (2011) yıllında PANI/talaş (PANI/SD) nanokompozitlerini kullanarak, Metil Turuncusunu (MO) sulu fazlardan uzaklaştırmayı hedeflemişler. Adsorpsiyon deneylerinde, ticari granüle aktif karbon (GAC) ve saf talaş (SD) kullanılarak, PANI/SD ile karşılaştırma gerçekleştirilmiştir. PANI/SD'nin, MO gibi azo boyalarını sulu çözeltilerden giderimi için verimli bir adsorban olduğunu bulmuşlar. Yürütülen deneylerde adsorbat konsantrasyon, adsorban dozu, çözelti pH değeri ve karıştırma hızı gibi parametrelerin işleme etkileri incelenmiştir. 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 1.37 mg/g ve pH 6'da adsorpsiyon verimi yaklaşık %89 olarak hesaplanmıştır.

Agarwal ve ark. (2016), polianilin/zirkonyum oksit (PANI/ZrO_2) nanokompozit adsorbanını sentezlemişlerdir. Sulu çözeltilerden Metilen Mavisini uzaklaştırmayı hedefleyen araştırmacılar, çalışmada başlangıç konsantrasyon, sıcaklık ve temas süresi gibi farklı değişkenlerin etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlara göre temas süresi ve sıcaklık arttıkça boya adsorpsiyon verimliliğinin de arttığı tespit edilmiştir. ZrO_2 ile

modifiye edilmiş polianilinin, sulu çözeltiden Metilen Mavisinin giderimi için büyük potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Metilen Mavisi için ZrO_2 ile modifiye edilmiş polianilinin (PANI/ZrO_2) adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}.) 77.51 mg/g olarak bulunmuştur.

Mahanta ve ark. (2008), kimyasal oksidasyon yoluyla sentezlenen PANI tuzunu, sülfonatlı boyar maddenin gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar adsorpsiyon mekanizmasını, Turuncu-G boya yapısındaki sülfaonat grupları ile PANI arasındaki etkileşim sayesinde tamamlandığını açıklamışlardır. Turuncu-G boyasının %100 gideriminin düşük konsantrasyonlarda (100 ppm'nin altında) ve pH 3.39'da tamamlandığı gözlenmiştir.

Başka bir çalışmada Metil Turuncusu boyar maddesini gidermek için PANI/poliamid 6 (PANI/PAM) fiber kompozit sentezlenmiştir. Oksidasyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenen kompozit, kinetikleri ve izotermleri sırasıyla görünür ikinci derece ve Langmuir modellerine uygun olduğunu göstermiştir. Çalışmada, deneysel sıcaklığın artmasıyla artan adsorpsiyon veriminin, yüksek adsorpsiyon kapasite, rejenerasyon prosesi ile (PANI/PAM) organik boyaların atıksudan uzaklaştırılması için verimli bir adsorban olduğu tespit edilmiştir. kompozitin, Metil Turuncusu boyasının maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 40 °C'da 81.9 mg/g olarak rapor edilmiştir (Xia ve ark., 2013).

Diğer bir çalışmada, PANI mikroküreleri polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Asidik ortamda sentezlenen PANI'nin yapısı, FTIR, XRD, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. PANI mikrokürelerinin adsorpsiyon özellikleri, adsorbat olarak Metil Turuncusu (MO) kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesi çalışmaları, MO adsorpsiyonunun Freundlich modelini izlediğini göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği en iyi ikinci-derece modeliyle tanımlanmıştır. Araştırmacılar deney sonuçunda, PANI mikrokürelerin boya giderimi için yeni, etkili ve düşük maliyetli bir adsorban malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Ai ve ark., 2010).

Ayad ve ark. (2010) çalışmalarında, sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu için polianilin nanotüp esaslı silika kompoziti adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada, Metilen Mavisi giderimi üzerine başlangıç konsantrasyon ve denge temas süresi incelenmiş olup kinetik ve izoterm çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon verimi, başlangıç boya konsantrasyonu artışı ile azaldığını gözlemleyen araştırmacılar, adsorpsiyon dengesine 120 dk'lık temas süresinden sonra ulaşmıştır. (PANI NT)-silika kompozitinin maksimum Metilen Mavisi adsorplama kapasitesi 10.3 mg/g olarak

bulunmuştur. Ayrıca kinetik veriler, görünür ikinci derece ve Langmuir izoterm modeli ile uyum sağlamıştır.

Daha sonra aynı araştırmacılar 2013 yıllında polianilin nanopartiküllerini kullanarak Metilen Mavisini uzaklaştırmayı hedeflemişler. Anilin ve amonyum peroksodisülfatın herhangi bir asidin yardımı olmadan sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu ile sentezini tamamlamışlardır. Sonuçlar saf PANI ile karşılaştırılmıştır. Kinetik deney verilerinin, görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. Adsorban kapasitesi 20 ºC'da 6.13 mg/g olarak bulunmuştur (Ayad ve ark., 2013)

Yan ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltiden MM gideriminde adsorplayıcı olarak PANI hidrojel sentezlemişlerdır. Yapılan sentez çalışmasında dopant ve çapraz bağlayıcı ajan olarak fitik asit kullanılmıştır. pH'ın artmasıyla birlikte, PANI hidrojelinin MM için adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış gözlemlemişlerdir. Metilen Mavisi adsorpsiyonu üzerine çalkalama süresi, adsorban dozu ve pH etkisini incelemişlerdir. Ayrıca fitik asit sayesinde, MM molekülleri için adsorpsiyon alanları olarak çok sayıda anyonik fosfat grubu sağlamıştır ve maksimum adsorplama kapasitesi pH 6.5'da 71.2 mg/g'a yükseltilmiştir.

Pandimurugan ve Thambidurai'nin (2016) yaptıkları çalışmada, Metilen Mavisi boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için yosun, çinko oksit ve polianilin kullanarak kompozit elde etmişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon işlemine çözeltideki başlangıç boya konsantrasyoni, sulu faz pH değeri, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon veriminin artan başlangıç adsorban miktarı ve pH ile arttığını ortaya koymuştur. Denge ve sıcaklık çalışmaları verilerin Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Maksimum Metilen Mavisi adsorplama kapasitesi 20.55 mg/g olarak bulunmuştur.

Debnath ve ark. (2015), tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden Kongo Kırmızısı'nın (CK) adsorpsiyonu için yaklaşık 500-1000 nm çapında PANI/lignoselüloz (PANI/LC) nanokompoziti sentezlemişlerdir. Tahmini adsorpsiyon kapasitesi deney sonuçları ile iyi korelasyon gösterdiğini bilirten araştırmacılar, (PANI/LC) bildirilen diğer birçok adsorbanlar üstün bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiş ve endüstriyel atıksulardan Kongo Kırmızısı'nın uzaklaştırılması için verimli bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir. Kongo Kırmızısı için maksimum adsorpsiyon verimi yaklaşık %99.89 olarak pH 4, adsorban miktarı'ise 0.69 g/L aralığında hesaplamışlardır.

Gupta ve ark. (2014), polianilin/zirkonyum (IV) silikofosfat nanokompozit adsorpsiyon özelikleri üzerine bir araştırma yapmışlar. Metilen Mavisi model olarak kullanan araştırmacılar, adsorpsiyon verilerini incelemek için, çeşitli izotermler, kinetik modeller ve termodinamik kullanmışlardır. Adsorbanın reaksiyon öncesi ve sonrası FTIR, SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Görünür ikinci derecede kinetik sistem verilerine uygun model olması bulunmuştur. Metilen Mavisi'nin PANI/ZSP'ye maksimum adsorpsiyon kapasitesi 12 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalarında, entalpi değişimi, ΔG, ΔS sırasıyla 4.42 kJ/mol, 33.18 kJ/mol ve 5.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmada; adsorban olarak Hindistan cevizi kabuğu ve polianilinden sentezlenen kompozitler, boyar madde olarak ise katyonik özellik gösteren Metilen Mavisi kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de kullanılan kimyasal maddelerin listesi verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal formülü	Fizikel Durumu	Firma
Anilin	$C_6H_5NH_2$	Katı	Merck
Metilen Mavisi	$C_{16}H_{18}SCl$	Sıvı	Merck
Amonyum peroksidisülfat (APS)	$H_8N_2O_8S_2$	Katı	Sigma
Hidroklorik asit	HCl	Sıvı	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Katı	Carlo Erba
Etanol	C_2H_6O	Sıvı	TEKKİM
Aseton	C_3H_6O	Sıvı	TEKKİM

3.1.1. Anilin ve polianilin (PANI)

En basit aromatik amin anilindir, baz özelliği gösterir ve bu nedenle asitlerle tuz oluşturur. Taze damıtılmış anilin; oldukça rahatsız edici kokulu, renksiz, yağsız bir sıvıdır. Hava ve ışık etkisiyle yükseltgenerek kahverengileşir. Suda çok az çözünür, ayrıca benzen, etanol, kloroform ve başlıca organik çözücülerle karışır. Çoğu iletken polimer gibi PANI de elektrokimyasal ya da kimyasal yolla anilinden sentezlenebilir. İyi bir iletken polimer olan PANI'nin kullanılabileceği alanlar arasında biyosensörler (Tahir ve ark., 2005), korozyona karşı korumada (Zhong ve ark., 2006), antistatik kaplama (Li ve ark., 2010), pil bileşenleri (Ryu ve ark., 2000) ve son yıllarda adsorpsiyon süreçlerinde adsorplıyıcı madde olarak kullanımı bilinmektedir. PANI'nin bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Son yıllarda polimer bazlı adsorbanlar, kolay hazırlanma, mekanik dayanıklık, gözenek yapısı, suda çözünmezlik ve düşük maliyetli olması gibi özelliklerinden dolayı yeni araştırma konusu olmuştur.

Çizelge 3.2. Polianilinin (PANI) özellikleri (Saçak, 2015)

PANI	
Görünüş	toz
Renk	koyu yeşil
İletkenlik	5 S/cm
Nem miktarı	%3-4
Yoğunluk	1.4 g/cm^3

3.1.2. Hindistan cevizi kabuğu (HCK)

Adsorban kompozit sentezinde kullanılan Hindistan cevizi kabuğu (HCK), yerel marketlerden temin edilmiştir. Hindistan cevizi kırılarak içinden (beyaz kısımı) ayrılmış, hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmayan kabuk kısmının tamamı lifle birlikte öncelikle yıkanarak 30 °C'da kurutulmuş, daha sonra öğütülerek elenmiştir. Elenen HCK partikül boyutu ≤63 μm değerindedir.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullnılan Cihazlar

Cihaz	**Marka**	**İşlev**
Öğütücü	IKA A11 basic	HCK'nın öğütülmesi
pH ölçer	Starter 300	Sulu çözelti pH değeri ölçme
Hassas terazi	Precisa xb2204	Tartımlar 0.0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır
Manyetik karıştırıcı	Velp scientifica	Karıştırma
Çalkalamalı su banyosu	Gallenkamp	Sabit sıcaklık ve hızda çalkalama
UV–Vis spektrofotometre	Shimadzu uv mini -1240	Adsorbat konsantrasyon tayini
İnfrared Spektroskopi (FTIR)	Bruker-Platinum ATR-Vertek 70	Kimyasal yapıların aydınlatılması
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss Evo LS 10	Kompozit yüzeylerinin morfolojisinin incelenmesi
Etüv	Nüve FN 500-Memmert UN 110	Kurutma işlemi
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex	Homojen karışım elde etme

3.3. Adsorban Sentezi

Bu çalışmada adsorbanların sentezi için anilin: HCK oranı kütlece %97 : %3, %70 : %30 ve %40 : %60 olarak alınmıştır.

3.3.1. Hindistan cevizi kabuğunun (HCK) hazırlanması (Karışım A_1)

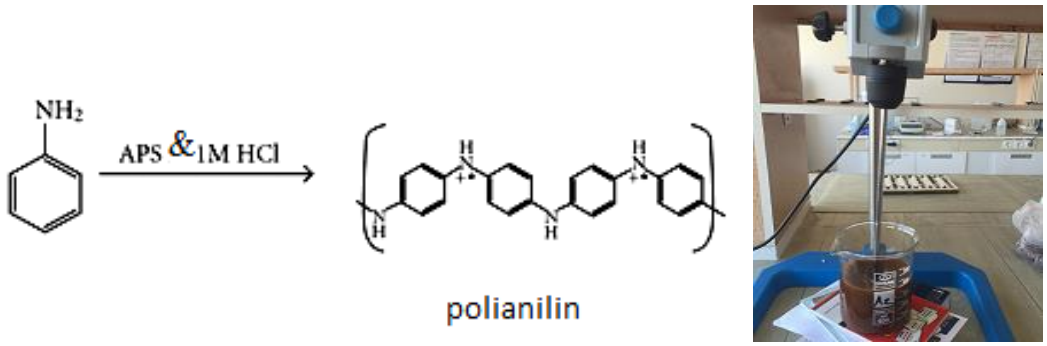
PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK kompozit adsorbanları hazırlamak için sırasıyla 0.6, 6 ve 6 g HCK hassas terazide tartılmış ve içerisine 200 mL saf su eklenerek karışım 30 dk boyunca mekanik karıştırıcı ile ardından 30 dk da ultrasonik banyoda karıştırılmıştır.

3.3.1. Anilin çözeltisi (Çözelti A_2)

Polianilin (PANI) kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu ile anilinden sentezlenmiştir. 150 mL 1M HCl çözeltisine (PANI/%3 HCK ve PANI/%30 HCK için 19.6 mL, PANI/%60 HCK için 9.8 mL) anilin eklenmiş ve bu çözelti A_2 ile adlandırılmıştır.

3.3.2. PANI/HCK kompozitleri

Her üç kompozit adsorban PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için, A_1 karışımı A_2'ye eklendikten sonra 30 dk boyunca karıştırılarak buz banyosuna yerleştirilmiş ve sıcaklık dengesi sağlanıncaya kadar bekletilmiştir. Ardından amonyumperoksidisülfat (APS) çözeltisi (%30'luk etanolda APS çözülerek) damla damla eklenmiş ve iki saat karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Polimerizasyon bitince (Şekil 3.1) oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzülerek önce aseton ve daha sonra saf su ile berrak yıkama çözeltisi elde edilinceye kadar yıkanmıştşr. Daha sonra 48 saat süre ile 55 ºC'da etüvde kurutulma işlemi yapılmıştır. Oluşan PANI/HCK kompozitileri (PANI ile kaplanmış HCK) istenilen miktarlarda tartılarak adsorpsiyon işlemi için kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Polianilinin sentez reaksiyonu ve sentez düzeneği



Şekil 3.2. Saf HCK ve PANI/HCK kompoziti

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1. MM çözeltisinin hazırlanması ve kalibrasyon eğrisi

Öncelikle boyar maddenin konsantrasyon-absorbans ilişkisini belirlemek için kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Katyonik bir boya olan Metilen Mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) analitik saflıkta kullanılmıştır. Stok çözelti 50 mg/L konsantrasyonunda saf su kullanılarak hazırlanmış olup kalibrasyon eğrisinin belirlenebilmesi için değişik konsantrasyonlardaki MM çözeltileri UV-Vis spektrometre kullanılarak okunmuştur (Şekil 3.3).



