

**KURUTULMUŞ VE ASİDİK HİDROLİZE UĞRATILMIŞ
PORTAKAL POSALARININ ANYONİK VE KATYONİK
BOYARMADDELERİN ADSORPSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE USE OF DRIED AND ACIDIC
HYDROLYZED ORANGE PULPS FOR THE ADSORPTION
OF THE ANIONIC AND CATIONIC DYES**

CEREN DEMİRTAŞ

Prof. Dr. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

CEREN DEMİRTAŞ'ın hazırladığı “**Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Danışman

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye

Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Üye

Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye

Doç. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak yazdığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/04/2013

Ceren DEMİRTAŞ

ÖZET

KURUTULMUŞ VE ASİDİK HİDROLİZE UĞRATILMIŞ PORTAKAL POSALARININ ANYONİK VE KATYONİK BOYARMADDELERİN ADSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

CEREN DEMİRTAŞ

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. ZÜMRİYE AKSU

Nisan 2013, 133 sayfa

Yapılan tez çalışmasında reaktif boyarmaddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black-B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının, tanecik boyut aralığının, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine etkisi kesikli çalkalamalı sistemde incelenmiştir.

RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda en uygun çalışma pH değeri 2.0 olarak belirlenmişken, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentle yapılan çalışmada bu değerin pH 8.0'e kaydığı gözlenmiştir. RBB adsorpsiyonuna 25°C-45°C arasında değışen sıcaklığın etkisi incelendiğinde, 500-707 µm tanecik boyut aralığındaki kurutulmuş portakal posası adsorbenti için artan sıcaklığın adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini azalttığı, yine aynı boyut aralığındaki asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbent için ise artan sıcaklığın adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı saptanmıştır. Her iki adsorbent için de başlangıç RBB derişiminin 500 mg/L'ye kadar artmasıyla, adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı görülmüştür. 25°C'da ve pH 2.0'de kurutulmuş portakal posası adsorbenti için en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesi 62.4 mg/g

olarak bulunmuşken, bu değer asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbent için 45°C'da ve pH 8.0'de, 84.4 mg/g mg/g olarak tespit edilmiştir.

MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda en uygun çalışma pH değeri olarak saptanan pH 6.0'da, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentle çok daha düşük hız ve kapasite değerleri elde edildiğinden, MB adsorpsiyon çalışmaları sadece kurutulmuş portakal posası adsorbentiyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde, 297- 500 µm tanecik boyut aralığındaki kurutulmuş portakal posası adsorbenti için artan sıcaklığın adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini azalttığı saptanmıştır. Başlangıç RBB derişiminin 500 mg/L'ye kadar artmasıyla, adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, adsorpsiyon veriminin ise azaldığı görülmüştür. 25°C'da ve pH 6.0'da kurutulmuş portakal posası adsorbenti için en yüksek MB adsorpsiyon kapasitesi 105.6 mg/g olarak bulunmuştur.

Her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için, adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, adsorpsiyon dengesinin Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için sıcaklığa ve derişime bağılı olarak dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabiti değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca kinetik verilerin birinci derece, ikinci derece ile doyunluk tipi kinetik modellere uygunluğu araştırılarak her bir modele ait kinetik sabitler bulunmuştur. İkinci derece ve doyunluk tipi kinetik modellerin her bir boyarmadde-adsorbent sistemini en iyi tanımladığı görülmüştür. Son olarak da her bir sistem için adsorpsiyon termodinamik sabitleri termodinamik eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Remazol Black B (RBB), Methylene Blue (MB), Portakal Posası, Adsorbent, Ön İşlem, Asidik Hidroliz, Adsorpsiyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE USE OF DRIED AND ACIDIC HYDROLYZED ORANGE PULPS FOR THE ADSORPTION OF THE ANIONIC AND CATIONIC DYES

CEREN DEMİRTAŞ

Master of Science, Chemical Engineering Department

Supervisor: Prof. Dr. ZÜMRİYE AKSU

April 2013, 133 pages

In this thesis study, the adsorption of Remazol Black-B (RBB), an anionic reactive dye, and Methylene Blue (MB), a cationic dye, onto dried orange pulp adsorbent and the adsorbent obtained from acidic hydrolyzed orange pulp was carried out using a batch system. The effects of initial pH, particle size range, temperature and initial dye concentration on the initial adsorption rate, capacity and dye removal efficiency were investigated.

For RBB adsorption studies, while working pH value for the dried orange pulp adsorbent system was determined as 2.0, it was observed that this value shifted to 8.0 when the acidic hydrolyzed orange pulp adsorbent was used. At the temperature range changing between 25°C-45°C and for 500-707 µm particle size range it was seen that with increasing temperature, while the adsorption capacity of the dried orange pulp adsorbent increased, the adsorption capacity of the acidic hydrolyzed orange pulp adsorbent decreased. It was obtained that with increasing the initial RBB concentration up to 500 mg/L, the adsorption rate and the capacity enhanced, on the other hand the adsorption efficiency decreased for both the

adsorbents. While the highest adsorption capacity of the dried orange pulp adsorbent was determined as 62.4 mg/g at 25°C and pH 2.0, this value was figured out for the acidic hydrolyzed orange pulp adsorbent as 84.4 mg/g at 45°C and pH 8.0.

The experiments performed by acidic hydrolyzed orange pulp adsorbent showed that MB adsorption rate and capacity was much more less than that of obtained by dried orange pulp adsorbent at pH 6.0 which was determined as optimum pH value. Due to this reason the experiments of MB adsorption were carried out with only the dried orange pulp adsorbent. The effect of temperature on the MB adsorption onto dried orange pulp adsorbent at 297- 500 μm particle size range indicated that with increasing temperature caused a decrease in the adsorption capacity. With increasing the initial concentration of MB up to 500 mg/L, the adsorption rate and the capacity increased, while the adsorption efficiency decreased. The highest MB adsorption capacity of the dried orange pulp adsorbent was determined as 105.6 mg/g at 25°C and at a pH value of 6.0.

The Langmuir and Freundlich adsorption models were used to define the adsorption equilibrium of each dye-adsorbent system mathematically and it was decided that the Langmuir model was more suitable to describe the adsorption equilibrium for each system. For each dye-adsorption system, the external mass transfer coefficients and the internal diffusion rate constants were determined as a function of temperature and initial dye concentration. In addition, first order, second order and saturation type kinetic models were applied to kinetic data of adsorption and kinetic constants were calculated. It was concluded that the second order and the saturation type kinetic models defined the adsorption data more accurately. Finally the thermodynamic parameters of adsorption were obtained by using thermodynamic equations for each system.

Key Words: Remazol Black B (RBB), Methylene Blue (MB), Orange Pulp, Adsorbent, Pretreatment, Acidic Hydrolysis, Adsorption

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında eşsiz bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, hedeflerime ışık tutan ve her konuda desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Bilgi ve tecrübeleriyle yoğun tempolarına rağmen bana gülyüzle yol gösteren, her konuda desteklerini hissettiğim değerli Arş. Gör. S. Pınar KODAL'a ve Arş. Gör. Hande YÜCEL'e,

Birlikte çalıştığımız her an güzel bir çalışma ortamı yaratan laboratuvar arkadaşlarıma,

Her türlü olanağından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne,

Hayatıma renk katan, iyi niyet ve gülyüzlerini esirgemeyen, her anımı huzurlu geçirmemi sağlayan, mutluluğumu ve üzüntümü paylaşan ve bana her zaman destek olan, tanıdığım için kendimi şanslı hissettiğim sevgili arkadaşlarıma,

Beni koşulsuz seven, yaşamım boyunca iyi kötü her anımda yanımda olan, sessiz ve güçlü varlıklarıyla beni yüreklendiren, destekleyen değerli ANNEM'e ve BABAM'a,

Benden küçük olmasına rağmen aslında her zaman büyük olan bitanecik ASLI'M'a ve beni çocuğu gibi büyüten emeklerinin hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim anneanneme,

Varlığını ve gücünü her an hissettiğim, sadece başım sıkışınca değil her zaman yanımda olan nişanlım Onur KARAMAN'a,

Sonsuz teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Boyarmaddeler	3
2.1.1. Tekstil Boyarmaddeleri	3
2.1.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması	4
2.1.2.1. Reaktif Boyarmaddeler	8
2.1.2.2. Katyonik Boyarmaddeler.....	11
2.2. Atıksular.....	12
2.2.1. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları	14
2.2.2. Atıksu Arıtım Yöntemleri	14
2.2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	16
2.2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri	18
2.3. Adsorpsiyon ve Özellikleri.....	23
2.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	25
2.3.2. Adsorbentler	27
2.3.2.1. Tarımsal A(r)tık Adsorbentler.....	28
2.3.3. Adsorbent Hazırlamada Uygulanan Ön İşlemler.....	30
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI.....	32
3.1. Adsorpsiyon Kapasitesi ve Hızı	32

3.2. Adsorpsiyon Verimi.....	33
3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi	33
3.3.1. Langmuir Modeli	33
3.3.2. Freundlich Modeli	34
3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Matematiksel Modellenmesi	35
3.4.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması	36
3.4.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması	37
3.4.3. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması.....	38
3.4.3.1. Birinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik	38
3.4.3.2. İkinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik.....	39
3.4.3.3. Doygunluk Tipi Kinetik Model.....	40
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	41
4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLER	43
4.1. A(r)tık Portakal Posasından Adsorbentlerin Hazırlanması.....	43
4.1.1. Kurutulmuş A(r)tık Portakal Posasından Adsorbent Hazırlanması.....	43
4.1.2. Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Adsorbent Hazırlanması	43
4.2. Remazol Black-B (RBB) ve Methylene Blue (MB) Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması.....	44
4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği.....	45
4.4. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı	45
4.5. Boyarmadde Analiz Yöntemleri	45
4.5.1. RBB Analizi.....	45
4.5.2. MB Analizi.....	45
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	46
5.1. Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	46
5.1.1. Remazol Black-B (RBB) Adsorpsiyonu.....	46

5.1.2. Methylene Blue (MB) Adsorpsiyonu.....	66
5.2. Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbentle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	85
5.2.1. Remazol Black-B (RBB) Adsorpsiyonu.....	85
5.2.1. Methylene Blue (MB) Adsorpsiyonu.....	106
6. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	108
KAYNAKLAR.....	123
EK 1. REMAZOL BLACK B (RBB) TAYİNİ.....	131
EK 2. METHYLENE BLUE (MB) TAYİNİ.....	132
ÖZGEÇMİŞ	133

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

- A** : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)
- b** : Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)
- C** : Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
- C_{ad,den}** : Denge, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
- C_{den}** : Adsorpsiyon ortamında dengede adsorplanmadan kalan bileşen derişimi (mg/L)
- C_o** : Adsorpsiyon ortamına eklenen başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
- C_s** : Herhangi bir t anında partikül yüzeyindeki adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
- D** : Partikül içi difüzyon katsayısı
- d_p** : Partikül çapı (cm)
- K** : İç difüzyon hız sabiti ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{dk}^{0.5}$)
- k** : Doygunluk tipi hız sabiti ($\text{L}/\text{g}\cdot\text{dk}$)
- K_c^o** : Standart termodinamik sabiti
- K_c[']** : Adsorpsiyon denge sabiti
- k_o** : Doygunluk tipi hız sabiti (L/mg)
- k_{1,ad}** : Birinci derece adsorpsiyon sabiti ($1/\text{dk}$)
- k_{2,ad}** : İkinci derece adsorpsiyon sabiti ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{dk}$)
- K_F** : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabiti ($l^n \text{mg}^{1-1/n}/\text{g}$)
- k_L** : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dk),
- n** : Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
- q** : Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda adsorbentin adsorpladığı boyarmadde miktarı (mg/g)

- q_{den}** : Denge de birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_{den,teo,L}** : Langmuir Modeli kullanılarak bulunan, bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_{den,teo,F}** : Freundlich Modeli kullanılarak bulunan, bileşenin dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_{den,teo,1}** : Birinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_{den,teo,2}** : İkinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- ρ** : Partikül yoğunluğu (g/L)
- Q°** : Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
- r_{ad}** : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)
- R** : İdeal gaz sabiti (j/mol K)
- R²** : Korelasyon katsayısı
- t** : Zaman (dk)
- T** : Sıcaklık (°C, K)
- X** : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/l)
- X_o** : Adsorbentin çözeltideki başlangıç derişimi (g/l)
- ΔG°** : Gibbs serbest enerji değişimi (kj/mol)
- ΔH°** : Entalpi değişimi (kj/mol)
- ΔS°** : Entropi değişimi (mj/mol.K)

Kısaltmalar

ADMI : Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü Renk Birimi

AKM : Askıda Katı Madde

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

ÇKM : Çözünmüş Katı Madde

MB : Methylene Blue

RBB : Remazol Black B

TOK : Toplam Organik Karbon

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve plansız kentsel büyüme nedeniyle temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar yenilenemeyecek kadar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan birisi de su kirliliği olup, çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Su kirliliğinde ana rolü hiç kuskusuz sanayi oluşturmaktadır. Boyarmaddeler başta tekstil, boya, kağıt, kimya, otomotiv ve baskı endüstrileri olmak üzere hemen hemen tüm endüstri ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli su kirliliği sebeplerinden biri, boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularıdır. Günümüzde 100,000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmaktadır.

