



**KARBONİZE MANDALİNA KABUĞU VE SIFIR
DEĞERLİKLİ NANO DEMİR İÇEREN
ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE MALAHİT
YEŞİLİNİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gizem Müjde YALVAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAYRAK

2018

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBONİZE MANDALİNA KABUĞU VE SIFIR DEĞERLİKLİ
NANO DEMİR İÇEREN ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE
MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Gizem Müjde YALVAÇ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her hakkı saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**KARBONİZE MANDALİNA KABUĞU VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR İÇEREN
ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAYRAK danışmanlığında, Gizem Müjde YALVAÇ tarafından hazırlanan bu çalışma, 22/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.**

Başkan: Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAYRAK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **12.07/2018** tarih ve **..28.../31.....** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. MEHMET KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBONİZE MANDALİNA KABUĞU VE SIFIR DEĞERLİKLİ NANO DEMİR İÇEREN ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE MALAHİT YEŞİLİNİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem Müjde YALVAÇ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAYRAK

Boyar maddeler aromatik yapıya sahip olduklarından kararlıdırlar ve bozunmaları zor olur. Bu yüzden, katyonik bir boya olan malahit yeşili (MY), farklı endüstriyel alanlarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Bu çalışmada, mandalina kabuğu ile üretilmiş olan iki farklı adsorbentle malahit yeşilinin (MY) uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon, karbonize mandalina kabuğu (KMK) ve karbonize mandalina kabuğu destekli sıfır değerlikli nano-demir (NZVI) adsorbentleri ile gerçekleştirilmiştir. FTIR, SEM, XRD, BET ve pH_{zpc} (zero point of charge) ölçümü ile adsorbentlerin karakterizasyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon parametreleri; adsorbent miktarı, karıştırma hızı, temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler yaygın olarak kullanılan izotermelere uygulanmıştır. En uygun izotermin Freundlich izotermin olduğu belirlenmiştir. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modeli ile kinetik veri analizleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, iki adsorbent için de yalancı ikinci derece kinetik modelin uygun olduğu belirlenmiştir. ΔG° (serbest enerji), ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi değişimi) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Malahit yeşilinin mandalina kabuğu ile üretilen her iki adsorbent üzerine adsorpsiyonu endotermik bulunmuştur. Mandalina kabuğu ile üretilen adsorbentlerin atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

2018, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Malahit Yeşili, Mandalina Kabuğu, Sıfır Değerlikli Nano Demir, Adsorpsiyon, Giderim, İzoterm, Termodinamik, Kinetik

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF ADSORBENTS CONTAINING CARBONIZED MANDARIN PEEL AND ZERO VALENT NANO IRON AND INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF MALACHITE GREEN

Gizem Müjde YALVAÇ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics Department

Supervisor: Dr. ğr. yesi Bahar BAYRAK

Since the dyestuffs have an aromatic structure, they are stable and difficult to degrade. Therefore, malachite green (MG) which is a cationic dye is used widely in different industrial areas. One of the methods used to remove these dyestuffs is adsorption. In this study, the removal of malachite green (MY) was investigated using two different adsorbents produced from mandarin peels. Adsorption was carried out with carbonized mandarin peel (CMP) and carbonized mandarin peel supported zero valent nano-iron (NZVI) adsorbents. Characterization of adsorbents was investigated by FTIR, SEM, BET, XRD, and pH_{zpc}(zero point of charge) measurements. Adsorption parameters were determined as adsorbent dose, stirring speed, contact time, pH, initial concentration, and temperature. The data obtained from the adsorption experiments were applied to commonly used isotherms. The most appropriate isotherm was determined to be the Freundlich isotherm. Kinetic data analyzes were performed with pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intra-particle diffusion model. When the results are examined, it is determined that a pseudo second-order kinetic model is suitable for both adsorbents. Different thermodynamic parameters such as ΔG° (free energy change), ΔH° (enthalpy change) and ΔS° (entropy change) were calculated. It was found that the adsorption of malachite green was endothermic. It has been considered that adsorbents obtained mandarin peels can be used to remove dyestuffs from waste water.

2018, 98 pages

Keywords: Malachite Green, Mandarin Peel, Zero Valent Nano Iron, Adsorption, Removal, Isotherm, Kinetics, Thermodynamics

TEŞEKKÜR

Yaptığım tez çalışmamda her zaman yanımda olan ve her türlü desteğini gördüğüm, tecrübelerinden çok şey öğrendiğim kıymetli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAYRAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yürütmüş olduğum çalışmalarım süresince laboratuvar araç ve gereçlerinin kullanımında yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte maddi ve manevi destekleriyle güç bulduğum aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Gizem Müjde YALVAÇ

Haziran, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Boya ve Boyar Madde	4
2.1.1. Boyar maddelerin özellikleri ve kullanım alanları	4
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması	5
2.1.2.a. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma	5
2.1.2.b. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	5
2.1.2.c. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma	6
2.1.3. Malahit yeşili boyar maddesinin yapısı ve özellikleri.....	6
2.2. Atıksu Oluşumu ve Arıtılması.....	8
2.2.1. Atıksu arıtma yöntemleri.....	9
2.2.1.a. Kimyasal arıtma yöntemleri	9
2.2.1.b. Biyolojik arıtma yöntemleri	10
2.2.1.c. Fiziksel arıtma yöntemleri	10
2.3. Adsorpsiyon.....	11
2.3.1. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler.....	13
2.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri	14
2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	15
2.3.3.a. Adsorbentin tanecik boyutu.....	15
2.3.3.b. Sıcaklık.....	16
2.3.3.c. Adsorbentin yüzey alanı	16
2.3.3.d. Adsorbatın çözünürlüğü	16
2.3.3.e. pH ve pH _{zpc} değeri	16

2.3.3.f. Karıştırma hızı.....	17
2.3.3.g. Temas süresi	18
2.3.3.h. Adsorbent özellikleri ve seçimi	18
2.3.4. Adsorbent çeşitleri.....	20
2.3.4.a. Aktivasyon yöntemleri	21
2.3.5. Mandalina ve mandalina kabuğu.....	22
2.3.6. Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi.....	23
2.3.6.a. Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri	24
2.3.6.b. Adsorpsiyon kinetiği	31
2.3.6.c. Adsorpsiyon termodinamiği	33
2.4. Hata Analizleri	35
2.5. Sıfır Değerlikli Nano Demir.....	36
2.6. Literatür Taraması	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	49
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
3.1.1. Deneyde kullanılan malahit yeşili boyar maddesinin özellikleri	49
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar	50
3.3. Deneysel Yöntemler	50
3.3.1. Malahit yeşili boyar madde çözeltisinin hazırlanması	50
3.3.2. Karbonize adsorbent hazırlanması	51
3.3.3. Nano demir destekli adsorbent hazırlanması (NZVI/KMK).....	51
3.3.4. Adsorpsiyon çalışmaları	52
3.3.4.a. Maksimum dalga boyunu belirleme	52
3.3.4.b. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	52
3.3.4.c. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi	53
3.3.4.d. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi	53
3.3.4.e. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	53
3.3.4.f. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	53
3.3.4.g. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. KMK ve NZVI/KMK karakterizasyonu.....	55
4.2. Temas Süresinin Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi.....	61

4.3. Adsorbent Miktarının Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi.....	62
4.4. pH'ın Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi	64
4.5. Sıcaklığın Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi	66
4.6. Başlangıç Konsantrasyonun Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi.....	68
4.7. Karıştırma Hızının Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi	69
4.8. İzoterm Çalışmaları	70
4.8.1. Langmuir izotermi	71
4.8.2. Freundlich izotermi	72
4.8.3. Temkin izotermi	74
4.8.4. Dubinin–Radushkevich izotermi	75
4.8.5. Redlich-Peterson izotermi	77
4.9. Kinetik Çalışmaları.....	79
4.9.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	79
4.9.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	81
4.9.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	82
4.9.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	84
4.10. Termodinamik Çalışmalar	86
5. SONUÇ.....	89
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
A	Harkins-Jura adsorpsiyon izoterm sabiti
a_t	Toth adsorpsiyon izoterm sabiti
b	Denge sabiti, Temkin izoterm sabiti
B	Temkin izoterm sabiti, Harkins-Jura izoterm sabiti
C	Herhangi bir anda adsorplanmayan boyar madde derişimi
C_0	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu
C_{BET}	Çözelti ve adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
C_e	Boyar madde denge konsantrasyonu
D	Partikül içi difüzyon katsayısı
E	Adsorpsiyonun ortalama serbet enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
K'	Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm sabiti
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
K_d	Denge sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
K_f	Adsorbent kapasitesi
K_i	İç difüzyon hız sabiti
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti
K_T	Temkin adsorpsiyon izoterm sabiti
m	Adsorbent miktarı
n	Heterojenlik faktörü
P	Denge basıncı
P_0	Başlangıç basıncı, gazın doymuş buhar basıncı
pHzpc	Sıfır noktası yükü

q_e	Adsorpsiyon denge kapasitesi
q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi
q_{maks}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_s	Teorik izoterm doyurma kapasitesi
q_t	t sürede adsorplanan madde miktarı
R	Evrensel gaz sabiti
R_L	Langmuir izotermi esas karakteristik denge faktörü
r_p	Partikül yarıçapı
S_{BET}	BET yüzey alanı
T	Çözelti mutlak sıcaklığı
t	Zaman, Toth izoterm sabiti
V	Çözelti hacmi
V_m	Yüzeyde adsorplanan gazın standart koşullardaki hacmi
α	Adsorpsiyon sabiti
αR	Redlich-Peterson izoterm sabiti
β	Redlich-Peterson izoterm üssü, desorpsiyon sabiti
ϵ	Potansiyeli enerji
θ	Adsorbatla kaplanan kesir
λ_{max}	Dalga boyu

Kısaltmalar

AC	Aktif Karbon
Ads. Mik.	Adsorbent miktarı
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
D-R	Dubinin-Radushkevich izotermi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
KMK	Karbonize edilmiş mandalina kabuğu
MY	Malahit Yeşili
NZVI	Sıfır Değerlikli Nano Demir
NZVI/KMK	Sıfır Değerlikli Nano Demir ile sentezlenen karbonize mandalina kabuğu

PEG	Polietilen Glikol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TG	Termogravimetrik Analiz
UV-VIS	Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Malahit yeşilinin okzalatlı tuz yapısı.....	7
Şekil 2.2. Malahit yeşili kristal yapısı.....	8
Şekil 2.3. Adsorpsiyon mekanizması.....	12
Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı ve kimyasalların dağılımı.....	19
Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon.....	21
Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon.....	22
Şekil 2.7. İzoterm çeşitlerinin sınıflandırılması.....	25
Şekil 3.1 NVZI/KMK için (a) üretim sistemi, (b) akış diyagramı.....	52
Şekil 4.1. Adsorbentlerin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.2. XRD profilleri a) KMK b) NZVI/KMK.....	57
Şekil 4.3. FT-IR profilleri; MK, KMK, Ads.Sonrası KMK.....	59
Şekil 4.4. FT-IR profilleri; KMK, Ads. Öncesi NZVI/KMK, Ads. Sonrası.....	59
Şekil 4.5. KMK için pH _{zpc} değeri.....	60
Şekil 4.6. NZVI/KMK için pH _{zpc} değeri.....	60
Şekil 4.7. KMK için temas süresinin malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi.....	61
Şekil 4.8. NZVI/KMK için temas süresinin malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi.....	62
Şekil 4.9. KMK için adsorbent miktarının malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi.....	63
Şekil 4.10. NZVI/KMK için adsorbent miktarının malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi.....	63
Şekil 4.11. KMK için çözelti pH'ının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi.....	64
Şekil 4.12. NZVI/KMK için çözelti pH'ının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi.....	65
Şekil 4.13. KMK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	66
Şekil 4.14. NZVI/KMK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	67
Şekil 4.15. KMK için başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi.....	68
Şekil 4.16. NZVI/KMK için başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi.....	68
Şekil 4.17. KMK için karıştırma hızının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi.....	69

Şekil 4.18. NZVI/KMK için karıştırma hızının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi	70
Şekil 4.19. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği	71
Şekil 4.20. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği	72
Şekil 4.21. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği	73
Şekil 4.22. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği	73
Şekil 4.23. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği	74
Şekil 4.24. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği	75
Şekil 4.25. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği	76
Şekil 4.26. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği	76
Şekil 4.27. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği	77
Şekil 4.28. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği	78
Şekil 4.29. KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli	79
Şekil 4.30. NZVI/KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli	80
Şekil 4.31. KMK yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	81
Şekil 4.32. NZVI/KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	82
Şekil 4.33. KMK için Elovich reaksiyon kinetiği modeli	83
Şekil 4.34. NZVI/KMK için Elovich reaksiyon kinetiği modeli	83
Şekil 4.35. KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	84
Şekil 4.36. NZVI/KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	85
Şekil 4.37. KMK üzerine MY'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff denklemi eğrisi	86

Şekil 4.38. NZVI/KMK üzerine MY'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff denklemi

eğrisi87



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı adsorbent çeşitleri	20
Çizelge 2.2. RLdeğerleri ve izoterm tipleri	26
Çizelge 3.1. Malahit yeşilinin özellikleri	49
Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	50
Çizelge 4.1. KMK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	71
Çizelge 4.2. NZVI/KMK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	72
Çizelge 4.3. KMK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	73
Çizelge 4.4. NZVI/KMK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu ..	74
Çizelge 4.5. KMK için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu	74
Çizelge 4.6. NZVI/KMK için Temkin izotermine ait elde edilen veriler	75
Çizelge 4.7. KMK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen veriler	76
Çizelge 4.8. NZVI/KMK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen veriler	77
Çizelge 4.9. KMK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler	77
Çizelge 4.10. NZVI/KMK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler	78
Çizelge 4.11. KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	80
Çizelge 4.12. NZVI/KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğini ait elde edilen veriler	80
Çizelge 4.13. KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	81
Çizelge 4.14. NZVI/KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	82
Çizelge 4.15. KMK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	83
Çizelge 4.16. NZVI/KMK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	84

Çizelge 4.17. KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	85
Çizelge 4.18. NZVI/KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler	85
Çizelge 4.19. KMK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler	87
Çizelge 4.20. NZVI/KMK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler	87



1. GİRİŞ

Dünya’da bir çok ülkenin karşılaştığı en büyük problemlerden biri güvenli ve temiz içme suyunun gittikçe azalmasıdır. Tekstil atık suları toksisite düzeyleri yüksek olması sebebiyle büyük endişe oluşturmaktadır. Ağır metaller, aromatik bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, köpük giderici ajanlar, yüzey aktif maddeleri ve boyar maddeler suya bırakılmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin artışı ise bu problemi daha da tetiklemektedir.

Sanayinin gelişmesiyle artan atık sular yeterli alt yapının olmadığı bölgelerde daha büyük problemlere yol açmaktadır. Atık sulara karışan bu kimyasallar bütün canlı yaşamını etkilemektedir ve gelecek için büyük kaygı uyandırmaktadır. Bu kimyasallar mutajenik ve kanserojen etki yaratacağından atık sulardan uzaklaştırılması hem çevresel hem de sağlık açısından önemlidir. Alt yapısı olmayan bölgelerde yüzey ve yer altı sularının kirlenmesi engellenememektedir. Havadan ve topraktan suya kirletici ajanlar geçmektedir. Atık sularda bulunan bu ajanlar inorganik ve organik olarak sınıflandırılmaktadır. İnorganik ajanlar, kadmiyum, krom, kurşun, arsenik ve cıva gibi maddelerdir. Organik ajanlar ise yüzey aktif maddeler, boyar maddeler ve fenolik bileşikler olarak bilinir. Yer altı sularında bulunan bu kirleticilerin zararını gidermek, çevreye ve canlılara olan tehditi azaltmak için arıtım yöntemleri aranmaktadır. Daha iyi bir çevre için araştırmacılar teknolojik çalışmalara yönlendirilmektedir.

Madencilik, metal, pil, boya üretimi ve metal kaplama gibi çok sayıda endüstriyel alanda proses süresince su kullanımı oldukça fazladır. Yapılan faaliyetler sonucunda önemli miktarda atık çözelti ortaya çıkmaktadır. Oluşan atıklardan metal iyonlarını gidermek amacıyla kimyasal çöktürme, elektro-çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, ozon muamelesi, koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon/redüksiyon ters osmoz, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, gibi geleneksel metotlar uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle ayırma işlemi yaparken bir çok avantaj ve dezavantajla karşılaşilmektedir. Bu yöntemler arasında en sık olarak sulu çözeltilerden atıkları ayırma metotlarından olan adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemi kullanılır (Tosun *et al.* 2016).

Atık su ve endüstriyel atıklardan ağır metallerin giderilmesi için tarımsal atıklar gibi biyomalzemeler geleneksel yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Adsorpsiyon diğer tekniklerle karşılaştırıldığında özellikle maliyetin düşük olduğu adsorbentler kullanıldığında daha geniş çalışmalara imza atmaktadır. Çeşitli yollarla kirlenmiş suların temizlenmesi için adsorpsiyon büyük rol oynamaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon işlemlerinde sıkça kullanılır. Ancak arıtım işlemlerinde maliyet sıkıntısı yüzünden kullanımında kısıtlamalara gidilmiştir. Bu durum ise alternatif aktif karbon üretimine gidilmesine neden olmuştur.

Karbonizasyon inert bir ortamda, kullanılan hammadde içinde nemin ve uçucu maddelerin giderilmesi sonucunda gözenek yapısının oluşması işlemidir. Karbonizasyon işleminde sıcaklık önemli faktördür. Çünkü gözenek hacmini etkiler.

Aktif karbon, uygulama alanı genişliği bakımından kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. En genel manada aktif karbon, yapısal formül veya kimyasal analiz ile tanımlanamayan aktif karbon büyük bir iç yüzey alanına sahip karbonlu bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Ülkemizde endüstriyel alanlarda ve günlük yaşantımızda aktif karbon uygulamalarına çokça rastlanılmaktadır. Bu bakımdan ülkemiz doğal zenginliklerinin kullanılması açısından önemli bir yere sahiptir (Orbak 2009). Fosil olmayan kaynaklardan üretilen adsorbent üretimi kimyasal ve fiziksel aktivasyon sonucu gerçekleşir.

En çok kullanılan sentetik boyalardan biri olan Malahit Yeşili (MY) tekstil, gıda, deri, ipek, kâğıt, yün ve diğer biyolojik ve kimyasal alanlarda farklı amaçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, MY birçok su ürünleri yetiştiriciliği endüstrisinde bakteri, mantar ve parazit öldürücü gibi suda oluşabilecek zararlı etkiler gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte MY yüksek toksitesi, teratojenik, kanserojen ve mutajenik özelliklerinden dolayı ise olumsuzdur. Dünyada farklı bölgelerde her ne kadar kullanımına dair kısıtlamalar olsa da maliyeti ve kolay bulunabilir olduğundan hala pek çok ülkede kullanılmaktadır (Deniz ve Kepekçi 2017).

Boya endüstrisinde %10-50 arasında atık su deşarj ediliyor. Çevre için büyük sorun oluşturan bu boyar maddelerin temizlenmesi için böyle bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmayla, mandalina kabuğunun karbonizasyonu ile adsorbent üretimi yapılmıştır. Ayrıca karbonize mandalina kabuğu sıfır değerlikli nano demir ile sentezlenerek ikinci bir adsorbent elde edilmiştir. Elde edilmiş olan her iki adsorbent ile MY boyar maddesinin giderilmesi için adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Boya ve Boyar Madde

Cisimlere renk vermek dış görünüşlerini ve dış etkilere karşı korumak için kullanılan renkli maddelere boya denilir. Boyar madde, kullanıldığı malzemeye kendiliğinden veya bir tepkimeyle renk kazandıran organik yapıli bir bileşiktir.

2.1.1. Boyar maddelerin özellikleri ve kullanım alanları

Boyar maddeler suda çözünürler ve sulu çözelti halinde kullanılırlar. Başka malzemelere renk vermek için kullanılan bu maddeler pigmentler ve boyalar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Boyalar herhangi bir çözeltideki kristaller çözünerek hazırlanırlar. Bunların çoğusu organik bileşiklerdir ve yapılarında da aromatik gruplar bulundurmaktadırlar. İnorganik boyaların ise kullanımı sınırlıdır.

Organik boyalar, kromofor ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalardır. Aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağı alifatik zincirlerden oluşan bu yapıya kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, kromojene bağlanarak boyanın rengini oluşturmaya katkıda bulunur (Karaoğlu 2007). Bunlar genellikle tuz oluşturanlar -OH, -NH₂, -NH gibi gruplardır. Diğerleri ise çözünebilen radikaller olan -SO₃H ve -CO₂H gibi gruplardır. Bu gruplar kimyasal sınıflandırmaya girmektedir (Yağız 2016).

Dünya’da ve ülkemizde sanayinin gelişmesiyle birlikte boyar maddelere olan gereksinim giderek artmaktadır. Bu boyar maddeler bir çok sanayi alanında kullanılmak üzere üretilmektedir. Sanayide daha çok sentetik boya kullanımı hakimdir. Kullanım alanlarına bakacak olursak bunlar; ilaç sanayi, plastik sanayi, kâğıt hamuru ve kâğıt sanayi, sentetik lif üretim sanayi, kereste sanayi, deri sanayi, lastik sanayi, kauçuk,

tekstil sanayi, gıda sanayii, elektrokaplama kozmetiği, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayii, otomotiv ve makine sanayi, matbaa, güzel sanatlar, vb. alanlardır (Koçak 2011).

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeleri çözünürlük, kimyasal yapı ve boyama gibi hususlar dikkate alındığında sınıflandırmalar her husus için ayrı yapılmaktadır (Aygün 2010).

2.1.2.a. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları esas alınarak sınıflandırılır. Bazı boyar maddeler aşağıdaki gibidir.

- Azo Boyalar
- Nitro Boyalar
- Karbonil boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler

2.1.2.b. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

- Asit boyar maddeleri
- Mordan boyar maddeler
- Küp boyar maddeleri
- Reaktif boyar maddeler
- Naftol boyar maddeleri
- Oksidasyon boyar maddeleri
- Dispersiyon boyar maddeleri
- Pigment boyar maddeleridir.

Bunlardan sıkça kullanılan bazik boyalar katyonik boyar maddeler olup renksiz anyon ve renkli katyondan oluşur. Poliaknitril liflerin boyanması için bu boyar maddeler çok kullanılır. Reaktif boyar maddeler ise selülozik elyafın baskısı ve boyası için kullanılan bir boyar maddedir (Yağız 2016).

2.1.2.c. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre iki kısma ayrılır. Bunlar suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak sınıflandırılmaktadır.

Suda çözünen boyar maddelerde; boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyar madde sentezi yapıldığı esnada başlangıç malzemeleri suda çözündürmeye yardımcı olmayan maddeler ise sonradan bir çözündürücü grup eklenebilir. Suda çözünen boyar maddeler aşağıdaki gibi birkaç şekilde olur.

- Anyonik suda çözünen boyar maddeler: En çok sülfonik (-SO-) ve (-C-).asitlerin tuzlarını içerirler.
- Katyonik suda çözünen boyar maddeler: Bazik grup olarak -NH, asit olarak anorganik asit olan (HCl) veya (COOH) olan organik maddeler kullanılır.
- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: İç tuz oluşturan bu boyar maddeler hem bazik hem asidik gruptan oluşur.

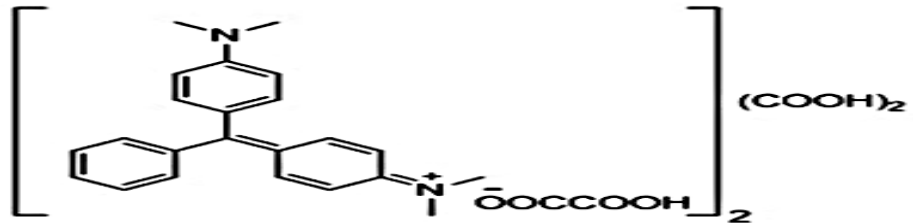
2.1.3. Malahit yeşili boyar maddesinin yapısı ve özellikleri

Günümüzde boyaların toksik özelliklerden dolayı uzun süreli maruz kalımlarda kronik etkilere yol açtığı tespit edilmiştir Bu etkilere maruz kalan insanlarda kanserojenik etki yarattığı görülmüştür. Boyar maddelerin solunması ve gözle teması ciddi sorunlara sebebiyet verebilmektedir (Karaoğlu 2007).

Farklı ticari boyalar ve pigmentlerin tahmini sayıları şu an yaklaşık 10000 civarındadır ve yıllık üretimleri dünya çapında 7×10^5 ton üzerindedir. Boyalar, tekstil, kauçuk, kağıt, plastik, kozmetik vb. üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyalar yaygın su kirleticileridir ve çoğu zaman suda yüksek çözünürlükleri nedeniyle endüstriyel atık sularda eser miktarda bulunurlar. Kanserojen ve mutajenik etkileri olan boyar maddeler kullanımdan sonra genellikle akıntı sulara bırakılırlar ve bu yüzden doğadaki tüm canlılara zarar verirler (Mohammad *et al.* 2018).

Malahit yeşili (MY), temel bir boya olup, tekstil ve boya endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Su içerisindeki yüksek konsantrasyonunda bulunan zehirli, kanserojen, mutajenik veya solunum sistemi etkenleri sebebiyle MY'nin suya karışması insan ve tüm canlı organizma için ciddi sorunlara neden olur. Özellikle, bunlar gıda ürünleriyle, MY boyalı kirli suda yetiştirilen balıkların tüketilmesiyle ve gastrointestinal sistemde tahrişe neden olarak insanlara ve diğer canlılara güçlü biyolojik toksisiteler gösterir. Dolayısıyla, bu organik boyaların uzaklaştırılması doğrudan hem çevreye hem de canlılara yarar sağlayacaktır (Tahir *et al.* 2016; Zhennan Shi 2018).

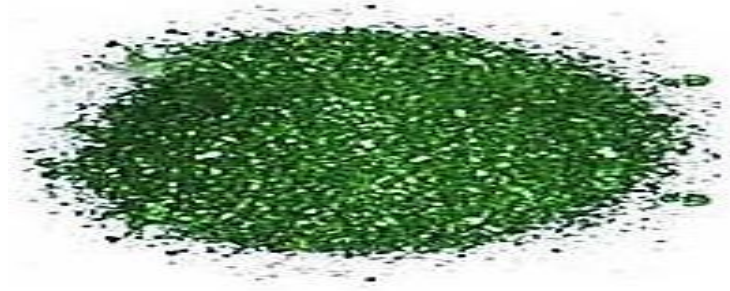
Malahit yeşili (MY), trifenilmetan kategorisine ait olan suda çözünür önemli bir katyonik boyadır (Raval *et al.* 2016). Şekil 2.1'de malahit yeşilinin halkalı yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Malahit yeşilinin okzalatlı tuz yapısı

Malahit yeşili (MY), konsantre sülfürik asit veya çinko klorür varlığında diemetilanilin ve benzaldehit ile yoğunlaştırarak hazırlanır Şekil 2.2'de görüldüğü gibi koyu yeşil

renkli ve kristal bir katıdır. Malahit yeşili, oksalat veya hidroklorür tuzu gibi birçok formda bulunur.



Şekil 2.2. Malahit yeşili kristal yapısı

Malahit yeşili, halk sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eden bir sorun haline gelmiştir. Bugüne kadar yapılan klinik ve deneysel gözlemler, MY'nin çoklu organ toksini olduğunu ortaya çıkarmıştır. MY besin alımını, büyümeyi ve doğurganlık oranını düşürürerek karaciğer, dalak, böbrek ve kalp gibi organlara zarar verir; gözlerde, akciğerlerde, ciltlerde ve kemiklerde lezyonlara sebep olur ve teratojenik etkiler üretir. Bu etkilerden dolayı malahit yeşilini sulu ortamdan uzaklaştırmak amacıyla, koagülasyon-flokülasyon, biyolojik bozunum, fotokatalitik bozunum, sonokimyasal ve sonofotokatalitik bozunum ve ozonasyon gibi birçok işleme teknolojisi uygulanmıştır (Raval *et al.* 2016).

