

**T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIVI KABUĞU (ORDU) KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYARMADDELERİN
ADSORPSİYONU**

ADEM YAĞIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2016

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Adem YAĞIZ tarafından hazırlanan ve Doç. Dr. Salih ALKAN danışmanlığında yürütülen “Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 25/12/2015 tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Salih ALKAN

Başkan : Doç. Dr. Salih ALKAN
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sevda Ocak
Çevre Mühendisliği, Giresun
Üniversitesi

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

İmza : 

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 25/02/2016 tarih ve 2016/121 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

26/02/2016

Enstitü Müdürü
Doç Dr. Kürşat KORKMAZ


TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Adem YAĞIZ

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Adem YAĞIZ

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

KİVİ KABUĞU (ORDU) KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONU

Adem YAĞIZ

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, 2015
Yüksek Lisans Tezi, 75s.

Danışman: Doç. Dr. Salih ALKAN

Bu çalışmada, kivi kabuğu, Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Kivi kabuğu ile metilen mavisi ve Rhodamine B biyosorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkiler incelendi. Veriler Lagergren, Ho-Mckay, Weber-Morris kinetik modellerine ve Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulandı. Adsorpsiyon kinetiğinin Ho-Mckay'a uyduğu, adsorpsiyon izotermlerinin metilen mavisi için Langmuire uyduğu bulunmuştur. Ancak Rhodamine B için adsorpsiyon kinetiği Freundlich'e uyduğu bulunmuştur. Ayrıca kivi kabuğu ile metilen mavisi ve Rhodamine B biosorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm veriler termodinamik denklemlere uygulandı ve (ΔG , ΔH ve ΔS) gibi termodinamik parametreler belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Kivi Kabuğu, Biosorpsiyon, Metilen Mavisi, Rhodamine B

ABSTRACT

ADSORPTION OF TEXTILE DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING PEEL OF KIWI GROWN IN ORDU

Adem YAĞIZ

University of Ordu
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Chemistry, 2015
MSc. Thesis, 75p.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Salih ALKAN

In this study, kiwi peel were used as an adsorbents for the adsorption of methylene blue and Rhodamine B dye from aqueous solution. The effect of pH, initial dye concentration, temprature and equilibrium contact time on the adsorption of methylene blue and Rhodamine B by peel of kiwi were investigated. The data were applied to Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris kinetic models and Langmuire and Freundlich adsorption isotherms. It was found out that the adsorption kinetic is fitted to Ho-McKay and adsorption isotherms for methylene blue are fitted to Langmuire. But adsorption isotherms for Rhodamine B are fitted to Freundlich. Furthermore, isothermal data obtained at different temperatures for the biosorption of Methylene blue and Rhodamine B on kiwi peel were applied to thermodynamic equations, and thermodynamic parameters such as (ΔG , ΔH ve ΔS) were determined.

Key Words: Kiwi Peel, Biosorption, Methylene Blue, Rhodamine B

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, planlanmasında ve çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, kişiliği ve özellikle hoşgörüsüyle de bana yön veren, sabrı ve anlayışı nedeniyle kendisine minnet duyduğum, danışmanım, çok değerli hocam Doç. Dr. Sayın Salih ALKAN' a teşekkür ederim.

Proje çalışmaları aşamasında bana her türlü desteği sağlayan kurumum, Ordu Büyükşehir Belediyesi' ne teşekkürü de aynı zamanda bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını aldığım Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans yapan Belde Ömür başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

TF-1435 nolu “Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu” konulu proje Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince maddi manevi yardımlarını esirgemeyen biricik eşim, hayat arkadaşım Hülya Adaş YAĞIZ' a ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
ÇİZELGELER LİSTESİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Boya ve Boyar Madde Kimyası.....	3
2.2. Adsorpsiyon.....	7
2.2.1. Tanım.....	7
2.2.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	7
2.2.3. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler.....	8
2.2.4. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	8
2.2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	8
2.2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	8
2.2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	9
2.2.5.1. Adsorbentin Tanecik Boyutu.....	9
2.2.5.2. Sıcaklık.....	9
2.2.5.3. Başlangıç Adsorbat Derişimi.....	10
2.2.5.4. pH.....	10
2.2.5.5. Adsorbatın Çözünürlüğü.....	10
2.2.5.6. Adsorbentin Yüzey Alanı.....	10
2.2.5.7. Adsorban Maddeler.....	11

2.2.5.8.	Çözelti Karışımları.....	12
2.2.6.	Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	12
2.2.6.1.	Langmuir İzotermi.....	15
2.2.6.2.	Freundlich İzotermi.....	16
2.2.6.3.	Temkin İzotermi.....	17
2.2.6.4.	Redlich-Peterson İzotermi.....	18
2.2.6.5.	Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi.....	18
2.2.6.6.	Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.2.6.7.	Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.2.6.8.	Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi.....	20
2.2.6.9.	Frumkin Adsorpsiyon İzotermi.....	20
2.2.6.10.	Nernst Adsorpsiyon İzotermi.....	21
2.2.7.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	21
2.2.7.1.	Pseudo- Birinci Derece Kinetik Denklemi.....	21
2.2.7.2.	Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi.....	23
2.2.7.3.	Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	23
2.2.8.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	24
2.2.9.	Literatür Bildirişleri.....	25
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1.	Materyal.....	29
3.1.1.	Kivi Kabuğu.....	29
3.1.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.1.3.	Deneylerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri.....	29
3.1.3.1.	Rhodamine B.....	29
3.1.3.2.	Metilen Mavisi.....	29
3.1.4.	Kullanılan Cihazlar.....	30
3.1.5.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	31
3.2.	Yöntem.....	31
3.2.1.	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32

3.2.2.	Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.3.	pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.4.	Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.5.	Uygulanan Metotlar ve Denklemler.....	32
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	34
4.1.	Adsorpsiyona İlişkin Deneysel Veriler.....	34
4.1.1.	Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	34
4.1.2.	pH Etkisi.....	40
4.1.3.	Denge Temas Süresi Etkisi.....	41
4.1.4.	Adsorpsiyon İzotermlerinin Çizilmesi.....	53
4.1.4.1.	Langmuir İzotermi.....	54
4.1.4.2.	Freundlich İzotermi.....	57
4.1.4.3.	Temkin İzotermi.....	59
4.1.5.	Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik Veriler.....	62
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	65
6.	KAYNAKLAR.....	68
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....	14
Şekil 3.1.	Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisi molekül yapısı.....	30
Şekil 3.2.	Biyosorplanan olarak kullanılan Rhodamine B molekül yapısı.....	30
Şekil 4.1.	Kivi kabuğu yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi.....	37
Şekil 4.2.	Kivi kabuğu yüzeyine Metilen Mavisi'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi.....	37
Şekil 4.3.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi ve Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	39
Şekil 4.4.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi ve Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu.....	39
Şekil 4.5.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı pH etkisi.....	40
Şekil 4.6.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı pH etkisi.....	41
Şekil 4.7.	Sulu çözeltiden kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin $t-C_e$ grafiği.....	42
Şekil 4.8.	Sulu çözeltiden Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin $t-C_e$ grafiği.....	43
Şekil 4.9.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri.....	45
Şekil 4.10.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri.....	45
Şekil 4.11.	Kivi kabuğu yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi.....	46
Şekil 4.12.	Kivi kabuğu yüzeyinde Rhodamine B adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi.....	47
Şekil 4.13.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay grafiği.....	48

Şekil 4.14.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri.....	49
Şekil 4.15.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris (Partikül İçi Difüzyon) çizimleri.....	51
Şekil 4.16.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri.....	51
Şekil 4.17.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi boyar maddesinin farklı sıcaklıklardaki denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri.....	53
Şekil 4.18.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B boyar maddesinin farklı sıcaklıklardaki denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri.....	54
Şekil 4.19.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri.....	55
Şekil 4.20.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri.....	55
Şekil 4.21.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri.....	58
Şekil 4.22.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri.....	58
Şekil 4.23.	Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi.....	60
Şekil 4.24.	Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi.....	61
Şekil 4.25.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Clasius Clapeyron denklemi.....	63
Şekil 4.26.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Clasius-Clapeyron denklemi.....	64

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	16
Çizelge 4.1.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler.....	34
Çizelge 4.2.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler.....	35
Çizelge 4.3.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	38
Çizelge 4.4.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B'nin adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	38
Çizelge 4.5.	Sulu çözeltiden kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	42
Çizelge 4.6.	Sulu çözeltiden kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	43
Çizelge 4.7.	Sulu çözeltiden kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde elde edilen değerler.....	44
Çizelge 4.8.	Sulu çözeltiden kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde elde edilen değerler.....	44
Çizelge 4.9.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonu için Arrhenius parametreleri.....	46
Çizelge 4.10.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonu için Arrhenius parametreleri.....	46
Çizelge 4.11.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mc Kay denkleminde değerlendirilmesi.....	47
Çizelge 4.12.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mc Kay denkleminde değerlendirilmesi.....	48
Çizelge 4.13.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.....	50
Çizelge 4.14.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.....	50

Çizelge 4.15.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	52
Çizelge 4.16.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	52
Çizelge 4.17.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.....	53
Çizelge 4.18.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.....	53
Çizelge 4.19.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	54
Çizelge 4.20.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	55
Çizelge 4.21.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	56
Çizelge 4.22.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	56
Çizelge 4.23.	Farklı sıcaklıklarda Metilen mavisi ve Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki R_L değerleri.....	57
Çizelge 4.24.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	57
Çizelge 4.25.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	57
Çizelge 4.26.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	59
Çizelge 4.27.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	59
Çizelge 4.28.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun Temkin İzotermi modelinde değerlendirilmesi.....	60
Çizelge 4.29.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisinin adsorpsiyonunun Temkin İzotermi modelinde değerlendirilmesi.....	61
Çizelge 4.30.	Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri.....	62

Çizelge 4.31.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonunun entalpisinin değerlendirilmesi.....	63
Çizelge 4.32.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun entalpisinin değerlendirilmesi.....	63
Çizelge 4.33.	Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	64
Çizelge 4.34.	Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	64

SİMGELER ve KISALTMALAR

Ads	:	Adsorpsiyon
B	:	Langmuir adsorpsiyon izoterminde ait deneysel sabit
C_{ads}	:	Adsorplayıcı tarafından tutulan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	:	Denge anında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_o	:	Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
ΔG	:	Standart serbest enerji değisimi (kJ /mol)
ΔH	:	Standart entalpi değisimi (kJ/mol)
ΔS	:	Standart entropi değisimi (kJ/mol)
k_{ads1}	:	Birinci adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
k_{ads2}	:	İkinci adsorpsiyon hız sabiti (dk)
K_f	:	Adsorpsiyon kapasitesi
K_L	:	Langmuir sabiti
K_p	:	Gözenek difüzyon hız sabiti
MM	:	Metilen mavisi
N	:	Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit
q_e	:	Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplayıcı miktarı (mg/g)
q_{max}	:	Langmuir adsorpsiyon izoterminde ait deneysel sabit
q_m	:	Tek tabaka kapasitesi (mg/g)
q_t	:	Herhangi bir t anında dengede birim adsorban kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
R	:	Evrensel gaz sabiti, $8.314 J.mol^{-1} K^{-1}$

R^2	:	Korelasyon katsayısı
RB	:	Rhodamine B
rpm	:	Karıştırılma hızı
T	:	Sıcaklık (K)
t	:	Zaman (dakika)
V	:	Kullanılan çözelti hacmi (L)
Z_e	:	Adsorpsiyon olayının frekans faktörü
W	:	Kullanılan adsorbentin miktarı (g)

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Günümüzde insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel prosesler neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak, günümüz sanayilerinde üretim prosesi sonucu olarak atık sular oluşmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, renkli olmaları nedeniyle de çevre estetiği açısından çirkin görüntülere neden olmaktadır.

Çevre kirliliği, bütün canlı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyerek, bu varlıklara yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak tanımlanır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Başlıca kirlilik çeşitleri: Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirliliktir. Yerkürenin yüzde yetmişini oluşturan su kütlesi (hidrosfer) göz önüne alındığında ise su kirliliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışma olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir.

Tekstil ve boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde çevre sorunlarının başında gelmektedir. Boya ve tekstil fabrikalarının pek çoğunda arıtma sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği çeşitli boyar maddeler ve bazı boyar maddelerin yapısal bozunmaya uğramasıyla alıcı ortama yayılan ağır metal

iyonlarından dolayı ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır. Meydana gelen bu kirliliğin alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozduğu, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilediği, metal iyonlarının ve klorürlerin suda yaşayan canlılar için toksin etki yaptığı bilinmektedir (Serin, 2010) .

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılması prensibini içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesine rağmen atık sulardan boyar madde giderimi için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reaktifi; UV/ H_2O_2 , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmektedir (Al-Degs ve ark., 2000; Chern, 1998; Kapdan, 2010; Yoo ve ark., 2001). Tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de bahis konusu boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan atık sular sınıfına girmektedir (Kahyaoğlu ve Kıvanç, 2007).

Son yıllarda tekstil boyalarının renginin gideriminde aktif karbon, etkili bir yöntem olarak kullanılmakta ancak pahalı olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle düşük maliyetli ve etkili materyaller geliştirilmektedir. Şeker kamışı, vinil sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar (Juang ve ark., 2007), doğal kil/bazik ve asidik boyalar (EL-Geundi,1991), ay çiçeği/ bazikboyalar (Sun ve Xu,1997), sepiyolit/Rhodamine (Arbeloa,1997), uçucu kül/azo boya (Al-Qudah,2000), montmorillonit ve sepiyolit/ metilgreen (Rytwo ve ark.,2000), doğal zeolit/ bazik boya (Meskho ve ark.,2001) yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Bunların yanında atık portakal kabuğu (Navasivayam ve ark.,1996) ve hurma salkımı (Nasar ve ark.,1995), atık sulardan çeşitli boyaların giderimi için kullanılan adsorbanlardır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR (veya GENEL BİLGİLER)

2.1. Boya ve Boyar Madde Kimyası

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir (Ekinci, 2007).

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008).

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur (Correia ve ark., 1994).

Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir. (Zollinger, 1991).

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Bunlar genellikle $-NH_2$, $-OH$ gibi tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi çözünebilir radikaller $-COOH$ veya $-SO_3H$ 'dir. Bu oksokromozomlar, kromoforlar, kromojenler boyaların sınıflandırılmasında rol oynarlar, fakat $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ gibi radikaller boyaların kimyasal sınıflandırılmasından sorumludurlar (Shreve ve Brink, 1977). Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar (Seventekin, 1988).

- Bazik Boyarmaddeler
- Substantif (Direkt) Boyarmaddeler
- Diazolama Boyarmaddeleri
- Asit Boyarmaddeleri
- Mordan Boyarmaddeler
- Küp Boyarmaddeleri
- Suda Çözünen Küp Boyarmaddeleri (İndigosoller)
- Reaktif Boyar Maddeler
- Kükürt Boyarmaddeleri
- İnkışaf (Naftol) Boyarmaddeleri
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Ftalogen Boyarmaddeleri
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Pigment Boyarmaddeleri

Bazik boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir (Seventekin, 1988). [Renkli Katyon]⁺Cl⁻

Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnanıcı, 1990). Bu boyarmaddeler yün liflerindeki –COOH grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini direkt olarak boyayabilmektedir.

Bazik boyarmaddeler parlak ve canlı renk vermelerine karşın yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Seventekin, 1988).

Poliakrilonitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyarmaddeler, bugün poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin poliakrilonitril lifleri üzerindeki haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Substantif (Direk) boyarmaddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler olup, çözücü grup olarak $-\text{SO}_3\text{Na}$ grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıkları gösterirler (Seventekin, 1988).

Diazolama boyarmaddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest $-\text{NH}_2$ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme komponentiyle molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyarmaddelere diazolama boyarmaddeleri adı verilmektedir (Seventekin, 1988).

Asit boyarmaddelerinin, genel formülleri $\text{Bm}^-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla $-\text{SO}_3\text{H}$ sülfonik asid grubu veya COOH karboksilik asid grubu içermektedirler. Bu boyarmaddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, kationik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Mordan boyarmaddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler bir yandan asit boyarmaddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Küp boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyarmaddelerdir (Seventekin, 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyarmaddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyarmaddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyarmaddesi şekline dönüştürülürler (Seventekin, 1988).

Reaktif boyarmaddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik

indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atıksularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs, ve ark., 2000).

Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyarmadde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktır (Özcan, 1978).

Kükürt boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup boyama amacı için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyarmadde grubudur. Ancak renkleri mattır (Seventekin, 1988).