Tekstil atıksuları içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardandır. Arıtmada en önemli sorun bu atıksuların içerdiği boyarmaddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı ortama verilen boyarmaddeler sudaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı organizmalarda birikmesi, toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Atıksulardan boyarmadde giderimi için koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel metotlarla, biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Fakat bu metodların hiçbiri tek başlarına etkin olarak kullanılamaz. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için uygun metodun seçilmesini daha da zorlaştırmaktadır. Atıksularda renk giderimi yapılmadan alıcı ortamlara verilen bu atıksular önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atıksulardaki boyarmaddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilmesi için alternatif yöntemlere gereksinim vardır.

Adsorpsiyon son yıllarda diğer yöntemlerin oluşturduğu dezavantajları ortadan kaldırılabilecek etkin ve verimli bir yöntem olarak düşünülmemekte ve çalışmalar bu yönde hız kazanmaktadır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentin maliyeti ve ulaşılabilirliği en önemli parametrelerdir. Son zamanlarda ölü mikroorganizmalar, deniz yosunları, odun talaşı, zeytin çekirdeği, kum gibi birçok malzemenin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tarımsal atıklar, kullanımları sırasında çevreye zarar vermemeleri, suda çözünmemeleri, kolay elde edilebilir olmaları ve en önemlisi maliyetlerinin düşük olması nedeniyle son zamanlarda yapılan çalışmalarda adsorbent olarak tercih edilmektedirler.

Meyve suyu endüstrisi atığı olan narenciye posası, protein içeriği düşük, karbonhidrat içeriği yüksek olduğu için hayvan yemi olarak kullanılan bir atıktır. Depolama sorunu nedeniyle bu malzeme çok sınırlı bir şekilde kullanılmakta ve genellikle atık olarak değerlendirilmektedir. Bu tez kapsamında ise atık portakal posası içermiş olduğu yüksek oranda pektin, selüloz, hemiselüloz yapılarından dolayı, tarımsal kökenli bir adsorbent olarak seçilmiştir.

Yapılan tez çalışmasının amacı, tekstil endüstrisi atıksularında sıkça karşılaşılan anyonik reaktif boyarmaddelerden Remazol Black-B ve katyonik boyarmaddelerden Methylene Blue'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunun kesikli çalkalamalı sistemde incelenmesi, sonuçların hız ve verimlilik açısından karşılaştırılması ve sistemin matematiksel tanımlamasının yapılarak denge ve kinetik sabitlerin belirlenmesidir. Çalışmada öncelikle, Remazol Black-B ve Methylene Blue'nun her iki adsorbente adsorpsiyonu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çalışmaların daha sonraki kısmında ise, Remazol Black-B ve Methylene Blue denge verilerinin hangi adsorpsiyon modeline uyduğu araştırılmış ve model sabitleri hesaplanmıştır. Son olarak, Remazol Black-B ve Methylene Blue'nun adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere, deneysel verilere çeşitli kinetik modeller uygulanmış ve kinetik sabitler belirlenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddeler

Boyarmadde; bir cisme uygun reaksiyon maddeleri yardımıyla veya kendiliğinden ilgisi olan, birlikte muamele edildiklerinde cisimlere renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak birleşmektedir. Boyanan yüzey fiziksel işlemler uygulanarak renksiz hale dönmemektedir [1].

Bir bileşiğin renkliliği, molekülünde bulundurduğu doymamış karakterdeki nitrozo (-N=O), nitro (-NO₂), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunmasından ileri gelmektedir [2]. Mor ışınları absorbe ederek aktifleşmeleri nedeniyle bu yapılar tek başlarına renksizdirler. İnsan gözünün bu yapıları fark edebilmesi için, mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların yapıya eklenmesi gerekir. Doymamış karakterdeki bu gruplara renk verici anlamına gelen "kromofor" adı verilmiştir. Boyarmadde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere ise "kromojen" denir [3]. Genelde bunların renkleri soluk olduğu için "oksokrom" denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfö gibi birinci dereceden bileşenlerin ve "antioksokrom" denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden bileşenlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hemde renkli bileşik afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır [4].

2.1.1. Tekstil Boyarmaddeleri

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar, biyolojik arıtmaya dirençli, toksik maddeler olup, birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir. Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve viskon, poliamid, poliakrilik, rayon elyafların renklendirilmesinde kullanılır. Bir elyaf için uygun boyarmaddenin seçiminde en önemli parametre hangi elyafa hangi boyarmaddenin uygun olduğunun tespit edilmesidir. Bunun için de boyarmaddelerin sınıflandırılması önem taşır.

2.1.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin pek çok sınıflandırılma şekli vardır. En temel ayrımı kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik boyarmaddeler olarak yapmak mümkündür. Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan bu boyarmaddelerin doğal ve yapay birçok türü bulunmaktadır. Organik boyarmaddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyarmaddeler üretilir. İnorganik boyarmaddeler ise pigmentlerden elde edilir [5]. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır.

Boyarmaddelerin sınıflandırılmasında kimyasal yapı, çözünürlük, boyama özellikleri ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınır.

➤ **Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması:**

i. Azo boyarmaddeler:

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluştururlar. Küp ve kükürt boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılırlar ve büyük bir bölümü suda çözünür. Yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis.... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir. Azo boyarmaddeleri, birçok boyarmaddenin temelini oluşturmaktadır ve bu oran mevcut boyarmaddelerin %70-80'ini kapsayacak kadar büyüktür [6].

ii. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektrodonör grup (-OH-, -NR₂-) içerir. Nitrozo bileşikleri yalnız baslarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Yün, ipek ve kağıt boyanmasında uygundur [6].

iii. Polimetin boyarmaddeler

Bir amonyum grubu ile biten, konjuge karbon atomları zinciri içeren bir kromofor grupla karakterize edilirler. Buna ilave olarak; bir azot, kükürt ya da oksijen atomu

içerirler. Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. En önemli kullanım alanı, fotoğrafçılıktır [6].

iv. Arilmetin boyarmaddeler

Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde olabilir. Bu grup boyarmaddelerin elektrofil özelliklerinden dolayı sayısız karakteristik reaksiyonları vardır. Yüksek ışık haslıklarında akrilik elyafı boyamada kullanılırlar [6].

v. Aminoketon ve hidrosiketon boyarmaddeler

Birbirine çok benzeyen bu iki grup boyarmadde, kromofor grup olarak karbonil, oksokrom grup olarak da amino veya substitue amino grubu ya da hidroksil grubu içerirler. Aminoketon boyarmaddeler, küp ve dispers boyarmaddeleri içerir. Hidrosiketonlar ise doğal birtakım boyarmaddeleri içeren mordan boyarmaddelerdir [6].

vi. Kinolin boyarmaddeler

2-4 metilkinolin, türevleri ve benzerlerinin ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilmesiyle elde edilir. Bunlar; solvent ve bazik tip boyarmaddelerde sarı ve kırmızı renkleri verirler. Sülfone edildiklerinde önemli asit boyarmaddeleri oluştururlar [6].

vii. Ksanten boyarmaddeler

Ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleridir. Genelde ksanten boyarmaddeler bazik boyarmaddeler olup, renkleri gözle görünür derecede saf, parlak ve çözeltileri güçlü floresans özellik gösterir [6].

➤ Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması:

i. Suda çözünen boyarmaddeler

- a. Anyonik boyarmaddeler
- b. Katyonik boyarmaddeler
- c. Noniyonik boyarmaddeler

ii. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

➤ **Boyarmaddelerin uygulama metoduna göre sınıflandırılması:**

i. Anyonik boyarmaddeler

Sulu çözeltilerde ayrışarak negatif yüklü iyon veren bu boyarmaddeler selülozu ve yün elyafı boyamada kullanılır. Kendi içinde alt gruplara ayrılır;

a) Asit boyarmaddeler:

Genel formülleri $Bm-SO_3^-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asidik boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler [1,7].

b) Direkt boyarmaddeler:

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından birbirlerinden farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler [1,7].

c) Metal kompleks boyarmaddeleri:

Belirli gruplara sahip bazı azo maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır [1,7].

d) Reaktif boyarmaddeler

ii. Katyonik boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar [1,7].

iii. Uygulama öncesi kimyasal reaksiyon gerektiren boyarmaddeler

Suda çözünmezler, uygun işlemlerle ipliğe bağlanacak hale getirilirler. Alt grupları;

a) Küp boyarmaddeleri:

Pratik olarak suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile sulu alkali çözeltide çözünebilen bir bileşiğe dönüştürülebilen renkli karbonil bileşiklerdir. Işığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar göstermesine rağmen, elyafın içine nüfuz etmiş düzgün boyamaların elde edilmesi zor ve renkler donuktur.

b) Kükürt boyarmaddeleri:

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşiklerdir. Kükürt boyarmaddelerinin yıkama ve ışık haslıklarının iyi olmasına karşın parlak renkleri yoktur, uzun zaman depolanırsa kumaşlarda zayıflama görülür.

iv. Özel renklendirici sınıflar

Kendilerine özgü boyama mekanizmaları olan boyarmaddelerdir. Alt grupları;

a) Dispers boyarmaddeler

b) Solvent boyarmaddeler

c) Pigmentler

Çizelge 2.1.'de çeşitli elyafların hangi boyarmaddelerle boyanabileceğini gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Elyaf cinsine göre kullanılan boyarmadde çeşitleri

Elyaf Cinsi	Kullanılan Boyarmaddeler
Pamuk	Reaktif, direkt, küp, kükürt, pigment
Keten	Reaktif, küp
Viskon, rayon	Reaktif, direkt
Asetat	Dispers, metal kompleks, az sayıda küp
Yün	Asit, metal kompleks, kromlama
İpek	Asit, metal kompleks, reaktif, direkt
Poliester	Dispers, nadiren küp, pigment
Poliamid	Metal kompleks, asit, kromlama, dispers, pigment
Poliakrilnitril	Az sayıda dispers, metal kompleks, pigment

2.1.2.1. Reaktif Boyarmaddeler

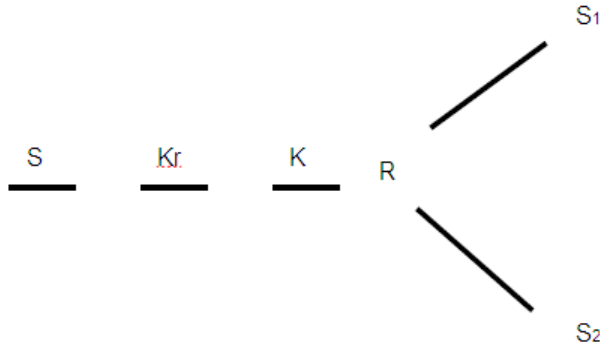
Reaktif boyarmaddeler, uygun koşullar altında elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren ve yüksek oranda suda çözünebilen anyonik boyarmaddelerdir [3]. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir [1,7]. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Küçük tanecik özelliği elyafa hızlı bir şekilde nüfuz etmesini sağlar. Çok parlak renge sahip reaktif boyarmaddeler, basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renk eldesi için kullanılırlar.

Bu boyaların reaktif grupları selüloz substratı üzerindeki iyonize olmuş hidroksil grupları ile tepkimeye girer. Ayrıca bir kısım reaktif grup da boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları ile tepkimeye girerek selüloz fiberle reaksiyona girmeyen hidrolize boya moleküllerini oluşturur. Bunun sonucunda başlangıç boya miktarının %10-50'lik kısmı boyama havuzlarından atıksulara verilerek renkli atıksuların oluşumuna sebep olur [8].