2.2. Atıksu Oluşumu ve Arıtılması

İnsanların temel gereksinimi olan suyun kullanımı sonrasında pek çok evsel atık ve endüstriyel kaynaklı atıksular oluşmaktadır. Yükselen hava akımları, su buharını atmosfer içerisinden yukarıya kadar taşır ve orada bulunan daha soğuk hava bulutlar içinde yoğunlaşır. Bu hava akımları, bulut zerrecikleri ile bir araya gelerek büyürler ve yağış olarak gökyüzünden düşerler. Su yağmur halinde yeryüzüne inerken havanın ihtiva ettiği zararlı maddeleri içine alır ve temiz olma özelliğini yitirir.

Yeryüzünde bulunan doğal kaynaklı sular her türlü ihtiyaç için kullanılmaktadır. Bu kullanılan suların içerik olarak nelere sahip olduğu bilinmelidir. Bu yüzden su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Bundan dolayı suların kullanım amaçlarına ve uygulamalarına göre standartlar yasalarla belirlenmiştir (Tasmakıran 2010). Günümüz şartlarında su kaynaklarının yetersiz olması ve insanların su kaynaklarını bilinçsizce kirletmesi yeni bir takım çözümler üretmeye yönlendirmiştir. Bu da atık suların geri kazanılması işlemi olmuştur.

Tarımsal alanlarda atık suların sulama amaçlı kullanılması, zehirli kimyasalların toprakta birikmesine yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarına karışmasına neden olmaktadır (Kukul 2007). Bunun gibi farklı standartlarda kullanılan bu suların arzu edilen kalitede kullanılması için bir çok arıtma yöntemi bulunmaktadır.

2.2.1. Atıksu arıtma yöntemleri

Atıksu içindeki bileşen miktarları atıksuyun oluşma yerine göre değişmektedir. Atıksular genellikle %99'u su, geri kalanı ise kirletici maddelerden meydana gelir. Kirleticiler ya çözünmüş halde ya da kolloidal halde su içinde bulunur. Atıksu arıtım yöntemleri üçe ayrılır.

2.2.1.a. Kimyasal arıtma yöntemleri

Boyaların kimyasal yöntemlerle arıtılması için birçok yöntem uygulanmaktadır.

a) Kimyasal Oksidasyon

Oksidasyon, uygulanması kolay bir işlem olduğundan, en yaygın olarak kullanılan kimyasal renk giderim prosesisidir. Bu işlemde aromatik halka kırılır ve boyar madde giderilir. Birçok durumda hidrojen peroksit saf haldeki kararlılığından dolayı oksitleyici reaktif olarak kullanılmaktadır. Kimyasal arıtım yöntemleri içinde en çok kullanılan

yöntemdir. Demir mangan giderimi, organik bileşiklerin giderimi, mikroorganizmaların giderimi (dezenfeksiyon), renk giderimi, tat-koku giderimi, siyanür, sülfür ve amonyak giderimi gibi çeşitli uygulama alanları bulunur. Artıma sonrasında oksitleyicinin zararlı atıklar ortaya çıkarmaması esas alınır.

b) Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde kimyasal maddeler yardımıyla artıma işlemi yapılır. Kimyasal maddelerle atıksudaki flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilerek su temizlenmiş olur. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ kireç en sık kullanılan kimyasallar arasında sayılabilir (Kocaer 2002). Bu yöntemde başlangıç masraflarından daha çok işletme masrafları önemlidir.

2.2.1.b. Biyolojik arıtma yöntemleri

Atıksuda kolloid, çözünmüş veya askıda kalmış olan organik maddelerin bir kısmının okside olarak bir kısmının ise bakteri kütlesi halinde çökebilen yumaklar haline gelmesi sonucu CO_2 gibi inorganik bileşiklere dönüşmesi işlemidir. Aynı zamanda atıksu içerisinde bulunan canlı organizmaların bu organik kirleticileri temizlenmesi işlemi denilebilir. Biyolojik arıtma sistemleri ortamdaki oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) yöntemlerle gerçekleşir. En yaygın aktif çamur, damlatmalı filtreler ve biyodiskler kullanılır (Şener 2016).

2.2.1.c. Fiziksel arıtma yöntemleri

Endüstriyel alanda ve en sık olarak tekstil atıksularının arıtılmasında adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

a) İyon Değişimi

Boya ihtiva eden atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması yaygın değildir. Bunun sebebi, iyon değiştirici yöntemi kullanılıp boya gideriminde iyi sonuçların alınamamasıdır (Aulia 2010).

b) Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu ile boyanın devamlı arıtılması, konsantre edilmesiyle atık sudan ayrılması mümkündür. En iyi özelliği, sistemin sıcaklığa, kimyasal reaktiviteye ve mikrobiyal etkilere karşı dayanıklı olmasıdır.

c) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunan iyon veya moleküllerin, uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemidir. Adsorpsiyon işlemi en verimli en sık kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir. Kullanılacak olan adsorbentin düşük maliyetli olması da bunu daha yaygın hale getirmektedir. Kimyasal kirleticiler ajanların atık sulardan temizlenmesi için katı adsorbentler kullanılmaktadır. Adsorplama kapasitesi yüksek olan bazı katı maddeler; killeri, zeolitler, kömürlerdir. Yapay katılar ise aktif ve uçucu köller, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitlerdir (Karaoğlu 2007).

2.3. Adsorpsiyon

Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorbent, katı yüzeyinde tutunan madde ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemiyle adsorplanan madde katı yüzeyine tutunur ve konsantrasyonu artırır (Tasmakıran 2010).

Adsorpsiyon verimi, adsorplanan madde derişiminin, çözelti başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanmaktadır. Denklem aşağıdaki gibidir.

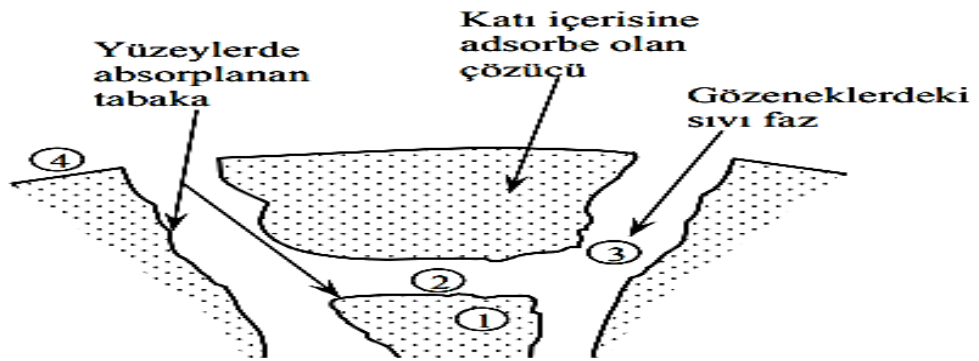
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

C_0 ; Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L), C_e ; denge anında adsorplanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon işleminin hızı ve adsorplanan madde miktarı; adsorbentin yüzey özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon işleminde genellikle sulu çözeltilerden veya gaz fazından madde gideriminde yüzey alanı büyük olan adsorbentler kullanılmaktadır. Bunlar çoğunlukla aktif karbonlardır (Karaoğlu 2007).

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden boyaların uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan en etkili tekniktir. Emilen boyalar uygun rejenerasyon ajanları ile geri kazanıldığı için bu yöntem caziptir. Araştırmacılar çalışmalarını bu yönde ilerletmektedir (Edwin 2008).

Adsorpsiyon işlemi mekanizması Şekil 2.3’de verilmiştir (Orbak 2009).



Şekil 2.3. Adsorpsiyon mekanizması

Şekil 2.3’de taşınım mekanizmasında bir adsorpsiyon taneciğindeki fiziksel yapılar ve yerler gösterilmektedir. Kütle transfer mekanizmalarını gösteren numaralar aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

1. Adsorplanmış durumdaki difüzyon (Tanecik faz difüzyonu)
2. Faz sınır tabakalarında tepkime
3. Tanecikler içerisinde sıvı fazda gözenek difüzyonu
4. Sorbent taneciklerin dış yüzeyleri ile tanecikleri çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi (Orbak 2009).

Adsorpsiyon işlemi; adsorbat/adsorbent oranı, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenir. Aktif karbonların adsorplama özellikleri ise yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından etkilenmektedir.

2.3.1. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler

Adsorpsiyon prosesi bir çok alanda kullanılmaktadır Bunlardan en sık karşılaşılan yöntemler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Sıvı ve gaz ortamdan yabancı maddelerin uzaklaştırılması
- Dökme kimyasalların, sıvı ve gaz karışımlarının ayrılmasında
- Endüstriyel sisteme bulaşmadan önce gaz ve sıvıların kurutulması
- Uçucu gazların geri kazanımı
- Pestisitler gibi zararlı maddelerin arıtılmasında
- Sudaki az miktarlarda toksik bileşiklerin sudan arıtılması
- Deterjan kalıntılarının sudan arıtılması
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması

- Klor ihtiyacının en aza indirilmesi ve klor giderme gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Yağız 2016; Demir 2014).

2.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için katı yüzeyine transfer olan bileşenlerin katı yüzeyini seçmeleri için gerekli bazı şartlar olmalıdır. Van der Waals etkileşimlerinin olduğu fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi üzerindeki karmaşık yapı oluşumu, ve elektrostatik etkileşimlerle gerçekleşen iyon değişimi adsorpsiyonu bunlar arasında sayılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin artırmak için yüzey alanı çok geniş olan aktif karbon gibi malzemeler tercih edilmektedir

a) Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri ve moleküller arası çekim kuvvetini mekanizmaları etkilidir. Adsorbent yüzeyine adsorbatın tutunmasıyla adsorpsiyon tersinir olur. Adsorpsiyon olayı çok tabakalı olabilir. Burada kimyasal adsorpsiyonla farklılıklar oluşur. Fiziksel adsorpsiyonla adsorplanmış moleküllerin enerjisi düşer. Adsorpsiyon ısı <15 kcal/mol şeklinde karakterize edilmiştir. Bu adsorpsiyonun ekzotermik oluşunu gösterir ve fiziksel adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır (Taşkın 2013).

b) Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzey üzerindeki valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler oldukça büyüktür. Bu adsorpsiyonla, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri veya atomları arasındaki gerçek bir tepkimeyle meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona kıyasla sıcaklıkla artış göstermektedir. Adsorplanan tabaka, monomoleküler tabaka şeklinde meydana gelmektedir (Orbak 2009). Kimyasal adsorpsiyon olması için entalpi 10 kcal/mol'den büyük olan reaksiyonlar gerçekleşmelidir.

c) Değişim (iyonik) adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorbentin yüzeyi arasında elektrostatik çekim meydana gelmektedir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemli bir etkidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlarla çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Orbak 2009).

d) Biyolojik adsorpsiyon

Atık su arıtım tesislerinden çıkan çamur ya da fermentasyon endüstrilerinin yan ürünleri olan bakteri, fungus ve algler kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon zararlı maddelerin çoğalmayan ve canlı olmayan mikrobiyal kütle tarafından pasif alımı olarak bilinmektedir. Biyosorpsiyon teknolojisinde en önemli avantaj ucuz biyosorbentler kullanılmasıdır (Tasmakıran 2010).

2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işlemi, adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren bir olaydır. Adsorpsiyonu etkileyen etkenler aşağıda verilmiştir.

2.3.3.a. Adsorbentin tanecik boyutu

Tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etki eden en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon deneylerinde adsorbentin adsorplama hızı, boyut büyüklüğü arttıkça azalır. Belli bir miktar aralığındaki adsorbent ile yapılan adsorpsiyon işlemi ile eşit tanecik boyutlarındaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak doğrusal değişmektedir (Berkan 2010).

2.3.3.b. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisi önemli bir parametre olup, taneciklerin hareketleri ve adsorpsiyon mekanizmasının endotermik ya da ekzotermik olma durumuna bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik özellik gösteriyorsa, ortamın sıcaklığı düştükçe adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır. Fakat, adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmiş ise sıcaklığın artışı ile beraber adsorpsiyon kapasitesi artış gösterecektir (Demir 2014).

2.3.3.c. Adsorbentin yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyon işleminde yüzey alanının büyük olması reaksiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Adsorbentin yüzey alanı büyük oldukça adsorbat ile teması daha çok olur. Adsorpsiyonun artması yüzey alanının büyüklüğüne bağlıdır (Yağız 2016).

2.3.3.d. Adsorbatın çözünürlüğü

Bir çözelti içindeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılı değişmektedir. Çözücü ile çözünen arasındaki bağ kuvvetlendikçe adsorpsiyon düşmektedir ve adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmelidir. Su ve atık sulardaki bileşikler genel olarak iyonik ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. Yüklü iyonlar için adsorpsiyon en düşük seviyede olurken, nötr türler için ise adsorpsiyonun en yüksek değerlerde olduğu bilinmektedir (Berkan 2010; Yağız 2016).

2.3.3.e. pH ve pHzpc değeri

Adsorpsiyon işleminde sıvı fazın pH değerinin değişmesi, içerisinde çözülmüş halde bulunan adsorbatın iyonlaşma miktarını etkilemektedir. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları

beklenir. Bu adsorbent yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesine bağlıdır. Sıvı fazda az şekilde iyonlaşan moleküllerin katı faza adsorpsiyonu daha kolay olmaktadır. pH'ın değişimi ile adsorbatın elektrostatik yükünde değişiklik olur. Bu da adsorpsiyonu olumlu veya olumsuz etkiler (Taşkın 2013; Yağız 2016).

Adsorpsiyon sistemlerinde adsorbent ile adsorbatın pH etkinliğinde fizikokimyasal davranışlarını etkileyip ve adsorbentın izoelektrik noktasına bağlı olarak, çözeltide sahip olacağı yük değerlerini ortaya koyacaktır. Bu noktada ise, adsorbentın izoelektrik noktası (zpc) değerlerinin altındaki pH koşullarında adsorbent pozitif yüklenirken, (zpc) değerlerinin üstünde ise negatif yüklenecektir. Böylelikle adsorbentın çözeltideki pozitif ya da negatif yük davranışı adsorpsiyonda etkili olacaktır (Demir 2014).

2.3.3.f. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı diğer parametreler gibi adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Karıştırma hızı arttırıldıkça adsorbatların katı yüzeye tutunma ihtimalide artış göstermektedir. Buna ek olarak, karıştırma hızındaki artış, taneciklerin çözeltideki adsorbent ile adsorbat arasında kuracakları fiziksel veya kimyasal bağları da etkilemektedir. Çok düşük veya yüksek karıştırma hızlarında adsorpsiyon veriminde düşüş gözlemlenirken, uygun karıştırma hızlarında adsorbent-adsorbat ilişkisi sağlam bir şekilde sağlanacaktır.

Karıştırma hızı düşük olan bir ortamda adsorbent yüzeyinde sıvı film kalınlığı fazla miktarda olacak ve film difüzyon hızı adsorpsiyon kapasitesini düşürecek bir parametre olarak önümüze çıkacaktır. Fakat optimum karıştırma sağlanır ise, film difüzyon hızından por difüzyon hızına doğru bir geçiş olup ve buna bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesi artar .Çünkü por difüzyonu genellikle yüksek hızda karıştırılan mekanizmalarda adsorpsiyon hızı adına sınırlayıcı bir parametre olarak karşımıza çıkar (Demir 2014).

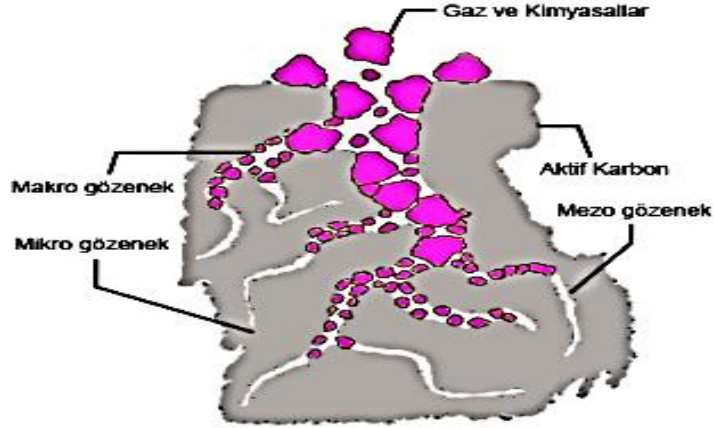
2.3.3.g. Temas süresi

Sıvı film tabaka adsorbent etrafını sararak sıvı film tabakadaki maddeyi adsorplar. İlk temasta adsorpsiyon hızı en yüksek noktadadır. Azalma bir süre sonra azalır ve değişim olmamaya başlar. Adsorbentin adsorplama işlemini en iyi yaptığı zamana denge süresi denilmektedir (Yılmaz 2007).

2.3.3.h. Adsorbent özellikleri ve seçimi

Su arıtımında ve endüstriyel alanlarda adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal madde kullanımı olmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok rastlanan adsorbentlerdir. Gözenek yapısı yüzey alanı arttırıcı bir etkiye sahiptir ve bu sebeple yüksek gözenek hacmi olan maddeler tercih edilmelidir. Fakat, gözenek çapı adsorplamak istenilen maddenin molekül çapı ile orantılı olmalıdır.

Belli bir kütleye sahip katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli yapıya sahip olması ile artar. Katı bir maddenin içinde ve yüzeyinde bulunan boşluklar, oyuklar, kanallar ve çatlaklar gözenek olarak bilinir. Katı bir maddenin bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi denir. Özgül yüzey alanı ise bu gözeneklere sahip duvarların toplam yüzeyidir. (Tasmakıran 2010). Aktif karbonun gözenek yapısı ve kimyasalların dağılımı Şekil 2.4’de gösterilmiştir (Karaman 2010).



Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı ve kimyasalların dağılımı

Adsorbent boyutuna göre;

- Mikro gözenekli : 20 Å altında
- Mezo gözenek : 20-200 Å arasında
- Makro gözenek : 200 Å üzerinde

olacak şekilde sınıflandırılmaktadır. Mikro gözenekli porların adsorbent içerisinde geniş yer tutması, yüzey alanının da büyük olmasını beraberinde getirmektedir. Böylelikle küçük moleküller daha basit adsorbe edilirler. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, büyük hacme sahip moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyuttaki malzemelerin gözeneklerine adsorbatın hızlıca geçiş sağladığı kabul edilmektedir (Kılıç 2014).

Bir adsorbentin endüstride kullanılabilmesi için; kolay bulunmalı, ucuz olmalı, kimyasal reaksiyon vermemeli, yüzey alanı geniş olmalı ve adsorplama kapasitesi yüksek olmalıdır.

2.3.4. Adsorbent çeşitleri

Silikajeller, büyük gözenek boyutlarına sahip reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbentlerdir. Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Gözenekli yapıya sahip granüler veya toz halinde kullanılmaktadır. Killer; doğal hayatta sıkça rastlanan ve kolay bulunan minerallerdir. Bu malzemeler sulu alüminyum silikatlardan oluşur. Kitosan; kitinden meydana gelen doğal bir polimerdir. Kömürler; yerlatındaki atıkların, çok uzun bir süre, basınç ve sıcaklık etkisiyle fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucunda meydana gelen karmaşık ve heterojen bir katıdır. (Yağız 2016).

Doğadan elde edilen adsorbentler ise; bitkisel ve hayvansal kaynaklı olurlar. Açığa çıkan atık maddeler bu bakımdan hem kolay bulunur hem de maliyeti oldukça hesaplı olurlar.

Çizelge 2.1. Bazı adsorbent çeşitleri

Karbon Kaynaklı	Mineral kaynaklı	Biyokütle kaynaklı	Diğer adsorbentler
Aktif karbon Mezokarbon Mikro taneler Karbonlu nanometaryeller	Aktif alümina Metal oksitler Silikajel Zeolit Kil İnorganik Nanometaryeller	Fındık Ceviz Portakal Nar Kivi Muz Mandalina kabukları vb.	Kompozit (kompleks mineralkarbon, Zn, Ca içerikli) Karışık Sorbentler

1900'lü yılların başında, günümüzde aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün dahi geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur.

Aktif kömür, 1920 yılından sonra ilk olarak su arıtımında kullanılmaya başlanmış, ancak yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Fakat, 1927 yılında Almanya'da içme

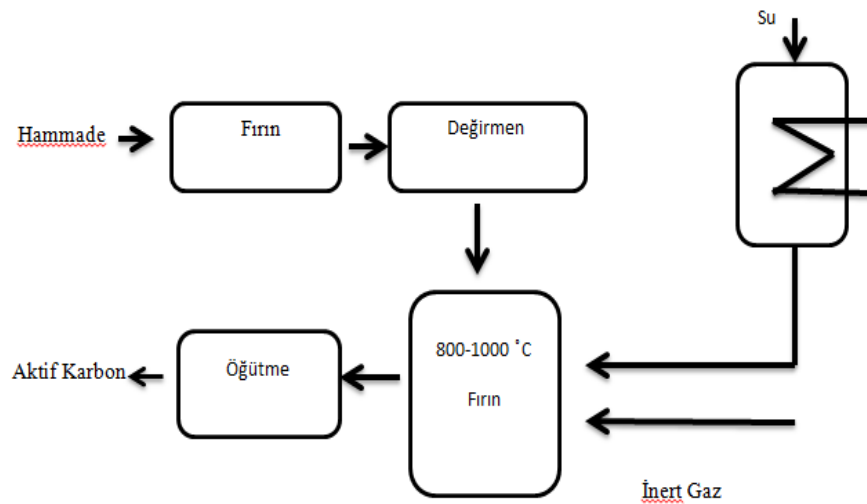
suyundaki klorofenol kokusu büyük problem meydana getirdiğinden, şehir suyunun hazırlanması esnasında aktif karbon kullanımı büyük önem kazanmıştır. 1932 yılına gelindiğinde ise Amerika’da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolü için aktif karbonu kullanmıştır (Aksu 2004).

2.3.4.a. Aktivasyon yöntemleri

Geniş yüzey alanı ve yüksek verime sahip adsorbent, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanabilmektedir.

a) Fiziksel aktivasyon

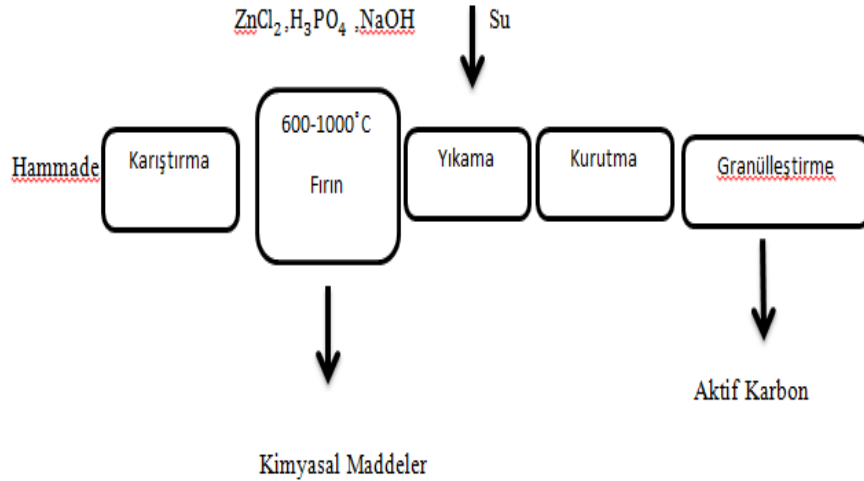
Isıl aktifleşme olarak adlandırılan karbonizasyon işlemiyle elde edilen ürün; yüksek sıcaklıklarda (800-1200°C) çeşitli gazlarla (CO₂, su buharı, hava) aktifleştirilip, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir yapıya dönüştürülür. Aktifleyici gazlar (hava, CO₂, H₂O veya CO₂+H₂O) karbonla farklı tepkimeler verirler. Aktivasyon işlemi sonucunda üretilen aktif karbonun gözenek yapıları ve yüzey alanındaki oluşan değişimler; sıcaklık, gaz besleme hızı, aktivasyon süresi ve ısıtma hızına bağlıdır (Karaman 2010). Şekil 2.5’de fiziksel aktivasyon şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon

b) Kimyasal aktivasyon

Kullanılan hammaddenin kimyasallarla karıştırılması sonucu meydana gelen tepkimeler ile ısı ayrışmanın meydana geldiği bir prosestir. Fazla yüzey alanı ve gözenekli yapının elde edilmesi için çeşitli aktivasyon malzemeleri kullanılır. Literatüre göre bunlar çoğunlukla, fosforik asit potasyum hidroksit potasyum karbonat ve çinko klorürdür. Son zamanlarda; fosforik asit, çinko klorür gibi korozif ve çevreye zararlı kimyasalların aktivasyon amaçlı kullanımında düşüş gözlenmektedir. Çünkü bu kimyasallar, basit giderme yöntemleriyle giderilemez, bu da ürünün kullanımında sınırlamalara sebep olmaktadır. Buna karşılık olarak, etkin bir aktivasyon aracı olan potasyum karbonatın, gıda katkı maddesi olarak kullanılması ve insan sağlığına zararsız olması nedeniyle, doğal çevre sayesinde elde edilen biyokütleden aktif karbon üretimi ve kullanımı devamlı artış göstermektedir (Karaman 2010). Şekil 2.6'da kimyasal aktivasyonu şematik olarak gösterilmiştir (Gündüz 2017).



Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon

2.3.5. Mandalina ve mandalina kabuğu

Endüstriyel atıklardan, çevreye büyük oranda zararı olan boyar maddelerin uzaklaştırılması için birçok yöntem kullanılmıştır. İyon değişirme, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal oksidasyon, fotokatalitik bozunma ve adsorpsiyon bu yöntemler

arasındadır. Adsorpsiyon bu tekniklerden en temiz, en etkili, en ekonomik ve uygun olanıdır. Tarımsal atıklar, çevrede çok miktarda bulunmalarından dolayı adsorbent için iyi bir hammadde kaynağı olurlar. Akla gelebilecek pek çok atık başarılı bir şekilde kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Ve bu atıklar çeşitli modifikasyonlar ile kullanımlı ve daha etkili adsorbentlere dönüştürülmektedir. Bu nedenle iğne yapraklı çam tozu, talaş, hibisküs, zencefilli atıklar, yaprak tozları, pirinç kabuğu, narenciye bitkileri, kitin, saman, buğday kabuğu, arpa kabuğu, mısır koçanı gibi pek çok tarımsal kökenli ekonomik adsorbentler kullanılmaktadır.

Aktif karbon yüksek yüzey alanı 500-1500 m²/g arasında değişen iç mikrogözekli yapıya sahip ve geniş yüzey spektrumu nedeniyle yaygın olarak kullanılır.

Mandalina, sarı ve turuncu renklere, yuvarlak ve pürüzsüz yapıya sahip yaygın olarak yetiştirilen bir turunçgildir. Çöllerden subtropikal bölgelere, Akdeniz, Brezilya, Arjantin gibi çeşitli iklim koşullarında yetişmektedir. 2005 yılında dünya genelinde üretilen mandalina miktarı 23,3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Danielski *et al.* 2008). Asidik ve suyu tatlı olduğundan lezzetlidir. Meyve kabuğu ise içerisinden meyve çıkarıldıktan sonra atık bir malzeme olur. Endüstriyel atıklardan boyaların, ağır metallerin giderilmesinde tarımsal atıklar gibi biyomalzemeler kullanılmaktadır (Bhatti *et al.* 2010). Mandalina kabuğu çoğunlukla, reaktif hidrojen atomuna sahip selülozik malzemedir. Formaldehit metilol türevleri oluşturmak için reaktif hidrojen atomu içeren bileşiklerle ilave tepkimeye girer (Rehman *et al.* 2013).

