T.C
BİLECİKŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

REACTİVE BLUE 3R VE REACTİVE RED P4BN TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNDE BALKABAĞI ATIKLARININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZNUR DURSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ SAHRA DANDIL

BİLECİK, 2022
10444641

T.C
BİLECİKŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

REACTİVE BLUE 3R VE REACTİVE RED P4BN TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNDE BALKABAĞI ATIKLARININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZNUR DURSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ SAHRA DANDIL

BİLECİK, 2022
10444641

BEYAN

“Endüstriyel Atık Suyunun Adsorbsiyon Yöntemiyle Arıtlması”adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim

<table>
<tr><td colspan="4">Bu çalışmanın,
Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.</td></tr>
<tr><td colspan="2">DESTEK ALINMIŞTIR</td><td></td><td>DESTEK ALINMAMIŞTIR</td></tr>
<tr><td colspan="4">Destek alındı ise;</td></tr>
<tr><td colspan="4">Destekleyen Kurum:</td></tr>
<tr><td colspan="3">Desteğin Türü</td><td>Proje Numarası</td></tr>
<tr><td colspan="2">1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</td><td></td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="2">2- TÜBİTAK</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">Diğer; ……</td></tr>
</table>

Öznur DURSUN

…/…/ 2022

İmza

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında, bilgilerini, yardımlarını, değerli görüşlerini ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ' ve eş danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sahra DANDIL'a katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışması boyunca her zaman yanımda olan hiç bir zaman desteğini eksik etmeyen yol arkadaşım canım eşim Tahir DURSUN'a, en güzel zamanlarında onlardan çaldığım zaman için af dileyerek, oğullarım Kemal Tahir DURSUN ve Mehmet Yekta DURSUN'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan bilgilerini, yardımlarını, değerli görüşlerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Bilge EREN'e , desteklerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Veli ŞİMŞEK'e , sayın Dr. Öğr. Üyesi Adem SARIHAN'a, ve Elektrik Elektronik Mühendisi sayın Reşat USTABAŞ'a çok teşekkür ederim.

Son olarak tüm hayatım boyunca her zaman desteklerini hissettiğim sevgili annem, babam ve kardeşlerime çok ederim.

Öznur DURSUN

ÖZET

REACTİVE BLUE 3R VE REACTİVE RED P4BN TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNDE BALKABAĞI ATIKLARININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, balkabağının dış kabuğu ve çekirdeklerinin kabuğundan oluşan atık (ABÇK) ile Reactive Blue 3R (RB) ve Reactive Red P4BN (RR) boyar madelerinin adsorpsiyonu üzerine pH, zaman, boyar madde konsantrasyonu, adsorban miktarı, adsorbanın tane boyutu ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. ABÇK' nın karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. RB boyar maddesi için pH 3' te ve RR boyar maddesi için pH 1'de en iyi giderimler elde edilmiştir. RB boyar maddesinin adsorpsiyon prosesinin 180 dk'da ve RR boyar maddesinin 300 dk'da dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Her iki boyar maddenin adsorpsiyonu için adsorban dozajı 1 g/L iken en yüksek adsorplama kapasitelerine ulaşılmıştır. Ayrıca, adsorban tane boyutları küçüldükçe giderim yüzdelerinin arttığı gözlenmiştir. RB ve RR'nin adsorpsiyon kinetikleri incelendiğinde, her ikisinin de yalancı ikinci derece hız kinetiğiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Çalışılan adsorpsiyon proseslerinin denge verileri her iki boyar madde için Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Sıcaklık çalışmalarına göre, ABÇK üzerine RB boyar maddesinin adsorpsiyonu için sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, RR boyar maddesinin adsorpsiyonu için ise; sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. RB boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0) 41.49 kJ mol^{-1} olarak bulunmuş ve adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğu belirlenmiştir. Entropi (ΔS^0) ise 139.65 J $mol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ΔS^0'ın pozitif değeri katı-çözelti ara yüzeyindeki artan rastgeleliği göstermiştir. RR boyar maddesinin adsorpsiyonu için ΔH^0 değeri -38.94 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğu belirlenmiştir. ΔS^0 değeri ise -118.49 J $mol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmış ve bu negatif değer, katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin çözelti fazındakilere göre daha düzenli olduğunu göstermiştir. Her iki boyar madde için, çalışılan sıcaklık tüm değerlerinde Gibb's serbest enerjisi (ΔG^0) değerleri negatif olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG^0 değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuç olarak, optimum proses şartları sağlandığında, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde ABÇK'nın adsorban olarak iyi bir verim sağladığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Balkabağı, İzoterm, Kinetik, Termodinamik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE USAGE OF PUMPKIN WASTES AS AN ADSORBENT IN THE REMOVAL OF REACTIVE BLUE 3R AND REACTIVE RED P4BN TEXTILE DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

In this study, the adsorption of Reactive Blue 3R (RB) and Reactive Red P4BN (RR) dyes with the waste consisting of the outer shell and the shell of the seeds of the pumpkin (WSSP) was studied. The effects of pH, time, dye concentration, amount of adsorbent, particle size of adsorbent and temperature on the adsorption were investigated. Characterization of WSSP was done by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR–ATR). The best removal was obtained at pH 3 for the RB dye and at pH 1 for the RR dye. It was determined that the adsorption process of RB dye reached equilibrium in 180 min and RR dye in 300 min. While the amount of adsorbent for the adsorption of both dyes was 1 g/L, the highest adsorption capacities were reached. In addition, it was observed that the removal percentages increased as the adsorbent particle sizes decreased. When the adsorption kinetics of RB and RR dyes were examined, it was determined that both of them were compatible with the pseudo second order kinetics. Equilibrium data of both dyes for the adsorption processes were found suitable with Langmuir isotherm. According to the temperature studies, for the adsorption of the RB dye on the WSSP, the adsorption percentage increases with the increase in temperature, and for the adsorption of the RR dye; it was observed that the adsorption percentage decreased with increasing temperature. The adsorption enthalpy (ΔH^0) for the adsorption of RB dye was found to be 41.49 kJ mol^{-1} and it was determined that the adsorption reaction was endothermic. The entropy (ΔS^0) was calculated as 139.65 J $mol^{-1}K^{-1}$. The positive value of ΔS^0 indicated increased randomness at the solid-solution interface. The ΔH^0 value for the adsorption of the RR dye was calculated as -38.94 kJ mol^{-1} and it was determined that the adsorption reaction was exothermic. The ΔS^0 value was calculated as -118.49 J $mol^{-1}K^{-1}$ and this negative value showed that the adsorbate molecules at the solid-liquid interface are more ordered than those in the solution phase. For both dyes, Gibb's free energy (ΔG^0) values were calculated as negative at all temperatures. Negative ΔG^0 values indicated that the adsorption occurred spontaneously. As a result, it was determined that WSSP provides a good efficiency as an adsorbent in dye removal from aqueous solutions when optimum process conditions are provided.

Keywords: Adsorption, Pumpkin, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖN SÖZ ..... **i**

ÖZET ..... **ii**

İÇİNDEKİLER ..... **iv**

TABLOLAR LİSTESİ ..... **vi**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **vii**

GRAFİKLER LİSTESİ ..... **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... **x**

1.GİRİŞ **1**

2. ADSORPSİYON **4**

2.1. Adsorpsiyon Türleri **5**

2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon **5**

2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon **5**

2.1.3. Değişim Adsorpsiyonu **6**

2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler **7**

2.2.1. Adsorban Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri **7**

2.2.2. pH **7**

2.2.3. Sıcaklık **7**

2.2.4. Adsorbat Madde Özellikleri **8**

2.2.5. Başlangıç Adsorbat Madde Konsantrasyonu **8**

2.2.6. Karıştırma Hızı **9**

2.2.7. Temas Süresi **9**

2.2.8. Adsorban Madde Parçacık Boyutu **9**

2.3. Düşük Maliyetli Adsorbanlar **10**

2.3.1. Tarımsal Atıklar **10**

2.3.2. Endüstriyel Yan Ürünler ve Atıklar **11**

2.3.3. Doğal Atıklar **11**

2.4. Adsorpsiyon Mekanizması **13**

2.5. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi **14**

2.6. Adsorpsiyon İzotermleri **15**

2.6.1. Langmuir İzotermi **15**

2.6.2. BET izotermi **16**

2.6.3. Freundlich İzotermi 17
2.6.4. Dubnin-Radushkevich (D-R) İzotermi 17
2.6.5. Temkin İzotermi 18
2.6.6. Redlich-Peterson İzotermi 19
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 19
2.8. Adsorpsiyon Kinetiği 20
2.8.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 21
2.8.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 21
2.8.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli 21
2.9. Zeta Potansiyeli ve Adsorpsiyon İlişkisi 21
2.9.1. Sıfır Yük Noktası 22
3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23
4. MALZEME ve YÖNTEM 32
4.1. Malzemeler 32
4.1.1. Adsorban 32
4.1.2. Kullanılan Boyar Maddeler 32
4.2. Yöntem 34
4.2.1. ABÇK'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi 34
4.2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları 35
4.2.3. Karakterizasyon 35
4.2.4. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Eşitlikler 36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 38
5.1. Karakterizasyon 38
5.1.1. FTIR Analizi 38
5.1.2. SEM Analizi 39
5.1.3. TGA Analizi 40
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62
KAYNAKÇA 65

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Fiziksel, Kimyasal Adsorbsiyon Özellikleri ve Farkları……... **9**

Tablo 4.1. RB'nin Genel Karakteristik Özellikleri …… **33**

Tablo 4.2. RR Genel Karakteristik Özellikleri…… **34**

Tablo 4.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Eşitlikler…….. **36**

Tablo 5.1. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Kinetik Sabitleri… **48**

Tablo 5.2 ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu İzotermleri Verileri……... **49**

Tablo 5.3. RB Boyar Madde Adsorbsiyon Termodinamik Verileri …… **50**

Tablo 5.4 . RR Boyar Madde Adsorbsiyonu İçin Kinetik Verileri…… **57**

Tablo 5.5 . RR Boyar Madde Adsorbsiyonu İçin Kinetik Verileri (Devam)……. **58**

Tablo 5.6. RR Boyar Madde Adsorbsiyonu İzoterm Verileri……..... **59**

Tablo 5.7. RR Boyar Madde Adsorbsiyonu Termodinamik Verileri…….. **60**

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Adsorbsiyon Süreci Gösterimi…… **5**

Şekil 2.2. Düşük Maliyetli Adsorbanlar…….. **14**

Şekil 2.3. Adsorbsiyon Mekanizmasının Gelişim Süreci…… **18**

Şekil 2.4. Çok Karşılaşılan Aadsorpsiyon İzotermleri…… **20**

Şekil 2.5. Langmuir İzotermi (Benefield,1982)…….. **21**

Şekil 2.6. Freundlich İzotermi(Benefield,1982)……..... **23**

Şekil 4.1. Balkabağı Atıklarının Elde Edilişi……. **41**

Şekil 4.2. Reaktif Bleu 3R Kimyasal Yapısı……. **42**

Şekil 4.3. Reaktif Red P4BN Kimyasal Yapısı…….. **43**

Şekil 5.1. ABKÇ'nin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FT-IR Analiz Sonucu……. **47**

Şekil 5.2. ABKÇ'ye Ait SEM Görüntüsü……. **48**

Şekil 5.3. ph1'deki Sulu Çözeltiyle Muamele Edilmiş ABKÇ'ye Ait SEM Görüntüsü…. **48**

Şekil 5.4. ph3'deki Sulu Çözeltiyle Muamele Edilmiş ABKÇ'ye Ait SEM Görüntüsü…. **49**

Şekil 5.5. ABKÇ'nin Azot Atmosferinde Kaydedilmiş TG/DTA Eğrileri…… **50**

GRAFİKLER LİSTESİ

Sayfa No

Grafik 5.1. ABKÇ'ye Ait Sıfır Yük Noktası Grafiği…… **42**

Grafik 5.2. RB'ye Ait Kalibrasyon Eğrisi …… **42**

Grafik 5.3. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'ya Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği…….. **43**

Grafik 5.4. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'ya Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği…….. **43**

Grafik 5.5. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Konsantrasyona Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği……. **44**

Grafik 5.7. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Zaman – Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği ……. **45**

Grafik 5.6. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği……. **44**

Grafik 5.8. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Boyut'a Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği…… **46**

Grafik 5.9. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Sıcaklığa Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği……. **46**

Grafik 5.10. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı İkinci Derece Kinetik Verileri Grafiği……... **47**

Grafik 5.11. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Derece KinetiK Verileri Grafiği…….. **47**

Grafik 5.12. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Partikül İçi Difüzyon Modeli Kinetik Verileri Grafiği……. **48**

Grafik 5.13. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir modeli Denge Grafiği…… **49**

Grafik 5.14. ABKÇ İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Freundlic modeli Denge Grafiği……. **49**

Grafik5.15. ABÇK Üzerine RB Boyasının Adsorpsiyon Prosesi İçin Van't Hoff grafiği……. **50**

Grafik 5.16. RR Boyar Madde 5-20 ppm Kalibrasyon Eğrisi…….. **51**

Grafik 5.17. RR Boyar Madde 40-100 ppm Kalibrasyon Eğrisi……. **51**

Grafik 5.18. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'ya Bağlı % Giderim-zaman Verileri Grafiği…… **52**

Grafik 5.19. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'ya Bağlı %Giderim-Zaman Grafiği…….. **52**

Grafik 5.20. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Konsantrasyona Bağlı %Giderim-Zaman Grafiği…….. **53**

Grafik 5.21. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı AdsorpsiyonKapasitesi - Zaman Grafiği …… **53**

Grafik 5.22. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı %Giderim-Zaman Grafiği…….. **54**

Grafik 5.23. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Boyuta Bağlı %Giderim-Zaman Grafiği…….. **55**

Grafik 5.24. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait %Giderim-Sıcaklık Grafiği…….. **56**

Grafik 5.25. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği……. **56**

Grafik 5.26. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci DereceKinetik Model Grafiği…….. **57**

Grafik 5.27. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Partikül içi Diffusion Model Kinetik Verileri …… **57**

Grafik 5.28. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir Denge modeli Verileri Grafiği……... **59**

Grafik 5.29. ABKÇ İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Verileri Grafiği……..... **59**

Grafik 5.30. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Van't Hoff Grafiği…. **60**

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABKÇ	:	Balkabağı Kabuğu ve Kabak Çekirdeği Kabuğu
a	:	Redlich-Peterson adsorblama sabiti
a_L	:	Adsorblama enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg).
a_T	:	Adsorblama enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg).
â	:	Redlich-Peterson üsseli ($0 \leq â \leq 1$).
å	:	polanyi potansiyeli
b_o	:	Langmuir sabiti (l/g)
Ce	:	Dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonu(mg/l)
Ct	:	*t* zamanda çözeltide kalan boya konsantrasyon(mg/l)
C	:	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/l)
C_s	:	Çözeltinin doygunluk konsantrasyonu (mg/dm^3).
FTIR	:	Frouier Transform Infrared Spectrum
ΔG^0	:	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	:	Entalpi değişimi (kJ/mol)
k_1	:	Birinci dereceden hız sabiti
k_2	:	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
K_c	:	Denge sabit
K_F	:	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) $(mg/l)^{1/n}$]
K_L	:	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
m	:	Adsorbent miktarı (g/l)
n	:	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu

pHs	**:**	Son pH düzeyi
pHsyn	**:**	pH sıfır yük noktası
pHi	**:**	Başlangıç pH düzeyi
∆pH	**:**	Fark pH düzeyi
R	**:**	Gaz sabiti(8.314 J/molK)
SEM	**:**	Taramalı elektron mikroskobu
ΔS^0	**:**	Entropi değişimi(kJ/mol K)
T	**:**	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
TGA	**:**	Termogravimetrik Analiz Cihazı
qe	**:**	Dengede birim adsorbent kütlesi başına tutulan boya miktarı (mg/g)
qm	**:**	Adsorbent kütlesi tarafında tutulan maksimum boya miktarı (mg/g)
qo	**:**	Maksimum boya absorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
qt	**:**	*t* zamanda adsorplanan boya miktarı (mg/g)
R^2	**:**	Korelasyon katsayısı
Q_{max}	**:**	Tek tabakalı adsorbat kapasitesi (mg/L).

1.GİRİŞ

İnsanoğlu, insanlığın ilk yıllarından beri, atıklarını yaşam alanlarından ve yakın çevrelerinden uzak tutmaya çalışmışlardır. İlerleyen zamanla birlikte, atıkların yaşam alanlarından uzak olmasının bir çözüm olmadığını görmüşlerdir. Çünkü, bu atıklar, insanoğlunun yaşamsal faaliyetleri için faydalandığı ve gereksinim duyduğu toprak, su ve havayı kirletmeye devam etmiştir. Özellikle su kirliliği, tüm dünya için bir çevre sorunu haline gelmiştir. Buna bağlı olarak, dünya nüfusunun üçte birinin güvenli içme suyunun olmamasından etkilenebileceği tahminleri öne sürülmüştür (Schwarzenbach vd., 2010:115).

Su kirliliğine, akiferlerin jeolojik bileşimi de dahil olmak üzere çeşitli doğal ve insan yapımı kaynaklardan salınan sentetik ve doğal kimyasalların neden olduğu bilinmektedir. Kirli suyu arıtma ve saflaştırma için kullanılan teknolojiler ve düşük maliyetli yöntemlerin tasarlanması ve işletilmesinde karşılaşılan zorluklar literatürde geniş çapta tartışılmaktadır. Kullanılan bütün yöntemlerin teknik ve ekonomik sınırlamalarının olduğu vurgulanmalıdır. Özellikle adsorpsiyon prosesi, suyu kirliliklerinden arındırmak için uygun bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon prosesleri, içme suyu üretimi, atık su, yeraltı suyu ve endüstriyel atık suların arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, kolay kullanılabilirliği, tasarımının çok yönlü olması, enerji gereksiniminin az olması ve uygun maliyetli olmasının yanı sıra, değişik uygulamalarda farklı durumlar için kullanılması nedeniyle su arıtımında iyi bir alternatif olmaktadır.

Genel olarak, adsorpsiyon proseslerinin ekonomik ve teknik fizibilitesi, adsorban tipi, uzaklaştırılacak sıvı ve kirleticinin özellikleri, çalışma koşulları, proses modellemesi, geri dönüşüm ve atık arıtma gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Suyu filtrelemek ve farklı adsorpsiyon kapasiteleri sağlamak için kesikli ve sürekli adsorpsiyon sistemleri kullanılabilmektedir. Kesikli reaktörler adsorpsiyon hızlarını, maksimum adsorpsiyon kapasitelerini ve adsorbat(lar)-adsorban etkileşimlerinin analizi dahil termodinamik parametreleri belirlemek için faydalıdır. Diğer taraftan, dolgulu kolonlar, kısa sürede büyük hacimli sıvıların işlenebildiği büyük ölçekli uygulamalarda su arıtımı için daha uygundur. Dolgulu kolonlardaki adsorpsiyon proseslerinde, ilerleme zamanı, doyma zamanı, adsorpsiyon yatak kapasitesi ve kütle transfer parametreleri için gerekli hesaplamalar yapılmalıdır. Bu kapsamda, adsorbanın maksimum verimliliği ve en iyi aktif çalışma yöntemi de belirlenebilmektedir. Dinamik adsorpsiyon sistemlerinin çalışma koşullarının, denge sürelerinden çok daha kısa bir kalma süresine sahip oldukları anlamına geldiğine dikkat edilmelidir. Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında zaman ve dolayısıyla kütle transfer direnci önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenden dolayı, sürekli

adsorpsiyon proseslerinin giderim verimliliği, çoğunlukla kesikli sistemlerden elde edilen verimden daha düşük olmaktadır.

Renk, su kirliliğinin en belirgin göstergesidir. Renkli atıkların alıcı akarsulara karışması doğayı sadece estetik açıdan olumsuz etkilemekle kalmaz, aynı zamanda güneş ışığının akarsulara geçişini engelleyerek fotosentetik aktiviteyi azaltır. Pigmentler ve boyalar gıda, kauçuk, kağıt, kozmetik, ilaç, otomotiv ve tekstil endüstrileri tarafından üretilen kirleticilerdir (Gong vd., 2008:8; Wong vd., 2009:4; Ghodbane ve Hamdaoui, 2010:226). Ayrıca, boyalar ve bileşenleri, çeşitli canlı organizmalar için toksik, mutajenik ve kanserojen yapıda olabilmektedir (Al-Ghouti vd., 2003:10). Yetersiz ve yanlış boyama teknikleri nedeniyle dünya üzerinde yılda 7-105 ton aralığında boyanın sulara karıştığı tahmin edilmektedir (Wong,vd., 2009:4). Boyar maddeler yüksek moleküler ağırlığına, karmaşık bir yapıya ve dolayısıyla kalıcı ve inatçı bir yapıya sahiptirler (Qui ve Zheng, 2009:5; Herna´ndez-Montoya,vd., 2013:7). Boyalar, anyonik (doğrudan, asidik ve reaktif boyalar), katyonik (bazik boyalar) ve iyonik olmayan (dispers boyalar) olarak sınıflandırılabilmektedir (Ghodbane, 2010:5). Adsorpsiyon işleminin, boya ile kirlenmiş sıvıları arıtmak için etkili bir seçenek olduğu kanıtlanmıştır. Bazı adsorbanların boya adsorpsiyonunu belirlemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Allen ve Koumanova, 2005:17; Demirbas, 2009:8; Chincholi vd., 2014:5; Yagub vd., 2014:12; Adeyemo vd., 2015:15; Seow ve Lim 2016:4). Su arıtımı için özel adsorbanların endüstriyel üretimi yeşil teknoloji ve enerji verimliliği için de gereklidir.

Sularda bulunan kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılabilecek birçok alternatif adsorban sentezlenmiş ve önerilmiştir. İyi bir adsorbanın sahip olması gereken özellikler; düşük maliyet, kolay kullanılabilirlik, yeterli yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi, mekanik, kimyasal termal kararlılık, kolay desorpsiyon ve yeniden kullanım kolaylığı, hızlı bir kinetik ve esas olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır (Rodrigues, 2015:304). Çevresel etkilerin yaratmış olduğu antropojenik ve jeolojik kirleticileri sulardan uzaklaştırmak için kullanılabilen farklı malzemeler arasında, alüminalar (Kasprzyk-Hordern, 2004:27), zeolitler (Koshy ve Singh, 2016:4), killer (Vinativd., 2015:5) ve nanomalzemeler gibi yeni adsorbanlar (Santhosh vd., 2016:306), grafen bazlı adsorbanlar (Peng vd, 2017:8), manyetik malzemeler (Mehta vd., 2015:11), metal-organik çerçeveler (Kumar VD., 2017:17) sayılabilir. Aktif karbon, sıvı içeren çözeltiler için genel olarak kullanılan adsorbandır ve sulardan kirliliklerin giderilmesinde önemli bir ticari üründür (Rivera-Utrilla vd., 2011:187; Bhatnagar vd., 2013:13). Bunların dışında bazı tarımsal ve endüstriyel atıklar ve yan ürünleri (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2010:18; Adegoke ve Bello, 2015:12; De Gisi vd., 2016:30; Ahmed ve

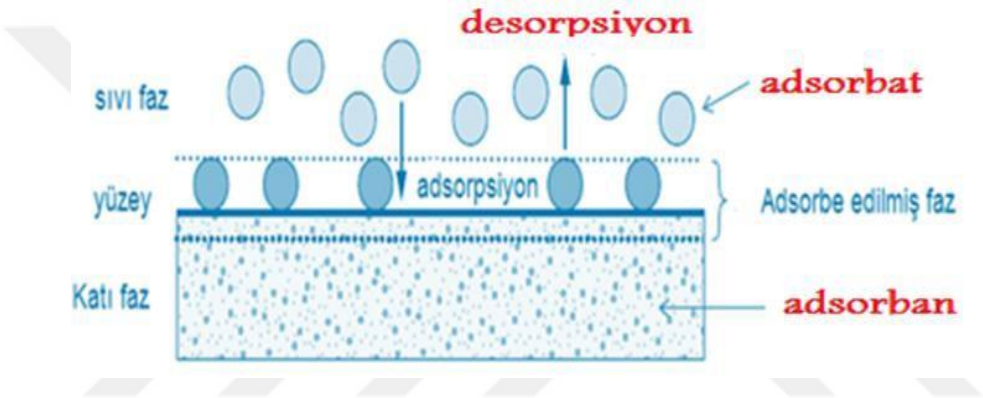
Ahmaruzzaman, 2016:6) ve biyokütleleri (Bhatnagar vd., 2015:27) içeren düşük maliyetli adsorbanların uygulanması da önerilmiştir.

Ülkemizde kabaklar Cucurbita pepo (Yazlık Kabaklar), Cucurbita moschata (Bal Kabakları), Cucurbita mixta (Kışlık Kabaklar), Cucurbita maxima (Kestane Kabağı), Luffa cylindrica (Lif Kabakları) ve Lagenaria sicareria (Su Kabakları) olarak gruplandırılmaktadır. Yazlık kabakları içinde Sakız, Girit, Su ve Asma Kabağı yer almaktadır. Kışlık kabaklar ise Bal, Kestane ve diğer iri kabaklardan oluşur. Süs kabakları dış ülkelerden getirilmiş olan Mis ve Parmak Kabağı gibi çeşitlerdir. Bu sınıflandırmanın dışında kabaklar botanik özellikleri dikkate alınarak farklı şekillerde de tasnif edilmektedir. Ülkemizde yazlık kabak üretimi son yıllarda örtü altında yapılan yetiştiricilik ile kış ayları da dahil olmak üzere bütün yıl boyunca yapılmaktadır. Üretilmekte olan kabaklar bütün yıl boyunca insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu üretimin dışında büyük miktarda kabak çekirdeği üretimi de yapılır. İnsan beslenmesi yanında meyveleri ve çekirdekleri çok aranan, aynı zamanda hayvan yemi olarak kullanılan bir sebzedir (TÜRKTOB, 2012). Balkabağı Dünya'da ve ülkemizde pek çok yerde tarımsal olarak yetiştirilmektedir. Çin Halk Cumhuriyeti yılda 8.186.851 ton ile balkabağı üretiminde Dünya'da birinci, Hindistan 5.569.809 ton ile ikinci, Ukrayna 1.338.000 ton üretimle üçüncü sırada yer alırken, yıllık 616.777 ton üretimiyle Türkiye 8. olarak sıralanmıştır. Türkiye genelinde 93 bin 659 tonluk bir balkabağı üretimi gerçekleşmektedir. 11 bin 538 tonla en fazla balkabağı üretilen il Ankara'dır. Ankara'yı 11 bin 217 ton ile Sakarya, 8 bin 298 tonla Düzce takip etmektedir (ATLASBİG). Bilecik İl tarım Müdürlüğü kayıtlarında ise 2020 yılı Bilecik İli Balkabağı üretim miktarı 3396 ton olarak bildirilmektedir.

Bu çalışmada, balkabağının kabuğu ve çekirdek kısmının kabuğunu içeren atıkların (ABÇK) herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan adsorban olarak değerlendirilmesi üzerine çalışılmıştır. ABÇK kullanılarak suni atık sulardan Reactive Blue 3R (RB) ve Reactive Red P4BN (RR) boyalarının adsorpsiyon ile giderilmesine ait prosesin kinetiği, denge verileri ve termodinamiği incelenmiştir. Literatürde balkabağı kabuğu ve çekirdek kabuğundan elde edilen adsorbanlar ile yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda balkabağı atıklarının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır. (Rashid vd.,2016; A.I. vd.,2010:7; Bal vd., 2021:25; Demiral ve Şamdan 2016:13; Agata ve Tomasz 2019:10; Munagapati ve Dong-Su ,2016:8). Ancak balkabağı kabuğu ve çekirdeğinin kabuğunun karışımından hazırlanan adsorbanın kullanıldığı bir adsorpsiyon çalışmasına rastlanmamıştır.