Reaktif boyarmaddeler; parlak ve canlıdır. Reaktif gruplarına bağlı olarak, basit ve çeşitli uygulama tekniklerine uygundur. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mümkündür. Düzgün boyama kolaydır. Bunların yanısıra, merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, ipliği boyalı kumaşlarda kullanılamazlar. Reaktif boyarmaddelerle boyama ya da baskı sonrası işlemler uzun zaman alıcıdır ve maliyetlidir.

Reaktif boyarmaddeler Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmaddelerdendir. Pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerinde parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. İpek, naylon ve asetatlarda da az da olsa kullanılabilir [9,10]. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların %80’i reaktif boyarmaddelerle renklendirilmektedir [11].

Reaktif bir boyarmadde molekülünün genel yapısı Şekil 2.1.’deki gibidir;



Şekil 2.1. Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı

Burada;

S: Suda çözünebilen grup (sülfonik asit grupları),

Kr: Kromofor grup,

K: Köprü grup (moleküldeki renkli grupla reaktif grubu bağlayan –NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplar),

R: Reaktif grup (Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan grup),

S₁: Substitütasyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent,

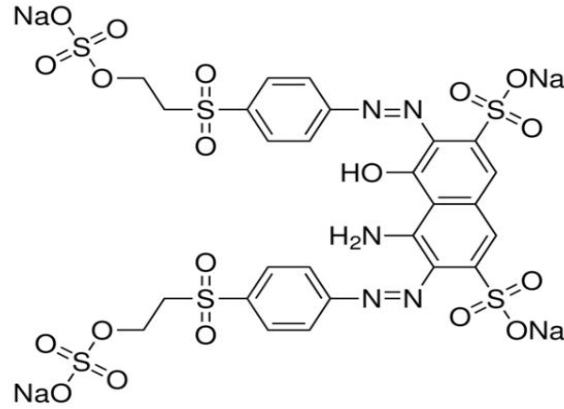
S₂: Diğer substitüentlerdir.

Reaktif boyarmaddeler, yüksek ve düşük reaktifliğe sahip olmalarına göre ikiye ayrılırlar. Yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddeler; diklorotriazin, vinilsülfon, difloroprimidin ve dikloroprimidin grubu içeren reaktif boyarmaddelerdir. Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklığı artırmadan ve alkali ilavesi gerekmeden, kolayca

reaksiyona girerler. Uygulama sıcaklıkları 20-40°C arasındadır. Daha az enerji ve kimyasal madde tüketimi, daha hızlı boyama, yüksek verim ve tekrarlanabilirlik gibi özellikleri nedeniyle bu boyarmaddeler avantajlıdır. Düşük reaktivliğe sahip boyarmaddeler ise; monoklortriazin veya triklorprimidin grubu içeren boyarmaddelerdir. Boyama sıcaklığı 60-80°C arasındadır, reaksiyon kabiliyetleri zayıf olduğu için sıcaklığı artırmakla ve alkali ilavesiyle aktivite sağlanır. Yüksek sıcaklık sonucu çok düzgün boyamalar elde edilir. Bu boyarmaddelerin en büyük avantajları; hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleridir [6].

Remazol Black-B (RBB)

Remazol Black-B (Begazol Black B, Reactive Black 5, Dimi-raBlack B, Celmazol Black B, Cavalite Black B, Adizol Black B) yapısındaki iki tane N=N çift bağından dolayı di-azo boyarmaddeler sınıfında yer alır. Yapısındaki vinilsülfon reaktif grubu nedeniyle yüksek reaktivliğe sahiptir [12]. Renk kirliliğinin yanısıra atıksuya zehirli arilamin grubunun karışmasına neden olduğu için canlılar üzerinde zararlı etkisi vardır. Yapısında ağır metaller içermez. Remazol Black-B'nin kimyasal yapısı Şekil 2.2.'de verilmiştir, kimyasal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.2.'de sunulmuştur.



Şekil 2.2. Remazol Black-B'nin molekül yapısı

Çizelge 2.2. RBB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

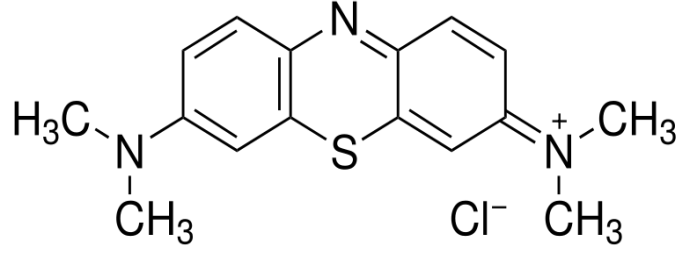
Molekül formülü	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Molekül ağırlığı	991.816 g/mol
UV dalga boyu	598 nm
Sudaki çözünürlüğü	>100 g/L (25°C)
Yoğunluğu	6.0 g/cm ³
Erime noktası	>300°C

2.1.2.2. Katyonik Boyarmaddeler

Çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler denilir. Katyonik boyarmaddeler yaygın olarak akrilik, yün, naylon ve pamuk boyamada kullanılırlar ve aromatik gruplarına bağlı olarak farklı kimyasal yapılar içerirler. Katyonik boyarmaddeler, renkli kısmı pozitif yüklü olan tek boyarmadde sınıfı olup, suda çözünebilirler [13]. Katyonik boyarmaddeler, adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları; Methylene Blue [14,15], Kristal Viyolet [16], Basic Blue 41 [17] ve Basic Red 46 [18]'dir.

Methylene Blue (MB)

Methylene Blue (Basic Blue 9, Methylene Blue trihydrate, 3,7- Bis(dimethylamino) phenazathionium chloride trihydrate) suda, etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebati lifleri boyamakta çok kullanılır. Ayrıca az da olsa kağıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında indikatör olarak kullanımı vardır. Methylene Blue boyarmadde olarak, difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir [19]. MB'nun redoks indikatörü olarak kullanımı da oldukça yaygındır. Şekil 2.3.'te Methylene Blue'nun moleküler yapısı gösterilmiş, Çizelge 2.3.'te ise Methylene Blue'nun kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.3. Methylene Blue molekül yapısı

Çizelge 2.3. MB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$
Molekül Ağırlığı	319.850 g/mol
Erime Noktası	100-110 °C
UV dalgaboyu	663 nm
Sudaki çözünürlüğü	43.6 mg/L (25°C)
Yoğunluğu	1.7 g/cm ³ (22 °C)

2.2. Atıksular

Atıksular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sular olarak tanımlanabilir [20].

Faaliyet ve üretimleri nedeniyle atıksuların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlar ise atıksu kaynağı olarak nitelendirilir [20].

Evsel nitelikteki atıksulardaki kirleticilerin organik nitelikte olması nedeniyle, bunların aşırı miktarda deşarj edilmemesi koşuluyla alıcı ortamdaki mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüşümü mümkündür. Oysa endüstriyel atıksulardaki kirleticiler, alıcı ortamdaki canlılar için

toksik etki gösterme özelliğindedir. Ayrıca endüstriyel atıksular, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan nitelikte kirlenmelere yol açmaktadır.

Atıksulardaki kirlilikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç grup halinde incelenebilir.

- **Fiziksel kirlilik:**

Renk, bulanıklık, sıcaklık, koku ve tat, toplam katılar gibi parametrelerin yarattığı kirlilik fiziksel kirlilik olarak tanımlanır. Demir, krom gibi mineral kökenli maddeler ve organik boyar maddeler renklenmeye sebep olur. Atıksuya karışan toprak, kül, kömür gibi nedenler ise bulanıklığa yol açar. Böylece suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliğini değiştirir. Sıcaklık, bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atıksu etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme olur, böylece su içindeki çözülmüş oksijen miktarı azalır, bu da biyolojik hayatı olumsuz yönde etkiler. Bunun yanı sıra atıksularda bulunan sentetik deterjanların ve yüzey aktif diğer organik atıkların etkisiyle köpüklenme, organik maddelerin bozunması sonucu, koku; yağ, klorofenoller gibi maddeler bulunmasıyla da hoş olmayan tat oluşur. Bu da suyun estetik değerini etkiler.

- **Kimyasal kirlilik:**

Kimyasal kirlilik; organik ve inorganik olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Karbonhidratlar, yağlar, petrol ve gres, fenoller, proteinler, yüzey aktif maddeler gibi organik kirleticiler; klorürler, ağır metaller, azot, fosfor, kükürt gibi kimyasallar ise inorganik kirleticiler arasında yer alır. Havalanmayı, dolayısıyla da sudaki oksijen miktarını etkilerler. Toksik etki gösterebilirler. Su yaşamını etkilerler.

- **Biyolojik kirlilik:**

Organik atıkların etkisiyle üreyen algler, küfler ve bakteriler ise su kaynaklarında biyolojik kirlilik yaratırlar. Bu canlılar zamanla gelişerek ortamda bulunan oksijeni tüketirler. Oksidasyona bağlı olarak ekzotermik reaksiyonlar ise su sıcaklığını yükseltir ve buna bağlı olarak çözülmüş oksijen miktarı düşer.

2.2.1. Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları

Kirlenmeyi önleme açısından kalite kriterlerinin ve standartlarının belirlenmesi önemlidir. Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre kriterlerinin belirlenmesi gerekir. Kriter; herhangi bir amaç için kullanılacak suyun, o amaca uygun olup olmadığının, standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı olarak tarifidir [21].

Kalite kriterini belirlemek için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Atıksu standardında bilinmesi gereken parametrelerden en önemlileri; biyolojik olarak bozunabilen çözülmüş organikler, sülfatlar, metaller, fenoller, klor ve bileşikleri ve patojenik bakterilerdir [22, 23].

25687 sayılı, 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazetede yayımlanan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği", 2872 sayılı Çevre Kanunu'na uygun olarak hazırlanmış olup, amacı ülkenin yer altı ve yer üstü kaynaklarını potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır [20]. Bu yönetmelikte kıta içi su kaynakları ile atıksuların organik, inorganik fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir.

2.2.2. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemleri ise atıksu arıtımı olarak tanımlanmaktadır [20].

Genel olarak atıksu arıtımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Değişik karakterdeki atıksular için değişik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Evsel atıksular için genelde fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilirken endüstriyel atıksuların arıtımı için kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, her üç yöntemin de kullanıldığı arıtma sistemleri de mevcuttur [24].

Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım prosesleri, atıksuyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Izgara ve elekler
- Dengeleme havuzları
- Çöktürme havuzları
- Yüzdürme (floatasyon)
- Yağ ayırma [21, 25]

Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtma prosesleri atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. Kimyasal arıtım yöntemleri su şekilde sıralanabilir.

- pH ve Nötralizasyon
- Pıhtılaştırma ve Topaklaştırma
- Yumaklaştırma
- Kimyasal Çöktürme
- Dezenfeksiyon [26]

Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Atıksu bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirlenici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan uzaklaştırılması esasına dayanan metotlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtma yöntemlerine örnek olarak;

- Biyolojik filtreler,
- Aktif çamur prosesleri,
- Stabilizasyon havuzları,
- Anaerobik sistemler,

verilebilir.

2.2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketen tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardır.

Tekstil atıksularının en belirgin özelliği renkli bir görünüme sahip olmalarıdır. Boyarmaddenin suda 1 ppm'den daha düşük seviyelerde bile bulunması hem sağlık hem de estetik açıdan istenmeyen bir durumdur [27]. Kullanılan boyarmaddenin tipine bağlı olarak tekstil endüstrisi atıksularının rengi, baskınlıklarına göre; kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah olarak değişmektedir. Tekstil atıkları ile renklenmiş alıcı ortam sularının, endüstriyel faaliyetler (kağıt, bira vb.) için su kaynağı olarak kullanılması da uygun değildir.

Tekstil endüstrisi atıksularının sınıflandırılması, üretim aşamasındaki değişik endüstriyel prosesler ve bu proseslerde uygulanan işlemlerde kullanılan kimyasallar göz önüne alınarak yapılmalıdır. Bu endüstrinin oluşturduğu kimyasal kirleticiler, hem tekstil üretimi için kullanılan hammaddenin kendisinden hem de üretimin tamamlanması için kullanılan, özellikleri ve çeşitliliği katkı maddelerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil atıksuyundaki önemli kirleticiler; zor ayrışan organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, insektisid, pestisid, yağ ve gres, sülfid bileşikleri, solventler, ağır metaller ve inorganik tuzlardır [28,29]. Ayrıca atıksuda BOİ, KOİ, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri de yüksektir [30].