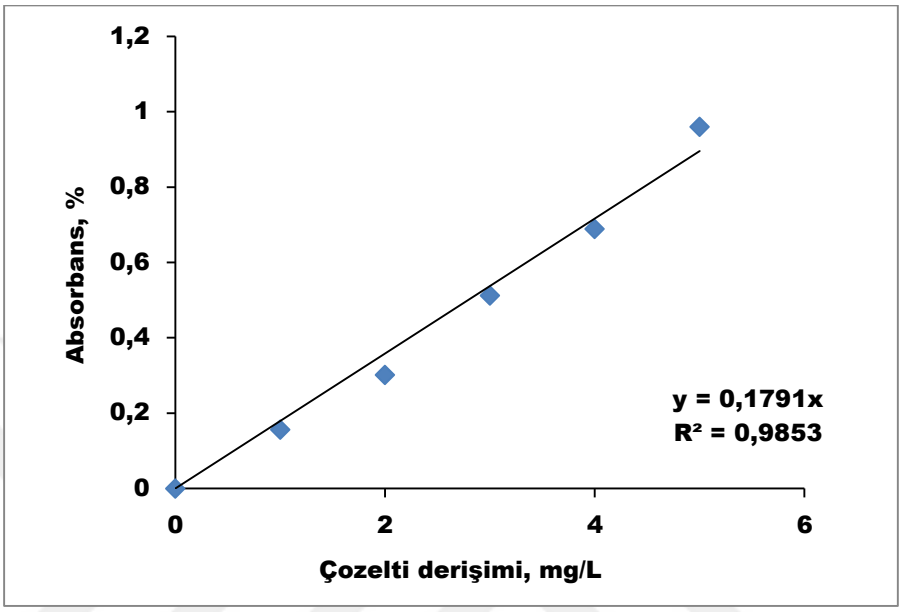
Şekil 3.3. Deneyde kullanılan UV-Vis spektrometre

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için:

- 100 mL saf suda 5 mg MM çözülmüstür.
- Daha sonra elde edilen stok çözeltiden 1 mL'den 5 mL'ye kadar değişen hacimlerde örnekler alınmış, 50 mL'ye seyreltilmistir.

- Metilen Mavisi'nin maksimum adsorbans gösterdiği 661 nm dalga boyundaki adsorbans değerleri spektrofotometreden okunmustur.

Elde edilen adsorbans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Sekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Metilen Mavisi'nin kalibrasyon eğrisi

3.4.2. Adsorpsiyon işlemi

Bu çalışmada, sulu çözeltiden MM boyar maddenin uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılmıştır.

Bir atıksu arıtım işleminde, sistem koşullarının optimizasyonu, istenmeyen maddeleri uzaklaştırılma verimini artırma ve maliyeti düşürme açısından önemli avantajlar sağlar. Bu sebeple deneysel çalışmada, boyar maddenin uygun giderim koşulları belirlendikten sonra izoterm çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sırasında üç farklı adsorban (PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK) için en uygun pH ve adsorban dozu seçilmiştir. Renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun değerler kabul edilerek araştırmaya devam edilmiştir. Kompozitlerin MM adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon üzerine süre etkisini incelemek için 50 mL MM çözeltisi içeren (10-20-30-40-50-150-200 mg/L konsntrasyonlarda) 100 mL'lik erlenlerde ve en uygun pH ve adsorban miktarı seçilerek, 30-600 dk karıştırma sürelerinde deney yapılmıştır. Sonuç kısmında belirtildiği gibi dengeye gelme süresi PANI/%3 HCK için 330 dk,

PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için ise yaklaşık 360 dk olmuştur. Ancak veri güvenliği için tüm deneyler 600 dk sürdürülmüştür. Sıcaklık çalışmaları dışında tüm deneyler, 298 K sıcaklık ve 150 rpm hızda çalkalayıcıda yapılmıştır.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi 25 °C, 45 °C ve 65 °C'da, en uygun pH, adsorban dozu ve 50 mg/L'lik başlangıç MM konsantrasyonunda incelenmiştir.

Deneysel bulguların daha iyi yorumlanması açısından birim adsorban başına düşen MM adsorplama kapasitesi değerleri Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} * V \tag{3.1}$$

q_e: dengedeki birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
C_0: başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
C_e: denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
V: çözelti hacmi (L)
M: adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon verimi, Denklem 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\%AV = \frac{C_0 - C_e}{C_0} . 100 \tag{3.2}$$

%AV: adsorpsiyon verimi

3.4.3. Kinetik Çalışma

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir (Yuşan, 2017). Bu tez çalışmasında iki farklı kinetik model incelenmiş ve elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Bunlar görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetik modelleridir.

Denklem 3.3'de görünür birinci derece kinetik modeli için hız denklemi verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{3.3}$$

t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (3.4) denklemi elde edilir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303).t \quad (3.4)$$

k_1: görünür birinci derece hız sabiti (1/dk)

q_e ve q_t: dengedeki ve herhangi bir zaman anındaki (dk) adsorbe edilmiş adsorbat miktarı (mg/g)

3.4.4. Termodinamik Çalışma

Sıcaklığın çalışmada kullanılan sentetik boyanın her üç adsorban (PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK) ile adsorpsiyonuna etkisi deneylerin üç farklı sıcaklıkta (298, 318, 338 K) gerçeleştirilmesi ile incelenmiştir. Deneylerde her üç adsorban için de en uygun pH ve adsorban miktarı alınmıştır. Çalışma 300 dk sürdürülmüştür. Çalışılan boya konsantrasyonu ise 50 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Adsorpsiyonun spontane olması için Denklem 3.5'e göre ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G = \Delta H° – T\Delta S° \quad (3.5)$$

ΔH°: entalpi değişimi (kJ/mol^{-1})

ΔS°: entropi değişimi (kJ/mol^{-1}.K^{-1})

ΔG°: standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol^{-1})

T: mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon isleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle dağılma katsayısı olan K_d değeri, Denklem 3.5 yardımı ile hesaplanır (Kabak, 2008).

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{Ce} * \frac{V}{m} \quad (3.6)$$

C_0: başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e: denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V: hacim (L)

m: adsorban miktarı (g)

3.5. Yapılan Analizler

3.5.1. FTIR analizi

Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası kompozit yapısı FTIR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. FTIR spektrumlarında bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

3.5.2. SEM analizi

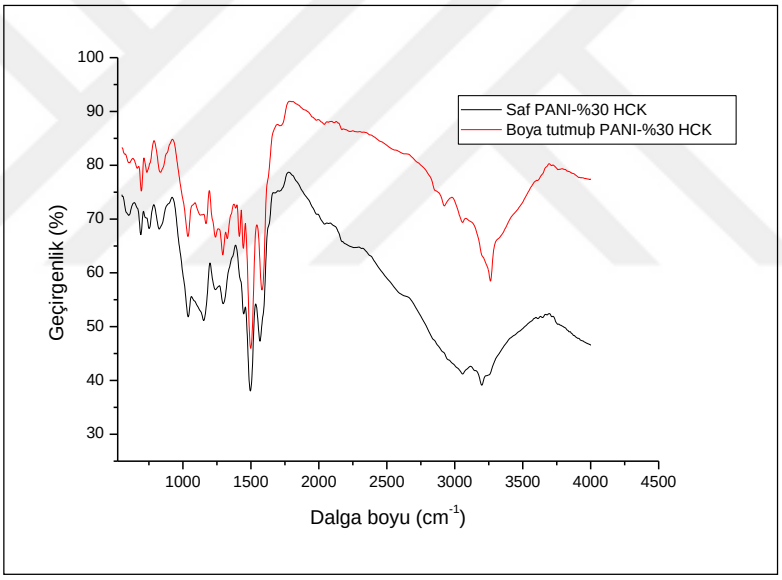
Zeiss Evo LS 10 marka SEM cihazı ile adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası kompozitlerin yüzey morfolojileri araştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorban Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, öncelikle adsorban yapısını anlamak gerekmektedir. Bu nedenle PANI/HCK'da bulunan fonksiyonel grupların ve adsorpsiyon işlemi ile bu gruplardaki değişimlerin incelenmesi için FTIR tekniğinden faydalanmıştır. Örnek olarak saf ve boya adsorplanmış PANI/%30 HCK FTIR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. FTIR değerlendirilmesi ise Çizelge 4.1 ve 4.2'de açıklanmıştır.



Şekil 4.1. PANI/%30 HCK kompozitinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Çizelge 4.1. Saf PANI/%30 HCK adsorbanı FTIR spektrumunun değerlendirilmesi

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı, cm^{-1}
Aromatik halka C-C bağı	602
Aromatik C-H	690, 1153
Monosubstitue benzen	750
1.4-disubstitue benzen C-H	825
Lignin syringyl halkası C-O	1039
Lignin guaiacyl halkası C-O	1238
Aromatik amin C-N gerilmesi	1296
Benzenoid halkası C-N gerilmesi	1497
Kuinoid halkası C-N gerilmesi	1568
O-H bağı	3050-3650

Çizelge 4.2. MM adsorplamış PANI/%30 HCK adsorbanı FTIR spektrumunun değerlendirilmesi

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı, cm^{-1}
Aromatik halka C-C bağı	602
Aromatik C-H	694
Monosubstitue benzen	739
1.4-disubstitue benzen C-H	835
Lignin syringyl halkası C-O	1038
C-S gerilmesi	1169
Lignin guaiacyl halkası C-O	1238
Aromatik amin C-N gerilmesi	1294
Benzenoid halkası C-N gerilmesi	1498
Aromatik C=C ve C-N	1581
$-CH_3$ için C-H gerilmesi	2924
N-H gerilmesi	3436

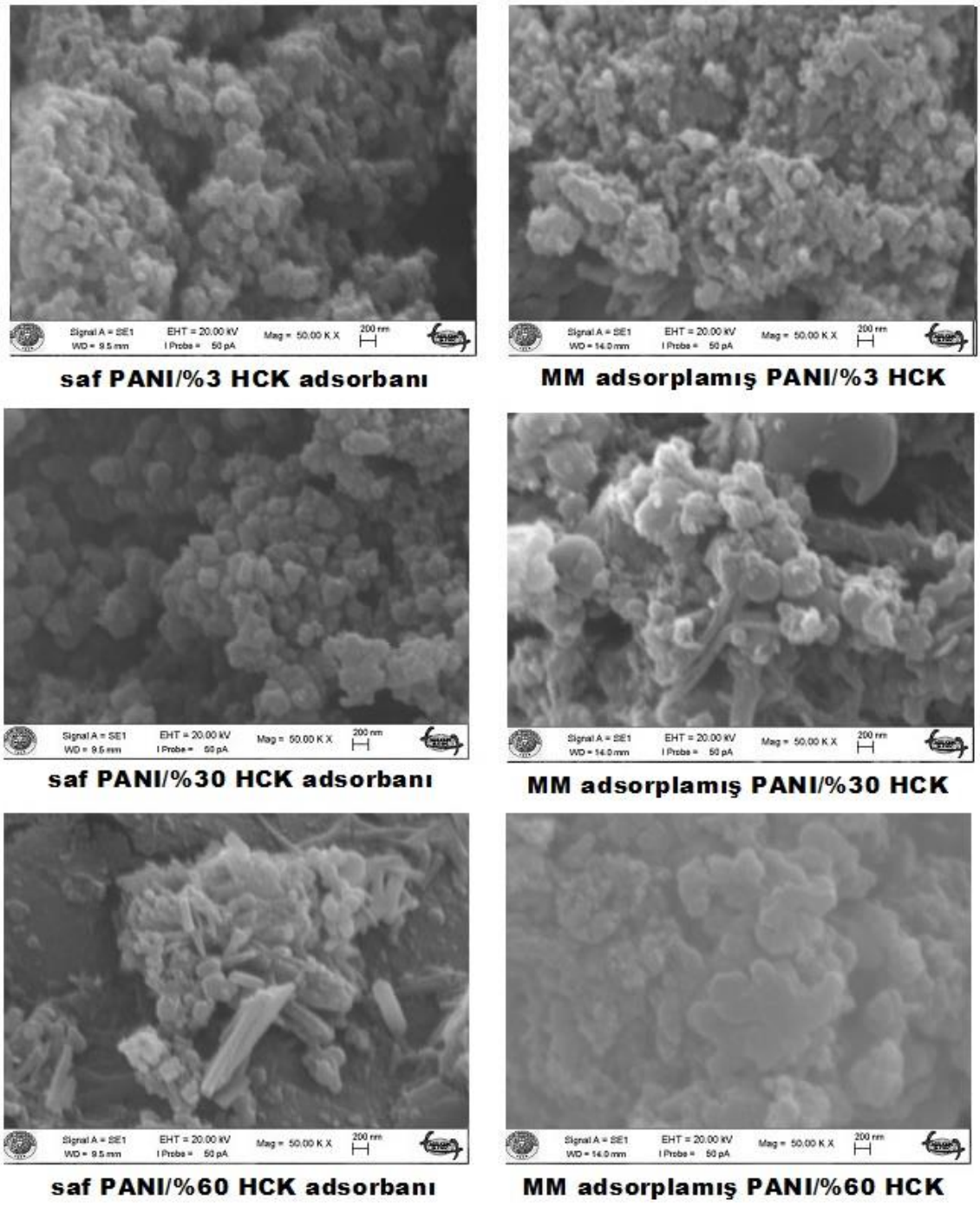
Çizelge 4.1 ve 4.2'ye göre, adsorpsiyon sonrası bazı bantlar kayma göstermiş veya yeni bantlar oluşmuştur. Adsorpsiyon sonrası 2924 cm^{-1}, 1581 cm^{-1} ve 1169 cm^{-1}'deki yeni gerilme titreşim adsorpsiyon bantları MM

yapısındaki metil ve benzen halkasını ifade eder. Bir başka önemli bulgu, metilen mavisi adsorpsiyonundan sonra, O-H bağına ait 3050-3650 cm^{-1}aralığında geniş ve zayıf pikin yoğunluğunun daha düşük olmasıdır. Spektrumda gözlenen bu değişiklikler, sorpsiyon işleminde PANI/HCK adsorbanı yüzeyinde bu fonksiyonel grupların olası katılımı göstermektedir.