2.3.6. Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi

Adsorpsiyon işlemiyle elde edilen veriler adsorplanan boyar madde miktarını q_t (mg/g), ve adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) denge süresinde birim kütle başına adsorplanan boyar madde miktarı olarak ifade edilmiştir. Denklemler aşağıdaki gibidir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2.2)$$

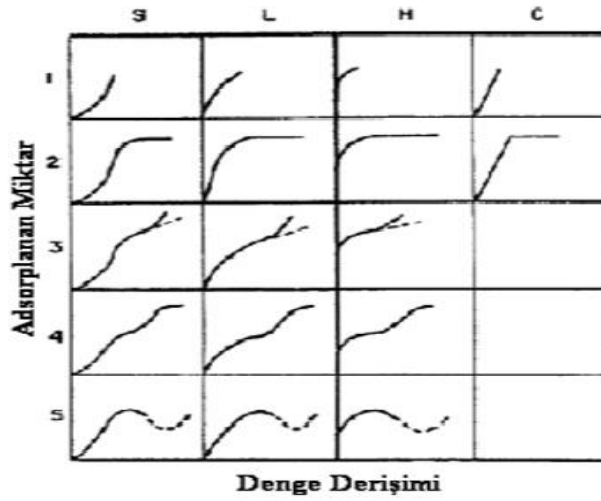
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.3)$$

Burada; C_0 ; başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L), C ; herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmayan boyar madde konsantrasyonu (mg/L) C_e ; denge anındaki adsorplanmayan boyar madde derişimi (mg/L) m ; Adsorbent miktarı (g) v ; Çözelti hacmi (L)'dir.

2.3.6.a. Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri

Adsorpsiyon bir denge tepkimesidir. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimi, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir (Arslan 2009).

Adsorpsiyon izotermi adsorplanan maddenin miktarına, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. İzoterm aktif karbonun ne kadar adsorplama kapasitesine sahip olduğu konusunda bilgi verir. Çözelti adsorpsiyonu için kullanılan sınıflandırılma Şekil 2.7'de görülmektedir. Buna göre 4 çeşit izoterm tipi vardır: S konveks, L konkav, H düşük konsantrasyonlar için önerilen tip ve C doğrusal. Sıvı faz adsorpsiyon işleminde adsorplanan moleküllerin ideal dağılım göstermesi zorunlu olmadığı için bu sınıflandırma önemlidir.



Şekil 2.7. İzoterm çeşitlerinin sınıflandırılması

İzoterm denklemlerinden bazıları şu şekilde sıralanmaktadır: Freundlich izotermi, Langmuir adsorpsiyon izotermi, Brunauer–Emmett–Teller (BET) adsorpsiyon izotermi, Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) adsorpsiyon izotermi, Temkin adsorpsiyon izotermi, Redlich–Peterson adsorpsiyon izotermi, Harkins–Jura adsorpsiyon izotermi ve Toth izotermidir.

a) Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir denklemi, adsorpsiyon süreçleri için en yaygın kullanılan modeldir. Sıklıkla adsorbe edilen miktar, belirli bir sıcaklıktaki kısmi basıncın veya konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak ölçülür, ve adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir (Abdueva 2006). Langmuir denklemi, katı bir yüzey üzerindeki moleküllerin kaplanmasını veya adsorpsiyonunu, gaz basıncına veya katı/sıvı ara yüzeyindeki bir ortamın sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonuna bağlıdır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, örneğin, şarap arıtımı ve atık su arıtımı gibi birçok adsorpsiyon sisteminde başarıyla kullanılmıştır.

Bu model başlangıçta gazların gözenekli katılara fiziksel olarak adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Ancak, kimyasal adsorpsiyon için de çok iyi bir model olduğu görülmüştür (Sayda 2017). Boyar maddeler adsorbentin homojen yüzeyini denge anına

kadar doldurularak denge anında en yüksek adsorplama miktarına ulaşırlar. Tüm adsorpsiyon alanlarına karşı aynı çekim uygulanır. Bu adsorpsiyonun tek tabakayla kaplanmasını zorunlu kılar. Bu adsorpsiyon izotermine göre;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4)$$

denklemini kullanılır. Burada $\frac{C_e}{q_e}$ değeri C_e 'ye karşı grafik edilir. Elde edilen lineer doğruyla kayma değerinden b, eğimden ise q_m bulunur. Ayrıca adsorpsiyonun elverişli olup olmadığına bakmak için boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunur (Yağız 2016).

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (2.5)$$

Çizelge 2.2. R_L değerleri ve izoterm tipleri

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

b) Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bu tip izoterm modelinde, belirli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının derişim ile hızla artıp ve daha sonra katı yüzeyindeki moleklüllerin doyması ile daha yavaş bir artış görülür. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için çok sık kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Burada;

K_f : Adsorbent kapasitesi

n sabiti: Heterojenlik faktörüdür. Adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) verir.

K_f ve n adsorbent yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden K_f ve n sabitleri bulunur. (2.7) eşitliği ile izotermin çizgisel ifadesi verilir. Eşitlik;

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.7)$$

şeklindedir. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafik edilir. Elde edilen doğrunun eğimi $\frac{1}{n}$ 'i verirken kayma ise $\ln K_f$ değerini verir. n ve K_f hesaplanır.

Adsorpsiyon proseslerinin hangisinin en uygun olduğuna karar vermek için bütün izotermeler uygulanmalıdır. Ancak bazen yapılan adsorpsiyon prosesi bir veya daha çok adsorpsiyon izoterm denkleminde uyum sağlar. Böyle bir durumda ise belirli hata analizi yapılmaktadır (Yağız 2016).

c) Brunauer- Emmett- Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Brunauer- Emmett- Teller bazı varsayımlarda bulunmuşlardır. İlk olarak katı bir yüzey tek moleküler bir tabakayla kaplanmadan önce çoklu molekül tabakaları meydana gelir. Adsorpsiyon dengesi oluştuğunda bu tabakalarda da denge oluşur.

Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi, 0,05–0,35 bağıl basınç aralığındadır ve bu basıncın üstündeyken ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamaktadır. BET teorisindeki varsayımlara bakılarak aşağıdaki bağıntı öne çıkmıştır

$$V = V_m \frac{c.P}{(P-P_0)[1+\frac{(c-1)P}{P_0}]} \quad (2.8)$$

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşuldaki hesaplanmış olan hacmi

P₀: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

V_m: Tek moleküler tabaka ile kaplanmış olan yüzeydeki adsorplanmış olan gazın standart koşullarda hacmi

c: sabit

d) Toth Adsorpsiyon İzotermi

Heterojen yapıya sahip adsorbentler için kullanılan bir adsorpsiyon izoterm çeşididir.

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (2.9)$$

Burada K_t, a_t ve t izoterm sabitleridir (Orbak 2009).

e) Dubinin- Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Bu izotermde aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır.

$$\ln q_e = \ln q_s - K' \varepsilon^2 \quad (2.10)$$

Burada q_s; adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K' ; Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol²/J²) ve adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi E=

$1/(2K')^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. $\varepsilon = RT \ln (1+1/C_e)$ 'ye eşittir. Burada R, T ve C_e , gaz sabiti (8,314 J/mol.K), mutlak sıcaklık (K) ve adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

K' ve q_s değerleri $\ln q_e$ ye karşı ε^2 nin lineer grafiğinin eğim ve kesişiminden hesaplanır. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi adsorbentin poroz yapıya sahip olup olmamasıyla ilgilidir. Yani adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olmasıyla ilgili bilgi vermektedir. E değeri bunun için en iyi sonucu verir. Yani E değeri 8 kJ mol⁻¹ ve daha yüksek bir değer çıkarsa adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği söylenebilir.

f) Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında adsorpsiyon ısısı ile adsorbat-adsorbent etkileşimi incelenerek yeni bir izoterm modeli türetilmiştir. Bu izoterm modelinde adsorbentin yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir. Temkin izoterm modeli, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşir. Kenar ve köşelerdeki enerji daha ortalandaki alanlardan farklıdır. Yani yüzey üzerindeki birçok alan farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilir (Baylan 2013). Temkin izotermi eşitlik (2.11) ile gösterilir:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (2.11)$$

Burada; $B=RT/b$ 'yi ifade eder. B, A_T ve b izoterm sabitleri, R; gaz sabiti (8,314 J/mol.K), C_e ; adsorplanmayan boya derişimi (mg/L), T (K) sıcaklığı verir. B ve A_T değerleri sırasıyla q_e 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinin eğim ve kayma noktasından hesaplanır. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uymasıyla yüzey boyar maddeyle ile kaplanır ve adsorpsiyon ısısında azalma görülür (Koçer 2013).

g) Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi

Bu izoterm modeli, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermilerinin birleşimiyle oluşmuştur. Bu adsorpsiyon izotermi düşük konsantrasyonlarda Henry Kanunu'na yüksek konsantrasyonlarda Freundlich adsorpsiyon izotermiyle benzer durumlar sergilemektedir. Redlich Peterson izotermi şu şekilde ifade edilmektedir

$$q_e = \frac{K_R C_e}{(1 + \alpha_R C_e^\beta)} \quad (2.12)$$

Bu denklemde K_R (L/g) ve α_R (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve β , 0-1 arasında değer alır. Bu eşitlik $\beta=0$ 'a yaklaşmasıyla Freundlich izotermine, $\beta=1$ olması durumunda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır. Eşitlik (2.12)'ye bakıldığında;

$$\ln \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e - 1} \right) \right] = \ln \alpha_R + \beta \ln C_e \quad (2.13)$$

denklemini elde edilmektedir. $\ln \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e - 1} \right) \right] = \ln C_e$ 'ye karşı grafik edildiğinde eğim β 'yi kayma α_R 'yi verir (Yağız 2016).

h) Harkins-Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins-Jura izotermi, çok tabakalı olan bir adsorpsiyonu, heterojen gözenek varlığına bağlı olarak açıklamaktadır ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} \frac{1}{B} \log C_e \quad (2.14)$$

$\log C_e$ 'ye karşı $1/q_e^2$ grafik edilir ve eğim ve kayma değerlerinden A ile B sabitleri bulunur. b sabitinin büyüklüğü fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

2.3.6.b. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılması için, adsorbat-adsorbent denge temas süresi mevcuttur ve bu diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bazı kinetik modeller; yalancı birinci dereceden kinetik denklemi, yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi, Elovich denklemi, partikül içi difüzyon denklemi olarak sıralanır (Yılmaz 2015; Yağız 2016).

a) Yalancı-Birinci Derece Kinetik Model

1898’de Lagergren adsorpsiyon sürecini, basit bir kinetik model olan yalancı birinci derece hız denklemiyle açıklamıştır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.15)$$

$t=0$ anında, $q_t = 0$ ve $t=t$ iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integral hesabı yapıldığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \quad (2.16)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.17)$$

denklemi elde edilir. Burada; k_1 (dk)⁻¹ adsorpsiyonun birinci derece hız sabitidir. q_e , dengede adsorplanmış madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanmış madde miktarını ifade etmektedir ve $\log(q_e - q_t)$ ’ye karşı t ’nin grafik edilmesiyle elde edilen eğim hız sabitini verir.

b) Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model

Adsorpsiyon prosesi için Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş denklem verilmiştir. Bu kinetik modelde itici kuvvetin aktif merkezlerle orantılı olduğu görülmüştür. Eşitlik (2.18) $t=0$ iken, $q_t = 0$ ve $t=t$ iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integre edildiğinde,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.18)$$

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_2 dt \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.21)$$

eşitlik (2.21)'de görülen doğru denklemi elde edilir. Hız sabiti (k_2); $\frac{t}{q_t}$ 'nin, t 'ye karşı grafik edilmesiyle bulunan kaymasından hesaplanır. $k_2 q_e^2$ ifadesi başlangıç adsorpsiyon hızını gösterir (Orbak 2009).

c) Elovich Kinetik Modeli

Elovich denklemi; Chien ve Clayton ve Sparks tarafından ortaya konan bir denklemdir. Eşitlik (2.22)'deki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.22)$$

Burada α (mg/g.dk) başlangıç adsorpsiyon hızı ve β (mg/(g.dk)) desorpsiyon sabitidir. Elovich denklemini Chien ve Clayton, $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ şeklinde kabul edip, $t = 0$ iken, $q_t = 0$ ve $t=t$ iken $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre kabul yapmış ve eşitlik (2.23) oluşmuştur.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.23)$$

q_t 'ya karşı $\ln t$ lineer grafik edildiğinde, α ve β sabitleri grafiğin eğim ve kayma noktasından hesaplanabilir.

ç) Partikül içi difüzyon modeli

Genellikle, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için Weber ve Morris tarafından (1963) yılında parçacık içi difüzyon modeli ortaya konulmuştur. Adsorpsiyon işleminde gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa ($t^{0.5}$) değerine karşı q_t grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi hız sabitini (K_i), kayma değeri ise C sabitini verir.

Partikül iç difüzyon modeli eşitlik (2.24)'deki gibidir.

$$q_t = f\left(\frac{D}{r_p}\right) = K_i t^{0.5} + C \quad (2.24)$$

Burada D partikül içi difüzyon katsayısı, r_p partikül yarıçapı (cm), K_i iç difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0.5}) olarak tanımlanmaktadır (Yağız 2016).

2.3.6.c. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal değişim sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin ederek bunların reaksiyon şartlarını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların

istemliliği hakkında genel bir şart ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur (Kayacan 2007).

Literatür araştırmalarına göre adsorpsiyonun gerçekleşmesi için enerjiler iki farklı yolla hesaplanabilir. Bunlardan ilki adsorpsiyonda, biriken adsorplanmış madde ile daha düzenli hal alarak entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyonun ekzotermik olması gerekir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.25)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_d \quad (2.26)$$

denklemleri ile ifade edilir. Adsorpsiyon denge sabiti;

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.27)$$

denklemiyle bulunmaktadır. Eşitlik (2.25) ile (2.26) birleştirilirse

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.28)$$

denklemini elde edilir. Burada q_e ; adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g), C_e ; çözültide kalan madde derişimi (mg/L), K_d ; denge sabiti, R ; gaz sabiti (8,314 J/mol.K), T ; sıcaklık (K)

İkinci olarak, adsorplanmış maddenin davranışı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH° , serbest Gibbs enerji değişimi ΔG° ve entropi değişimi ΔS° aşağıdaki şu denklemlerden hesaplanabilmektedir.

$$\ln b = \ln b^* - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.29)$$

$$\ln b = \ln b^* - \frac{\Delta G}{RT} \quad (2.30)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (2.31)$$

$$b = \frac{\Delta S}{R} \quad (2.32)$$

Burada b, Langmuir sabiti (L/mg)'dir.

ΔH° 'ın negatif değer alması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve ΔG° 'nin negatif değer alması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'nin negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorbent-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerindeki adsorplanma derişiminin yükseldiğini gösterir. ΔS° 'nin pozitif değeri ise katı madde-çözelti ara yüzeyindeki bir araya gelme oranının artığına işaret eder.

2.4. Hata Analizleri

Yapılan çalışmalar sonucunda uygulanan verilerin hangi modele daha çok uygunluk sağladığına karar vermek için hata analizleri yapılır.

Bunlar: RMSE (Karekök ortalama farkı) ve Chi-square (Ki-kare) testleridir. Uygulanan formülasyonlar sırasıyla aşağıdaki gibidir.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{deneysel} - Y_{hesaplanan})^2} \quad (2.33)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(Y_{deneysel} - Y_{hesaplanan})^2}{Y_{hesaplanan}} \right] \quad (2.34)$$

p çalışılan parametre sayısı, n deneysel veri sayısı, Y deneysel sonuç ve hesaplanan modele göre hesaplanan değerdir (Baghdadi *et al.* 2017).

2.5. Sıfır Değerlikli Nano Demir

Nanoteknolojinin ne kadar küçük olduğunu hayal etmek çok zordur. Bir nanometre, bir metrenin milyarda biri veya 10^{-9} metredir. Örneğin: Bir inçte $25,4 \cdot 10^6$ nanometre vardır. Modern nanobilim ve nanoteknoloji oldukça yeni olmasına rağmen, nano ölçekli malzemeler yüzyıllardır kullanılmıştır. Alternatif boyutlu altın ve gümüş parçacıklar yüzlerce yıl önce ortaçağ kiliselerinin vitray pencerelerinde çeşitli renkler yaratmıştır. Fakat sanatçılar o zamanlar, bu güzel sanat eserleri yaratmak için kullandıkları sürecin aslında, bu şekilde değişikliklere yol açtığını bilmiyorlardı.

Günümüzde bilim insanları ve mühendisleri, nano boyutta daha yüksek mukavemet, daha hafif ağırlık, artan ışık spektrumu kontrolü ve daha büyük kimyasal karşıtlık gibi gelişmiş özelliklerinden yararlanarak büyük ölçekli muadillerine göre çok daha çeşitli malzemeler üretiyorlar.

Sıfır değerlikli demir, kirlenmiş sudan ve zehirli maddelerden toprağın temizlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir nanomalzemedir. Büyük kirletici malzemelerin giderimi için umut verici bir madde olmuştur. Böcek ilaçları, organik boyalar gibi kirletici maddelerden temizlemek için geniş yüzey alanına sahip nano malzemeler kullanılmaktadır. Çok küçük boyutlar olması nedeniyle uygun bir aktif karbon üzerine yüklenerek kullanılmalıdır (Azzam *et al.* 2017).

Son on yıldır, sıfır değerlikli demir (ZVI), arsenik, ağır metaller, nitrat, uranyum, boyalar ve fenol gibi çeşitli kirletici maddelerin giderilmesi amaçlı, güçlü katalitik özelliği ve reaktivitesi sayesinde kullanımı giderek artmaktadır. ZVI, standart redoks potansiyeli ($E_0=0,44$ V) ile etkili bir indirgeyicidir. Böylece oksitlenmiş kirletici maddeleri daha az toksik türe dönüştürür. ZVI ayrıca fenton reaksiyonu yoluyla hidroksil (OH) üreterek çözünmüş oksijen varlığında çeşitli organik bileşiklerin

oksitlenmesini sağlar. ZVI yapısı, birkaç nanometre tabakası demir oksitle çevrelenmiş metalik bir demir çekirdekten oluşur. Bu demir oksit kabuk, etkin bir adsorban görevi görürken demir çekirdeği, redükleyici/oksitleyici bir özellik sergiler (Tyagi *et al.* 2018).

Sıfır değerlikli demir (ZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygunluğu bakımından cazip bir arıtım alternatifidir. Nanopartiküller, eşsiz kimyasal özellikleri sayesinde çeşitli kirleticilerin temizliği için caziptir. Nanopartiküllerin reaktivitesi, yüzey alanının artması ile artar. Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşikler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu kirleticilerini gidermek için mikropartiküller (mZVI), demir tozu, NZVI kullanılmaktadır. Küçük partikül boyutu ve yüksek reaktivitesi nedeniyle kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve biyokatıların temizliğinde de kullanılmaktadır (Türk 2017).

Sıfır değerlikli demir (Fe^0) organik kirleticilerin üstesinden gelmek için güçlü bir malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Fe^0 'in sadeliği ve çevresel zararsızlığına rağmen, uygulama düşük reaksiyon hızı ile kısıtlanmıştır. Bu sorunu çözmek için, daha verimli indirgeyicileri araştırmaya yönelik sürekli çalışmalar sarfedilmiştir. Son zamanlarda, nanoteknolojinin gelişmesiyle, nano zero sıfır değerlikli demir, yüksek reaktiviteleri ve büyük yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle yeraltısularının ve toprağın iyileştirilmesi için ilgi çekici bir araç haline gelmiştir. Ancak, güçlü van der Waals kuvvetlerine ve manyetik çekiciliğine bağlı olarak nanopartiküllerin kolay topaklaşması, kullanımını sınırlı hale getirmiştir. Bu nedenle, birçok araştırmacı, nanopartikülleri kaplamak ve parçacıklar arasında sterik ve elektrostatik engellemeyi arttırmak için çeşitli modifiye ediciler veya dispersanlar kullanarak bu sınırlamayı aşmaya çalıştı. Poliakrilik asit, guar zımkı ve karboksimetil selüloz gibi partikül yüzeyini modifiye etmek için farklı kimyasallar kullanılmış, fakat bu kimyasalların bazıları çevre dostu ve aynı zamanda maliyet açısından uygun değildir (Tian *et al.* 2018).

NZVI adsorbent yüzeyini kaplayarak yüzey reaktivitesini, yüzey alanını ve de partikül boyut büyüklüğünü etkilemektedir.

2.6. Literatür Taraması

Literatürde alternatif kaynaklardan aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve çeşitli maddelerin adsorpsiyonu üzerine oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Adsorpsiyon işlemi geniş kullanılabilirliğe sahip olması, organik bileşiklerin genelinde etkili olması, arıtmada basit tasarımı ve prosesin kullanım kolaylığı nedeniyle birçok maddenin uzaklaştırılmasında tercih edilir.

Orbak (2009) tarafından yapılan çalışmalarda, öncelikle çeşitli aktivasyon ve ön işlemler uygulanarak, Tunç-bilek linyiti esaslı farklı aktif karbon numuneleri üretilmiştir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Atık sulardan ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, sürenin, başlangıç çözelti derişiminin, ortam sıcaklık ve pH değerlerinin hedeflenen ağır metal iyonu (Krom(VI), Bakır(II) ve Kadmiyum(II)) adsorpsiyonuna etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Atık sulardan ağır metallerin giderimi hangi cins aktif karbonun uygun olduğu kinetik ve termodinamik verilerle belirlenmiştir. İzoterm modelleri elde edilen çalışma sonuçlarına uygulanmış ve ağır metal iyon cinsinin elde edilen deneysel verilerle çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve ağır metal iyonlarında izotermelerin farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Kinetik sonuçlar yalancı ikinci dereceden uygunluk göstermiştir. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler ışığında açıklanmaya çalışılmıştır.

Nowicki *et al.* (2016) çalışmalarında, potasyum karbonat ile ortak tropik meyve kabuklarının kimyasal aktivasyonu ile bir dizi yeni karbonlu adsorbent elde edilmiştir. Greyfurt, mandalina, pomelo ve muz kabukları karakterize edilmiş ve (2-10 nm) aralığında çaplarda, geniş yüzey alanına (836-1198 m²/g) sahip karbonlu maddeler olduğu bulunmuştur. Ayrıca adsorbentlerin, metilen mavisi, metil kırmızısı ve bunlara benzer iyot moleküllerinin kirleticiliklerine karşın çok yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Hashem *et al.* (2016) portakal, mandalina ve muz kabuklarından elde edilen aktif karbonu (AK) sulu çözeltilerden katyonik boya olan metilen mavisinin çıkarılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon tekniği, farklı temas süresi koşulları altında, başlangıçtaki boya konsantrasyonu (10–100 mg/L), çözelti pH'ı (4-12) ve AK dozajı (0.05-0.5 g) gibi şartlarda gerçekleştirilmiştir. AK'ların özellikleri incelemek için FTIR, civa porozimetresi ve iyot sayısı tayini yapılmıştır. Muz kabukları diğer meyve kabuklarıyla karşılaştırıldığında en yüksek uzaklaştırma verimliliğini göstermiştir.

Calvete *et al.* (2010) çalışmalarında, sulu çözeltilerden Brilliant yeşili (BY) boyalarının uzaklaştırılması için, Brezilya çamı (*Araucaria angustifolia*) kimyasal olarak aktive edilmiş karbon (KAK) ve kimyasal ve fiziksel olarak aktive edilmiş karbon (KFAK) hazırlandı ve adsorbentler test edilmiştir. KFAK, KAK ile kıyaslandığında spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve adsorbentin ortalama gözenek çapı artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine, karıştırma süresi, adsorbent dozu ve pH'nın etkileri araştırılmıştır. BY giderimi hem KAK hem de KFAK için 2,0-10,0 arasında değişen pH değerlerinde elverişli olmuştur. KAK ve KFAK'nın adsorbent olarak kullanıldığı çalışmada dengeyi elde etmek için gereken temas süresi 298°K'de 4 saat olmuştur. Denge verileri, KAK ve KFAK'nın adsorbent olarak kullanılan çalışmada Sips ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uygunluk sağladığı görülmüştür. BY'nin adsorpsiyonunun entalpi ve entropisi, 298 ila 323°K arasında değişen adsorpsiyon deneylerinden elde edilmiştir.

Kocabaş (2015), bu çalışma ile yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine Brilliant Blue R (BBR) boyar maddesinin adsorpsiyonu ile atık sulardan uzaklaştırılmasını amaçlamıştır. Maksimum adsorbat giderimin sağlanabilmesi için farklı miktarlarda asetik asit, yumurta kabuğu ve kitosan kullanılarak; yumurta kabuğu/kitosan modifiye ürünleri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapmıştır. Çalışmalardaki adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılarak Brilliant Blue R boyar maddesinin gideriminde en uygun adsorbent belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde optimum

koşullar; pH 2 ve 2,0 g/L adsorbent miktarı, 25 mg /L adsorbat derişimi, 60 dk temas süresi ve gerçek atık suda boyar madde giderimi %53,28 olarak belirlenmiştir. Sürekli sistemde ise optimum akış hızı 0,5 mL/dk, 2,0 g/L adsorbent miktarı, gerçek atık suda boyar madde giderimi %91,01 olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyum sağladığı görülmüştür. YKKMÜ ile BBR adsorpsiyonu için elde edilen kinetik verileri değerlendirildiğinde ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin uygun olduğu gözlemlenmiştir.

Royer *et al.* (2008) çalışmalarında, Brezilya çamı (*Araucaria angustifolia*), metilen mavisinin (MM) giderilmesi için farklı formlarda kullanılmıştır. Brezilya çamı (PW) sülfürik asit ile muamele edilerek aktif olmayan karbonlu bir malzeme (CPW) üretilmiştir. CPW'nin, yüzey alanı, ortalama gözenekli hacim ve PW ile kıyaslandığında ortalama gözenek çaplarında ciddi bir artışa neden olduğu gözlenmiştir. Bazik pH bölgesinde pH 8,5'da MM'nin adsorpsiyonu elverişlidir. Adsorbent olarak PW ve CPW kullanıldığında, sırasıyla 25°C'de 6 ve 4 saat denge süresi elde edilmiştir. Hata fonksiyonu değerlerine dayanarak kinetik veriler fraksiyonier-düzen kinetik modeli daha iyi uymuştur. PW ve CPW kullanılarak MM giderimi için denge verileri, Sips izoterm modeline daha uygun bulunmuştur.

Atıksulardan kirliliklerin giderilmesinde son zamanlarda organik atıkların kullanımı giderek artmaktadır. Ancak mandalina kabuğu ile yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Literatürde mevcut olan çalışmalar aşağıdaki gibidir.

Dalal (2013) çalışmasında, mandalina kabuğu ile civa iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelenmiştir. Mandalina kabuğundan elde edilen ilk adsorbent ham kabuk (MK), ikincisi NaOH ile ön işlemden geçirilen mandalina kabuğu (MNa) ve üçüncüsü ise karbonize mandalina kabuğu (KMK)'dur. Adsorpsiyonda pH, adsorbent dozu, sıcaklık ve temas süresi parametre olarak alınmıştır. Deneyisel veriler adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu bulunmuştur. MK, MNa ve KMK için maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 19,01; 23,26 ve 34,84 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar, mandalina kabuğunun, civa

uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Ribeiro *et al.* (2013), alkollü içeceklerde nikelin doğrudan belirlenmesi için bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntem, nikelin mandalina kabuğuyla adsorpsiyon işlemine dayanır. Çok değişkenli optimizasyon stratejileri kullanılarak çözelti pH, adsorbent miktarı, ve başlangıç konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır. Optimum ekstraksiyon koşulları pH 6'da gerçekleşmiştir. Yöntem şeker kamışına ve viski örneklerine uygulanmış ve geri kazanım testleri için %99'un üzerinde sonuçlar elde edilmiştir.

Ribeiro *et al.* (2013), etanol yakıtından bakır iyonlarının uzaklaştırılması için mandalina kabuklarını kullanmıştır. Kızılötesi ve spektroskopik analizler yapılmıştır. Çok değişkenli optimizasyon stratejileri kullanılarak adsorbent miktarı, pH, karıştırma süresi ve başlangıç Cu(II) konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullar; pH 7, karıştırma süresi 10 dk, 6 mg/L başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ve 95 mg adsorbent miktarıdır. Veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uymuştur. Mandalina kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,71 mg/g olarak bulunmuştur.