İnkişaf boyarmaddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyarmaddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

Oksidasyon boyarmaddeleri, küçük moleküllü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir.

Ftalogen boyarmaddeleri, İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyanimler pigment boyarmaddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfü grubu içeren suda çözünen ftalosiyanim boyarmaddeleri ise substantif boyarmaddesi olarak kullanılmaktadırlar (Seventekin, 1988).

Dispersiyon boyarmaddeleri, suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyarmaddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

Pigment boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyarmadde pigmentinin

life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmaktadır (Seventekin, 1988).

Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için dört özelliğe sahip olması gerekir:

I) Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.

II) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.

III) Elyaf ile boyarmadde arasında affinite (=substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.

IV) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır (Kuruloğlu, 2006).

2.2. Adsorpsiyon

2.2.1. Tanım

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına 'adsorpsiyon', katıya (tutucu maddeye) 'adsorbent', katı yüzeyine tutunan maddeye ise 'adsorbat' denilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak ta tanımlanır (Choy ve ark.,1999).

2.2.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

2.2.3. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2004).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,
- Sıvılarda çözülmüş gazların ve koloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

2.2.4. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur. Elektrostatik etkileşimlerin katkısı yalnızca adsorbanın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken Van der Waals kuvvetleri daima etkilidir. (Ruthyen, 1984).

2.2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayında ki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere

benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır (Yörükoğulları, 1997).

2.Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.

3.Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikilinin türüne bağlıdır ve türler arasında kimyasal ilgi gerekir.

4.Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonunun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5.Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir.

2.2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler aşağıda sıralanmıştır.

2.2.5.1. Adsorbentın Tanecik Boyutu

Bir adsorbent tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerden biridir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentın adsorplama hızından daha büyüktür (Keskinler ve ark., 1994).

2.2.5.2. Sıcaklık

Genel itibariyle sıcaklık artıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltilinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2007).

2.2.5.3. Başlangıç Adsorbat Derişimi

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltilinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişim değerlerinde, birim gacimdeki adsorbat miktarı deęiőeceęinden adsorbant tarafından adsorplanan molekül miktarı da deęiőecektir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem ve ark.,2004).

2.2.5.4. pH

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbant yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir.

2.2.5.5. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

2.2.5.6. Adsorbentin Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

2.2.5.7. Adsorban Maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230\text{ }^{\circ}C$ 'den $815\text{ }^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitini, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; $600-900\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO_2 ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. $5-5.5\text{ }A^{\circ}$ 'luk ($A^{\circ}=10^{-10}m$) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük

molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0.5mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10^{-4} mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazlarında hidrasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklızeolitler, 3-10 Å^o por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve bir çok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikro kristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å^o yüzey alanı 300-1200 m²/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2004).

2.2.5.8. Çözelti Arışımları

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur.

2.2.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu C_e ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır (Dursun, 2006).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.1'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazılarının çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^o bağıl denge basıncını c/c^o ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^o doymuş buhar basıncını c^o ise doymuş çözeltinin

derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

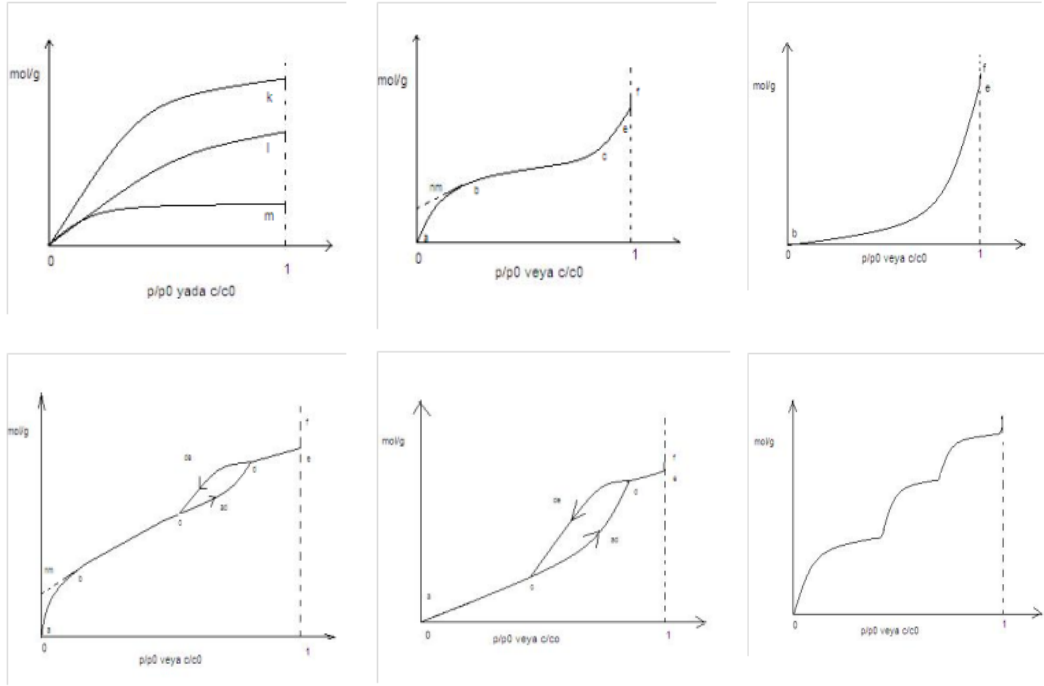
Şekil 2.1' deki 1 eğrisi; monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , l , m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin

ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermi tipinin 6 karakteristik tipi

5 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısıyı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. adsorplanma gücü olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6 eğrisi; basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir. Adsorpsiyon prosesleri için en yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich İzotermi'dir.

2.2.6.1. Langmuir İzoterminin

Langmuir izoterminin geçerli olduğu adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Boyar maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

şeklinde ifade edilir. C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_m$ sabitinin değerini verirken kayma noktası da $1/bq_m$ değerini verir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma R_L sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır (Namasiyawam ve Kavitha, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Burada, R_L boyutsuz ayırma faktörü sabiti, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_0 ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir (Aksu, 2006).

R_L sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Başbüyük, 2003; Prasad ve Srivastava, 2009). Çizelge 2.1'de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$RL > 1$	Uygun Olmayan
$RL = 1$	Lineer
$0 < RL < 1$	Uygun
$RL = 0$	Tersinmez

2.2.6.2. Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

C_e ; Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

K_f ; Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n ; Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Langmuir denklemindeki q_m terimi k 'ya, b ise n 'ye karşılık gelmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

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

olup, $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin lineer olduğu izoterm çeşidinin adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir (Özdemir,2005).

2.2.6.3. Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev, (1940), bazı dolaylı adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri, adsorpsiyon izotermlerine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin İzotermi aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi ifade edilmektedir.

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

Bu eşitliğin doğrusal hale getirilmesiyle oluşan denklem;

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

Şeklinde gösterilir. Bu denklemde,

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

b_T : Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg)

A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

R: Gaz sabiti (J/mol. K)

T: Sıcaklık (K)'dır.

Burada $\ln C_e$ ' ye karşı çizilen q_e grafiği A ve b sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. B sabiti adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir (Smith, 1981; Tvardovski ve ark., 2003).

2.2.6.4. Redlich-Peterson İzotermi

Redlich ve Peterson (1959) sundukları üç parametrelilik denklemler olarak bilinen ampirik eşitliklerdir. Geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmekte kullanılan denklemler aşağıda gösterilmiştir.

$$q_d = \frac{K_R C_d}{(1 + a_R C_d^\beta)}$$

Bu denklemlerde K_R (L/g) ve a_R (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve β , 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlik düşük yüzey tabaka sayısı için doğrusal bir izoterme, yüksek adsorplanan derişimlerinde Freundlich izotermine ve $\beta=1$ olması durumunda Langmuir izotermine yaklaşmaktadır. Yukarıdaki denklemin doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki ifade elde edilmektedir.

$$\ln \left[\frac{K_R C_d}{q_d^{-1}} \right] = \ln a_R + \beta \ln C_d$$

$\ln [K_R C_d / q_d^{-1}]$, $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi β ve kesim noktası a_R olan bir doğru elde edilmektedir (Sohn ve Kim, 2005; Wong ve ark.,2004).

2.2.6.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir (Weber, 1972; Treybal, 1981; Smith,1970). BET izotermi için aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{B C_e q_{max}}{(C_e + C_s) + (B + 1)(C_e / C_s)}$$

Burada;

C_s : Çözünen doygunluk derişimi (mg/L)

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözümlerde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

2.2.6.6. Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins - Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{B} \log C_e$$

$\log C_e$ değerleri, $1/q_e^2$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins - Jura sabitleri elde edilir (Harkins ve Jura, 1944).

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

2.2.6.7. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \epsilon^2$$

Burada ϵ polanyi potansiyeli olup, $RT/\ln(1+1/C_e)$ ' ye eşittir. X'_m adsorpsiyon kapasitesidir (mg g⁻¹). K' desorpsiyon enerjisinin sabitidir (mol² J⁻²). Adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi $E = 1/(2K')^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. K' ve X'_m değerleri sırasıyla $\ln q_e$ ye karşı ϵ^2 ' nin çizilen lineer grafiğinin eğim ve kesişiminden hesaplanır. D-R izotermi adsorbentin poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbentin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJ mol⁻¹ ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir (Aksoyoğlu, 1990; Dubinin, 1947; Polanyi, 1914).

2.2.6.8. Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (Halsey, 1948) ve Henderson (Henderson, 1952) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln k - \frac{1}{n} \ln C_e$$

$$\ln[-\ln(1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı hetero gözenekli olduğu zaman geçerlidir. Halsey - Henderson denklemlerindeki n sabitinin değeri sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça, n değerindeki azalmanın adsorpsiyonu arttırması, olayın endotermik olduğunu gösterir (Artugan ve ark.2000).

2.2.6.9. Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izoterminde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denklemleri şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e$$

θ adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$: q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g) C_e ise denge derişimi (mol/L) dir. Frumkin izoterminin doğrusal şekli

$$\ln\left[\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \frac{1}{C_e}\right] = \ln k + 2a\theta$$

olup, θ değerleri $\ln[(\theta/(1-\theta)) 1/C_e]$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi 2a ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir.

k sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT}$$

a parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemleri Langmuir izotermine uyar (Kilislioğlu, 2003). Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık, a parametresinin farklı değerler

almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır.

2.2.6.10. Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre, adsorplanan miktar (q_e) ile denge derişimi (C_e) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L C_e$$

Nernst izotermindeki K_L , adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda K_L , Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir. C_e (mg/L) değerleri q_e (mg/g) değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğimi K_L olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir (Longhinotti ve ark., 1998).

2.2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilen adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doydugu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilen adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltilen adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (Lagergren 1898) ve pseudo ikinci dereceden (McKay ve Ho, 1999) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

2.2.7.1. Pseudo- Birinci Derece Kinetik Denklemi

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu, 2004).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Bu denklemde;

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti ($L \cdot dk^{-1}$)

t: Temas süresi (dk)

ifade eder ve $t-\log(q_e-q_t)$ grafiğinin eğiminden “ k_1 ” hız sabiti elde edilebilir. Kayma noktasından teorik q_e değeri hesaplanır.

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q_t 'dan büyük olmalıdır.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T}$$

Z_e ; adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8.314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir. Denkleminde $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıftır. Buna bağlı olarak da adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4.2 kJ/mol'den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesinde (8.4 kJ/mol'den daha büyüktür.) Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (Smith ve Van Ness, 1987).

2.2.7.2. Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi

Ho ve McKay tarafından sunulan yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitliğin $t = 0$ iken $q = 0$ ve $t = t$ iken $q = q_t$ sınır koşullarına göre integrali alınıp, eşitlik doğrusal hale getirildiğinde,

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

elde edilir. $t-t/q_t$ eğrisinin eğiminden “ q_e ” ve kaymasından “ k_2 ” değeri hesaplanabilir (Ho ve ark., 2000).

Burada,

q_t : t zamanında birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti(L.dk⁻¹)

h : Adsorpsiyon başlangıç hızı (g/mg.dk⁻¹)

t : Temas süresi (dk) ile ifade edilir.

2.2.7.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karakökü ile orantılı olarak değişir. Weber ve Morris, (1963), tarafından ortaya konulan “Partikül İçi Difüzyon Modeli”

$$q_t = k_p t^{1/2} + C$$

denklemini ifade edilmektedir. Burada;

q_t : herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_p : gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dk^{1/2})’ dir.

C: değeri ise adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

Weber-Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q_t değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir ve Hız sabiti k_p , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktasıdır (Waranusantigul ve ark.,2005). Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır (Weber ve Morris, 1963).

2.2.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. ΔG , ΔH , ΔS gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır.

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Burada;

b: Langmuir sabiti,

ΔH : adsorpsiyon entalpisi (J/mol),

R: evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol. K) dir.

Bu eşitliğe göre; denge sabiti (b) üzerine sıcaklığın etkisi, ΔH 'nin işareti ile değerlendirilir. Böylece, ΔH pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine ΔH negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözeltilerden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış aşağıdaki Clausius - Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T}$$

Farklı iki sıcaklık için Clausius - Clapeyron denklemi aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\log\left(\frac{b_2}{b_1}\right) = \frac{-\Delta H}{2.303 \times R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Burada b_2 ve b_1 , sırasıyla T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir.

Serbest enerji değişimi ΔG ve denge sabiti b sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b$$

olduğundan her bir sıcaklık için termodinamik parametrelerin hesabı yapılabilir.

2.2.9. Literatür Bildirileri

Granül ya da toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Waranusantigul ve ark., 2003). Bu nedenle son zamanlar da ucuz maliyetli ve iyi boyarmadde giderimi sağlaması açısından çeşitli adsorbentler kullanılmıştır.

McKay ve ark., (1985), asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller's toprağını incelemiş ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Kumar ve ark.,1987).

Potgieter ve arkadaşları çevreye toksik etkileri olan ve canlı vücudunda birikime sebep olan Cu, Ni, Cr, Pb ağır metallerin bir kil türü olan palysgorskite kili ile kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemiş ve artan temas süresi, adsorbent miktarı ve pH değerleri için başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Potgieter ve ark., 2006).

Gomez-Jimenez ve arkadaşları sulu çözeltiden aktif karbon üzerine 2, 4, 5-triklorasetikasitin adsorpsiyonunu (Gómez-Jimenez ve ark., 1987), Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Asfour ve ark., 1985).

Gürses ve ark., (2004) metilen mavisi sorpsiyonuna ait adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Halsey, Henderson, and Harkins–Jura modellerine iyi bir şekilde uyduğunu ancak özellikle yüksek konsantrasyonlarda BET ve Freundlich modellerinden saptığı bulmuştur. Adsorpsiyon entalpisi ve entropisi -7.99 kJ/mol ve 25.41 J/Kmol olarak bulunmuştur.

El Qada ve ark., (2006) aktifleştirilmiş bütümlü kömürden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, denge adsorpsiyon izotermi araştırılmış; Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izotermi uygulanmış çalışmaları, adsorpsiyonun Redlich-Peterson izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir.

Robinson, Chandran ve Nigam, sentetik tekstil boya atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon ile boyaların giderimini çalışmışlardır. Yürütülen çalışmada tekstil boyar maddelerinin giderimi için ucuz, kolay ulaşılabilen, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının etkinliği detaylı olarak incelenmiştir. $10 - 200$ mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında yürütülen deneyler, beş tekstil boyasının eşit miktarda birleşimi ile oluşturulan sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent partikül boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. 2×4 mm partikül boyutunda 1 g elma posasının, sentetik atık sudan %81'lik boya giderimi ve 600 µm partikül boyutunda % 91 giderim ile daha iyi bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir. Elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına kıyasla daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelenmiş ve her iki izoterm de elma posası kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonunda uygulanabileceği belirlenmiştir (Robinson ve ark., 2001).

Hameed ve El- Khaiary, kamış talaşı üzerine Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu 300°C ' de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve ayrıca adsorpsiyon izotermi ve kinetiğini de çalışmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması da

incelenmiş ve adsorpsiyonun kısa sürede film difüzyonu tarafından kontrol edildiği ve uzun sürede ise por difüzyonu ile kontrol edildiği görülmüştür (Hameed ve El-Khaiary, 2008).