4.1.2. SEM

Bu araştırmada kullanılan tüm adsorbanlar Tarayıcı Elektron Mikroskop (SEM) ile de incelenmiştir. Şekil 4.2'de PANI/HCK kompozitlerinin kesitinin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorbanların SEM görüntüleri, gözenekli yapıya ve dış yüzeylerinde bazı oyuklara sahip olduklarını göstermektedir. Adsorbanın bu yapısal özelliği adsorpsiyon prosesi için çok önemlidir. Zira yüzey alanının artması ile birlikte adsorban yüzeyindeki toplam alanı ve dolayısıyla da adsorbat ile temas alanı artacağından adsorpsiyon işleminde kullanılabilecek aktif bölge sayısı artarak doğal olarak adsorpsiyon verimi de artacaktır (Bayramoğlu ve ark., 2006).

Şeki 0l 4.2'den görüldüğü gibi, saf adsorbanlar pürüzlü, gözenekli ve daha düzensiz yüzey morfolojisi sergilemişlerdir. Adsorpsiyon sonrası adsorban yüzeylerinde boşlukların kapanması, adsorban yüzeylerinin boya molekülleri ile kaplandığını göstermektedir. En fazla değişimin ise PANI/%30 HCK kompozitinde olduğu açıkça görülmektedir ki bu da bu adsorbanın daha fazla boya adsorpladığını kanıtlar.



Şekil 4.2. PANI/HCK kompozitlerinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası MM çözeltilerindeki renk değişim görüntüleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. PANI/(%3, %30, %60) HCK adsorbanlarının bulunduğu 50 mg/L konsantrasyona sahip MM çözeltileri: a) adsorpsiyon öncesi ve b) adsorpsiyon sonrası

4.2.1. MM adsorpsiyonuna pH etkisi

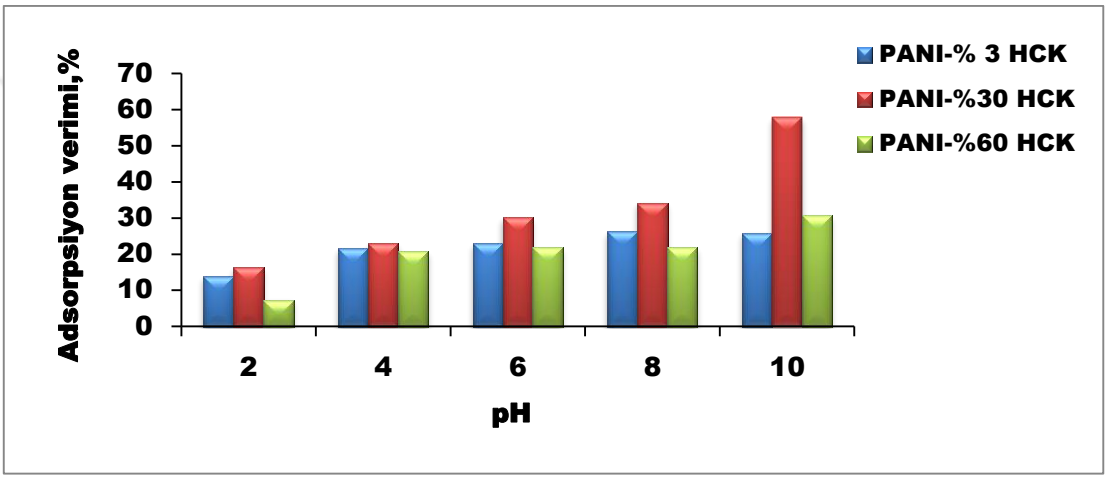
Boya çözeltisinin pH'ı tüm adsorpsiyon sürecinde, özellikle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynamaktadır (Etim ve ark., 2016). Adsorpsiyon sürecinde gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması prosesi etkileyen önemli faktörlerden birisidir. MM adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek ve aynı zamanda adsorbana en uygun pH'ı seçmek için başlangıc konsantırasıyon 50 mg/L kulanılmıştır. Daha sonra 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile pH 2, 4, 6, 8, 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. MM çözeltilerinin 50 mL'si ve PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK adsorbanlarının 0.025 g'ı ile 6 saat boynuca 150 rpm çalkalama hızında ve 293 K'de çalışılmıştır. Çalışılan boyanın pH ayarlaması yapılmadan MM'nin sulu çözeltisinin orijinal pH değeri 4.1 olarak ölçülmüştür.

UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_0 ve Ce değerleri Denklem 3.2'de kullanılarak %AV değerleri hesaplanmış ve MM adsorpsiyonunun başlangıç pH 2'den pH 10'a artmasıyla arttığı görülmüştür (Çizelge 4.3). Şekil 4.4'den PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK adsorbanları ile maksimum MM uzaklaştırma pH'ları, sırasıyla 8, 10 ve 10 olarak belirlenmiştir. Asidik pH'larda düşük MM adsorpsiyonu, adsorplayıcı yüzeyinde bulunan aktif merkezler için, boyar maddenin katyonik gruplarıyla ortamda çok miktarda bulunan H^+ iyonlarının rakabet etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sulu fazda pH arttığında ise çözelti ara yüzeyindeki pozitif yük azalır ve adsorplayıcı yüzeyi OH^- iyonlarının adsorplanması sonucu negatif yüklenir. PANI/HCK üzerinde negatif yüklü yüzey alanları elektrostatik çekim nedeniyle katyonik boya molekülünü adsorplamayı

tercih eder ve böylece adosorplayıcı tarafından adsorplanan MM miktarında da artışa neden olur (Etim ve ark., 2016; Pandimurugan ve Thambidurai, 2016).

Çizelge 4.3. PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK ile sulu çözeltiden MM'nin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

pH	PANI/%3 HCK	PANI/%30 HCK	PANI/%60 HCK
	%AV	%AV	%AV
2	13.85	16.24	7.31
4	21.49	22.94	20.71
6	22.94	30.09	21.83
8	26.29	34.11	21.83
10	25.18	57.90	30.76



Şekil 4.4. Sulu faz başlangıç pH değerinin PANI/HCK kompozitleri ile MM adsorpsiyonuna etkisi (25 ^{0}C, süre 360 dk, adsorban miktarı 0,025 g, çözelti hacmi 50 mL, başlangıç MM konsantrasyonu 50 mg/L)

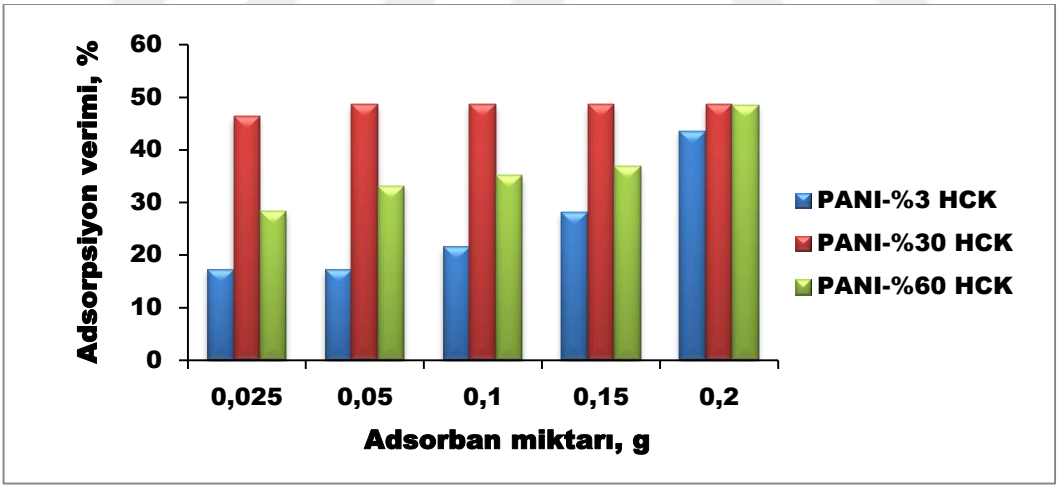
4.2.2. MM adsorpsiyonua adsorban dozunun etkisi

MM adsorpsiyonuna en uygun adsorban dozunu etkisini incelemek için 0.025, 0.05, 0.1, 0.15 ve 0.2 g alınarak her bir adsorplayıcı-MM sistemi için belirlenen en uygun pH'da (PANI/%3 HCK için pH 8, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için pH 10) olan çözeltilerin 50 mL'si ile 150 rpm çalkalama hızında ve 293 K'de ve 6 saat boynuca çalışılmıştır. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_o ve Ce değerleri Denklem 3.2'de değerlendirilerek %AV değerleri hesaplanmıştır. Adsorban miktarına karşın %AV değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.5). Maksimum MM uzaklaştırılması için adsorban miktarı, PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için sırasıyla 0.2, 0.05 ve 0.2 g; %AV'i ise %43.6, %48.6, %48.4 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5). Çizelge 4.4.'den

görüldüğü gibi, adsorban miktarı 0.025 g'dan 0.2 g'a artarken, PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK tarafından uzaklaştırılan MM yüzdesi sırasıyla %17.36'dan %43.6'ya, %46.39'dan %48.6'ya ve %28.41'den %48.40'a artmaktadır. Bu artışın, adsorban dozu arttıkça doymamış aktif merkez sayısının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Franca ve ark., 2009). Fakat bazen yüksek adsorban derişimlerinde adsorbanın birbiri ile temasının artması sonucu yığın ve topaklaşmalar artmakta; sonuç olarak aktif yüzey alanının azalması ile birim adsorban kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarlarında azalma görülmektedir. Bu nedenle PANI/%30 HCK adsorbanında 0.05 g'dan sonra fazla bir artış gözlenmemiştir.

Çizelge 4.4. PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK ile sulu çözeltiden MM'nin adsorpsiyonu üzerine adsorban dozu etkisi

Adsorban kütlesi (g)	PANI/%3 HCK %AV	PANI/%30 HCK %AV	PANI/%60 HCK %AV
0.025	17.36	46.39	28.41
0.05	17.36	48.63	33.10
0.1	21.60	48.6	35.12
0.15	28.19	48.6	36.79
0.2	43.60	48.6	48.40

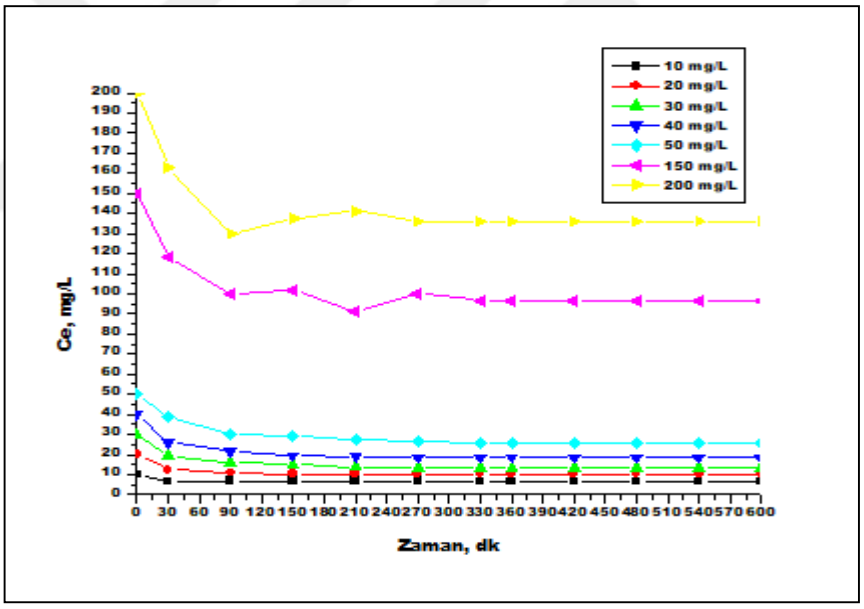


Şekil 4.5. MM adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (25 ºC, süre 360 dk, pH: PANI/%3 HCK için 8, PANI/%30 ve %60 HCK için 10, çözelti hacmi 50 mL, başlangıç MM konsantrasyonu 50 mg/L)

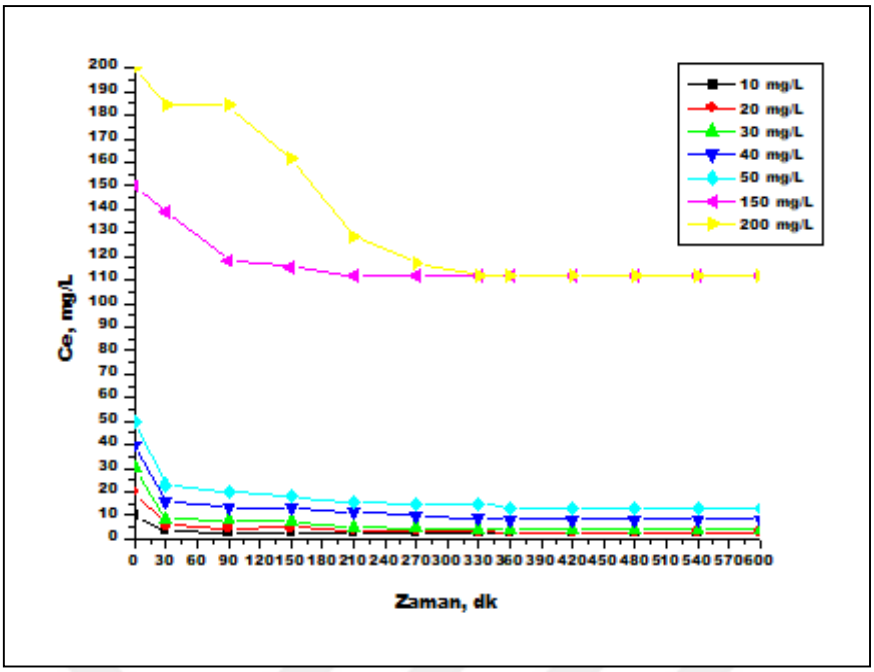
4.2.3. MM adsorpsiyonuna süre etkisi

Sulu çözeltiden PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK adsorbanlarıyla MM adsorpsiyonunun kinetiğini ve denge süresini incelemek için her bir adsorplayıcı-MM sistemi için belirlenen en uygun pH ve adsorban miktarlarında