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözünmüş parçacıkların difüzyon yoluyla gözenekli bir katı adsorbana aktarıldığı ve daha sonra adsorbanın geniş iç yüzeyine yapıştığı bir yüzey işlemidir. Bir *adsorbat*, yüzeye çekilen bileşeni ifade ederken, *adsorban* ise; bu bileşenin çekildiği katıyı ifade etmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır; bu nedenle, adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanı ile orantılıdır (Weber, 1972:201). Adsorpsiyonda, bir gaz veya sıvı içinde çözünmüş maddeler katı bir adsorbanın yüzeyinde birikir. Katı yüzey üzerindeki moleküller arası kuvvetler dengeli olmadığı için sıvıdaki moleküllerin katı yüzeydeki moleküllerle etkileşimi nedeniyle adsorpsiyon meydana gelir. Katıdan sıvı veya gaz faza kütle geçişi meydana gelirse, bu olaya ise *desorpsiyon* adı verilir (Şekil 2.1) (Erkut, 2008:123).



Şekil 2.1. Adsorpsiyon Prosesi

Kaynak: (Bahjaat, 2018)

Adsorpsiyon büyük teknolojik öneme sahiptir. Bu nedenle, bazı adsorbanlar büyük ölçekte, kurutucu, katalizör veya katalizör yardımcısı olarak kullanılmaktadır. Gaz ayırma, sıvı filtreleme, kirlilik kontrolü veya solunum koruması için de kullanımları mevcuttur (Walter, 1985:498). Atık su ve su arıtımında kullanılan adsorbanların performansının belirlenmesinde yüzeyin yapısal ve kimyasal özelliklerinin önemli olduğu bilinmektedir. Adsorbanın fizikokimyasal özellikleri, uygun sentez prosedürleri kullanılarak belirli bir uygulamaya uyarlanabilir. Sentez yöntemi ve ham madde (öncü) adsorbanın özelliklerini belirler. Adsorbanların yüzey kimyası; asitler, bazlar, reaktif gazlar ve yüzey aktif maddeler ile ısıl ve kimyasal işlemlere ek olarak, organik ve inorganik türler, biyotransformasyonlar, plazma ve mikrodalga işlemleri, emprenye işlemleri ile de adsorbanların yüzey özellikleri değişebilir (Bhatnagar vd.,2013:12). Mikrodalga ve ultrasona dayalı yeni sentez teknolojileri, su kirliliği kontrolü için yeni adsorbanların elde edilmesine çeşitli olanaklar sağlamaktadır (Jamshidi vd., 2016:10). Uygun yüzey modifikasyonunun seçimi, maliyet uygunluğu açısından kritik öneme

sahiptir. Adsorbanın özellikleri adsorbanın hazırlanması sırasındaki optimum koşullara bağlıdır. Bu tür çalışmalar aynı zamanda katı-sıvı arayüzlerini anlamayı da mümkün kılmaktadır (Dotto vd., 2013:4).

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde etkili olan kuvvetler dikkate alındığında fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tür adsorpsiyondan bahsedilir (Bergmann ve Machado, 2015:69).

2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, esas olarak moleküller arası kuvvetlerden (Vander Waals) ve adsorban molekülü ile adsorbat yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır. Adsorban ve adsorbat arasındaki moleküller arası çekim, sorbentin kendi molekülleri arasındakinden büyük olduğunda gerçekleşir (Paçacı, 2017:105). Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde katının kristal yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadan katının yüzeyinde veya gözeneklerinde tutunur. Bu şekilde, gaz veya sıvı çözeltilerin bileşenleri birbirinden ayrılabilir (Ruthven,1984:166). Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon enerjisi düşüktür (5-40 kJ/mol). Bu da desorpsiyon, geri dönüşümlü proses ve çok katmanlı adsorpsiyon ile sonuçlanır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim elektrostatik, hidrojen bağı, van der Waals veya dipol- dipol olabilir (Bergmann ve Machado, 2015:69). Adsorpsiyon oluşumu sırasında ortamda bulunan kuvvetler, fiziksel adsorpsiyonu elektrostatik adsorpsiyon ve dispersiyon adsorpsiyonu olarak iki şekilde sınıflandırır. Elektrostatik kuvvetlerin oluşturduğu adsorpsiyon sırasında, farklı kimyasal yapıya sahip iki faz arasında temas olursa, bu iki faz arasında elektrik potansiyeli farkı oluşur. Bu durum, yüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yüklerin ayrılmasına neden olur. Bir faz katı, diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift katman oluşabilir. Çözeltideki iyonlar ile katı yüzey arasındaki çekim, çift tabakanın spesifik yapısını belirlemeye yardımcı olur. Bu durumda, suyla temas eden daha fazla katı, bir elektrik yükü oluşturur. Agregasyon yoğunluğu, adsorbe edilen materyalin moleküler yapısına ve adsorbanın yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlıdır ve tek katmanlı veya çift katmanlı adsorpsiyon modelleri oluşturabilir (Petriciolet vd.,2017:256).

2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (Kemosorpsiyon), adsorbe edilen moleküller ve adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında, genellikle kovalent bağlar olmak üzere kimyasal bağların oluşumu ile meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyona neden olan kuvvetler, fiziksel

adsorpsiyona neden olan kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyonun ısısıdır ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Çoğu durumda, kimyasal adsorpsiyon, katının yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir, ancak katının tüm yüzeyinde olmaz. Adsorpsiyon tek katmanlıdır ve geri döndürülemez. Örnek olarak; gümüş, altın, platin ve karbonun oksijen adsorpsiyonu verilebilir. Bazı sistemler, düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon sergiler. Bu duruma örnek, nikel üzerinde hidrojen adsorpsiyonu verilebilir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında kimyasal bağ oluştuğu ve kırıldığı için, adsorpsiyon reaksiyonunun ısısı kimyasal reaksiyonun ısısına eşittir, 200 kJ/mol'den büyük bir değere sahiptir (Berkem ve Baykut, 1980:790; Treybal, 1981:784). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve farkları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri ve Farkları

Özellik	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Yüksek sıcaklıklarda
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük 10 kcal/mol' den daha düşüktür	Yüksek ısısı 40 kcal/mol' den daha büyüktür.
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Seçicilik	Seçici değildir	Yüksek derecede seçicidir
Disosiasyon	Adsorplanan maddeler disosiasyona uğramaz	Disosiasyon olabilir
Aktivasyon enerjisi	Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir

2.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

İyon adsorpsiyonu olarak da bilinen *değişim adsorpsiyonu*nun temeli, elektrostatik çekim etkisi altında iyonların adsorban yüzeyinin yüklü bölgelerine bağlanmasına dayanır. Buradaki önemli nokta, adsorban ve adsorbat moleküllerinin iyonik yükü ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbana, zıt yüklü iyonlar arasında daha yüksek yüklü ve

daha küçük iyon çapına sahip olanlar daha iyi adsorbe edilir. Ortamdaki iyonlar eşit yüklüyse, daha küçük iyonik çapa sahip moleküller yüzey alanı tarafından tercih edilir (Yuana vd.,2009:8).

2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.2.1. Adsorban Maddenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Adsorpsiyon, ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbanın fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyonunun hızını ve verimini etkiler. Adsorpsiyon işlemi üzerinde gözenek hacim dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey konumu önemli bir etkiye sahiptir (Bektaş vd., 2007:7). Adsorplanan madde miktarı adsorbanın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbanların daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbanların yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbanların adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Adsorplanan maddenin moleküler boyutu da adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül boyutu, adsorbat molekül ağırlığı ile ilgilidir. Molekül ağırlığı moleküllerin hareketliliğini etkiler. Bunun gözenek difüzyonu üzerinde çok büyük etkisi vardır. Bir maddenin molekülünün kimyasal yapısı da adsorplama verimini etkiler (Karadağ,2007:5).

2.2.2. pH

pH ortamdaki hidronyum ($[H_3O]^+$) ve hidroksil ($[OH]^-$) iyonlarının fonksiyonudur. $[H_3O]^+$ ve $[OH]^-$ iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe edildiğinden, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak $[H_3O]^+$ ve $[OH]^-$ iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir. Ek olarak, asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyona etki eder. Ayrıca, adsorbanın izoelektrik pH'ı, ortamın pH değişimiyle yakından ilişkilidir (Erkut, 2006; Li vd.,2008:8).

2.2.3. Sıcaklık

Adsorpsiyonda giderim yüzdeleri sıcaklıktan büyük oranda etkilenir. Bu nedenle adsorpsiyon proseslerinin sıcaklığa karşı tepkisinin belirlenmesi gerekir. Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak değişir (Kroschwitz,1992:1020). Adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğu durumlarda artan

sıcaklıkla adsorbanın adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik reaksiyonlar için adsorpsiyon kapasitesi azalır.

2.2.4. Adsorbat Madde Özellikleri

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri de adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki, adsorpsiyon oluşmadan önce, adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür (Weber 1972). Adsorbatın çözeltideki yüzey yapısı adsorpsiyonu etkiler. Başka bir deyişle, aynı ortamdaki aynı türden hidrofilik maddeler hidrofobik maddelerden daha az adsorbe edilecektir. Adsorbatın bir başka özelliği de adsorbat moleküllerinin boyutudur. Adsorbat madde moleküllerinin boyutu seçilen adsorban madde gözeneklerinden daha büyükse adsorbanın aktif bölgelerine ulaşma olasılığı düşüktür (Karadağ,2007:5; Weber, 1972:259). Adsorbat çözeltisinin konsantrasyonu, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer bir faktördür ve adsorpsiyon ortamının bileşiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisi, rakip iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli bir ortamdaki bir madde genellikle saf halinden daha az tutulur. Bu durumda ortamdaki diğer iyonlar adsorplanan yüzeye doğru yönlendirileceğinden, uzaklaştırılması istenen iyonlar daha az merkeze bağlanacaktır (Weber 1972). Adsorpsiyon ile ilgili gerçek uygulamalarda, ortamın bileşiminin önceden belirlenmesi ve uygun adsorbanın seçilmesi önemlidir.

2.2.5. Başlangıç Adsorbat Madde Konsantrasyonu

Adsorpsiyon miktarı ve hızı, çözeltideki adsorbat maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Birim hacimdeki farklı konsantrasyonlardaki adsorbat madde miktarı adsorban tarafından adsorbe edilen molekül miktarıyla değişmektedir. Çünkü çözeltideki adsorbat miktarı giderek azalacağından adsorpsiyonun da yavaşlaması beklenir. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi, farklı adsorbat ve adsorban kullanıldığında da değişmektedir. Örneğin; yüksek konsantrasyonlu metal çözeltileri adsorpsiyon için uygun değildir. Genel olarak, sulu çözeltide metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla metal iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır (Erdem vd., 2004:5).

2.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon hızı, çözeltideki moleküllerin göç veya yayılma hızına ve moleküllerin adsorbanın gözeneklerine ulaşma hızına bağlıdır. Adsorpsiyon sırasında çözeltideki adsorban madde ve adsorbe edilen madde moleküllerinin stabilizasyonu sağlanmazsa, çökelme meydana gelebilir ve adsorpsiyon oranı ve miktarı azalabilir. Yüksek hızda ve sürekli karıştırılan çözeltideki moleküllerin adsorban madde yüzeyi ile temas etme ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir (Paul, 1999:97).

2.2.7. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızını ve miktarını etkileyen en önemli faktörlerden biri temas süresidir. Adsorban ve temas süresi arasındaki ilişki göz önüne alındığında, başlangıçta mevcut olan geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle adsorplama miktarının artması beklenmektedir. Zamanla, alan küçüldükçe adsorplama miktarı azalmakta ve adsorpsiyon hızı da azalmaya başlamaktadır. Doygunluk değerine ulaşıldığında, adsorpsiyon dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşir ve iç yüzey alan küçük olduğu için artan temas süresi adsorplamanın azalmasına neden olur. Gözeneksiz yapıya sahip adsorbanlarda kısa sürede denge noktasına ulaşılır ve adsorpsiyon hızı zamanla hızlı bir şekilde düşer (Yuv vd., 2000:9).

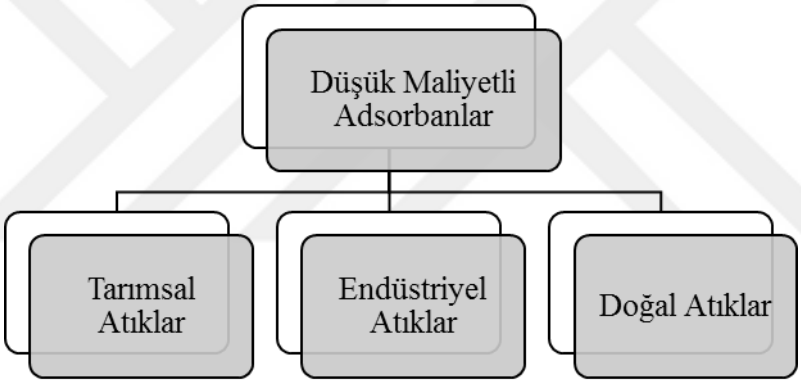
2.2.8. Adsorban Madde Parçacık Boyutu

Adsorban partikülünün boyutu, adsorpsiyon hızını etkiler. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artar. Sabit boyutlu partiküllerin adsorpsiyon hızı, belirli bir boyut aralığında adsorbanın dozu ile orantılı olarak değişir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe özgül yüzey alanı da artacak ve dolayısıyla adsorplama miktarı artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz boyutundaki adsorbanın adsorpsiyon hızı, büyük boyuttaki adsorbanın adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994:27). Zeolitler ve killer gibi gözenekli malzemeler için adsorbat boyutu, adsorbanın boyutu kadar önemlidir. Adsorbat ne kadar küçük olursa, adsorbe edilmesi o kadar kolay olur. Büyük parçacıkların küçük parçacıklara veya adsorbanın büyük gözenek çaplarına dönüştürülmesi, adsorpsiyon işleminin düzgün bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olur. Adsorpsiyon saf bir madde üzerinde gerçekleştirilmiyorsa, örneğin; sıvı saflaştırılması gereken farklı boyutlardaki bileşiklerin karışımından oluşuyorsa, sıvıdaki partiküllerin boyutu adsorpsiyona etki edecektir. Büyük partiküller adsorbanın gözeneklerini tıkayabilir ve küçük partiküllerin bu gözeneklere

girmesini engelleyebilir. Bununla birlikte, küçük parçacıklar diğerlerinden daha hızlı hareket ettiğinden, daha büyük parçacıkların giremediği gözeneklere nüfuz edebilirler (Kumar and Parkodi 2006:2).

2.3. Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde birçok madde adsorban olarak kullanılır. Bunlar arasında aktif karbon, dünyada atık su arıtımında en yaygın kullanılandır (Babel ve Kurniawan, 2019:244). Adsorpsiyon işlemlerinin maliyetini azaltmak için, özellikle aktif karbon ile karşılaştırıldığında, boya adsorpsiyonu işlemlerinde, renk gidermede kullanılan düşük maliyetli ham maddelerden elde edilen, bunun yanı sıra düşük maliyetle geri dönüştürülebilen ve yeniden kullanılan malzemeler *düşük maliyetli adsorbanlar* olarak kabul edilirler (Robinson vd., 2001:8). Son yıllarda pek çok düşük maliyetli ve doğal ürünler sulardan renk gideriminde kullanılmaktadır. Düşük maliyetli adsorbanlar Şekil 2.2' de görüldüğü gibi üç gruba ayrılır:



Şekil 2.2. Düşük Maliyetli Adsorbanlar

2.3.1. Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar, genellikle bol miktarda bulunan, ekolojik ve ekonomik bir adsorban kaynağı olarak görülmektedir. Çeşitli tarımsal atıkların kolaylıkla katma değerli ürünlere dönüştürülebildiği bilinmektedir. Tarımsal atıklar atık sulardan farklı türdeki kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Tarımsal atıkların ana bileşenleri ağır metallerin adsorpsiyonu için adsorban olabilen hemiselülozlar, lignin, lipidler, basit şekerler, proteinler, hidrokarbonlar ve nişasta içeren fonksiyonel gruplardır. Tarımsal atıklar doğrudan veya modifikasyondan sonra kullanılabilir. Tarımsal atıklar yıkandıktan ve istenilen partikül boyutuna dönüştürüldükten sonra doğrudan adsorpsiyon testleri için kullanılabilir. Tarımsal atıkları yeniden kullanmanın bir başka yolu, malzemeyi kullanmadan önce ön işlemler uygulamaktır.

Örneğin; modifiye edilmiş küspenin ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu bildirilmiştir (Orlando vd., 2002:3; Karnitz vd., 2007). Literatürde, süksinik anhidritle ön işlem yapılan, karboksilik grupların anhidritlere dahil edildiği ve kimyasal olarak poliamin eklenmesiyle, amid fonksiyonel grupların elde edildiği bir çalışma yapılmıştır. Poliaminlerin çinko, kadmiyum, kurşun ve bakır gibi metallere karşı şelatlama (iyonların ve moleküllerin metal iyonlarına bağlanması) özelliklerinden dolayı, modifiye edilmiş süksinik anhidritin, metalle kirlenmiş atık suların arıtılması için uygun olduğu rapor edilmiştir (Bianchi vd.,1991:113).

2.3.2. Endüstriyel Yan Ürünler ve Atıklar

Endüstriyel yan ürünler genellikle gereksiz atık olarak kabul edilir ve önemli bertaraf sorunlarına neden olur. Uçucu kül, yanma sonucu oluşan bir atıktır. Önceleri, uçucu kül esas olarak yol yapımında veya tuğla ve çimento şekillendirmede kullanılmaktaydı. Bununla birlikte, uçucu kül zeolit tipi adsorbanlar için bir öncü olarak kullanılmasına izin veren yüksek oranda silika ve alümina içermektedir (Bhatnagar ve Sillanpa, 2010:19). Atık su arıtımı için ucuz ve etkili adsorbanlar geliştirmek için uçucu külün kullanımı, atık arıtımı için atık kullanma olarak ifade edilir (Shawabkeh vd., 2004:11 ; Belviso vd., 2010:8). Uçucu kül için ham uçucu kül, modifiye uçucu kül veya dağılmış TiO uçucu külü ile ilgili birçok çalışma rapor edilmiş ve atık sudan ağır metalleri uzaklaştırmak için adsorbanlar olarak test edilmişlerdir (Gupta ve Ali 2004:8; Krowiak vd., 2011:8) ve birçok başka çalışma da mevcuttur. Boksitlerden alüminyum üretilmesi aşamasında çözünmeyen artık demir oksitlerin verdiği renk yüzünden oluşan atık, *kırmızı çamur* adını alır. Meydana gelen kırmızı çamur çevresel sorunlara yol açabilir. Bunu engellemek için kırmızı çamur endüstri alanında kullanılarak değerlendirilir. Bayer ve/veya sinterleme işlemleri ile üretilen aktifleştirilmiş alümin yüksek özgül yüzey alanına (155 m^2/g), gözenek hacmine ve gözenek boyutuna (5,8 nm) sahiptir (Demir ve Yalçın, 2014:9). Kurutma gazındaki sulu haldeki metalleri saflaştırmak için kullanılır, sıvı halde de nem giderici olarak kullanılmaktadır (Çengeloğlu, 1991:20). Düşük maliyetli, çeşitli endüstrilerde sıklıkla yan ürün olarak ortaya çıkan, çamur, lignin, demir(III) hidroksit gibi endüstriyel atıkların, Hindistan'da atık sudan ağır metalleri uzaklaştırmak için teknik olarak uygun olduğu gösterilmiştir (Aoki ve Munemori, 1982:3).

2.3.3. Doğal Atıklar

Aljinat; ilk olarak 1883 yılında Stanford tarafından kahverengi alglerden elde edilmiştir. Aljinat esas olarak kahverengi alglerden (Macrocystis, Eklonia, Ascophyllum, Laminaria, Fucus, Pelvetia gibi) ve mikroorganizmalardan (Azotobacter vinaigrelandii gibi) ve diğer

bakterilerden (Azotobacter crococum, Azotobacter vinaigrelandii gibi) elde edilir. Aljinat, aljinik asidin tuzudur. Aljinik asidin kalsiyum, sodyum, potasyum ve amonyum tuzları şeklinde doğal olarak bulunurlar. Aljinik asit monosakkaritlerden oluşur. Bu bileşenlerin oranları, aljinik asidin elde edildiği kaynak malzemeye bağlı olarak değişir. Aljinatın fizikokimyasal özellikleri, polisakkarit monomerlerinin oranına, kopolimer monomerlerin dağılımına ve sırasına, kaynak olarak kullanılan materyalin tipine, hasat mevsimine ve coğrafi özelliklere bağlı olarak değişir (Rioux vd., 2007:8, Torres vd., 2007:7). Toksik özelliği, tadı veya kokusu yoktur. Aljinat gibi doğal biyofilm oluşturucu maddeler genellikle yüksek metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Pathak vd., 2009:7). Aljinik asidin tek değerlikli katyonlarının (Na^+, K^+, $NH4^+$) tümü suda çözünür. Kalsiyum aljinat suda çözünmez (Kadokawa ve diğerleri, 2005:5). En önemli özellikleri jel haline gelebilmeleri ve emülsiyonlarda ve sulu ortamlarda stabilite sağlamalarıdır. Aljinat, Ca^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2} gibi iki değerlikli metal katyonlarla hidrojeller oluşturur. Aljinat yapısındaki fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksil, amid, amin gibi) metal grubuna bağlanabilir (Draget ve Taylor, 2011:5).

Selüloz; doğada en çok bulunan ve bitkilerin hücre duvarlarında bulunan başlıca polisakkarittir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ veya $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n$ olarak ifade edilir. "n" değeri ise 8000-1000 arasındadır. Selüloz molekülleri uzun silindirik demetler (mikrofibriller) şeklindedir ve bu mikrofibrillerin molekülleri hidrojen bağları ile birbirine bağlıdır. Yapılarındaki hidroksil grupları ile metalleri yapılarına bağlayabilirler (Browning,1963:689). Selüloz molekülü incelendiğinde, dış tarafında hidroksil grupları olan düz bir şerit yapısına sahip olduğu ve bu nedenle molekül içi ve hücre içi hidrojen bağları oluşturabildiği belirlenmiştir. Bu şeridin yüzeyi, doğrudan karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları içerir ve bu nedenle çok hidrofobiktir (Geyer vd., 1994:344). Selüloz kısmen kristal yapıda olmasından dolayı yavaş bozulur (Sun ve Jiang, 2010:4).

Kitin; selüloza benzer ve selülozdan sonra doğada en bol bulunan ikinci biyofilm oluşturan ajandır (Shahidi vd., 1999:14). Kitin, yengeç ve karides gibi kabukluların önemli bir bileşenidir. Temizlik sularında, gıda ve ilaçlarda kıvam arttırıcı ve koruyucu olarak kullanılır. Kitin kimyasal olarak selüloza benzese de fonksiyonel gruplar nedeniyle aralarında farklılıklar vardır. Selülozun ikinci karbon atomuna hidroksil grubu, kitine ise asetamid grubu bağlıdır (Demir ve Seventekin 2009:11). Kitinin moleküler ağırlığı, kaynak materyale ve kullanılan yönteme bağlı olarak değişir (Bough vd., 1978:1934). Kitin suda, seyreltik tuz çözeltilerinde ve birçok organik çözücüde çözünmez. Deniz organizmalarının kabuklarından kitin elde etme adımları, demineralizasyon ve deproteinizasyon aşamalarını içerir. Kitinin kimyasal yapısı ve

yapısındaki asetil gruplarının kitin oksidasyonunun indirgenmesi ile parçalanmasıyla kitosan oluşur (Jiang vd., 2009:7).

2.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Su ve atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon türü sıvı/katı adsorpsiyonudur ve işlem dört aşamada gerçekleşir. Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi, adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesi ve endüstriyel tasarımı için gerekli bilgiler olan adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hız sabiti gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır. Adsorsiyon yöntemi ile çözeltide çözünenin gideriminde aşağıdaki basamaklar yer almaktadır:

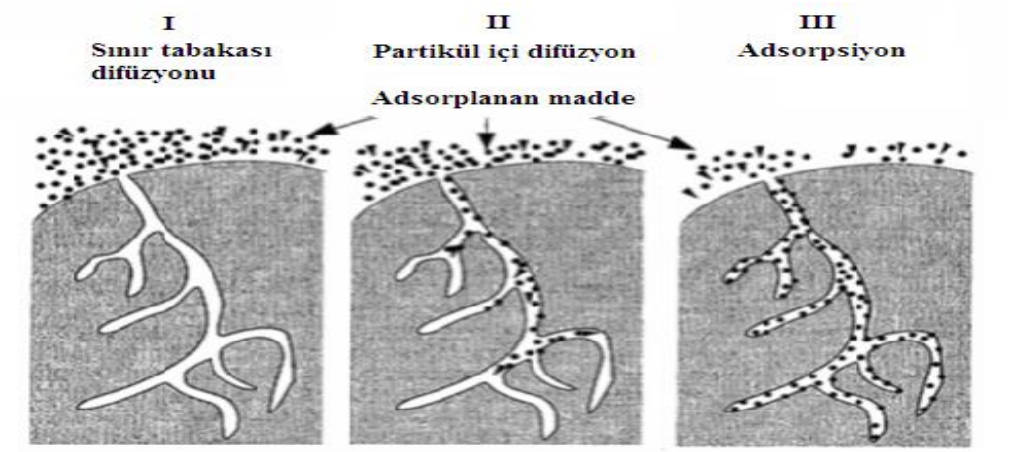
1. adım yığın çözelti aktarımı: Bu basamakta adsorplanacak olan gaz ya da sıvı fazdaki madde, adsorbanın dış yüzeyini kaplayan film tabakasına doğru difüzlenir. Bu basamak çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği için çoğunlukla ihmal edilir.

2. adım film kütle aktarımı/sınır tabaka difüzyonu: Adsorplanacak olan adsobat, adsorban maddenin film yüzeyine, burada bulunan durgun kısımdan hareket ederek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder.

3. adım tanecik içi difüzyon: Adsorbat madde hareket ederek, adsorbanın gözenek boşluklardan geçerek (gözenek difüzyonu) adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu olay adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında gerçekleşir. Adsorpsiyon hızı genellikle gözenek difüzyonu veya sınır tabaka difüzyon adımları ile belirlenir.

4. adım adsorpsiyon: Bu aşama, adsorplanacak maddenin adsorbanın gözenek yüzeyine yapışıp, adsorban maddenin gözenek içindeki aktif merkeze tutunmasını içerir. Adsorpsiyon işlemindeki en hızlı adımdır (Erdem 2010:182; Prasad ve Srivastava 2009:7).