Tekstil endüstrisi atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları bu endüstrinin önemli dezavantajlardan birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyarmadde kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının pH'ı 2 ile 12 arasında değişebilir. Bu büyük pH değişimi, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin oldukça sınırlı pH değerleri arasında gerçekleşmesi nedeniyle önemli sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle uygun pH'nın ayarlanması, tekstil atıksularının arıtım süreçlerinde gerekli bir proses haline gelmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksularının sıcaklığı yüksektir. Boyama sürecinde, değişik basamaklarda sıcaklığı 90°C'a kadar varan yıkama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının yaklaşık 40°C'a kadar varan sıcaklığı, bu yıkama sularının bir sonucudur. Direkt boyama sürecinden gelen tekstil atıksularının arıtımında ön ısı

giderimi ile atıksuların 30°C veya daha düşük sıcaklıklara düşürülmesi gerekmektedir [31].

Tekstil endüstrisi atıksularının pH, BOİ, toplam katılar ve üretilen atıksu miktarı bir süreçten diğerine büyük çeşitlilik göstermesine karşın, bu atıksuların bir dengeleme tankında karıştırılması ile fiziksel ve kimyasal özellikler açısından daha kararlı atıksular elde edilebilmektedir. Arıtılmadan deşarj edilen tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortamdaki çözünmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketirler. Bu oksijen tüketimi, dipte biriken atıkların bozunması ile hızlanmaktadır. Dipte oksijenin tükenmesi ile ortama anaerobik şartlar hakim olmakta ve boyalarda anaerobik şartlarda bozununca kanserojenik aromatik aminler ortaya çıkmaktadır. Akarsuların tabanında toplanan maddeler esas olarak yün lifleri ve yündeki safsızlıklardır.

Tipik bir tekstil atıksuyu;

- Suda büyük miktarda kalan boyarmaddelerden kaynaklanan yoğun renk,
- Boyama prosesindeki birçok reaksiyonun yüksek sıcaklıklar gerektirmesinden dolayı ortaya çıkan yüksek sıcaklık,
- Yerel atık suların ortalama değerine karşılık gelecek şekilde organik maddelerle kirlenme,
- Yüksek molekül ağırlıklı sentetik tekstil yardımcı maddeleri ve boyarmaddelerden kaynaklanan kritik kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinin büyük miktarı,
- Birçok yardımcı maddelerin tuz karakterini taşımasından dolayı ortaya çıkan yüksek elektriksel iletkenlik değerleri,
- Bazı hallerde boyarmaddenin içinde bulunan halojen, kükürt veya ağır metal ve klorlanmış ağartma maddelerinden kaynaklanan yüksek adsorplanmış oksihalojenür değerleri,
- Yüksek sülfid ve ağır metal konsantrasyonları ve sert suların proses suyu olarak kullanılabilmesi için yumuşatma amacıyla fosfatlar eklenmesi sonucu yüksek fosfat içeriği gibi özelliklerle karakterize edilir [32].

Çizelge 2.2'de farklı boyarmaddelerin kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı tekstil atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir.

Çizelge 2.2. Tekstil endüstrisi atıksularının karakteristiği

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk (ADMI)	BOİ (mg/l)	TOK (mg/l)	AKM (mg/l)	ÇKM (mg/l)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Dispers (yüksek sıcaklıkta)	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi, BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı, TOK: Toplam Organik Karbon, AKM: Askıda Katı Madde, ÇKM: Çözülmüş Katı Madde [33]

2.2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksularının deşarj sınırlarını sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır. Bu süreçleri seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmaddelerin gideriminde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler;

i. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

- a. Adsorpsiyon
- b. Membranla ayırma
- c. Koagülasyon- flokülasyon

ii. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

- a. Ozonlama
- b. Kimyasal oksidasyon
- c. Kimyasal indirgeme
- d. Elektrokimyasal yöntem

iii. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

- a. Aerobik yöntem (aktif çamur prosesi)
- b. Anaerobik yöntem

Ancak son yıllarda biyolojik yöntemlerde;

- Biyodegradasyon
- Biyoakümüülasyon
- Biyosorpsiyon

gibi yeni teknikler de kullanılmaya başlanmıştır.

i. Fiziksel Yöntemler

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin bir yüzeye birikimi ve konsantre olmasını içeren bir süreç olup, sıcaklık ve basınç farkı olmasa dahi kendiliğinden gerçekleşebilir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerdendir. Ancak aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar uçucu kül, odun talaşı, çeşitli tarımsal a(r)tıklardan elde edilen

adsorbentler gibi daha ucuz adsorbentlerin renk gideriminde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır.

Membran Sistemleri

Renk gideriminde ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Membran filtrasyonunun, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır [34]. Bu yöntemin, diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır [35]. Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır [34].

Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülanlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktaydı. Ancak son zamanlarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyarmaddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır.

Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklama kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökeltme verimini pek artıramamaktadır. Bu bakımdan bu boyarmaddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyarmaddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olmaktadır [35].

ii. Kimyasal Yöntemler

Ozonlama

Bu yöntem tekstil atıksularından renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil

endüstrisinin fazla miktarda su kullandığı göz önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Buna ek olarak ozon, rengin tamamını uzaklaştırmakta başarılı olamamaktadır. Öte yandan bir başka problem ise boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır.

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [27].

Kimyasal Oksidasyon

Bu yöntem için kullanılan kimyasallar klor, klordioksit ve hidrojen peroksittir. Klorla yapılan renk gidermede sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu yöntemle rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı su ortamlarında olumsuz bir takım etkileri vardır. Klordioksit klordan daha az etkili olmakla beraber, reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddelerin gideriminde oldukça etkilidir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında oldukça yetersiz olmasına rağmen, asidik ortamda demir(II) ile fenton reaktifini oluşturmakta, burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyarmaddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyarmaddelerin rengini gidermekte oldukça etkindir ancak çok pahalıdır.

Kimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme, tekstil endüstrisi atıksularının renginin gideriminde genellikle ön arıtımda kullanılan yöntemlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar sodyum hiposüfit, sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfoksalat ve kalay II klorürdür.

Elektrokimyasal Yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin floklayıcı bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir. Bu yöntem, renk, KOİ, toplam organik karbon, askıda katı ve ağır metallerin tekstil endüstrisi atıksularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk ve ark. tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularını elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloro organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [36]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [37].

iii. Biyolojik Yöntemler

Biyodegradasyon

Lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* gibi) havalı ortamda tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise, anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [27].

Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların (genellikle mayalar), bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım, yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi arttırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar [38,39].

Biyosorpsiyon

Tekstil endüstrisi atıksularından boyarmadde gideriminde kullanılan yeni bir yöntem de biyosorpsiyondur. Genelde ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan bu yöntemin, boyarmadde gibi organik kirleticilerin giderimine de uygulanabileceği gözlenmiştir. Bugün kurutulmuş ya da çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmalar hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyarmaddenin adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır [27].

2.3. Adsorpsiyon ve Özellikleri

Adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemleriyle arıtılması güç olan zehirlilik, koku ve renk kirliliği yaratan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıda olan katı maddelerin yüzeyinde veya ara kesit üzerinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulma işlemidir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi.

Adsorpsiyonda, giderimi yapılan maddeyi adsorplayan katıya adsorbent denilmektedir. Adsorpsiyon olayı adsorbent üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon:

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür.

Kimyasal adsorpsiyon:

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır [40, 41, 42, 43].

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir;

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını veya transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türlerin özelliğini korur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon geręekleřebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle

yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.

2. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir; adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu, katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyon spesifiktir, kimyasal olarak adsorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.

3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısisına nazaran düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Adsorpsiyon ısısı 60 kJ/mol'ün altında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon ve adsorpsiyon ısısı 60 kJ/mol'ün üzerinde olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir.

4. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals türü çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.

5. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilmektedir. Ayrıca çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar yürütülemez. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı - adsorplanan ikilisine bağlı olarak meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne ve ikili arasındaki özel bir kimyasal ilgiye bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyonun hızı, aktivasyon enerjisine bağlıdır [44].

Adsorpsiyon olayı sıcaklık ve basınç ile bir fark yaratılmasa dahi kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. Bu durumda adsorpsiyon serbest entalpisi negatif işaretlidir. Ayrıca çözeltide yani gaz ve sıvı ortamda bulunan tanecikler katı yüzeyinde tutunduklarında daha düzenli duruma geçtiklerinden adsorpsiyon sırasındaki entropi de negatif işaretli olur [40].

İyonik adsorpsiyon :

Adsorplanacak madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanacak madde ile

adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

2.3.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbentin özellikleri:

Adsorbentin moleküler yapısı, yüzey yükü, yüzey alanı, gözenekliliği gibi özellikleri adsorpsiyon hızı ve kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerdir.

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

Adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorplanacak madde moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

Adsorplanacak maddenin özellikleri:

Adsorplananın kimyasal yapısı, moleküler yapısı, molekül kütlesi, yüzey yükü, çözünürlüğü, derişimi ve hidrofobisite gibi özellikleri adsorpsiyon hız ve kapasitesini etkilemektedir. Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorbentin aktif merkez sayısına bağlı olarak adsorpsiyon hızı artar.

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplanacak maddeyi çözeltilerden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir [40, 41, 43, 45]. Adsorplanacak maddenin; hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır.

Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorplanacak maddenin gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorplanacak madde yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorplanacak maddenin, adsorbent üzerine bağlanmasını zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltideki adsorpsiyonu gerçekleşiyorsa; iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalır.

Çözeltinin özellikleri:

Adsorplananın yer aldığı çözeltinin pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve kation derişimleri, ortamın iyonik gücü, yüzey gerilimi gibi özellikleri adsorpsiyon hız ve kapasitesini doğrudan etkilemektedir.

Adsorbent yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorplanacak madde, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorplanacak madde iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorplanacak madde molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması

sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır.

2.3.2. Adsorbentler

Adsorbent atıksu arıtımında, kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanır.

İyi bir adsorbent;

- Suda çözünmeyen,
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip,
- Çevre için zararsız,
- Ucuz ve kolay elde edilebilen,
- Adsorplanacak maddelere etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar içeren,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip,
- Zehirsiz,
- Geri kazanılabilir olmalıdır.

Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen parametrelerin başında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir. Adsorbentlerin bu özellikleri reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde göz önüne alınmaktadır.

Adsorbsiyon için, adsorbentin por yapısı da önemli bir parametredir. Porlar, ortalama yarıçaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir: Makroporlar, $r = 1000$ nm; mezoporlar, $r = 100$ nm; mikroporlar, $r = 1$ nm yarıçapa sahip porlardır. Mezoporlar ve mikroporlar iç yüzeyin en önemli kısmını teşkil etmektedirler (%95). Makro ve mezoporlar adsorpsiyon için çok önemli değildirler, ancak mikroporlara doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gerekmektedir [46]. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikrogözenek boyutunda yapılardan yararlanılmaktadır. Mikropor sayısındaki artış, adsorbentin yüzey alanını dolayısıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir, bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir [47].

Adsorpsiyon işleminde en çok kullanılan adsorbentler aktif karbon, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killerdir. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle [27, 48, 49]; linyit, uçucu kül,

bentonit, biyogaz proses atığı, zirai a(r)tıklar gibi daha ucuz adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Rengin atıksulardan ucuz adsorbentler ile giderilmesi için yapılan araştırmalarda; zeolit, bentonit, montomorillonit, sepiyolit, smectite gibi killerin [50, 51, 52, 53], ponzanın [54], zirai a(r)tıklar ve fermentasyon atıklarının [55], kömürün [56], dip külü ve uçucu külün [57], talaşın ve kumun [58] adsorbent olarak kullanıldığı bilinmektedir. Kullanılan materyallerin tümünün, kolay bulunabilir olması, yenilenebilir olması, bölgesel olarak uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi önemli avantajları vardır.

2.3.2.1. Tarımsal A(r)tık Adsorbentler

Tarımsal a(r)tıklar bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atık ve artıklardır. Son yıllarda fiziksel ve kimyasal özelliklerinin avantajları, ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle tarımsal kökenli a(r)tıkların adsorbent olarak kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır [59]. Ayrıca, işlemden geçirilmemiş tarımsal a(r)tıklar çevre kirliliğine yol açabildiği için yapılan bu çalışmalar önem taşımaktadır [60].