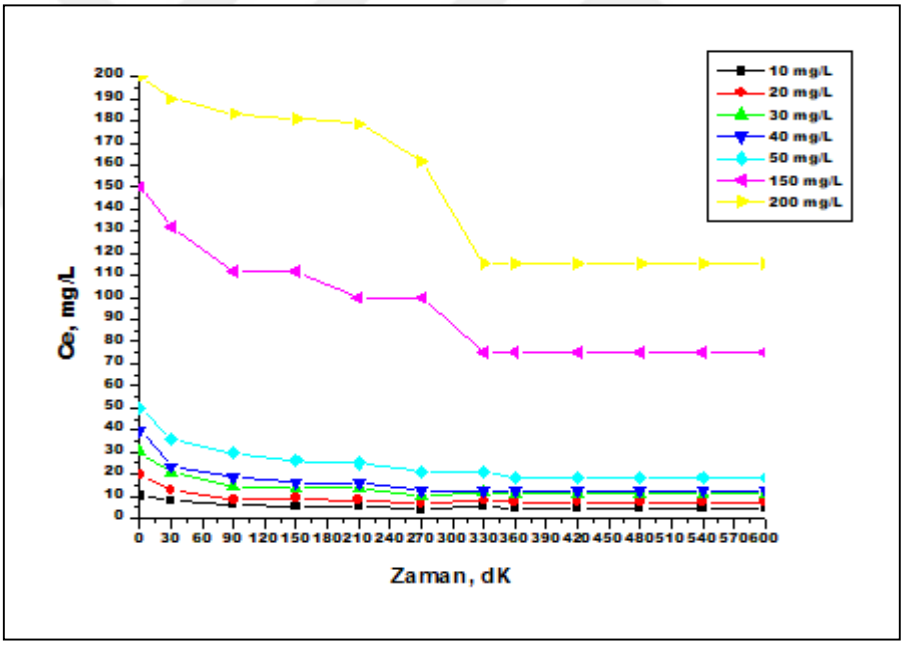
(PANI/%3 HCK için pH 8, adsorban miktarı 0.2 g; PANI/%30 HCK için pH 10, adsorban miktarı 0.05 g; ve PANI/%60 için pH 10, adsorban miktarı 0.2 g) 600 dk temas halinde bırakılarak adsorplayıcılar tarafından deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'den her bir adsorban için dengeye erişme süreleri görülmektedir. İlk 30-90 dk sürede adsorpsiyon işleminin nispeten daha hızlı gerçekleştiği, denge değerine ise daha yavaş şekilde kademeli olarak erişildigi belirlenmiştir. Adsorplanan boyarmadde miktarı artan temas süresi ile birlikte artmış ve PANI/%3 HCK sistemi için dengeye gelme süresi 330 dk iken PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK sistemleri için dengeye ulaşma süreleri yaklaşık 360 dk olarak gözlenmiştir. Yani, bu süreden sonra adsorplanan boyar madde miktarlarında anlamlı bir değişiklik olmamaktadır. Bu da biyosorplayıcı yüzeylerinin, denge temas süresi aşıldıktan sonra artık yüzey doygunluğuna ulaştığını göstermektedir. Bu nedenle izotem çalışmaları, belirlenen bu denge temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Temas süresinin PANI/%3 HCK ile MM adsorpsiyonuna etkisi
(25 ^{0}C, pH 8, adsorban miktarı 0.2 g, çözelti hacmi 50 mL)



Şekil 4.7. Temas süresinin PANI/%30 HCK ile MM adsorpsiyonuna etkisi
(25 ^{0}C, pH 10, adsorban miktarı 0.05 g, çözelti hacmi 50 mL)



Şekil 4.8. Temas süresinin PANI/%60 HCK ile MM adsorpsiyonuna etkisi
(25 ^{0}C, pH 10, adsorban miktarı 0.2 g çözelti hacmi 50 mL)

PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK ile MM adsorpsiyonunun zamana ve başlangıç MM konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasite verileri, sırasıyla Çizelge 4.5-4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 25 ºC'da PANI/%3 HCK ile MM adsorpsiyonunun adsorpsiyon kapasiteleri

Zaman (dk)	q_e (mg/g)						
	C_0=10 mg/L	C_0=20 mg/L	C_0=30 mg/L	C_0=40 mg/L	C_0=50 mg/L	C_0=150 mg/L	C_0=200 mg/L
30	0.9	1.9	2.76	3.48	2.78	7.90	9.24
90	0.76	2.27	3.56	4.51	4.94	12.5	17.5
150	0.78	2.47	3.74	5.14	5.19	12.09	15.66
210	0.78	2.47	4.08	5.32	5.73	14.74	14.68
270	0.78	2.47	4.12	5.35	5.75	12.5	15.94
330	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94
360	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94
420	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94
480	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94
540	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94
600	0.82	2.48	4.13	5.35	6.03	13.35	15.94

Çizelge 4.6. 25 ºC'da PANI/%30 HCK ile MM adsorpsiyonunun adsorpsiyon kapasiteleri

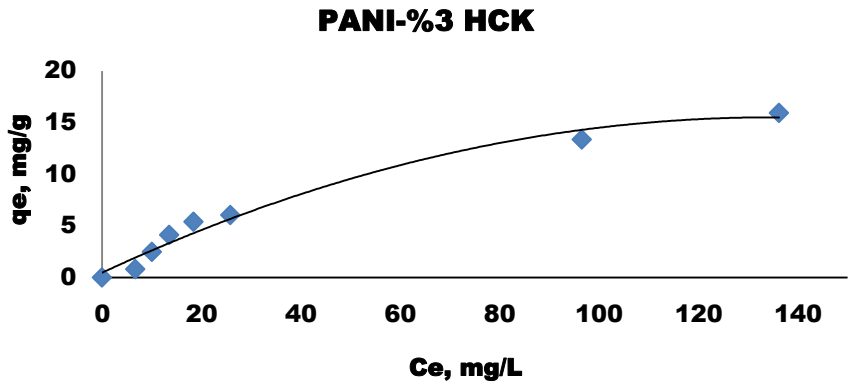
Zaman (dk)	$q_{e.}$ (mg/g)						
	C_0=10 mg/L	C_0=20 mg/L	C_0=30 mg/L	C_0=40 mg/L	C_0=50 mg/L	C_0=150 mg/L	C_0=200 mg/L
30	1.71	14.08	21.40	24.08	26.94	29.95	15.74
90	1.85	15.58	22.01	26.8	30.2	31.63	15.74
150	1.94	15.19	22.57	26.82	32.01	34.42	38.07
210	1.92	16.37	25.03	28.72	34.31	71.83	71.58
270	1.94	16.42	25.47	30.1	35.01	77.41	82.74
330	1.94	17.04	25.64	31.28	35.2	79.64	88.33
360	1.94	17.09	25.7	31.68	36.59	79.64	88.33
420	1.94	17.09	25.7	31.68	36.59	79.64	88.33
480	1.94	17.09	25.7	31.68	36.59	79.64	88.33
540	1.94	17.09	25.7	31.68	36.59	79.64	88.33
600	1.94	17.09	25.7	31.68	36.59	79.64	88.33

Çizelge 4.7. 25 ºC'da PANI/%60 HCK ile MM adsorpsiyonunun adsorpsiyon kapasiteleri

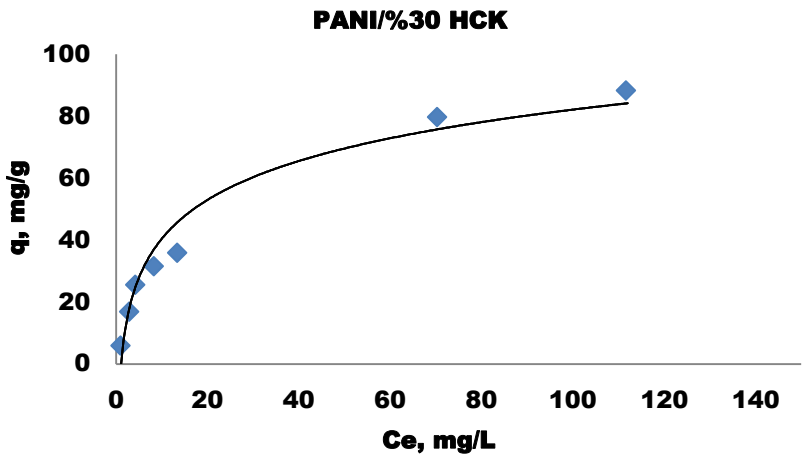
Zaman (dk)	$q_{e\,(}$mg/g)						
	C_0=10 mg/L	C_0=20 mg/L	C_0=30 mg/L	C_0=40 mg/L	C_0=50 mg/L	C_0=150 mg/L	C_0=200 mg/L
30	0.52	1.75	2.24	4.12	3.44	4.56	2.50
90	0.94	2.86	3.95	5.37	5.16	9.58	4.22
150	1.10	2.78	4.02	5.95	6.02	9.58	4.77
210	1.08	2.96	4.07	6.04	6.26	12.48	5.33
270	1.49	3.26	4.93	6.82	7.18	12.50	9.52
330	1.09	3.00	4.51	6.94	7.34	18.75	21.11
360	1.58	3.14	4.71	6.92	7.95	18.75	21.11
420	1.58	3.14	4.71	6.92	7.95	18.75	21.11
480	1.58	3.14	4.71	6.92	7.95	18.75	21.11
540	1.58	3.14	4.71	6.92	7.95	18.75	21.11
600	1.58	3.14	4.71	6.92	7.95	18.75	21.11

4.2.4. MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyon etkisi

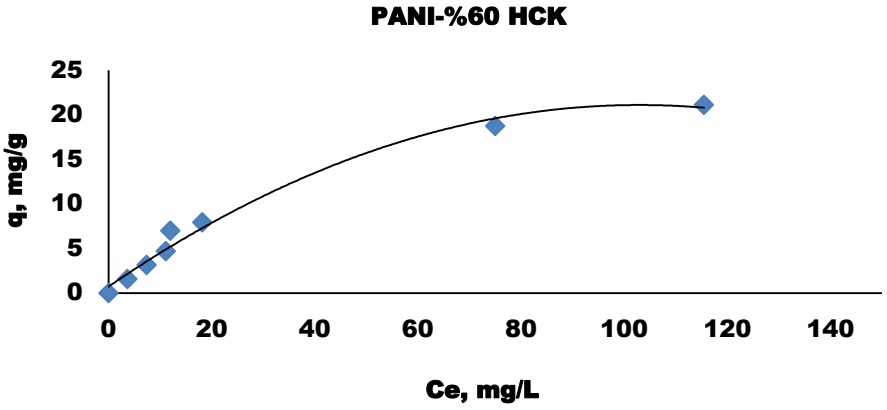
Metilen Mavisi adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisini incelemek için PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK kompozitlerinin en uygun pH ve adsorban miktarı ile 10, 20, 30, 40, 50, 150 ve 200 mg/L konsantrasyonlarda olan MM çözeltilerinin 50 mL'si ile 298 K sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile doğal olarak farklı adsorplama kapasite değerleri elde edilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_0 ve C_e değerleri, Denklem 3.1'de değerlendirilerek adsorpsiyon kapasite değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre her üç adsorban için, adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç boya konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.9. 4.10 ve 4.11'de izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.9. MM'nin PANI/%3 HCK ile adsorpsiyonunu gösteren izoterm eğrisi (25 ^{0}C, pH 8, adsorban miktarı 0.2 g, çözelti hacmi 50 mL)



Şekil 4.10. MM'nin PANI/%30 HCK ile adsorpsiyonunu gösteren izoterm eğrisi (25 ^{0}C, pH 10, adsorban miktarı 0.05 g, çözelti hacmi 50 mL)



Şekil 4.11. MM'nin PANI/%60 HCK ile adsorpsiyonunu gösteren izoterm eğrisi (25 ^{0}C, pH 10, adsorban miktarı 0.2 g, çözelti hacmi 50 mL)

Bu eğrilere göre birim adsorban (PANI/HCK) başına adsorplanan MM miktarı başlangıç MM konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır (Serdar, 2016). Denge anında başlangıç MM konsantrasyonu 10 mg/L'den 200 mg/L'ye artarken PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK'nın MM adsorplama kapasiteleri (q_e), sırasıyla 0.82 mg/g'dan 15.94 mg/g'a, 1.94 mg/g'dan 88.33 mg/g'a ve 1.58 mg/g'dan 21.11 mg/g'a arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.5-4.7). Bu artışın da MM konsantrasyonininn artmasıyla, adsorplayıcı yüzeyine doğru kütle transfer hızının artması ve adsorplayıcı yüzeyine doğru daha büyük bir itici gücün bulunmasının neden olduğu düşünülmektedir. Benzer gözlem, polianilin/zirkonyum oksit kompoziti ve palmiye çekirdeği ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu çalışmalarında da gözlenmiştir (Oladoja ve ark., 2009; Agarwal ve ark., 2016). Ayrıca, Şekil 4.9-4.11'deki izoterm eğrileri incelendiğinde PANI/%30 HCK adsorban eğirisinin konveks şeklinde (yüzeyi daha tümsek) olduğu (Şekil 4.10) gözlenmiştir ki, buradan da bu adsorbanla MM adsorpsiyonun daha elverişli ve tercih edilebilen türde olduğu söylenebilir (Cooney, 1998). Şekil 4.9-4.11'e göre, adsorbanların MM adsorpsiyonu için uygunluk sırası: PANI/%30 HCK > PANI/%60 HCK > PANI/%3 HCK şeklinde verilebilir.