Sartape ve ark., (2014) ucuz bir adsorbent olan ağaç elması kabuğu (*limonia acidissima*) kullanarak adsorpsiyon tekniği ile sulu çözeltilerden malaşit yeşilinin giderimini çalışmışlardır. Adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı değişkenlerin etkisi araştırılmış ve optimum deneysel şartlar tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modelinin 299 K de 8.645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Freundlich modeline göre daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyon değişimi gösteren FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Termodinamik sonuçlar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Guo ve ark., (2005), pirinç kabuğu esaslı aktifleştirilmiş karbon üzerine sulu çözeltilerden Malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş ve artan konsantrasyon, pH ve sıcaklık değerleriyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun artan iyonik şiddetin etkisiyle arttığı belirlenmiştir (Guo ve ark., 2005).

Özer ve ark., (2007) kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya derişim, sıcaklık, parçacık boyutu etkisi incelenmiş olup optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışma sonucuna kurutulmuş fıstık kabuklarının metilen mavisinin çıkarışmasında iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varılmıştır.

Pekkuz ve ark. kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözeltilerden metilen mavisi ve metanil sarısı adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak incelemişlerdir. Elde edilen kinetik verileri pseudo-birinci, pseudo- ikinci derece ve gözenek difüzyon hız sabiti denklemlerine uygulamışlardır. Bu denklemlere ilişkin birinci dereceden hız sabiti (k_1), ikinci dereceden hız sabiti (k_2) ve gözenek difüzyon hız sabitini (k_p) hesaplamışlardır. (Pekkuz ve ark., 2006).

El Qada ve ark. buharla aktifleştirilmiş taş kömüründen elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH ve adsorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir (El Qada ve ark., 2008).

Chakrabarti ve Dutta, cam yn ile metilen mavisinin adsorpsiyonu ve difüzyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu işlemler üzerinde boya derişimi, pH ve adsorplayıcı miktarı etkisini incelemişlerdir (Chakrabarti ve ark., 2009).

3. MATERYAL ve METOD

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kivi Kabuğu

DeneYlerde kullanılan kivi kabuğu Karadeniz b6lgesi Ordu İlinde ticari amaçlı yetiştirilen kivilerde elde edilmiştir. Kivi kabukları kurutulduktan sonra 6đütüçüde 6đütüldü ve gözenek büyüklüğü 0.038 mm (400 Mesh) olan elekten geçirildi.

3.1.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit(HCl) ve metilen mavisi, analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir.

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri

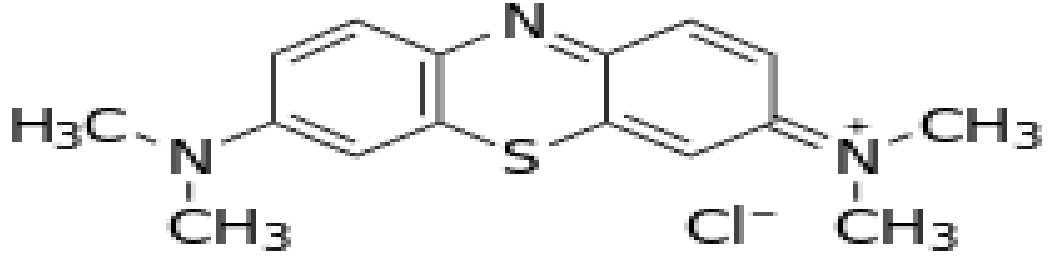
3.1.3.1. Rhodamine B

Rhodamine B suda yüksek oranda çözülebilen boyarmaddedir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte Rhodamine B nin amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün kation grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimlerini sağlayan oksokromlar ise molekülerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadırlar (çift bağlı halkalara). Rhodamine B boyar maddesi xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda olup üç aril halkanın ikisinde dimetiamino grubu bir tanesinde ise karboksil grubu vardır. 479.01 g/mol ağırlığına sahip olan Rhodamine B 554 nm dalga boyunda absorbands gösterir.

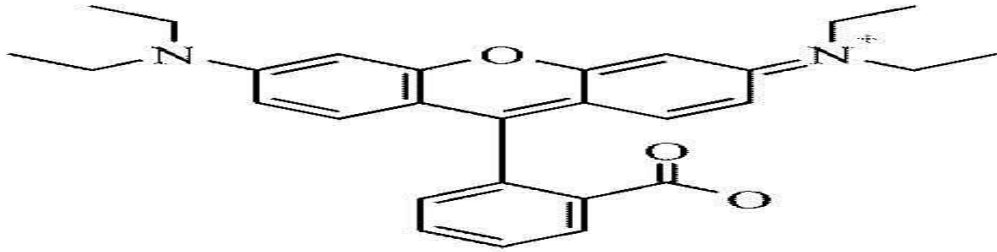
3.1.3.2. Metilen Mavisi

Metilen mavisi genellikle oksit yüzeyleri ile iletişime girer. 373.9 g/mol molekül ağırlığına sahip olan metilen mavisi bazik karakterli olup 663 nm dalga boyunda maksimum absorbands gösterir.

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’ de Rhodamine B ve Metilen mavisinin açık gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Biyosorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı



Şekil 3.2. Biyosorplanan olarak kullanılan Rhodamine B molekül yapısı

3.1.4. Kullanılan Cihazlar

Elek Seti (Retch AS200) ; analiz yapılacak malzemenin teknik özelliklerine bağlı olarak istenilen ebatlarda ürün imal edilir.

Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Visible spektrofotometre); boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonunu okumak için kullanıldı.

pH metre (CPC-501); boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Santrifüj (Elektro-mag M 4812PII); numunelerdeki adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı

Analitik Terazî (Precisa, Series XB); maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu (Memmert); adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Mikropipet (Microlit); numunelerin alınmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; çeşitli ebatlarda erlenmayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

3.1.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan metilen mavisi ve Rhodamine B için stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra gerekli seyreltmeler yapılarak 50,75, 100 ve 150 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

3.2. Yöntem

Adsorpsiyon deneyleri 20 mg kivi kabuğu ile 10 ml boya çözeltilerinin 110 rpm karıştırılma hızında, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 3'er mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4200 rpm'de 8 dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorbanları, UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}) Metilen mavisi için 663 nm'de, Rhodamine B için 554 nm'de ölçüldü. Kivi kabuğu üzerine adsorplanan boyar maddemiktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonun çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 50, 75, 100 ve 150 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Rhodamin B ve metilen mavisinin kivi kabuğu ile adsorpsiyonunun her bir derişim için 25°C, 35°C ve 45°C'de Rhodamin için doğal pH 3.96, metilen mavisi için doğal pH 5.15' de gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan derişim etkisini açıklamak için sadece 25°C'deki veriler sunulmuştur.

Adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C'de Rhodamin B için doğal pH 3.96'da, metilen mavisi için doğal pH 5.15' de 75 mg/L'lik konsantrasyonunda incelenmiştir.

3.2.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için her bir tüpe 20 mg kivi kabuğu konuldu. Bu tüplerin üzerine farklı boya konsantrasyonlarında ki çözeltilerden 10'ar ml bırakılarak 25 °C 'de 150 dk çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Alınan örnekler santrifüjlendikten sonra ölçülebilmesi için belli oranlarda seyreltme yapılarak UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümleri yapıldı.

3.2.2. Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Denge temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla optimum şartlar kullanıldı. Deneyler 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 ve 150. dakikalarda alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı.

3.2.3. pH'm Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Metilen Mavisini ve Rhodamine B adsorpsiyonu üzerine pH 'nın etkisini incelemek amacıyla başlangıç boya konsantrasyonlarından belli pH' larda (3, 5, 7, 9) ayarlanan çözeltilerden 10 ml alınarak optimum koşullardaki veriler kullanılarak pH deneyleri yapıldı. Alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı

3.2.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar altında çalkalamalı su banyosundan 298K 308K ve 318K' de deneyler yapıldı. Analizlerin ölçümleri UV/Vis/NIR (UNICAM) ile yapıldı.

3.2.5. Uygulanan Metotlar ve Denklemler

Bu çalışmada kullanılan Metilen mavisinin maksimum dalga boyu belirlenmesinde öncelikle metilen mavisinin farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak absorbansları (A) belirlendi. Bulunan bu veriler Lambert-Beer yasasının matematiksel bağıntısı kullanılarak metilen mavisini için çalışma eğrisi elde edildi.

$$A=\epsilon bc$$

Adsorplananın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı, başka bir deyişle çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı. Herhangi bir t anındaki uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında ise q_t formülü kullanıldı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \cdot V \quad ve \quad q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \cdot V$$

Burada;

q_e : adsorbentin birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

q_t : herhangi bir zamanda, adsorbentin birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

C_0 : boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V: kullanılan çözelti hacmi (L)

W: kullanılan adsorbentin kütlesidir (g)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyona İlişkin Deneysel Veriler

4.1.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Metilen Mavisi ve Rhodamine B boyar maddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda biyosorbent olarak kullanılan kivi kabuğundan 20 mg alınarak adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Doğal şartlar altında ve 50, 75, 100, 150 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak elde edilen deneysel veriler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de değerlendirildi ve Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de grafiğe geçirildi. Maksimum adsorpsiyonun Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddeleri için sırasıyla 75 mg/L ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler

C_0 (mg/L)	t (dak)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
50 ppm	1	1.48	48.52	24.26	97.04
	5	1.452	48.548	24.274	97.09
	10	1.4	48.6	24.3	97.2
	15	1.37	48.63	24.31	97.26
	30	1.36	48.64	24.32	97.28
	60	1.32	48.68	24.34	97.36
	90	1.274	48.726	24.363	97.45
	120	1.206	48.794	24.397	97.58
	150	1.036	48.964	24.482	97.92
75 ppm	1	2.86	74.14	36.07	96.18
	5	2.78	72.22	36.11	96.29
	10	2.74	72.26	36.13	96.34
	15	2.69	72.31	36.155	96.41
	30	2.66	72.34	36.17	96.45
	60	2.64	72.36	36.18	96.48
	90	2.58	72.42	36.21	96.56
	120	2.47	72.53	36.265	96.7
	150	2.44	72.56	36.28	96.75

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler (devamı)

C_0 (mg/L)	t (dak)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
100 ppm	1	8.23	91.77	45.885	91.77
	5	8.08	91.92	45.96	91.92
	10	8.04	91.96	45.98	91.96
	15	7.98	92.02	46.01	91.02
	30	7.94	92.06	46.03	92.06
	60	7.88	91.12	46.06	92.12
	90	7.86	92.14	46.07	92.14
	120	7.83	92.17	46.085	92.17
	150	7.8	92.2	46.1	92.2
	150 ppm	1	18.39	131.61	65.805
5		18.36	131.64	65.86	87.76
10		18.25	131.75	65.875	87.83
15		18.14	131.86	68.93	87.9
30		18.08	131.92	65.96	87.95
60		18.06	131.94	65.97	87.96
90		18.04	131.96	68.98	87.97
120		17.98	132.02	66.01	88.01
150		17.96	132.04	66.02	88.02

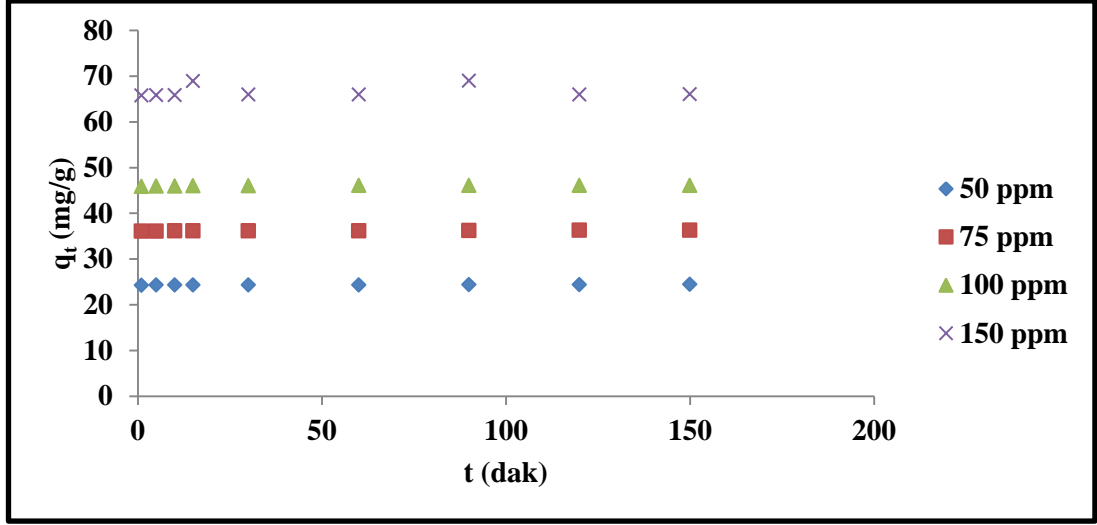
Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler

C_0 (mg/L)	t (dak)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
50 ppm	1	0.086	49.914	24.957	99.82
	5	0.08	49.92	24.96	99.84
	10	0.072	49.928	24.964	99.85
	15	0.065	49.935	24.967	99.87
	30	0.06	49.94	24.97	99.88
	60	0.054	49.946	24.973	99.89
	90	0.05	49.95	24.975	99.9
	120	0.046	49.954	24.977	99.91
	150	0.045	49.955	24.978	99.91

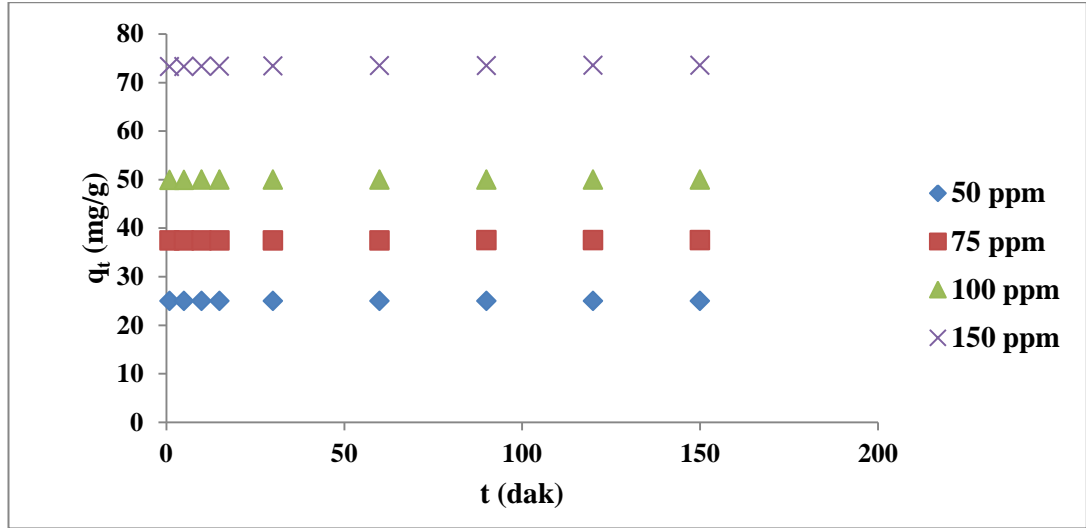
Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen değerler (devamı)

C_0 (mg/L)	t (dak)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
75 ppm	1	0.113	74.887	37.444	99.84
	5	0.102	74.898	37.449	99.86
	10	0.095	74.905	37.452	99.87
	15	0.09	74.91	37.455	99.88
	30	0.088	74.912	37.456	99.88
	60	0.083	74.917	37.458	99.89
	90	0.076	74.924	37.462	99.89
	120	0.069	74.931	37.465	99.9
	150	0.067	74.933	37.466	99.91
100 ppm	1	0.161	99.839	49.919	99.83
	5	0.157	99.843	49.92	99.84
	10	0.151	99.849	49.925	99.85
	15	0.148	99.852	49.926	99.85
	30	0.145	99.855	49.927	99.85
	60	0.142	99.858	49.929	99.86
	90	0.135	99.865	49.934	99.87
	120	0.127	99.873	49.936	99.87
	150	0.121	99.879	49.939	99.87
150 ppm	1	3.51	146.49	73.245	97.66
	5	3.49	146.51	73.255	97.67
	10	3.44	146.56	73.28	97.7
	15	3.36	146.64	73.32	97.76
	30	3.2	146.8	73.4	97.86
	60	3.16	146.84	73.42	97.89
	90	3.14	146.86	73.43	97.91
	120	3.03	146.97	73.485	97.98
	150	3.01	146.99	73.495	97.99

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 dikkate alınarak Metilen mavisi ve Rhodamine B'nin her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri hesaplanarak Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kivi kabuğu yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi



Şekil 4.2. Kivi kabuğu yüzeyine Metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi

Rhodamine B ve metilen mavisinin başlangıç derişiminin artmasıyla adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarında arttığı gözlenmektedir. Örneğin Rhodamine B boyar maddesinin 50, 75, 100 ve 150 ppm' lik konsantrasyonlarında 150 dk için q_e değerleri sırasıyla 24.48, 36.28, 46.10 ve 66.02 mg/g olarak belirlendi. Aynı şartlarda Metilen mavisi için ise q_e değerleri sırasıyla 24.97, 37.46, 49.39, 73.49 mg/g olarak belirlendi.