Tarımsal a(r)tıklar yenilenebilir, ucuz ve büyük miktarlarda bulunabilir olmaları nedeniyle, diğer materyallerinkine göre adsorbent olarak kullanımları daha avantajlıdır. Aynı zamanda tarımsal a(r)tıklar minimum ön işlem gerektirirler ve böylece üretim maliyetini düşürürler [62].

Tarımsal atıklar, bitkisel, hayvansal ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklar olmak üzere üç ana gruba ayrılır ve adsorpsiyon dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar.

Bitkisel Üretim Sonucu Oluşan Atıklar:

Ekili alan, orman, nadas alanı, meyve ve sebze ekili alanlarda yapılan bitkisel üretimler sonucunda ürün olarak nitelendirilemeyen bitkisel kütle atık olarak değerlendirilir. Bu atıklar saman, sap, kabuk, çekirdek, budama atığı olarak gruplandırılabilir. Atık miktarı üretim alanının büyüklüğü ile orantı gösterir. Fakat teorik atık miktarı ile gerçek atık miktarı birbirini tutmamaktadır. Atık miktarını önemli ölçüde etkileyen faktör verimdir.

Bitkisel kökenli tarımsal a(r)tıklar yapısında yüksek oranda lignin, selüloz ve hemiselüloz bulunduran lignoselülozik materyallerdir [3].

Hayvansal Üretim Sonucu Oluşan Atıklar :

Hayvansal üretim sonucu oluşan atıklar hayvan dışkıları ve kesim işlemi sonucu kalan iç organlardır. Hayvan dışkıları yakıt olarak (tezek) ve gübre olarak kullanılmaktadır. İç organlardan oluşan atıklar ise kompost gübre olarak kullanımı mümkündür.

Tarım Ürünlerinin İşlenmesi Sonucu Oluşan Atıklar:

Tarım ürünlerinin doğrudan kullanıma geçmeden önceki işlemleri (öğütme, ayıklama, kurutma...) sonucu ortaya çıkan atıklardır. Bunlar sap, saman, kabuk, çekirdek gibi kullanımı olmayan atıklardır. Bu atıklar günümüzde sıklıkla hayvan yemi ve yakacak olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda tarımsal a(r)tıklar düşük maliyetleri, artımda gösterdikleri verimlilikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle adsorbent olarak tercih edilmeleri ve kullanımları dikkat çekmektedir [3]. Pirinç kabuğu, çay yaprağı, narenciye kabuğu, buğday kabuğu, ağaç kabuğu, ceviz, fındık, fıstık kabukları ve daha birçok tarımsal a(r)tıktan adsorbent olarak yararlanılmaktadır [62]. Bu adsorbentler; ağır metaller [62, 63], fenol [65, 66], gazlar [67] ve çeşitli boyarmaddeler [68, 69, 70] gibi birçok kirleticinin gideriminde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

A(r)tık Portakal Posası

Türkiye’de narenciye meyvelerinin işlenmesi daha çok meyve suyu üretimi ve meyvelerin dilimlenmesi şeklinde olmaktadır. Portakal suyu üretimi sırasında, taze meyvenin yalnızca %50’si meyve suyuna dönüşürken kalanı posa olarak atılmaktadır [71]. Kabuk ve pulptan oluşan posanın kimyasal yapısı narenciye çeşidine, yetiştirme koşullarına, iklime ve meyvenin hasat zamanına göre değişiklik göstermektedir [72]. Portakal posası; C, A ve B vitaminlerini, kalsiyum, potasyum ve fosfor gibi mineralleri, lif, aminoasitler ve fenolik asit gibi birçok bileşenin yanı sıra [73, 74] hem suda çözünen hem de suda çözünmeyen monomer ve polimerleri içerir [75, 76]. Posanın suda çözünen bileşenlerini glikoz, fruktoz, sükroz ve ksiloz oluştururken; pektin, selüloz, hemiselüloz ve lignin ise yaklaşık %50-70’lik suda çözünmeyen bileşenleri oluşturmaktadır [77]. Depolama sorunu nedeniyle bu malzeme sınırlı bir şekilde kullanılmakta ve genellikle atık olarak göz önünde tutulmaktadır [78]. Günümüzde narenciye posası içerdiği

yüksek miktardaki selüloz, hemiselüloz ve pektinden dolayı yaygın olarak hayvan yemi ve pektin üretiminde kullanılmaktadır [79]. Posadan ayrıca organik gübre, biyo-yağ, antioksidan üretimi veya mikrobiyal proteinler, organik asitler, enzimler, etanol, tek hücre proteini, biyolojik olarak aktifleştirilmiş ikincil metabolitler gibi birçok bileşik de elde edilmektedir [80]. Atık portakal posasının adsorbent olarak kullanılabilirliği de son yıllarda araştırılmaktadır [81, 82, 83, 84]. Literatürde portakal posasının içerdiği pektin, yapıda yer alan hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) gruplarının özellikle katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda etkili olduğu gösterilmiştir [76, 85, 86, 87]. Portakal posası yapısında yer alan pektinin, iyi bir adsorbent olan aljinata yapısal benzerliği göz önüne alındığında, pektin içeren portakal posası gibi a(r)tıkların adsorbent olarak kullanılabilirliği söylenebilir [88].

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda alternatif adsorbentlerin kullanılabilirliği ile ilgili yapılan çalışmalarda portakal kabuğunun etkin bir adsorbent olduğu gösterilmiştir [71]. Ancak literatürde, portakal posasının boyarmadde adsorbenti olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır [89]. Bu çalışmada ise atık portakal posasının Remazol Black-B ve Methylene Blue boyarmaddelerinin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2.3.3. Adsorbent Hazırlamada Uygulanan Ön İşlemler

Kirleticilerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunda, adsorbente çeşitli ön işlemler uygulanarak, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı çoğaltılabilir, farklı kirletici bağlama merkezleri açığa çıkarılabilir veya adsorpsiyonu engelleyen yüzey karakteristiklerinin/gruplarının uzaklaştırılması sağlanabilir. Böylece, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Ön muamele işlemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel ön işlemler;

- Otoklavlama,
- Kurutma,
- Mekanik parçalama
- Vakum ve dondurarak kurutma,
- Kaynatma veya ısıtma sayılabilir.

Kimyasal ön işlemlere ise;

- Yüzey aktif maddeler,
- Organik maddeler (formaldehit, etanol, aseton),
- İnorganik maddeler (NaOH, H₂SO₄, HNO₃, CaCl₂) ile muamele sayılabilir.

Kimyasal ön işlemler sonucu adsorbent yüzeyindeki yük değiştirilerek adsorpsiyonun pH'a bağıllığı ortadan kaldırılabilir [90].

Sülfürik Asit ile Muamele (Asidik Hidroliz)

Tarımsal a(r)tıklara uygulanan asidik hidrolizin asıl amacı, yapılarındaki hemiselülozu parçalayarak monosakkaritlere (ksiloz, glikoz, sellobiyoz ve arabinoz gibi basit şekerlere) dönüştürmek ve bu şekerleri biyoetanole fermente etmektir. Portakal posasına uygulanan asidik hidrolizin etkileri uzun yıllardır araştırılmaktadır [91]. Uygulanan ön işlemin amacı, yapıda yer alan hemiselülozu monomerlerine parçalamak, pektik yapıları açığa çıkarmak, hidroliz edilmiş posanın yüzey yükünü değiştirmek ve posanın gözenekliliğini artırmaktır [92]. Hidroliz reaksiyonunun asidik ortamda gerçekleştirilmesinin temeli, asit tarafından ortama salınan protonların, hemiselüloz ve selüloz zincirlerindeki heterosiklik eter bağlarını kırarak şeker monomerlerine dönüşmesine dayanmaktadır. Yapıdaki bu bağlar kırıldığında, çoğunlukla ksiloz, glikoz, sellobiyoz ve arabinoz gibi şekerler, çeşitli oligomerler, furfural ve asetik asit bileşikleri açığa çıkmaktadır. Genelde H₂SO₄ veya HCl'in tercih edildiği asidik hidrolizde hammaddenin yapısına göre derişik asit veya seyreltik asit kullanılabilir. Sıcaklık, asit derişimi ve katı/sıvı oranı asidik hidrolizi etkileyen parametrelerdendir [93]. Asitle tepkimeye girmeyen ve yüzey yükü pozitifte dönen posa kısmı (lignin+pektik yapılar) yüksek pH'larda anyonik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılabilir.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Tez kapsamında yapılan deneyler kesikli çalkalamalı sistemde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistem; adsorpsiyon mekanizmasının, dengesinin, kinetiğinin ve termodinamiğinin incelendiği; madde girişi ve çıkışı olmayan kapalı bir sistemdir. Bu sistemden elde edilen adsorpsiyon verileri, aşağıdaki şekilde değerlendirilerek adsorpsiyon kinetik, denge ve termodinamik sabitleri hesaplanmıştır.

3.1. Adsorpsiyon Kapasitesi ve Hızı

Adsorpsiyon kapasitesi; herhangi bir t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarı olup q (mg/g) ile ifade edilir (Eşitlik 3.1.).

$$q = \frac{C_o - C}{X_o} \quad (3.1.)$$

Burada;

C_o : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)

C :Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)

X_o : Adsorbent derişimi (g/L)'dir.

Adsorpsiyon hızı ise, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarına (q) karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.2.).

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (3.2.)$$

Burada,

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)

t : Zaman (dk)

q : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir.

3.2. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, dengede adsorbentın adsorpladığı boyarmadde derişiminin, başlangıç boyarmadde derişimine oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.3.).

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_o - C_{den}}{C_o} \times 100 \quad (3.3.)$$

Burada;

C_{den} : Dengede, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)'dir.

3.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu da onun bir denge prosesi oluşunun göstergesidir. Dengede adsorbentın birim kütlesine adsorplanan madde miktarı artan derişimle doğrusal olmayan artış gösterir.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve *adsorpsiyon izotermi* adı verilen eğriler elde edilir [94, 95, 96, 97]. Tek bileşenin adsorplandığı sistemlerde adsorpsiyon dengesinin matematiksel modellenmesi için başlıca kullanılan modeller; Langmuir ve Freundlich modelleridir.

3.3.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır, bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorbent yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

Langmuir modeli Eşitlik 3.4. ile ifade edilir:

$$q_{den} = \frac{Q^o b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.4.)$$

Burada;

q_{den} : Denge, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplananın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg),

Q^o :Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)'dır.

Eşitlik 3.4.'ün doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.5. elde edilir;

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{Q^o} + \frac{1}{bQ^o} \quad (3.5.)$$

C_{den}/q_{den} ' e karşı C_{den} grafiğinin y eksenini kestiği nokta $1/bQ^o$ 'ı eğimi ise $1/Q^o$ 'ı verir. Q^o ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $bC_{den} \ll 1$ ise, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, çözeltilerde adsorplanan madde miktarı ile orantılıdır. Bu durumda Eşitlik 3.4., Eşitlik 3.6.'ya dönüşür.

$$q_{den} = Q^o b C_{den} \quad (3.6.)$$

Adsorpsiyon fazla olduğu durumda ise $bC_{den} \gg 1$ olur ve dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit bir değer olur ve Eşitlik 3.7. elde edilir.

$$q_{den} = Q^o \quad (3.7.)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonla iyi uyumluluk içindedir.

3.3.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durum ifade eder ve Eşitlik 3.8. ile tanımlanır;

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.8.)$$

Burada;

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 3.8.'nin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.9. ile verilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.9)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup n ve K_F parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Matematiksel Modellenmesi

Bir adsorpsiyon prosesi;

1. Adsorplanacak maddenin film tabakasından adsorbentin yüzeyine taşınımı (Dış difüzyon),
2. Adsorplanacak maddenin yüzeyden içerideki aktif merkezlere aktarımı (Partikül içi difüzyon),
3. Adsorplanacak maddenin aktif yüzeylere bağlanması şeklinde gerçekleşir. Bu basamakların bir veya birkaçı adsorpsiyonu kontrol eden hız basamakları olabilir. Kimyasal reaksiyon ve kütle aktarımı gibi potansiyel hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere, çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır.

Remazol Black-B ve Methylene Blue'nun kurutulmuş portakal posasına ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyon

kinetiğinin araştırılmasında, dış ve iç difüzyon ile yüzeye adsorpsiyon proseslerini içeren üç farklı kinetik model kullanılmıştır.