Inagaki *et al.* (2012) çalışmalarında, oda sıcaklığında sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorbe etmek için yeni bir biyosorbent olarak atık mekserika türü mandalina kabuğu kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir. En iyi adsorpsiyon koşullarına ulaşmak için pH ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Deneysel verilere dayanarak, adsorpsiyon sırası Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) (mg/g)'dir. Maksimum adsorpsiyon pH 5'de gerçekleşip, 20 dakikadan önce dengeye ulaşmıştır. Kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

Bhatti *et al.* (2010) çalışmalarında, sulu çözeltilerden Pb(II) ve Co(II)'nin uzaklaştırılması için atık mandalina kabuğunun kullanımını araştırmıştır. Pb(II) ve Co(II) biyosorbsiyonunun çözeltinin pH'ına, biyosorbent dozuna, biyosorbent partikül

büyüklüğüne, sıcaklığa, karıştırma hızına, temas süresine ve metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Pb (II) ve Co (II) için sırasıyla pH 5 ve 7’de 41,16 ve 52,64 mg/g’lık bir metal alım kapasitesi gözlenmiştir. Biyosorpsiyon verileri her iki metal içinde Freundlich modeline uymuştur. Genel biyosorpsiyon süreci en iyi yalancı ikinci derece kinetik modeli ile tanımlanmıştır. Ayrıca çeşitli ön işlemlerin mandalina kabuğunun biyosorpsiyon verimliliği üzerindeki etkiside araştırılmıştır. Sonuçlar, ön işlemlerin biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Basitçe ısıtılmış NaOH ile muamele edilmiş biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla, Pb(II) ve Co(II) için 83,77 ve 95,55 mg/g olarak elde edilmiştir. Mandalina kabuğunun yüzey yapısı SEM, EDX ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

Al-Qahtani (2015) tarafından sulu çözeltilerden Cd^{+2} , Cr^{+3} ve Zn^{+2} gibi ağır olan metallerin uzaklaştırılması için muz, kivi ve mandalina kabukları gibi meyve atıkları adsorbent olarak kullanılması araştırılmıştır. Cd^{+2} , Cr^{+3} ve Zn^{+2} uzaklaştırılması için kivi ve mandalananın daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. (10-100 mg/L) başlangıç konsantrasyonu, pH 2 ile 10 arasında, adsorbent miktarı 1-2 g arasında ve oda sıcaklığında çalışılmıştır. Veriler Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluk sağlamıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri muz kabukları için $Cr^{+3} < Cd^{+2} < Zn^{+2}$ kivi ve mandalina kabukları için $Cd^{+2} < Cr^{+3} < Zn^{+2}$ şeklindedir.

Ashraf *et al.* (2011) çalışmalarında, Kuala Lumpur şehrinin çevresinde toplanan atık su örneklerinde renk, koku, tat, pH, elektriksel iletkenlik, toplam çözünmüş katı madde, kation ve anyon konsantrasyonu gibi farklı fizikokimyasal parametreler belirlemişlerdir. Biyokütlenin biyosorpsiyon potansiyelini incelemek için portakal, nar, havuç ve acı kabak kabuğu kullanılmıştır. Ve deneyler bu adsorbentlerin pH ve konsantrasyon parametreleri ile yapılan anyon ve kationlarla bağlanma konusunda mükemmel yetenekleri olduğunu göstermiştir. pH 12’de portakal, havuç ve acı kabağın zamana bağlı değişkenlikleri incelendiğinde 45 dakikada maksimum adsorpsiyona

ulaştığı ve 60 dakikada ise nar kabuğunun maksimum adsorpsiyona ulaştığı görülmüştür. Bunların etkinliği nedeniyle iyi bir biyosorbent olarak tavsiye edilmiştir.

Rehman *et al.* (2013) Asit Sarı-73'ün uzaklaştırılması için mandalina kabuğu %10 formaldehit çözeltisine batırılarak kimyasal olarak modifiye edilerek kullanılmıştır. Mandalina kabuklarındaki boyaların adsorpsiyonunun, artan temas süresiyle arttığı ve bazik pH koşullarında azaldığı kaydedilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine yerleştirilmiştir. Langmuir izoterm verilerinin daha uygun görülmüştür ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 96,46 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur.

Rehman *et al.* (2013) çalışmalarında mandalina kabuklarını kullanarak sulu çözeltiden Indigo carmine boyasının uzaklaştırılmasını incelemiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin etkisi araştırılmış ve en uygun şartlarda Langmuir izoterm modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. MK, formaldehit veya üre uygulanmış mandalina kabukları için sırasıyla 5,90; 14,79 ve 71,07 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, adsorpsiyonun mandalina kabuklarına kıyasla formaldehit ya da üre ile muamele edilen adsorbentlerle daha da iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Pavan *et al.* (2006) çalışmalarında, atık ponkan mandalina kabuğu ile oda sıcaklığında sulu çözeltilerden Ni(II), Co(II) ve Cu(II)'in uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. En iyi adsorpsiyon koşullarına ulaşmak için pH ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir denklemine uygunluk sağladığı görülmüştür. Doğal adsorbentin metalik iyonlarla etkileşime girme kapasitesine bağlı olarak adsorbent kapasitesi sırasıyla, Ni(II), Co(II) ve Cu(II) için 1,92; 1,37 ve 1,31 mmol/g elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 4,8'de gerçekleşmiştir.

Pavan *et al.* (2005) çalışmalarında, çarkıfelek meyvesinin kabuğu ve mandalina kabuğu adsorbentleri kulanılıp sulu çözeltilerden metilen mavisinin en yüksek verimlilikle çıkarılması ve toplam deney sayısını azaltmak için iki merkezi noktadan 23 faktöriyel tasarım ile 10 deney yapmıştır. İstatiksel araçlar kullanılarak metilen mavisinin 3,20

mg/L konsantrasyon ve sırasıyla pH 9 ve 11 olan sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında çarkıfelek meyve kabuğu için 48 saat, mandalina kabuğu için 42,9 saat temas süresinin gerekli olduğu görülmüştür.

Ajmal *et al.* (2000) çalışmalarında, Zn, Ni, Cu, Pb ve Cr'un adsorpsiyonla sulu çözeltiden uzaklaştırılması için portakal kabuğunun etkisi araştırmıştır. Adsorpsiyon $\text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cr(II)}$ sırasına göre olmuştur. Ni(II)'nin adsorplama kapasitesi, adsorbent dozuna, başlangıç konsantrasyonuna, pH'ına ve sıcaklığa bağlı bulunmuştur. Adsorpsiyon birinci dereceden kinetik modele uygundur. Ni(II)'nin adsorpsiyonu endotermiktir. pH 6'da 50 mg/L'lik bir başlangıç konsantrasyonu için 50°C'de maksimum %96'lık bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Desorpsiyon 0.05 M HCl ile mümkün olup, kolonda %95,83, kesikli proses işlemiyle %76 olarak bulunmuştur. Kullanılmış olan adsorbent rejenerasyon ile üç kez geri dönüştürülmüştür. Atık sularlada uzaklaştırma ve geri kazanım yapılmış ve sırasıyla %89 ve %93,33 olarak bulunmuştur.

Abdolali *et al.* (2016) çalışmalarında, çok metal içeren sulu çözeltilerden Zn(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II)'nin uzaklaştırılması için çay atıkları, akçaağaç yaprakları ve mandalina kabuklarının kombinasyonu ile yapılan multi-metal bağlayıcı biyosorbent (MMBB) hazırlanmıştır. Adsorbent yüzeyi FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.. MMBB adsorbenti pH 5,5'de, Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) için sırasıyla 31,73; 41,06; 76,25 ve 26,63 mg/g'lık maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile en iyi performansı sergilemiştir. Yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri farklı başlangıç metal konsantrasyonlarında kinetik deney verilerini çok iyi temsil etmiştir. İki parametrelili adsorpsiyon izoterm modelleri arasında denge verileri, Langmuir denklemine daha iyi uyum sağlamıştır. Cu(II) ve Zn(II) için Khan izotermi daha iyi biyosorpsiyon koşullarını açıklarken Cd(II) ve Pb(II) için Sips modelinin biyosorpsiyon denge verilerine daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon süreci ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. MMBB'in, ağır metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenmiştir.

Jacques *et al.* (2007) tarafından sulu çözeltilerden Cr(III) ve Pb(II) metalik iyonlarını uzaklaştırmak için, alternatif adsorbent olan çarkıfelek meyve kabuğunun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri üzerine temas süresi ve pH gibi etkiler incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik modeli yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluk göstermiştir. Çarkıfelek meyve kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla Cr(III) ve Pb(II) için 85,1 ve 151,6 mg/g'dır ve atık sulardan Cr(III) ve Pb(II)'yi uzaklaştırmak için verimli bir adsorbent olduğu gözlemlenmiştir.

Lima *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada Brezilya çamı (PW), sulu çözeltilerden hidrolize olmayan reaktif kırmızı 194(NRR) ve hidrolize reaktif kırmızı 194(HRR) formlarının uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Atık çözeltilerden (NRR) ve (HRR) giderilmesi için, Brezilya çamı (PW), asitle (A-PW), krom ile (Cr-PW) ve krom ve asitle (Cr-A-PW) kimyasal olarak muamele edilerek alternatif biyosorbentler elde edilmiştir. Brezilya çamının kromla oluşturduğu biyosorbentler (Cr-PW ve Cr-A-PW) modifiye edilmemiş Brezilya çamı (PW) ile karşılaştırıldığında spesifik yüzey alanında ve gözenek hacminde kayda değer bir artışa neden olduğu gözlenmiştir. Karıştırma süresi, biyosorbent miktarı ve pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Asidik pH bölgesinde (pH 2,0) iken NRR ve HRR'nin adsorbentler üzerine biyosorpsiyonu verimlidir. Dengeyi elde etmek için gereken temas süresi 25°C'de 24 saat olduğu görülmüştür. NRR reaktif boyası için denge verileri; PW ve A-PW için Sips izoterm modeline ve Cr-PW ve Cr-A-PW için Redlich-Peterson izoterm modeline uygun olmuştur. HRR reaktif boyası için denge verileri, PW, A-PW ve Cr-A-PW için Sips izoterm modeline ve Cr-PW için Redlich-Peterson izoterm modeline en iyi şekilde uymuştur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, adsorbentlerin aktivitelerini arttırmak için yeni malzemeler geliştirilmektedir. Özellikle nano demirin tek başına kullanıldığı ya da başka bir adsorbentle desteklenerek oluşturulan yeni nano kompozit malzemeler atık suların temizlenmesinde oldukça etkilidir.

Tyagi *et al.*(2018) çalışmalarında, sıfır değerlikli demirin, sentetik bir kok fırını atık suyundan siyanürün uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorbent olarak kullanılmasının uygulanabilirliğini araştırmışlardır. 1,73 g/L adsorbent miktarı, pH 9 ve 50 mg/L siyanür konsantrasyonu için 45 dakikalık bir temas süresinden sonra %98,98 oranında siyanür uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda, adsorpsiyon kapasitesi, kinetik ve izoterm çalışmalarına da yer verilmiştir. Langmuir izoterm modeline uygunluk sağlayan çalışmada maksimum 277,77 mg/g'lık adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği görülmüştür. Sıfır değerlikli demir ile diğer adsorbentlere oranla daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Kinetik model olarak ise yalancı ikinci derece modele uygunluk sağlamıştır.

Türk vd (2017) çalışmalarında kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile klortetrasiklinin (CTC) sulu ortamlardaki uzaklaştırılma mekanizmasını incelemiştir. Adsorpsiyon davranışının pH'a bağlı olduğu tespit edilmiş ve klortetrasiklinin maksimum giderim verimi pH 6'da gerçekleşmiştir. 0,4-0,6 g/L aralığındaki nZVI miktarları için uzaklaştırmada önemli değişiklik gözlenmediği için optimum miktar 0,4 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden hız modeline uygun olduğu görülmüştür.

Xiao *et al.* (2015), bu çalışmada sıfır değerlikli demir/aktif karbon nanokompozit (NZVI/AC) sentezlenerek trihalometan (THM) giderimi için uygulanmıştır. NZVI/AC'nin karakterizasyonu, giderilme kinetiği ve izotermi açısından performansı, aktif karbon ve nano ölçekli sıfır değerlikli demir ile karşılaştırılmıştır. NZVI destek olarak kullanılan AC üzerine yerleştirilmiştir. NZVI/AC daha yüksek dağılım, daha iyi stabilite ve reaktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Deneylerin göstermiş olduğu sonuçlara bakılarak NZVI/AC trihalometanın giderimi için iyi bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Jin *et al.* (2015) çalışmalarında, kalsine edilmiş kaolin destekli nano ölçekli sıfır değerlikli demir (K-nZVI) sentezlenmiş ve sulu çözeltiden Direkt Hızlı Siyah G'nin (DFBG) çıkarılması için kullanılmıştır. Sonuçlar, 100 mg/L (pH 9,49) başlangıç

konsantrasyonuna sahip DFBG'nin 10 dakika boyunca reaksiyona girdikten sonra, %78,60'ının K-nZVI kullanılarak uzaklaştırıldığını ancak kaolin ve nZVI kullanılarak DFBG'nin sırasıyla %41,39'unun ve %12,56'sının uzaklaştırıldığını göstermiştir. K-nZVI'nin SEM, FTIR, XRD'de karakterizasyonu yapılmıştır. DFBG'nin uzaklaştırılmasının yalancı birinci derece modele iyi uyduğu görülmüştür. DFBG'nin K-nZVI tarafından giderilmesi, kaolin ve demir oksitler üzerine adsorpsiyonuna dayanır. Atık sudaki DFBG'nin %99,84'ünün K-nZVI kullanılarak 60 dakikada giderildiği yönünde önemli bir sonuç ortaya çıkmıştır.

Literatürde malahit yeşilinin(MY) giderilmesinde birçok adsorbent kullanılmıştır. Sun *et al.* (2015) çalışmalarında, MY uzaklaştırmak için manyetik adsorbent olan SiO₂ kaplanmış Fe₃O₄ kullanmışlardır. Malahit yeşilinin adsorpsiyonu için Fe₃O₄-SiO₂-NH₂ %90 verim elde edilirken Fe₃O₄-SiO₂ %60 verim elde edildiği görülmüştür. Adsorbentler; TEM, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Verilerin Freundlich izoterm ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bütün bu sonuçlar Fe₃O₄-SiO₂-NH₂ nanopartiküllerinin ümit verici ve etkili bir adsorbent olabileceğini göstermiştir.

Mohammad *et al.* (2018) çalışmalarında, atık sudan malahit yeşili (MY) boyalarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorbent olarak hint fıstığı kabuğunun etkinliğini araştırmıştır. Kabukların granül yapıda aktif karbon ile karşılaştırıldığında dikkate değer bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Hint fıstığı kabuğu adsorbenti, SEM-EDX, BET, zeta potansiyeli ve FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. MY adsorpsiyonu için en uygun kinetik model yalancı ikinci dereceden kinetik model ve en uygun izoterm Langmuir izoterm modeli olarak bulunmuştur.

Vasu (2008) çalışmasında, demirhindi meyve kabuklarından doğrudan karbonizasyon ile hazırlanan aktif karbon ile Rodamin B ve MY boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Çözelti pH'ının artırılması, adsorpsiyonunun artmasına neden olmuştur. Kinetik çalışmalar verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Redlich- Peterson izoterm modeline en iyi uyum sağladığı

görülmüştür. Termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun endotermik olduğu bulunmuştur.

Tahir vd (2010) tarafından yapılan bu çalışmada montmorillonit kil adsorbenti ile malahit yeşili ve hızlı yeşil boyalarının uzaklaştırılması optimum koşullar altında gerçekleşmiştir. İki boyar madde içinde adsorpsiyon ekzotermik gerçekleşmiştir. Montmorillonite kil adsorbenti kullanılarak, hızlı yeşil boyar maddesi ve malahit yeşili boyar maddesinin uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla %97 ve 95 oranındadır. Adsorbentin SEM ile karakterizasyonu incelenmiştir.

Deniz ve Kepekci (2017) çalışmalarında çam meşe, hombeam ve köknar talaş biyokütlelerini setiltrimetilamonyum bromür (cTAB) ile modifiye ederek, MY'nin kirletici sulardan uzaklaştırılması araştırmıştır. En iyi Sips izoterm ve logistik kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi maksimum koşullarda 52,61 mg/g olarak hesaplanmıştır. Böylece cTAB endüstriyel atıkların arıtılmasında maliyetli, ekolojik ve kimyasal açıdan uygun bir adsorbent olarak kullanılabilir olduğu söylenmiştir.

Shia *et al.* (2018) çalışmalarında manyetik metal yapı (MOF), manyetik Cu-MOF/Fe₃O₄ kompozitini, atık sudan kurşun (Pb(II)) ve (MY)'nin uzaklaştırılması için adsorbent olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Hazırlanan Cu-MOFs/Fe₃O₄, kompoziti, SEM, XRD ve FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Cu-MOF/Fe₃O₄'ün Pb(II) ve MY'nin aynı anda çıkarılması için adsorbent olarak kullanılabileceğini bulmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri, MY için 113,67 mg/g, Pb⁺² için 219 mg/g olarak elde edilmiştir. Pb(II) ve MY'nin adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

(NZVI/KMK) üretimi için gerekli olan sodyum bor hidrür (NaBH_4), polietilenglikol (PEG), sodyum klorür (NaCl) Merck firmasından temin edilmiştir. Demir(II)klorür tetrahidrat Acros Organic'ten ve etil alkol ise Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Hazırlanan çözelti pH'ı ayarlamaları için ise HCl ve NaOH kullanılmıştır.

3.1.1. Deneyde kullanılan malahit yeşili boyar maddesinin özellikleri

Deneyde kullanılan malahit yeşili Merck firmasından temin edilmiş olup tüm özellikleri Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Malahit yeşilinin özellikleri

Boya	Basit yeşil 4 (Malahit Yeşili)
Formül	$\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$
CI numarası	C.I. 42000
Görünüm	Yeşil kristal toz
CAS numarası	2437-29-8
Molekül ağırlığı(g/mol)	927,01
Dalga boyu (λ_{max} , nm)	617
Saflığı	>%99

Yapılan çalışmada iki çeşit adsorbent kullanılmıştır. Adsorbentler mandalina kabuğunun ön işlemden geçirilmesi ile üretilmiştir. Tedarik noktaları marketler ve yerel pazarlardır.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz	Marka/Model	Çalışmada Kullanım Amacı
Çalkalayıcı ve ısıtıcı	Edmund Bühler TH15 ve KS-15	Adsorpsiyon işlemi
Santrifüj cihazı	Nüve NF 1215	Adsorbentin çöktürülmesi
pH metre	Hanna Instruments 2.1	Çözelti pH ayarlamalarında
Kül fırını	Carbolite CMF 1200	Karbonizasyon işlemi
Hassas terazi	Denver Instrument APX-200	Adsorbent ve kimyasalların tartımı
Etüv	Memmert	Adsorbentlerin hazırlanması ve cam malzemelerin kurutulması
UV-Spektrofotometresi	Thermo Electron Corporation Evolution 500	Deney numunelerinin kantitatif analizi
BET	AUTOSORB-6B	Adsorbent yüzey alanları ölçümü
FTIR	Bruker VERTEX 70v	Adsorbent yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek
SEM	Zeiss/Sigma 30	Adsorbent yüzeyini görüntülemek
XRD	GNR-Sax Acquisition Software	Adsorbent yüzeyinde oluşan yapıları incelemek

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Malahit yeşili boyar madde çözeltisinin hazırlanması

1000 mg/L stok malahit yeşili çözeltisi hazırlandı. Yapılan çalışmalara göre bu stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi.

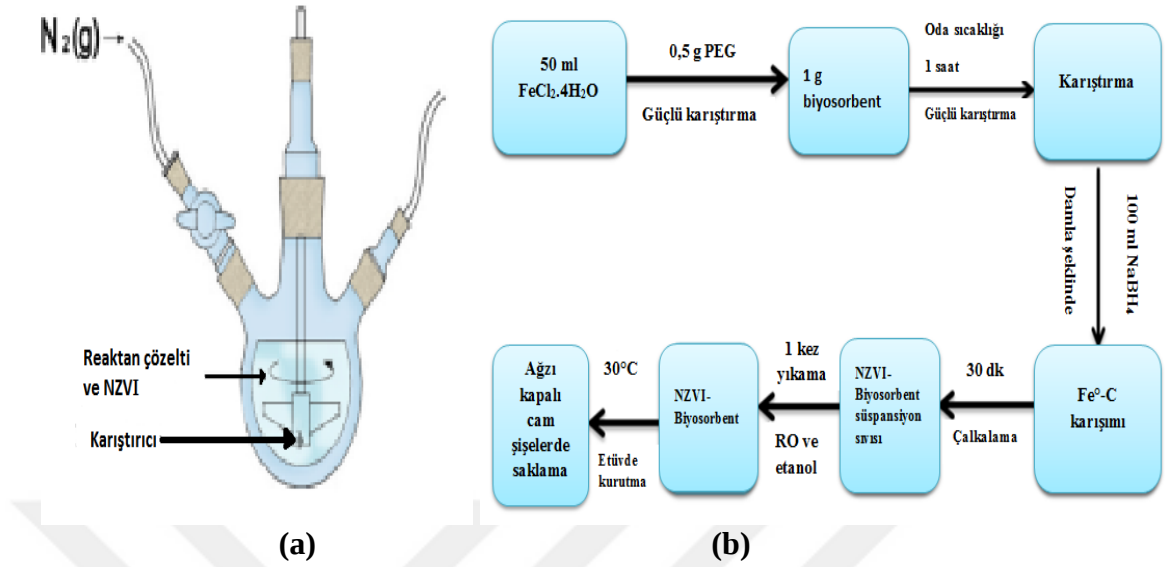
3.3.2. Karbonize adsorbentin hazırlanması

Mandalina kabukları, meyvesinden ayrılmıştır. Küçük parçalara ayrılan mandalina kabukları 2 defa distile edilmiş suyla yıkanmıştır. Yıkanmış mandalina kabukları oda sıcaklığında yüzey nemi uzaklaşana kadar bekletilip ve bir gün boyunca da 100°C sabit sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kuruyan mandalina kabukları öğütülüp cam şişelerde saklanmıştır.

Karbonizasyon işlemi azot (N₂) gazı varlığında kapalı, gaz giriş-çıkışının olduğu inert bir çelik kap ve kül fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurutulup öğütülmüş olan mandalina kabukları her seferinde 200 g tartılarak; 100 ml/dk N₂ gaz akışının olduğu 90 dakika 850°C sabit sıcaklıktaki kül fırınında karbonize edilmiştir. Karbonize edilmiş mandalina kabuğu (KMK) tekrar öğütülerek eleklerden geçirilmiştir. Çalışmada kullanılan adsorbentlerin elek boyut aralığı 0,4 mm-0,22 mm'dir.

3.3.3. Nano demir destekli adsorbentin hazırlanması (NZVI/KMK)

NZVI/KMK adsorbentinin üretimi 500 ml'lik üç boyunlu cam balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle saf su, deoksijenize (RO) işlemi için 30 dakika süresince N₂ gazından geçirilmiştir ve %30'luk etanol çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır. Daha sonra etanol çözeltisinden 50 ml alınarak içerisine 1,83 g demir(II)klorür tetrahidrür ilave edilip karıştırılır ve bu çözeltiye 0,5 g polietilen glikol (PEG) ve 1 g KMK eklenerek oda sıcaklığında N₂ gazı altında bir saat boyunca karıştırılmıştır. Bu çözeltiye etanol ile hazırlanan 1,61 mol/L sodyumborhidrür çözeltisi 30 damla/dk hızla eklenmiştir. Azot gazı eşliğinde çözelti 30 dk kadar karıştırılmaya devam etmiştir. En son aşamada ise bu reaksiyondan elde edilen siyah katı, birer defa %30'luk etanol ve RO su ile yıkayıp filtrasyon işleminden geçirilir ve 30°C sabit sıcaklıkta 5 saat boyunca etüvde kurutulur. Üretilen bu adsorbent adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere cam malzemelerde muhafaza edilmiştir (Yang *et al.* 2010). Deney sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir (Gündüz 2017).



Şekil 3.1 NVZI/KMK için (a) üretim sistemi, (b) akış diyagramı

3.3.4. Adsorpsiyon çalışmaları

3.3.4.a. Maksimum dalga boyunu belirleme

UV-VIS spektrofotometresinde 400-800 nm aralığında taranmış olan malahit yeşilinin en yüksek absorbans değeri verdiği dalga boyu $\lambda_{max}=617$ nm olarak belirlenmiştir. Daha sonra kalibrasyon eğrisi oluşturmak için (1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 mg/L) derişimlerinde MY çözeltileri hazırlanmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda çalışma yapıldığından santrifüj işleminden sonra seyreltme yapılarak konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.

3.3.4.b. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisini incelemek için; MY stok çözeltisinden hazırlanan 50-200 mg/L arası konsantrasyonlarda MY çözeltileri hazırlanır. 50'şer ml alınarak 250 ml'lik erlenmayerlere konulur ve her birinin içine 0,05 g KMK ilave edilir. Belirlenen her bir konsantrasyon için 30°C, 250 rpm karıştırma hızı, pH=6,0 değerinde 5 dk'dan 150 dk'ya kadar belli aralıklarda numune alınmıştır. Santrifüj işleminden

sonra UV spektrofotometre cihazı ile MY konsantrasyonu belirlenmiştir. NVZI/KMK adsorbenti için de aynı işlemler tekrarlanmıştır.

3.3.4.c. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi

150 mg/L konsantrasyonunda MY çözeltisinde 50 ml erlenmayerlere alınarak ve 30°C, 250 rpm karıştırma hızı, 150 dk denge süresinde, pH=6,0 için 0,01; 0,05; 0,075 ve 0,1 g adsorbent miktarlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Santrifüjlenerek UV spektrofotometre cihazında analizi yapılmıştır. Bu deneylerin her biri NVZI/KMK adsorbenti için 70 dk denge süresinde tekrarlanarak elde edilen veriler kaydedilmiştir.

3.3.4.d. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri ile MY çözeltileri pH'ları 2,0; 4,0, 6,0; 8,0 ve 10,0 olacak şekilde ayarlanıp sabit parametreler eşliğinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işlemi UV spektrofotometre ile analiz yapılarak sonuçlar kayıt edilmiştir. Bu deneyler aynı pH değerlerinde NVZI/KMK içinde uygulanmıştır.

3.3.4.e. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için; 25, 30, 35, 40 ve 50°C sıcaklıkta her bir sıcaklık değeri için sabit parametreler kullanılarak her iki adsorbent için deneyler yapılmıştır. Santrifüj edilerek UV-spektrofotometre cihazında analizler yapılmıştır.

3.3.4.f. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Malahit yeşili çözeltisinin başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için sabit şartlar altında; 50, 100, 150 ve 200 mg/L konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bu işlemler her iki adsorbent için uygulanmıştır.