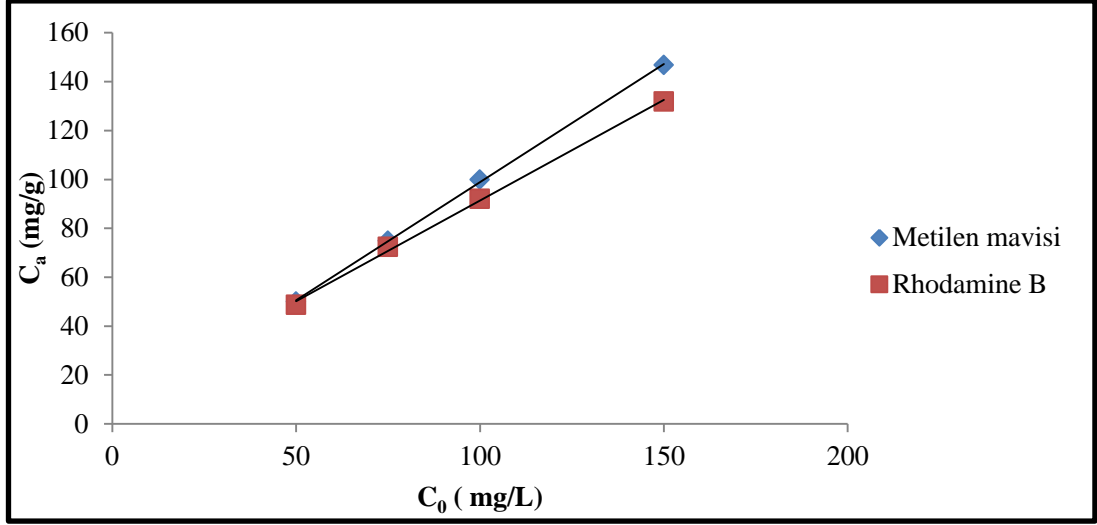
Şekil 4.1 'e dikkat edilirse adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Rhodamine B'nin adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlanırken, konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon daha uzun sürelerde tamamlanmaktadır. Şekil 4.2'de ise görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon davranışının benzerlik gösterdiği ve çok düşük sürelerde yüksek bir giderim sonucu dengeye erişmekte ve bu noktadan sonra adsorplanan boya miktarı önemli ölçüde değişmemektedir.

Çizelge 4.3. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi

$C_0(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$C_a(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	% Ads
50	0.062	49.938	24.967	99.876
75	0.087	74.913	37.456	99.884
100	0.143	99.857	49.928	99.857
150	3.26	146.74	74.37	97.82

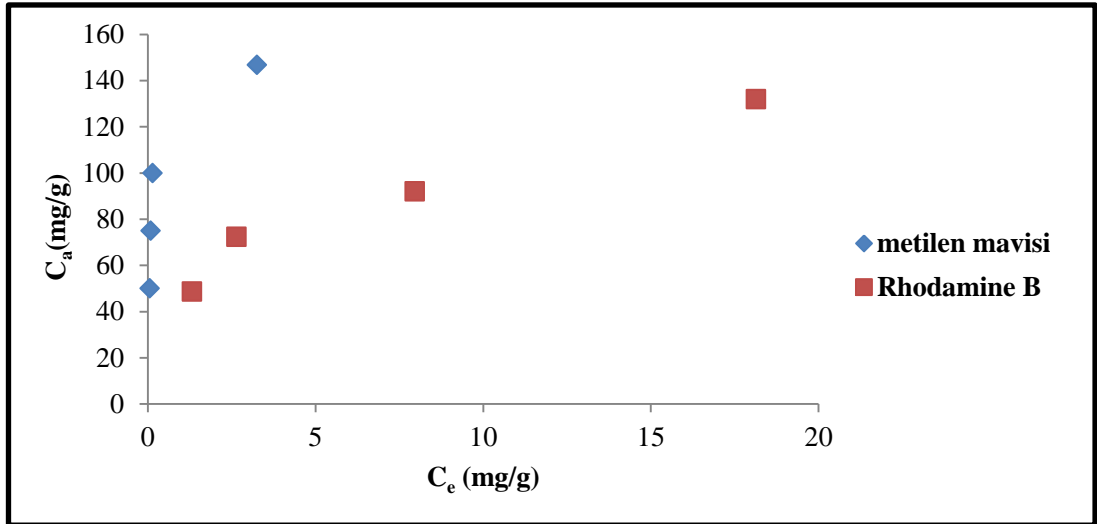
Çizelge 4.4. Kivi kabuğu ile Rhodamine B'nin adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi

$C_0(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$C_a(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	% Ads
50	1.322	48.678	24.339	97.36
75	2.65	72.35	36.175	96.47
100	7.96	92.04	46.02	92.04
150	18.14	131.86	65.93	87.9



Şekil 4.3. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi ve Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Kivi kabuğu ile hem Metilen mavisi hem de Rhodamine B boyar maddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonla ilişkileri incelendiğinde konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonunda arttığı görülmektedir. Örneğin Metilen mavisi için boyar maddesinin 50, 75, 100 ve 150 ppm' lik konsantrasyonlarında C_e değerleri sırasıyla 0.062, 0.087, 0.143 ve 3.26 mg/L olarak bulundu. Aynı şartlarda Rhodamine B için ise 1.322, 2.65, 7.96, 18.14 mg/L olarak hesaplandı.



Şekil 4.4. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi ve Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu

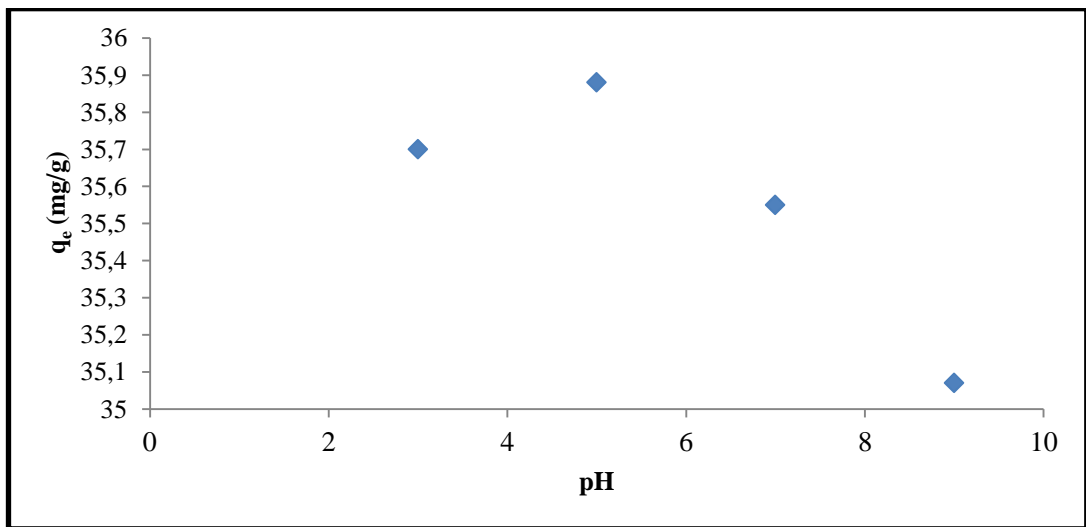
Burada da kivi kabuğu ile Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddelerinin çözeltilerde kalan boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyonun yüksek artışla başladığı daha sonra bu artışın azaldığı görülmüştür.

4.1.2. pH Etkisi

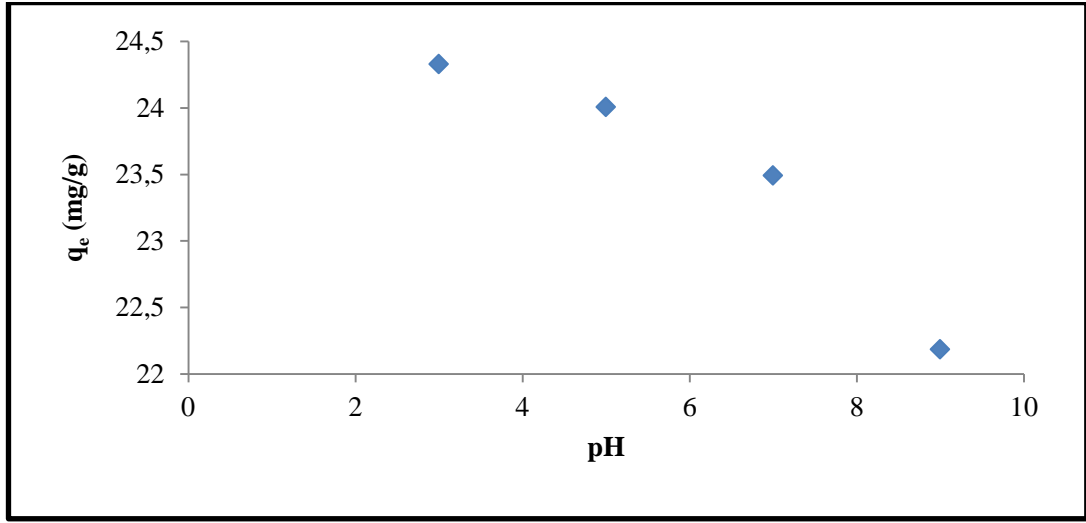
Metilen mavisi ve Rhodamine B'nin boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH'ları, hem adsorbent hem de boyar maddenin kimyasal davranışını bu da adsorplanan boya miktarında değişmelere sebep olacağından, pH etkisini incelemek için yapılan deneysel incelemeler, pH 3, 5, 7 ve 9 'da gerçekleştirildi ve tampon çözelti olarak bikarbonat kullanıldı.

Metilen mavisi biyosorpsiyonuna pH etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda Şekil 4.5'de görüldüğü gibi en uygun pH'nın pH:5 deolduğu gözlenmiştir. Düşük pH'larda metilen mavisinin düşük adsorpsiyon göstermesinin nedeni adsorpsiyon bölgelerindeki boyaların aşırı H^+ iyonlarından ötürü kation grupları ile yarışmasının bir sonucu olarak pozitif olarak yüklenmiş adsorban yüzeyidir. Oysa ki yüksek pH'lı çözeltilerde adsorban yüzeyinde H^+ iyonu azalmakta ve OH^- iyonu konsantrasyonu artmaktadır.

Kivi kabuğu yüzeyine Metilen mavisi ve Rhodamine B 'nin adsorpsiyonu üzerine pH'ya etkisinin grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir. "Anandkumara ve Mandal (2010) " biyokütle tarafından Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisinde de benzer bir sonuç elde etmişlerdir.



Şekil 4.5. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı pH etkisi



Şekil 4.6. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna farklı pH etkisi

4.1.3. Denge Temas Süresi Etkisi

Sulu çözeltilerden kivi kabuğu yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışmalar yapıldı. Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddelerinin kinetik çalışmaları için bulunan optimum şartları sağlanarak 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 4200 rpm çalkalama hızı ile belirli zaman aralıklarında çalışıldı. Üç farklı sıcaklık için elde edilen bu veriler Pseudo-First (Yalancı Birinci Dereceden) ($t - \log(q_e - q_t)$) ve Pseudo-Second (Yalancı İkinci Dereceden) (t/q_t) ve Weber Morris (Partikül İçi Difüzyon) hız denklemlerinde değerlendirilerek (Çizelge 4.5- Çizelge 4.6) grafikleri çizildi (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). Grafiklerdeki doğruların eğimi ve kesişim noktaları kullanılarak her bir sıcaklık için kinetik parametreleri olan k_{ads1} ve k_{ads2} hız sabitleri hesaplandı.

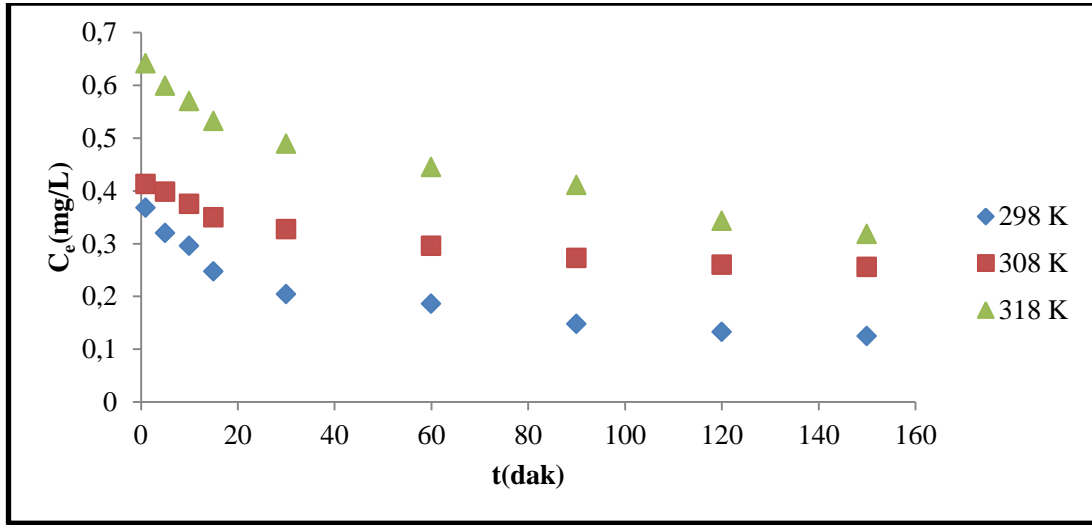
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads1}}{2,303} t$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Çizelge 4.5. Sulu çözeltiden Kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

t (dak)	298K		308K		318K	
	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
1	0.368	37.316	0.413	37.293	0.641	37.179
5	0.32	37.34	0.398	37.301	0.599	37.2
10	0.296	37.352	0.375	37.312	0.57	37.215
15	0.247	37.376	0.35	37.325	0.532	37.234
30	0.204	37.398	0.327	37.336	0.489	37.255
60	0.186	37.407	0.296	37.352	0.445	37.277
90	0.148	37.426	0.273	37.363	0.411	37.294
120	0.133	37.433	0.26	37.37	0.343	37.328
150	0.125	37.437	0.256	37.372	0.318	37.341

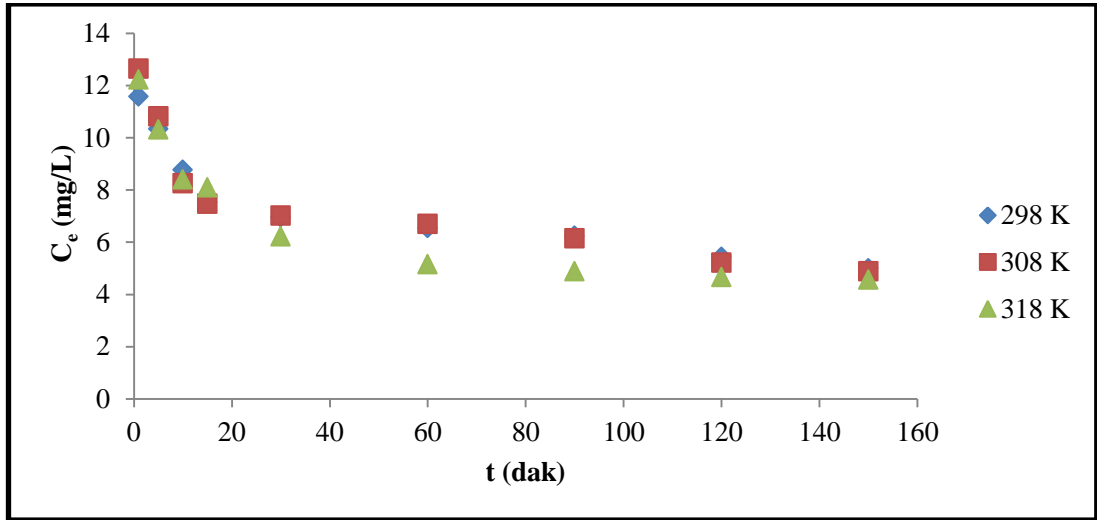
Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de görüldüğü üzere temas süresinin artması adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.7. Sulu çözeltiden Kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin t-C_e grafiği

Çizelge 4.6. Sulu çözeltiden Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

t (dak)	298K		308K		318K	
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
1	11.579	19.21	12.637	18.68	12.221	18.889
5	10.335	19.832	10.815	19.59	10.314	19.843
10	8.77	20.615	8.25	20.875	8.4	20.8
15	7.53	21.235	7.472	21.264	8.094	20.953
30	6.956	21.522	7.016	21.492	6.22	21.89
60	6.532	21.734	6.694	21.653	5.148	22.426
90	6.244	21.878	6.148	21.926	4.883	22.559
120	5.44	22.28	5.21	22.395	4.667	22.666
150	4.995	22.503	4.879	22.56	4.562	22.719



Şekil 4.8. Sulu çözeltiden Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin t-C_e grafiği.