3.4.1. Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Hesaplanması

Adsorplanan boyarmadde derişiminin zamanla değişimi ile sıvı-film kütle aktarım katsayısı, k_L arasındaki ilişki Eşitlik 3.10.'da gösterilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -k_L A(C - C_s) \quad (3.10.)$$

Burada,

k_L : Sıvı-film kütle aktarım katsayısı (cm/dk),

C : Herhangi bir t anında çözeltideki yığın adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L),

C_s : Herhangi bir t anında partikül yüzeyindeki adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L),

A : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm²/cm³)'dür.

k_L genel olarak tanecik boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistemin fiziksel özelliklerinin bir fonksiyonudur. Partikül içi difüzyonun ihmal edildiği $t = 0$ anında $C=C_0$ alınabilir. Bu durumda dış taraf kütle aktarımı adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Yukarıda yapılan varsayımlardan sonra Eşitlik 3.10. Eşitlik 3.11.'e dönüşür.

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt} \right] = -k_L A \quad (3.11.)$$

Özgül yüzey alanını belirlemek mümkün olmadığından dolayı, partikül dış yüzey alanı düşük poroziteden dolayı yaklaşık olarak özgül yüzey alanı olarak alınabilir. Partiküllerin küresel olduğu kabulü yapılarak, özgül yüzey alanı Eşitlik 3.12.'den bulunabilir.

$$A = \frac{6X_0}{d_p \rho} \quad (3.12.)$$

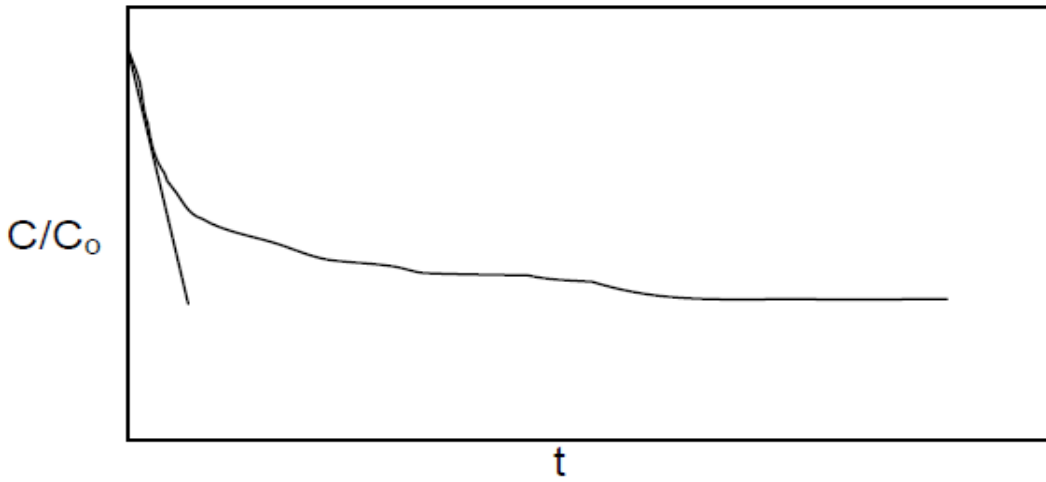
Burada,

X_o : Çözeltideki adsorbent derişimi (g/L),

d_p : Partikül çapı (cm),

ρ : Partikül yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

C/C_o 'a karşı t grafiğine (Şekil 3.1.) $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğiminden başlangıç adsorpsiyon hızları ve bu değerlerden yararlanarak da kütle aktarım katsayıları bulunabilir. C_o ile kütle aktarım katsayısı arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını dış taraf kütle aktarımı kontrol eder [98, 99].



Şekil 3.1. C/C_o 'a karşı t grafiği

3.4.2. İç Difüzyon Hız Sabitinin Hesaplanması

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarının (q), $t^{0.5}$ ile değişiminde I. bölge dış taraf kütle aktarım direncine işaret etmektedir. Weber-Morris ve McKay-Poots tarafından geliştirilen modele göre q 'nın $t^{0.5}$ ile doğrusal değiştiği II. bölge ise partikül içi difüzyonun hız kısıtlayan basamak olduğunu gösterir ve doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir (Eşitlik 3.13.). III. Bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, başka mekanizmaların da adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir.

$$q = f\left(\frac{Dt}{r_p}\right)^{0.5} = Kt^{0.5} \quad (3.13.)$$

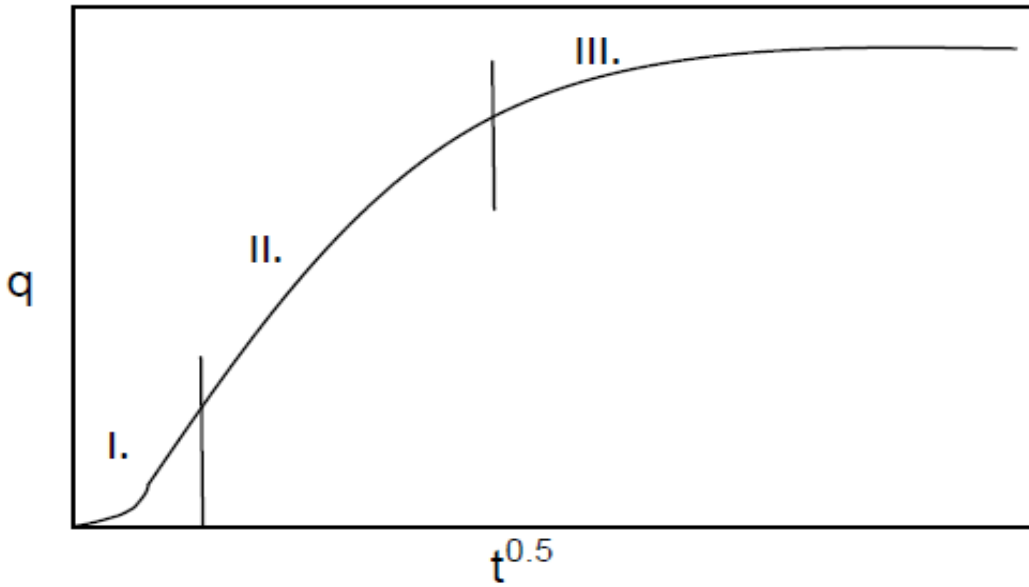
Burada,

D : Partikül içi difüzyon katsayısı

r_p : Partikül yarıçapı (cm),

K : İç difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g.dk}^{0.5}$) olarak tanımlanır.

$t^{0.5}$ ile iç difüzyon hız sabiti arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını partikül içi difüzyon kontrol eder [100, 101, 102].



Şekil 3.2. q'ya karşı $t^{0.5}$ grafiği

3.4.3. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Kimyasal reaksiyon ve kütle aktarımı gibi potansiyel hız basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere ölçülen derişimlerin yüzey derişimine eşit olduğu kabul edilerek; adsorbent kapasitesi temel alınarak birinci ve ikinci derece kinetik modeller ile başlangıç derişimine bağlı olarak geliştirilen doygunluk tipi kinetik model kullanılmaktadır.

3.4.3.1. Birinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik

Lagergren'in adsorbent kapasitesini temel alarak önerdiği birinci derece kinetik model Eşitlik 3.14.'te verilmiştir;

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q) \quad (3.14.)$$

Burada $k_{1,ad}$ birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk) dir. $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.14.'ün integrali alındığında Eşitlik 3.15. elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (3.15.)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği; $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür. q_{den} ve $k_{1,ad}$ değerleri doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca, doğru deneysel q_{den} değerlerinin tayini $t = \infty$ 'da mümkün olacağından birinci derece kinetik model genellikle iyi uyum göstermeyebilir [103, 104].

3.4.3.2. İkinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik

İkinci derece pseudo kinetik model de adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder. İkinci derece model Eşitlik 3.16. ile gösterilir;

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q)^2 \quad (3.16.)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dk). $t=0$ 'dan $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.16.'nın integrali alındığında Eşitlik 3.17. elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad}t \quad (3.17.)$$

Eşitlik 3.17. yeniden düzenlenirse Eşitlik 3.18.'de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}}t \quad (3.18.)$$

t/q 'ya karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanabilir. Bu modelde birinci derece kinetik modelin tersine q_{den} değerinin deneysel olarak belirlenmesine gerek yoktur.

3.4.3.3. Doygunluk Tipi Kinetik Model

Birinci ve ikinci derece kinetik modellerde her bir başlangıç boyarmadde derişiminde farklı kinetik sabitler bulunduğundan tüm derişim aralığında sistemi tanımlayan tek bir kinetik sabitin hesaplanması için doyunluk tipi kinetik modelin uygulanabilirliği de araştırılmıştır.

Çözeltideki düşük adsorplanan bileşen derişimlerinde adsorpsiyon hızının başlangıç derişimi ile,

$$r_{ad}=k.C_o \quad (3.18.)$$

şeklinde birinci dereceden değişmesi, yüksek derişimlerde ise hızın derişimden bağımsız ve sabit bir değere ulaşması nedeniyle Eşitlik 3.19. adsorpsiyon hızının tanımında kullanılmıştır.

$$r_{ad} = \frac{kC_o}{1+k_o C_o} \quad (3.19.)$$

Bu tür hız eşitliği “doygunluk tipi kinetik” olarak tanımlanmaktadır. Burada, k [L/(g.dk)] ve k_o (L/mg) doyunluk tipi hız sabitlerini tanımlar. Bu hız eşitliğinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.20. ile verilir.

$$\frac{1}{r_{ad}} = \frac{1}{kC_o} + \frac{k_o}{k} \quad (3.20.)$$

$1/r_{ad}$ 'a karşı $1/C_o$ grafiğinin y eksenini kesim noktası k_o/k 'yı, eğimi ise $1/k$ 'yı verir. r_{ad} 'ın C_o ile değişimi doğrusal ise adsorpsiyonun kinetik kontrollü olduğu kabul edilir [105].

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda denge sabiti (K'_c) Eşitlik 3.21.'deki gibi tanımlanabilir.

$$K'_c = \frac{C_{ad,den}}{C_{den}} \quad (3.21.)$$

Burada,

K'_c : Denge sabiti

$C_{ad,den}$: Dengede, adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde derişimi (mg/L)'dir. 1 g/L adsorbent derişimi ile çalışıldığında $C_{ad,den}$ değeri q_{den} değerine eşit olur. Bu durumda Eşitlik 3.21., Eşitlik 3.22. şeklini alır.

$$K'_c = \frac{q_{den}}{C_{den}} \quad (3.22.)$$

Standart termodinamik sabitin (K_c^0) bulunması için derişim yerine aktivitenin kullanılması gerekmektedir. Eğer (K'_c)'nin sonsuz seyreltilmedeki değeri farklı başlangıç boyarmadde derişimlerindeki denge sabitlerinin (K'_c) hesaplanmasıyla ve sifıra ekstrapolasyonu ile bulunursa, bu değer (K_c^0)'ı verecektir. (K'_c) değeri, 25°C sıcaklıkta, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin (doğrusallaştırılmış Lagmuir İzoterminin) y eksenini kesim noktası olan $1/(bQ^0)$ değerinin tersi alınarak bulunabilir. Bulunan (K_c^0) değeri Eşitlik 3.23.'te kullanılarak adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerji değışimi (ΔG^0) belirlenebilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (3.23.)$$

Burada,

R : İdeal gaz sabiti (j/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)'dir.

ΔG^0 'ın negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir. Aşağıda verilen Eşitlik 3.24. (Van't Hoff) kullanılarak adsorpsiyonun standart entalpi ve entropi değışimleri bulunur.

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.24.)$$

Farklı sıcaklıklardaki $\ln K_c^0$ değerlerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından da ΔS^0 bulunabilir [106, 107].

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerji değişimlerinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'ın pozitif değerleri katı/ozelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını, negatif değerleri ise ara yüzeydeki düzenliliği göstermektedir.

4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLER

4.1. A(r)tık Portakal Posasından Adsorbentlerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, biyoetanol fermantasyonunda kullanılabilir şekerlerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen atık portakal posasının asidik hidrolizi sonucu ortamda parçalanmadan kalan katı kısımdan elde edilen adsorbent tekstil endüstrisi atıksularından anyonik ve katyonik boyarmaddelerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla deneysel çalışmalarda kullanılan adsorbentlerin hazırlanmasında, Ankara Büyükşehir Belediyesi'ne ait Belso meyve suyu üretim tesisinden temin edilen a(r)tık portakal posasından yararlanılmıştır.