Bir adsorpsiyon prosesinde, adsorbatın bulunduğu faz durağan olduğunda, adım 1 yavaş ilerler ve hızı belirler. Ancak adsorbatın bulunduğu faz durağan değil ise, yüzeydeki tabaka kalınlığı azaldıkça hız artar. Adsorpsiyonun ilk dakikalarında adım 2, geri kalanında adım 3 meydana geldiğinden, adım 3 adsorpsiyon hızı üzerinde etkilidir (Karakuş,2011:177). Şekil 2.3'de bu aşamaların adımları gösterilmiştir:



Şekil 2.3. Adsorpsiyon Mekanizması

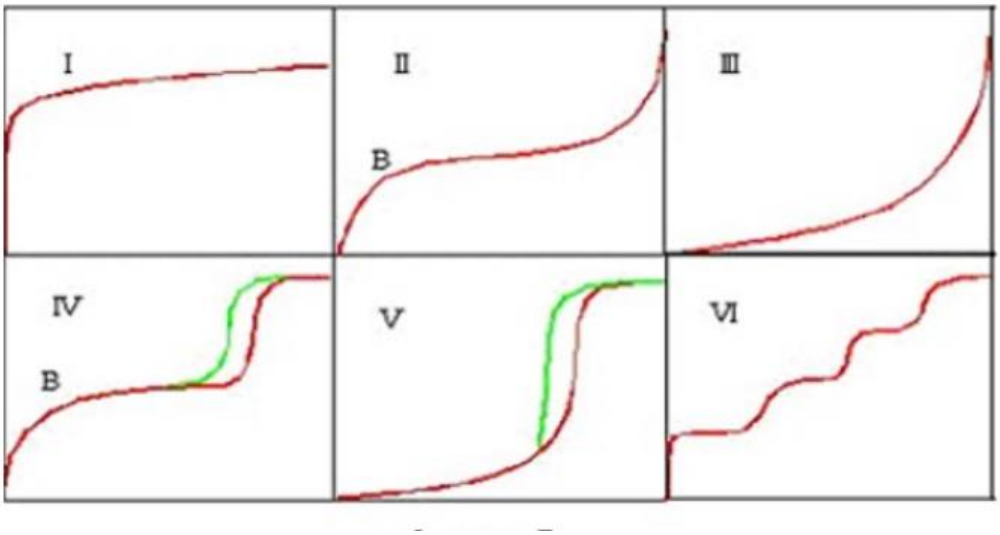
Kaynak: (Ruthven,1984)

2.5. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon proseslerinin modellenmesi, pratik uygulamalar için su arıtma teknolojilerinin tasarımını, işletimini, optimizasyonunu ve kontrolünü içerir. Adsorpsiyon modelleri teorik, yarı deneysel ve deneysel olarak sınıflandırılabilir. Kütle transferi bileşenleri göz önüne alındığında basit analitik ifadeleri veya karmaşık cebirsel ve diferansiyel denklem sistemlerini içerebilirler. Adsorpsiyon verileri, yapay sinir ağları (Tovar Gomez vd., 2013:11) gibi hesaplamalı akıllı veri işleme algoritmaları (Asl vd., 2017:14) kullanılarak da modellenebilir. Adsorpsiyon modelleri, özellikle çok bileşenli sistemlerin (yani yeraltı suyu, endüstriyel atık su) atıklarının analizine uygulandığında gerçekten doğrusal değildir ve çok değişkenlidir. Bu nedenle, adsorpsiyon veri modelleme zor bir problem olarak kabul edilir. Model parametrelerini uygun bir hata fonksiyonu ile belirlemek için doğrusal olmayan bir veri regresyon prosedürünü göstermek ve modelin performansını belirlemek için istatistiksel analiz yapmak gereklidir (Dotto vd., 2013:6). Modelin karmaşıklığına bağlı olarak, uygulamanın adsorpsiyon verilerini ilişkilendirmek için, kütle transfer modeli kullanılarak uygulanırken kısmi diferansiyel denklemleri çözmek için sayısal yöntemler kullanmak gibi çoğu zaman başka hesaplama stratejileri gerekmektedir. Adsorpsiyon modelinin, yüksek doğruluk sağlayabilen, deneysel verilerin kapsamlı kullanımını ve uygun matematiksel karmaşıklığı gerektirmeden proses performansının güvenilir bir tahminini sağlaması istenir. Çalışma değişkenlerinin adsorpsiyon üzerindeki üretkenlik etkisini değerlendirmek için faydalı olacaktır. Özetle, seçilen model, matematiksel karmaşıklığı ile süreci tanımlamak için elde edilen doğruluk arasındaki dengeyi yansıtmalıdır. Adsorpsiyon modellerinin sayısal performansının tahmin edilemeyeceğini ve çalışılan adsorpsiyon sistemine ve çalışma koşullarına bağlı olarak veri

analizinde sınırlamalar olabileceği unutulmamalıdır. Adsorban/ adsorbat sistem için en iyi seçeneği ve mevcut çalışma durumunu belirlemek için farklı adsorpsiyon modelleri test edilmelidir (Petriciolet vd.,2017:256).

Adsorpsiyon prosesini daha verimli ve daha ucuz hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve tekrarlanabilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyindeki çökeltinin konsantrasyonu ile çözelti içinde kalanının konsantrasyonu arasında bir denge kurulana kadar devam eder. Matematiksel olarak, bu denge izotermler ile açıklanır (Şekil 2.4) (Sarıkaya,2005:638).



Şekil 2.4. Çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermleri

Kaynak: (Sarıkaya,2005:638)

2.6. Adsorpsiyon İzotermleri

2.6.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modelinde, adsorbe edilen moleküller, adsorbanın yüzeyinde tek bir doymuş katman oluşturur, hareketli adsorbanın yüzeyine yapışır ve doymuş bir katman oluşturmaz. Ayrıca adsorpsiyon hızı, adsorbanın konsantrasyonu ile orantılıdır. Langmuir modeli aşagıdaki denklemle ifade edilir (Langmuir, 1916:74):

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (2.1)$$

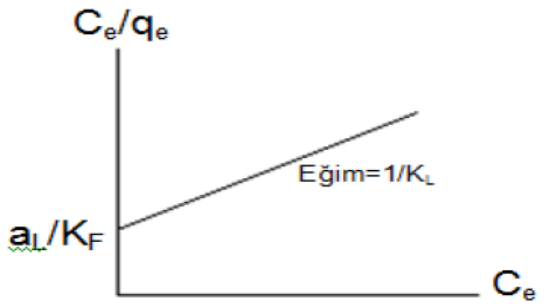
veya

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1+a_L C_e} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki denklemlerde,

C_e = adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3), q_e = birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_L = adsorbata bağlı sabit (dm^3/g), a_L = adsorplama enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg), Q_{max} = tek tabakalı adsorbat kapasitesi (mg/L)'dır.

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verir. Bu denklemde Q_{max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini vermektedir. Özellikle tek tabakalı adsorplamanın meydana geldiği heterojen adsorplama sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorplamanın elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma sabiti) hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir (Şekil 2.5) (Langmuir, 1916:74).



Şekil 2.5. Langmuir İzotermi

Kaynak: (Benefield,1982)

2.6.2. BET izotermi

BET izotermi, adsorbanın yüzeyinde birden fazla katman oluştuğunu varsayar ve bu bakımdan her katmana uygulanan Langmuir izotermi biçimidir. Çok katmanlı adsorpsiyonun açıklanmasında Langmuir izoterminden daha kullanışlıdır. BET modeli, başka bir katmanın adsorbe etmeye başlaması için önceki tabakanın tamamen doldurulmasının gerekmediğini varsayar. Ayrıca her katmanda eşit adsorpsiyon olduğunu varsayar. BET izoterminin denkliği şu şekilde verilebilir (Sawyer, 1978:532)

$$q_e = \frac{KC_e b}{(C_s - C_e)[1+(K-1)(C_e/C_s)]} \quad (2.3)$$

Denklemi doğrusal hale getirirlirse:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)} q_e = \frac{1}{Kb} + \frac{(K-1)}{KbC_s} \quad (2.4)$$

Bu denklemde verilenler; K = enerji ile ilgili sabit (dm^3/mg), b = birim adsorban üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı, C_s = çözeltinin doygunluk konsantrasyonu (mg/dm^3)'dur.

Burada, C_e/C_s'ye karşılık $C_e/(C_s- C_e)q_e$ grafiği çizilirse, grafiğin eğimi (K-1)/K.b ve kesim noktası da 1/K.b olur. Buradan K ve b sabitleri bulunabilir.

2.6.3. Freundlich İzotermi

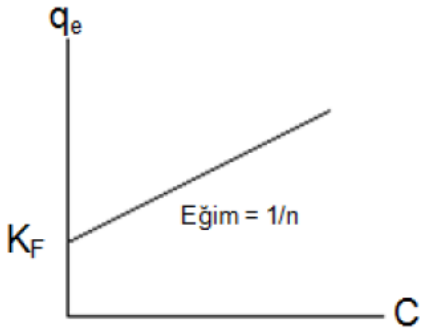
Freundlich izotermi, en yaygın kullanılan izotermlerden biridir. Freundlich'e göre, adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri heterojendir, yani farklı tipte adsorpsiyon bölgesi oluşur. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki denklemi türetmiştir (Freundlich, 1926).

$$q_e = K_F C_E^{\frac{1}{n}} \tag{2.5}$$

Bu denklemde, K_F=adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır), n=adsorplama yoğunluğudur. Freundlich izoterm eşitliğinde her iki tarafında logaritmasını alarak;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{2.6}$$

Denkliği elde edilir. log qe'nin log C_e'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur (Şekil 2.6). Genel olarak Freundlich modeli kirletici derisimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir (Karaboyacı, 2010:17).



Şekil 2.6. Freundlich İzotermi

Kaynak: (Benefield,1982)

2.6.4. Dubnin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Diğer izotermlerin çoğu için elde edilen sabitler, adsorpsiyon işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında hiçbir bilgi sağlamaz. Ancak D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi

verir (Dabrowski, 2001:134). Bu izoterm, tek tip bir yüzeye ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeline dayalı değildir. D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapıda gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklamak için kullanılır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi temsil edilmektedir (Ho, 1999:450).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \tag{2.7}$$

Denklemde,

$$\mathring{a} = \mathrm{RTln}(1+1/C_e) \tag{2.8}$$

olarak ifade edilebilir. Bu denklemde, $\mathring{a}$ = polanyi potansiyeli, q_m= adsorbanın maksimum kapasitesi, k = D-R izotermi sabiti, R = evrensel gaz sabiti (8,314.10^{-3} kJ/molK), T = sıcaklık (K)'dir. $\ln q_e$' ye karsılık $\mathring{a}^2$ grafiği çizilirse, *k* ve q_m değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde edilen *k* sabiti kullanılarak ortalama adsorplama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2k)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.9}$$

Bulunan enerji değerinin 8-16 kJmol^{-1} arasında yer alması adsorplamanın genel olarak iyonik adsorpsiyon olduğu anlamına gelir. Enerjinin 8 kJmol^{-1}'den küçük olması durumunda, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir. Tam tersi, enerji değeri 8 kJmol^{-1}'den daha büyük ise, adsorplama mekanizması kimyasal adsorpsiyon ile açıklanabilir (Kurtoğlu ve Atun, 2006:9).

2.6.5. Temkin İzotermi

Adsorban izotermlerinden biri Temkin modelidir. Bu izoterm, adsorbe edilen maddeler arasındaki etkileşimler hesaba katılarak ve çözeltideki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini temsil eden denklem aşağıda gösterildiği gibidir (Temkin, 1940:356):

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(a_T C_e) \tag{2.10}$$

Denklemi doğrusal hale getirirsek

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln a_T + \frac{RT}{b}C_e \tag{2.11}$$

Bu eşitlikte, *RT/b = KT* yazılırsa,

$$q_e = K_T|_n a_T + K_T C_e \tag{2.12}$$

denklemi elde edilir. Bu denklemde, a_T = Toth sabiti (L/g)'dir. q_e değerleri, lnC_e'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunur.

2.6.6. Redlich-Peterson İzotermi

Diğer izoterm modellerine uygunluk göstermeyen adsorpsiyon modelleri için üretilmiş üç parametreli bir izotermdir. Matematiksel gösterilimi aşagıdaki gibidir (Redlich ve Peterson, 1959:1025):

$$q_e = \frac{KC_e}{1+aC_e^{\beta}} \quad (2.13)$$

Burada, $\hat{a}$, 0 ile 1 arası değerler alır. $\hat{a}$ = 1 ise, denklem aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q_e = \frac{KC_e}{1+aC_e} \quad (2.14)$$

Eğer $\hat{a}$ = 0 ise denklem Henry Kanununa dönüşür.

$$q_e = \frac{KC_e}{1+a} \quad (2.15)$$

Bu denklemde, K = Redlich-Peterson adsorplama sabiti (L/g), a = Redlich-Peterson adsorplama sabiti ($L^{\hat{a}}/mg^{\hat{a}}$), â = Redlich-Peterson üsseli ($0 \leq \hat{a} \leq 1$)'dir.

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, termodinamik verilerden biri olan entalpi değişiminin büyüklüğü ile ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyon biçimleri dışında fiziksel adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınçtaki özel durumlar dışında ekzotermiktir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, daha düşük sıcaklıktaki ısı kaynaklarının derecelendirildiği ısı pompalarında tercih edilir (Özcan, 2010:12). Adsorpsiyon termodinamiğindeki en önemli niceliklerden biri adsorpsiyonun entalpisidir. Serbest entalpi, sabit basınç ve sıcaklıkta prosesler için termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının birleştirilmesiyle tanımlanır. ΔH, entalpi değişimi; ΔS, entropi değişimi; ΔG, serbest enerjinin değişimi olarak tanımlanabilir (Tünay vd.,1996:5; Nollet vd., 2003:665;Sarıkaya,2000:636). Termodinamik ifadeler arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.16)$$

ΔG^0: Serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH^0: Entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0: Entropi değişimi (kJ/mol K), T : Mutlak sıcaklık (K)'dır. Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.17)$$

K_c : Denge sabiti, C_a : Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e : Denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)'dur. Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd.,2002:537; Rahchamani vd.,:2011:257).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (2.18)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, ln K_c değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH^0'ı ve kesişim noktası da ΔS^0'i verecektir (Nollet vd., 2003:660).

$$\ln Kc = (\Delta S^0 - \Delta H^0 / R) \times 1/ T \quad (2.19)$$

ΔH^0'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir (Dubinin ve Radushkevich,1947:337). Ayrıca adsorpsiyon sırasındaki ΔS negatiftir, çünkü bir gaz veya sıvı ortamdaki en düzensiz parçacıklar katı yüzeye yapışarak daha düzenli hale gelir. Adsorpsiyon sırasında, adsorban birikimle daha düzenli hale geldikçe entropi azalır (Tünay vd., 1996:5; Nollet vd., 2003:665;Sarıkaya, 2000:636). Entropinin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947:337).

2.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorbanın yüzeyine adsorpsiyonunda ne tür bir mekanizmanın yer aldığını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu nedenle, farklı kinetik modeller önerilmiştir. En çok kullanılan modeller; yalancı birinci dereceden kinetik modeller, yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve partikül içi difüzyon modelleridir. Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorban ve adsorbat arasındaki temas süresini bulmak için adsorpsiyon kinetiği kullanılmaktadır (Do, 1998:519; Plazinski, 2009:12; Qiu vd., 2009:8). Adsorpsiyon sırasında, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim farklı şekillerde gerçekleşir. Bunlar adsorpsiyon, sınır tabaka difüzyonu ve hücre içi difüzyondur. Adsorpsiyon işleminde, adsorban fazı durağan faz ise, adsorpsiyon işleminin ilk aşaması en yavaş adsorpsiyon hızını belirler. Adsorpsiyon sırasında karıştırma veya çalkalama uygulanırsa, yüzey tabakasının kalınlığı azaldıkça adsorpsiyon hızı artacaktır. Adsorpsiyon sırasında, sınır tabaka difüzyonu başlangıçta etkilidir, kısa sürer ve partikül içi difüzyon aktif hale gelir. Adsorpsiyon sırasında partikül içi difüzyon daha uzun süre devam ettiği için hızı etkileyen ana faktörlerden biridir (Kılıç, 2014:7; Srivastava ve ark., 2008:7; Ocampo-Perez et al., 2010:138; Peng, 2017:266; Aksu, 2001:287)

2.8.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model 1898'de Lagergren tarafından önerilmiştir. Bu model genellikle, adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında, yani dengeye ulaşılmadığı periyotlarda ve lineer durum için uygulanabilir (Gündoğdu, 2010:177). Yalancı birinci derece kinetik modeli aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.22)$$

Bu denklemdeki, qt bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarları (mgg^{-1}), k_1 yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})'dir. ln q_e - q_t'ye karşı t grafiğinin kesim noktası ve eğiminden sırasıyla qe ve k_1 değerleri belirlenir (Ho,2004:177).

2.8.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir model ise yalancı ikinci derece kinetik modeldir. Bu modelin hız kontrol adımı, adsorpsiyon süresi boyunca mekanizması ile uyumludur. Yalancı ikinci dereceden kinematik model denklemi**;**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.23)$$

Bu denklemde yer alan k_2 ikinci dereceden hız sabiti($gmg^{-1}min^{-1}$)'dir. t/q_t – t arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci derece kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenir (Frantz vd., 2017:5917; Ho, 2006:689; Aydin ve Aksoy, 2009:194).

2.8.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi hız sabitini bulmak için Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Weber ve Morris 1963;28):

$$q_t = k_{int} t^{0,5} + C \quad (2.24)$$

Burada; k_{int} : hücre içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^{0,5}$) ve C sabittir.

2.9. Zeta Potansiyeli ve Adsorpsiyon İlişkisi

Çözeltilerin içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değerine *zeta potansiyeli* denir. Coulomb yasasına göre, katı yüzey zıt yüklü iyonları çeker ve yüzey çevresinde iyon konsantrasyonu artar. Çözeltideki zıt yüklü iyonlar, yüzeyin yakınında kararlı bir tabaka oluşturur ve katı yüzeyin elektrik yükünü dengelemeye çalışır. Yük taşıyan yüzeyin ve çevreleyen çözeltinin nispi hareketleri elektromobiliteyi indükler. Yüklü parçalar (iyonlar ve

elektronlar) fiziksel sistemde büyük bir yer işgal ediyorsa, sisteme *elektrokimyasal sistem* denir. Böyle bir sistemin kimyasal yapısını dikkate almak için parçaların elektriksel etkilerinin dikkate alınması gerekir (Tekin, 2004;104). Sonuç olarak, katı-sıvı arayüzünde bir "elektriksel çift tabaka" oluşur. Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar, arayüzde elektrostatik olarak toplandığında, sistemde bir konsantrasyon farkı oluşur. Bu sonuçtan dolayı, iyonlar partikül yüzeyini terk eder ve daha düşük konsantrasyonlu bir bölgeye hareket eder. Bu şekilde elde edilen sistem dengesinde, partikül yüzeyinde zıt yüklü iyonların konsantrasyonu yüksektir ve geçici olarak katı-sıvı arayüzünden uzaklaşır (Hunter 1981:147).

Zeta potansiyeli ölçümü, ince taneli sistemlerde birçok özelliği tanımlamak için kullanılır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı partiküllere, partiküllerin içinde dağıldığı ortama ve bu ortamın pH'ına bağlıdır. Belirli bir pH'da, bir katının yüzey yükü nötr hale gelir. Zeta potansiyelinin değerinin sıfır olduğu bu noktaya *yüksüz nokta* (s.y.n) denir. Zeta, seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kimya, kozmetik, ilaç gibi çeşitli alanlarda kullanım potansiyeline sahiptir (Çelik ve Ersoy 2004:13). Bu nedenle, zetanın potansiyel değeri, birçok endüstrinin ürün geliştirme ve araştırma-geliştirme birimlerinde, doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı bir çözeltideki katı bir parçacığın veya mineralin ölçülebilir yüzey potansiyeli olan zeta potansiyelinin birimi milivolt (mV) veya volt (V)'tur. Zeta potansiyelinin değeri, pozitif ve negatif (bu, yüzeyin yükünü gösterir) veya sıfır olabilir. İyonların yüzeye adsorpsiyonu, doğrudan zeta potansiyeli ile ilgili olduğunda, zeta potansiyeli verileri adsorpsiyon mekanizmasını açıklar (Yıldız, 2010:32).

2.9.1. Sıfır Yük Noktası

Çözeltideki pH'ın bir fonksiyonu olarak alınan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda katı partiküllerin sıfır şarj noktası elde edilirse; buna *izoelektrik nokta* (iep) denilmektedir ve iep ifadesi, katının kayma düzlemindeki eksi (-) ve artı (+) yüklerinin toplamı olan toplam net yükün sıfır olduğu pH değerini belirtir (Ersoy ve Çelik, 2004).

3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Özyay yapmış olduğu çalışmada, organik bir atık olan kabak çekirdeği kabuğunu kullanarak Bomaplex Blue CR-L boyar maddesini içeren atık sulardan boyar maddenin adsorpsiyonla giderimini incelemiştir. Deneylerde kabak çekirdeği kabuğu aktifleştirilmemiş ve aktifleştirilmiş olmak üzere iki şekilde kullanılmıştır. Aktifleştirme için; kabak çekirdeği kabuğu/fosforik asit 1:1 oranında muamele edilmiş ve ardından 500^0C'de 1 saat fırında bekletilmiştir. Çalışmada pH, boyarmadde konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık parametreleri her iki adsorban için ayrı ayrı incelenmiştir. Çalışılan pH'a göre, her iki adsorban için boyar madde giderimi pH< 3 değerlerinde daha etkili görülmüştür. Optimum katı-sıvı oranları incelenmiş ve bu oran 1 g adsorban/100 ml atık su olarak belirlenmiştir. Her iki adsorban için optimum çalkalama hızı 200 devir/dk olarak bulunmuştur. Sıcaklık çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre ise, elde edilen aktivasyon enerjileri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın 30^0C'nin altında olduğu durumlarda verim düşükken, 30^0C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli bir değişme olmadığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerine göre, adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği de çalışılmış ve reaksiyon hızının ise yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, atık sulardan boyar madde gideriminde kabak çekirdeği kabuğunun aktifleştirilmemiş durumda %70 ve aktifleştirilmiş durumda %85 oranında boya giderimi gerçekleştirerek alternatif bir adsorban olabileceği sunulmuştur (Özyay, 2012:84).

Çelekli yapmış olduğu çalışmada, doğal atık olan balkabağı kabuklarıyla Reactive Red 120'nin adsorpsiyonla giderimini incelemiştir. Adsorpsiyon parametreleri olarak adsorbanın parçacık büyüklüğü, adsorban miktarı, pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve etkileşim zamanı belirlenmiştir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR–ATR) ile adsorbanın doğal ve boya yüklü hali için karekterizasyon yapılmıştır. Atık balkabağı kabuğunun sıfır yük noktası 6,4 olarak belirlenmiştir. Adsorbanın boyutu küçüldükçe adsorplama veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan boya miktarının arttığı bulunmuştur. Verimin pH 1'de daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorbanın daha çok boya tuttuğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı, yani reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olduğu gözlemlenmiştir. Reactive Red 120 boyar maddesinin sudan adsorplanması çalışmanın ilk 10 dakikasında hızlı bir şekilde, dengeye gelme anına kadar daha yavaş bir şekilde, adsoplama

oranı düşerek gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, balkabağı kabuğunun iyi bir adsorban olduğu konusunda öneride bulunulmuştur (Çelekli, 2013:46).

Uzgör yaptığı çalışmada, portakal kabuğundan elde ettiği portakal kabuğu külü ile Remazol Blue ve Remazol Black boyalarının sulu çözeltiden adsorpsiyon ile giderimini incelemiştir. Portakal kabukları fırında 600^0C'de 3 saat yakılarak kül elde edilmiştir. En yüksek renk gideriminin sağlanması için farklı adsorban miktarlarında, pH'larda, sıcaklıklarda ve sürelerde deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyonun en iyi giderimi verdiği pH, pH 6-7 olarak belirlenmiştir. Belirlenen pH'da 35^0C, 45^0C ve 55^0C'de deneyler yapılmış ve yüksek giderimin elde edildiği sıcaklık 35^0C olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin 60 dk' da dengeye geldiği belirtilmiştir. Bu çalışmada, siyah boyanın mol kütlesinin mavi boyanın mol kütlesinden daha büyük olması ve siyah boyanın daha dallanmış bir yapıya sahip olması nedeniyle, mavi boyanın gideriminin siyah boya gideriminden çok daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir (Uzgör, 2008:85).

Şamdan yapmış olduğu çalışmada, kabak çekirdeği kabuğunu, $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 kullanarak aktivasyon sonucu ürettiği aktif karbonu çözeltiden kurşun (Pb^{+2}) ve metilen mavisi giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanmıştır. Elde edilen aktif karbonların yapısal özellikleri yüzey alanı ölçümü (BET), elementel, FTIR ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile belirlenmiştir. Sıcaklık, pH, adsorban dozu ve metilen mavisi ve Pb^{+2} derişimleri parametre olarak çalışılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla metilen mavisi ve Pb^{+2} adsorpsiyonunda artış olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltide pH'ın artmasıyla metilen mavisinin gideriminin arttığı belirlenmiş fakat bu artışın çok fazla olmamasından dolayı diğer parametreler orjinal pH olan 4,98'de çalışılmıştır. Pb^{+2} içeren çözeltilerde ise pH 5'de verimin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Adsorban dozunun artmasıyla metilen mavisinde dengede adsorplanan metilen mavisi miktarı artarak, 4 g/L adsorban derişimi için % 98,93 ve dengede adsorplanan Pb^{+2}, 4 g/L adsorban derişimi için % 92,78 giderim elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen her iki aktif karbonun metilen mavisi ve Pb^{+2} adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece eşitliğine ve denge izotermlerinin Langmuir eşitliğine uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamik hesaplamalarında ΔG^o değerleri negatif, ΔH^o değeri pozitif, ΔS^o değerlerinin pozitif olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonların atık sularda bulunan organik ve inorganik kirletici maddelerin uzaklaştırılabilmesi için kullanılabileceğini göstermiştir (Şamdan, 2013:56).

Büyükada yaptığı çalışmada, fındık kabuğunu adsorban olarak kullanıp tekstil atık sularından boya giderimi sağlamayı amaçlamıştır. FTIR, SEM-EDS ve X-ışınları Difraktometresi (XRD) analizleriyle adsorban olarak kullanılan fındık kabuğunun karakteristik yapısı incelenmiştir. Sonrasında farklı tekstil boyalarının farklı işletme şartlarında fındık kabuğu adsorpsiyonuyla giderimi incelenmiştir. Başlangıç pH'ı, boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, zaman ve sıcaklığın etkisi gözlemlenmiştir. Başlangıç pH'nın etkisinin önemli olduğu belirlenmiş ve tüm boyalar için en iyi giderimin pH 7'de olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın ve adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Zamanın artması ve boya konsantrasyonun azalmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı belirlenmiştir. ΔG değerleri negatif olarak bulunmuş ve negatif olması prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. ΔH değerinin pozitif olması ise reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. ΔS değeri pozitif olarak bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını belirtmektedir (Büyükada, 2019:110).

Köklü ve Özer yaptıkları çalışmada, sigara külünü adsorban olarak kullanıp sulu çözeltiden Remazol Brillant Blue R boyar maddesinin giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada pH, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma süresi, adsorban miktarı parametreleri incelenmiş ve izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmada pH 2-9 arasındaki çalışılmış olup pH 6-9 arasında çok fazla bir değişiklik olmamasından dolayı daha sonraki deneylerde doğal pH olan pH 6 değerinde çalışılmıştır. 25-350 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda ise 50-250 mg/L konsantrasyonlarda adsorpsiyon veriminde önemli bir artış olurken, 250-350 mg/L arasında değişim olmamıştır. Temas süresi için 0-360 dk'lık bir aralık seçilmiş ve ilk 180 dk adsorpsiyon hızla artmış ancak, daha sonra önemsenmeyecek miktarlarda artışlar gözlenmiştir. Sigara külü miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarının arttığı fakat, adsorbanın birim kütlesi için adsorbe ettiği adsorbat miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın yalancı ikinci derece kinetik modeli ve Langmiur izoterm modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sigara külünün yüksek verimli ve aynı zamanda ucuz maliyetli olması nedeniyle boya giderimi çalışmalarında iyi bir adsorban olabileceği belirlenmiştir (Köklü ve Özer, 2018:6).

Uslu ve diğerleri yapmış oldukları çalışmada, sulu çözeltiden Acid Blue 121 boyasının atık muz kabuğu kullanılarak adsorpsiyonla giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada pH, sıcaklık, boyar madde derişimi ve adsorban miktarı parametreleri araştırılmıştır. Ayrıca adsorbanın karekteristik özellileri FTIR, SEM ve Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX) analizleriyle incelenmiştir. Başlangıç pH çalışmaları 2-5 aralığında yapılmış olup en iyi

giderimin 120 dakikalık sürede pH 2'de olduğu gözlemlenmiştir. Çözelti pH değerinin artmasıyla giderimin düştüğü görülmüştür. Sıcaklık çalışmaları ise 25^0C, 35^0C ve 45^0C'de yapılmış ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve aynı zamanda da fiziksel bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Boyar madde derişimi 25-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda çalışılmış olup, derişimin artması ile adsorplanan boya miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 100 mg/L'den daha yüksek derişimlerinde ise pH'a bağlı olarak çökmeler oluştuğu gözlemlenmiştir. Adsorban miktarı ise 0,5-3,0 g aralığında çalışılmıştır. En yüksek verim 0,5 g'da elde edilmiştir. Temas süresi olarak 0-120 dk'lık bir süre seçilmiş ve 60 dk'da reaksiyonun dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu adsorpsiyonun tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda muz kabuğunun asik karakterli boyaların atık sulardan gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir (Uslu vd., 2018:11).