Denge durumunda farklı başlangıç MM konsantrasyonları için %AV değerleri ise Çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelge 4.8'e göre, PANI/HCK kompozitlerinin 30 mg/L MM çözeltisinde daha etkin bir giderim sağladıkları görülmektedir. Adsorpsiyon verimliliği başlangıç boyar madde artışı ile birlikte kısmen düşmüştür. Bu nedeni; düşük konsantrasyonlarda çözeltide bulunan boyar madde molekülleri, adsorplayıcı yüzeyinde bulunan aktif merkezlerle etkileşir. Fakat adsorplayıcı yüzeylerinde belli sayıda aktif

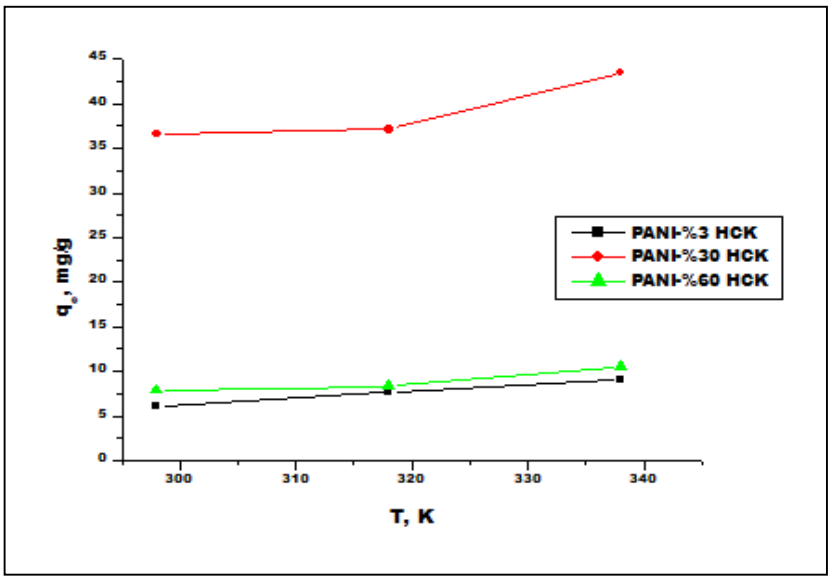
merkez bulunur ve belli bir konsantrasyondan sonra bu aktif merkezler boyar madde molekülleriyle doymuş hale gelirler. Bu durumda, yüksek konsantrasyonlu boyar madde çözeltilerinde, çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarı artar ve boyar madde uzaklaşma yüzdesinin azalmasına sebeb olur (Akkaya, 2012).

Çizelge 4.8. Denge anında MM'nin yüzde giderim değerleri

PANI/%3 HCK (süre 330 dk; çözelti hacmi 50 mL; pH 8; adsorban miktarı 0.2 g)							
C_0 (mg/L)	10	20	30	40	50	150	200
%AV	33	50	54.1	54	48.4	35.66	31.88
PANI/%30 HCK süre (360 dk; çözelti hacmi 50 mL; pH 10; adsorban miktarı 0.05 g)							
C_0 (mg/L)	10	20	30	40	50	150	200
%AV	72	85	85.1	78.9	71.9	53.1	44.1
PANI/%60 HCK (süre 360 dk; çözelti hacmi 50 mL; pH 10; adsorban miktarı 0.2 g)							
C_0 (mg/L)	10	20	30	40	50	150	200
%AV	63	63	62.77	63	63.6	50	42.5

4.2.5. MM adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Metilen Mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini incelemek için PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK kompozitlerinin en uygun pH ve adsorban miktarı ile başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan MM çözeltilerinin 50 mL'si ile 25 ºC, 45 ºC ve 65 ºC sıcaklıklarda ve 150 rpm çalkalama hızında yaklaşık 6 saat çalışıldı. Farklı sıcaklık değerindeki adsorplama kapasitelerinin değerleri Şekil 4.12'de grafik halinde gösterilmiştir.



Şekil 4.12. PANI/HCK adsorbanları için sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (süre 360 dk, pH ve adsorban dozu PANI/%3 HCK için 8 ve 0.2 g; PANI/%30 HCK için 10 ve 0.05 g; PANI/%60 HCK için 10 ve 0.2 g; çözelti hacmi 50 mL)

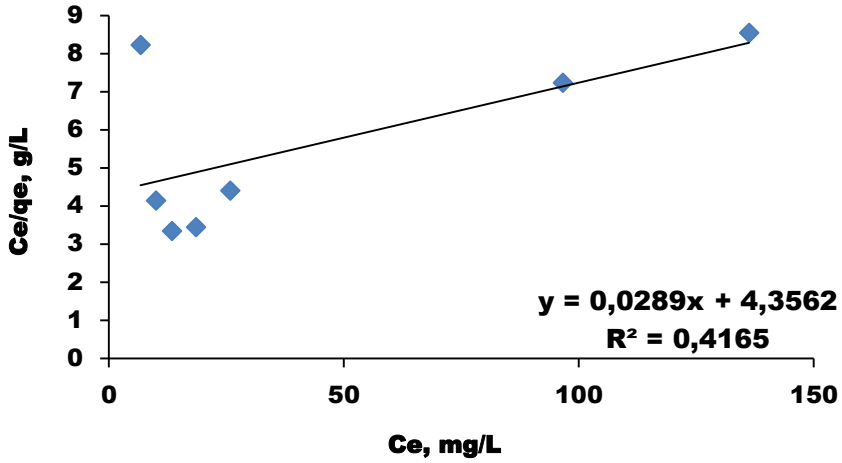
Çizelge 4.9'da üç farklı sıcaklıktaki yüzde adsorpsiyon değerleri (%AV) verilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile MM adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir ki bu da adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerle yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının artması ile açıklanabilir (Ozer ve ark., 2012). En fazla artış, %48.2'den %72.6'ya olmak üzere PANI/%3 HCK adsorbanıyla görülmüştür. Fakat en iyi adsorban olan PANI/%30 HCK ile %AV değerindeki artış diğer adsorbanlara göre daha az olmasına rağmen en yüksek değere (%86.9) sahip olmuştur. Bu nedenle maliyet ve enerji tüketimi de dikkate alınırsa, PANI/%30 HCK ile MM adsorpsiyonu için sıcaklığı artırmak yerine, buna yakın sonuç elde etmek için adsorban dozunun artırılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda % adsorpsiyon verimi (%AV)

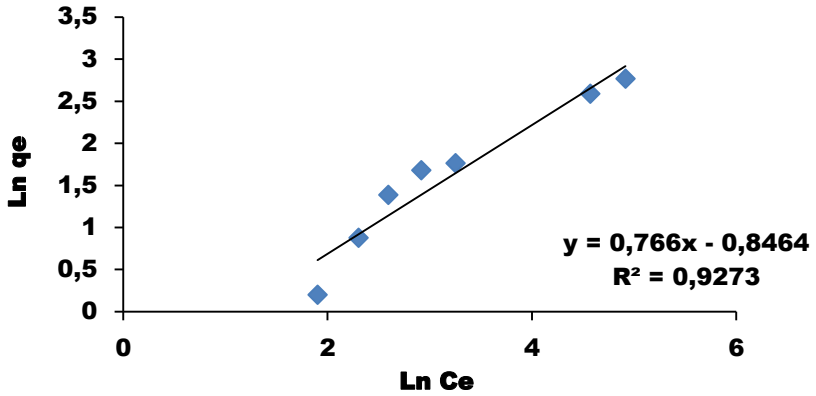
Adsorban	**%AV**		
	t= 25 ºC için	**t=45 ºC için**	**t= 65 ºC için**
PANI/%3 HCK	48.2	60.9	72.6
PANI/%30 HCK	73.1	74.1	86.9
PANI%60 HCK	63.1	66.4	84.3

4.3. Adsorpsiyon izotermleri

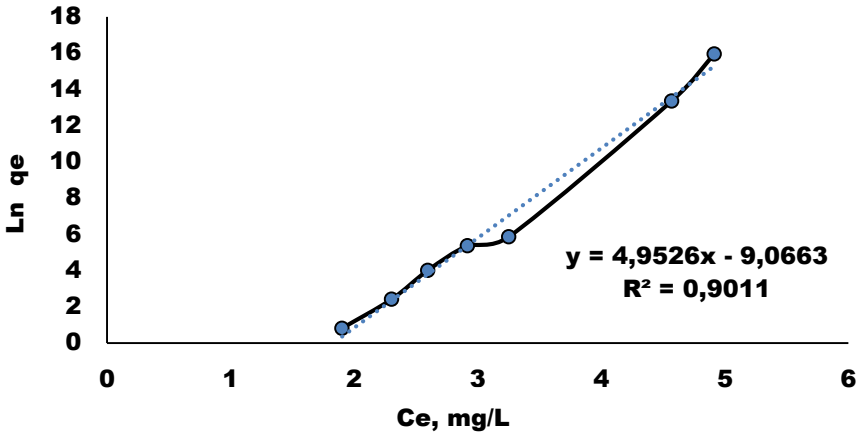
Bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri çalışılmıştır. İzoterm grafikleri Şekil 4.13-4.21'de gösterilmiştir. Her üç izoterm modelinden elde edilen R^2 ve model sabitleri değerleri Çizelge 4.10'da özetlenmiştir. Sonuçlara göre, R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan PANI/HCK kompozitlerinin adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.



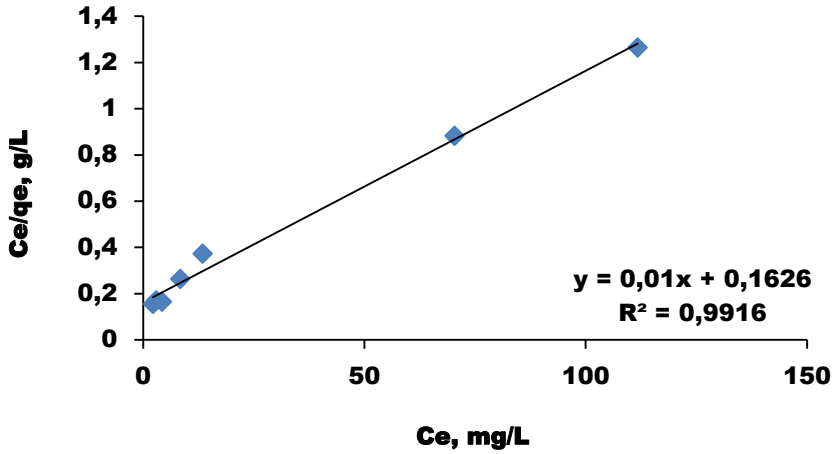
Şekil 4.13. PANI/%3 HCK için Langmuir izoterm grafiği (25 ºC, pH 8, adsorban miktarı 0.2 g)



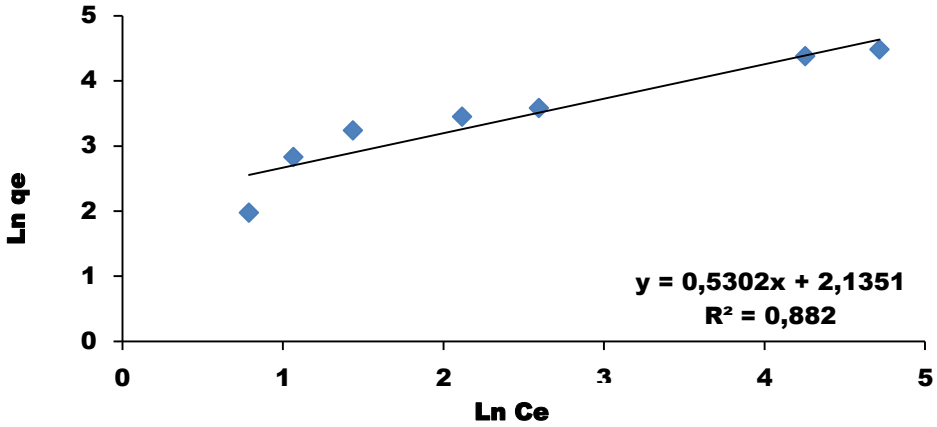
Şekil 4.14. PANI/%3 HCK için Freundlich izoterm grafiği (25 ºC, pH 8, adsorban miktarı 0,2 g)



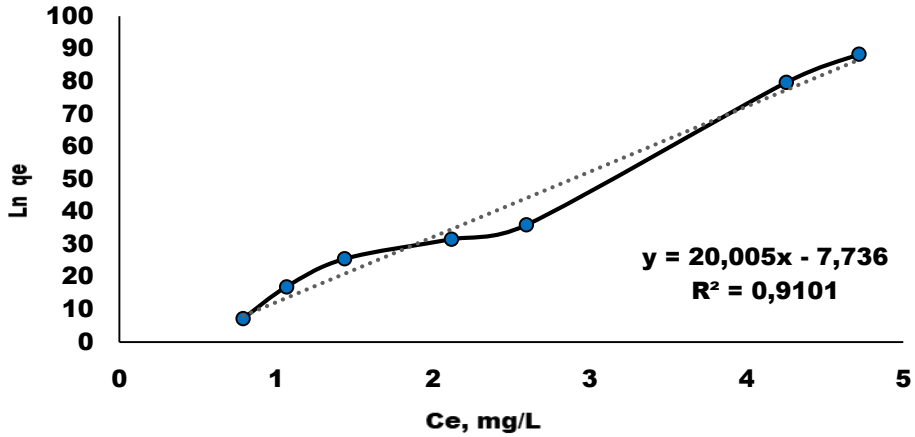
Şekil 4.15. PANI/%3 HCK için Temkin izoterm grafiği (25 ºC, pH 8, adsorban miktarı 0,2 g)



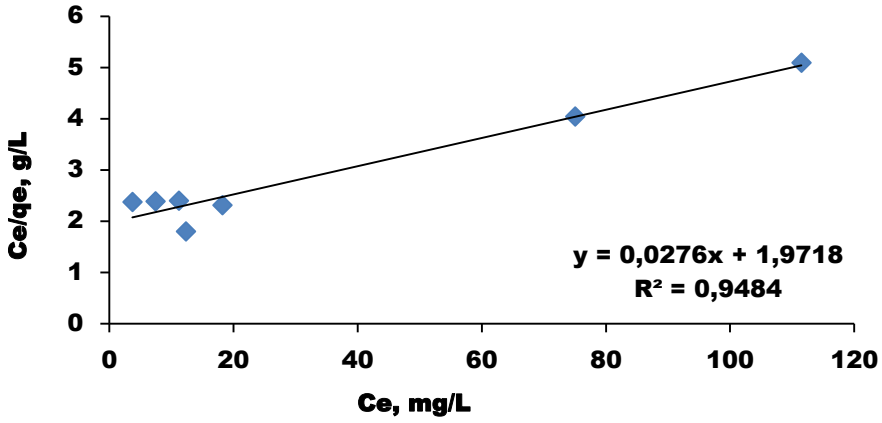
Şekil 4.16. PANI/%30 HCK için Langmuir izoterm grafiği (25 ºC, pH 10,adsorban miktarı 0,05 g)