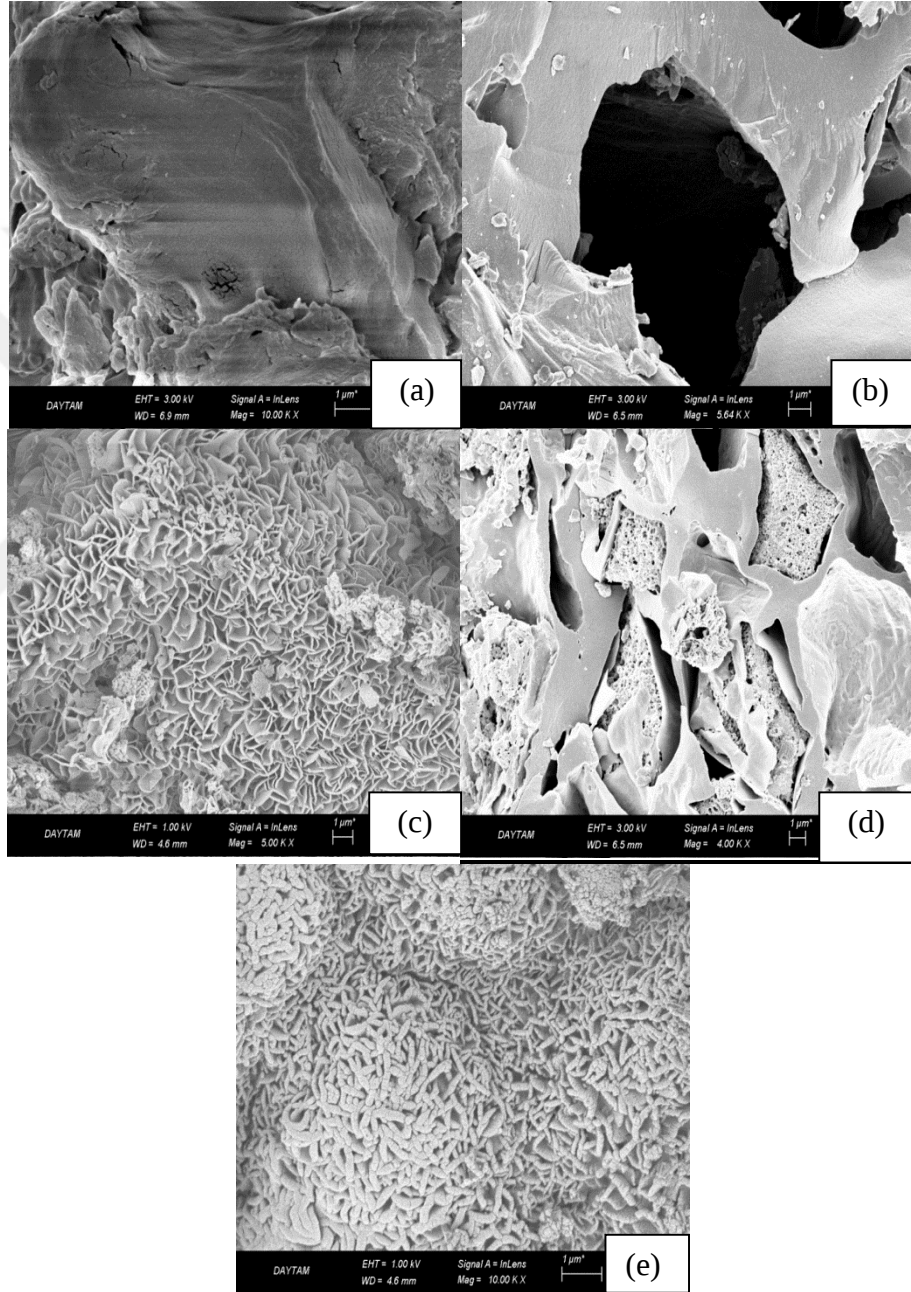
3.3.4.g. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için sabit parametreler ile 150 mg/L konsantrasyon, pH=6,0, 0,05 g adsorbent, 30°C sıcaklık ve 150 dk şartlarında sırasıyla 100, 150, 200 ve 250 rpm için deneyler yapılmıştır. Aynı işlemler her iki adsorbent içinde uygulanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. KMK ve NZVI/KMK karakterizasyonu

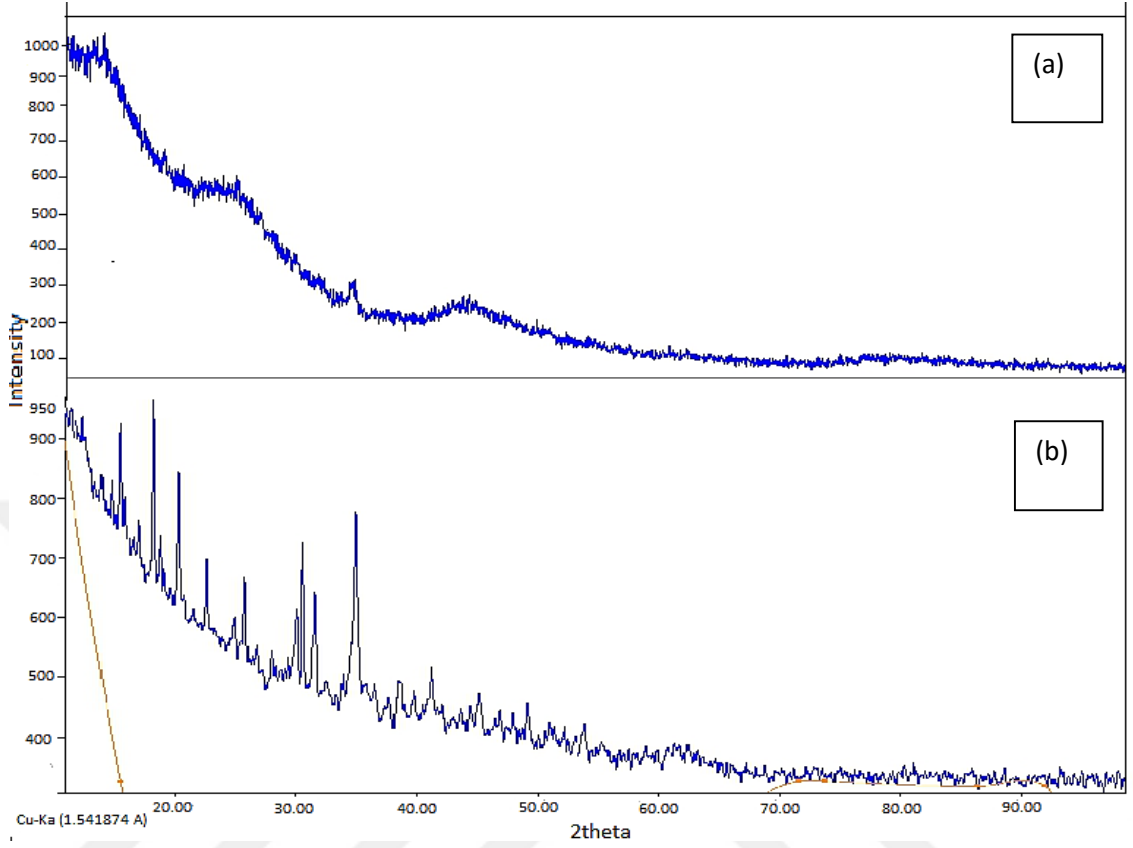


Şekil 4.1. Adsorbentlerin SEM görüntüleri

(a) Kurutulmuş mandalina kabuğu, (b) KMK, (c) NZVI/KMK, (d) Adsorpsiyon sonrası KMK ve (e) Adsorpsiyon sonrası NZVI/KMK

Kurutulmuş, karbonize edilmiş ve sıfır değerlikli nano demir ilave edilmiş mandalina kabuğu adsorbentlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM (Scanning Electron Microspe) görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Numuneler önce iletkenliği sağlamak için altın film ile kaplanmış, numune ünitesine yerleştirilerek ve yüksek vakum altında inceleme yapılmıştır. Verilen gerilim 2kV ve görüntülerin büyütülmesi 29 ile 204k arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.1.(b)’de karbonizasyona bağlı KMK yüzeyinde oluşan deliklerin oluştuğu görülmüştür. KMK’nın yüzey alanını daha fazla artırmak için NZVI ile kompozit haline getirilmiştir. Adsorbent yüzeyinin Şekil 4.1.(c)’de yeni oluşan oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu gözeneklerin Şekil 4.1(d)’de görüldüğü gibi adsorpsiyondan sonra bir miktar MY ile dolmuştur.

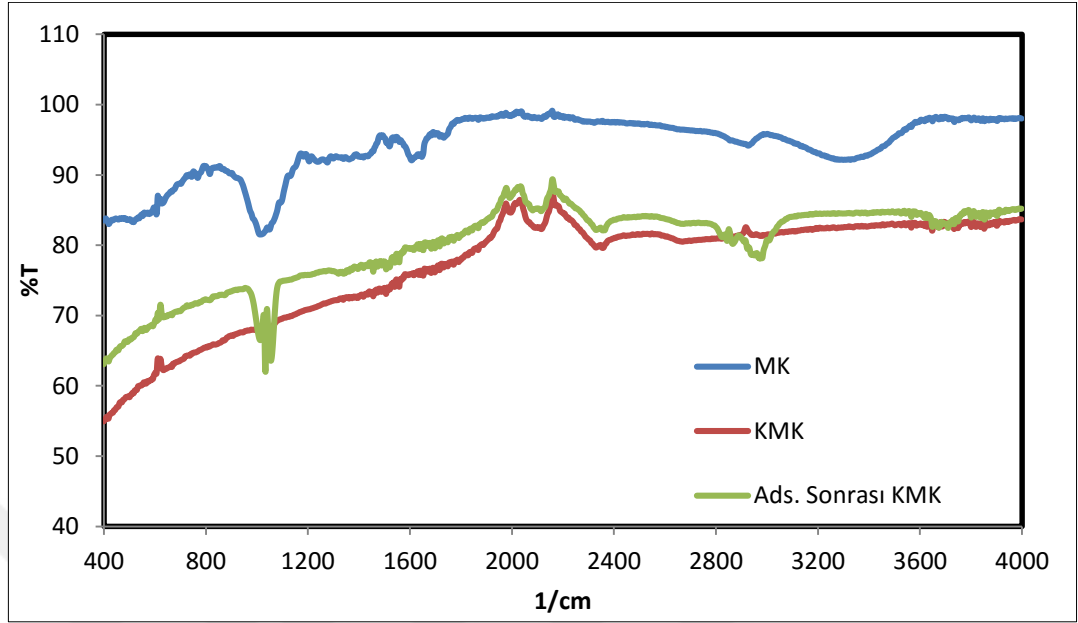
Kurutulmuş mandalina kabuğunun TG analizi sonucunda 850°C’de bozunmaya başladığı bulunmuştur. Adsorbanların yüzey alanları, yüzey karakterizasyon cihazı Autosorb-6 modeli ile 77 K sıcaklıkta bulunmuştur. Numuneler, ölçümden 3 saat önce 100°C’de vakum altında silindirik bir numune tüpünde gazdan arındırıldı. Daha sonra sıvı N₂ altında analiz edildi. BET yüzey alanları, Brunauer Emmett Teller izoterminden hesaplanmıştır. Mandalina kabuğu gibi organik atıkların yüzey alanları çok düşük olduğundan karbonizasyon ve aktivasyon gibi ön işlemlerle yüzey alanları artırılır. Adsorbent yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi, 77 K sıcaklıkta sıvı N₂ ile BET yüzey analiz cihazı ile belirlenmiştir. Kurutulmuş mandalina kabuklarının yüzey alanları 1,69 m²/g iken karbonize olan mandalina kabuklarının yüzey alanları 1,76 m²/g yükselmiştir. Adsorpsiyon sonrası KMK’nın adsorpsiyon sonrası yüzey alanı 1,14 m²/g olmuştur NZVI-KMK’nın adsorpsiyondan önce ve sonraki yüzey alanları sırasıyla 23,34 m²/g ve 21,39 m²/g olarak bulunmuştur. KMK yüzeyinde yapılan işlemler adsorbent gözeneklerinde yeni yapılar meydana getirdiği için NZVI/KMK yüzey alanları artmıştır.



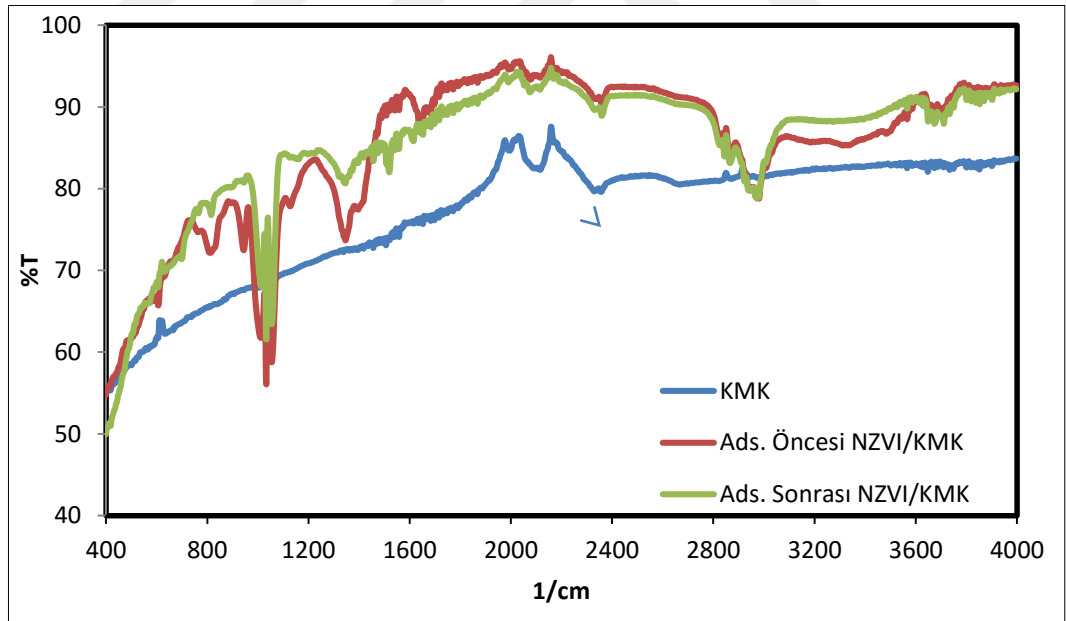
Şekil 4.2. XRD profilleri a) KMK b) NZVI/KMK

X ışını kırınımı (XRD) tekniği, GNR kullanılarak KMK ve NZVI/KMK numuneleri için $2\theta=10-100^\circ$ ve $1^\circ/\text{dak}$ tarama hızında uygulanmıştır. Adsorbentlerin XRD modelleri, Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, yüksek bir Cu-Ka radyoaktif kaynağı ile 40kV/40 mA’da elde edildi. Şekil 4.2.(a) incelendiğinde 24.3° ve 43.1° ’da geniş zirveler ortaya çıkmıştır. KMK amorf bir yapıya sahip olduğu için geniş zirveler oluşmuştur. XRD profili adsorbentin selülozik, yarı selülozik ve lignin bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 4.2.(b)’de NZVI/KMK’nın XRD profilinde, birkaç tepe noktası mevcuttur. 45.06° ’daki tepe sıfır değerlikli demire (Fe^0) aittir. 30° , 30.44° , 31.4° , 35° ve 20.24° ’deki zirveler, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ varlığını gösterir. Fe^0 ’nun bir kısmı NZVI/KMK’nın kurutulmasıyla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ’e dönüşebilir. 15.55° , 38.40° , 42.4° ve 49° pikleri $\gamma\text{-FeOOH}$ ’un varlığını göstermektedir.

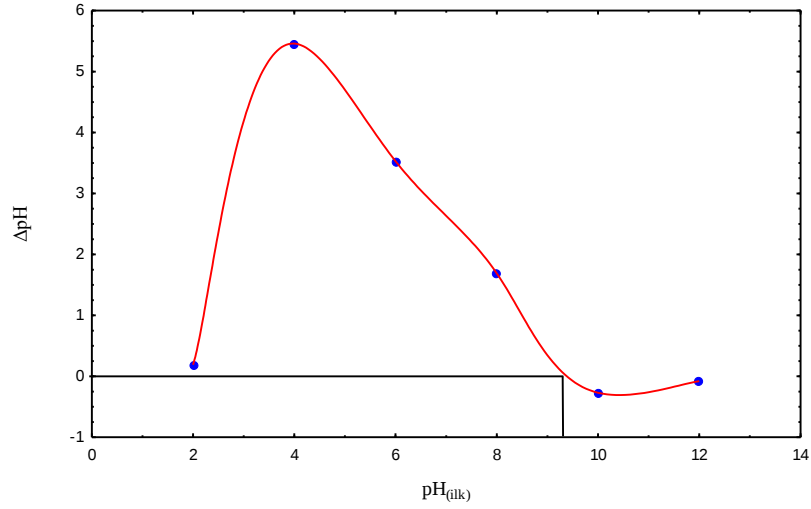
Adsorbent yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar FT-IR ile incelenerek Şekil 4.3 elde edilmiştir. Şekil 4.3’de FT-IR sonuçlarına göre MK’da 3335 cm^{-1} ’deki absorpsiyon piki alkan gruplarında O-H bağının uzantılarının titreşiminden kaynaklanmaktadır (Abdolali *et al.* 2015). Bu pik, alkol, fenol gibi yapılarda bulunan hidroksil bileşenlerini gösterir. (Rehman *et al.* 2013; Abdolali *et al.* 2016; Gündüz ve Bayrak 2017). 2931 cm^{-1} piki, selülozik yapıda, CH, CH₂ ve CH₃’ün asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini verir (Rehman *et al.* 2013; Abdolali *et al.* 2015). 1734 cm^{-1} ve 2069 cm^{-1} bantları, karboksilik asit içindeki karbonil grubunun C=O gerilmesini gösterirken, 1605 cm^{-1} pik aromatik halkada C=C ve C=O gerilme titreşimini gösterir. 1527 cm^{-1} ’deki pik, C=O gerilmesi birincil amidin karbonil gruba bağlı olmasından kaynaklanır (Pavan *et al.* 2006; Gunduz and Bayrak 2017). Fenolik yapıdaki C-OH, 1437 cm^{-1} pikini ve 1024 cm^{-1} ’deki absorpsiyon piki selülozik malzemelerdeki C-O-C glikozit bağlarını gösterir (Rehman *et al.* 2013; Gündüz ve Bayrak 2017). Mandalina kabuğu karbonize edildiğinde yani sıcaklık arttığında, yüzeydeki fonksiyonel gruplar bozulur ve daha basit bir profil elde edilir. 2980 cm^{-1} piki alifatik grupların C-H gerilmesine bağlıdır (Gündüz ve Bayrak 2017). 2868 cm^{-1} ’daki pik, adsorpsiyondan sonra adsorbe edilen boyadaki CH₃ grubunu gösterir. Şekil 4.3’de, 2357 cm^{-1} ve 2355 cm^{-1} pikleri, KMK ve adsorpsiyon sonrası KMK’da termal bozunmadan oluşan alkinin C=C gerilmesini ve 2118 cm^{-1} O-H gerilmesini gösterir (Gündüz ve Bayrak 2017). 1051 ve 1034 cm^{-1} , alifatik aminlerde C-N gruplarının gerilmeli titreşimini verir. (Abdolali *et al.* 2015). Şekil 4.3 incelendiğinde MK için 1527 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} ve 1734 cm^{-1} olan piklerin KMK’da 1996 cm^{-1} , 2118 cm^{-1} ve 2357 cm^{-1} şeklinde ve adsorpsiyon sonrasında KMK ise 1988 cm^{-1} , 2069 cm^{-1} ve 2355 cm^{-1} ’e kaydığı tahmin edilmektedir. Şekil 4.4’e bakıldığında adsorpsiyon öncesi ve sonrası NZVI/KMK adsorbentine ait FT-IR profilleri görülmektedir. 2314 cm^{-1} ve 2357 cm^{-1} pikleri KMK’dekine benzer C=C alkin gerilimlerini vermektedir. KMK ile hazırlanan yeni bir adsorbent olan NZVI/KMK oldukça kompleks bir yapı oluşturmuştur. Şekil 4.4’deki profilde görülmektedir. 1485 cm^{-1} ile 1550 cm^{-1} arasındaki pikler NZVI/KMK’nin hazırlığı esnasında kullanılan etanolden kaynaklı piktir. 946 cm^{-1} ve 1006 cm^{-1} pikler ferrik hidroksit (FeOOH) için karakteristik gerilme bantlarıdır. MY adsorpsiyonu sonucu 1515 cm^{-1} pikinin büyüklüğü artmıştır. Bu bölgede MY yüklemesi görülmektedir. 819 ile 804 cm^{-1} pikleri Fe⁰ oksitlenmesi sonucu demir oksitlerin oluşmasından kaynaklanır (Yang *et al.* 2016)



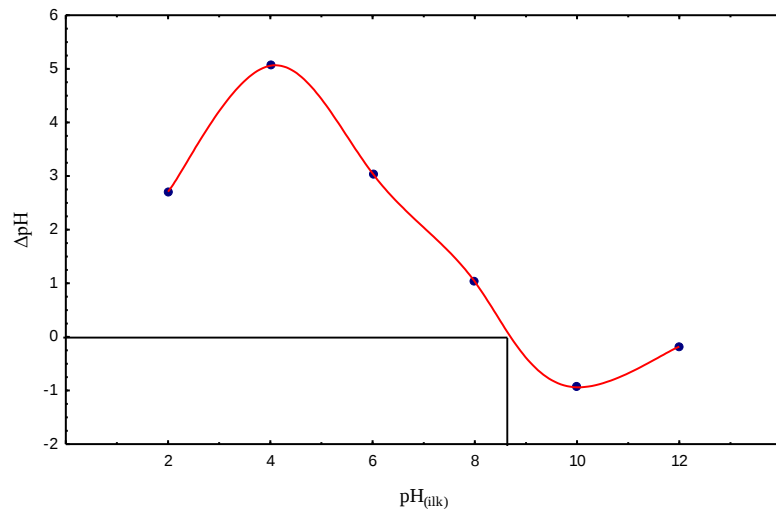
Şekil 4.3. FT-IR profilleri; MK, KMK, Ads. Sonrası KMK



Şekil 4.4. FT-IR profilleri; KMK, Ads. Öncesi NZVI/KMK, Ads. Sonrası



Şekil 4.5. KMK için pHzpc değeri



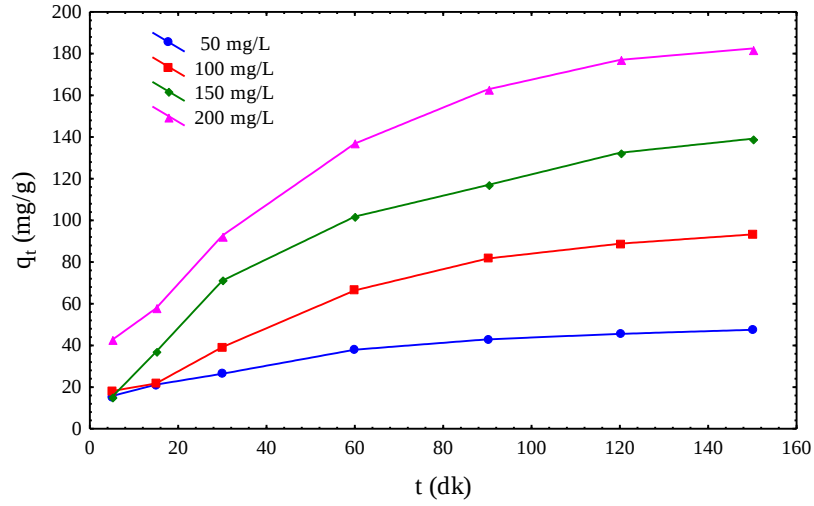
Şekil 4.6. NZVI/KMK için pHzpc değeri

Adsorbentin pHzpc değeri, karakterizasyon için çok önemlidir. Bu nedenle, KMK'nın pHzpc değeri aşağıdaki prosedüre göre belirlendi. İlk olarak, 0,01M sodyum klorür çözeltisi hazırlanmış ve 6 erlenmayerin her birine 50 mL çözelti yerleştirilmiştir. Daha sonra her çözeltinin pH değeri 2 ile 12 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Her birine 0,2 gr KMK ilave edildi ve karışım 10 dakika çalkalandı, 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Çözeltilerin son pH değerleri ölçüldü. Başlangıç ve son pH arasındaki fark (ΔpH), başlangıç pH'ına karşı grafik edildi. Grafikten pHzpc değerini, ΔpH ile $pH_{(ilk)}$

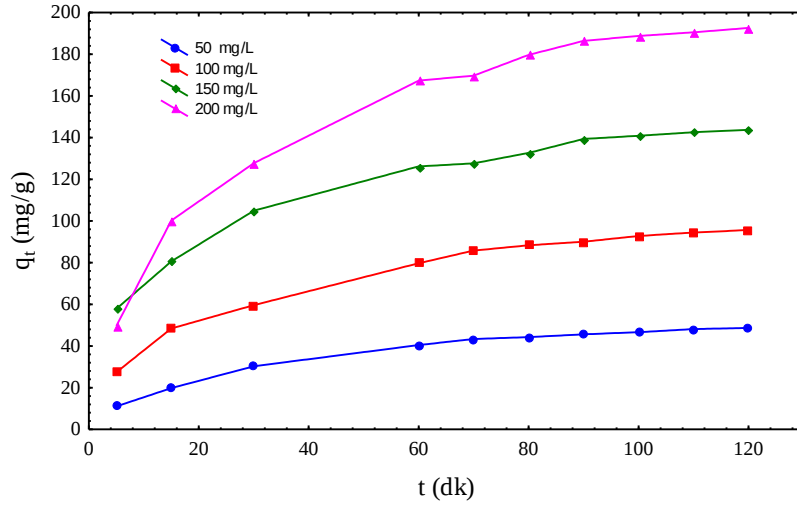
eğrisinin sıfırı kestiği nokta verir. Burada KMK için 9,6 ve NZVI/KMK için 8,9 olarak okunmuştur. Elde edilen bu değerler pH'ın etkisi bölümünde detaylı olarak verilecektir.

4.2. Temas Süresinin Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorpsiyon işleminde temas süresinin etkisi KMK ve NZVI/KMK adsorbentleri için incelenmiştir. Eşitlik (2.2) kullanılarak elde edilen deney verileri ışığında Şekil 4.7-4.8'deki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.7. KMK için temas süresinin malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi ($T=30^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,0$; Ads. Mik.=0,05 g)

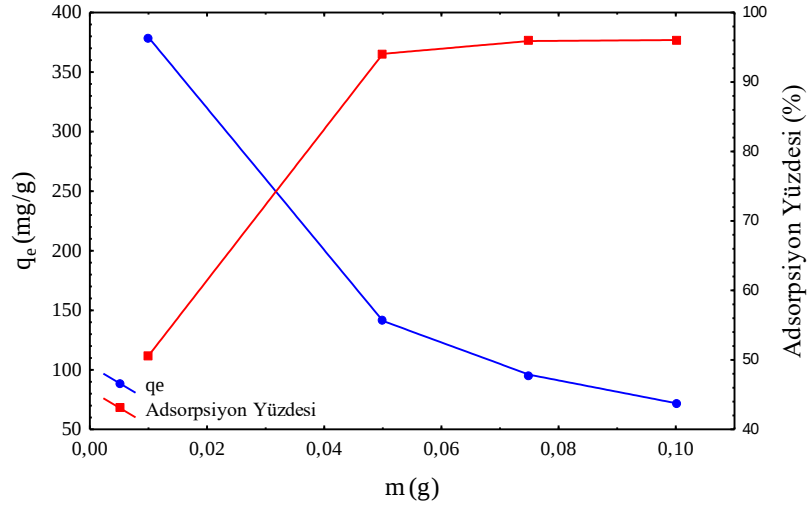


Şekil 4.8. NZVI/KMK için temas süresinin malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g)

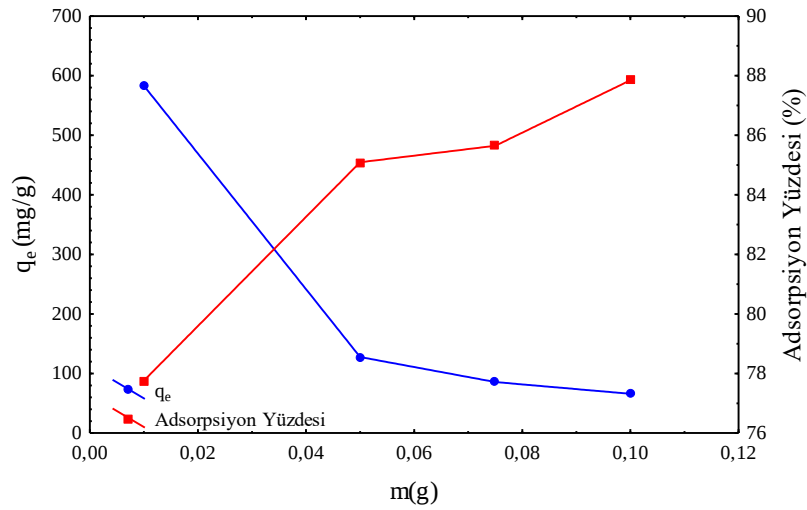
Her iki adsorbent ile yapılan deneyler sonucunda çalışılan bütün konsantrasyonlarda, KMK için ilk 60 dk, NZVI/KMK için ise ilk 30 dk adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşmiştir. Bu yüzey aktif bölgelerin fazla olması ile kütle transfer hızının sıvı ile katı arasındaki oluşan direnci bozmasından kaynaklanmaktadır. Temas süresi arttıkça yüzeydeki aktif bölgelerde doygunluk arttığından adsorplama azalır (Ahmad and Alzori 2011; Yağız 2016). MY'nin adsorpsiyonu KMK için 150. dakikada, NZVI/KMK ise 70. dakikada dengeye geldiği kabul edildi. Bu durum NZVI/KMK yüzey alanının, KMK'nın yüzey alanından büyük olmasından kaynaklanmaktadır Başlangıç boya konsantrasyonları 50 mg/L'den 200 mg/L'ye yükseltildiğinde dengeye ulaştığı noktada adsorpsiyon kapasitesi; KMK için 47,5 mg/g'dan 182,45 mg/g artarken, NZVI/KMK için 43,38 mg/g'dan 169,74 mg/g'a yükselmiştir. Diğer deneyler içinde bu süreler sabit olarak kullanılmıştır.