Kivi kabuğu üzerine Rhodamine B ve Metilen mavisinin adsorpsiyonunun kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

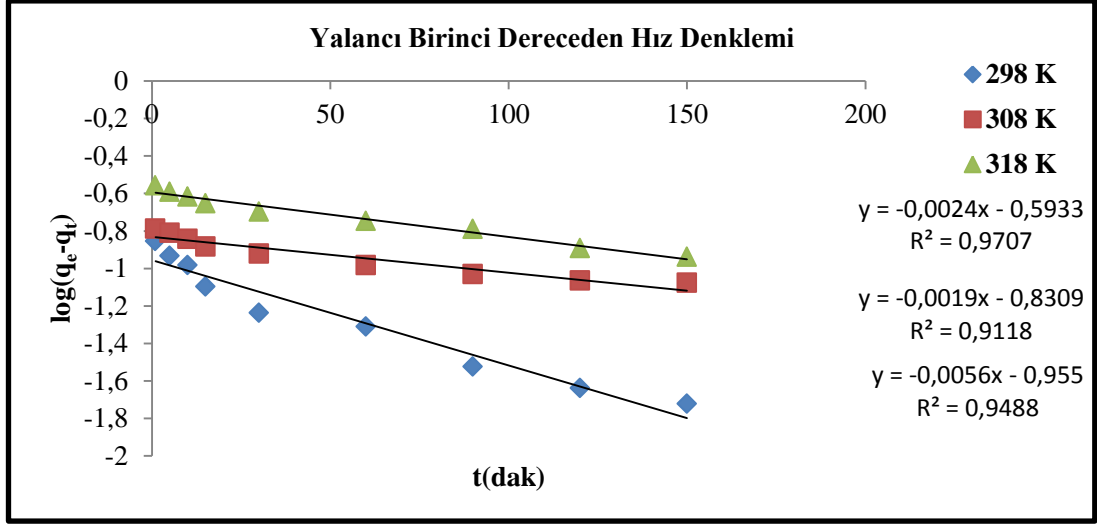
Kivi kabuğu üzerine Metilen mavisi ve Rhodamine B'nin yalancı birinci dereceden kinetik verileri için gerekli bilgiler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de hesaplandı ve grafikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de gösterildi.

Çizelge 4.7. Sulu çözeltilerden Kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde elde edilen değerler

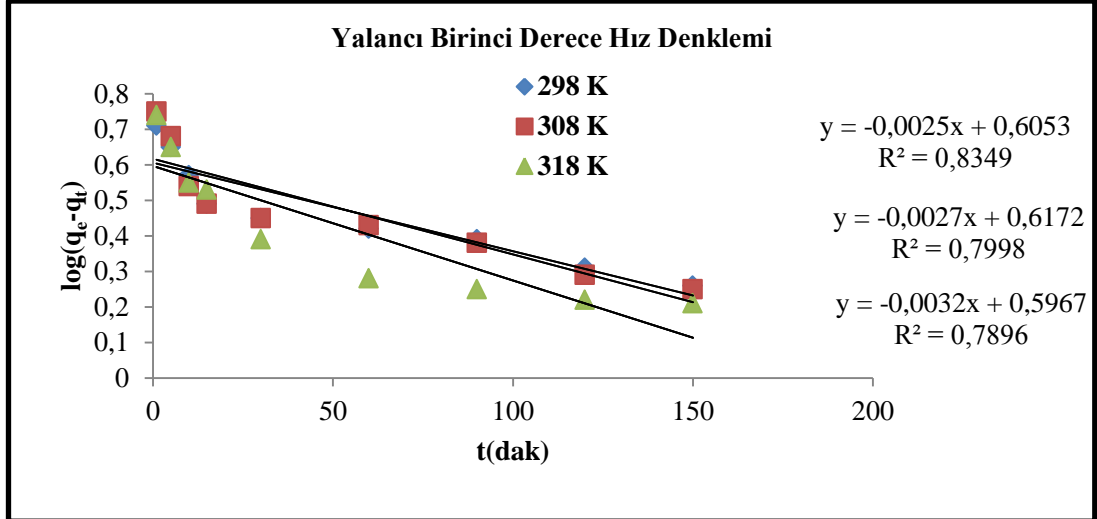
298K		308K		318K	
t (dak)	log(q _e -q _t)	t (dak)	log(q _e -q _t)	t (dak)	log(q _e -q _t)
1	-0.854	1	-0.788	1	0.557
5	-0.933	5	-0.81	5	-0.592
10	-0.983	10	-0.842	10	0.618
15	-1.097	15	-0.883	15	-0.654
30	-1.237	30	-0.921	30	-0.698
60	-1.31	60	-0.983	60	-0.747
90	-1.523	90	-1.031	90	-0.79
120	-1.638	120	-1.065	120	-0.893
150	-1.721	150	-1.076	150	-0.939

Çizelge 4.8. Sulu çözeltilerden Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde elde edilen değerler

298K		308K		318K	
t (dak)	log(q _e -q _t)	t (dak)	log(q _e -q _t)	t (dak)	log(q _e -q _t)
1	0.71	1	0.75	1	0.74
5	0.65	5	0.68	5	0.65
10	0.57	10	0.54	10	0.55
15	0.49	15	0.49	15	0.53
30	0.45	30	0.45	30	0.39
60	0.42	60	0.43	60	0.28
90	0.39	90	0.38	90	0.25
120	0.31	120	0.29	120	0.22
150	0.26	150	0.25	150	0.21



Şekil 4.9. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri



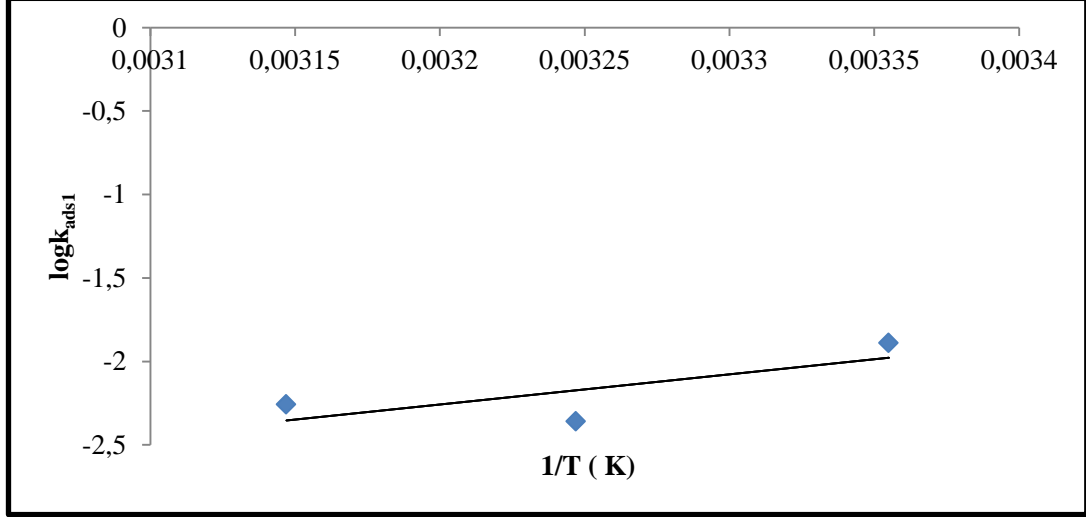
Şekil 4.10. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri

Her iki boyar madde için hesaplanan kinetik parametreler çizelge 4.15 ve çizelge 4.16 'da gösterildi. Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denklemine göre (Smith ve ark. 1987) Metilen Mavisi ve Rhodamine B için (Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10' da) değerlendirilerek $(1/T - \log k_{ads})$ sonuçlar, çalışılan üç ayrı sıcaklık için Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de sunuldu.

$$\log k_{ads1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T}$$

Çizelge 4.9. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonu için Arrhenius parametreleri.

298K		308K		318K	
1/T	logK	1/T	logK	1/T	logK
0.003355	-1.889	0.003247	-2.3589	0.003144	-2.2575

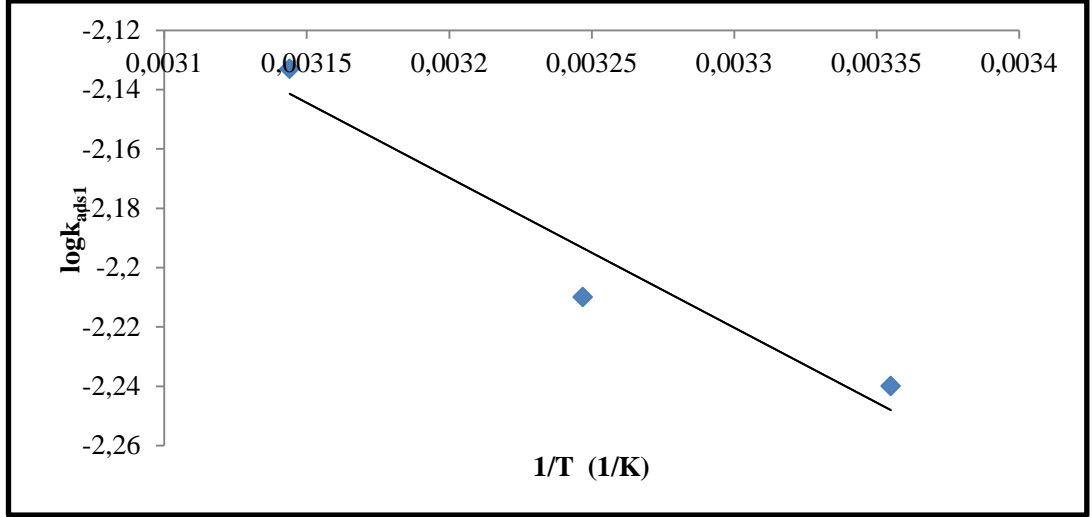


Şekil 4.11. Kivi kabuğu yüzeyinde Metilen mavisi adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi

Bu grafikteki doğrunun eğiminden Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) -34.57 kJ olarak hesaplandı.

Çizelge 4.10. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonu için Arrhenius parametreleri

298K		308K		318K	
1/T	logK	1/T	logK	1/T	logK
0.003355	-2.24	0.003247	-2.21	0.003144	-2.133



Şekil 4.12. Kivi kabuğu yüzeyinde Rhodamine B adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi

Bu grafikteki doğrunun eğiminden Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) 9.67 kJ olarak hesaplandı.

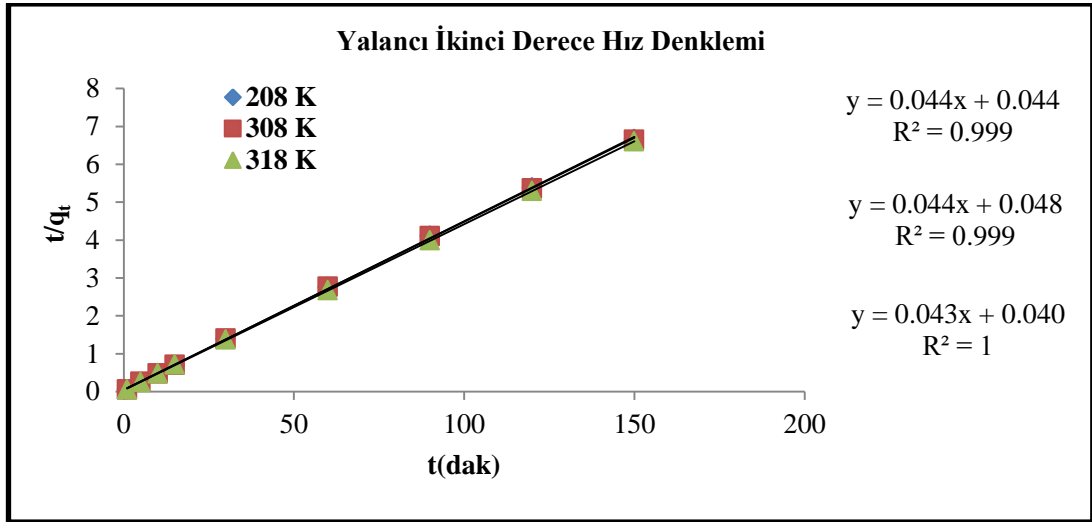
Kivi kabuğu üzerine Metilen mavisinin ve Rhodamine B'nin yalancı ikinci dereceden kinetik verileri Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12' de verilip grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20'de gösterildi.

Çizelge 4.11. Kivi kabuğu ile metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mc Kay denkleminde değerlendirilmesi

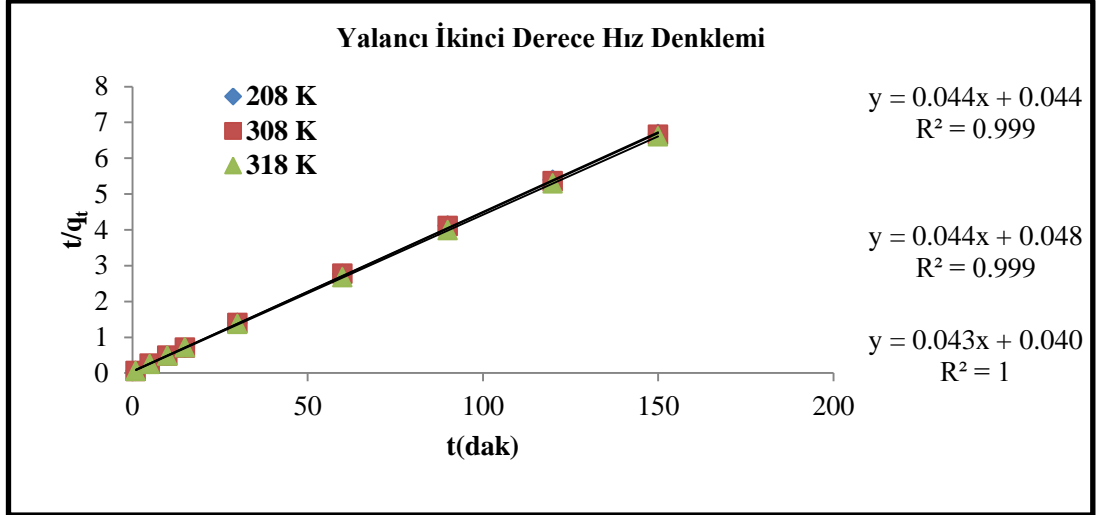
298K		308K		318K	
t (dak)	t/q _t	t (dak)	t/q _t	t (dak)	t/q _t
1	0.027	1	0.027	1	0.027
5	0.134	5	0.134	5	0.134
10	0.268	10	0.366	10	0.269
15	0.401	15	0.402	15	0.403
30	0.802	30	0.803	30	0.805
60	1.604	60	1.607	60	1.609
90	2.405	90	2.409	90	2.413
120	3.206	120	3.211	120	3.215
150	4.007	150	4.014	150	4.017

Çizelge 4.12. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mc Kay denkleminde değerlendirilmesi

298K		308K		318K	
t (dak)	t/q _t	t (dak)	t/q _t	t (dak)	t/q _t
1	0.052	1	0.053	1	0.053
5	0.252	5	0.255	5	0.252
10	0.485	10	0.479	10	0.481
15	0.706	15	0.705	15	0.716
30	1.394	30	1.396	30	1.37
60	2.761	60	2.771	60	2.675
90	4.114	90	4.105	90	3.989
120	5.386	120	5.358	120	5.294
150	6.666	150	6.649	150	6.602



Şekil.4.13. Kivi Kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay grafiği



Şekil.4.14. Kivi Kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde her iki boyar madde için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri 0.99'dan daha büyük oldukları görülür. Buradan yola çıkarak yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin; Wang ve ark., (2007), yaptıkları çalışmada metilen blue, kristalviyoleet ve Rhodamine B boyar maddelerinin bir zeolit olan MCM-22 ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir.