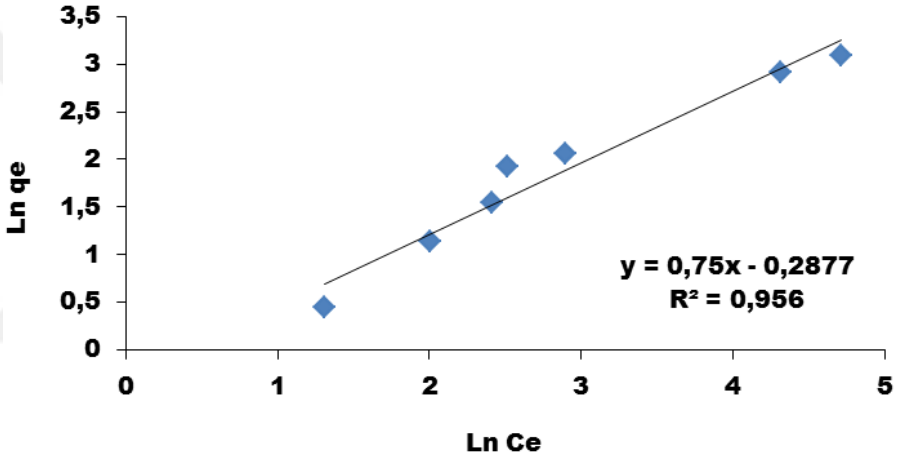
Şekil 4.17. PANI/%30 HCK için Freundlich izoterm grafiği (25 ºC, pH 10, adsorban miktarı 0.05g)



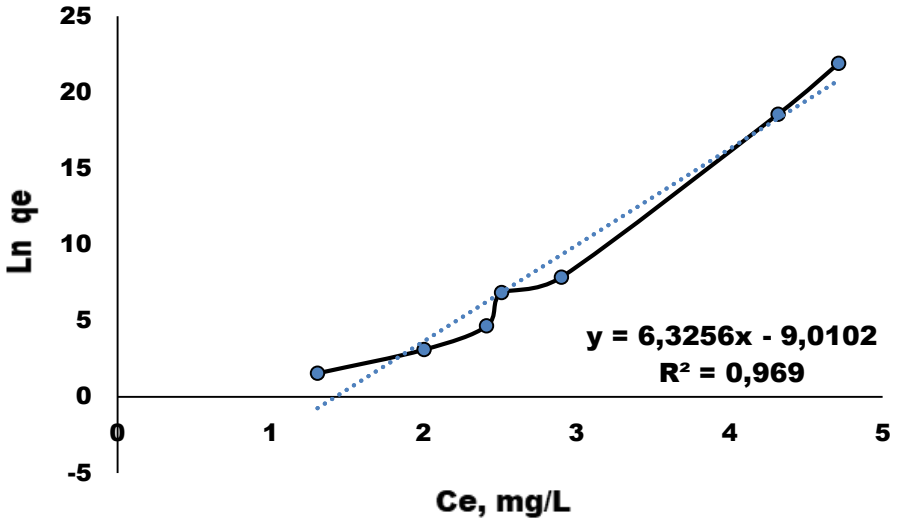
Şekil 4.18. PANI/%30 HCK için Temkin izoterm grafiği (25 ºC, pH 10,adsorban miktarı 0,05 g)



Şekil 4.19. PANI/%60 HCK için Langmuir izoterm grafiği (25 ºC, pH 10, adsorban miktarı 0.2 g)



Şekil 4.20. PANI/%60 HCK için Freundlich izoterm grafiği (25 ºC, pH 10, adsorban miktarı 0.2 g)



Şekil 4.21. PANI/%60 HCK için Temkin izoterm grafiği (25 ºC, pH 10, adsorban miktarı 0.2 g)

Çizelge 4.10. PANI/HCK kompozitleri ile MM adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin model sabitleri ve R^2 değerleri

Adsorban	Langmuir parametreleri			Freundlich parametreleri			Temkin parametreleri		
	$q_{max.}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_f. (L/mg)	R^2	b_1 (J/mol)	K_t (L/g)	R^2
PANI/%3 HCK	-	0.0067	0.4165	6.02	1.30	0.9273	391.6	0.200	0.9011
PANI/%30 HCK	100	0.0600	0.9916	1.34	1.88	0.8820	0.008	0.679	0.9101
PANI/%60 HCK	36.23	0.0139	0.9484	0.84	1.34	0.9560	500.25	0.160	0.9690

MM boyasının adsorpsiyonu için PANI/%3 HCK sistemi için en uygun izotermin Freundlich modeli olduğu gözlenmiştir ki, bu da PANI/HCK üzerinde heterojen ve çok tabakalı MM adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu kompozitde PANI oranı %97 olduğundan benzer sonuç saf PANI kullanılarak da rapor edilmiştir (Agarwal ve ark., 2016).

Buna karşın PANI/%30 HCK verilerini en iyi Langmuir izoterm modeli tanımlamıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum göstermesi adsorban yüzeyindeki aktif alanların homojen dağılımından dolayı olabilir, çünkü Langmuir denkleminin uygulanması yüzeyin homojen olması varsayımını içerir. Ayrıca, HCK oranının %3'den %30'a artmasıyla kompozit adsorban yüzeyinde HCK'nın kimyasal yapısına bağlı olarak MM'nin kimyasal bağlarla bağlanacağı fonksiyonel grupların sayısı da artmıştır. Bu sonuçlardan PANI/%30 HCK ile MM gideriminin Langmuir izotermine uygun şekilde gerçekleştirildiği, yani MM'nin yüzeyde spesifik adsorpsiyon sitelerinde tek tabakada fizikokimyasal kuvvetlerle tutulduğu söylenebilir.

Kompozitte HCK oranı %60 olduğunda adsorban için hem Langmuir, hem de Freundlich izotermleri için $R^2 > 0.94$ değerleri elde edilmiştir, fakat Temkin izotermi için R^2 değeri diğer 2 izoterme göre daha yüksek ($R^2 = 0.9690$) bulunarak PANI/%60 HCK adsorbanını için Temkin izotermi etkin izoterm olarak belirlenmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir: kompozit yapısında PANI oranının azalması ile enerji daha önemli hale gelerek MM adsorpsiyonunda kimyasal ve fizikokimyasal bağlanmalar çarpışıyor ve muhtemelen adsorpsiyon olayını sistemdeki enerji yönetiyor. Temkin izotermi, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, adsorbat-adsorbat etkileşimleri nedeniyle yüzeyin tam olarak kaplandığı durumda doğrusal olarak azaldığını kabul etmektedir. Ayrıca, bu izoterm maksimum bağlanma enerjisine kadar bağlanma enerjilerinin eşit dağılımı ile karaterize edilir (Tempkin ve Pyzhev, 1940). Adsorpsiyonun Temkin izotermine

uyması, boyar maddenin adsorban yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret eder, yani yüzey boyar maddeyle örtündükçe adsorpsiyon ısısında azalma gösterir.

Çizelge 4.10'a gore elde edilen bu sonuçlar, sulu çözeltilerden MM boyarmaddesinin giderimi işleminin PANI/%3 HCK için Freundlich izotermi, PANI/%30 HCK için Langmuir izotermi, PANI/%60 HCK için ise Temkin izotermi ile ifade edimesinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11'de ise adsorbanların MM adsorpsiyon kapasiteleri için deneysel ve Langmuir izoterminden hesaplanmış değerler verilmiştir.

Çizelge 4.11. PANI/HCK kompozitleri ile MM adsorpsiyonu için $q_{e\ (deneysel)}$ ve $q_{max\ (hesaplanan)}$ değerleri

Adsorban	**$q_{e\ (eneysel)}$ (mg/g)**	**$q_{max\ (hesaplanan)}$ (mg/g)**
PANI/%3 HCK	15.94	-
PANI/%30 HCK	88.33	100
PANI/%60 HCK	21	36.23

Çizelge 4.11'e göre, kompozitlerde HCK oranı % 3'den % 30'a arttığında, q_e 15.84 mg/g'dan 88.33 mg/g'a artmıştır. Bu durum şöyle açıklanabilir: aslında PANI'nin esas olarak anyonik boyaların giderimi için kullanılır olması daha uygundur, çünkü pozitif yüklü bir ana yapıya sahiptir ve PANI ile katyonik boyalar arasında elektrostatik itme kuvveti olduğundan katyonik boyaların boya adsorpsiyonu çok zayıftır. Hindistan cevizi kabuğu yüksek oranda farklı fonksiyonel gruplara sahip (-COOH, -OH, ester, siringil-guayasil halkaları, aromatik vb.) lignin-selüloz maddelerini içermektedir ve adsorban yüzeyinde bulunan negatif yüklü gruplarla pozitif yüklü PANI ile elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlanma sonucu pozitif yükün az olduğu aktif merkezlerin arttığı düşünülmektedir. HCK üzerinde kaplanmış PANI, HCK'nın dayanıklılığını ve mekanik stabilitesini artıracak bir inert destek sağlar (Gopal ve ark., 2014). Ayrıca, PANI/%30 HCK kompozitininnın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kompozit matrisi ve boya molekülleri arasında H-bağları ve elektrostatik etkileşimin varlığına bağlı olabilir (Shahadat ve ark., 2017). Bundan dolayı kompozit adsorbanın yüzey alanının daha iyi şekillenmiş gözenekli yapıya sahip olarak adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesine neden olduğu kanaitindeyiz (Pandimurugan ve Thambidurai, 2016). Bu nedenle de PANI/%30 HCK kompoziti boyar maddelerin gideriminde etkileyici bir performans göstermiştir (Etim ve ark., 2016). Daha sonra HCK oranı % 60'a yüseldiğinde ise q_e 21

mg/g'a düşüş göstermiştir. Bunun nedeninin de HCK oranının artmasıyla kompozit yapısındaki heterojenliğin artması (Şekil 4.2) ve HCK'ya kıyasla kompozit yapısında PANI miktarının az olmasından dolayı yeterli aktif merkez oluşamaması olarak düşünülmektedir. PANI/%3 HCK ve PANI/%30 HCK için q_{max} değerleri ise sırasıyla 100 mg/g ve 36 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.4. Kinetik Çalışmalar

Görünür birinci derece kinetik model için k_1 ve q_e değerleri, $(q_e - q_t)$ farkının logaritmik değerinin t'ye karşı çizilmesi ile elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y-eksenini kesmesi ile vermiştir. 50 mg/L konsantrasyonda MM çözeltisinin PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK tarafından adsorpsiyonu görünür-birinci derece kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 4.1'e göre çizilen görünür-birinci derece doğruları Şekil 4.19-4.21'de verilmektedir. Görünür birinci derece model için R^2 değeri PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK için sırasıyla 0.9353, 0.9733 ve 0.9696 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.12). Her üç adsorban için de kinetik verilerin görünür birinci derece kinetik modeli izlemediği gözlenmiştir.

Görünür ikinci derece kinetik hız denklemi Mckay ve Ho tarafından kullanılan denklem (Denklem 4.1) aşağıda verilmiştir (McKay ve Ho, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \tag{4.1}$$

t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (4.2) denklemi elde edilir.

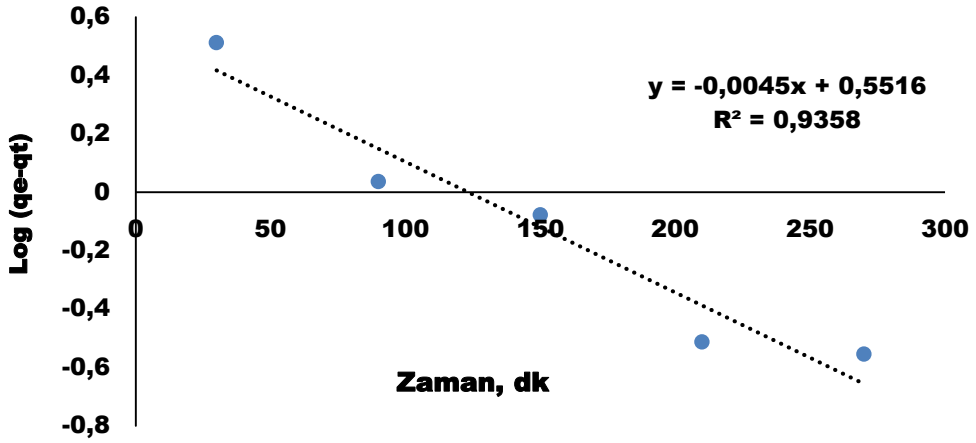
$$t/qt = (1/k_2.\, q_t) + (1/q_e).\, t \tag{4.2}$$

k_2: görünür ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

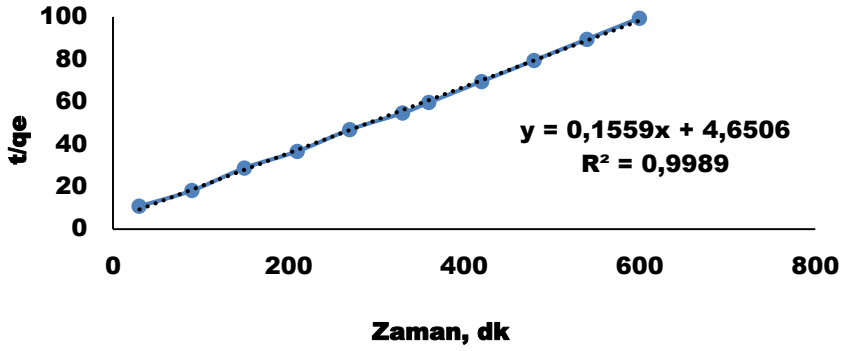
q_e ve q_t: dengedeki ve herhangi bir zaman anındaki (dk) adsorbe edilmiş adsorbat miktarı (mg/g)

Farklı sıcaklıklarda ve başlangıç çözelti konsantrasyonu 50 mg/L olan MM'nin PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK tarafından adsorpsiyonu görünür-

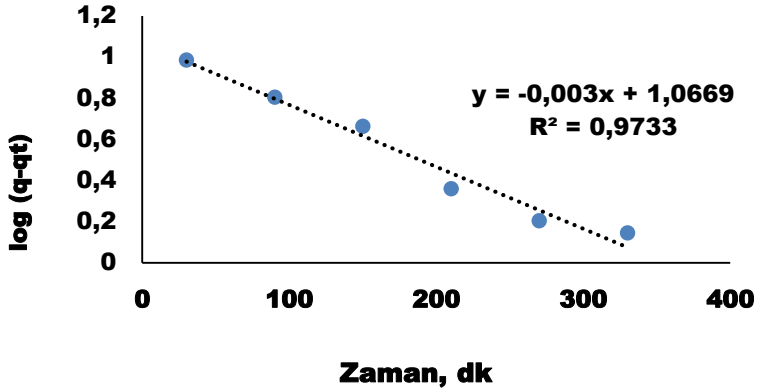
ikinci derece kinetiği ile de incelenmiştir. Denklem 4.1'e göre çizilen görünür-ikinci derece doğruları Şekil 4.22-4.24'de verilmektedir.