Gezer ve Ersoy yapmış oldukları çalışmada, keçi boynuzu tozuyla atık sulardan metilen mavisinin adsorpsiyonla giderimini araştırmıştırlar. Bu çalışmada pH, ultrasonik frekans, partikül boyutu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Deneyler pH 2-8 aralığında gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik frekans 50-150 Hz için çalışılmıştır. 50-150 µm partikül boyutu aralığında öğütülmüş keçi boynuzu kullanılmıştır. Adsorpsiyon sıcaklığı olarak 25-40^0C, boyar madde derişimi 10-30 mg/L,temas süresi 120-360 dk olarak seçilmiştir. En iyi verim pH 5,85' de elde edilmiştir. Ultrasonik frekans 36,40 Hz belirlenmiştir. En yüksek giderimin 137,63 µm boyutundaki adsorban ile elde edildiği gözlemlenmiştir. 25,38 °C sıcaklıkta ve 267,63 dk temas süresinde en yüksek verim elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak keçi boynuzu tozunun alternatif bir adsorban olabileceği gösterilmiştir (Gezer ve Ersoy, 2018:14).

Ertugay yaptığı çalışmada, buğday kepeği kullanarak Crystal Violet boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimini gözlemlemiştir. Bu çalışmada boya konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametreleri değişik değerlerde çalışıp optimum koşulları belirlemiştir. Deneylerini 3 saatlik sürede gerçekleştirip, 120 dk'dan sonra giderimin çok düşük seviyelerde olmasından dolayı temas süresini 120 dk olarak belirlemiştir. En yüksek giderimin (%90) pH 6,24' te olduğunu gözlemlemiştir. Adsorban miktarının artmasıyla giderimin artmasına rağmen q_e değerinin düştüğünü belirlemiştir. Deneyler sonucunda yapılan

hesaplamalarda boyar madde konsantrasyonunun artması ile giderim verimi azalırken q_e değerinin ise arttığını belirtmiştir. Sıcaklık çalışmalarını 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı değerde çalışmıştır. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon veriminin artmasında çok fazla bir değişiklik gözlememiştir. En iyi giderim değerinin % 90 olarak, 25 °C, doğal pH (6,24), 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 3 g/L adsorban miktarında belirlemiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçların Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirlemiştir. Bu çalışmayla buğday kepeğinin sulu çözeltilerden boya gideriminde alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Ertugay, 2018:7).

Senthilkumaar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tarımsal atıklardan elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden reaktif kırmızı boyanın adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarını farklı pH, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu parametrelerinde gerçekleştirmişlerdir. Tarımsal atık olarak hindistan cevizi ağacının çiçeği ve jüt lifinden elde ettikleri aktif karbon ile deneyler gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde 50 ml çözelti içeren erlenlerde, pH 2-10, başlangıç boya konsantrasyonu 10,20,30,40 mg/L, hindistan cevizi ağacının çiçeğinden elde edilen aktif karbonun boyutu 0,15 mm ve jüt lifinden elde ettikleri aktif karbonun boyutu 0,25 mm, adsorban miktarı 0,01 g ve 0,5 g, 120 rpm çalkalama hızı ve 28^0C sıcaklıkta su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun pH 3,8 ile 10 arasında yüzde veriminin sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Boya gideriminin düşük pH'larda daha yüksek olduğu görülmüştür. Adsorban miktarının ve boya konsantrasyonunun artmasıyla giderimin arttığı görülmüştür. Yapılan kinetik çalışmalar tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonun üzerine reaktif kırmızı boyanın adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeli hız denklemine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri ise reaksiyonun kimyasal bir reaksiyon olduğunu ve Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir. Bu çalışmadaki veriler hindistan cevizi ağacının çiçeği ile elde edilen aktif karbon üzerine reaktif kırmızısı boyanın adsorpsiyon kapasitesinin (181.9mg/g), jüt lifinden elde elde edilen aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinden (200mg/g) daha düşüktür olduğunu göstermiştir (Senthilkumaar vd., 2006:7)

Mall ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, küspeden elde ettikleri kül üzerine Orange-G (OG) ve Metil Violet (MV) boyalarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları pH 3-12 arasında yapılmış olup en iyi giderimin OG için pH 3-4 arasında, MV için ise pH 9'da olduğu tespit edilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla belli bir seviyeye kadar adsorpsiyon verimi artmış sonra sabit kalmıştır. Adsorban miktarı OG için 0,1

g, MV için 0,2 g olarak belirlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonun artmasıyla daha düşük boya gideriminin olduğu belirlenmiş fakat, q_e, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Her iki boyanın temas süresi 24 saatlik süre boyunca gözlemlenmiş olup 4 saat sonrasında adsorpsiyon veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle reaksiyon denge süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden hız ifadesiyle ifade edilmiştir. İzoterm verileri MV için Freundlich izotermine, OG'nin ise Redlich-Peterson izoterm denge verilerine uymuştur. Bu çalışmanın sonuçları atık küspeden elde edilen külün atık sulardan boya gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir (Mall vd., 2006:13).

Tanyıldız ve Uygut yaptıkları çalışmada çam kozalağı ile Basic Blue 3 boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç boya konsanrasyonunun, pH'ın ve temas süresi parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Adsorban olarak kullanılan çam kozalağı temizlenmiş, blender yardımıyla parçalanmış ve elekten geçirildikten sonra 500°C'de 24 saat kurutulmuştur. Deneyler çalkalamalı su banyosunda 250°C sıcaklıkta, 150-200 rpm hızda, 117-720 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH'ı için 3,6-10,4 ve başlangıç boya konsantrasyonu için 16-184 mg/L aralığındaki değerler çalışılmıştır. Adsorpsiyon deney sonuçları hesaplamalarında adsorpsiyon kapasitesi parametresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin tanımlanmasında ikinci derece kinetik denklemin kullanılabileceği belirlenmiştir. Basic Blue 3 boyar maddesinin adsorpsiyonuyla, başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin maksimum değerlerine yakın (150 ppm, 600 dak) noktalarda, en uygun pH 9 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada maddi değeri olmayan çam kozalağının sulu çözeltilerden boya gideriminde kullanılabileceği belirtilmiştir (Tanyıldız ve Uygut, 2016:5).

Ghaedi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, atık meyan kökünden hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin tekstil atık sularından giderilmesini incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorban karakteristiği, pH, temas süresi, aktif karbon dozu, ultrasonik banyo süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Atık meyan kökünden elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakteristik yapısı, FTIR , BET ve SEM analizleriyle belirlenmiştir. Deneyler farklı pH, adsorban miktarı (0,15 , 020 ve 0,30 g) ve başlangıç boya konsantrasyonu (15, 20 ve 30 mg/L) değerlerinde yapılmıştır. Temas süresi için, ultrasonik banyoda 16 dakika boyunca ultrasonik radyosyon kullanılmıştır. Optimum koşullar ise pH 7, 0,2 g adsorban miktarı, 20mg/L boya konsantrasyonu ve 16 dakika temas süresi olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir modeli ile uyumlu olduğu,

adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyon reaksiyonun endotermik ve kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir (Ghaedi vd., 2014:12).

El-Halwany yaptığı çalışmada ile, Mısırda yetişen pirinçlerden elde edilen pirinç kabuklarından elde ettiği aktif karbon ile metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimini incelemiştir. Bu çalışmada partükül boyutu, pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu parametreleri çalışılmıştır. Pirinç kabukları 500^0C sıcaklıkta 24 saat süreyle fırında yakılarak elde edilmiştir. Elde edilen kül havanda döğülerek 2,5 mm ve 0,08 mm eleklerle elenip boyutları belirlenmiş ve sonrasında %98'lik H_2SO_4 ile 24 saat 120^0C sıcaklıkta muamele edilmiştir. Ardından oda sıcaklığında soğutularak distile su ile pH 6 olana kadar yıkanmış ve 105 ^{0}C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda pirinç kabuklarından elde edilen aktif karbonla sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının gideriminde pH' ın rolünün büyük olduğu gözlemlenmiştir. Metilen mavisinin 25^0C' de elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyon veriminin pH 5-9 arasında %99'a ulaştığı gözlemlenmiştir. Metilen mavisinin konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ve adsorban madde boyutunun küçültülmesi de adsorpsiyon verimini arttırmıştır. Metilen mavisinin pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birden fazla katman içeren BET modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetiği ise yalancı ikinci derecede hız denklemine uygun olarak bulunmuştur (El-Halwany, 2010:5).

Sulak ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, buğday kepeği ile sulu çözeltilerden Astrazon Yellow 7GL'nin adsorpsiyonla giderimini incelemişlerdir. Yapmış oldukları deneylerde sıcaklık, konsantrasyon, pH, boyut, adsorban miktarı parametrelerini kesikli sistemde incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu 50-300 mg/L, sıcaklık 30-50 °C ,pH 4-10, adsorban boyutu 354-846 μm, adsorban miktarı 2-8 g/L olarak çalışılmıştır. Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon yapılmıştır. Çalışmalarda pH 4'ten 10' a çıkarıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 13,90mg/g' dan 15,28 mg/g' a çıktığı hesaplanmıştır. Bu sonuçtan pH'ın adsorpsiyona çok fazla etkisinin olmadığı söylenmiştir. Boyalı çözeltinin doğal pH'ı 5,6 olduğu için diğer çalışmalar pH 5,6' da yapılmıştır. Yapılan deneylerde başlangıç boya konsantrasyonunun ve temas süresinin artmasıyla, adsorbe edilen boya miktarında artış olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek verim 30^0C sıcaklık, pH 5,6, 354 μm boyut için elde edilmiş ve deneysel veriler Langmuir ve Temkin izoterm modelleriyle uyum sağlamıştır. Termodinamik hesaplamalar reaksiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmadaki sonuçlardan buğday kepeğinin bazik boyaların

sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir (Sulak vd., 2007:8).

Kaya ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ceviz kabuğu ve fındık kabuğu ile sulu çözeltilerden bazı tekstil boyalarının (Dispers mavi 106 ve 124) adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarda temas süresi 30 dk ve sıcaklık 200°C' de sabit tutulmuştur. Adsorban miktarı, pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban boyutu parametrelerinin adsorpsiyon prosesindeki etkileri incelenmiştir. Adsorban miktarı olarak 0,25 ve 0,5 g ve pH 9 ve pH 11 gibi iki farklı parametre çalışılmıştır. Dispers mavi 106 boyasının adsorpsiyonu için 358 μm ile 855 μm tane boyutundaki ceviz kabuğu kullanılırken, Dispers mavi 124 boyasının adsorpsiyonu için 855 μm ve 1500 μm tane boyutunda fındık kabuğu kullanılmıştır. Her iki boyanın adsorpsiyon işlemlerinde tane boyutunun küçültülmesiyle ve boya konsantrasyonlarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Çalışılan pH değerinin ve adsorban madde miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında ceviz kabuğunun, fındık kabuğundan daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonunda sulu çözeltilerden Dispers mavi 106 ve 124 boyar maddelerinin sulu çözeltiden gideriminde maliyeti düşük ve temini kolay olan ceviz kabuğu ve fındık kabuğunun adsorban madde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Kaya vd., 2011:7).

Subbaiah ve Kim yaptıkları çalışmada aminle aktive ettikleri kabak çekirdeği tozunu kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden metil orange boya giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyonda etkili olan pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süreleri parametreleri çalışılmıştır. Adsorban madde olarak kullanılacak olan kabak çekirdeği tozundan 5 g alınarak 100 ml etanolamin içine konulup üzerine konsantre 20,8 ml hidroklorik asit (HCL) ilave edilip döner bir çalkalayıcıda 150 rpm hızla 6 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Kimyasal işleme sokulan kabak çekirdeği tozu santrifüjlenerek çözeltiden ayrıştırılmış ve fırında 60^0C' de 24 saat kurutularak oluşan biyokütleye APSP adı verilerek deneylerde kullanılmıştır. Adsorban olarak kullanılan APSP'nin fiziksel yapısı FTIR ve SEM analizleriyle gözlemlenmiştir. Hazırlanan çözeltilerle pH 2-11 aralığında yapılan çalışmalarda pH 3'te en yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş ve buna göre çalışmalar pH 3,0' da yapılmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonunda boya adsorpsiyonu ilk 60 dk' da hızlı bir şekilde gerçekleşmiş uzayan sürede kademeli olarak artmış ve 110 dk' lık sürenin sonunda dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 25^0C' den 40^0C' ye arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 143,7' den 2000,3 mg/g' a yükseldiği görülmüştür. Deneysel verilerin

termodinamik hesaplamalarına göre; negatif ΔG ve pozitif ΔH, ΔS değerleri reaksiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar aktive edilmiş kabak çekirdeğinin alternatif adsorban madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Subbaiah ve Kim, 2016:8).

Rashid ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kabak kabuklarından elde ettikleri aktif karbonu doğal pancar özü ile aktive ederek sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesini incelemişlerdir. Aktive edilmiş biyokütlenin fiziksel özellikleri SEM, XRD, FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Yapılan sıcaklık, pH, adsorban miktarı, boya konsantrasyonu çalışmalarında sıcaklık 50^0C, pH 7, adsorban miktarı 0,5 g, boya konsantrasyonu 200 mg/L ve 180 dakika reaksiyon süresinin, metilen mavisinin en yüksek adsorpsiyon veriminin (198 mg/g) elde edildiği optimum değerler olarak belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon davranışının tek tabakalı adsorpsiyon gösteren Lagmuir izoterm modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmayla metilen mavisinin adsorpsiyonla gideriminde, ticari aktif karbonla aynı etkiyi gösteren kabak kabuğundan elde edilen aktif karbonun kullanılabileceği belirlenmiştir (Rashid vd., 2019:7).

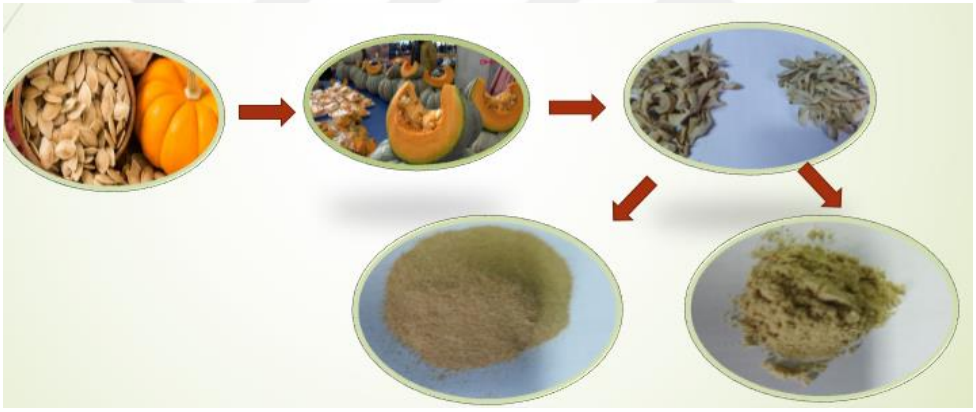
Namal yapmış olduğu çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğuyla sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesini incelemiştir. Bu çalışmada partikül boyutunun adsorpsiyon prosesini etkileyen diğer sıcaklık, pH, temas süresi parametrelerine olan etkisini incelemiştir. Ham kayısı çekirdekleri saf su ile yakınıp etüvde kurutulduktan sonra çekiçli değirmen yardımıyla öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra değişik boyuttaki eleklerle elenip farklı boyutta numuneler elde edilmiştir. Konsantrasyonları 100 mg/L olan çözeltilere farklı boyuttaki adsorbanlardan 5 g miktarında koyulmuş ve doğal pH'ları 8,5 olarak ölçülmüştür. 25^0C' de inkübatörde 250 dk/devir hızla 24 saat çalkalanmıştır. 1500 μm ortalama partikül boyutundaki adsorbanla yapılan deneyden elde edilen % 38,47 verimle adsorban kapasitesi 7,69 mg/g olarak belirlenirken, ortalama partikül boyutu 106,5 μm değerine kadar düşürüldüğünde elde edilen verim % 92,64 ve adsorpsiyon kapasitesi de 18,53mg/g' a çıkmıştır. Yapılan bu çalışma ile adsorban boyutunun küçültülmesiyle adsorpsiyon veriminin arttığı gösterilmiştir (Namal, 2018:5).

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1. Malzemeler

4.1.1. Adsorban

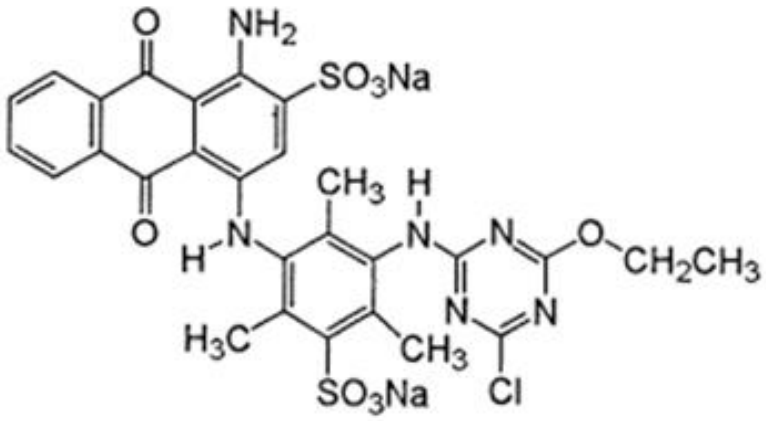
Bilecik pazarından temin edilen balkabağı temizlendikten sonra kabukları soyulmuş, içindeki çekirdekler çıkarılmış ve kabuklarından ayrılmıştır. Balkabağının atığı olan dış kabuklar ve çekirdek kabukları 15-20 gün boyunca gün ışığında kurutulmuştur. Kurutulan atıklar öğütücü yardımıyla öğütülmüştür. Öğütülen balkabağı dış kabukları ve çekirdek kabukları eleklerle elenmiş ve farklı boyutta numuneler elde edilmiştir. Hem dış kabak hem de çekirdek kabuları için ayrı ayrı 0,090-0,250 mm, 0,250-0,425 mm, 0,425-0,600 mm, 0,600-0,850 mm şeklinde dört farklı boyut aralığında numuneler elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler kütlece 1:1 oranında karıştırılmış ve atık balkabağı kabuğu ve çekirdek kısmını içeren numune (ABÇK) adsorban olarak hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere dış etkenlerden korunmak amacıyla kapalı kaplarda saklanmıştır. Hiçbir işleme tabi tutulmadan çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Balkabağı Atıklarının Eldesi

4.1.2. Kullanılan Boyar Maddeler

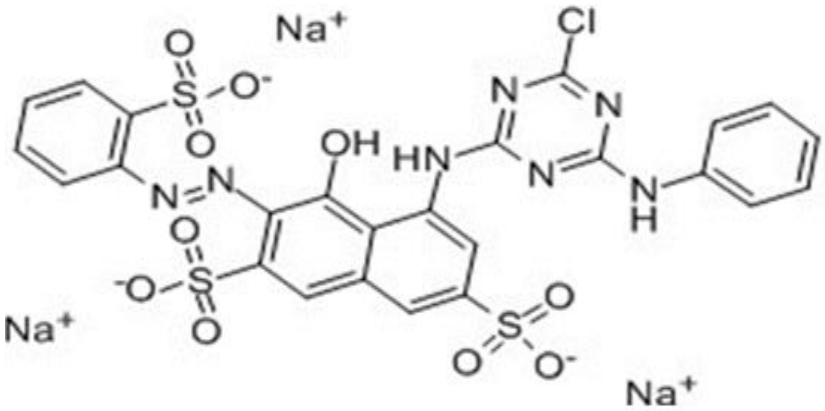
Çalışmalarda boyar madde olarak Reaktif Blue 3R (RB) ve Reaktif Red P4BN (RR) boyaları kullanılmıştır. Kullanılan boyalar bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar için boyar madde çözeltileri stok olarak 100 mg/L konsantrasyonlarda ultra saf su ile hazırlanmıştır. Çalışılan her iki boyanın maksimum absorbans verdiği dalga boyları PG Instruments T-80 marka UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir. RB için dalga boyu 585 nm ve RR için ise 535 nm olarak belirlenmiştir. Boyaların kimyasal yapıları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te, karakteristik özellikleri ise Tablo 4.1ve 4.2' de verilmiştir. Boya çözeltilerinin pH'ları 0,1M, 0,5M, 1,0 M NaOH ve 0,1M, 0,5M, 1,0M HCI çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.2. RB'nin Kimyasal Yapısı

Tablo 4.1. RB'nin Genel Karakteristik Özellikleri

Boyar Madde Adı	Reaktif Blue 3R
Kimyasal formülü	$C_{26}H_{18}ClN_6O_9S_3Na_2$
Moleküler ağırlığı	745 g/mol
Color Index adı	Reactive Blue 28
CAS numarası	12225-45-5
λmax	585 nm
Kaynama Noktası	379,8 ^{0}C
Erime noktası	286 ^{0}C
Fiziksel Formu	Toz Pudra



Şekil 4.3. RR'nin Kimyasal Yapısı

Tablo 4.2. RR'nin Genel Karakteristik Özellikleri

Boyar Madde Adı	Reaktif Red P4BN
Kimyasal formülü	$C_{25}H_{15}ClN_7O_{10}S_3Na_3$
Moleküler ağırlığı	774 g/mol
Color Index adı	Reactive Red-3
CAS numarası	23211-47-4
λmax	535 nm
Kaynama Noktası	494 ^{0}C
Erime noktası	245 ^{0}C
Fiziksel Formu	Toz Pudra

4.2. Yöntem

4.2.1. ABÇK'nın Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

100 mL'lik 13 tane erlene 0,01M NaCl çözeltisinden 50'şer mL alınarak pH'ları 1-13 aralığında ayarlanmıştır. Adsorban madde olarak kullanılan ABÇK için 0,090-0,250 mm boyuttaki numunelerden 0,2' şer g tartılmış ve hazırlanan çözeltilerin üzerine eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında, 120 rpm çalkalama hızındaki su banyosuna konulmuştur. 24 saat sonra numunelerden alınan örneklerin pH'ları ölçülmüştür. Başlangıçtaki pH değerleri

(pH_i) ile, son ölçülen pH değerleri arasındaki farktan ΔpH'lar hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar doğrultusunda pH_i'ye karşılık ΔpH grafiğe geçirilmiştir.

4.2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

ABÇK ile boyar madde giderimi deneysel çalışmaları, 100 mL'lik erlenlerde, sentetik olarak hazırlanmış 50 mL'lik boya çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Deneyler çalkamalı su banyosunda (Memmert, WNB 22) 120 rpm sabit çalkalama hızında yapılmıştır. Sulu çözeltilerdeki boya konsantrasyonlarının belirlenmesi için, belirli zaman aralıklarında boya çözeltilerinden 6'şar mL örnek alınarak 3000 devir/dk'da 3 dakika santrifüjlenerek absorbans değerleri okunarak kaydedilmiştir. Absorbans okumaları için Ultraviyole/Görünür bölge (UV/VIS) spektrometresi (PG, T80 UV/VIS Spectrometer) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda ABÇK'nın suya atıldığında suyu renklendirdiği belirlenmiştir. Boya çözeltisi içerisine eklendiğinde ise kendine özgü bu renginden dolayı ortamın rengini değiştirdiği tespit edilmiştir. Bunun önüne geçmek için, her örnek okuması yapıldığında, örnek ile aynı şartlarda kör numune hazırlanarak absorbans değerleri okunmuş ve bu değer, örneğin absorbans okumasından çıkartılmış ve doğru absorbans değerleri hesaplanmıştır.

İlk önce pH ve zaman çalışmaları yapılmıştır. pH'ın ve temas zamanın boya adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla, her iki boya için pH 1-8 aralığında 24 saat boyunca çalışmalar yapılarak en yüksek giderimin elde edildiği pH değerleri ve adsorpsiyonlara ait dengeye ulaşma süreleri belirlenmiştir. Ardından, en yüksek giderimin elde edildiği pH'lar ve denge sürelerinde başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisini incelemek için 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm konsantrasyonlarında boya çözeltileri hazırlanarak giderimler belirlenmiştir. Daha sonra, adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,5 g ABÇK ile giderim ve adsorpsiyon kapasitesi belirleme çalışmaları yapılmıştır. ABÇK'nın tane boyutunun adsorpsiyon prosesine etkisini belirlemek amacıyla 0,090-0,250 mm, 0,250-0,425 mm, 0,425-0,600 mm ve 0,600-0,850 mm aralıklarındaki adsorbanlar ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Son olarak sıcaklığın boyaların giderimleri üzerine etkisini belirlemek için 25, 35 ve 45 °C' de adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir.

4.2.3. Karakterizasyon

RB ve RR boyalarının ABÇK üzerine adsorpsiyonunun, adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait fonksiyonel grupları Perkin Elmer LR64912C marka FTIR Spektrometre ile analiz edilmiştir. Numunelerin analizleri 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boyları arasında yapılmıştır.

Morfolojik özelliklerin belirlenmesi için ZEISS Supra 40 VP marka SEM cihazı kullanılmıştır. Ham ABÇK, pH 1'lik sulu çözelti içindeki ABÇK ve pH 3'lük sulu çözelti içindeki ABÇK'nin morfolojik yapıları belirlenmiştir.

ABÇK'nin termal davranışı EXSTAR SII TGA/DTA 7200 marka TG/DTA cihazı ile incelenmiştir. Adsorbanın termal gravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri azot atmosferinde 30-800 °C aralığında 10 °C/dak hızla ısıtılarak elde edilmiştir.

4.2.4. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Eşitlikler

Deneysel olarak elde edilen veriler ile adsorpsiyon proseslerinin değerlendirilmesi için kullanılan eşitlikler Tablo 4.3.' te yer almaktadır.