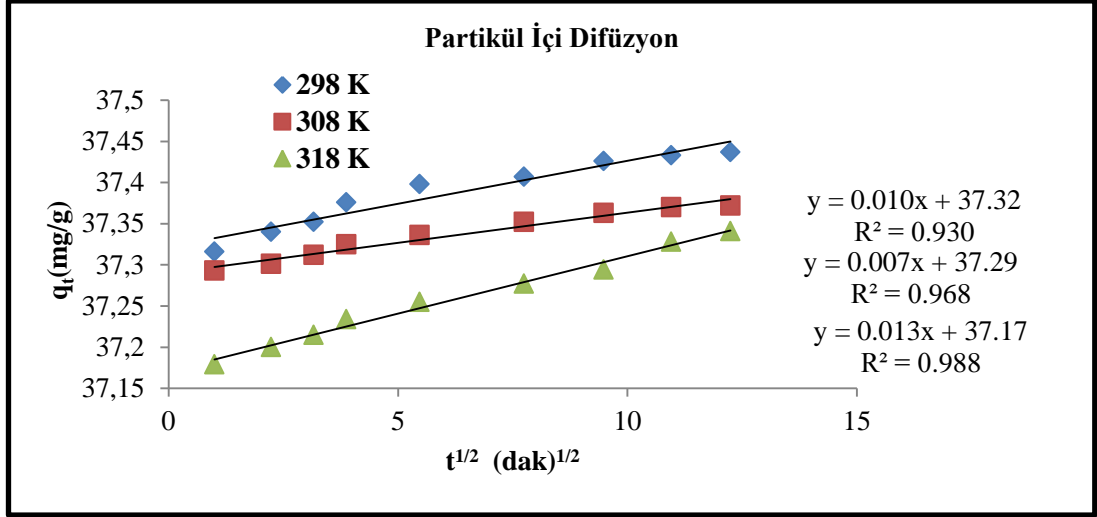
Her iki boyar maddenin partikül içi difüzyon kinetiğini hesaplayabilmek için gerekli olan parametreler Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de verilmiştir. Ayrıca bu değerlerin Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de grafiği çizilmiştir.

Çizelge 4.13. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi

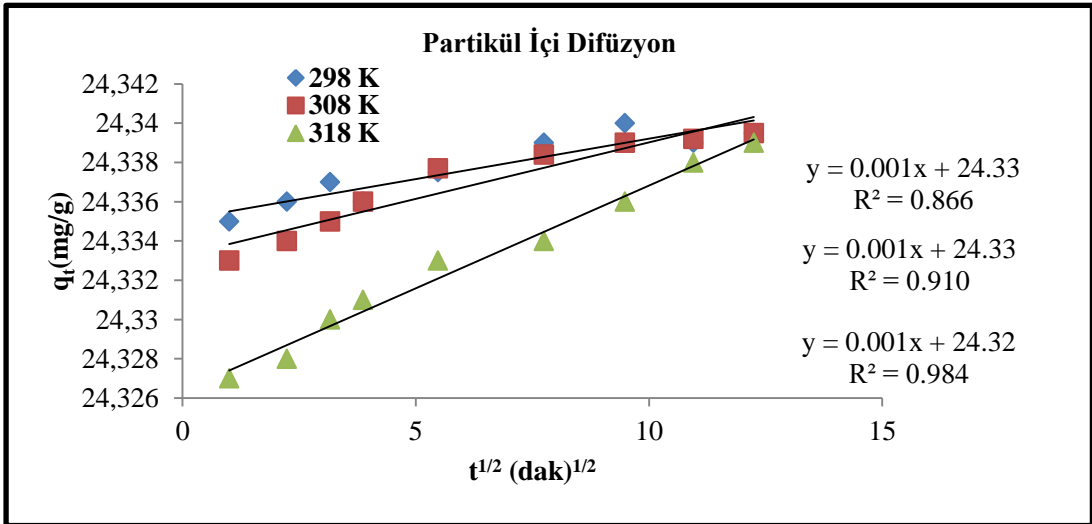
298K		308K		318K	
$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)
1	37.316	1	37.293	1	37.179
2.236	37.34	2.236	37.301	2.236	37.2
3.162	37.352	3.162	37.312	3.162	37.215
3.873	37.376	3.873	37.325	3.873	37.234
5.477	37.398	5.477	37.336	5.477	37.255
7.746	37.407	7.746	37.352	7.746	37.277
9.487	37.426	9.487	37.363	9.487	37.294
10.954	37.433	10.954	37.37	10.954	37.328
12.247	37.437	12.247	37.372	12.247	37.341

Çizelge 4.14. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi

298K		308K		318K	
$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak)	q_t (mg/g)
1	24.335	1	24.333	1	24.327
2.236	24.336	2.236	24.334	2.236	24.328
3.162	24.337	3.162	24.335	3.162	24.33
3.873	24.336	3.873	24.336	3.873	24.331
5.477	24.3375	5.477	24.3377	5.477	24.333
7.746	24.339	7.746	24.3384	7.746	24.334
9.487	24.34	9.487	24.339	9.487	24.336
10.954	24.339	10.954	24.3392	10.954	24.338
12.247	24.3395	12.247	24.3395	12.247	24.339



Şekil 4.15. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris (Partikül İçi Difüzyon) çizimleri



Şekil 4.16. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'daki her iki boyar madde için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri incelendiğinde, Metilen mavisinin üç farklı sıcaklıkdada daha elverişli sonuçları verdiği kanaatine varılmıştır.

Çizelge 4.15. Kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

Lagergreen			Ho-Mc Kay		Weber-Morris	
Birinci derece hız denklemi			İkinci Derece Hız Denklemi		Intra-partiküler Hız Denklemi	
T(K)	$k_{ads,1} * 10^{-3}$ (dk ⁻¹)	R ²	$k_{ads,2}$ (g/mg.dk)	R ²	K int. (mg/gdk ^{1/2})	R ²
298	12.90	0.948	1.188	1	0.0104	0.9302
308	4.37	0.911	0.034	0.9995	0.0073	0.9686
318	5.52	0.970	0.653	0.9999	0.0139	0.9887

Çizelge 4.16. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Lagergreen			Ho-Mc Kay		Weber-Morris	
Birinci derece hız denklemi			İkinci Derece Hız Denklemi		Intra-partiküler Hız Denklemi	
T(K)	$k_{ads,1} * 10^{-3}$ (dk ⁻¹)	R ²	$k_{ads,2} * 10^{-2}$ (g/mg.dk)	R ²	K int. (mg/gdk ^{1/2})	R ²
298	5.75	0.834	4.41	0.9998	0.0004	0.8666
308	6.22	0.799	4.09	0.9997	0.0006	0.9103
318	7.37	0.789	4.77	1	0.001	0.9841

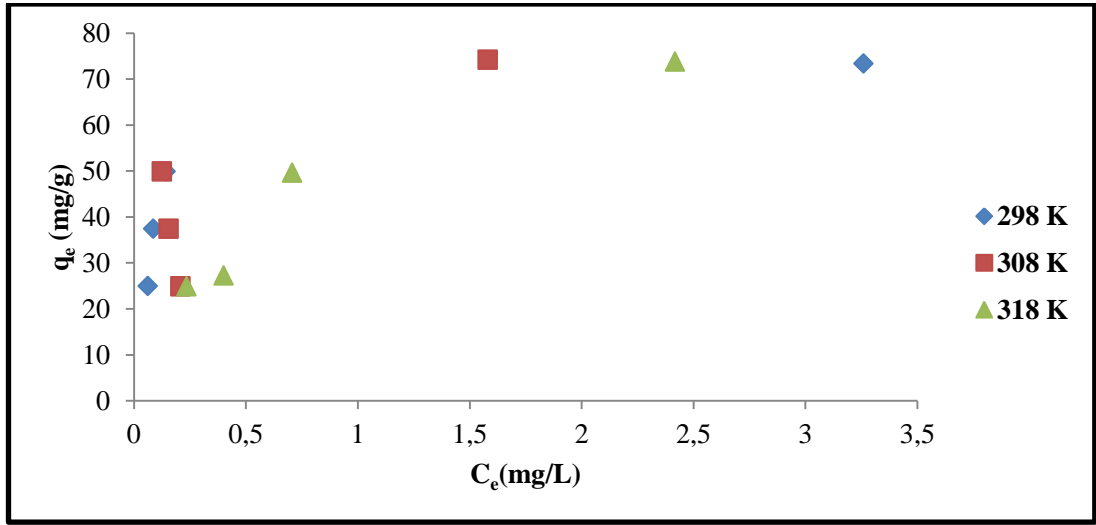
Çizelge 4.15 ve 4.16'daki korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, Birinci derece hız denkleminde Rhodamine B boyar maddesinin korelasyon değerlerinin düşük olmasından dolayı adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı söylenebilir. Her iki boyar madde için İkinci Derece Hız Denkleminde elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri 0.99'dan daha büyük oldukları görülür. Bu değerlerin 1'e çok yakın olmasından dolayı adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Bu durum hem Rhodamine B hem de Metilen mavisi boyar maddelerinin kivi kabuğu ile arasında kimyasal bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir.

4.1.4. Adsorpsiyon İzotermilerinin Çizilmesi

Sulu çözeltilerde kivi kabuğu yüzeyine farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisi ve Rhodamine B için 25°C, 35°C ve 45 °C'ki adsorpsiyon izotermine ilişkin verileri hesaplandı.

Çizelge 4.17. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

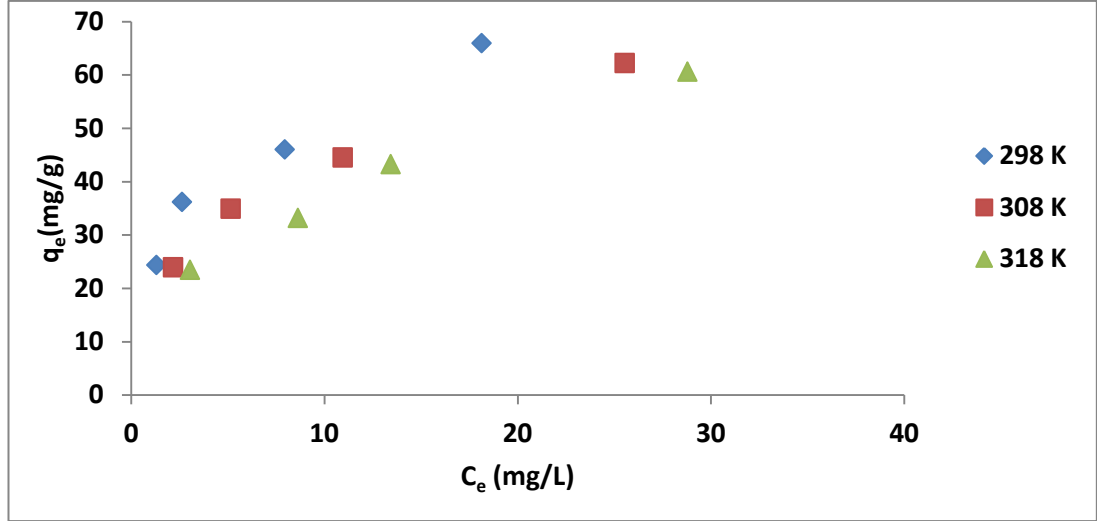
298K		308K		318K	
C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0.062	24.97	0.208	24.89	0.236	24.88
0.087	37.46	0.155	37.42	0.402	27.3
0.143	49.92	0.126	49.94	0.708	49.65
3.26	73.37	1.582	74.21	2.418	73.79



Şekil 4.17. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi boyar maddesinin farklı sıcaklıklardaki denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri.

Çizelge 4.18. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

298K		308K		318K	
C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
1.322	24.339	2.186	23.907	3.06	23.47
2.65	36.175	5.169	34.915	8.632	33.184
7.96	46.02	10.96	44.52	13.448	43.276
18.14	65.93	25.54	62.23	28.79	60.605



Şekil 4.18. Kivi kabuğu ile Rhodamine B boyar maddesinin farklı sıcaklıklardaki denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri

4.1.4.1. Langmuir İzotermi

Üç farklı sıcaklık için elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de değerlendirilip Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de grafiği çizildi.

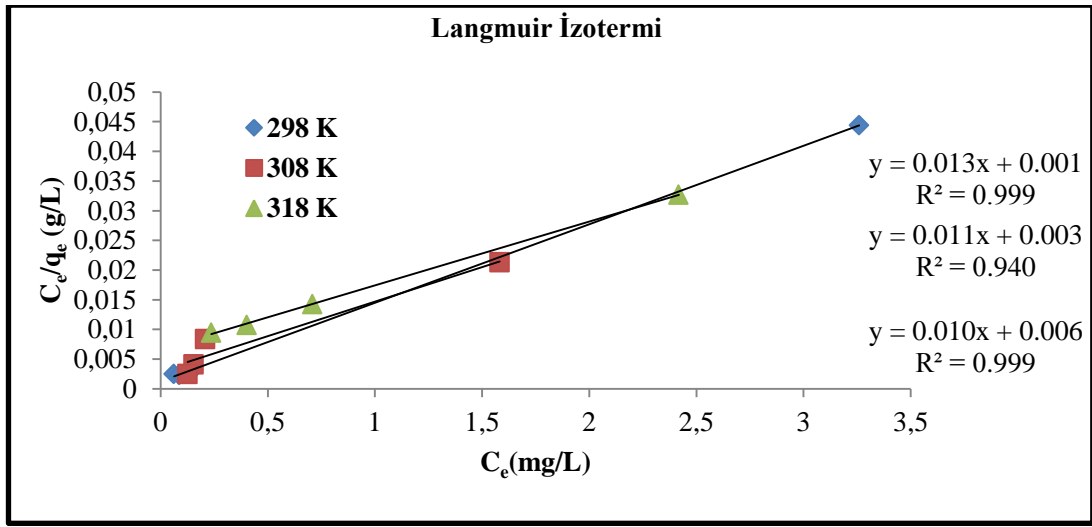
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Çizelge 4.19. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

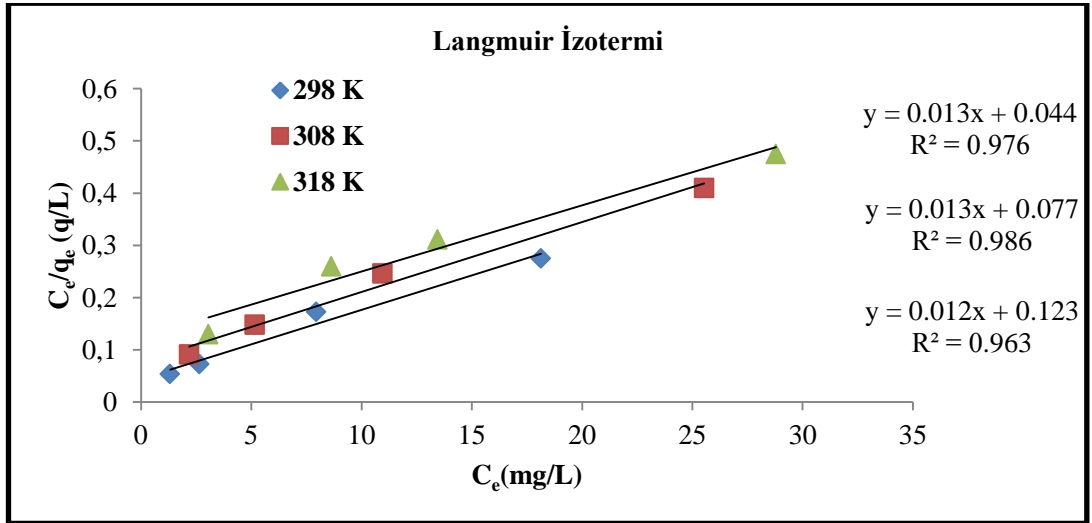
298K		308K		318K	
C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)
0.062	0.00248	0.208	0.00836	0.236	0.00947
0.087	0.00232	0.155	0.00414	0.402	0.01077
0.143	0.00286	0.126	0.00252	0.708	0.01426
3.26	0.0444	1.582	0.0213	2.418	0.0327

Çizelge 4.20. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

298K		308K		318K	
C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)
1.322	0.054	2.186	0.091	3.060	0.130
2.650	0.073	5.169	0.148	8.632	0.260
7.960	0.173	10.96	0.246	13.448	0.311
18.14	0.275	25.54	0.410	28.79	0.475



Şekil 4.19. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri



Şekil 4.20. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri

Langmuir çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak ve Langmuir sabitleri q_m ve b hesaplandı (Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21). Burada q_m , adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitini (mg/g) ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini göstermektedir.