4.3. Adsorbent Miktarının Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorpsiyon işlemiyle belirli adsorbent miktarlarında KMK ve NZVI/KMK'nın adsorbent gramı başına adsorplanan miktarları ve adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.9-4.10'da grafik edilmiştir.



Şekil 4.9. KMK için adsorbent miktarının malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi (T=30°C; C₀=150 mg/L; pH=6,0; t=150 dk)



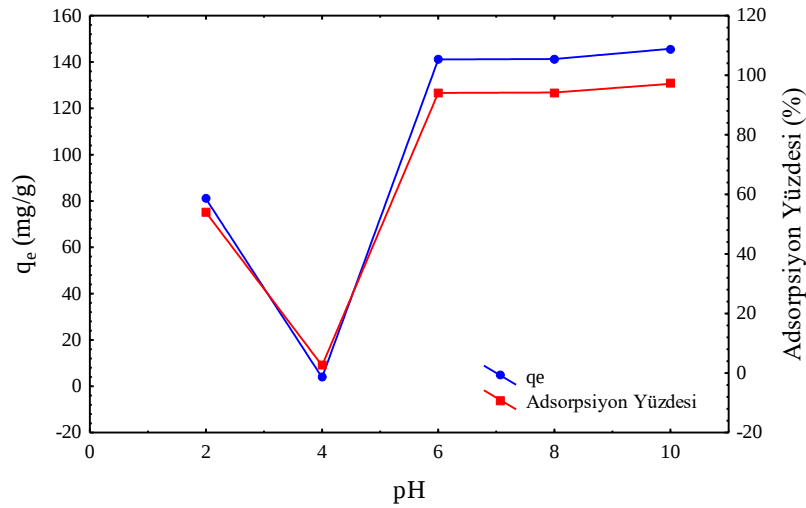
Şekil 4.10. NZVI/KMK için adsorbent miktarının malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi (T=30°C; C₀=150 mg/L; pH=6,0; t=70 dk)

Şekil 4.9'da KMK miktarı 0,01'den 0,1 g'a yükseltildiğinde boyanın adsorpsiyon yüzdesi %50,58'den %96,05'e yükselmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 379,36'dan 72,03 mg/g'a düşmüştür. Şekil 4.10'da NZVI/KMK miktarı 0,01'den 0,1 g'a yükseltildiğinde boyanın adsorpsiyon yüzdesi %77,76'den 87,85'e ve adsorpsiyon kapasitesi 583,2'den 65,88 mg/g'a düşmüştür. Adsorpsiyon yüzdesi artan adsorbent miktarına bağlı olarak, mevcut adsorpsiyon site sayısının ve yüzey alanının artması nedeniyle artmıştır. Buna

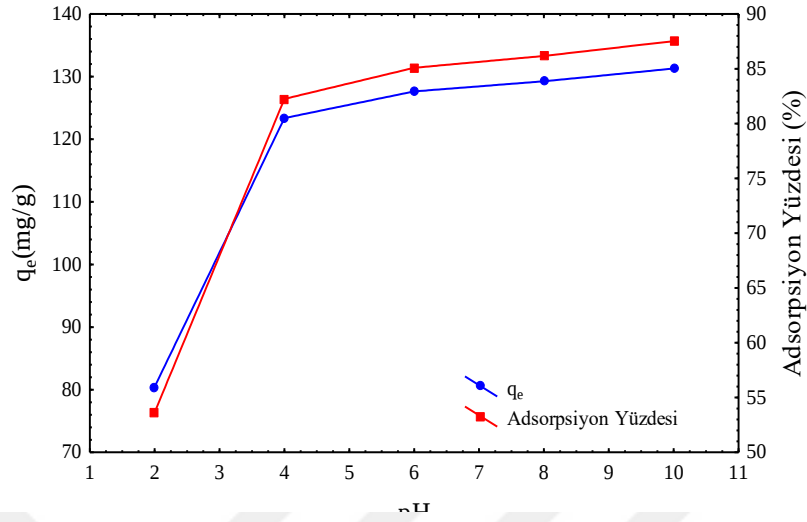
karşın adsorbentin fazlalığı nedeniyle üst üste gelmesi veya topaklaşması sonucu adsorbent yüzeyinde aktif alanlar doymadığından adsorpsiyon kapasitesi düşer (Shayesteh *et al.* 2016; Ghasemi *et al.* 2016). Optimum adsorbent miktarı 0,05 olarak belirlenmiştir.

4.4. pH'ın Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

Bu parametrenin etkisi, pH 2-10 aralığında değiştirilerek belirlenmiştir. pH'a karşı elde edilen adsorplama kapasitesi ve yüzdeleri Şekil 4.11-4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. KMK için çözelti pH'ının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi ($T=30^{\circ}\text{C}$, $C_0=150\text{ mg/L}$, Ads. Mik.=0,05 g, $t=150\text{ dk}$)



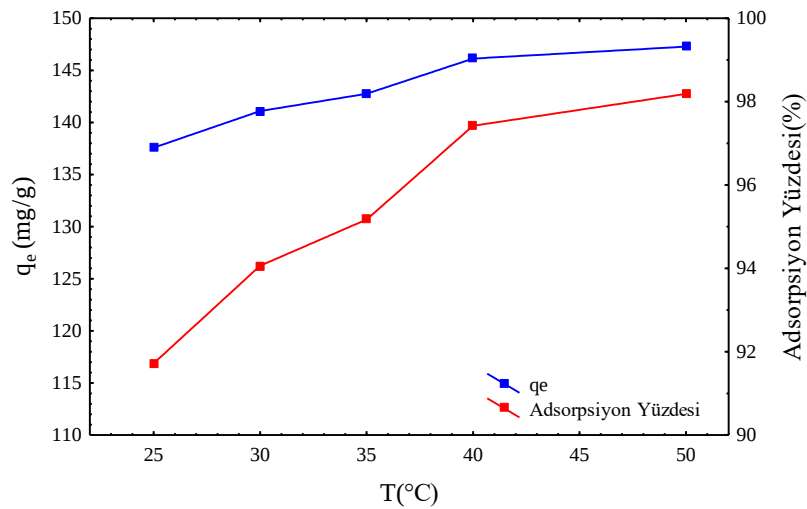
Şekil 4.12. NZVI/KMK için çözelti pH'ının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi (T=30°C, C₀=150 mg/L, Ads. Mik.=0,05 g, t=70 dk)

Adsorbentlerin yüzey özelliklerine ve adsorbatın fonksiyonel gruplarının iyonizasyon derecelerine olan etkilerinden dolayı pH, tüm adsorpsiyon prosesleri için çok önemli bir parametredir. Bu etki, adsorbentin pHzpc değeri (sıfır noktası yükü) ve adsorbatın pKa değeri ile açıklanabilir. Adsorbat olarak kullanılan MY çözeltisinin pKa değeri 6,9'dur (Gündüz ve Bayrak 2017). Buna göre, çözelti pH değeri 6,9'dan az olduğunda, MY anyonik davranır. Diğer taraftan pH>6,9 için katyonik olur. KMK için pHzpc değeri 9,6 ve NZVI/KMK için 8,9'dur. Böylece pH değeri, bu değerlerden az olduğunda adsorbent katyonik olarak işlev görür. Bu nedenle pH<6,9 olduğunda MY anyonik, adsorbent katyonik olduğundan elektrostatik çekim kuvveti meydana gelerek boya giderim verimliliğini artmıştır. KMK ve adsorbat, 6,9<pH<9,6 aralığında katyonik olması nedeniyle birbirlerini püskürtmektedir. Şekil 4.11 incelendiğinde pH 6,9'a kadar adsorbent katyonik, adsorbat anyonik olduğundan birbirini çekmesi ve adsorpsiyon yüzdesi artmalıdır. Ancak pH 4'de ani bir düşüş gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, bazı boyaların adsorbent yüzeyindeki OH grupları ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak adsorbentin yapısal stabilitesinin bozulması ile açıklanabilir. Adsorbentin yapısal stabilitesindeki değişiklik, adsorbentin çözünmesi veya gözenek yapısındaki bozulmanın nedenleri olabilir. Katyonik boya kullanılan çalışmalarda benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür (Lee *et al.* 2007; Monash and Pugazhenthii 2009; Subramani and Thinakaran 2017). pH 2'den 6'ya bakıldığında artış gerçekleşmiştir. 6,9'dan daha

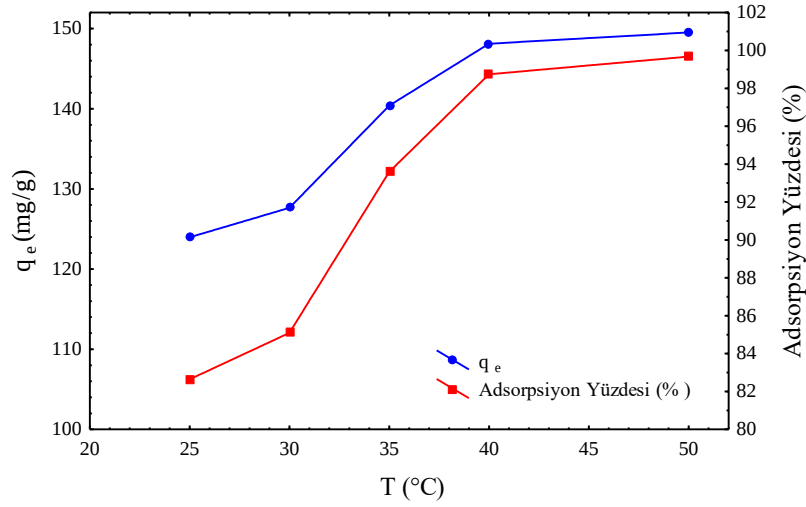
büyük pH değerinde adsorbat katyonik ve adsorbent katyonik olduğundan birbirini iter ve 6,9'dan 9,6'ya kadar adsorpsiyon yüzdesi (yaklaşık %95) çok değişmemektedir. pH 9,6'dan sonra adsorbent anyonik olduğundan tekrar birbirini çeker ve adsorpsiyon yüzdesi %95,35 (pH 9)'den %97,14 (pH 10) yükselir (Kumar and Kumar 2015; Gunduz and Bayrak 2017; Subramani and Thinakaran 2017). Şekil 4.12'de NZVI/KMK ile yapılan deneylerde, NZVI/KMK'nın pH_{Hzpc} değeri 8,9 olduğundan bu değer altında adsorbent katyonik davranır. KMK'ya benzer olarak, MY çözeltisinin pH'nın 2,0'den 4,0'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon yüzdesi 53,65'ten 82,25'e yükselmiştir. pH 4'de KMK'nın adsorpsiyonunda gerçekleşen düşüş bu adsorbent yüzeyindeki bağlı nano demir yapılar nedeniyle gözlenmemiştir. Adsorbat çözeltinin pH'nın 4,0'ten 6,0'ye yükseltilmesinde ise adsorpsiyon yüzdesi 85,09'a yükselmiştir. pH 6'dan pH 8'e %85,09'dan %86,17 şeklinde çok değişmemiştir. pH değeri 8,9'un üzerine çıktığında tekrar çekim başlayacağından pH 10'da tekrar %87,52'ye yükselmiştir.

4.5. Sıcaklığın Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

25-50°C sıcaklık aralığında adsorpsiyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak KMK ve NZVI/KMK adsorbentleri için adsorplanan miktarlar ve yüzdelere aşağıdaki Şekil 4.13-4.14'deki gibi grafik edilmiştir.



Şekil 4.13. KMK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (C₀=150 mg/L; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05; g t=150 dk)

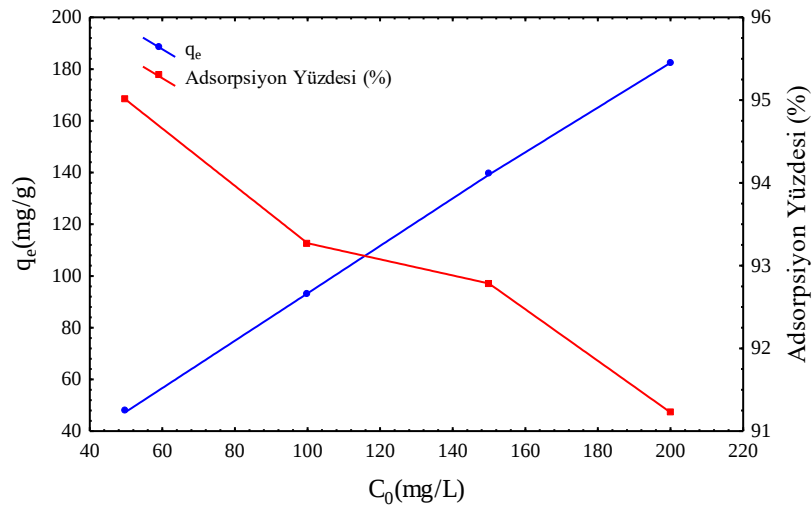


Şekil 4.14. NZVI/KMK için malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=150$ mg/L; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05g; t=70 dk)

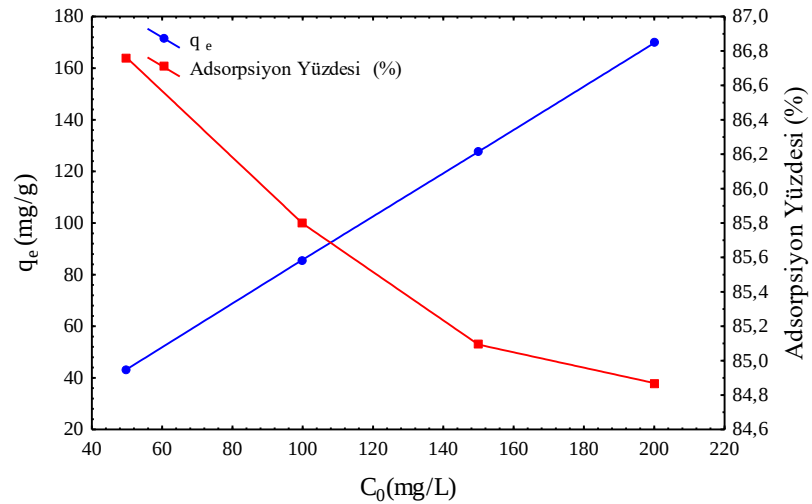
KMK ve NZVI/KMK için adsorplama yüzdesi ve kapasitesi sıcaklığın yükselmesiyle artmıştır. Böylelikle adsorpsiyon işleminin endotermik yürüdüğü görülmüştür. Şekil 4.13’de KMK kullanılarak MY’nin adsorpsiyonunda, 25°C’de adsorpsiyon yüzdesi %91,72 iken, 40°C sıcaklığa yükseltildiğinde %98,18 olmaktadır. 40°C’den sonra adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamıştır. KMK adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesi ise 25°C’de 137,58 mg/g’dan, 50°C’de 147,28 mg/g’a yükselmiştir. Şekil 4.14’de NZVI/KMK adsorbentinin, MY’nin adsorplama yüzdesi 25°C’de %82,64 iken, 50°C’de %99,67’ye yükselmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 25°C’de 123,96 mg/g’dan, 50°C’de 149,51 mg/g’a yükselmiştir. 40°C’den sonra her iki adsorbent içinde önemli değişiklikler görülmemiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Bu durum sıcaklık artışı ile adsorbent yüzeyinde bağların ayrılıp yeni büyük gözenekler oluşturması ve yeni yüzey aktif alanların oluşması ile açıklanmaktadır. Ayrıca sıcaklığın artması boya moleküllerinin adsorbent yüzeyindeki gözeneklere difüzyonu artırmaktadır. Ancak aktif alanlar sıcaklık yükseldikçe daha hızlı boya molekülleri ile dolduğundan adsorpsiyon işlemi 40°C’den sonra yavaşlamaktadır (Wang and Yan 2011; Karaçetin *et al.* 2014; Song *et al.* 2015; Reffas *et al.* 2016; Saeed *et al.* 2016).

4.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

Her iki adsorbent için, 50-200 mg/L aralığında konsantrasyona karşı değişen adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi aşağıdaki Şekil 4.15-4.16'deki gibi grafik edilmiştir.



Şekil 4.15. KMK için başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi (pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=150 dk; T=30°C)



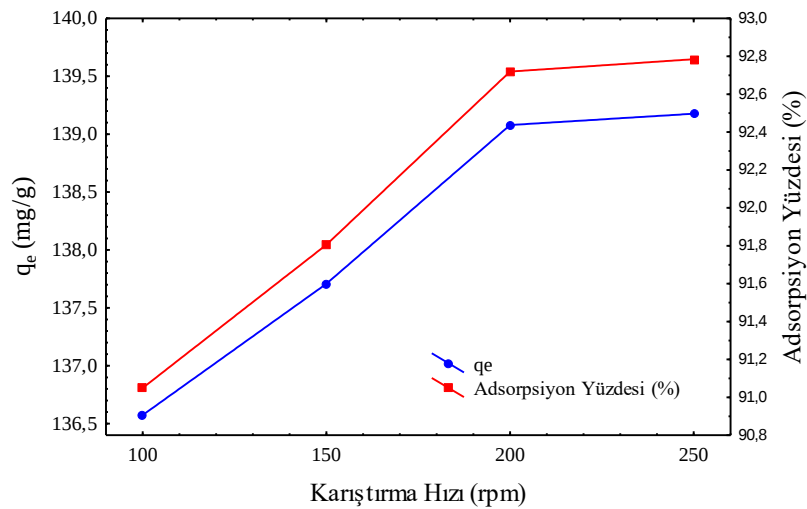
Şekil 4.16. NZVI/KMK için başlangıç konsantrasyonunun malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi (pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=70 dk; T=30°C)

Başlangıç konsantrasyonun 50 mg/L'den 200 mg/L'ye arttırıldığında, Şekil 4.15'de MY'nin adsorpsiyon yüzdesi %95,0'dan %91,23'e azalırken, MY'nin adsorpsiyon kapasitesi 47,5'dan 182,45 mg/g'a yükselmiştir. Şekil 4.16'da ise MY'nin adsorpsiyon yüzdesi %86,76'dan %84,87'e düşerken ve MY'nin adsorpsiyon kapasitesi 43,38'den 169,74 mg/g'a yükselmiştir.

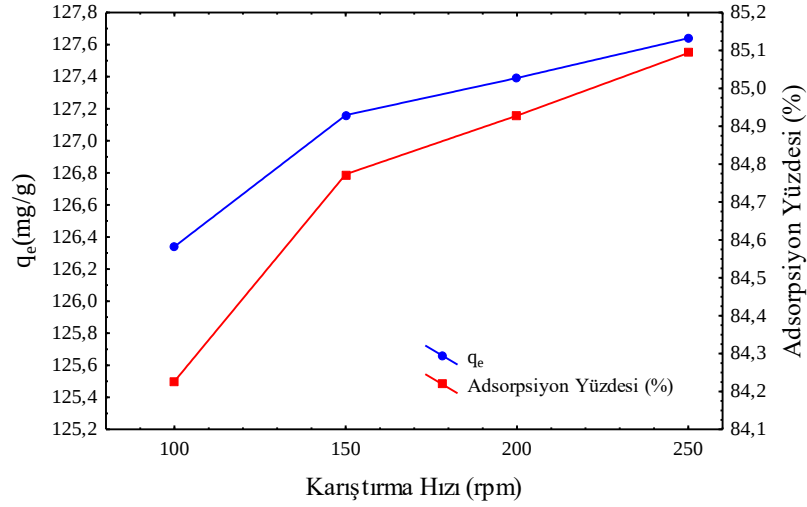
Başlangıç konsantrasyonundaki artması ile adsorbentlerde bulunan aktif alanlar boya molekülleri ile dolmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. (Ahmad and Alzori 2011; Banarje *et al.* 2015; Guechi and Hamdaoui 2016). Adsorpsiyon kapasitesi, konsantrasyon farkının artması nedeniyle yüzey üzerine difüzyonun artmasından kaynaklanmaktadır (Kocaoba vd 2007).

4.7. Karıştırma Hızının Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Etkisi

100-250 rpm karıştırma hızında yapılan çalışmalarda elde edilen verilere karşı adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi Şekil 4.17-4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. KMK için karıştırma hızının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi (pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=150 dk; T=30°C)



Şekil 4.18. NZVI/KMK için karıştırma hızının malahit yeşilinin adsorpsiyonuna etkisi (pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=70 dk; T=30°C)

Şekil 4.17’de karıştırma hızı 100 rpm’den 250 rpm’e yükseltiğinde MY’nin adsorpsiyon yüzdesi 91,05 den 92,8’e ve adsorpsiyon kapasiteleri 136,57 mg/g 139,2 mg/g’a değişim göstermiştir.

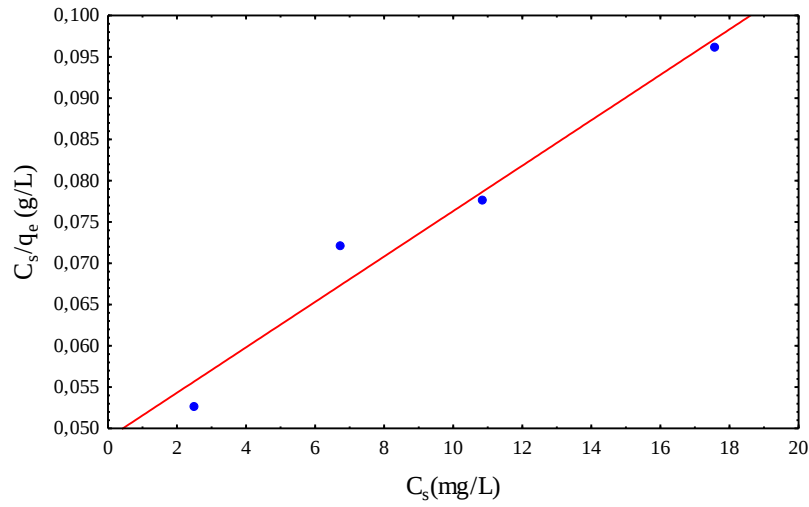
Şekil 4.18’de karıştırma hızı 100 rpm’den 250 rpm’e yükseltiğinde ise MY’nin adsorpsiyon yüzdesi 84,23 den 85,09’a ve adsorpsiyon kapasiteleri 126,34 mg/g 127,64 mg/g’a değişim göstermiştir. Sonuçlara bakıldığında her iki adsorbent içinde karıştırma hızının etkisi ihmal edilecek kadar azdır.

4.8. İzoterm Çalışmaları

DeneySEL çalışmalar sonucunda elde edilen veriler kullanılarak en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi için 30°C’de, 250 rpm karıştırma hızında, pH’ın 6,0’da ve 0,05 g adsorbent miktarı sabit parametreleri ile malahit yeşili adsorbe edilmiştir. Elde edilen veriler, sulu çözeltilerde sıkça kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmıştır.