Tablo 4.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Eşitlikler

Tanım	Eşitlik
Adsorban üzerinde herhangi bir t anında tutulan boya miktarı, qt (mg/g)	$q_t = \frac{(c_o - c_t) \times V}{M}$
Adsorban üzerinde dengede tutulan boya miktarı, qe (mg/g)	$q_e = \frac{(C_0 - C_e)xV}{M}$
% Giderim	$\%\ \text{Giderim} = \frac{(C_0 - C_t)x100}{Boya\ Kon.}$
Yalancı birinci derece kinetik modeli	$\log(q_{t-}\ q_{t}) = \log q_t (\frac{k_1}{2{,}303})\text{t}$
Yalancı ikinci derce kinetik modeli	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Partikül içi difüzyon modeli	$q_t = k_{int} t^{0,5} + C$
Langmuir izoterm modeli	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$
Freundlich izoterm modeli	$\ln q_e = \ln K_F + (\frac{1}{n}) \ln C_e$

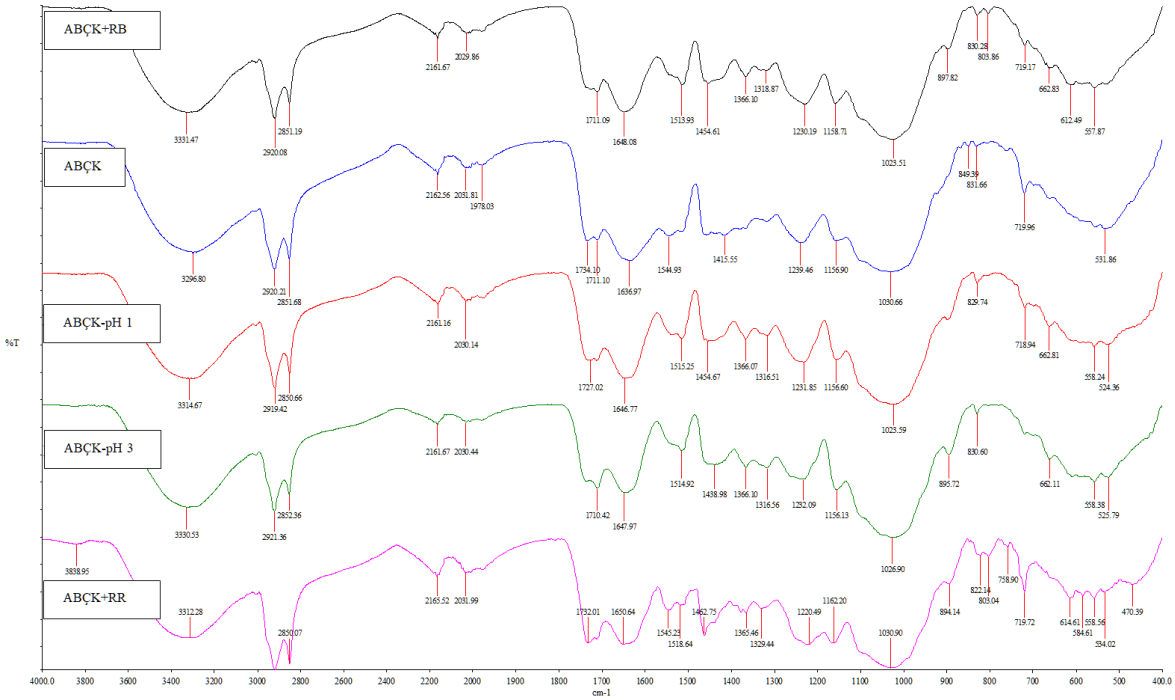
Burada; C_o başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L), C_t t zamanda çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L), C_e dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L), V çalışılan çözelti hacmi (L), M adsorban kütlesi (g)'dir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Karakterizasyon

5.1.1. FTIR Analizi

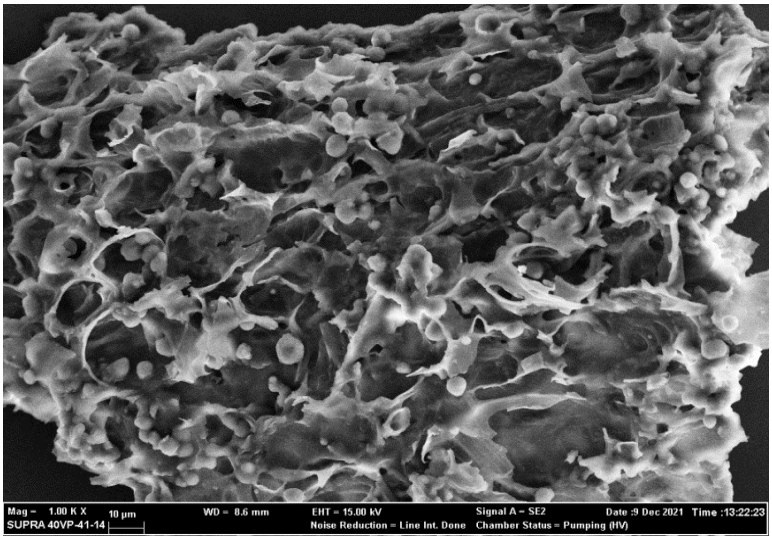
FTIR spektroskopisi; adsorbanın kimyasal yapısındaki fonksiyonel grupları analiz etmek, ayrıca asitli ortamın (pH 1 ve pH 3) ve adsorplanan boyar maddelerin adsorbanın kimyasal yapısında oluşturduğu değişiklikleri belirlemek için kullanılmıştır. Buna göre; ABÇK, pH 1'deki sulu çözeltideki ABÇK (ABÇK-pH 1), pH 3'deki sulu çözeltideki ABÇK (ABÇK-pH 3) ve RB ve RR boyar maddelerinin adsorpsiyonu sonrası ABÇK'lar (ABÇK+RB ve ABÇK+RR) için FTIR analizleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. FTIR analizleri sonucunda elde edilen numune spektrumları incelendiğinde; farklı yoğunluklarda benzer spektrum profillerini gösterdikleri görülmüştür. ABÇK ve diğer analizleri gerçekleştirilen numunelerde gözlemlenen 3296,80 - 3331,47 cm^{-1} aralığındaki geniş absorpsiyon bandı selüloz, pektin ve ligninin hidrojen bağlı O-H gruplarının varlığına yorumlanmıştır. 2920,21 - 2921.36 cm^{-1} civarlarında gözlenen bantlar $–NH_2$ ve 2850,66 - 2852,36 cm^{-1} civarlarında gözlenen bantlar ise sırasıyla metil ve metilen grupları gibi alkil gruplarında bulunan C–H simetrik gerilme ve CH_2 grubu titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Demiral ve Şamdan, 2016:134). 1710,42 - 1734,10 cm^{-1} 'deki bantlar, karbonil C=O bağlarına aittir. Numunelerin yapısında bulunan aromatik bölgelerdeki olefinik C=C titreşimlerine atfedilebilecek güçlü bantlar yaklaşık 1636.97 - 1650,64 cm^{-1} civarında görülmektedir. 1550–1450 cm^{-1} aralığındaki zayıf bantlar, aromatik halkaların yapısındaki C=C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1450 - 1400 $cm^{-1'}$ deki bantlar, alkil grubunun C–H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1300 - 900 cm^{-1} aralığındaki zayıf bantlar genellikle sırasıyla asitlerde, alkollerde, fenollerde, ester veya ester gruplarında, aromatik halkalarda ve C-H bükülmelerinde C–O germe titreşimine yöneliktir. Ayrıca 1023,99 - 1030.90 cm^{-1}' de gözlenen pik S=O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Bal vd., 2021:457). 900 - 750 cm^{-1} aralığındaki pikler, aromatik bileşiklerin düzlem dışı C-H veya N-H deformasyon titreşimine yorumlanabilir. 750-450 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bantları, alkinlerin ve alkil halojenürlerin varlığını gösterir (Vunain, 2017:4309).



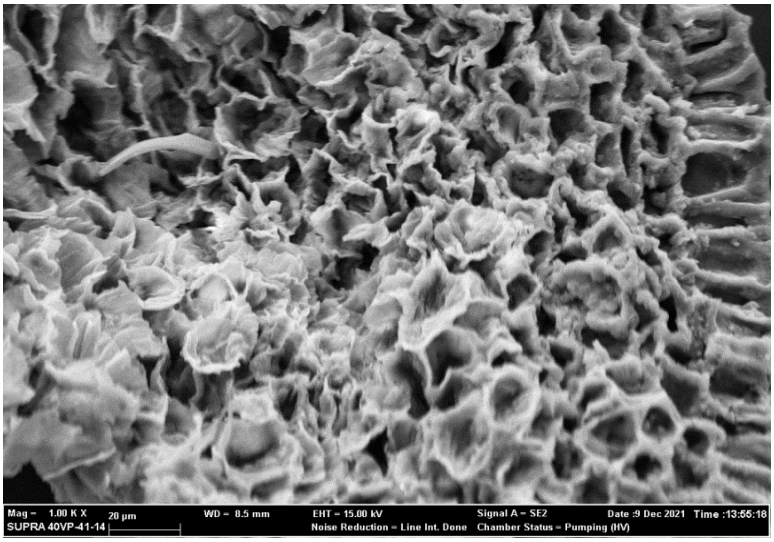
Şekil 5.1. FTIR Spektrumu

5.1.2. SEM Analizi

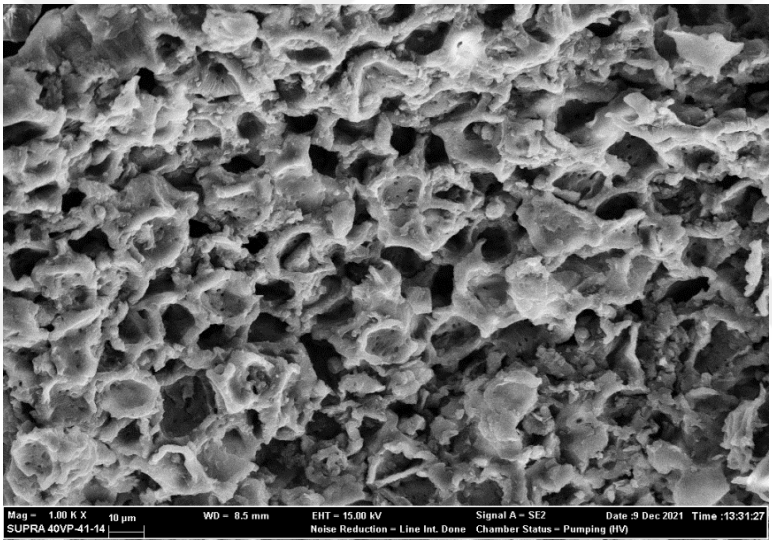
ABÇK, pH 1'deki sulu çözeltiyle muamele edilmiş ABÇK ve pH 3'deki sulu çözeltiyle muamele edilmiş ABÇK için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 5.2' de görüldüğü gibi, ABÇK'ye ait SEM analiz sonuçlarında düzensiz gözenek yapılarının olduğu gözlemlenmiştir. Ancak pH 1'lik sulu çözeltiyle temas ettirilmiş ABÇK'ye ait Şekil 5.3'deki görüntüde yapıda düzenli gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. Özellikle pH 3'lük sulu çözeltiye maruz bırakılmış ABÇK'nin gözeneklerinin daha düzgün ve daha belirgin olduğu Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.2. ABÇK'ye ait SEM Görüntüsü



Şekil 5.3. pH 1'deki Sulu Çözeltiyle Muamele Edilmiş ABÇK'ye ait SEM Görüntüsü

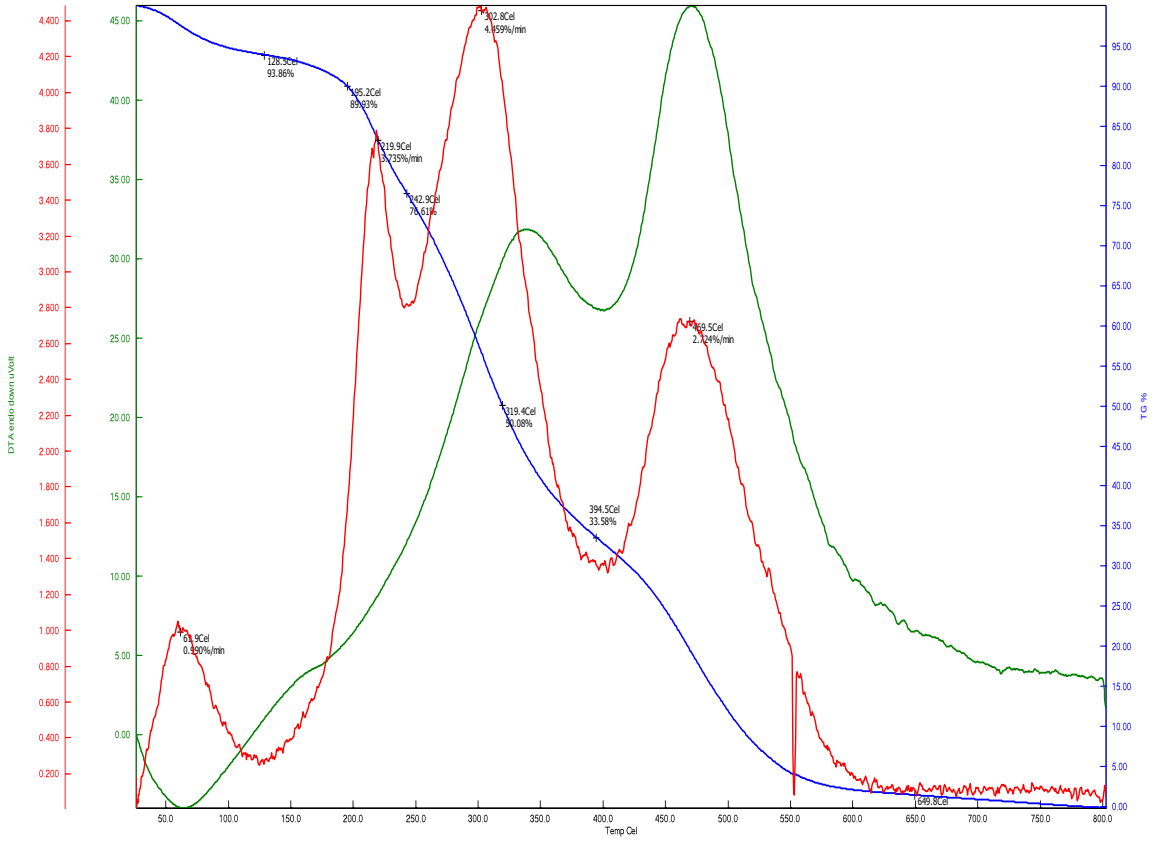


Şekil 5.4. pH 3'deki Sulu Çözeltiyle Muamele Edilmiş ABÇK'ye ait SEM Görüntüsü

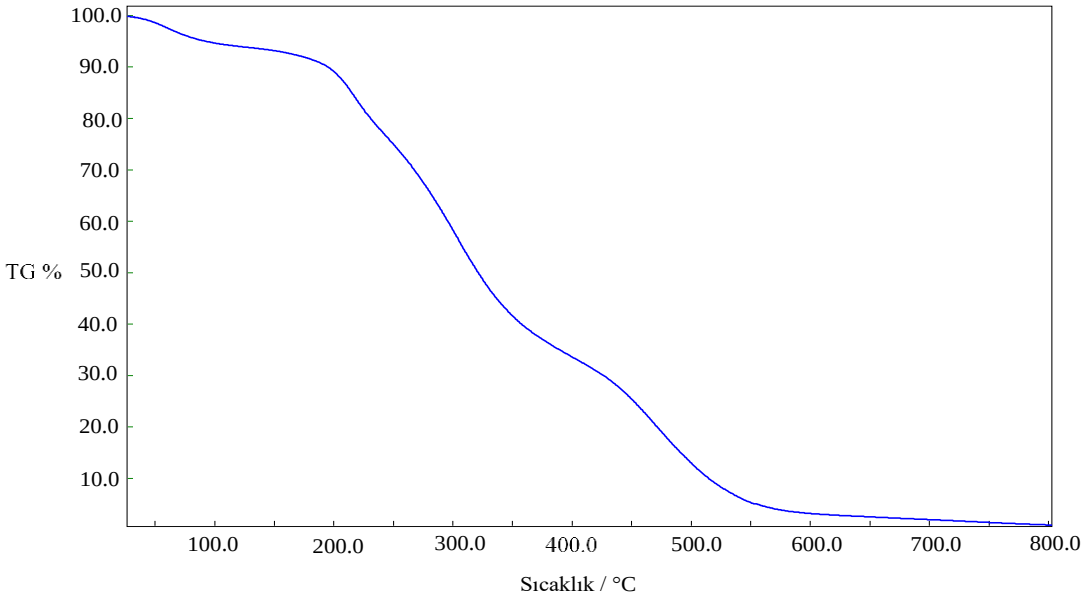
5.1.3. TGA Analizi

ABÇK'ye ait TG ve DTA eğrileri Şekil 5.5'de görülmektedir. Numunedeki adsorbe suyun uzaklaşması 30-128 °C aralığında gerçekleşmiştir. Suyun uzaklaşması ile numunede % 6,14 kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. TG eğrisi numunenin 3 basamakta parçalandığını göstermiştir (Şekil 5.6). Birinci parçalanma basamağı 128-243 °C aralığında %17,25 kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci parçalanma basamağının gözlendiği 243-394 °C aralığında % 43,02 kütle kaybı bulunnmaktadır. 394-650 °C aralığında gerçekleşen son parçalanma basamağında % 33,58 kütle kaybı belirlenmiştir. Parçalanma basamaklarına ait maksimum bozunma hızları sırasıyla 3,73, 4,46 ve 2,72 %/dak'dır. 3 basamakta gerçekleşen parçalanma süreci numune yapısından farklı molekül ağırlığındaki grupların uzaklaştığını ispat

eder. Numunenin DTA eğrisinde, adsorbe suyun uzaklaşmasına işaret eden 62°C maksimumlu endotermik (ısı-alan) geçiş gözlenmiştir. Ayrıca, DTA eğrisinde numunenin oksidasyonunu (yanma) gösteren ekzotermik (ısı-veren) geçişler 340°C ve 470°C'de gözlenmiştir.



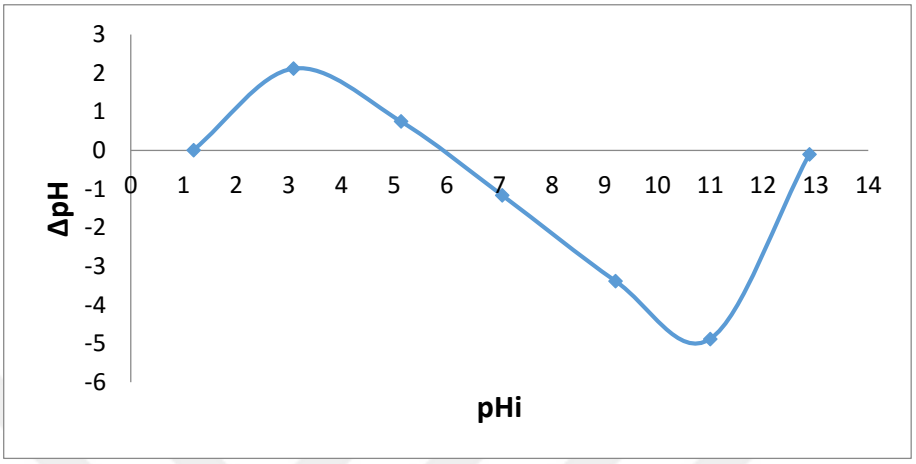
Şekil 5.5. ABÇK'nin Azot Atmosferinde Kaydedilmiş TG/DTA Eğrileri.



Şekil 5.6. ABÇK'nin Azot Atmosferinde Kaydedilmiş TG Eğrisi

5.2. ABÇK'nın Sıfır Yük Noktası

ABÇK'nın sıfır yük noktasının belirlenmesi için, 24 saat sonunda ölçülen pH değerleri ile hesaplanan ΔpH'lar, pH_i'lere karşı grafiğe geçirilmiş ve Grafik 5.1 elde edilmiştir. Grafik 5.1' e göre, adsorban madde olan ABÇK'nin sıfır yük noktası 5,9 olarak görülmektedir.



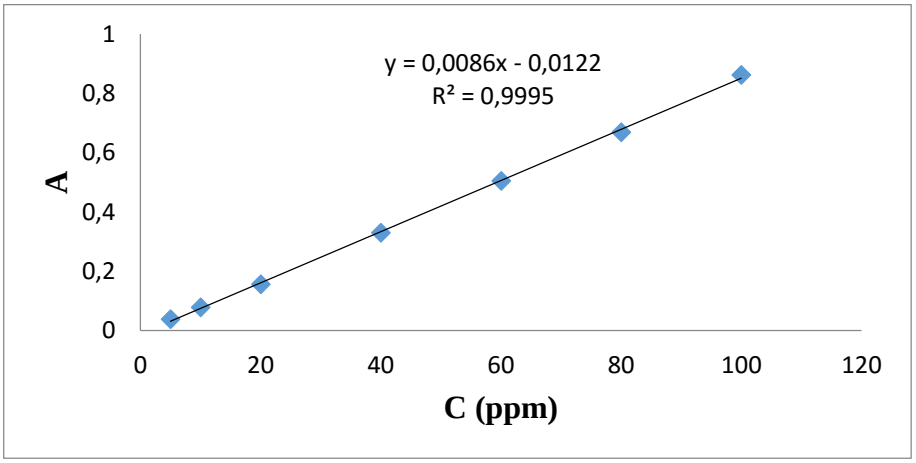
Grafik 5.1. ABÇK'ya Ait Sıfır Yük Noktası Grafiği

5.3. Adsorpsiyon

5.3.1. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu

5.3.1.1. Kalibrasyon Eğrisi

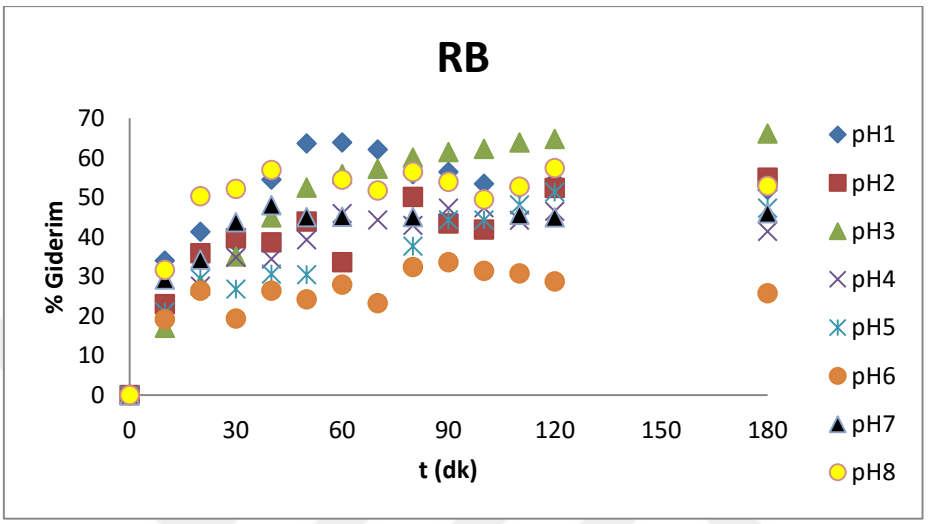
RB boyar maddesinin maksimum adsorbans verdiği dalga boyu olarak belirlenen 585 nm' de, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilere ait absorbans - konsantrasyon grafiği Grafik 5.2 'de yer almaktadır.



Grafik 5.2. RB'ye ait Kalibrasyon Eğrisi

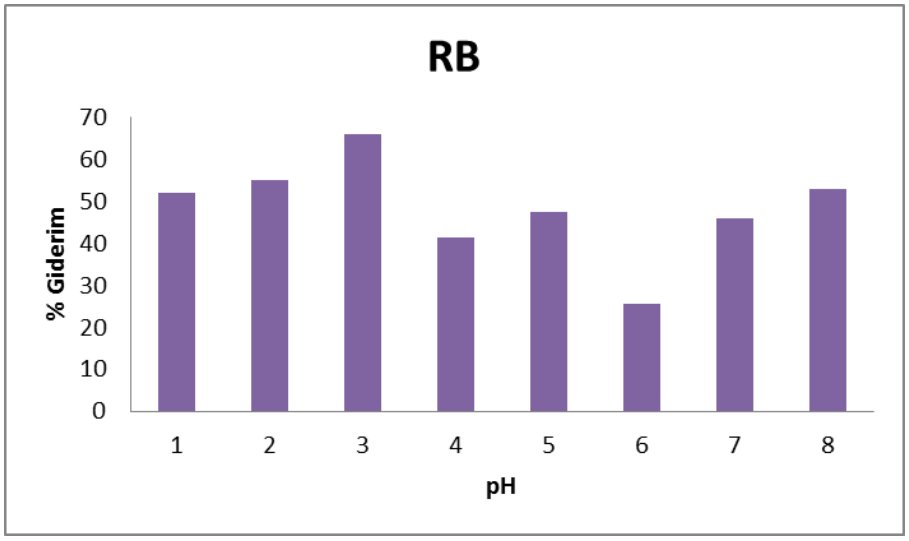
5.3.1.2. pH-Zaman Çalışması

RB'nin ABÇK üzerinde adsorpsiyonuna ait başlangıç pH değerine bağlı olarak % giderim değerlerinin zamanla değişimi Grafik 5.3 ve Grafik 5.4' te verilmiştir. Grafik 5.3, her bir pH değeri için zamanla giderim değerlerinde artış ve azalmaların olduğunu göstermektedir. Ayrıca 180 dk'da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı da görülmektedir.



Grafik 5.3. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'a Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (C_0=50 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, 120 rpm, 25^0C)

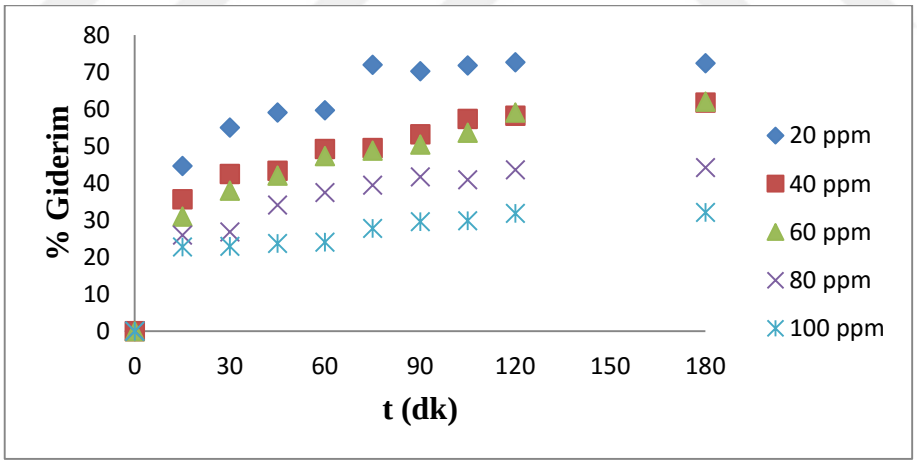
180 dk sonunda, her bir pH için elde edilen giderim değerleri Grafik 5.4'te görüldüğü üzere; pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6,pH 7 ve pH 8' de, sırasıyla % 53, % 54, % 66, % 53, % 58, % 38, % 52 ve % 45 giderim verimi gözlemlenmiştir. Buna göre; adsorpsiyonla boyar madde giderim yüzdesi en fazla pH 3'de elde edilmiştir.



Grafik 5.4. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH - % Giderim Grafiği (C_0=50 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, 120 rpm, 25^{0}C)

5.3.1.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Çalışması

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek için yapılan çalışmalara ait, çalışılan konsantrasyonlarda RB'nin % gideriminin, zamana bağlı değişimi Grafik 5.5' de görülmektedir.

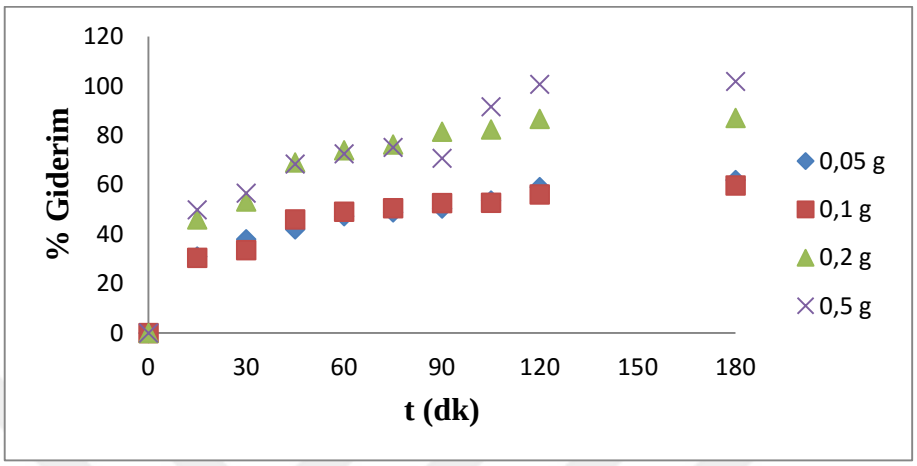


Grafik 5.5. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Konsantrasyona Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, pH3, t=180 dk, 120rpm, 25^{0}C)

Grafik 5.5 incelendiğinde; 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarında boyar maddenin % giderim verimleri sırasıyla, % 72, % 61, % 62, % 44 ve % 32 olarak elde edilmiştir.