Çizelge 4.21. Kivi kabuğu ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	B	q_m	R^2
298	10.154	75.75	0.9998
308	3.742	86.20	0.9408
318	1.597	93.46	0.9997

Çizelge 4.22. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	B	q_m	R^2
298	0.295	75.75	0.9764
308	0.174	74.63	0.9861
318	0.103	78.74	0.9632

Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de görüldüğü üzere Langmuir adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m Metilen mavisi için 25°C’de 75.75 mg/g, 35°C’de 86.20 mg/g ve 45°C’de 93.46 mg/g olarak, Rhodamine B için 25°C’de 75.75 mg/g, 35°C’de 74.63 mg/g ve 45°C’de 78.74 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisini ifade eden b değerleri Metilen mavisi için 25°C’de 10.154 L/mg, 35°C’de 3.742 L/mg ve 45°C’de ise 1.597 L/mg olarak, Rhodamine B için ise 25°C’de 0.295 L/mg, 35°C’de 0.174 L/mg ve 45°C’de 0.103 L/mg olarak bulunmuştur. Metilen mavisi için 298 K ve 318 K’ de olmak üzere iki farklı sıcaklıktaki korelasyon değerleri >0.99 olduğundan dolayı adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Diğer taraftan Langmuir izoterminin özel bir karakteristiği olan boyutsuz ayırma faktörü R_L değerleri hesaplanmış elde edilen veriler Çizelge 4.23’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.23. Farklı sıcaklıklarda Metilen mavisi ve Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki R_L değerleri

Boyarmadde	R_L		
	50 ppm	75 ppm	100 ppm
M.M.	0.002	0.0035	0.0062
R.B.	0.0634	0.0712	0.0088

Çizelgeden de görüldüğü gibi R_L değerleri düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyonlara doğru gidildikçe artmaktadır. Bulunan bütün R_L değerleri 0 ile 1 arasında elde edilmiş olup, bu da her iki boyar madde için adsorpsiyonun uyumlu bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.4.2. Freundlich İzotermi

Üç farklı sıcaklık için elde edilen adsorpsiyon verileri değerlendirilerek (Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.25) Freundlich adsorpsiyon izotermigrafiğine uygulandı (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

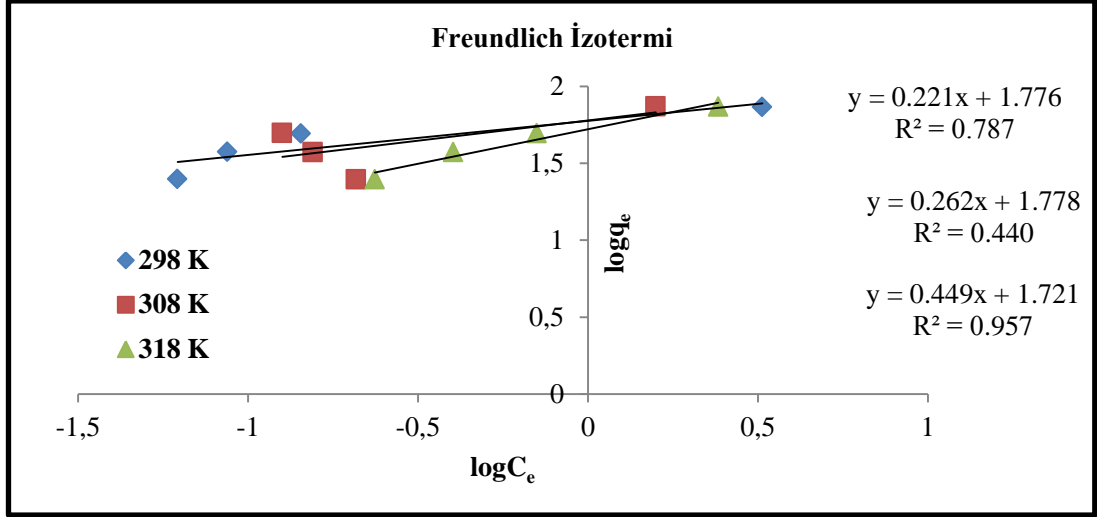
$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

Çizelge 4.24. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

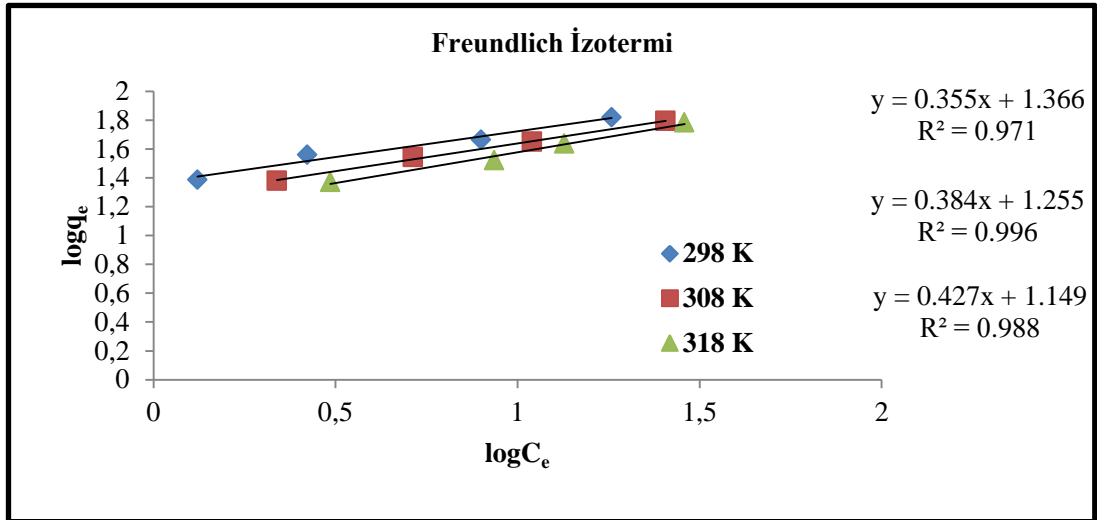
298K		308K		318K	
$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$	$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$	$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$
-1.2076	0.3974	-0.6819	0.396	-0.6271	0.3958
-1.0609	0.5737	-0.8097	0.5731	-0.3958	0.5717
-0.8447	0.6982	-0.8996	0.6984	-0.15	0.6959
0.5132	0.8655	0.1992	0.8705	0.3835	0.868

Çizelge 4.25. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298K		308K		318K	
$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$	$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$	$\log C_e(\text{mg/L})$	$\log q_e(\text{g/L})$
0.121	1.386	0.339	1.378	0.486	1.37
0.423	1.558	0.713	1.543	0.936	1.521
0.9	1.663	1.04	1.649	1.129	1.636
1.259	1.819	1.407	1.794	1.459	1.782



Şekil 4.21. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.22. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri

Farklı sıcaklıklarda her iki boyaya ait hesaplanan karakteristik Freundlich sabitleri K_F ve n değerleri ve çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.26. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	n	K _f	R ²
298	4.512	59.76	0.7871
308	3.8066	60.05	0.4404
318	2.2227	52.67	0.957

Çizelge 4.27. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	n	K _f	R ²
298	2.81	23.22	0.9716
308	2.604	17.99	0.9969
318	2.34	14.09	0.9883

Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi Metilen mavisi için 25°C’de 0.7871 ve 35°C’de 0.4404’lik bir korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu korelasyon değerlerine göre Metilen mavisinin kivi kabuğu tarafından adsorpsiyonunun, düşük korelasyon değerinden dolayı Freundlich izotermine uymadığı söylenebilir.

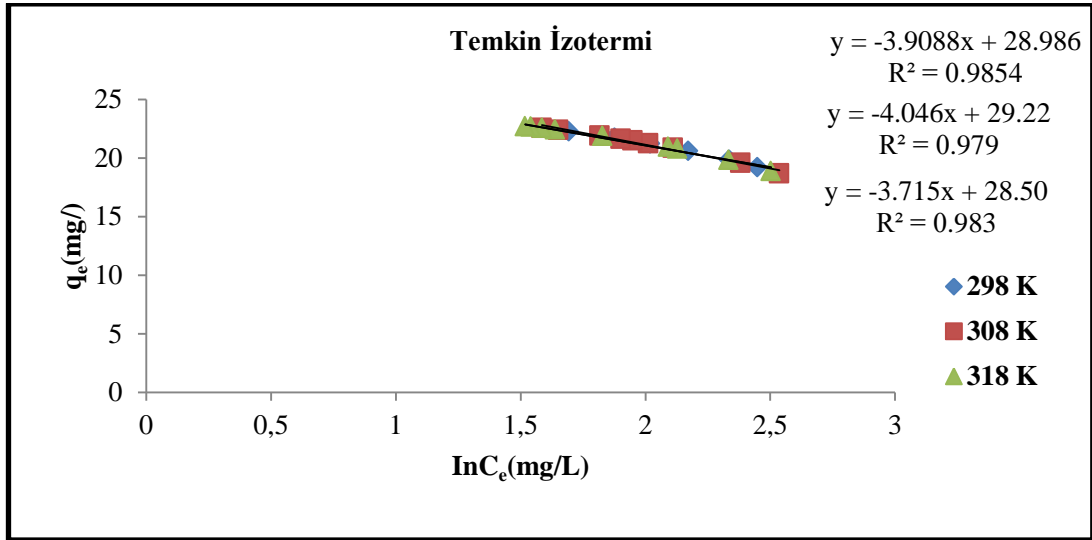
Çizelge 4.27’de ise görüldüğü gibi Rhodamine B için 25°C’de 0.9716, 35°C’de 0.9969 ve 45°C’de 0.9883 ’lik bir korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek korelasyon değerleri kivi kabuğu ile Rhodamine B’nin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğuna işaret etmektedir.

4.1.4.3. Temkin İzotermi

Adsorbe olan türler ile adsorbent arasındaki etkileşimler göz önüne alınarak türetilen Temkin izotermi eşitliği kullanılarak kivi kabuğu üzerine Rhodamine B ve Metilen mavisinin boyar maddelerinin adsorpsiyon verilerine uygulanması sonucu Şekil 4.23ve Şekil 4.24’de grafikler elde edilmiştir.

Çizelge 4.28. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun Temkin İzotermi modelinde değerlendirilmesi

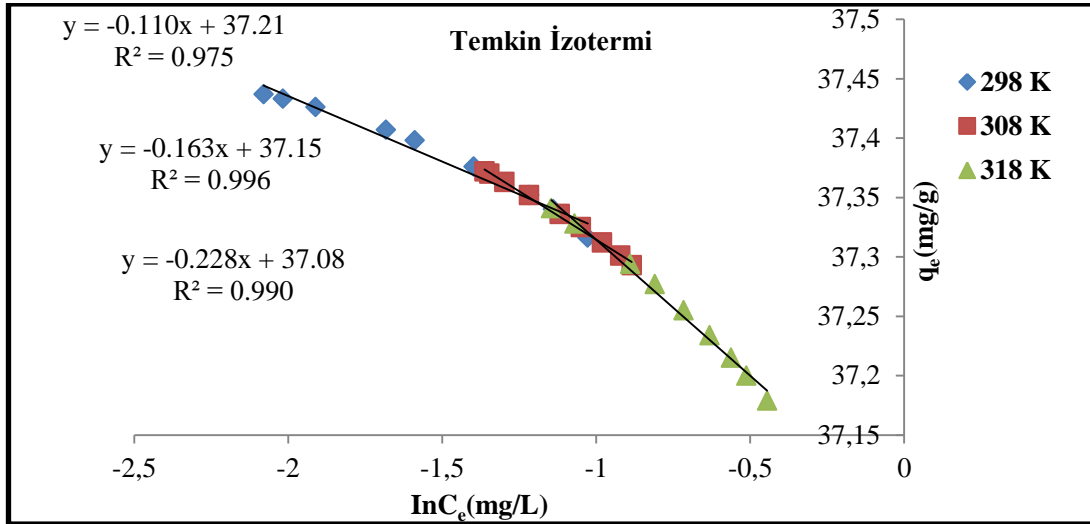
298K		308K		318K	
InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)	InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)	InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)
2.4491	19.21	2.5366	18.68	2.5031	18.889
2.3355	19.832	2.3809	19.59	2.3335	19.843
2.1713	20.615	2.1102	20.875	2.1282	20.8
2.0189	21.235	2.0111	21.264	2.0911	20.953
1.9396	21.522	1.9481	21.492	1.8277	21.89
1.8767	21.734	1.9012	21.653	1.6386	22.426
1.8316	21.878	1.8161	21.926	1.5857	22.559
1.6937	22.28	1.6506	22.395	1.5405	22.666
1.6084	22.503	1.5849	22.56	1.5177	22.719



Şekil 4.23. Rhodamine B'nin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi

Çizelge 4.29. Kivi kabuğu ile Metilen mavisinin adsorpsiyonunun Temkin İzotermi modelinde değerlendirilmesi.

298K		308K		318K	
InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)	InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)	InC _e (mg/L)	q _e (mg/g)
-1.0272	37.316	-0.8843	37.293	-0.4447	37.179
-1.1394	37.34	-0.9213	37.301	-0.5124	37.2
-1.217	37.352	-0.9808	37.312	-0.5621	37.215
-1.398	37.376	-1.0498	37.325	-0.6311	37.234
-1.589	37.398	-1.1177	37.336	-0.7154	37.255
-1.682	37.407	-1.2173	37.352	-0.8096	37.277
-1.9105	37.426	-1.2982	37.363	-0.8891	37.294
-2.0174	37.433	-1.347	37.37	-1.07	37.328
-2.0794	37.437	-1.3626	37.372	-1.1457	37.341



Şekil 4.24. Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi

Her iki boyar madde için Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T ve adsorpsiyon ısısı olarak bilinen $B=RT/b_T$ değerleri ile korelasyon değerleri Çizelge 4.30'da sunulmuştur. Her iki boyar madde için elde edilen korelasyon değerleri göz önüne alındığında Rhodamine B ve metilen mavisi için sırasıyla 0.97-0.98 ve 0.97-0.99'lük korelasyon değerlerinin Temkin'e uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Buna göre Rhodamine B ve metilen mavisi için tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorbent ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azalmaktadır.

Çizelge 4.30. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Metilen mavisinin kivi kabuğu üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

	Rhodamine B			Metilen mavisi		
Sıcaklık(K)	298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
A_T	6*10 ⁻⁴	7.30*10 ⁻⁴	4.65*10 ⁻⁴	2.95*10 ⁻¹⁴⁷	1.18*10 ⁻⁹⁹	4.03*10 ⁻⁷¹
RT/b_T	-3.9088	-4.0462	-3.715	-0.1103	-0.1631	-0.2288
b_T	-633.84	-632.86	-711.66	-22462	-15700	-11555
R²	0.9854	0.9793	0.9832	0.975	0.9963	0.9906

4.1.5.Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik Veriler

Kivi kabuğu için çözültiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirildiğinde ;

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T}$$

Bu grafikte elde edilecek doğrunun eğiminden adsorplantı üzerinde adsorplanan madde miktarı için entalpi değişimi olan ΔH belirlendi ve farklı sıcaklıklardaki b sabitlerinin serbest entalpi değişimi ΔG hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln b$$

ΔH ve ΔG denklemlerini kullanarak, entropi değişimi ΔS hesaplandı.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

ΔH° , ΔS° ve ΔG° , sırasıyla standart entalpi, entropi ve enerji değişikliklerini ifade etmektedir.

ΔH° (Standart entalpi): Sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısı veren (ekzotermik) olduğunu pozitif olması durumunda ise tepkimenin ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

ΔS° (Standart entropi): Tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

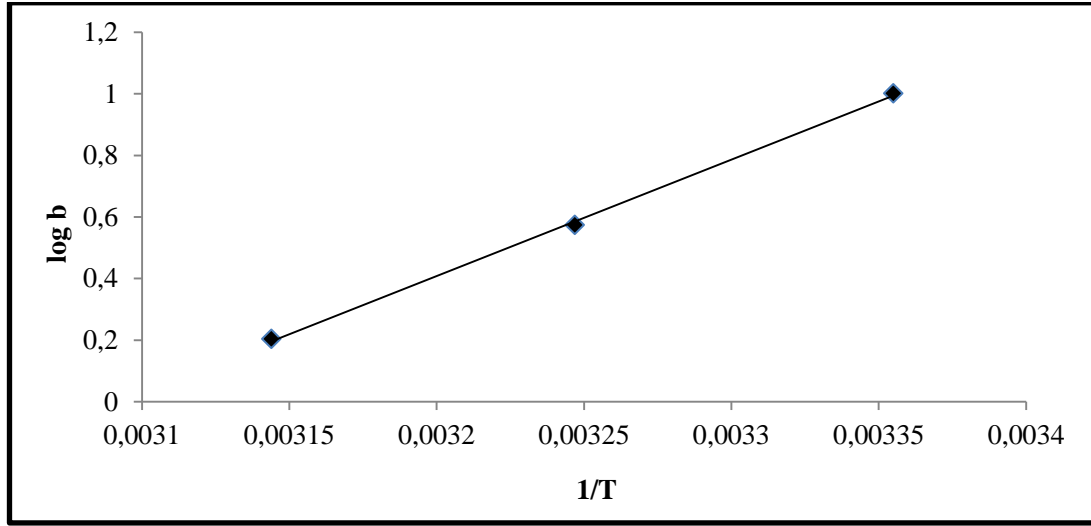
ΔG° (Standart enerji): Standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür.