4.8.1. Langmuir izotermi

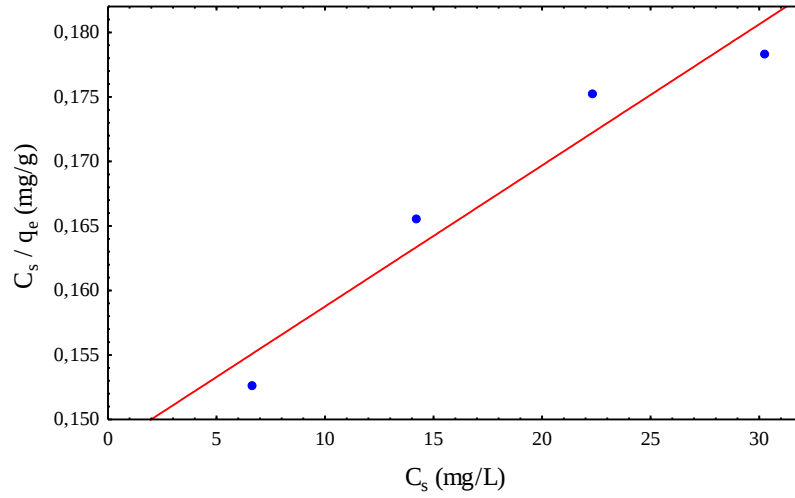
KMK ve NZVI/KMK ile yapılan deney sonuçlarından yararlanarak Şekil 4.19-4.20 elde edilmiştir ve grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden bulunan sabitler Çizelge 4.1-4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.19. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği ($T=30^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,0$; $\text{Ads.Mik.}=0,05\text{ g}$; $t=150\text{ dk}$)

Çizelge 4.1. KMK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Langmuir Sabitleri	$q_m(\text{mg/g})$	$b\text{ (L/mg)}$	R^2	R_L	Chi-square	RMSE
30°C	357,14	0,057	0,965	$25,9 \cdot 10^{-2}(50\text{mg/L})$ $14,8 \cdot 10^{-2}(100\text{mg/L})$ $10 \cdot 10^{-2}(150\text{mg/L})$ $0,08(200\text{mg/L})$	0,655	5,582



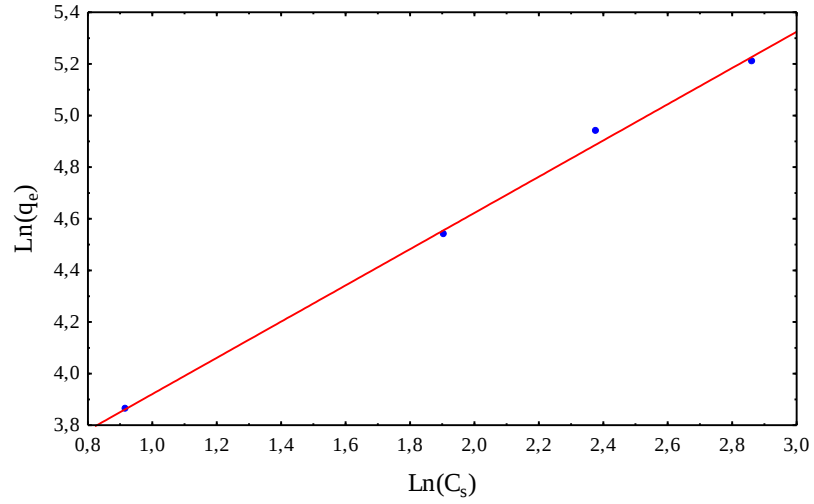
Şekil 4.20. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (T=30°C pH=6,0 Ads. Mik.=0,05 g t=70 dk)

Çizelge 4.2. NZVI/KMK için Langmuir izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Langmuir Sabitleri	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L	Chi-square	RMSE
30°C	909,1	0,007	0,934	0,729(50mg/L) 0,573(100mg/L) 0,473(150mg/L) 0,402(200mg/L)	0,099	2,542

4.8.2. Freundlich izotermi

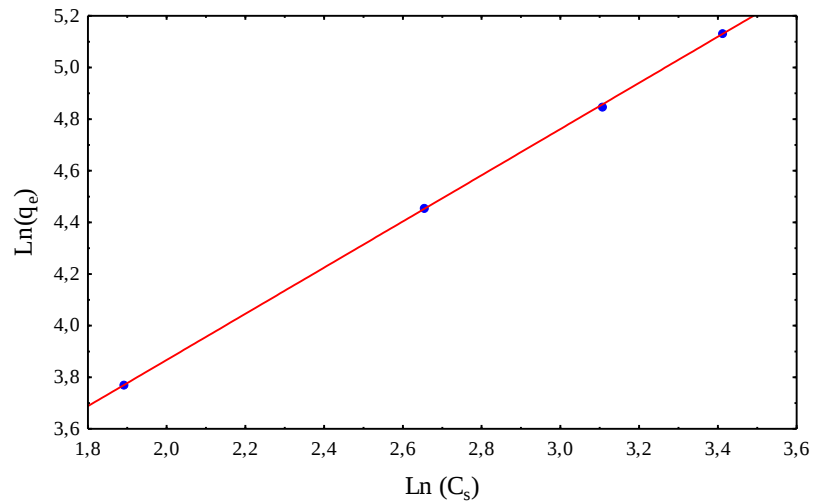
KMK ve NZVI/KMK ile yapılan çalışmalarla elde edilen deneysel veriler kullanılarak izoterm grafikleri Şekil 4.21-4.22’de elde edilmiştir. Grafiklerin eğim ve kaymalarından bulunan katsayılar Çizelge 4.3-4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.21. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği (T=30°C; pH=6,0; Ads.Mik.=0,05 g; t=150 dk)

Çizelge 4.3. KMK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Freundlich Sabitleri	$K_F \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	$n \text{ (g/L)}$	R^2	Chi- square	RMSE
30°C	25,00	1,43	0,997	0,426	5,491



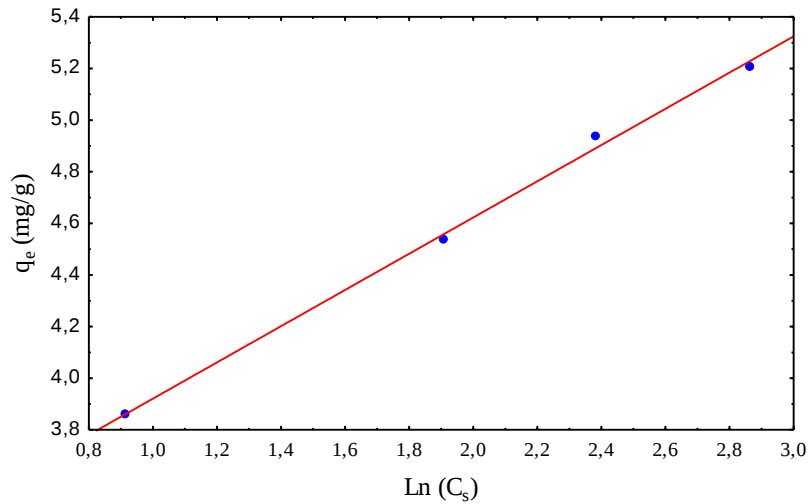
Şekil 4.22. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (T=30°C pH=6,0 Ads. Mik.=0,05 g t=70 dk)

Çizelge 4.4. NZVI/KMK için Freundlich izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

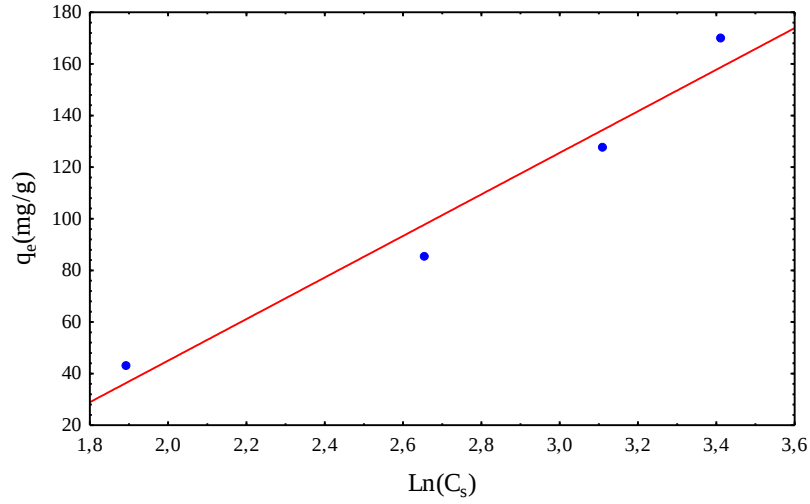
Freundlich Sabitleri	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n (g/L)	R ²	Chi- square	RMSE
30°C	7,99	1,12	0,999	0,015	1,052

4.8.3. Temkin izotermi

Her iki adsorbentle yapılan çalışmalardan elde edilen veriler Temkin izotermine uygulanmıştır ve izoterm grafikleri Şekil 4.23-4.24’de verilmiştir. Grafiklerin eğim ve kaymasından elde edilen veriler Çizelge 4.5-4.6’da verilmiştir.

**Şekil 4.23.** KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği (T=30°C pH=6,0 Ads. Mik.=0,05 g t=150 dk)**Çizelge 4.5.** KMK için Temkin izotermine ait elde edilen verilerin tablosu

Temkin Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/g)	B	R ²	Chi- square	RMSE
30°C	68,72	0,715	36,68	0,965	3,89	13,24



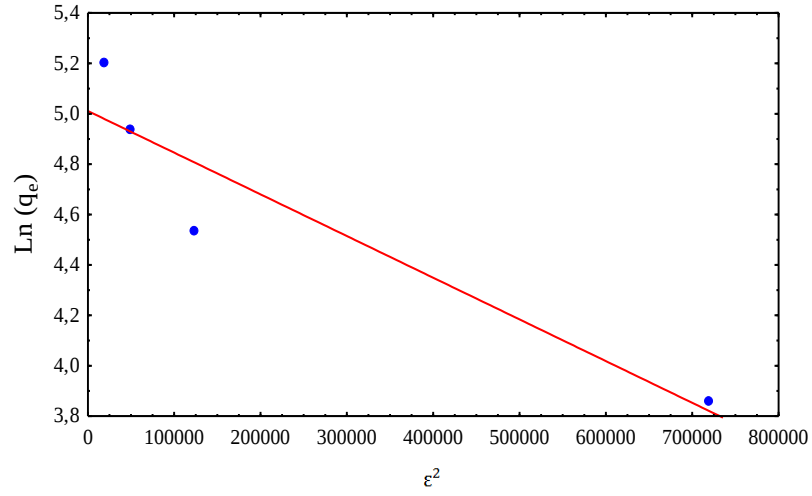
Şekil 4.24. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Temkin izotermi grafiği (T=30°C pH=6,0 Ads. Mik.=0,05 g t=70 dk)

Çizelge 4.6. NZVI/KMK için Temkin izotermine ait elde edilen veriler

Temkin Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/g)	B	R^2	Chi-square	RMSE
30°C	31,30	0,237	80,52	0,959	3,98	13,42

4.8.4. Dubinin–Radushkevich izotermi

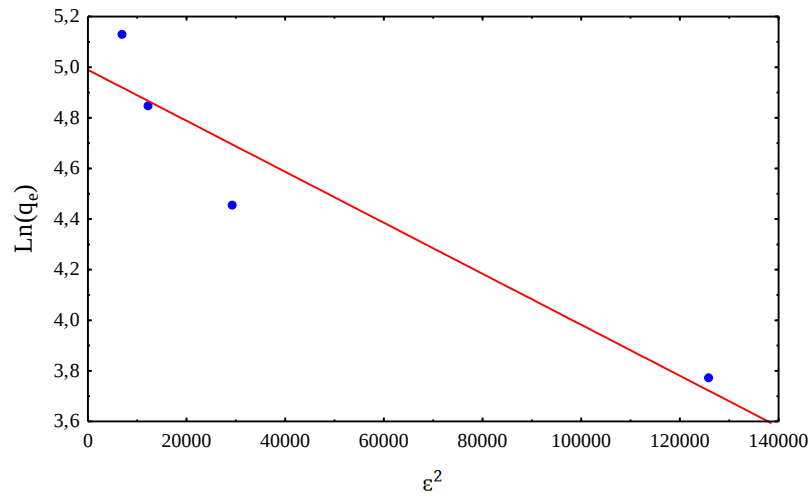
KMK ve NZVI/KMK ile yapılan çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak izoterm grafikleri Şekil 4.25-4.26’de gösterilmiştir. Çizelge 4.7-4.8’de ise grafiklerden hesaplanan katsayılar verilmiştir.



Şekil 4.25. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=150 dk)

Çizelge 4.7. KMK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen veriler

Dubinin– Radushkevich Sabitleri	q_s (mg/g)	$B(\text{mol}^2/\text{j}^2)$	R^2	$E(\text{kJ/mol})$	Chi- square	RMSE
30°C	150,07	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,899	0,5	600,34	420,41



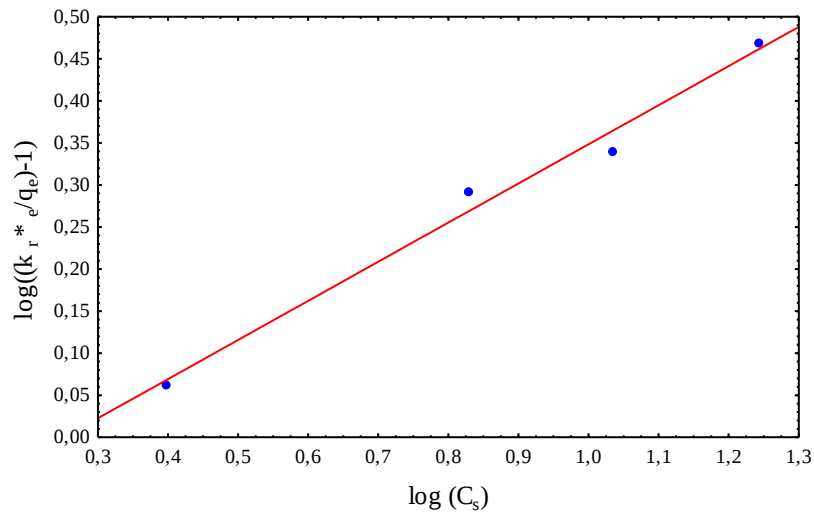
Şekil 4.26. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Dubinin–Radushkevich izoterm grafiği (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=70 dk)

Çizelge 4.8. NZVI/KMK için Dubinin–Radushkevich izotermine ait elde edilen veriler

Dubinin– Radushkevich Sabitleri	q_s (mg/g)	$B(\text{mol}^2/\text{j})$	R^2	$E(\text{kJ/mol})$	Chi- square	RMSE
30°C	146,88	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,875	0,71	125,635	100,94

4.8.5. Redlich-Peterson izotermi

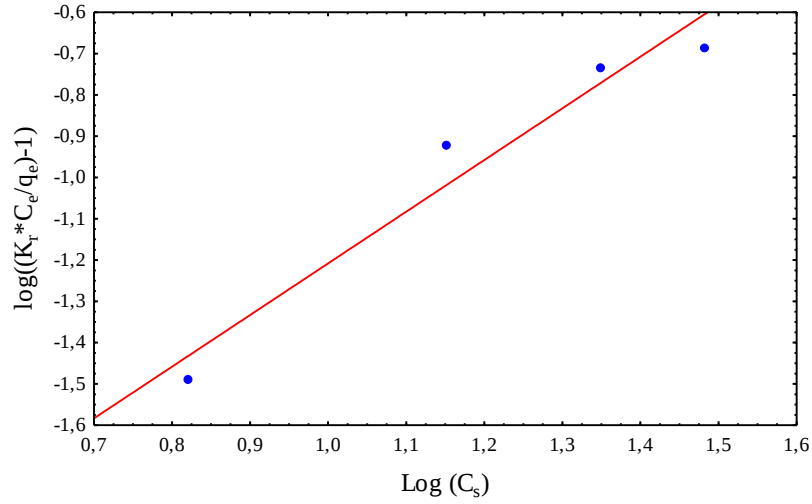
KMK ve NZVI/KMK ile yapılan çalışma sonuçlarıyla elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.27-4.28’de gösterilmiştir. Çizelge 4.9-4.10’da ise grafiklerden elde edilen korelasyon katsayıları verilmektedir.



Şekil 4.27. KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=150 dk)

Çizelge 4.9. KMK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler

Redlich-Peterson Sabitleri	K_r (L/g)	β	R^2	α_R (L/mg)	Chi- square	RMSE
30°C	20,5	0,465	0,986	1,31	156,67	100,94



Şekil 4.28. NZVI/KMK için malahit yeşilinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm grafiği (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05g t=70 dk)

Çizelge 4.10. NZVI/KMK için Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler

Redlich-Peterson Sabitleri	K_r (L/g)	β	R^2	α_R (L/mg)	Chi-square	RMSE
30°C	6,766	0,106	0,950	287,94	0,257	4,371

Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerine göre adsorpsiyon kapasitesi (q_m) KMK için 357,143 ve NZVI/KMK için 909,1 mg/g'dır. Langmuir izotermi için ayırma faktörü (R_L) ise 50-200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda KMK adsorbenti için 0,259-0,08 ve NZVI/KMK için 0,729-0,402 aralığında bulunmuştur. (R_L) için 0 ile 1 arasındaki bir değer adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu gösterir (Tosun vd 2016). Bu değerler her iki adsorbent içinde bu aralıkta olduğundan adsorpsiyon prosesi elverişlidir (Yağız 2016).

Malahit yeşilinin adsorpsiyonunda her iki adsorbent içinde adsorpsiyon verileri yaygın olarak kullanılan izotermelere yerleştirilmiştir. Her iki adsorbent içinde Freundlich izotermine bakıldığında $n > 1$ çıkmıştır. Bu adsorpsiyon işleminin iyi olduğunu gösterir. Sonuçlara bakıldığında korelasyon katsayıları 1'e çok yakın değerler almıştır. Bu

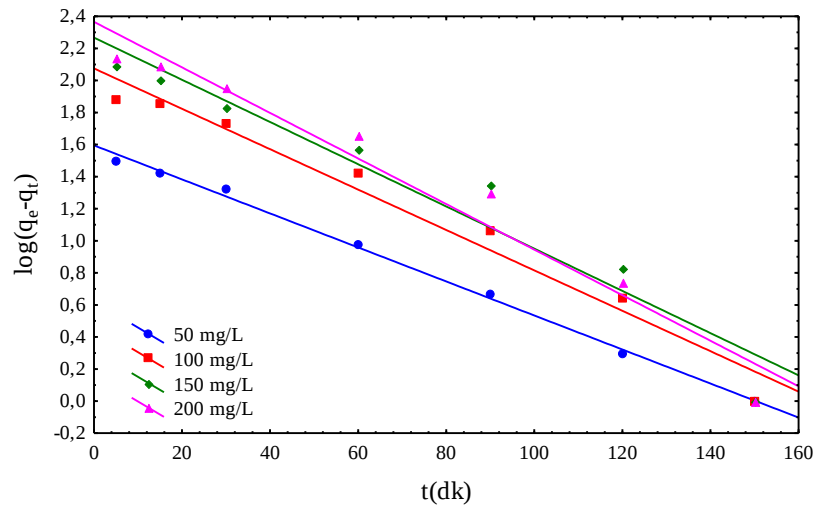
yüzden Chi-square ve RMSE hata analizleri yapılarak Freundlich izoterminin en uygun izoterm olduğuna karar verilmiştir. (Karaçetin *et al.* 2014; Shayesteh *et al.* 2016; Baghdadi *et al.* 2017).

4.9. Kinetik Çalışmaları

KMK ve NZVI/KMK adsorbentleri ile malahit yeşilinin adsorpsiyon sürecini kontrol eden basamağın belirlenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modelleri incelenmiştir. Bu çalışmada 50-200 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda, 30°C sıcaklıkta, 250 rpm karıştırma hızında, 0,05 g adsorbent miktarında ve pH 6,0'da yapılan deney sonuçları kullanılmıştır.

4.9.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

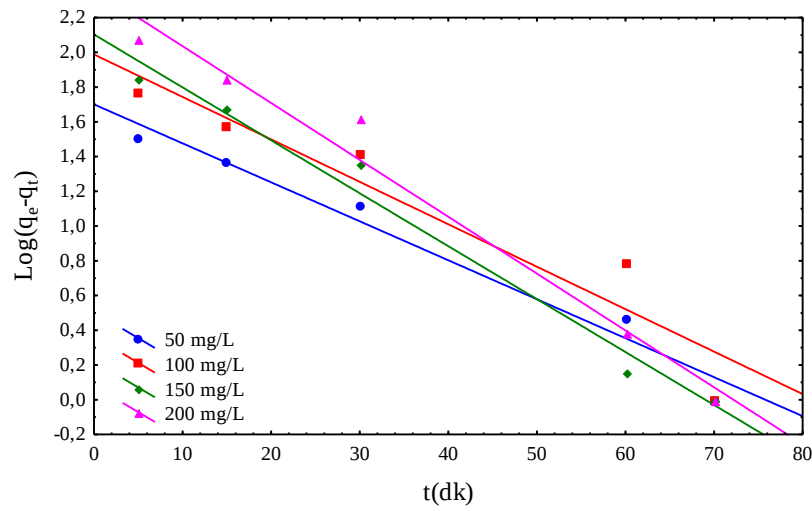
Sabit şartlar altında 50-200 mg/L başlangıç konsantrasyonları için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.29 ve 4.30'daki gibi grafik edilmiştir.



Şekil 4.29. KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (T=30°C pH=6,0 Ads. Mik.=0,05 g t=150 dk)

Çizelge 4.11. KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Yalancı Derece	Birinci Model Sabitleri	K_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) (hesaplanan)	R^2	q_e (mg/g) (deneysel)	Chi-square	RMSE
50 mg/L		0,024	39,37	0,997	47,50	0,29	2,85
100 mg/L		0,029	118,93	0,969	93,27		
150 mg/L		0,030	185,27	0,939	139,18		
200 mg/L		0,033	232,27	0,960	182,45		



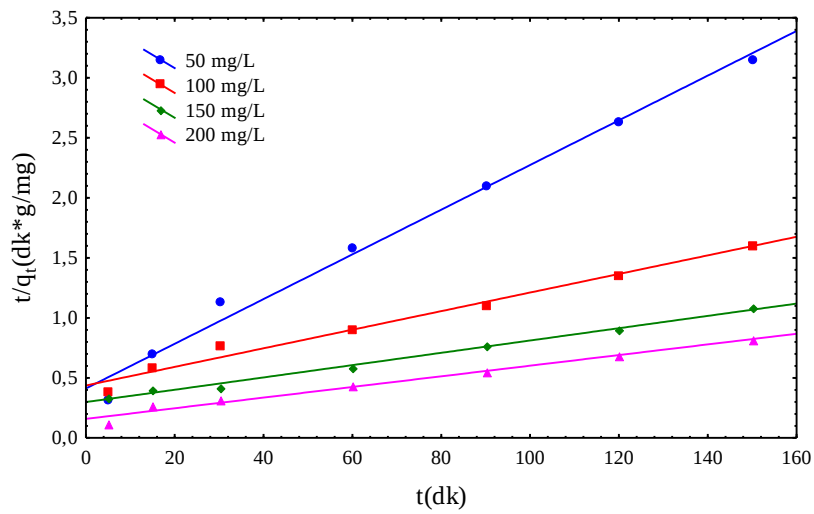
Şekil 4.30. NZVI/KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05g; t=70 dk)

Çizelge 4.12. NZVI/KMK için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğini ait elde edilen veriler

Yalancı Derece Model Sabitleri	Birinci Model	K_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) (hesaplanan)	R^2	q_e (mg/g) (deneysel)	Chi-square	RMSE
50 mg/L		-0,052	50,25	0,973	43,38	18,03	44,04
100 mg/L		-0,056	97,32	0,911	85,80		
150 mg/L		-0,070	126,97	0,982	127,64		
200 mg/L		-0,075	231,05	0,978	169,74		

4.9.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

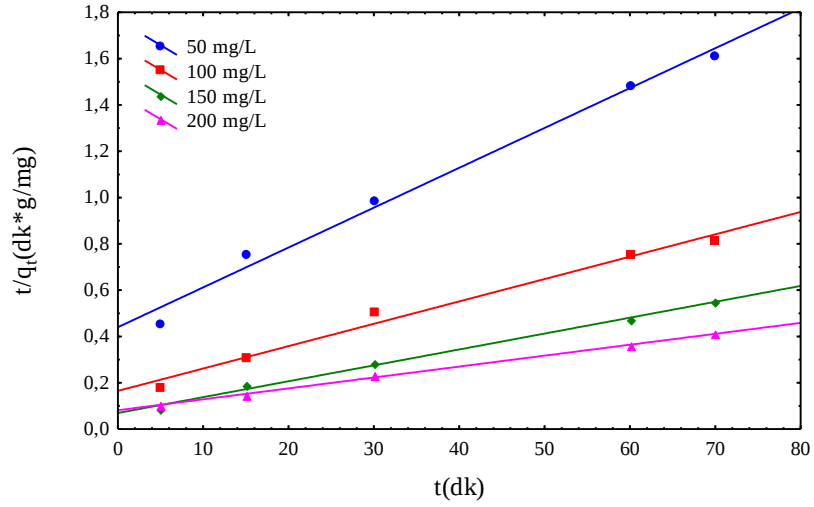
Şekil 4.30 ve 4.31, KMK ve NZVI/KMK ile yapılan çalışmalardan elde edilen veriler yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanarak bulunmuştur. (2.20) eşitliği yardımıyla grafiklerin eğim ve kaymasından Çizelge 4.13-4.14'deki değerler bulunmuştur.



Şekil 4.31. KMK yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ($T=30^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,0$ Ads. Mik.=0,05 g; $t=150$ dk)

Çizelge 4.13. KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Yalancı İkinci Derece Model Sabitleri	$K_2(\text{mg/g.dk})$	$q_e(\text{mg/g})$ (hesaplanan)	R^2	$q_e(\text{mg/g})$ (deneysel)	Chi-square	RMSE
50 mg/L	$8,0 \cdot 10^{-4}$	53,76	0,989	47,50	0,05	1,65
100 mg/L	$1,0 \cdot 10^{-4}$	129,87	0,98	93,27		
150 mg/L	$8,7 \cdot 10^{-5}$	196,08	0,995	139,18		
200 mg/L	$1,0 \cdot 10^{-4}$	227,27	0,982	182,45		



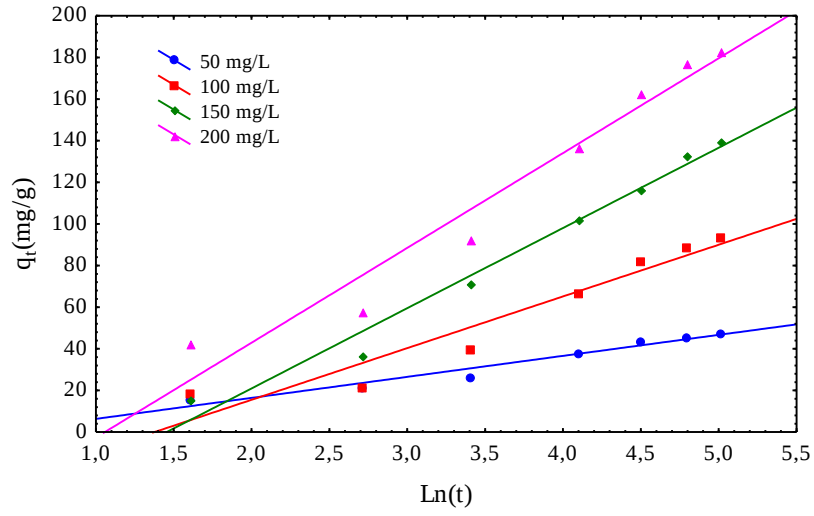
Şekil 4.32. NZVI/KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ($T=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6,0$; Ads. Mik.=0,05 g; $t=70$ dk)

Çizelge 4.14. NZVI/KMK için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Yalancı Derece	İkinci Model	K_2 (mg/g.dk)	q_e (mg/g) (hesaplanan)	R^2	q_e (mg/g) (deneysel)	Chi- square	RMSE
Sabitleri							
50 mg/L		$7,0 \cdot 10^{-4}$	58,14	0,988	43,38	0,125	2,28
100 mg/L		$6,0 \cdot 10^{-4}$	103,09	0,987	85,80		
150 mg/L		$7,0 \cdot 10^{-4}$	144,93	0,996	127,64		
200 mg/L		$3,0 \cdot 10^{-4}$	212,76	0,997	169,74		

4.9.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli

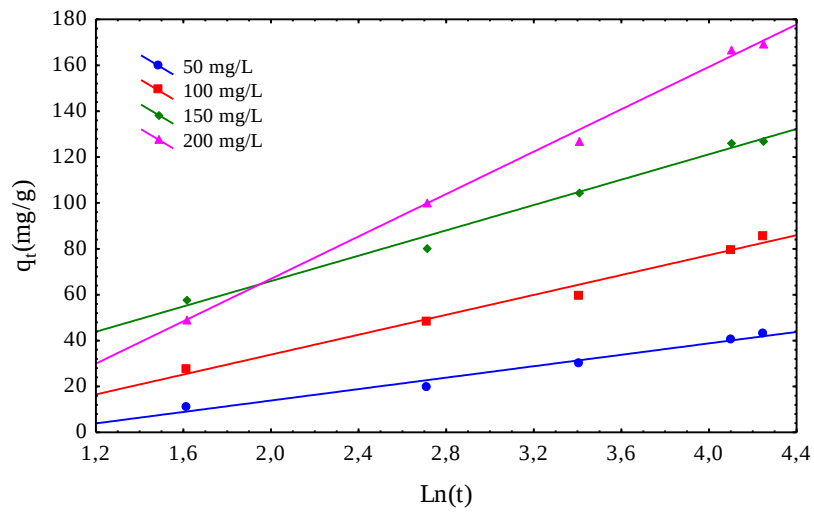
Her iki adsorbentle yapılan kinetik çalışmaların verileri Elovich kinetik modeline uygulandığında elde edilen grafikler Şekil 4.33-4.34'de ve sonuçlar Çizelge 4.15-4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.33. KMK için Elovich reaksiyon kinetiği modeli (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=150 dk)

Çizelge 4.15. KMK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Elovich Modeli Sabitleri	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R ²	Chi-square	RMSE
50 mg/L	6,96	$9,9 \cdot 10^{-2}$	0,962	0,18	3,15
100 mg/L	6,27	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,955		
150 mg/L	8,99	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,982		
200 mg/L	15,82	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,955		



Şekil 4.34. NZVI/KMK için Elovich reaksiyon kinetiği modeli (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=70 dk)

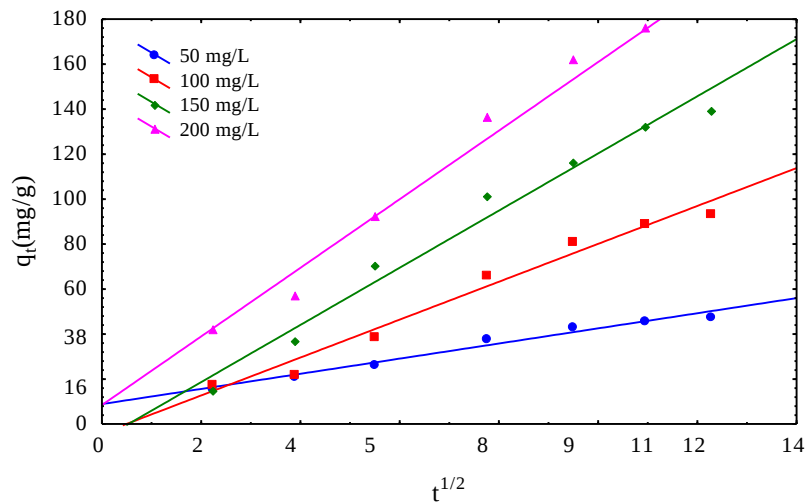
Çizelge 4.16. NZVI/KMK için Elovich reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Elovich Modeli Sabitleri	$\alpha(\text{mg/g.dk})$	$\beta(\text{mg/g.dk})$	R^2	Chi-square	RMSE
50 mg/L	5,14	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,978	0,18	2,58
100 mg/L	14,01	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,98		
150 mg/L	40,71	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0,989		
200 mg/L	26,62	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,997		

Elovich reaksiyon kinetik modeli yalancı ikinci derece kinetik modelle karşılaştırıldığında korelasyon katsayıları daha düşüktür. Ayrıca hata testleri sonuçları bunu kanıtlar nitelikte olduğundan adsorpsiyon kinetiği için uygun bir model değildir.