5.3.1.4. Adsorban Miktarı Çalışması

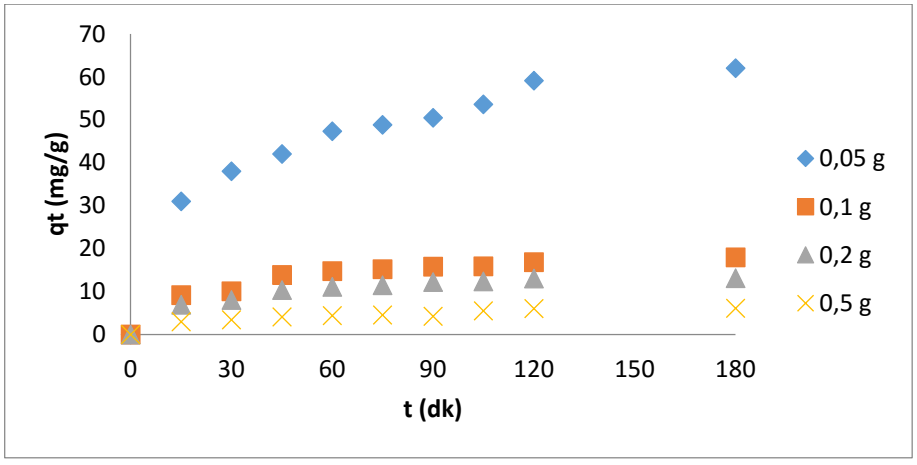
Adsorban miktarı çalışmaları dört farklı miktar (0,05; 0,1; 0,2; 0,5 g) ile yürütülmüştür. Adsorban miktarının, RB boyar maddesinin ABÇK üzerine adsorpsiyonuna etkisi zamana bağlı olarak Grafik 5.6'da verilmiştir.



Grafik 5.6. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (C_0=60 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, pH 3, V= 50 mL, t=180 dk, 120rpm, 25^0C)

Grafik 5.6'da görüldüğü üzere; adsorban miktarına bağlı giderim yüzdeleri sırasıyla, % 62, % 59, % 87 ve % 100'e yakın olarak belirlenmiştir.

ABÇK ile RB boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait zaman – adsorpsiyon kapasitesi grafiği Grafik 5.7'de gösterilmiştir.

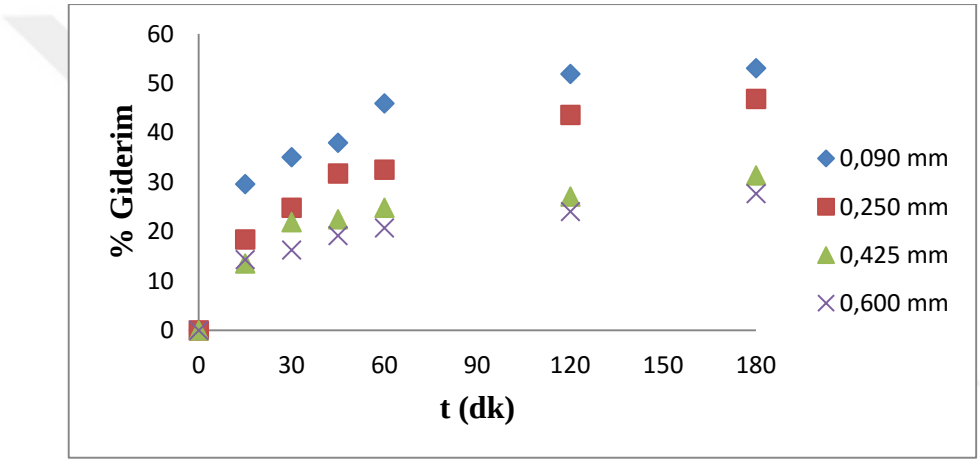


Grafik 5.7. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Zaman – Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği (C_0=60 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, pH 3, V= 50 mL, t=180 dk, 120rpm, 25^0C)

Grafik 5.7 incelendiğinde; adsorban miktarı 0,05 g'dan 0,5 g'a artırıldığında ABÇK tarafından adsorplanan madde miktarı artmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesi azaldığı görülmüştür. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 0,5 g'a artırıldığında, g adsorban başına tutulan boyar madde miktarı 61,98 mg/g'dan 6,11 mg/g'a düşmüştür. Buna göre; en yüksek adsorplama kapasitesinin 0,05 g adsorban miktarı için elde edildiği belirlenmiştir.

5.3.1.5. Tane Boyutu Çalışması

ABÇK'nın tane boyutunun RB'nin adsorpsiyonuna etkisi zamana bağlı olarak incelenmiş ve deneysel çalışmalar 4 farklı tane boyutunda (0,090-0,250 mm; 0,250-0,425 mm; 0,425-0,600 mm; ve >0,600 mm) gerçekleştirilmiştir.Elde edilen veriler Grafik 5.8'de gösterilmiştir.

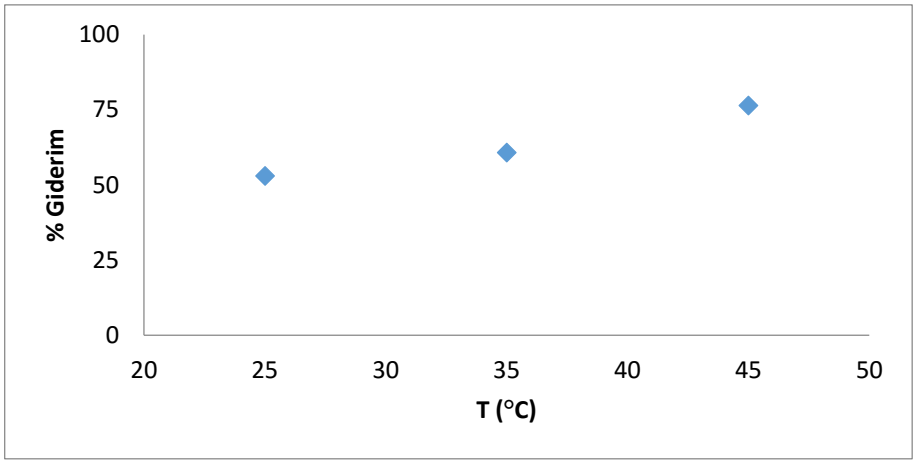


Grafik 5.8. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Boyut'a Bağlı Zaman-% Giderim Grafiği (C_0=60 mg/L, m=0,05 g, V= 50 mL, pH 3 ve t=180 dk, 120 rpm, 25^{0}C)

Adsorban tane boyutu arttıkça, giderim yüzdeleri sırasıyla; % 53, % 46, %31 ve % 27 olarak elde edilmiştir. Bir başka deyişle; tanecik boyutu >0,600 mm'den 0,090-0,250 mm'ye doğru küçüldükçe gideriminin arttığı görülmüştür. Buna göre; çalışmalarda 0,090 mm gözenekli elek üstünde kalan tanecik boyutuna sahip adsorban madde kullanılmıştır.

5.3.1.6. Sıcaklık Çalışması

ABÇK üzerine RB boyar maddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren sıcaklık ile giderimin değişimi Grafik 5.9' da verilmiştir.

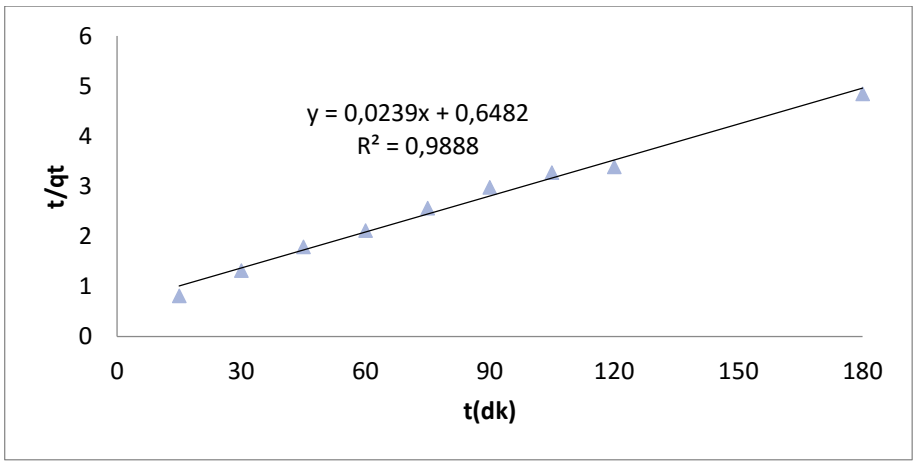


Grafik 5.9. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Sıcaklığa Bağlı Zaman- % Giderim Grafiği (C_0=60 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, pH 3 ve t=180 dk , 120rpm)

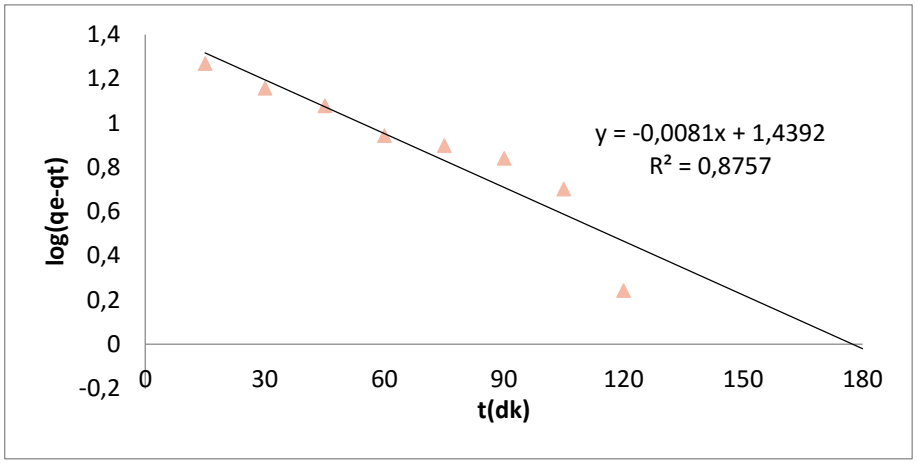
Grafik 5.9' a göre, 25^0C' de % 53, 35^0C' de % 60 ve 45^0C' de % 76' lık giderim yüzdesi elde edilmiştir. Buna göre; sıcaklığın artmasıyla giderim miktarında artış olmuş ve adsorpsiyon reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.

5.3.1.7. Kinetik

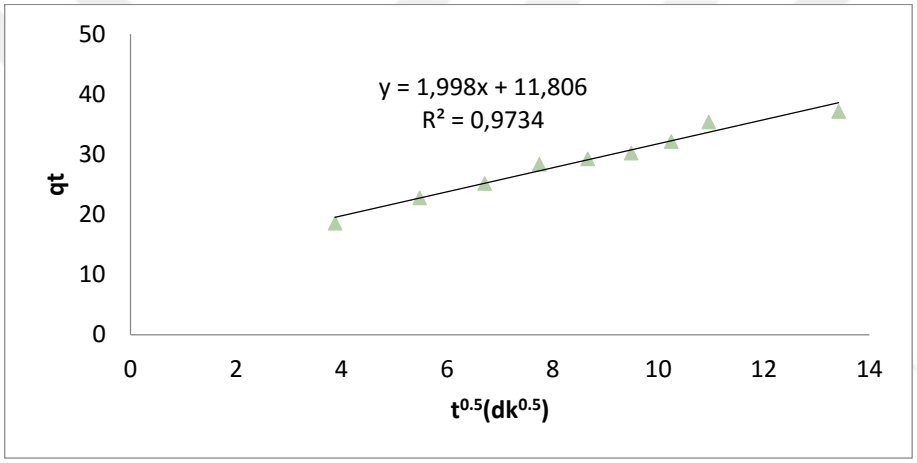
ABÇK üzerine RB boyar maddesinin adsorbsiyonunun zamana karşı davranışını belirlemek için yapılan kinetik çalışmalarına ait yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri Grafik 5.10, Grafik 5.11 ve Grafik 5.12'de verilmiştir. Ayrıca kinetik modellere ait katsayılar Tablo 5.1' de yer almaktadır.



Grafik 5.10. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği



Grafik 5.11. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Grafiği



Grafik 5.12. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Partikül İçi Difüzyon Modeli Kinetik Verileri

Tablo 5.1. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Kinetik Sabitleri

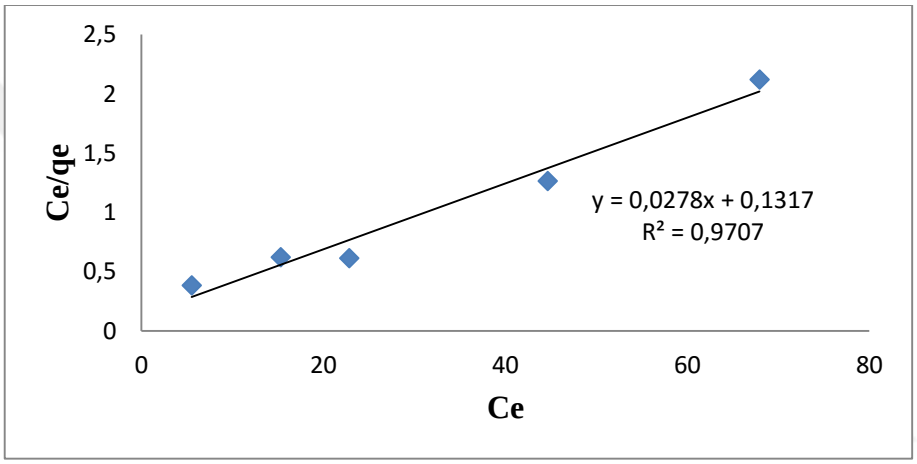
	Yalancı Birinci Derece Kinetik Model			**Yalancı İkinci Derece Kinetik Model**			**Partikül İçi Difüzyon Modeli**		
$q_{e,\ den}$ (mg g^{-1})	**k_1 (x10^3) (dk^{-1})**	**$q_{e,\ hes}$ (mg g^{-1})**	**R^2**	**k_2 (x10^3) (g mg^{-1} dk^{-1})**	**$q_{e\ ,hes}$ (mg g^{-1})**	**R^2**	**k_{int} (mg g^{-1} $dk^{-0,5}$)**	**C (mg g^{-1})**	**R^2**
37,19	18,65	27,49	0,8757	0,88	41,84	0,9888	1,998	11,81	0,9734

Tablo 5.1'deki kinetik modellere ait korelasyon katsayısı (R^2) değerleri incelendiğinde; en yüksek değere, yalancı ikinci derece modelin sahip olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun ikinci derece kinetiğe uyduğu görülmüştür. Grafik 5.12 de görülen R^2 değeri ABÇK üzerine

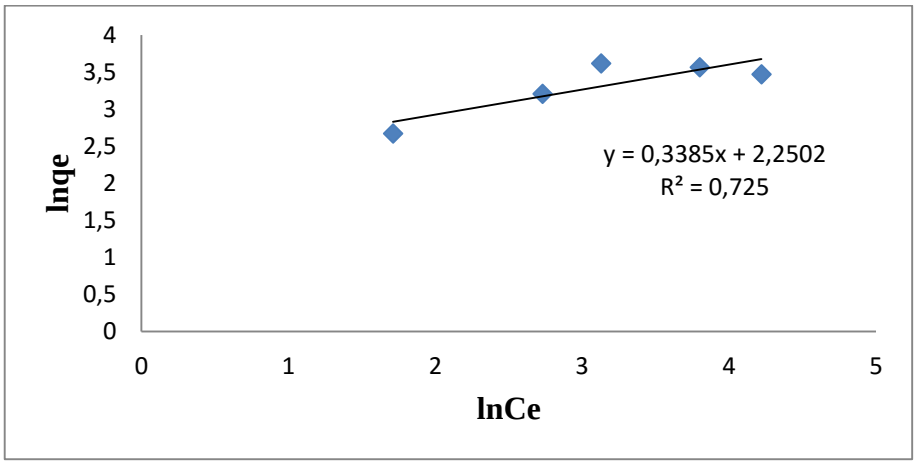
RB boyar maddesinin adsorpsiyonu için 0,9888'dir. Bu yüksek olan R^2 değerine göre, adsorpsiyonun partikül içi difüzyon modeli ile de uyumlu olduğu söylenebilir.

5.3.1.8. İzotermler

Yapılan çalışmada ABÇK ile RB boyar maddesinin denge adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon prosesine ait C_e/q_e'ye karşı C_e ve lnq_e'ye karşı C_e verilerini içeren grafikler Grafik 5.13 ve Grafik 5.14'te gösterilmiştir. Langmuir izotermi için R^2 değeri 0,9707, Freundlich izotermi için ise 0,725 olarak bulunmuştur. En yüksek R^2 değerine göre; adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.



Grafik 5.13. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir İzoterm Modeli Grafiği



Grafik 5.14. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Freundlich İzoterm Modeli Grafiği

Denge modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.2'de verilmiştir.

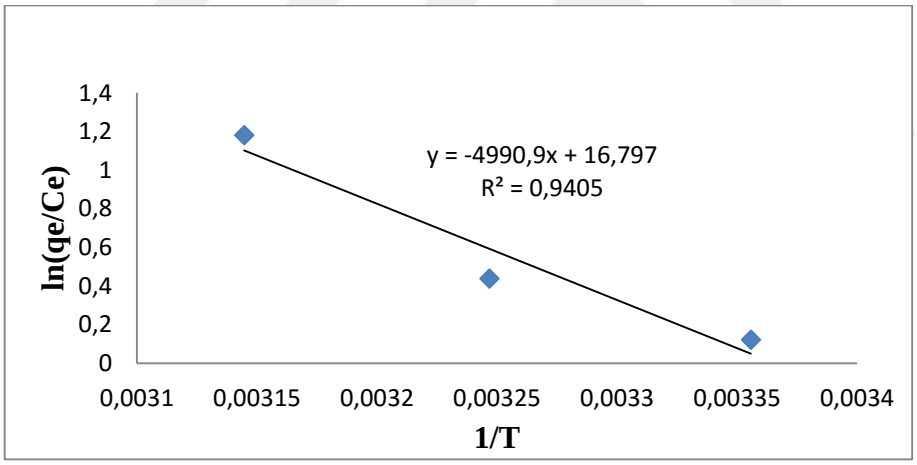
Tablo 5.2. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu İçin İzoterm Verileri

Langmuir İzotermi			**Freundlich İzotermi**		
K_L(L/mg)	**q_m (mg g^{-1})**	**R^2**	**K_F (mg g^{-1} $(L/g)^{1/n}$)**	**n**	**R^2**
0,21	35,97	0,9707	9,49	2,95	0,725

Tablo 5.2'ye göre, Langmuir modeli için maksimum boyar madde miktarı (qm) değeri 35,97 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir sabiti olan K_L (L/mg) değeri de 0,21 olarak bulunmuştur. Freundlich model sabitlerinden K_F adsorpsiyon kapasitesi 9,49 (mg g^{-1} $(L/g)^{1/n}$) ve n adsorplama yoğunluğu ise 2,95 olarak bulunmuştur.

5.3.1.9. Termodinamik

Grafik 5.15 ABÇK üzerine RB boyar maddesinin adsorpsiyonu için, adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla ilişkisine ait Van't Hoff grafiğini göstermektedir.



Grafik 5.15. ABÇK Üzerine RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Prosesi İçin Van't Hoff Grafiği

Grafikte yer alan doğrunun eğimi ($-\Delta H^0/R$) ve kesimi ($\Delta S^0/R$) kullanılarak adsorpsiyon prosesine ait entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre, ABÇK ile RB boyar maddesinin giderimi için ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. RB Boyar Madde Adsorpsiyon Termodinamik Verileri

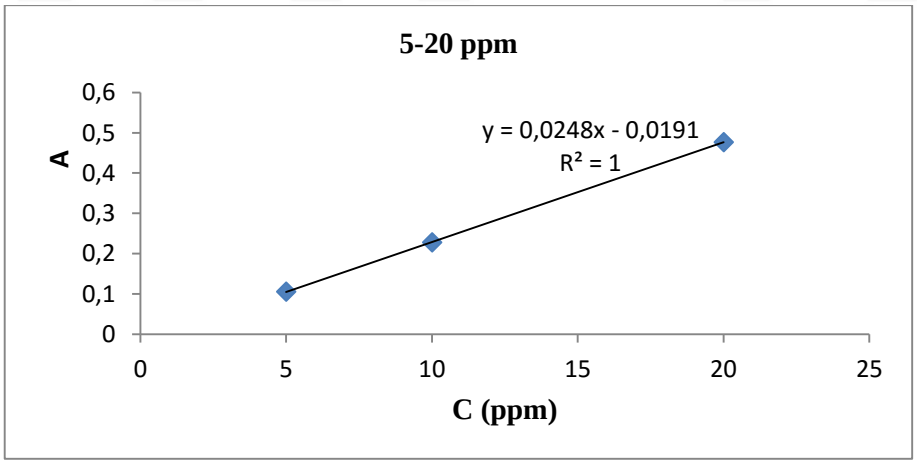
Sıcaklık, K	ΔG^0, kJ mol^{-1}	ΔH^0, kJ mol^{-1}	ΔS^0, J $mol^{-1}K^{-1}$
298	-0,12	41,49	139,65
308	-1,52		
318	-2,91		

Adsorpsiyon prosesinin çalışılan tüm sıcaklıklar için ΔG^0 değerleri 25 °C' de -0.12 kJ mol^{-1}, 35 °C' de -1.52 kJ mol^{-1}, 45 °C' de -2.91 kJ mol^{-1} şeklinde hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. ABÇK ile RB' nin giderimi için ΔH^0 41.49 kJ mol^{-1} bulunmuş ve reaksiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir. ΔS^0 ise 139.65 J $mol^{-1}K^{-1}$ olarak bulunmuş ve katı-çözelti ara yüzeyindeki artan rastgeleliği göstermiştir.

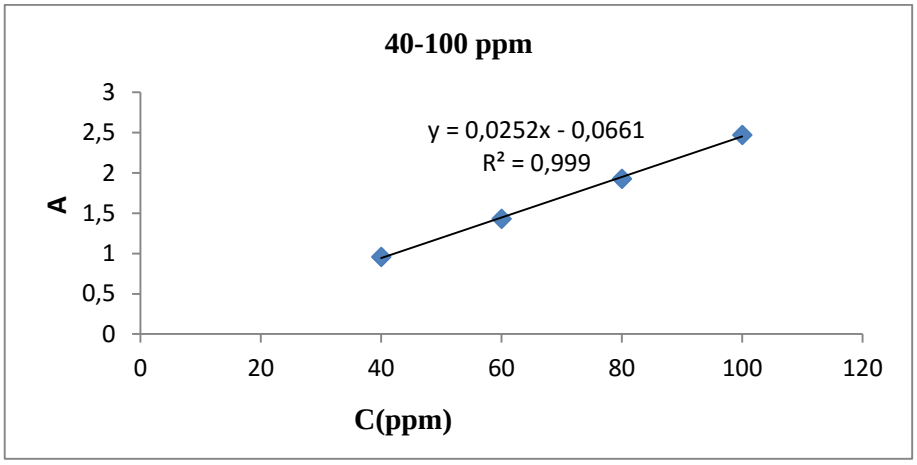
5.3.2. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu

5.3.2.1. Kalibrasyon Eğrisi

RR boyar maddesinin maksimum adsorbans verdiği dalga boyu olarak belirlenen 535 nm dalga boyunda farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin absorbanslarına ait grafikler Grafik 5.16 ve Grafik 5.17' de verilmiştir.



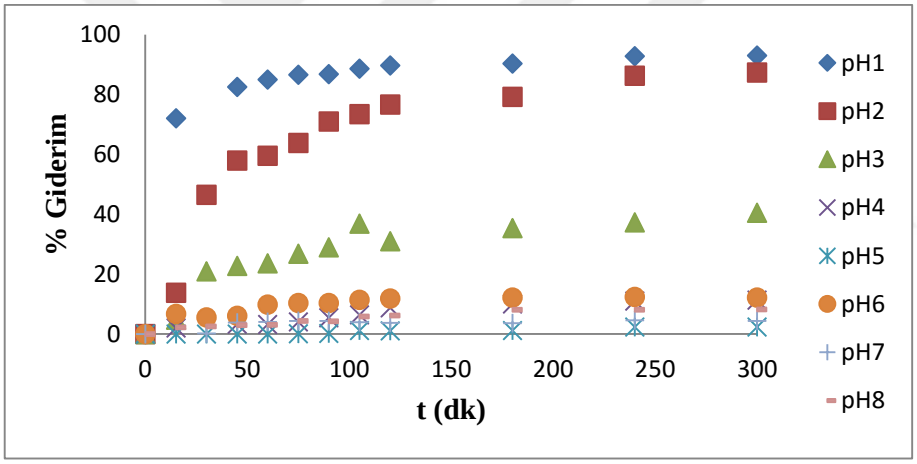
Grafik 5.16. RR Boyar Maddesi İçin 5-20 ppm Kalibrasyon Eğrisi



Grafik 5.17. RR Boyar Maddesi İçin 40-100 ppm Kalibrasyon Eğrisi

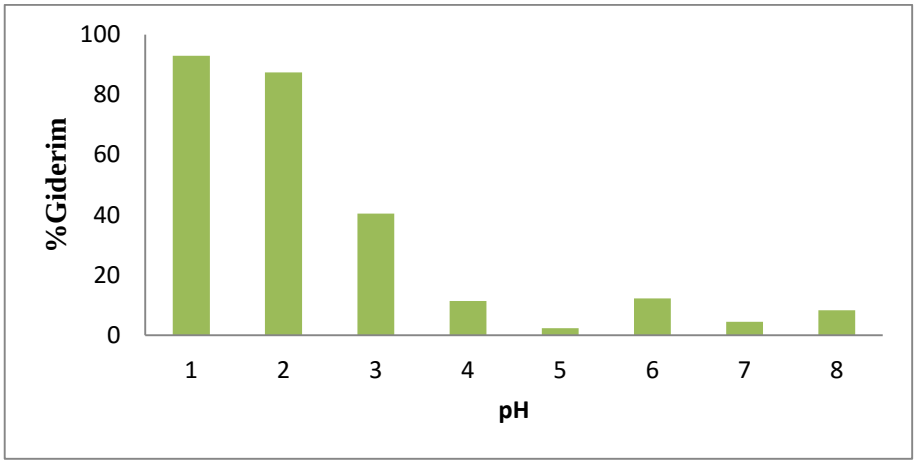
5.3.2.2. pH-Zaman Çalışması

RR'nin ABÇK üzerine adsorpsiyonuna ait başlangıç pH değerine bağlı olarak % giderim değerlerinin zamanla değişimi Grafik 5.18 ve Grafik 5.19'da verilmiştir.



Grafik 5.18. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH'a Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (C_0=50 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, t=300 dk, 120rpm, 25^0C)

Grafik 5.18, her bir pH değeri için zamanla giderim değerlerinde düzenli bir artışın olduğunu göstermektedir. Ayrıca 300 dk'da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı da görülmektedir.

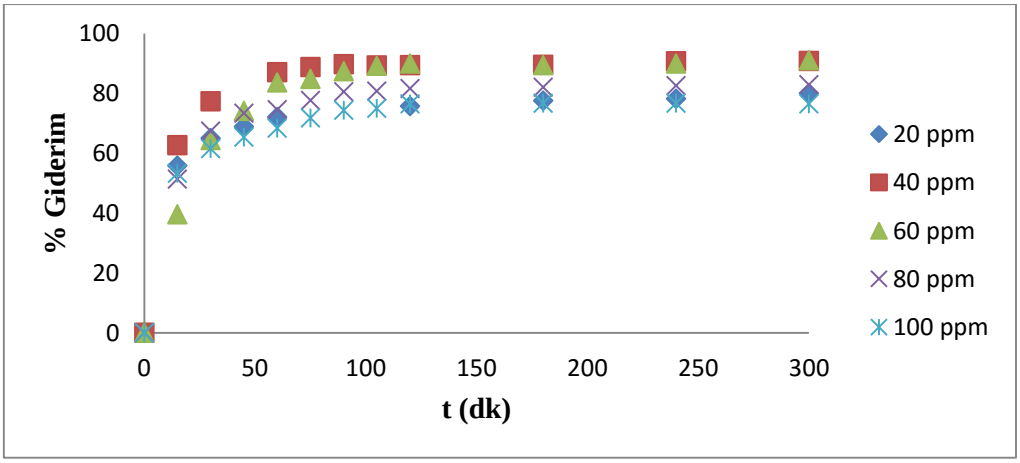


Grafik 5.19. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait pH - % Giderim Grafiği (C_0=50 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, t=300 dk, 120rpm, 25^0C)

300 dk sonunda, her bir pH için elde edilen giderim değerleri Grafik 5.19' da görüldüğü gibi, pH 1' de % 92, pH 2' de % 87, pH 3' de % 40, pH 4' de % 11, pH 5' de % 2, pH 6' de % 12, pH 7' de % 4, pH 8' de % 8 olarak belirlenmiştir. Buna göre; adsorpsiyonla boyar madde giderim yüzdesi en fazla pH 1'de elde edilmiştir.