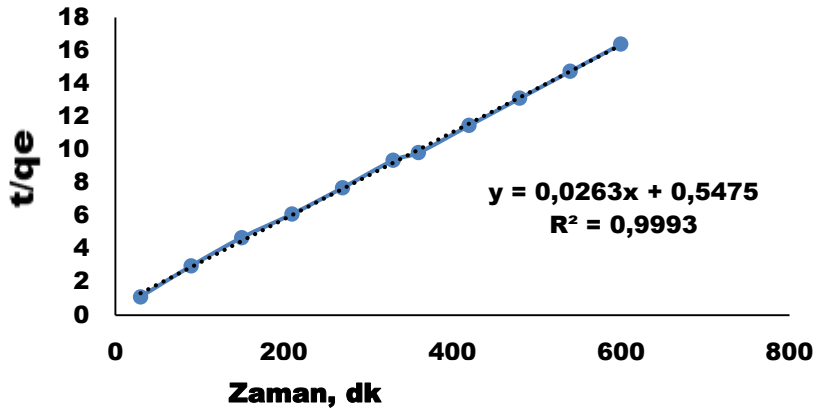
Şekil 4.19. PANI/%3 HCK'nin görünür birinci derece doğrusu (25 ºC, pH 8, adsorban dozu 0.2 g)



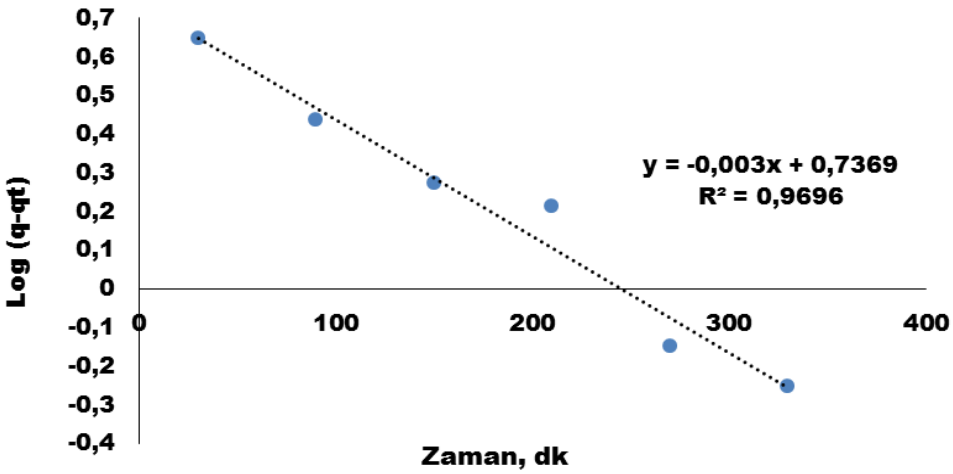
Şekil 4.20. PANI/%3 HCK'nin görünür ikinci derece doğrusu (25 ºC, pH 8, adsorban dozu 0.2 g)



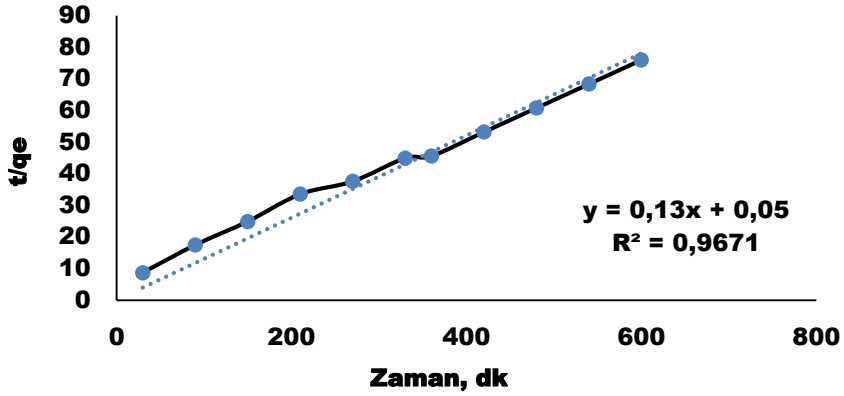
Şekil 4.21. PANI/%30 HCK'nin görünür birinci derece doğrusu (25 ºC, pH 10, adsorban dozu 0.05 g)



Şekil 4.22. PANI/%30 HCK'nin görünür ikinci derece doğrusu (25 ºC, pH 10, adsorban dozu 0.05 g)



Şekil 4.23. PANI/%60 HCK'nin görünür birinci derece doğrusu (25 ºC, pH 10, adsorban dozu 0.2 g)



Şekil 4.24. PANI/%60 HCK'nin görünür ikinci derece doğrusu (25 ºC, pH 10, adsorban dozu 0.2 g)

Çizelge 4.12. Görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetik parametreleri ve değerleri

Adsorban	Görünür birinci derece		Görünür ikinci derece	
	K_1	R^2	K_2	R^2
PANI/%3 HCK	0.001	0.9358	0.0052	0.9989
PANI/%30 HCK	0.0069	0.9733	0.0012	0.9993
PANI/%60 HCK	0.0069	0.9696	0.338	0.9671

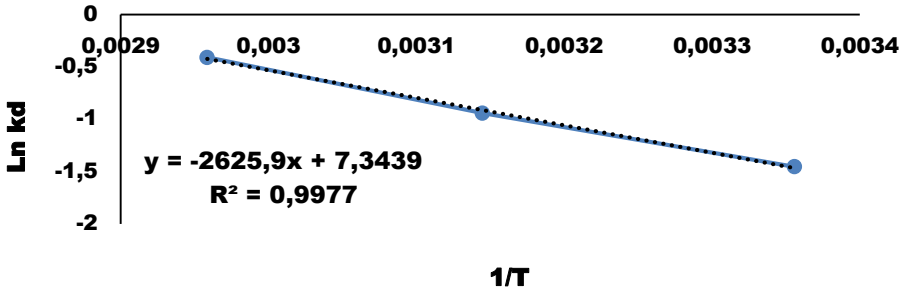
Görünür ikinci dereceden kinetik model;

- baskın olan işlemin kimyasal sorpsiyon olduğunu,
- adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında kimyasal elektrostatik etkileşimlerin ön plana çıktığını,
- elektron paylaşımının olduğunu,
- yüzey üzerinde tek tabakalı kaplanmanın olduğunu ancak fiziksel olarak adsorbe olan moleküllerin ek bir tabaka oluşturmasının da söz konusu olabileceğini kabul etmektedir (Theydan ve Ahmed, 2012).

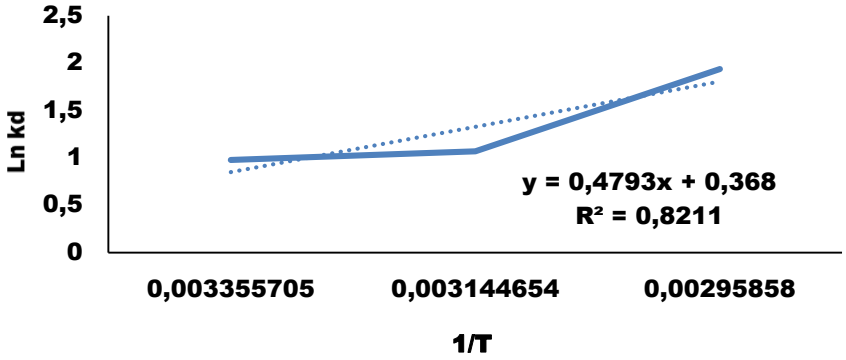
Görünür ikinci derece model için R^2 değeri PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK, PANI/%60 HCK için sırasıyla 0.9989, 0.9993 ve 0.9671 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.12). Bunun yanı sıra, grafiğin eğiminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan değerler ile birbirine çok yakın olduğu da görülmektedir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiğinin her üç kompozit için de görünür-ikinci-dereceden modele uygun olduğu söylenebilir (Bhatnagar ve ark., 2010).

4.5. Termodinamik Çalışmalar

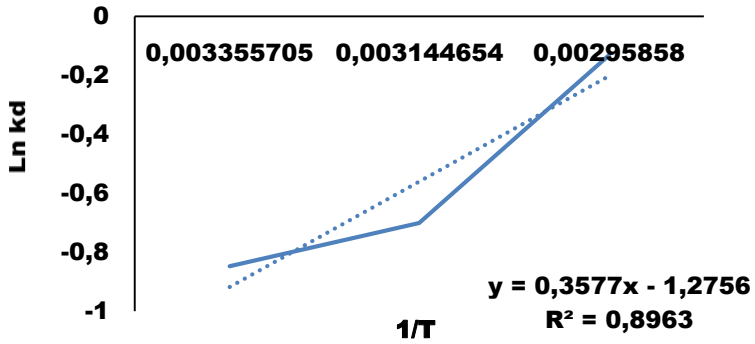
25 °C, 45 °C ve 65 °C gibi farklı sıcaklıklardaki dağılma katsayısı değerlerinin (K_d) Denklem 3.6'ya göre hesablandıktan sonra, her bir adsorban için, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerleri bulunmuş (Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26) ve Gibbs serbest enerji değişimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.13'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.25. PANI/%3 HCK için ln Kd'ye karşı 1/T grafiği (süre 360 dk, pH 8, adsorban dozu 0.2 g)



Şekil 4.26. PANI/%30 HCK için ln Kd'ye karşı 1/T grafiği
(süre 360 dk, pH 10, adsorban dozu 0.05 g)



Şekil 4.27. PANI/%60 HCK için ln Kd'ye karşı 1/T grafiği
(süre 360 dk, pH 10, adsorban dozu 0.2 g)

Çizelge 4.13. PANI/HCK kompositi üzerine MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Adsorban	T (K)	ΔG^{o} (kJ/mol)	ΔH^{o} (kJ/mol)	ΔS^{o} (kJ/mol*k)
PANI/%3 HCK	298	3.95	21.83	0.06
	318	2.75		
	338	1.55		
PANI/%30 HCK	298	-0.89	-0.0039	0.003
	318	-0.95		
	338	-1.01		
PANI/%60 HCK	298	-2.9	-0.0029	0.01
	318	-3.18		
	338	-3.38		

PANI/%3 HCK kompozit için Gibbs serbest enerji değişiminin pozitif olması, tepkimenin istemli olmadığını göstermektedir. Ayrıca ΔH değerinin pozitif çıkması PANI/%3 HCK üzerine MM adsorpsiyonunun endotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinin entropi değişimi pozitif ve diğerlerine göre daha yüksek olmaktadır, yani düzensizlik (entropi) PANI/%3 HCK üzerine MM adsorpsiyonuyla artmaktadır. Bu durum adsorban ve adsorbat arasındaki enerji dağılımının değişmesi ile açıklanabilir. Şöyle ki, adsorpsiyon gerçekleşmeden önce adsorban yüzeyinin yakınındaki serbest haldeki renk verici boyar madde miktarı bir sonraki adsorplanmış hallerine göre daha çoktur. Adsorpsiyondan sonra renk verici boyar madde tamamen veya büyük oranda çözeltiden uzaklaştırılamamakta ve çözeltide kalan daha az sayıdaki renk verici boyar madde düzensiz bir yapı oluşturmaktadır. (Agarwal ve ark., 2016; Öden, 2015; Argun ve ark., 2007).

PANI/%30 ve PANI/%60 HCK kompozitleri için Gibbs serbest enerji değişiminin negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğinin işaretidir. ΔG° değerlerinin artan sıcaklık ile azalması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin artan sıcaklık ile birlikte arttığını göstermektedir (Argun ve ark., 2007). Entalpinin negatif çıkması reaksiyonun ekzotermik olduğunu, entropinin pozitif ve PANI/%3 HCK'ya göre daha düşük olması ise PANI/%3 ve %60 HCK kompozitlerinin yüzeyinde MM adsorpsiyonu sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde daha az düzensizlik olduğunu göstermektedir (Tan ve ark., 2008). Sonuç olarak, termodinamik parametrelerin negatif bulunması nedeni ile MM'nin PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK'ya adsorpsiyonun istemli, ekzotermik ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadan gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır.

4.6. Farklı Tarımsal Atıkların Metilen Mavisi için Maksimum Adsorpsiyon Kapasiteleri

Çizelge 4.14'de PANI/HCK kompozitlerinin kapasite değerleri ile literatürde diğer atık adsorbanlar için verilen kapasite değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.14. MM adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli tarımsal atıklar ve PANI için q_{max} kapasite değerleri

Adsorban	q_{max} (mg/g)	Kaynak
PANI/%3 HCK	***q_e =15,94***	***Bu çalışma***
PANI/%30 HCK	***100***	***Bu çalışma***
PANI/%60 HCK	***36.23***	***Bu çalışma***
Hindistan cevizi lifi	29.50	Etim ve ark., 2016
Hindistan cevizi atığı	5.87	Namasivayam ve Kavitha, 2006
Hindistan cevizi lifi	14.36	de Souza Macedo ve ark., 2006
Hindistan cevizi atığı	70.92	Hameed ve ark., 2008
Hindistan cevizi bazlı aktif karbon	15.59-20.62	Sharma ve Upadhyay, 2009
Modifiye Hindistan cevizi atığı	99	Low ve Lee, 1990
Çam yaprağı	126.58	Yagub ve ark., 2012
Çam kozalağı	109.89	Sen ve ark., 2011
Kahve telvesi	18.73	Franca ve ark., 2009
Hurma çekirdeği lifi	95.40	El-Sayed, 2011
Buğday kabuğu	16.56	Bulut ve Aydın, 2006
Portakal kabuğu	18.60	Annadurai ve ark., 2002
Ceviz ağacı talaşı	59.17	Ferrero, 2007
Kiraz ağacı talaşı	39.84	
Çam ağacı talaşı	27.78	
Meşe ağacı talaşı	29.94	
Fındık kabuğu	76.90	
PANI/kitosan kompoziti	% 10.6 giderim	Janaki ve ark., 2012
PANI/ZrO2 kompoziti	77.51	Agarwal ve ark., 2016
Deniz yosunu-ZnO-PANI kompoziti	20.55	Pandimurugan ve Thambidurai, 2016
PANI/Zr (IV)-silikofosfat kompoziti	12	Gupta ve ark., 2014

Bu çalışmada elde edilen q_{max} değerlerinin (Çizelge 4.10), MM'nin Çizelge 4.13'de listelenen çeşitli tarımsal atıklara adsorpsiyonu için literatürde bildirilen değerler arasında olduğu, hatta PANI/%30 HCK kompoziti için hesaplanan kapasite değerinin birçoğuna göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Bu çalışmada PANI/HCK kompozit üzerine Metilen Mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Denylerde üç farklı oranlarda kompozit hazırlanmıştır: PANI/%3 HCK. PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK. Bu tez çalışmasında adsorban ollarak ilk kez Hindistan cevizi kabuğu ve lifi birlikte kullanılmıştır. Ayrıca, kompozit sentezinde ilk kez farklı PANI/HCK oranları kullanarak sentetik boyar maddeyi (Metilen Mavisi) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması veya giderilmesi araştırılmıştır.