4.9.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

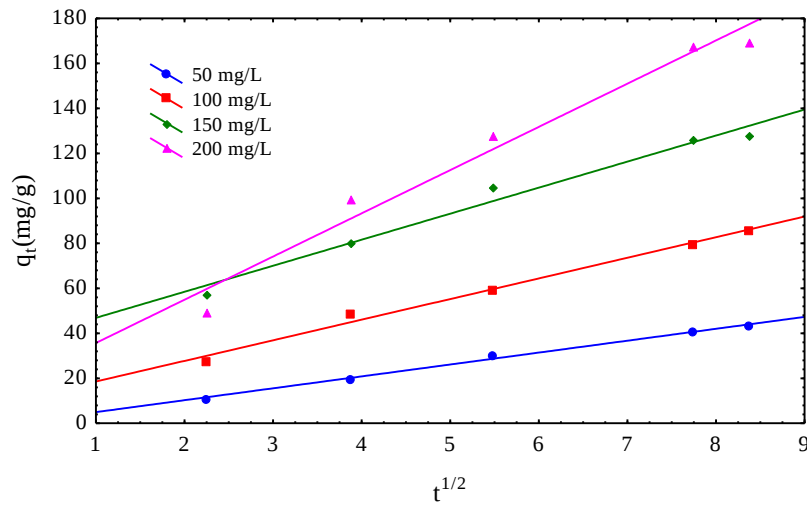
Deneysel veriler, partikül içi difüzyon kinetik modele uygulandığında elde edilen Şekil 4.35-4.36 yardımıyla hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.17-4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.35. KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli ($T=30^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$; Ads. Mik.=0,05 g; $t=150$ dk)

Çizelge 4.17. KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

Partikül içi Difüzyon Model Sabitleri	$K_i(\text{mg/g.dk}^2)$	C	R^2	Chi-square	RMSE
50 mg/L	3,365	8,880	0,977	1,93	12,15
100 mg/L	2,234	-4,141	0,973		
150 mg/L	2,704	-6,777	0,975		
200 mg/L	3,242	8,428	0,977		



Şekil 4.36. NZVI/KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=30°C; pH=6,0; Ads. Mik.=0,05 g; t=70 dk)

Çizelge 4.18. NZVI/KMK için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğine ait elde edilen veriler

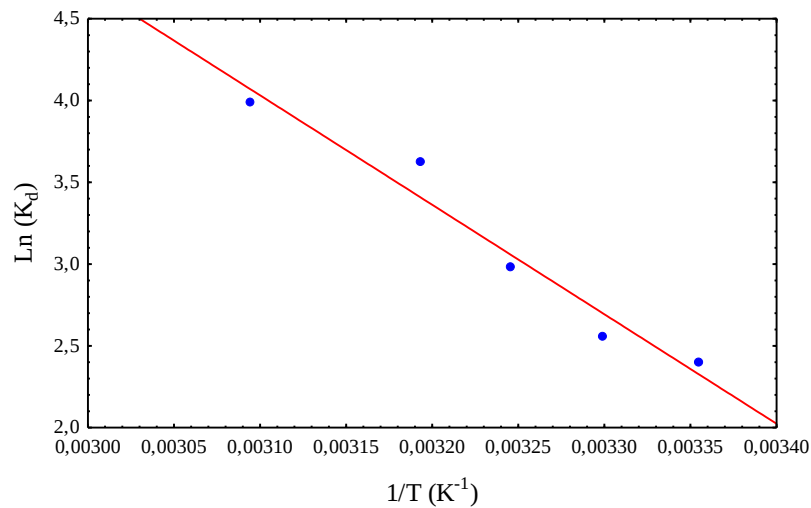
Partikül içi Difüzyon Model Sabitleri	$K_i(\text{mg/g.dk}^2)$	C	R^2	Chi-square	Rmse
50 mg/L	5,29	-0,32	0,995	1,15	5,3
100 mg/L	9,17	9,39	0,991		
150 mg/L	11,58	35,30	0,980		
200 mg/L	19,21	16,48	0,972		

Kinetik modeller incelendiğinde yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayıları 1'e oldukça yakındır. Bu sebeple hangi kinetik modelin

çalışmamıza uyum sağladığını açıklamak için Chi-square ile RMSE hata testleri yapılmıştır. Sonuçlar yalancı ikinci derece kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermiştir. Partikül içi difüzyon ve Elovich reaksiyon kinetiği modellerine baktığımızda daha düşük korelasyon katsayıları ve yüksek hata oranları görülür. Ayrıca partikül içi difüzyon kinetik modelinin, karıştırma hızının adsorpsiyon çalışmamızda etkisinin olmamasından dolayı uygun bir model olmayacağıda söylenebilir.

4.10. Termodinamik Çalışmalar

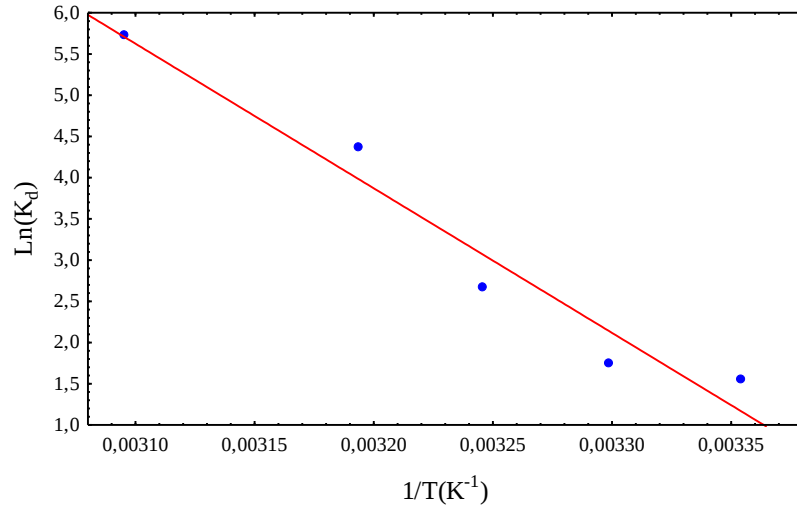
Malahit yeşilinin KMK ve NZVI/KMK adsorbentleriyle yapılan adsorpsiyonu termodinamik açıdan incelendi. Deneysel veriler yardımıyla entalpi, entropi ve serbest enerji gibi parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon termodinamiği 25-50°C arası sıcaklıklarda sabit parametrelerle çalışarak belirlenmiştir. Bu deneylerden elde edilen veriler ve eşitlik (2.28)'den yararlanarak çizilen grafikler Şekil 4.37-4.38'ün yardımıyla ΔH° , ΔS° , ΔG° değişim parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçlar; Çizelge 4.19-4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.37. KMK üzerine MY'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff denklemi eğrisi

Çizelge 4.19. KMK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler

T(C°)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	ΔG° (kJ/mol)
298	55,64	0,21	-6,94
303			-7,99
308			-9,04
313			-10,09
323			-12,19

**Şekil 4.38.** NZVI/KMK üzerine MY'nin adsorpsiyonu için Van't Hoff denklemi eğrisi**Çizelge 4.20.** NZVI/KMK için adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler

T(K°)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
298	145,794	0,5	-3,2
303			-5,53
308			-8,2
313			-10,53
323			-15,71

Çizelgelere bakıldığında ΔS° değerleri; KMK için 0,21 kJ/mol.K ve NZVI/KMK için 0,5 kJ/mol.K bulunmuştur. ΔS° 'nin pozitif değerlere sahip olması ise katı-sıvı ara

yüzünde düzensizliğin artmış olduğunu göstermektedir. ΔH° değerleri; KMK için 55,64 kJ/mol ve NZVI/KMK için 145,79 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° değerlerinin 0'dan büyük olması sebebiyle adsorpsiyon prosesi endotermik olarak gerçekleşmiştir. ΔH° değerleri 20-40 kJ/mol arası fiziksel adsorpsiyon, 40-800 kJ/mol değerleri arası kimyasal adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir. (Wang and Yan 2011). KMK adsorbenti için adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşmiştir. Ancak NZVI/KMK adsorbenti için kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimiyle meydana gelmektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artmasıyla kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmiş olduğu düşünülebilir. (Cheah *et al.* 2013). Literatürde sulu çözeltilerden kirlilikleri gidermek amacıyla destek materyali üzerine metal yüklenen adsorbentler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında benzer sonuçlar gözlenmiştir (Huang *et. al* 2016; Dursun 2006; Debnath *et. al* 2015; Pirbazari *et. al* 2014). ΔG° değerleri KMK için -6,94 kJ/mol ile -12,19 kJ/mol arasında değişmektedir. KMK için 298-323°K arası sıcaklıklarda ΔG° 'nin negatif değer alması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Sahan ve Öztürk 2014; Ghasemi *et al.* 2016; Reffas *et al.* 2016).

5. SONUÇ

Mandalina kabuğundan elde edilen KMK ve NZVI/KMK adsorbentler ile kesikli bir proseste, temas süresi, çözelti başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık ve çözelti pH'ı parametreleri ile MY'nin uzaklaştırılması incelenmiştir.

- ✓ Karbonize edilmiş mandalina kabuğu adsorbenti için yapılan adsorpsiyon işleminde 150 dk itibariyle sabit kaldığı görülmüştür. NZVI/KMK ile yapılan adsorpsiyon prosesinde bu süre 70 dakikaya düşmüştür.
- ✓ Hem KMK hem de NZVI/KMK ile yapılan iki adsorpsiyonda da adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışıyla artmıştır.
- ✓ Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplama yüzdesi azalmıştır.
- ✓ Langmuir adsorpsiyon izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) KMK için 357,14 mg/g NZVI/KMK için 909,1 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- ✓ KMK adsorbent için optimum şartlar 40°C sıcaklık, 150 mg/L konsantrasyon, pH 6,0 ve 0,05 g adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda adsorpsiyon yüzdesi 97,42'dir.
- ✓ NZVI/KMK için optimum parametre değerleri; 40°C sıcaklık, 150 mg/L konsantrasyon, 6,0 pH, ve 0,05 g adsorbent miktarı olarak bulunmuştur. Bu şartlarda adsorpsiyon yüzdesi 98,74'dir.
- ✓ Adsorbentler, FTIR, SEM, BET, XRD, pH_{zpc} analizi ile karakterize edilmiştir. SEM ve BET analizleri sonucunda adsorpsiyon işlemi için iyi bir yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür. FTIR ve XRD sonuçları adsorbentlerin kimyasal yapılarının belirlenmesini sağlamıştır ve pH_{zpc} ile adsorbentin pH değeri belirlenmiştir.
- ✓ Mandalina kabuğunun yüzey alanı 1,69 m²/g, KMK yüzey alanı 1,76 m²/g ve adsorpsiyon sonrası 1,14 m²/g olarak belirlenmiştir. Mandalina kabuğunun ve KMK'nın SEM görüntülerine bakıldığında ise karbonize işlemi sonucunda yüzey alanlarında artış olduğu ve adsorpsiyon sonrası gözeneklere boyar maddenin dolduğu görülmüştür.
- ✓ NZVI/KMK için yüzey alanı 23,34 m²/g ve NZVI/KMK'nın adsorpsiyon sonrası 21,39 m²/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar NZVI/KMK'nın sıfır değerlikli nano demir

bağlanması nedeniyle KMK ve mandalina kabuğuna göre daha fazla yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyondan elde edilen veriler; Sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi için analiz edilmiştir.

- ✓ Tüm izotermi incelenildiğinde en yüksek korelasyon katsayıları her iki adsorbent içinde Freundlich izotermi elde edilmiştir.
- ✓ Bunun yanı sıra Chi-square, RMSE hata testleri uygulanmış ve diğer izotermi göre daha düşük hata değerlerine sahip bu izotermi daha çok uygunluk sağladığı görülmüştür.
- ✓ Freundlich adsorpsiyon izotermi her iki adsorpsiyon prosesi içinde uygundur. Bu nedenle adsorbent yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olarak görülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarında elde edilen veriler kinetik modellere uygulanmıştır. Bunlar yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleridir.

- ✓ Her iki adsorbent için kinetik modellerin korelasyon katsayılarına bakıldığında kinetik modellerin korelasyon katsayıları 1'e çok yakındır. Bu nedenle Chi-square, RMSE hata testleri yapılmıştır. En uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece kinetik model olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon termodinamiğine bakıldığında her iki adsorbent içinde ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri belirlenmiştir.

- ✓ KMK ve NZVI/KMK adsorbentleri için, ΔG° değerleri negatif olması nedeniyle işlem kendiliğinden gerçekleşmektedir

- ✓ Her iki adsorbent için ΔH° 'ın pozitif olması prosesin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.
- ✓ Adsorpsiyon proseslerinde ΔS° 'nin pozitif değerlere sahip olması sıvı-katı arasındaki düzensizliğin sürekli olarak arttığını göstermiştir.
- ✓ Literatür araştırmalarına bakıldığında metal bağlanarak yapılmış adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği görülmüştür. Çalışmamızda nano demir destekli adsorbent kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminin kimyasal olarak gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir.

Atık sulardaki malahit yeşili boyar maddesinin giderimi için mandalina kabuğundan üretilen KMK ve NZVI/KMK adsorbentlerinin bolca bulunabilen, düşük maliyetli ve yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Endüstriyel alanda uygun şartlar sağlandığında kullanımının yarar sağlayacağı düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Lu, S., Chen, S.-S., Nguyen, N.C., Zhang, X., Wang, J., Wu, Y., 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of The Total Environment*, 542, 603-611.
- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Du, B., Wei, Q., Wang, X.C., Nguyen, P.D., 2015. Characterization of a multi-metal binding biosorbent: chemical modification and desorption studies. *Bioresource technology*, 193, 477-487.
- Abdueva D, 2006. Probe-Target Hybridization Modeling and Its Application to The Analysis Of Microarrays. DR Thesis, Faculty Of The Graduate School, University Of Southern California, California.
- Ahmad, M. A., Ahmad N., Bello O., 2015. Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 5 (4), 407–423.
- Ahmad, M.A. and Alzori R., 2010. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 165 (3), 883–890.
- Ahmad, M.A. and Alzori R., 2011. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2), 510–516.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Ahmad, J., 2000. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 79, 117-131.
- Aksu, Z. ve Kabasakal, E., 2004, Batch Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxy-Acetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution by Granular Activated Carbon, *Separation and Purification Technology*, 35 (3), 223-240.
- Al Qahtani, K.M., 2015. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science* 10, 700–708.
- Arslan, S., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon İle Pestisit Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Ashraf, M., Maah, M., Yusoff, İ., Mahmood, K., Wajid, A., 2011. Study of biosorptive potential In the peel of *Citrus reticulata*, *Punica granatum*, *Daucus carota* and *Momordica charantia*. *African Journal of Biotechnology*, 10 (68), 15364-15371.
- Aulıa, F., 2010. Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı Pıd Kontrol İle Ph Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Ay, Ç.Ö., Özcan A.S., Erdoğan Y., Özcan A., 2012. Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 1(100), 197–204.

- Aygün, A., 2010. Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyon, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Azzam, A., Shenashen, M., Selim, M., Yamaguchia, İ., Kawada, S., Abdulhamid, A., 2017. Nanospherical Inorganic A-Fe Core-Organic Shell Necklaces For The Removal Of Arsenic(V) And Chromium(VI) From Aqueous Solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1 (109), 78-88.
- Baghdadi, M., Soltani, B.A., Nourani, M., 2017. Malachite green removal from aqueous solutions using fibrous cellulose sulfate prepared from medical cotton waste: Comprehensive batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55(1), 128–139.
- Banerjee, S., Gautam R. K., Jaiswal A., Gautam P. K., Chattopadhyaya M. C., 2016. Study on adsorption behavior of Acid Orange 10 onto modified wheat husk. *Journal Desalination and Water Treatment*, 57, 12302–12315.
- Baylan, N., 2013. Bentonit Ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Berkan, P., 2010. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Bhatti, H.N., Bajwa, I.I., Hanif, M.A., Bukhari, I.H., 2010. Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from Citrus reticulata waste biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27 (1), 218–227.
- Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Dias, S.L.P., Ribeiro, E.S., 2010. Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons. *Clean Soil Air Water*, 2010, 38 (5–6), 521–532.
- Dalal, Z.H., 2013. Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel. *Journal Desalination and Water Treatment*, 51 (34-36), 6761-6769.
- Danielski, L., Brunner, G., Schwanke, C., Zetzl, C., Hence, H., Donoso, J.P.M., 2008. Deterpenation of mandarin (Citrus reticulata) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1(44), 315-324.
- Debnath A., Deb, K., Chattopadhyay, K.K., Saha, B., 2015. Methyl orange adsorption onto simple chemical route synthesized crystalline α -Fe₂O₃ nanoparticles: kinetic, equilibrium isotherm, and neural network modeling. *Journal Desalination and Water Treatment* 57(29), 13549-13560
- Demir, M., 2014. Deniz Ve Tatlı Su Makrofitleri Üzerine Etidyum Bromür'ün Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Ana Bilim Dalı, Adana.
- Deniz, F. and Kepekci, R.A., 2017. Bioremoval of Malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. *Microchemical Journal*, 132, 172-178.

- Dursun, A.Y., 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 28(2), 187-195.
- Ghasemi, M., Mashhadi, Asif M., Tyagi I, Agarwal S., Gupta V.K. 2016. Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for malachite green dye. *Journal Of Molecular Liquids* 1 (213), 317–325.
- Cheah W., Hosseini S., Khan M.A., Chuah T.G. and Choong T.S.Y., 2013. Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 747-754.
- Guechi, E. And Hamdaoui O., 2016. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*solanum tuberosum*) peel: equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal Desalination and Water Treatment*, 57(22), 270-285.
- Gunduz, F., Bayrak, B., 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids* 243, 790-798.
- Gündüz, F., 2017. Nar Kabuğundan Üretilen Farklı Adsorbentlerle Malahit Yeşilinin Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Hashem, F.S and Amin N.S., 2016. Adsorption of methylene blue by activated carbon derived from various fruit peels. *Desalination And Water Treatment*, 57 (47), 22573-22584.
- Huang, W.Y., Li, D., Liu, Z.Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J., Zhang, Y., 2014. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 236, 191-201.
- Inagaki, C.S., Caretta, T.O., Alfaya, V.S., 2012. Mexerica mandarin (*Citrus nobilis*) peel as a new biosorbent to remove Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from industrial effluent. *Journal Desalination and Water Treatment*, 51 (28-30), 5537-5546.
- Jacques, R.A., Lima, E.C., Diasa, S.L.P., Mazzocato, A.C., Pavan, F.A., 2007 , Yellow Passion-Fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution separation and purification technology, 57 (1), 193-198.
- Jin, X., Chen, Z., Zhou, R., Chen, Z., 2015. Synthesis of kaolin supported nanoscale zero-valent iron and its degradation mechanism of Direct Fast Black G in aqueous solution. *Materials Research Bulletin*, 61, 433-438.
- Karaçetin, G., Sivrikaya S., İmamoğlu M., 2014. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 110, 270–276.
- Karaman, İ., 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Karaoğlu, M.H., 2007. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Kılıç, F., 2014. Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malatya.
- Kocabaş, B.B., 2015. Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Kullanılarak Atık Sulardan Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çorum.
- Kocaer, F. O., Alkan U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1), 47-55.
- Kocaoba, S., Orhan Y., Akyüz T., 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. Journal Desalination and Water Treatment, 214, 1-10.
- Koçak, G., 2011. Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Koçer, O., 2013. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Kooh, M. R. R., Lim L. B. L., Lim L. H., Bandara J. M. R. S, 2016. Batch adsorption studies on the removal of malachite green from water by chemically modified Azolla Pinnata. Desalination and Water Treatment 57, 14632–14646.
- Kooh, M.R.R., Dahri, M., Lim, L.B.L., Lim, L.H., Malik, O.A., 2016. Batch adsorption studies of the removal of methyl violet 2b by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling. Environmental Earth Sciences 75, 783.
- Kukul Y.S, Ayben, D., Çalışkan, Ü., Anaç, S., 2007. Arıtılmış Atık Suların Tarımda Kullanılması ve İnsan Sağlığı Yönünden Riskler. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 44 (3), 101-116.
- Kumar, B., Kumar, U., 2015. Adsorption of malachite green in aqueous solution onto sodium carbonate treated rice husk. Korean Journal of Chemical Engineering, 32, 1655-1666.
- Lee, C.K., Liu, S.S., Juang, L.C., Wang, C.C., Lin, K.S., Lyu, M.D., 2007. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. Journal of Hazardous Materials, 147, 997-1005.
- Lima, E.C., Royer, B., Vaggetti, J.C., Simon, N.M., Cunha, B.M., Pavan, F.A., Benvenutti, E.V., Cataluña-Veses, R., Airolidi, C., 2007. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive Red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 155 (3), 536-550.
- Mohammad, M., Maitra, S., Dutta, B.K., 2018. Comparison of Activated Carbon and Physic Seed Hull for the Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution. Water Air Soil Pollut, 229-45.

- Monash, P., Pugazhenth, G., 2009. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption* 15, 390-405.
- Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J., Pietrzak, R., 2016. Physicochemical and adsorption properties of carbonaceous sorbents prepared by activation of tropical fruit skins with potassium carbonate. *Materials and Design*, 90, 579-585.
- Orbak, İ., 2009. Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi ,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Pavan, F.A. Silveira, M.B., Gelos, N.F., Lima, E.C., Dias, S.L., 2014. Punica granatum shell preparation, characterization, and use for crystal violet removal from aqueous solution. *Clean Soil Air Water*, 42, 939-946.
- Pavan, F.A., Lima, I.S., Lima, E.C., Airolidi, C., Gushikem, Y., 2006. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 527-533.
- Pirbazari, A.E., Saberikhah, E., Gorabi, N.G.A., 2014. Fe₃O₄ nanoparticles loaded onto wheat straw: an efficient adsorbent for Basic Blue 9 adsorption from aqueous solution. *Journal Desalination and Water Treatment*, 57(9), 4110-4121.
- Redlich, O.A and Peterson D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physics and Chemistry*, 63, 1024–1024.
- Reffas, A., Bouguettoucha A., Chebli D., Amran A., 2016. Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9859-9870.
- Rehman, R., Salman M., Mahmud, T., Kanwal, F., Zaman, W.U., 2013. Utilization of chemically modified citrus reticulata peels for biosorptive removal of acid Yellow-73 dye from water. *Journal Chemical Society of Pakistan* 35 (3), 611-616.
- Rehman, R., Zafar, J., Nisar, H., 2014. Adsorption studies of removal of indigo carmine dye from water by formaldehyde and urea treated cellulosic waste of citrus reticulata peelsasian. *Asian Journal of Chemistry*, 26 (1), 43-47.
- Ribeiro, G.C., Coelho, L.M., Coelho, N.M.M., 2013. Determination of nickel in alcoholic beverages by FAAS after online preconcentration using mandarin peel (Citrus reticulata) as biosorbent. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, 24 (6), 891-1078.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaggetti, J.C., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., 2008. Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 1213-22.
- Saeed, K., Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., 2016. Removal of methyl violet 2-b from aqueous solutions using untreated and magnetite-impregnated almond shell as adsorbents. *Journal Desalination and Water Treatment*, 57(29), 13484-13493.
- Sahan, T., Öztürk D., 2014. Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 819–831.

- Sayda, A.W., 2017. Study and Removal Some Sulfide Compounds From Crude Oil Via Adsorption By ZnO–Nanoparticle. Yuzuncu Yıl University, Institute Of Natural and Applied Sciences, Chemical Engineering Department, Van.
- Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami A., Norouzbeigi R., 2016. Adsorption of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using pumice stone as a low-cost adsorbent: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination And Water Treatment* 57, 12822–12831.
- Shi, Z., Xu, C., Guan, H., Li, L., Fan, L., Wang, Y., Liu, L., Meng, Q., Zhang, R., 2018. Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539(20), 382-390.
- Song, Y., Ding S., Chen S., Xu H., Mei Y., Ren J., 2015. Removal of malachite green in aqueous solution by adsorption on sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(12), 2443-2448.
- Subramani, S., Thinakaran, N., 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 1-10.
- Sun, Y., P., Li.X. Q., Cao, J., Zhang, W.X., Wang, H.P., 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.
- Şener, G., 2016. Atıksu Arıtma Tesislerinin Kırsal Alan Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Ankara.
- Tahir, H., Hammed, U., Sultan, M., Jahanzeb, Q., 2010. Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. *African Journal of Biotechnology*, 9(48), 8206–8214.
- Tasmakıran, A.F., 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbentlerin Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Taşkın, M.B., 2013. Ticari Aktif Karbonun Modifikasyonu ve BSA Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Tian, H., Liang, Y., Zhu, T., Zeng, X., Sun, Y., 2018. Surfactant-Enhanced PEG-4000-NZVI for Remediating Trichloroethylene-Contaminated Soil. *Chemosphere* 195, 585-593.
- Tosun, E., Tanaydın, M.K., Özdemir, G.D.T., Demirkıran, N., 2016. Sulu Çözeltilerden Lewatit S-108 Katyon Değişim Reçinesiyle Bakır İyonlarının Adsorpsiyonu. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5, 77-87.
- Türk, H., Hanay, Ö., 2017. Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir İle Sulu Ortamlarda Klortetrasiklin Giderim Mekanizmasının İncelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (5), 1000-1007.
- Tyagi, M., Rana, A., Kumari, S., Jagadevan, S., 2018. Adsorptive Removal of Cyanide From Coke Oven Wastewater Onto Zero-Valent Iron: optimization Through Response Surface Methodology, Isotherm And Kinetic Studies, Department of Environmental Science and Engineering, Indian Institute of Technology (Indian School of Mines), Dhanbad, Jharkhand, India.

- Vasu A.E., 2008. Studies on the Removal of Rhodamine B and Malachite Green from Aqueous Solutions by Activated Carbon. Post Graduate and Research Department of Chemistry, St. Joseph's College (Autonomous), Tiruchirappalli, India.
- Wang, L. And Yan G., 2011. Adsorptive removal of Direct Yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274(1), 81–90.
- Xiao, J., Baoyu Gao, Yue Q., Gao Y., Li Q., 2015. Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: characterization, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 262, 1226–1236.
- Xiao, J., Yue Q., Gao B., Sun Y., Kong J., Gao Y., Li Q., Wang Y., 2014. Performance of activated carbon/nanoscale zero-valent iron for removal of trihalomethanes (thms) at infinitesimal concentration in drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 253, 63–72.
- Yang, F., He Y., Sun S., Chang Y., Zha F., Lei Z., 2016. Walnut Shell Supported Nanoscale Fe⁰ For The Removal Of Cu(II) And Ni(II) Ions From Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 43304.
- Yılmaz, E., 2015. Synthesis Of Metal Organic Frameworks (Mof) By Using Different Solvents and Usage In Liquid Phase Adsorption And As Catalyst, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

ÖZGEÇMİŞ

04.04.1992 tarihinde Erzurum’da doğdu. İlk ve ortaöğretimini Erzurum’da tamamladı. 2010 senesinde Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü kazanarak öğrenimi 2015 senesinde bitirdi. 2016 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında eğitimine başladı. Hala bu programda eğitimine devam etmektedir.