5.3.2.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Çalışması

Çalışılan her bir konsantrasyon için, RR'nin % gideriminin zamana bağlı değişimi Grafik 5.20'de görülmektedir.

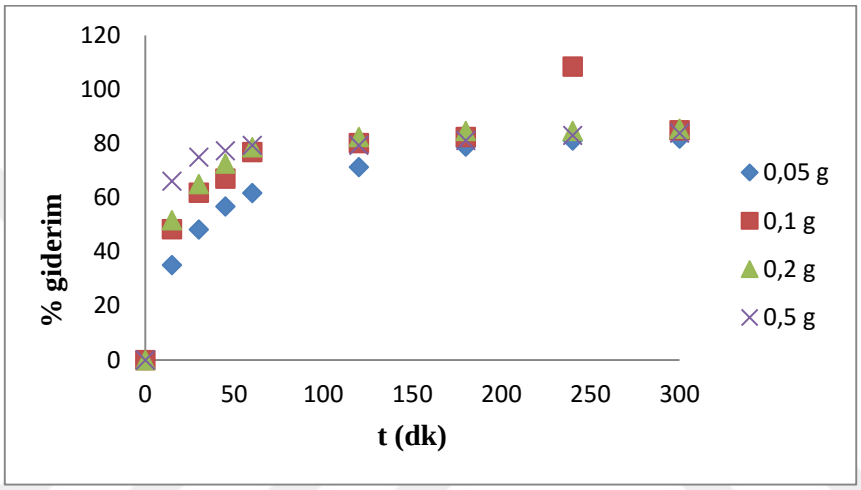


Grafik 5.20. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Konsantrasyona Bağlı % Giderim-Zaman Grafiği (parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, m=0,05 g, V= 50 mL, pH 1 ve t=300 dk , 120rpm, 25^0C)

Grafik 5.20’ ye göre, RR’ nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon gideriminin arttığı görülmüştür. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 20 ppm için % 80, 40 ppm için % 90, 60 ppm için % 91, 80 ppm için % 82 ve 100 ppm için % 76 giderim yüzdesi elde edilmiştir.

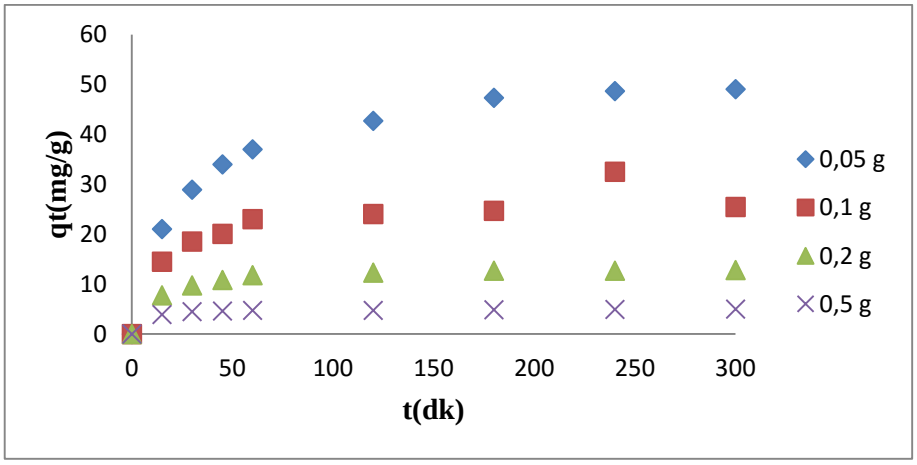
5.3.2.4 Adsorban Miktarı Çalışması

Adsorban miktarı çalışmaları dört farklı miktar (0,05, 0,1, 0,2, 0,5 g) ile yürütülmüştür. Adsorban miktarının RR boyar maddesinin ABÇK üzerine adsorpsiyonuna etkisi zamana bağlı olarak Grafik 5.21’de verilmiştir.



Grafik 5.21. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı Adsorpsiyon Kapasitesi - Zaman Grafiği (C_0=60 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, pH 1, V= 50 mL, t=300 dk, 120rpm, 25^0C)

Adsorban miktarı 0,05 g’da % 81, 0,1 g’da % 82, 0,2 g’da % 85 ve 0,5 g’da %83 giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Adsorban miktarı 0,05 g’ dan 0,5 g’ a artırıldığında ABÇK tarafından adsorplanan madde miktarında çok az artış olduğu belirlenmiştir.

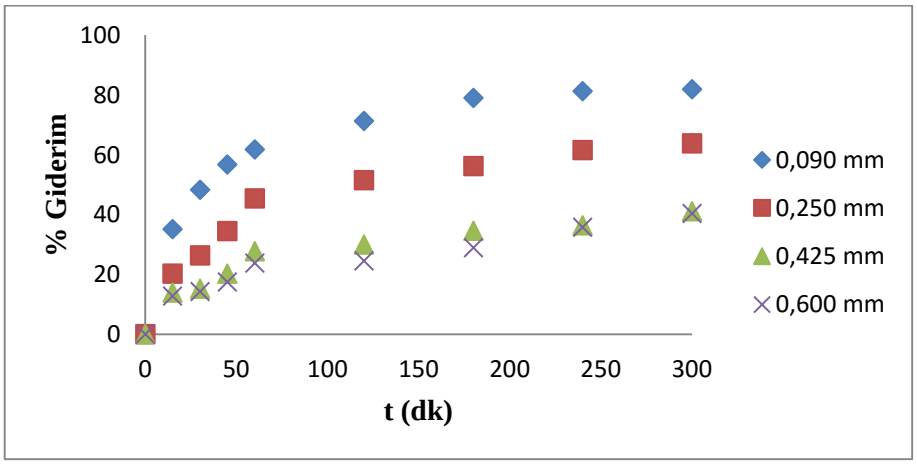


Grafik 5.22. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Miktara Bağlı %Giderim - Zaman Grafiği (C_0=60 mg/L, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, pH 1, V= 50 mL, t=300 dk, 120rpm, 25^0C)

Grafik 5.22' ye göre ise; adsorban miktarı 0,05 g'dan 0,5 g'a artırıldığında adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 0,5 g'a artırıldığında, g adsorban başına tutulan boyar madde miktarı 49,76 mg/g'dan 5,03 mg/g'a düşmüştür. Buna göre; en yüksek adsorplama kapasitesinin 0,05 g adsorban miktarı için elde edildiği belirlenmiştir.

5.3.2.5. Tane Boyutu Çalışması

ABÇK'nın tane boyutunun RR'nin adsorpsiyonuna etkisi zamana bağlı olarak incelenmiş ve deneysel çalışmalar 4 farklı tane boyutunda (0,090-0,250 mm; 0,250-0,425 mm; 0,425-0,600 mm; ve >0,600 mm) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Grafik 5.23'te gösterilmiştir.

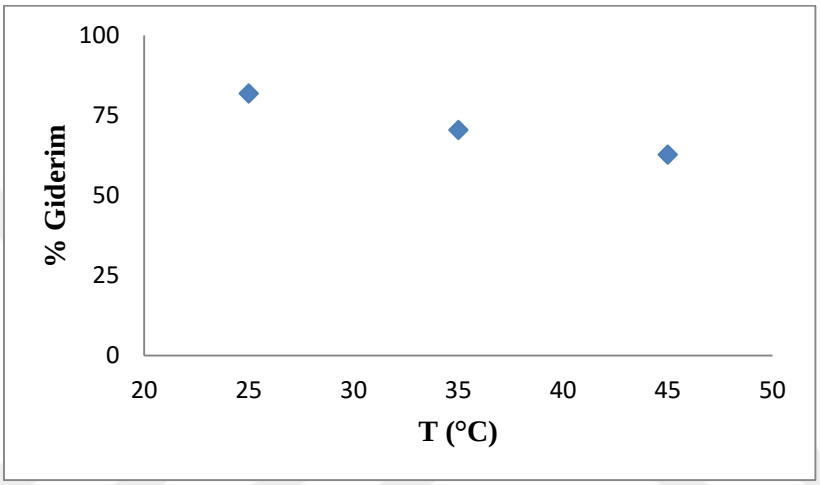


Grafik 5.23. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Boyuta Bağlı %Giderim-Zaman Grafiği (C_0=60 mg/L, m=0,05 g, pH 1, V=50 mL, t=300 dk , 120rpm, 25^0C)

Tane boyutu için yapılan çalışmalarda, giderim yüzdeleri 0,090-0,250 mm tane boyut aralığında % 82, 0,250-0,425 mm' de % 64, 0,425-0,600 mm' de %41, >0,600 için ise % 24 olarak elde edilmiştir. Tanecik boyutu >0,600 mm'den 0,090-0,250 mm'ye doğru küçüldükçe gideriminin arttığı görülmüştür. Buna göre; çalışmalarda 0,090 mm gözenekli elek üstünde kalan tanacik boyutuna sahip adsorban madde kullanılmıştır.

5.3.2.6. Sıcaklık Çalışması

ABÇK üzerine RR boyar maddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren sıcaklık ile giderimin değişimi Grafik 5.24' te verilmiştir.

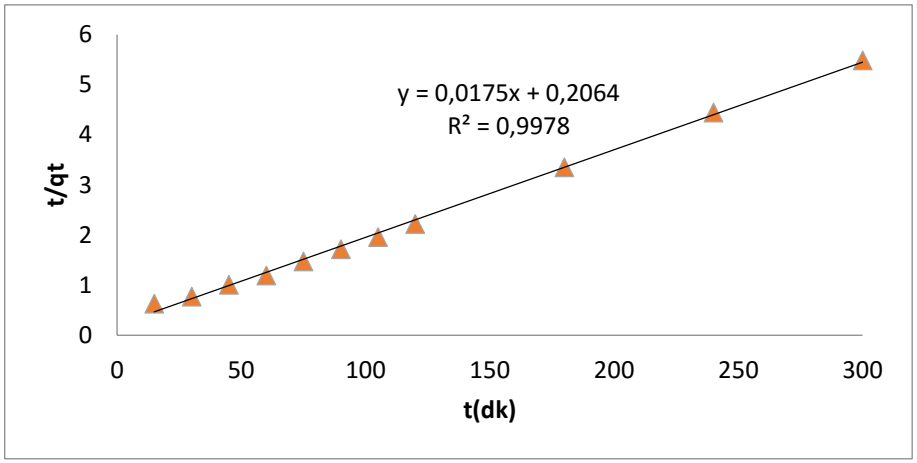


Grafik 5.24. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait %Giderim-Sıcaklık Grafiği (C_0=60 mg/L, m=0,05 g, parçacık büyüklüğü; 0,090-0,250 mm, pH 1,V=50 mL, t=300 dk,120rpm)

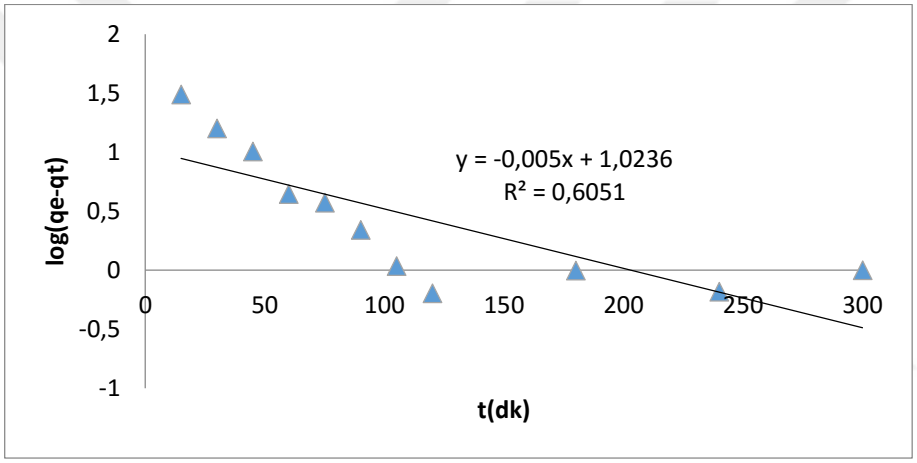
Grafik 5.24' e göre, 25^{0}C' de % 82, 35^{0}C' de % 70 ve 45^{0}C' de % 63' lük giderim yüzdesi elde edilmiştir. Buna göre; sıcaklığın artmasıyla giderim miktarında azalma olduğu ve adsorpsiyon reaksiyonun ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

5.3.2.7. Kinetik

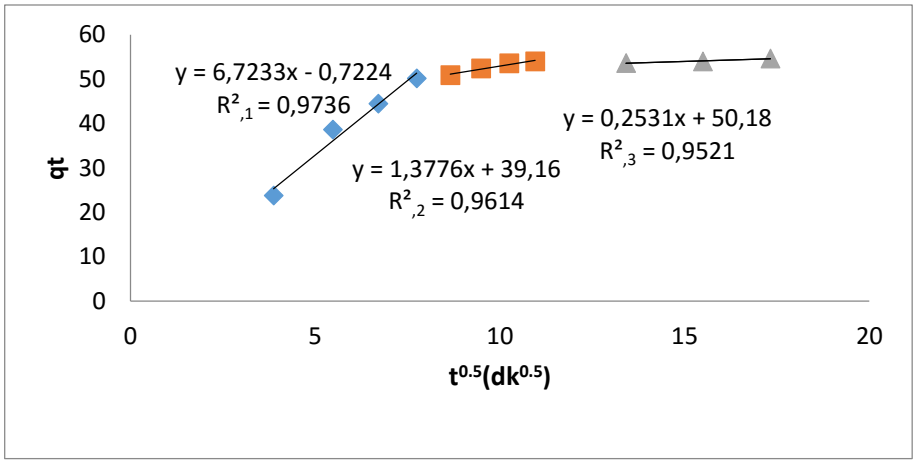
ABÇK üzerine RR boyar maddesinin adsorpsiyonunun zamana karşı davranışını belirlemek için yapılan kinetik çalışmalarına ait yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri Grafik 5.25, Grafik 5.26 ve Grafik 5.27'de verilmiştir.



Grafik 5.25. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Grafiği



Grafik 5.26. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Grafiği



Grafik 5.27. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Partikül İçi Difüzyon Modeli Kinetik Verileri

Ayrıca kinetik modellere ait katsayılar Tablo 5.4 ve Tablo 5.5' te yer almaktadır.

Tablo 5.4. RR Boyar Madde Adsorpsiyonu İçin Kinetik Verileri

	Yalancı Birinci Derece Kinetik Model			**Yalancı İkinci Derece Kinetik Model**		
$q_{e,\ den}$ (mg g^{-1})	k_1 (x10^3) (dk^{-1})	$q_{e,\ hes}$ (mg g^{-1})	R^2	k_2 (x10^3) (g mg^{-1} dk^{-1})	$q_{e\ ,hes}$ (mg g^{-1})	R^2
54,63	11,52	10,56	0,6051	1,48	57,14	0,9978

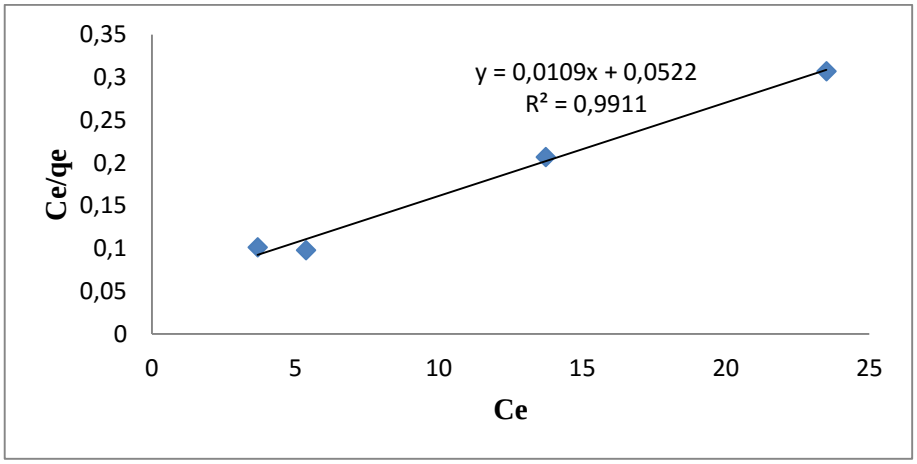
Tablo 5.5. RR Boyar Madde Adsorpsiyonu Kinetik Verileri (Devam)

Partikül İçi Difüzyon Modeli		
R^2	k_{int} (mg $g^{-1}min^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})
$R^2_{,1}$ =0,9736	6,72	-0,72
$R^2_{,}2$=0,9614	1,38	39,16
$R^2_{,}3$=0,9521	0,25	50,18

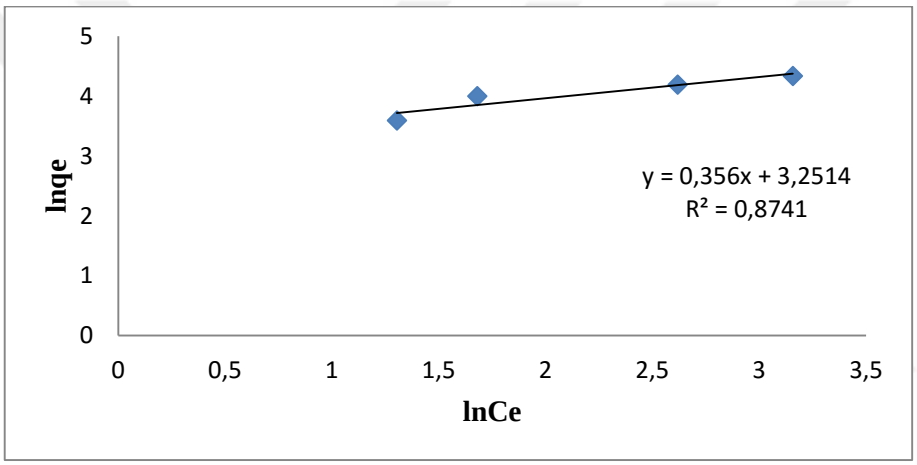
Kinetik modellere ait R^2 değerleri incelendiğinde en yüksek değer yalancı ikinci derece modelin sahip olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun ikinci derece kinetiğe uyduğu görülmüştür. Partikül içi difüzyon modeli için çizilen Grafik 5.27' deki, adsorpsiyonunun çoklu doğrusallığı, adsorpsiyon prosesinin üç adımda açıklanabileceğini göstermektedir. Her doğrusal kısmın eğimi incelendiğinde, daha yüksek bir eğimin daha hızlı bir adsorpsiyon prosesini gösterdiği belirlenir (Huang vd, 2018:12645). Birinci kademe yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği en hızlı basamaktır. İkinci kademe ise; hızı belirleyen, partikül içi difüzyonun gerçekleştiği basamaktır. Üçüncü kademe son basamak olup partikül içi difüzyon hızının oldukça düştüğü basamaktır (Okur,2013:783)

5.3.2.8. İzotermler

Yapılan çalışmada ABÇK ile RR boyar maddesinin denge adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon prosesine ait grafikler Grafik 5.28 ve Grafik 5.29' da gösterilmiştir.



Grafik 5.28. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Langmuir Denge modeli Verileri Grafiği



Grafik 5.29. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Freundlich Denge modeli Verileri Grafiği

Langmuir izotermi için R^2 değeri 0,9911, Freundlich izotermi için ise 0,8741 olarak bulunmuştur. En yüksek R^2 değerine göre; adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.

Denge modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.6'da verilmiştir.

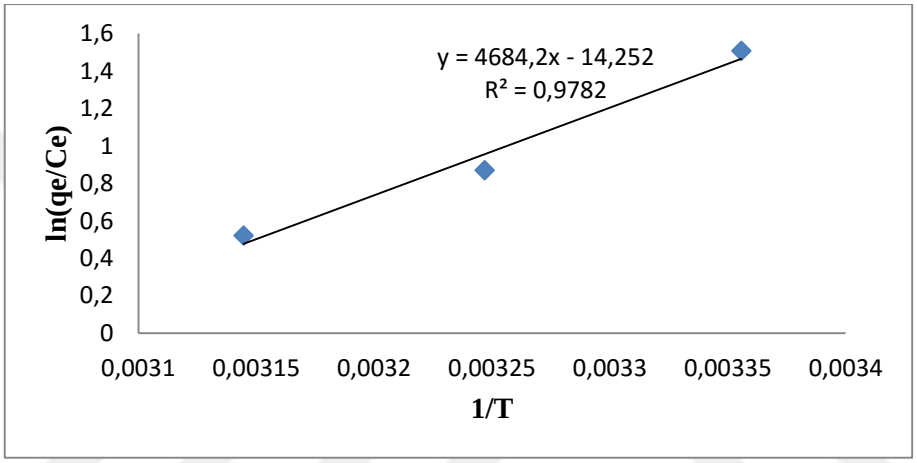
Tablo 5.6. RR Boyar Madde Adsorbsiyonu İzotermleri Verileri

Langmuir İzotermi			**Freundlich İzotermi**		
K_L(L/mg)	**q_m (mg g^{-1})**	**R^2**	**K_F (mg g^{-1} $(L/g)^{1/n}$)**	**n**	**R^2**
0,21	91,74	0,9911	25,83	2,81	0,8741

Tablo 5.6'ya göre, Langmuir modeli için (q_m) değeri 91,74 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir sabiti olan K_L (L/mg) değeri de 0,21 olarak bulunmuştur. Freundlich model sabitlerinden K_F adsorpsiyon kapasitesi 25,83 (mg g^{-1} $(L/g)^{1/n}$) n değeri ise 2,81 olarak bulunmuştur.

5.3.2.9. Termodinamik

ABÇK üzerine RR boyar maddesinin adsorpsiyonu için termodinamik analizler yapılmıştır. ABÇK üzerine RR' nin adsorpsiyonu için, adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren Van't Hoff grafiği Grafik 5.30'da gösterilmiştir.



Grafik 5.30. ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Ait Van't Hoff Grafiği

Termodinamik sabitler Tablo 5.7'de sıralanmıştır.

Tablo 5.7. RR Boyar Madde Adsorpsiyonu Termodinamik Verileri

Sıcaklık, K	ΔG^0, kJ mol^{-1}	ΔH^0, kJ mol^{-1}	ΔS^0, J $mol^{-1}K^{-1}$
298	-3,63	-38,94	-118,49
308	-2,44		
318	-1,26		

Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini gösteren ΔG^0 degerleri 25 °C' de -3.63 kJ mol^{-1}, 35 °C' de -2.44 kJ mol^{-1} ve 45 °C' de -1.26 kJ mol^{-1} şeklinde hesaplanmıştır. ABÇK ile RR' nin giderimi için ΔH^0 -38.94 kJ mol^{-1} olarak bulunmuş ve reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir. ΔS^0 ise -118.49 J $mol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmış ve ara

yüzeydeki adsorbat moleküllerinin çözelti fazındakilere göre daha düzenli olduğunu göstermiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sağlıklı, temiz ve kullanılabilir su kaynaklarının büyük ölçüde azaldığı günümüzde, atık sulardan kirleticilerin giderilerek kullanılabilir suların elde edilmesi oldukça önemli bir konudur. Söz konusu giderim işlemlerinde adsorban olarak birçok maddenin sentezi ve geliştirilmesi yaygın olsa da, doğal atık ürünlerin kullanılması, hem atık yönetimi açısından hem de ucuz maliyet açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda, yapılan çalışma ile, atık sulara karışarak çevre ve canlılar için tehlikeye sebep olan kirleticilerden biri olan boyar maddelerin, atık balkabağının kabuk ve çekirdeklerinin kabuklarını içeren adsorban ile giderilmesi incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonunda elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Adsorban olarak seçilen balkabağı atıklarının, endüstriyel atık sulardaki kirlilikleri giderebilme potansiyelinin ve giderim şartlarının belirlenmesinin önemi ortaya konmuştur.
- Sıfır yük noktası analizi ile adsorban maddenin sıfır yük noktası belirlenmiş ve ABÇK'nin sıfır yük noktası 24 saat sonundaki analiz sonucuna göre 5,9 olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon proseslerinde çözeltilerin başlangıç pH'ı, pHsn'dan daha düşük olursa adsorban proton yüklenir. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin artması sebebiyle anyonik (negatif yüklü) boyaların adsorpsiyonunu desteklediği bilinmektedir. Adsoprsiyon çözeltisinin pH_i, pH_{sn} 'den büyük olduğu zaman elektrostatik itme gücün artması sebebiyle anyonik boyaların adsorpsiyonlarını sınırlamıştır (Naveen vd.,2011:467; Kumar vd.,2010:53; Cardoso vd.,2011:1238)

- ABÇK'nin içerdiği fonksiyonel gruplar, FTIR-ATR spektroskopi ile adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası için analiz edilmiştir. Buna göre; spektrumlar incelendiğinde; farklı yoğunluklarda benzer spektrum profillerini gösterdikleri görülmüştür. Asitli ortamın da adsorbanın kimyasal yapısında herhangi önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında benzer sonuçlara rastlanmıştır (Mahmoodi.vd., 2010:142, Çelekli, 2013:21).
- SEM analizi ile ABÇK'nin adsorpsiyon işlemi öncesindeki ham hali ve pH 1 ve pH 3' lük sulu çözeltilere maruz kaldığındaki gözenek yapılarının değişimi incelenmiştir. Buna göre; ham halde daha kapalı ve düzensiz gözenek yapısına sahip olan ABÇK'nin, pH 1 ve pH 3' lük sulu çözeltilere maruz kaldıktan sonra açık ve düzenli gözenek yapısının oluştuğu görülmüştür. Bu gözenekli yapıların oluşmasının boyar madde adsorpsiyonu için zemin oluşturduğu yorumlanmıştır. Literatür çalışmaları kısmında verilen örnek çalışmaların çoğunda benzer durumlara rastlanmıştır.