4.1.1. Kurutulmuş A(r)tık Portakal Posasından Adsorbent Hazırlanması

A(r)tık portakal posası saf su ile üç kez yıkanmış ve preslenerek fazla suyu alınmıştır. Yıkanan posa 70°C'da sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen kuru posa öğütülmüş ve boyut analizi yapılarak 212-355 µm, 297-500 µm, 500-707 µm, 707-841 µm, 841-1000 µm ve 1000-1190 µm tanecik boyut aralıklarındaki adsorbent tanecikler elde edilmiş ve adsorbent olarak kullanıma hazır halde hava almayan kaplarda saklanmıştır.

4.1.2. Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Adsorbent Hazırlanması

Portakal posasının asidik hidrolizinde, çapı 10.3 cm ve yüksekliği 14.2 cm olan pyrex cam ve ona bağlı geri soğutucudan oluşan özel bir izotermal reaktör sistemi kullanılmıştır (Şekil 4.1). Reaktör kapağı kapatıldığında reaksiyon ortamından buhar ve sıvı çıkışını engellemek için reaktörün ağzı düzleştirilmiş ve uygun boyutta bir oring takılmış olan kapağın dışarıdan da kelepçeyle tutturulmasıyla boşluk kalmayacak şekilde oturması sağlanmıştır. Kapak, reaktörden örnek alınabilecek ve üzerine geri soğutucu, karıştırıcı mili, değişik proplar takılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Ortamdaki sulu çözeltinin yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasını engellemek için kapağa 40 cm boyunda spiralli bir geri soğutucu takılmış ve çözeltinin hızla yoğunlaştırılabilmesi için, geri soğutucunun bağlı olduğu soğutucu motordaki (Lauda E 100) suyun sıcaklığı düşük değerlerde olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyonun izotermal olarak gerçekleşmesini sağlamak amacıyla ceket sıvısı olarak, hem ortam sıcaklığını sabit tutabilen, hem

de kaynama sıcaklığının 140°C'den büyük olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilen silikon yağ (Sigma Aldrich 85409) tercih edilmiştir.



Şekil 4.1. Asidik hidrolizin gerçekleştirildiği deney sistemi

Portakal posasının asidik hidrolizi 500 ml'lik çözelti hacminde ve iki farklı sıcaklıkta (25°C ve 95°C) gerçekleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmış olan 1.0 M'lık H₂SO₄ çözeltisine, katı/sıvı oranı 1 g kuru posa/250 ml asit çözeltisi olacak şekilde kurutulmuş portakal posasının ilave edildiği an, hidrolizin başlangıç anı olarak kabul edilmiş ve altı saat süre ile hidroliz tepkimesi sürdürülmüştür. Bu süre sonunda, hidrolizat sıvısı santrifüjlenerek katı kısımdan ayrılmıştır. Katı kısım, pH değeri nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve daha sonra 75°C'de etüve konularak sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve adsorbent olarak kullanıma hazır halde hava almayan kaplarda saklanmıştır.

4.2. Remazol Black-B (RBB) ve Methylene Blue (MB) Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Remazol Black-B ve Methylene Blue boyarmaddelerinin 1g/L'lik stok çözeltileri hazırlanmış ve istenilen derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri bu stoklardan seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ları WTW Series pH 720 pHmetre ile ayarlanmıştır.

4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde, 100 ml çalışma hacmine sahip 250 ml'lik erlenlerde yapılmıştır. Buharlaştırmanın, derişimi değiştirmemesi için erlenlerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Deneysel çalışmalar, sıcaklığı ve çalkalama hızı ayarlanabilen inkübatörde (Medline SI-600 R) gerçekleştirilmiştir.

4.4. Adsorpsiyon Deneýlerinin Yapılıřı

Deneysel çalışmalara, istenilen derişimlerde hazırlanmış RBB veya MB boyarmaddeleri içeren, pH'ı ayarlanmış 100 ml hacmindeki çözeltilere belirli tanecik boyut aralığındaki kurutulmuş portakal posası adsorbentinden ya da asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlerden 0.1 g eklenerek başlanmıştır. Adsorbent, boyarmadde çözeltilisine eklenmeden önce, çözeltiden 1-3 ml örnek alınarak, gerektiğinde uygun oranda seyreltilerek başlangıç boyarmadde derişimi tayin edilmiştir. Bu veri t=0 anındaki boyarmadde derişimi olarak belirlenmiştir. Sistem dengeye gelene kadar önce 5-10 dakikada bir, birinci saatten itibaren de saatte bir defa olmak üzere yaklaşık 24 saat ölçüm alınmıştır. Alınan örnekler, MPW Med Instruments santrifüjde 5000 rpm'de 5 dk santrifüjlenerek, sıvı kısımda adsorplanmadan kalan boyarmadde analizi yapılmıştır.

4.5. Boyarmadde Analiz Yöntemleri

4.5.1. Remazol Black-B (RBB) Analizi

Deney süresince adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan RBB derişimi gerektiğinde uygun seyreltme işlemi yapılarak, RBB için optimum dalga boyu olan 598 nm'de UV-Visible spektrofotometrede tayin edilmiştir. Referans olarak saf su kullanılmıştır. Okunan absorbans değerleri, RBB için hazırlanan çalışma doğrusu kullanılarak derişim biriminde ifade edilmiştir (EK.1).

4.5.2. Methylene Blue (MB) Analizi

Deney süresince adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan MB derişimi gerektiğinde uygun seyreltme işlemi yapılarak, MB için optimum dalga boyu olan 663 nm'de UV-Visible spektrofotometrede tayin edilmiştir. Referans olarak saf su kullanılmıştır. Okunan absorbans değerleri, MB için hazırlanan çalışma doğrusu kullanılarak derişim biriminde ifade edilmiştir (EK.2).

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez çalışmasında, reaktif anyonik yapıdaki Remazol Black-B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin kurutulmuş portakal posası adsorbentine ve 25°C ve 95°C sıcaklıklarda asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonu, sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, başlangıç RBB ve MB derişimlerinin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve tanecik boyut aralığının fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Tüm adsorbentler için elde edilen deneysel veriler, adsorpsiyon kapasitesi, hız ve verimlilik açısından karşılaştırılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğunun araştırılması amacıyla Microsoft Office 2010 programı Excel lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon modeli için bulunan adsorpsiyon sabitlerinden yararlanılarak farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Ayrıca RBB ve MB adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için deneysel verilerden yararlanarak, her bir adsorbente ait dış taraf kütle aktarım katsayısı, iç difüzyon hız sabiti ve adsorpsiyon kinetik sabitleri boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak belirlenmiş, adsorpsiyon termodinamiği de modellenerek her bir adsorbent-boyarmadde sistemine ait termodinamik sabitler hesaplanmıştır.

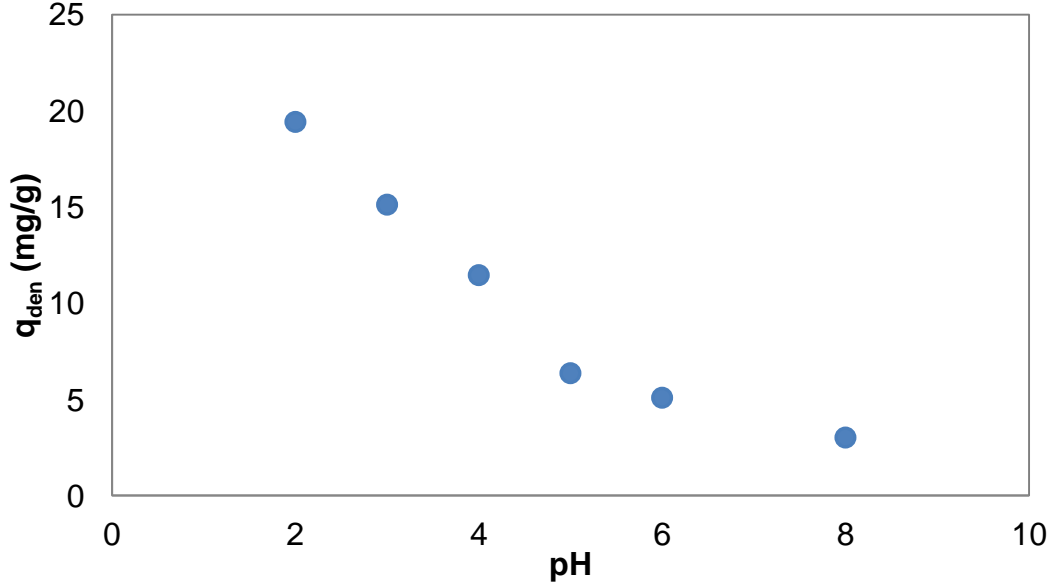
5.1. Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.1. Remazol Black-B (RBB) Adsorpsiyonu

➤ Başlangıç pH'ının Etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'ı adsorpsiyon kapasitesini ve dengesini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Kurutulmuş portakal posasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda, başlangıç pH'ının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi, 100 mg/l başlangıç RBB derişiminde, 100 rpm karıştırma hızında, pH 2.0-8.0 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.1.'den en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarının (19.4 mg/g) pH 2.0'de olduğu gözlenmektedir. Çizelge 5.1.'de ise farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent

kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerleri verilmiştir. Çizelgeden pH 2.0'de en yüksek hız ve giderim değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Kurutulmuş portakal posası adsorbentine RBB adsorpsiyonundaki diğer tüm çalışmalar pH 2.0 değerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 μm)

Çizelge 5.1. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerlerinin karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $X_o= 1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 μm)

pH	C_o (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
2	101.3	0.47	19.4	19.2
3	101.0	0.35	15.1	15.0
4	102.1	0.24	11.5	10.3
5	103.3	0.18	6.4	6.2
6	101.9	0.11	5.0	5.0
8	101.1	0.10	3.0	3.0

➤ Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

Kurutulmuş portakal posası adsorbentine Remazol Black-B adsorpsiyonunda tanecik boyut aralığının, başlangıç adsorpsiyon hızına, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına ve % RBB giderimine etkisi 25°C'da pH 2.0'de ve 100 mg/l başlangıç RBB derişiminde incelenmiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalar için, Çizelge 5.2.'den de görüldüğü gibi en uygun tanecik boyutu aralığı 500-707 µm olarak seçilmiştir.

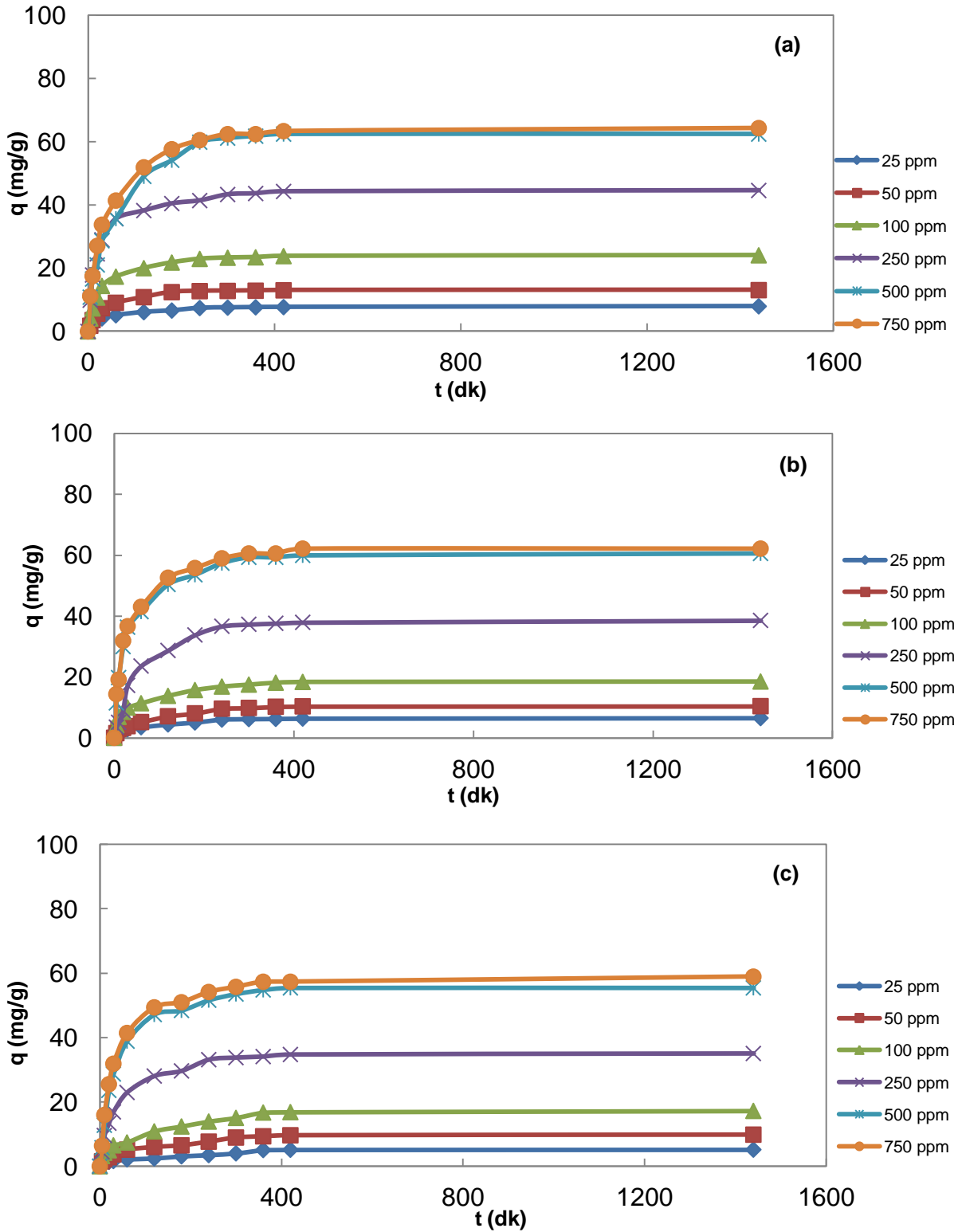
Çizelge 5.2. pH=2.0'de RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda adsorbent tanecik boyut aralığının, başlangıç adsorpsiyon hızına, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına ve % RBB giderimine etkisi ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, , $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm)