Çizelge 4.31. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonunun Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirildiğinde 1/T ve logb değerleri

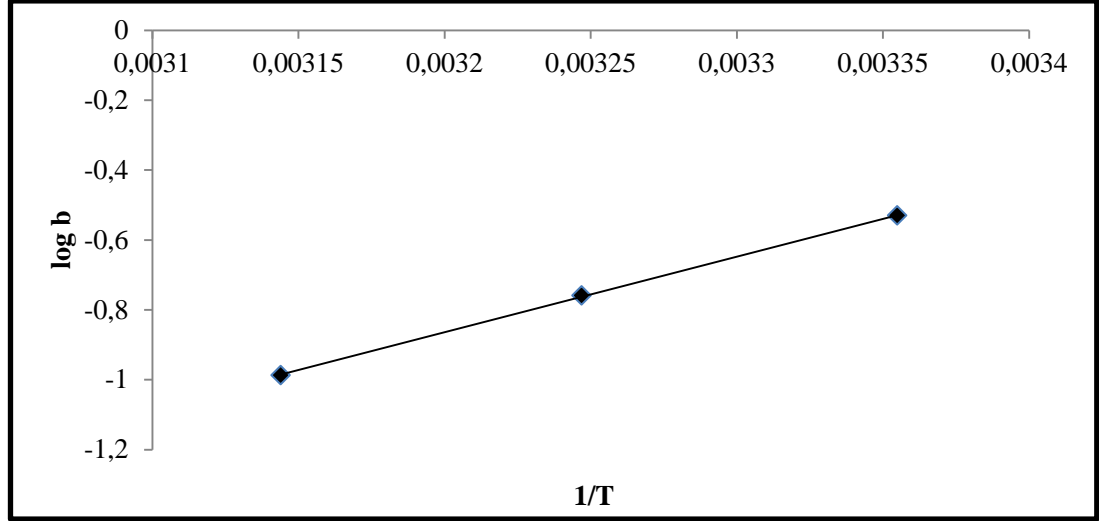
298K		308K		318K	
1/T	logb	1/T	logb	1/T	logb
0.003355	1.0006	0.003247	0.5731	0.003144	0.2033

Çizelge 4.32. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonunun Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirildiğinde 1/T ve logb değerleri

298K		308K		318K	
1/T	logb	1/T	logb	1/T	logb
0.003355	-0.5302	0.003247	-0.7594	0.003144	-0.9872



Şekil 4.25. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Clasius-Clapeyron denklemi



Şekil 4.26. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin Clarius-Clapeyron denklemi

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da çizilen grafiklerin eğiminden entalpi değişimi değeri hesaplanmış ve Çizelge 4.33 ve Çizelge 4.34'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.33. Kivi kabuğu ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.K)
298	-5.357	-72.38	-241.090
308	-3.379	-72.38	-224.029
318	-1.238	-72.38	-223.717

Çizelge 4.34. Kivi kabuğu ile Rhodamine B adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.K)
298	2.821	-41.46	-159.28
308	4.478	-41.46	-149.149
318	6.009	-41.46	-149.273

Elde edilen sonuçlara göre ΔS değerinin büyük değerlerde oluşu düzensizliğin yüksek oranda olduğunu göstermektedir. Metilen mavisi ile yapılan çalışmada ΔG değerlerinin negatif işaretli ve küçük değerlerde kalması da tepkimenin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Ancak bu durum Rhodamine B için geçerli değildir. Ayrıca ΔH değerlerinin her iki boyar madde ile yapılan çalışmasında da negatif olması tepkimenin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kivi kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Rhodamine B ve Metilen mavisi boyarmaddesinin adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Deneyler sonucunda, kivi kabuğu için ilk dakikalarda hızlı bir adsorpsiyon meydana geldiği görülmüştür. Adsorpsiyonun 150. dakikada ise dengeye ulaştığı ve en yüksek adsorpsiyonun Metilen mavisi için 75 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda % 99.88 olduğu belirlenmiştir. Rhodamine B boyarmaddesi için ise 50 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda % 97.36 oranında olduğu bulunmuştur.

2. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, metilen mavisi boyarmaddesi için adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artırılmasıyla çok fazla değişmemekle kısmi artış gözlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler I. ve II. derece kinetik modellere uygulanarak her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. II. derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları 1'e oldukça yakın değerlerdir. Bu durum metilen mavisi için elde edilen deneysel verilerin II. derece kinetik modele daha çok uyduğunu göstermektedir. Rhodamine B boyar maddesi için kivi kabuğu kullanılması suretiyle sıcaklığının etkisinin incelendiği deneylerde ise ilk dakikalardan itibaren yüksek oranda adsorpsiyon göstermiş ve zamanın ilerlemesiyle adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. Tıpkı metilen mavisi boyar maddesinde olduğu gibi Rhodamine B için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri de 0.99 civarında oldukları görülmüştür. Bu nedenle yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu söylenebilir. Bu durum ayrıca, hem metilen mavisi hem de Rhodamine B boyar maddeleri ile kivi kabuğu arasında kimyasal bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir.

3. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir. Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddeleri için 50, 75, 100 ve 150 ppm konsantrasyon değerleri seçilmiştir. Başlangıç Metilen mavisi konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan boyar madde yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan

boyar madde miktarının arttığı belirlenmiştir. 75 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda Metilen mavisi boyarmaddesi için yaklaşık %99.88'lik giderim verimlerine ulaşılmıştır. Rhodamine B'nin adsorpsiyonu ise düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlanırken, konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon daha uzun sürelerde tamamlanmaktadır. Artan konsantrasyon ile adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarında artış görülürken yüzde adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Buna göre 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda Rhodamine B boyar maddesi için % 97.36 lık giderim verimlerine ulaşılmıştır.

4. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 50 ile 150 ppm arasında değişen Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar madde çözeltileri için 20 mg dozunda kivi kabuğu ile 25, 35 ve 45°C sabit sıcaklıkta optimum sürede temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi boyar maddesine ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} 'ın değerleri 25, 35 ve 45°C'de Metilen mavisi için sırasıyla 75.75, 86.20 ve 93.46 mg/g olarak tespit edilmiştir. Hem q_{max} 'ın hem de Langmuir sabiti K'nın değerinin sıcaklıkla artması dengenin adsorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir. Prosesin entalpi değişimi incelenen sıcaklık aralığında MM için -41.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişimi prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Proses için hesaplanan serbest enerji değişimi MM boyar maddesi için pozitif işaretlidir ve buna bağlı olarak entropi değişiminin negatif işaretli olduğu belirlenmiştir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini pozitif olması ise kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Rhodamine B için ise 25, 35 ve 45°C'de sırasıyla 0.9716, 0.9969 ve 0.9883 lük korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek korelasyon değerleri kivi kabuğu kullanılarak Rhodamine B adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğuna işaret etmektedir.

5. Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddeleri için Freundlich izotermi n değerleri 1 ile 10 arasında çıkmıştır ki bu da adsorpsiyonun elverişliliğinin ifadesidir. Bu değerler 1'in altında kalsaydı adsorpsiyonun elverişli olmadığını göstergesi olacaktı.

6. Her iki boyar madde için de Freundlich izotermi K_F değerleri oldukça yüksektir ki bu da adsorbanın gözenek boyutunun büyüklüğüne işaret eder. Bu sonuç iyi bir adsorban olmanın önemli bir göstergesidir.

7. Çözelti pH'ının adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrenin çözelti pH'ı olduğu tespit edilmiştir. Boyar maddelerin adsorpsiyonu pH 3, 5, 7 ve 9 aralığında incelenmiştir. MM boyar maddesinin kivi kabuğu ile adsorpsiyonunda en etkin giderme pH=5 değerlerinde gözlenmiştir. Ancak Rhodamine B'nin adsorpsiyonunun ise pH=3 'de yüksek adsorplamaya sahipken artan çözelti pH'sı ile azaldığı görülmüştür.

Öneriler ise aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Tekstil atık suları genellikle birden fazla boyar madde içerir. Laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen bu çalışmanın endüstriyel bir atık su arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla kivi kabuğunun boyar madde karışımı içeren ortamlarda adsorpsiyonu tepkime kaplarında incelenebilir.

2. Sonuç olarak, bu çalışmada Metilen mavisi ve Rhodamine B adsorpsiyonu için kullanılan kivi kabuğunun uygun bir adsorbent olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

3. Kivi kabuğu kullanılarak tutulan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B. 2004. Batch kinetic study of sorption of methlene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*, 106: 73-81.
- Aksoyoğlu, S. 1990. Cesium sorption on mylonite, *Journal of Radioanal and Nucleon Chemistry, Articles*, Vol. 140, no.2, 301-313.
- Aksu, Z. 2001. Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7: 183-193.
- Al-Degs, Y., Khratsheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N. 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34: 927-935.
- Al-Qudah, Z. 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, 34: 4295-4303.
- Anandkumar, J., Mandal, B.2010. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186:1088–1096.
- Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L. 1997. Spectroscopy of Rhodamine B Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspensions. *The Journal of Colloid and Interface Science*, 187: 105-112.
- Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S. 1985. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35A-21.
- Başer, İ., İnanıcı, Y. 1990. Boyar madde kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, İstanbul, 214s.
- Başıbüyük, M. 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live cctivated sludge system. *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.
- Chern, J.M. 1998. Study of nonlinear wave propagation theory: I. Dye adsorption by activated carbon. *Industrial Chemical Research*, 37: 253-257.
- Choy, K.K.H., Mckay, G., Porter, J.F. 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27: 57-71.
- Correia V. M., Stephenson T., JUDD S. J. 1994. Characterisation of Textile Watewaters – a Review *Environmental Technology* ISSN 099-3330.
- Dubin M.M., and Radushkevich, L. V., 1947, *Proc. Acad. Sci. USSR*, 55, 331.
- Dursun, Y. A. 2006. *Biochemical engineering*, 28: 187-195.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 309-314.
- Ekinci, İ. 2007. Bir tekstil boyası olan poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin.

- EL-Geundi, M.S. 1991. Color Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques. *Water Research*, 25: 271-273.
- El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M. 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124: 103–110.
- Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U., Navarrete-Guijosa, A. 1987. Adsorption of 2,4, 5 - T by active carbons from aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 38– 113.
- Guo, Y.P., Zhao, J.Z., Zhang, H., Yang, S.F., Wang, Z.C. 2005. The Adsorption of Colored Dyes By Rice Husk-Based Porous Carbons. *Dyes Pigments*, 51: 25-40
- Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Açıkyıldız, M., Yalçın, M. 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, 26: 310–314.
- Halsey, G. 1948. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 16, 931-937
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F. 2008. Kinetics And Equilibrium Studies of Malachite Green Adsorption on Rice Straw-Derived Char. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 701-708.
- Henderson, S. M. 1952. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 29- 32.
- Harkins, W. D., Jura, G. 1944. J. Chem. Surfaces of solids. An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. *Journal of the American Chemical Society* Vol.66, No. 8, 1944 pp, 1362-1366.
- Ho, Y.S., McKay, G., Waseda, J., Foster, J C.F. 2000. Study of The Sorption of Divalent Metal Ions on To Peat. *Adsorption Science & Technology* 18: 639-650.
- Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H. 1997. Adsorption Behaviour of Reactive Dyes From Aqueous Solutions On Chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70: 391-399.
- Kahyaoğlu M., Kıvanç M. 2007. Endüstriyel Atık Maddelerden Mikrobiyal Yolla Beta Karoten Üretimi. 100. Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 61–66.
- Kapdan, K.K. 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 24: 161-169.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E. 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.

- Kilislioğlu, A. 2003. The effect of various cations and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 58(6): 713-717
- Kumar, S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D.1987. Removal of phenols by adsorption on fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37(4): 281-290
- Kuruloğlu, H., E. 2006. Aspergillus oryzae ile procion blau boyarmaddesinin renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogennanten adsorption gdöster stoffe. *Kunglia svenska vatenskaps akademiens hardlingar*, 24: 1-39.
- Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Sanchez, M.M.N., Klug, M., Laranjeira, C.M.M., Favere, T.V. 1998. Adsorption of anionic dyes on the bio polymer chitin. *Journal Of Brazilian Chemical Society*, 9: 435-440.
- McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J.1985. Fuller's earth and fired clay asadsorbents for dye stuffs, *Water Air Soil Pollution*,24- 307.
- Mckay, G., Ho, Y. S. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451- 465
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E. 2001. Adsorption of Basic Dyes On Granular Activated Carbon and Natural Zeolite. *Water Research*, 35: 3357-3366.
- Namasiyawam, C., Kavitha, D. 2002. Removal of Congo Red From Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54: 47-58.
- Nasar, M.M., Hamoda, M.F., Radwan, G.H. 1995. Adsorption Equilibria of Basic Dyestuff onto Palm-Fruit Bunch Particles. *Water Science Technology*, 32:27-32.
- Navasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K.1996. Removal of Dyes From Aqueous Solutions By Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Techonology*, 57: 37-43.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. 1992. Adsorption Techonology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Özcan, Y., 1978. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, İstanbul, 460.
- Özdemir, Y. 2005. Katyonik boyar maddelerin seyolit yüzeyinde adsorpsiyonu veadsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özdemir, F. A. 2008. Atık sulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Özer, A. 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.

- Pekkuz, H., Uzun, İ., Güzel, F. 2006. Talaşın yüzey özelliklerinin boyar madde adsorpsiyonu ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Diyarakır.
- Polanyi, M. 1914. Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Warmesatzes: Verb. Deutsch. Physik Ges,16, 1012 - 1016.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S. 2006. Kalibantonga, P. D., Heavy metalsremoval from solution by palygorskite clay. Minerals Engineering, 19: 463–470.
- Prasad, R.K., Srivastava, S.N. 2009. Of Distillery Spent Wash Onto Fly Ash: Kinetics And Mass Transfer Studies. Chemical Engineering Journal, 146: 90–97
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. Bioresource Technology, 77: 247-255.
- Ruthven, M.D. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, USA.
- Rytwo, G., Nir, S., Chepsin, M., Margulies, L. 2000. Adsorption and Interactions of Methyl Green With Montmorillonite And Sepiolite. The Journal of Colloid and Interface Science, 222: 12-19.
- Sartape, A. S. 2014. Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution with Adsorption Technique Using Limonia Acidissima (Wood Apple) Shell As Low Cost Adsorbent. Arabian Journal of Chemistry.
- Serin, D. 2010. Supranol Yellow 4 GL Boyarmaddesi Ve Nikel (II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Seventekin, N. 1988. Boyar Madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
- Shreve, R.N., Brigg, J.A. 1977. The potential for baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) in the production of wine from banana, cooking banana and plantain. Chemical Process Industries, McGraw-Hill Book Company, 867s.
- Smith, J.M. 1970. Chemical Engineering Kinetics, 2 nd ed., Kogakusha, Japonya, 541s.
- Smith, J. M. 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York, 826s.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C. 1987. Introduction to Chemical engineering thermodynamics (Fourth edition), McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Sohn, S., Kim D., 2005. Modification of Langmuir Isotherm in solution systems definition and utilization of concentration dependent factor chemosphere, 58:115-123

- Sun, G., Xu, X. 1997. Sunflower Stalks As Adsorbents For Color Removal From Textile Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36: 808-812.
- Treybal, R.E. 1981. *Mass Transfer Operations*, Mc Graw-Hill, Singapore, 240s.
- Tvardovski A., Tondeur D., Favre E., 2003. Description of multicomponent adsorption phenomena from a single viewpoint, *Journal of Colloid and Interface Science*, 265: 239-244.
- Wang, S., Li, H. 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) *Environmental Pollution*, 125 : 385-392.
- Weber, W.J., Morris, J.C. 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*, 89: 31-60.
- Weber, J.R. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience, USA, 1972.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., Mc Kay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39: 693-702
- Yoo, E.S., Libra, J. and Adrian, L. 2001. Mechanism of decolorization of azodyes in anaerobic mixed culture. *Journal of Environmental Engineering*, 127: 844-849.
- Yörükoğulları, E. 1997. "Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları" *Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi*. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Zollinger, H. 1991. *Color Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Newyork, 92-102.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : AdemYAĞIZ
Doğum Yeri : Kadıköy
Doğum Tarihi : 09.12.1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : yagizadem@hotmail.com
İletişim Bilgileri : Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/ Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Çukurova Üniversitesi	2004-2012

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl
Memur	Fatsa Belediyesi	2011-2014
Memur	Ordu Büyükşehir Belediyesi	2014-