- ABÇK'nin termogravimetrik analizi, adsorbe suyun uzaklaşması, kütle kayıpları, parçalanma basamakları ve bozunma hızları gibi ile farklı sıcaklıklarda meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Literatürde benzer sonuçlara rastlanmıştır (Ceylan vd., 2020:13).
- Kullanılan RB ve RR boyar maddelerinin ABÇK üzerine adsorpsiyonu için giderimin en yüksek olduğu pH değerleri, RB için pH 3, RR için ise pH 1 olarak belirlenmiştir.
- ABÇK ile boyar maddelerin adsorpsiyonunda, proseslerin dengeye ulaşma süreleri RB için 180 dk, RR için ise 300 dk olarak belirlenmiştir.
- Başlangıç boyar madde konsantrasyonun zamanla giderimine ait sonuçlar incelendiğinde, RB boyar maddesi için boyar madde konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesinin azaldığı görülmüştür. RR boyar maddesi için ise; 20 ppm'den 40, 60 ve 80 ppm' e çıkıldıkça giderimin arttığı fakat, 100 ppm'de tekrar düştüğü görülmüştür.
- Adsorban miktarının adsorpsiyon proseslerine etkisi incelendiğinde; her iki boyar madde için adsorban miktarı arttıkça giderimlerin arttığı fakat, g adsorban başına tutulan boyar madde miktarının azaldığı belirlenmiştir. Adsorplama kapasitesi kıyaslamasına göre; çalışmalarda kullanılan en düşük adsorban miktarı olan 0.05 g için en yüksek değerler elde edildiğinden bu miktar en iyi sonuç olarak belirlenmiştir.
- Tane boyutunun ABÇK adsorbanının üzerinde RB ve RR' nin adsorpsiyonuna etkisi çalışmalarında, artan tane boyutuyla yüzde giderim değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Buna göre; en yüksek giderime, en küçük tane boyu aralığı olan 0,090-0,250 mm adsorban boyutunda ulaşıldığı belirlenmiştir.
- Yapılan çalışmalarda, ortam sıcaklığının artmasıyla, RB boyar madde gideriminin arttığı, RR boyar madde gideriminin ise azaldığı görülmüştür. Literatürde benzer şekilde, aynı adsorbanla çalışılan farklı iki renk reaktif boyanın sıcaklığa karşı farklı tepkiler verdiği görülmüştür (Alkaragülli, 2014:12; Martini vd., 2018:10)
- Yapılan çalışmada, RB ve RR boyar maddelerinin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için

yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerle beraber partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Her iki boya çalışmasında R^2 değerleri kıyaslandığında, yalancı ikinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinin yalancı birinci derece kinetik modele ait değerlerden daha yüksek olduğu ve bu nedenle reaksiyonların yalancı ikinci derece hız denklemine uyduğu açıklanmıştır. ABÇK üzerine RB, RR boyar maddesinin R^2 değerlerine göre adsorpsiyon mekanizmasının intra-partikül difüzyon modelinede uygun olduğu belirlenmiştir (WU vd.,2009:8). Yapılan çalışmada, RB ve RR boyar maddelerinin adsorpsiyon

kinetiğini tanımlamak parçacık içi difüzyon hızının adsorpsiyonda sınırlayıcı olmadığı sonucuna varılmıştır. İlerleyen aşamalarda yapılan kinetik değerlendirmelerde ise yalancı ikinci derece hız eşitliğinin hız eğrilerinde yüksek korelasyonla temsil edildiği belirlenmiştir (Aytan,2010:56)

- Termodinamik çalışmalarına göre; ABÇK'nin üzerine RB boyar maddesinin adsorpsiyonunda, ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu ve bu değerlerin sırasıyla adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve katı-çözelti ara yüzeyindeki artan rastgeleliği gösterdiği belirlenmiştir (Chowdhury vd., 2011:166). ABÇK ile RR boyasının giderimi için ise; ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif olduğu ve bu negatif değerlerin sırasıyla adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu ve katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin çözelti fazındakilere göre daha düzenli olduğunu gösterdiği belirlenmiştir. Her iki boyar madde adsorpsiyon prosesinin çalışılan tüm sıcaklıklarda ΔG^0 değerlerinin negatif olarak bulunması, bu adsorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Al-Sadoon, 2021:10).

- Yapılan çalışmada ABÇK ile RR ve RB boyar maddelerinin adsorpsiyonunun denge izotermleri Langmuir ve Freundlich modelleri ile açıklanmıştır. Çalışılan adsorpsiyon proseslerinin denge verileri, her iki boyar madde için, Langmuir izotermine uygun olarak bulunmuştur. ABÇK İle RB Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu sonunda Tablo 5.2. görüldüğü gibi Langmuir izotermi yüksek bir korelasyona (R^2 =0,9707) sahiptir. Aynı şekilde ABÇK İle RR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu sonucu elde edilen Tablo 5.6.'da Langmuir izotermi oldukça yüksek bir korelasyon (R^2 =0,9911) değerine sahiptir. Bu korelasyon ABKÇ'nin tek tabakalı ve homojen bir adsorpsiyon modelini önemli ölçüde desteklediğini göstermektedir. Litaratürde benzer örneklere rastlanmıştır (Aytan,2010: 58)

Ek olarak;

- Seçilen adsorbanın hiçbir aktivasyona uğratılmadan ham haliyle kullanılması maliyet açısından avantajlı olarak görülmektedir. Aktivasyonun giderime etkisini belirlemek için, ABÇK farklı kimyasal ve ısıl aktivasyonlara uğratılarak da çalışmalar yapılabilir.
- ABÇK ham haliyle ve/veya aktive edilmiş haliyle farklı boyar maddeların ya da metal gibi kirleticilerin gideriminde kullanılarak etkinliği araştırılabilir.
- Suni değil gerçek tekstil atık suyu ile çalışmalar denenebilir.
- Farklı oranlarda karıştırma yapılabilir.(Gerçek balkabağı-kabuk oranı için)

KAYNAKÇA

Adegoke, KA & Bello, OS. (2015). Adsorban olarak tarımsal atıkları kullanarak boya tutma. *Su Kaynakları ve Sanayi , 12* , 8-24.

Adeyemo AA, Adeoye IO., & Bello OS. (2015) Adsorption of dyes using different types of clay: *a review. Appl Water Sci. doi:*10.1007/s13201-015-0322-y

Ahmed, M. J. K., & Ahmaruzzaman, M. (2016). A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, *10*, 39-47.

Aksu, Z. (2001) Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature. *Sep Purif Technol* 21:285–294

Al-Ghouti, MA, Khraisheh, MAM, Allen, SJ., & Ahmad, MN. (2003). Tekstil atık sularından boyaların uzaklaştırılması: iki atomlu toprağın fiziksel özellikleri ve adsorpsiyon mekanizmaları üzerine bir çalışma. *Çevre yönetimi dergisi* , 69 (3), 229-238.

Alkaragülli, MB (2014). Tekstil boyalarının (maksilon mavisi ve metil turuncu) tarih taşları aktif karbon ile çıkarılması. *Int J Adv Res Chem Sci* , 1 (1), 48-59.

Al-Sadoon, AA, Muhammed, MR., & Al-Tameemi, MS (2021). Bakla kabuğu kullanılarak atıksudan metil yeşil boyanın adsorpsiyonu Atık: Kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Materials Today: Proceedings.*

Allen SJ., & Koumanova B. (2005) Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). *J Univ Chem Technol Metallurgy* 40:175–192

Aoki, T., & Munemori, M. (1982). Recovery of chromium (VI) from wastewaters with iron (III) hydroxide—I: adsorption mechanism of chromium (VI) on iron (III) hydroxide. *Water Research*, 16(6), 793-796.

Asl, S. M. H., Masomi, M., Hosseini, M., Javadian, H., Ruiz, M., & Sastre, A. M. (2017). Synthesis of hydrous iron oxide/aluminum hydroxide composite loaded on coal fly ash as an effective mesoporous and low-cost sorbent for Cr (VI) sorption: fuzzy logic modeling. *Process safety and environmental protection*, *107*, 153-167.

Atlas Big (2021). Ülkelere Göre Dünya Kabak Üretimi [Erişim:02.12.2021, https://www.atlasbig.com/tr/ulkelerin-bal-kabagi-uretimi]

Aydin Şamdan, C. (2013). *Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Aydin YA, & Aksoy ND (2009) Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics. *Chem Eng J* 151:188–194

Aytan, N. (2010). *Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri.* İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Babel S., & Kurniawan T A. (2003) Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water, *J. Hazard. Mater.*, 9, 219-243

Bahjaat, N. (2018). Polianilin/hindistan cevizi kabuğu bazlı adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda kullanımı. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.

Bal, D., Özer, Ç., & İmamoğlu, M. (2021). Green and Ecofriendly Biochar Preparation from Pumpkin Peel and Its Usage as an Adsorbent for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. Water, *Air, & Soil Pollution*, 232(11), 1-16.

Bayrak, Y., & Uzgör, R.(2008) *Portakal Kabuğu Külü Üzerine Remazol Blue Boyasının Adsorpsiyonu*.(Yüksek Lisans Tezi,Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Bektaş, N., Ağım, B. A., & Kara, S. (2004). Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous materials*, 112(1-2), 115-122

Bergmann, C. P., & Machado, F. M. (Eds.). (2015). *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications* (pp. 1-105). New York: Springer International Publishing.

Berkem, A. R. & Baykut, S., 1980, *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-815.

Belviso, C., Cavalcante, F. & Fiore, S. (2010). İtalyan kömür uçucu külünden zeolit sentezi: damıtılmış su yerine deniz suyu kullanılarak kristalizasyon sıcaklığındaki farklılıklar. *Atık yönetimi , 30 (*5), 839-847.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, *157*(2-3), 277-296.

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). Su arıtma uygulamaları için aktif karbonun modifikasyon yöntemlerine genel bir bakış. *Kimya Mühendisliği Dergisi , 219* , 499-511.

Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., & Witek-Krowiak, A. (2015). Su arıtma için çok yönlü biyokütle olarak tarımsal atık kabukları – Bir inceleme. *Kimya Mühendisliği Dergisi , 270* , 244-271.

Bianchi, A., Micheloni, M., & Paoletti, P. (1991). Thermodynamic aspects of the polyazacycloalkane complexes with cations and anions. *Coordination chemistry reviews*, *110* (1), 17-113.

Bough, W. A., Salter, W. L., Wu, A. C. M., & Perkins, B. E. (1978). Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. Chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products. *Biotechnology and Bioengineering*, *20* (12), 1931-1943.

Brant, S. R. (2007). Genome-wide association study identifies new susceptibility loci for Crohn disease and implicates autophagy in disease pathogenesis. *Nature genetics*, *39* (5), 596-604.

Browning, B.L., (1963). "The Chemistry of Wood", Interscience Pub., New York, London. s. 689

Büyükada, M. (2019). Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, *34*(4), 2033-2044.

Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B., ... & Pereira, S. F. (2011). Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, *92*(4), 1237-1247.

Celik, M. S., & Ersoy, B. (2004). Mineral nanoparticles: electrokinetics. In *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (pp. 1991-2005). Marcel-Dekker Inc New York.

Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F. & Zer, A.Ö. (2020). Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve Çay Ağından Makromoleküllerin İzolasyon Verimi Üzerine Alkali Ön İşlem Parametrelerinin Etkisi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi , 13* (3), 1004-1015.

Chincholi, M., Sagwekar, P., Nagaria, C., Kulkarni, S., & Dhokpande, S. (2014). Removal of dye by adsorption on various adsorbents: a review. *Int. J. Sci. Eng. Technol Res, 3*, 835-840.

Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, *265*(1-3), 159-168.

Çelekli, F., & Çiçek, E. (2013). *Reactive red 120'nin balkabağı (Cucurbita moschata) kabuğu ile giderimi* (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).

Çengeloğlu, Y.(1991) Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD, Doktora Tezi, Konya,* ss.1-20

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, *93*(1-3), 135-224.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., & Mer'Eb, M. (2002). Düşük maliyetli, bol miktarda bulunan adsorbanlar kullanılarak endüstriyel atık sularda kromun (VI) seçici adsorpsiyonu. *Çevre araştırmalarındaki gelişmeler* , *6* (4), 533-540.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Atık su arıtımı için düşük maliyetli sorbentlerin özellikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri: Bir inceleme. *Sürdürülebilir Malzemeler ve Teknolojiler* , *9* , 10-40.

Demir, A., & Seventekin, N. (2009). Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *3*(2), 92-103.

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

Demiral, İ., & Şamdan, CA (2016). H3PO4 kullanılarak kabak çekirdeği kabuğundan aktif karbonun hazırlanması ve karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik* , *17* (1), 125-138.

Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*, *167*(1-3), 1-9.

Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics* (*with cd containing computer MATLAB programs)* (Vol. 2). World Scientific.s.889

Dotto, G. L., Costa, J. A. V., & Pinto, L. A. D. A. (2013). Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from Spirulina sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*(4), 1137-1143.

Draget, K. I., & Taylor, C. (2011). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, *25*(2), 251-256.

Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* (Vol. 55, pp. 327-329).

El-Halwany, M. M. (2010). *Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). Desalination*, *250*(1), 208-213.

Erdem, B. (2010). *Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).s.182

Erdem, E., Karapınar, N., & Donat, R. (2004). Doğal zeolitler tarafından ağır metal katyonlarının uzaklaştırılması. *Kolloid ve arayüz bilimi dergisi , 280* (2), 309-314.

Erkut, E., (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderim*i. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi.

Ertugay, N. (2018). Buğday Kepeği Kullanılarak Crystal Violet (CV) Boyar Maddesinin Giderimi: Kinetik Çalışmalar. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *11*(3), 435-450.

Frantz, TS, Silveira, N., Quadro, MS, Andreazza, R., Barcelos, AA, Cadaval, TR & Pinto, LA (2017). Bakır maden suyundan kitosan filmler tarafından Cu(II) adsorpsiyonu ve matris etkileri. *Çevre Bilimi ve Kirlilik Araştırması , 24* (6), 5908-5917.

Geyer, U., Heinze, T., Stein, A., Klemm, D., Marsch, S., Schumann, D., & Schmauder, H. P. (1994). Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, *16*(6), 343-347.

Gezer, B., & Ersoy, Y. (2018). Atıksuların Temizlenmesi İçin Çevre Dostu Yeni Adsorban Olarak Keçiboynuzu tozunun Kullanıldığı Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyon Davranışı: Tepki Yüzey Metodolojisi ile optimizasyon. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi , 11* (2), 306-320.

Ghaedi, M., Ghazanfarkhani, M. D., Khodadoust, S., Sohrabi, N., & Oftade, M. (2014). Acceleration of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from dross licorice by ultrasonic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering chemistry, 20*(4), 2548-2560.

Ghodbane H, Hamdaoui. (2010) Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H2O2 and UV/Fe(II) processes. *Chem Eng J 60*:226–231

Gong R., Zhu S., Zhang D., Chen J., Ni S, & Guan R. (2008) Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. Desalination *230* (1-3), 220-228.

Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science, 271*(2), 321-328.

Gündoğdu, A. (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).

Hernández-Montoya, V., Pérez-Cruz, MA, Mendoza-Castillo, DI, Moreno-Virgen, MR, & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Zeolitik yapılar üzerinde boyaların ve ağır metallerin rekabetçi adsorpsiyonu. *Çevre yönetimi dergisi , 116 ,* 213-221.

Ho YS (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics 59*:171–177

Ho, YS (2006). Adsorpsiyon sistemleri için ikinci dereceden modellerin gözden geçirilmesi. *Tehlikeli maddeler dergisi , 136* (3), 681-689.

Huang, Y., Lee, X., Grattieri, M., Macazo, F. C., Cai, R., & Minteer, S. D. (2018). A sustainable adsorbent for phosphate removal: modifying multi-walled carbon nanotubes with chitosan. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12641-12649.

Hunter, J. C. (1981). Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO2. *Journal of Solid State Chemistry, 39*(2), 142-147.

Jamshidi, M., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., & Bazrafshan, AA (2016). ZnO'nun sonokimyasal destekli hidrotermal sentezi: Üçlü toksik organik boyanın eş zamanlı ultrason destekli adsorpsiyonu için Cr nanoparçacıkları yüklü aktif karbon: türev spektrofotometrik, optimizasyon, kinetik ve izoterm çalışması. *Ultrasonik sonokimya , 32* , 119-131.

Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., & Chen, Z. L. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials, 170*(1), 332-339.

Kadokawa, J. I., Saitou, S., & Shoda, S. I. (2005). Preparation of alginate-polymethacrylate hybrid material by radical polymerization of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate. *Carbohydrate polymers, 60*(2), 253-258.

Karaboyacı, M. (2010). Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu *(Doctoral dissertation, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü)*.

Karadag, D. (2007). Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: *The application of nonlinear regression analysis. Dyes and Pigments, 74*(3), 659-6

Karakuş, S. (2011). *Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi.* Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.s17

Karnitz Jr, O., Gurgel, LVA, De Melo, JCP, Botaro, VR, Melo, TMS, de Freitas Gil, RP, & Gil, LF (2007). Kimyasal olarak modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi ile sulu tek metal çözeltisinden ağır metal iyonunun adsorpsiyonu. *Biyolojik kaynak teknolojisi , 98* (6), 1291-1297

Kasprzyk-Hordern, B. (2004). Alümina kimyası, sulu çözeltideki reaksiyonlar ve su arıtımında uygulaması. *Kolloid ve arayüz bilimindeki gelişmeler , 110* (1-2), 19-48.

Kaya, N., Yücel, A. T., Konkan, A., Mocur, D., & Gültekin, M. (2011). Ceviz Kabuğu Ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University, 26*(3).

Keskinler, B., Çakıcı, A., & Yıldız, E. (1998). Çevre mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları. *Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, Erzurum, 35*, 148-175.

Kılıç, F. (2014). Tarımsal atık ile adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenmesi *(Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Köklü, R., & Özer, Ç. (2018). Remazol Brillant Blue R (RBBR) boyarmaddesinin düşük maliyetli bir adsorban olan sigara külü ile giderimi. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22*(2), 174-180.

Kowalkowska, A. & Jóźwiak, T. (2019). Sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir sorbent olarak kabak (Cucurbita pepo) tohum kabuğunun kullanılması. *Selüloz , 39* , 3-5.

Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 4*(2), 1460-1472.

Kumar, K. V., & Porkodi, K. (2006). Relation between some two-and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of hazardous materials, 138*(3), 633-635.

Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination, 261*(1-2), 52-60.

Kumar, A., Stoica, BA, Loane, DJ, Yang, M., Abulwerdi, G., Khan, N., & Faden, AI (2017). Mikroglial kaynaklı mikropartiküller, travmatik beyin hasarından sonra nöroinflamasyona aracılık eder. *Nöroinflamasyon Dergisi , 14* (1), 1-17.

Kurtoğlu, A. E., & Atun, G. (2006). Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Separation and purification technology, 50*(1), 62-70.

Kroschwitz, J.I., 1992. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, John Wiley&Sons, Fourth Edition, 4, 1015-1035.

Langmuir, I. (1916). Katıların ve sıvıların yapısı ve temel özellikleri. Bölüm I. Katılar. *Amerikan kimya derneği dergisi , 38* (11), 2221-2295.

Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., & Guo, S. (2008). Tütün, atık sudan Pb (II)'nin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorbandır: Denge ve kinetik çalışmalar. *Sanayi bitkileri ve ürünleri , 28* (3), 294-302.

Mahmoodi, NM, Arami, M., Bahrami, H., & Khorramfar, S. (2010). Yeni biyosorbent (Kanola kabuğu): Farklı katyonik boya konsantrasyonlarında yüzey karakterizasyonu ve boya çıkarma yeteneği. *Tuzdan arındırma , 264* (1-2), 134-142.

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

Martini, BK., Daniel, TG., Corazza, MZ., & Carvalho, AE (2018). Kazan kalıntısından hazırlanan aktif karbon üzerinde metil turuncu ve tartrazin sarı adsorpsiyon: kinetik, izotermler, termodinamik çalışmalar ve malzeme karakterizasyonu. *Çevre Kimya Mühendisliği Dergisi , 6* (5), 6669-6679.

Mehta, D., Mazumdar, S., & Singh, S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—a review. *J Water Process Eng 7*: 244–265

Müjgan, O. K. U. R. (2013). Tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerin yumurta kabukları ile giderimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *28*(4).

Namal, Ö.Ö. (2018). Kayısı Çekirdeği Kabukları İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Partikül Boyutunun Etkisi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi , 7* (2), 566-571

Naveen, N., Saravanan, P., Baskar, G., & Renganathan, S. (2011). Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged Hydrilla verticillata. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *42*(3), 463-469.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W. (2003). Uçucu kül kullanılarak atık sudan PCB'lerin uzaklaştırılması. *Kemosphere , 53* (6), 655-665.

Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Rivera-Utrilla, J., & Sanchez-Polo, M. (2010). Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, *165*(1), 133-141.

Okoye, AI., Ejikeme, PM. & Onukwuli, OD. (2010). Oluklu kabak çekirdeği kabuğu aktif karbon kullanılarak atık sudan kurşun giderimi: Adsorpsiyon modellemesi ve kinetik. *Uluslararası Çevre Bilimi ve Teknolojisi Dergisi , 7* (4), 793-800.

Orlando, ABD, Baes, AU, Nishijima, W., & Okada, M. (2002). Tarımsal atık maddelerden lignoselülozik anyon değiştiriciler üretmek için yeni bir prosedür. *Biyokaynak Teknolojisi , 83* (3), 195-198.

Özcan, A. S. (2010). Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1*2(2), 85-97.

Özyay, G. (2012). *Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomaplex Blue CR-L'nin Adsorpsiyonla Giderimi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum).

Paçaci, T. (2017). *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Paul, J., C., H., (1999). *Technische Universiteit Eindhoven*, Proefschrift. - ISBN 90- 386-0970-1. Cools – Eindhoven s.813

Pathak, T. S., Yun, J. H., Lee, S. J., Baek, D. J., & Paeng, K. J. (2009). Effect of cross-linker and cross-linker concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginates prepared from algae (Undaria pinnatifida). *Carbohydrate polymers, 78*(4), 717-724.

Peng, W., Li, H., Liu, Y., & Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids, 230*, 496-504.

Petriciolet, A.B., Castillo, D.I., & Avila, H.E.R.(2017) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Springer International Publishing AG, Hardback (11 Jul 2017). s.256

Prasad, R. K., & Srivastava, S. N. (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal, 146*(1), 90-97.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A, 10*(5), 716-724.

Qiu, W. & Zheng, Y. (2009). Uçucu külden sentezlenen kankrinit tipi bir zeolit ile kurşun, bakır, nikel, kobalt ve çinkonun sudan uzaklaştırılması. *Kimya Mühendisliği Dergisi , 145* (3), 483-488.

Rahchamani, J., Mousavi, H. Z., & Behzad, M. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination*, *267*(2-3), 256-260.

Rashid, J., Tehreem, F., Rehman, A., & Kumar, R. (2019). Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue. *Science of the Total Environment, 671*, 369-376

Redlich, O., J., & Peterson, D., L., 1959. A useful adsorbtion isotherm. *Journal of Phys Chemistry, 63,* 1024–1026.

Rioux, J. D., Xavier, R. J., Taylor, K. D., Silverberg, M. S., Goyette, P., Huett, A., ... & Brant, S. R. (2007). Genome-wide association study identifies new susceptibility loci for Crohn disease and implicates autophagy in disease pathogenesis. *Nature genetics*, *39*(5), 596-604.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, PM, Alvim-Ferraz, MCM, & Dias, JM (2011). Su arıtma uygulamalarını geliştirmek için aktif karbon modifikasyonları. *Genel Bakış. Tehlikeli maddeler dergisi , 187* (1-3), 1-23.

Robert E Treybal. *Print book. English. 1981. 3rd ed*. [4th print.] Auckland : McGraw-Hill. 23. Mass-transfer operations, 23.s.784

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Tekstil atık suyundaki boyaların iyileştirilmesi: Önerilen bir alternatifle mevcut arıtma teknolojileri hakkında eleştirel bir inceleme. *Biyokaynak teknolojisi , 77* (3), 247-255.

Rodrigues, A. (2015). *Simulated moving bed technology: principles, design and process applications*. Butterworth-Heinemann.

Rudzinski, W. & Plazinski, W. (2009). Katı/çözelti arayüzlerinde adsorpsiyon kinetiğini temsil etmek için sözde ikinci dereceden denklemin uygulanabilirliği üzerine: istatistiksel hız teorisine dayanan teorik bir analiz. *Adsorpsiyon , 15* (2), 181-192.

Ruthven, DM (1984) *Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İşlemlerinin Prensibi*. Çatlak. 2-3, John Wiley & Sons, New York.

Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, *306*, 1116-1137.

Sarıkaya, Y., 2000, *Fizikokimya* 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-659.

Sarıkaya, Y., 2005, *Fizikokimya* 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-653.

Sawyer, C. N., & McCarty, P. L. (1978). *Chemistry for environmental engineering*. McGraw-Hill.S.532

Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual review of environment and resources, 35*, 109-136.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., & Subburaam, C. V. (2006). Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource technology, 97*(14), 1618-1625.

Seow, T. W., & Lim, C. K. (2016). Removal of dye by adsorption: a review. *International Journal of Applied Engineering Research, 11*(4), 2675-2679.

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., & Jeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science & technology, 10*(2), 37-51

Shawabkeh, R., Al-Harahsheh, A., & Al-Otoom, A. (2004). Ürdün petrolü şeyl külünden zeolit üretimi ve atık sudan çinko giderimi için uygulama. *Petrol Şeyli , 21* (2), 125-136.

Srivastava NK, & Majumder CB. (2008) Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. J Hazard Mater 151:1–8

Subbaiah, MV., & Kim, DS. (2016). Amine kabak çekirdeği tozu ile sulu çözeltiden metil portakalın adsorpsiyonu: Kinetik, izotermler ve termodinamik çalışmalar. *Ekotoksikoloji ve çevre güvenliği , 128* , 109-117.

Sulak, M. T., Demirbas, E., & Kobya, M. (2007). Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource technology, 98*(13), 2590-2598.

Sun, K., & chun Jiang, J. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and bioenergy, 34*(4), 539-544.

Tanyıldızı, M. Ş., & Uygut, M. A. (2016). Çam Kozalağıyla Bazik Mavi 3Adsorpsiyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28*(2), 169-174.

Tekin, G. 2004, *Perlit Ve Sepiyolitin Modifikasyonu Ve Modifiye Edilmis Örneklerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS, 12*, 327-356.

Torres, M. R., Sousa, A. P., Silva Filho, E. A., Melo, D. F., Feitosa, J. P., de Paula, R. C., & Lima, M. G. (2007). Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil. *Carbohydrate research, 342*(14), 2067-2074.

Tovar-Gómez, R., del Rosario Moreno-Virgen, M., Moreno-Pérez, J., Bonilla-Petriciolet, A.,Hernández-Montoya, V., & Durán-Valle, C. J. (2015). Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. *Chemical Engineering Research and Design, 93*, 755-772

Tovar-Gómez, R., Moreno-Virgen, M. R., Dena-Aguilar, J. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., & Montes-Morán, M. A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chemical Engineering Journal, 228,* 1098-1109.

Tünay, O., Kabdaşlı, İ., Eremektar, G., & Orhon, D. (1996). Tekstil atık sularından renk giderimi. *Su Bilimi ve Teknolojisi , 34* (11), 9-16.

Türkiye Tohumcular birliği (TÜRKTOB)Tarım 2023-Kabak Tarımı ve Yetiştiriciliği [Erişim:17.05.2012, https://www.atlasbig.com/tr/ulkelerin-bal-kabagi-uretimi]

Uslu, Ab, Elbağlı, Og, Şen, Y., Uzunoğlu, D., & Özer, A. (2015). Asit Mavi 121 Boyar Maddesinin Muz Kabuğuna Kesikli Sistemde Adsorbsiyonunun Araştırılması. *Anadolu Bilimler Ve Teknoloji Üniversitesi-A: Uygulamalı Bilimler Ve Mühendislik , 16* (2).

Vinati, A., Mahanty, B. & Behera, SK (2015). Sudan florür giderimi için kil ve kil mineralleri: son teknoloji bir inceleme. *Uygulamalı Kil Bilimi , 114* , 340-348.

Vunain, E., Kenneth, D., & Biswick, T. (2017). Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H 3 PO 4 activation for removal of Cu (II) ions: equilibrium and kinetics studies. *Applied Water Science, 7*(8), 4301-4319.

Walter J. (1985). Adsorption theory, concepts, and models; adsorption thechnology (Ed: Sle, ko, F), *marcel Dekker, INC. , New York And Basel,* 1-7.

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division, 89*(2), 31-59.

Weber, W.J., Adsorption, in Physicochemical Processes for Water Quality Control (eds: Weber, W.J.), *Wiley, New York, 199*-259, 1972.

Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, *265*(1-3), 126-134.

Wong, SY., Tan YP., Abdullah AH., & Ong, ST. (2009) Removal of basic blue 3 and reactive orange 16 by adsorption onto quartenized sugar cane bagasse. Malays J Anal Sci 13:185–193

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, *153*(1-3), 1-8.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, *209*, 172-184.

Yıldız, S. T. (2010). Konya ve çevresi linyitlerinin aktifleştirilmesi ve organik maddelerin adsorbsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. *Doktora Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.*

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, SS, & Dorris, KL (2000). Ağır metalin sulu çözeltilerden talaş adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması—bakırın uzaklaştırılması. *Tehlikeli Maddeler Dergisi , 80* (1-3), 33-42

Yuan, H. P., Zhang, J. H., Lu, Z. M., Min, H., & Wu, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd2+ by Streptomyces sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, *164*(2-3), 423-431.

Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, *59*(1), 171-177.