Çalışmalar bünyesinde aşağıdaki gözlemler yapılmış ve sonuçlara varılmıştır:

1. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon sonrası her üç PANI/HCK kompozitleri için yüzeyinde boşlukların azalması ve birikmelerin olduğu gözlenmiştir. Görüntüler yüzeyde boya adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ifade etmektedir.
2. pH 2-10 aralığında en yüksek %AV değerleri PANI/%3 HCK için pH 8, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için pH 10'da görülmüştür.
3. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Sabit adsorbat konsantrasyoninde gerçekleştirilen deneylerde her üç adsorban için en uygun adsorban miktarı seçilmiştir. Çalışılan 0.025-0.2 g aralıklarında en yüksek adsorpsiyon verimi değerleri PANI/%3 HCK, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK adsorbanları için sırasıyla %43.6. %48.6 ve %48.4 olarak bulunmuştur.
4. En uygun pH ve adsorban dozu kullanarak PANI/%3 HCK ile MM adsorpsiyonu için dengeye ulaşma süresi 330 dk iken, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için yaklaşık 360 dk gerekmiştir.
5. Üç adsorban için de başlangıç sulu faz konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.
6. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde MM boyar maddesi için sıcaklık artması ile adsorpsiyon veriminin artığını gözlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanarak her bir adsorban için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. İkinci derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları 1'e oldukça yakın değerlerdir. Bu durum MM için elde edilen deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermiştir.

7. İzoterm çalışmaları 50 mg/L başlangıç MM konsantrasyonunda, en uygun pH ve adsorban dozuyla PANI/%3 HCK. PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK adsorbanları için sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Metilen Mavisi boyar maddesine ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max}'ın değerleri 25 °C'da PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK için sırasıyla 100 mg/g ve 36.23 mg/g olarak hesaplanmış, PANI/%3 HCK için ise deneysel olarak 15.94 mg/g bulunmuştur.
8. Termodinamik çalışmalar bünyesinde entalpi, serbest enerji ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar PANI/%3 HCK ile adsorpsiyon sürecinin endotermik, PANI/%30 HCK ve PANI/%60 HCK ise ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, bu çalışmada Metilen Mavisi adsorpsiyonu için kullanılan PANI/HCK'nın uygun bir adsorban olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

Öneriler

1. Bu çalışmada PANI/HCK kullanarak yeni bir adsorban literatüre kazandırılmıştır. Bunun yanında Türkiye'de çok bulunan başka doğal atıklar (kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu vb.) aynı şekilde PANI ile kaplanarak yeni adsorbanlar sentezlenebilir.
2. Adsorpsiyon çalışmalarında farklı boyarmaddeler ve ağır metallerin giderilmesi çalışılarak, PANI/HCK kompozitinin farklı adsorbatlara karşı seçiciliği kıyaslanabilir.
3. PANI/HCK kompozitini kullanılarak tutulan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Golbaz, F., Golikand, A. N. and Moradi, O., 2016, Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 494-498.

Ai, L., Jiang, J. and Zhang, R., 2010, Uniform polyaniline microspheres: a novel adsorbent for dye removal from aqueous solution, *Synthetic Metals*, 160 (7-8), 762-767.

Akkaya, G., 2012, Sulu çözeltiden bazi boyarmadde ve ağir metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atiklardan yeni tür biyosorplayicilar hazirlanmasi ve karakterize edilmesi, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakir, 229-240.

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

Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z., 2011, Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters, *Chemical Papers*, 65 (1), 1-8.

Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M., 2007, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), 77-85.

Ayad, M., El-Hefnawy, G. and Zaghlol, S., 2013, Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior, *Chemical Engineering Journal*, 217, 460-465.

Ayad, M. M. and El-Nasr, A. A., 2010, Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (34), 14377-14383.

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

Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Botelho, C. M. and Boaventura, R. A., 2010, Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature, *Advances in Colloid and İnterface Science*, 160 (1-2), 1-15.

Bhattacharyya, K. G. and Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (Azadirachta indica) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65 (1), 51-59.

Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Advances in Colloid and İnterface Science*, 140 (2), 114-131.

Bulut, Y. and Aydın, H., 2006, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (1-3), 259-267.

Cooney, D. O., 1998, Adsorption design for wastewater treatment, *CRC Press*, Boca Raton, Florida.

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

Dabrowski, A., 2001, Adsorption—from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1-3), 135-224.

Debnath, S., Ballav, N., Maity, A. and Pillay, K., 2015, Development of a polyaniline-lignocellulose composite for optimal adsorption of Congo red, *International Journal of Biological Macromolecules*, 75, 199-209.

de Souza Macedo, J., da Costa Júnior, N. B., Almeida, L. E., da Silva Vieira, E. F., Cestari, A. R., de Fátima Gimenez, I., Carreño, N. L. V. and Barreto, L. S., 2006, Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (2), 515-522.

Demir, E. ve Yalçin, H., 2014, Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.

El-Sayed, G. O., 2011, Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber, *Desalination*, 272 (1-3), 225-232.

Gunay, A., Dikmen, S., Ersoy, B. ve Evcin, A., 2014, Bazik Mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu, *EJOSAT European Journal of Science and Technology (Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi)*, 1 (2), 29-38.

Etim, U., Umoren, S. and Eduok, U., 2016, Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S67-S76.

Franca, A. S., Oliveira, L. S. and Ferreira, M. E., 2009, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 249 (1), 267-272.

Ferrero, F., 2007, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 144-152.

Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus Aspergillus niger, *Advances in Environmental Research*, 7 (1), 239-247.

Gupta, V. K., Pathania, D., Kothiyal, N. and Sharma, G., 2014, Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water, *Journal of Molecular Liquids*, 190, 139-145.

Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A., 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and İnterface Science*, 47 (3), 755-765.

Gopal, N., Asaithambi, M., Sivakumar, P. and Sivakumar, V., 2014, Adsorption studies of a direct dye using polyaniline coated activated carbon prepared from Prosopis juliflora, *Journal of Water Process Engineering*, 2, 87-95.

Hameed, B., Mahmoud, D. and Ahmad, A., 2008, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (1), 65-72.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69 (1), 179-244.

Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J. and Liu, H., 2007, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (3), 713-718.

Janaki, V., Oh, B. T., Shanthi, K., Lee, K. J., Ramasamy, A. and Kamala-Kannan, S., 2012, Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution, *Synthetic Metals*, 162 (11-12), 974-980.

Isah, U., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S. and Abdullahi, M., 2015, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265-273.

Kabak, H., 2008, Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi,* Adana.

Kavitha, D. and Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (1), 14-21.

Kadirvelu, K., Palanival, M., Kalpana, R. and Rajeswari, S., 2000, Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater, *Bioresource Technology*, 74 (3), 263-265.

Kocaer, F. O. ve Alkan, U., 2002, Boyarmadde Içeren Tekstil Atiksularinin Aritim Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlik Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.

Kipling, J. J., 2017, Adsorption from solutions of non-electrolytes, *Academic Press*, eBook ISBN 9781483266299.

Kyzas, G, Z., Fu, J. and Matis, K. A., 2013, The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters, *Materials,* 6 (11), 5131-5158.

Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, Handlingar, 24, 1-39.

Leja, J., 1982, Flotation surfactants, In: Surface Chemistry of Froth Flotation, *Springer*, NY..

Li, J., Qian, X., Wang, L. and An, X., 2010, XPS characterization and percolation behavior of polyaniline-coated conductive paper, *BioResources*, 5 (2), 712-726.

Low, K. and Lee, C., 1990, The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent, *Pertanika*, 13 (2), 221-228.

Mahanta, D., Madras, G., Radhakrishnan, S. and Patil, S., 2008, Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (33), 10153-10157.

Malkoc, E. and Nuhoglu, Y., 2006, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 328-336.

McKay, G. and Ho, Y., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34 (5), 451-465.

Namasivayam, C. and Kavitha, D., 2006, IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase, *Microchemical Journal*, 82 (1), 43-48.

Namasivayam, C. and Kadirvelu, K., 1994, Coirpith, an agricultural waste by-product, for the treatment of dyeing wastewater, *Bioresource Technology*, 48 (1), 79-81.

Namasivayam, C., Kumar, M. D., Selvi, K., Begum, R. A., Vanathi, T. and Yamuna, R., 2001, Waste coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomass and Bioenergy*, 21 (6), 477-483.

Oladoja, N., Aboluwoye, C. and Oladimeji, Y., 2009, Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 32 (5), 303-312.

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

Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y. and Boysan, F., 2012, Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (7), 1283-1293.

Pagga, U. and Brown, D., 1986, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 (4), 479-491.

Pandimurugan, R. and Thambidurai, S., 2016, Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 1332-1347.

Paniç, V. V., Šešlija, S. I., Nešić, A. R. and Veličković, S. J., 2013, Adsorption of azo dyes on polymer materials, *Hemijska İndustrija*, 67 (6), 881-900.

Rahman, M. A., Amin, S. R. and Alam, A. S., 2012, Removal of methylene blue from waste water using activated carbon prepared from rice husk, *Dhaka University Journal of Science*, 60 (2), 185-189.

Reddy, T. B., 2013, Mechanical performance of green coconut fiber/HDPE composites, *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3 (6), 1262-1270,

Rodriguez, E., Pickard, M. A. and Vazquez-Duhalt, R., 1999, Industrial dye decolorization by laccases from ligninolytic fungi, *Current Microbiology*, 38 (1), 27-32.

Ryu, K. S., Kim, K. M., Kang, S.-G., Lee, G. J., Joo, J. and Chang, S. H., 2000, Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery, *Synthetic Metals*, 110 (3), 213-217.

Saçak, M., 2015, Polimer kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 20-35.

Savci, S., 2005, Basic blue 41 boyar maddesinin canli ve inaktif sucul bitki myriophyllum spicatum tarafindan dsorblanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 10-40.

Serdar, E., 2016, Sığirkuyruğu biyokütlesi yardimiyla atik sudan metilen mavis giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *YIldIz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 5-15.

Setiabudi, H., Jusoh, R., Suhaimi, S. and Masrur, S., 2016, Adsorption of methylene blue onto oil palm (Elaeis guineensis) leaves: process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 363-370.

Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H., 2011, Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of Pinus radiata, *Water, Air, & Soil Pollution*, 218 (1-4), 499-515.

Sureshkumar, M. and Namasivayam, C., 2008, Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (1-3), 277-283.

Shahadat, M., Khan, M. Z., Rupani, P. F., Embrandiri, A., Sultana, S., Shaikh, Z., Ali, S. W. and Sreekrishnan, T., 2017, A critical review on the prospect of polyaniline-grafted biodegradable nanocomposite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 2-16.

Sharma, Y. C. and Upadhyay, S. N., 2009, Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir, *Energy & Fuels*, 23 (6), 2983-2988.

Tahir, S. and Rauf, N., 2006, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63 (11), 1842-1848.

Tahir, Z. M., Alocilja, E. C. and Grooms, D. L., 2005, Polyaniline synthesis and its biosensor application, *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (8), 1690-1695.

Tan, I., Ahmad, A. and Hameed, B., 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 337-346.

Tempkin, M. and Pyzhev, V., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR, 12 (1), 327.

Tsai, W.-T., Hsu, H.-C., Su, T.-Y., Lin, K.-Y. and Lin, C. M., 2008, Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 73-78.

Theydan, S. K. and Ahmed, M. J., 2012, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 116-122.

Tsai, W., Chang, Y., Lai, C. and Lo, C., 2005, Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Applied Clay Science*, 29 (2), 149-154.

Wong, Y. and Yu, J., 1999, Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Research*, 33 (16), 3512-3520.

Xia, Y., Li, T., Chen, J. and Cai, C., 2013, Polyaniline (skin)/polyamide 6 (core) composite fiber: preparation, characterization and application as a dye adsorbent, *Synthetic Metals*, 175, 163-169.

Yağız, A., 2016, Kivi kabuğu (ordu) kullanilarak sulu çözeltġlerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ordu, 5-10.

Yan, B., Chen, Z., Cai, L., Chen, Z., Fu, J. and Xu, Q., 2015, Fabrication of polyaniline hydrogel: synthesis, characterization and adsorption of methylene blue, *Applied Surface Science*, 356, 39-47.

Yang, B. D., Yoon, K. H. and Chung, K. W., 2004, Dispersion effect of nanoparticles on the conjugated polymer–inorganic nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2-3), 334-339.

Yagub, M. T., Sen, T. K. and Ang, H., 2012, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (8), 5267-5282.

Yılmaz, N., 2007, Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, Sivas, 20-40.

Yuşan, S., 2017, U (VI) iyonlarının ham ve modifiye edilmiş diyatomit üzerine adsorpsiyon özelliklerinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13 (3), 761-768.

Zare, E. N., Motahari, A. and Sillanpää, M., 2018, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, *Environmental Research*, 162, 173-195.

Zarrini, K., Rahimi, A. A., Alihosseini, F. and Fashandi, H., 2017, Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers, *Journal of Cleaner Production*, 142, 3645-3654.

Zhong, L., Xiao, S., Hu, J., Zhu, H. and Gan, F., 2006, Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H_2SO_4 solutions, *Corrosion Science*, 48 (12), 3960-3968.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Noorjan Subhi Bahjat BAHJAT
Uyruğu	**:**	Iraq
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Kerkük, 11/11/1989
Telefon	**:**	05316042621
Faks	**:**	
e-mail	**:**	nurcanbehjet@gmail,com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Kerkük lisesi, Kerkük	2007
Üniversite	:	Tikrik üniversite, Tikrit	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversite, Selçuklu, Konya	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011-2015	Kerkük Üniversitesi	Arş,Gör,

YABANCI DİLLER: İngilizce, Arapça

YAYINLAR

1, **Bahjat, N.S.B**., Kocaman, S., Cerit, A., Yanardağ, D., Ahmetli, G., "Adsorption of Basic Dye by PANI/Coconut Waste Composites", *International Conference on Engineering Technologies (ICENTE17)*, Oral presentation, 7-9 December, Konya/Turkey, 2017. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)