Tanecik boyut aralığı (µm)	C_0 (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
212-355	101.9	0.29	21.3	20.9
297-500	100.8	0.38	21.9	21.0
500-707	100.5	0.51	23.3	23.2
707-841	101.6	0.44	19.4	18.3
419-1000	103.3	0.40	19.1	18.5
841-1000	101.3	0.47	19.4	19.2

➤ Başlangıç Remazol Black-B Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Kurutulmuş portakal posası adsorbentine RBB adsorpsiyonunda başlangıç RBB derişimi ve sıcaklığın etkisi, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözleendiği pH 2.0'de, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında ve 25-45°C aralığında değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. 25°C, 35°C ve 45°C'da farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.2'de verilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi çalışılan tüm derişimlerde adsorpsiyon süresinin 6 saate kadar artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan RBB miktarının denge değerine kadar arttığı, daha sonra süre artsa da bu değerlerin değişmediği görülmektedir. Bunun nedeni ise adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış olmasıdır. Şekilden ayrıca başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça dengede adsorplanan boyarmadde miktarının da arttığı, yüksek boyarmadde derişimlerindeki artışın ise çok fazla olmadığı da gözlenmektedir.

25°C, 35°C ve 45°C'da elde edilen farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının zamanla değişim eğrilerinden yararlanarak elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve % RBB giderim değerleri Çizelge 5.3.'te sunulmuştur. Çizelgeden başlangıç RBB derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, denge birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının arttığı gözlenmektedir. Çalışılan bütün derişimlerde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan RBB miktarlarının azalması adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 25°C'da ulaşıldığı ve 748.4 mg/L başlangıç RBB derişiminde 62.4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.2. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda a) 25°C b) 35°C ve c) 45°C'da farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarının zamanla değişim eğrileri (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

Çizelge 5.3. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerlerinin karşılaştırılması (pH=2.0, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm)

T=25°C			
C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
23.5	0.14	7.4	31.4
50.6	0.24	12.4	24.6
100.5	0.51	23.3	23.2
251.3	0.87	43.3	17.2
512.7	1.23	61.1	12.1
748.4	1.45	62.4	8.3
T=35°C			
C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
25.7	0.12	6.1	23.9
49.7	0.21	10.2	20.5
100.9	0.43	18.1	17.9
253.5	0.75	37.3	14.7
509.6	1.12	59.2	11.6
753.2	1.29	60.5	8.0
T=45°C			
C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
25.8	0.11	5.0	19.5
51.2	0.19	9.3	18.2
99.0	0.42	16.7	16.7
255.4	0.72	33.1	13.0
505.1	1.09	54.8	10.8
750.0	1.27	57.3	7.6

➤ **Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması**

25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, pH 2.0'de elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich denge modellerinden hangisine daha iyi uyduğu Microsoft Office Excel 2010 programı kullanılarak lineer regresyon yardımıyla bulunmuş ve denge model sabitleri hesaplanmıştır.

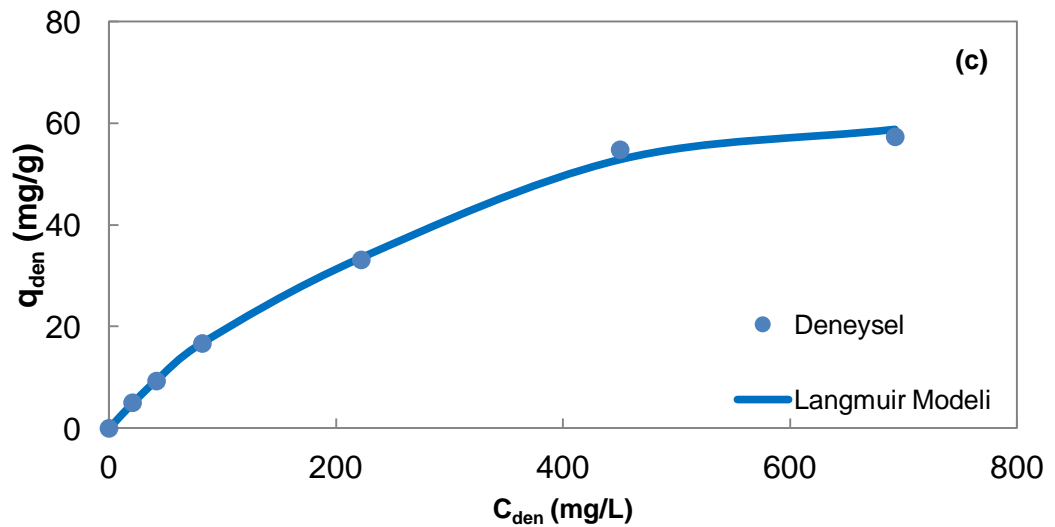
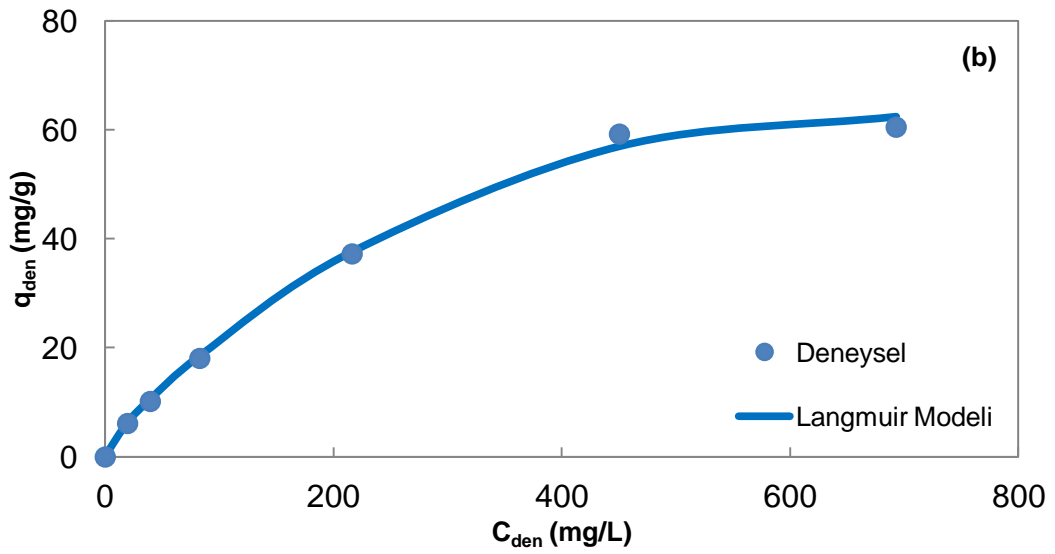
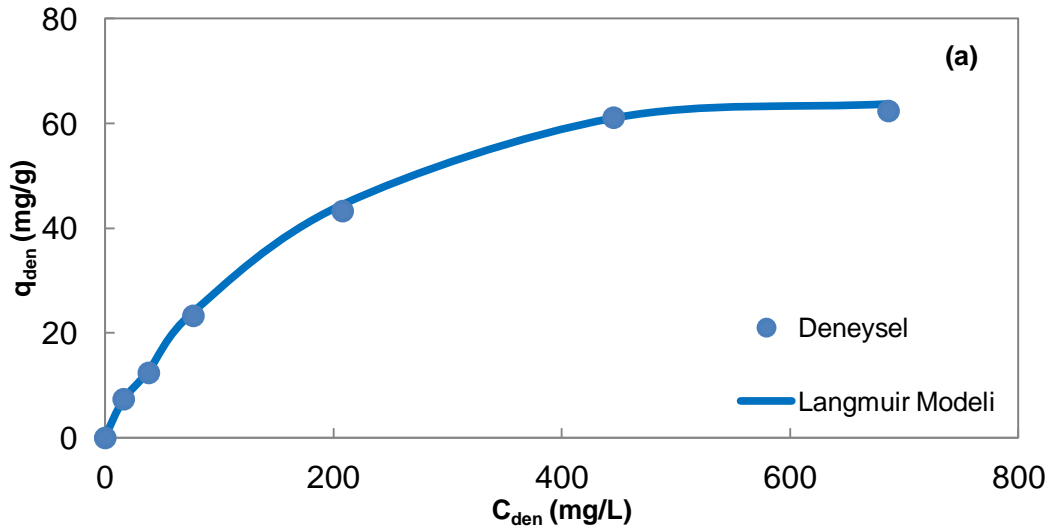
Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C'da elde edilen Langmuir model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.4.'te verilmiştir. pH 2.0'de adsorbentin en yüksek RBB adsorplama kapasitesi (Q^0), 25°C'da 63.3 mg/g olarak bulunmuştur. Yine çizelgeden sıcaklık arttıkça en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerinin azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.4. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2
25	0.0073	63.3	0.999
35	0.0050	61.7	0.999
45	0.0048	57.8	0.999

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.3.'te verilmiştir.



Şekil 5.3. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermelerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

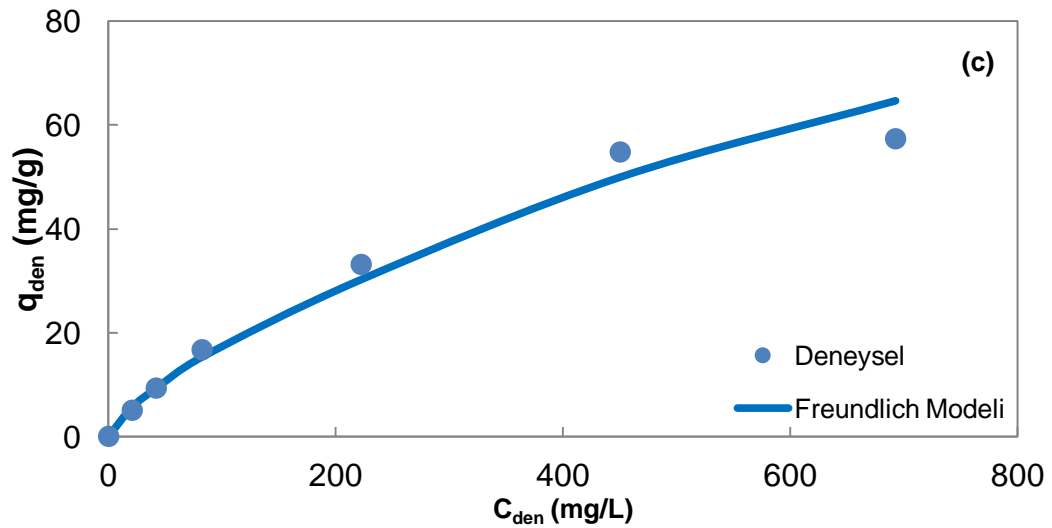
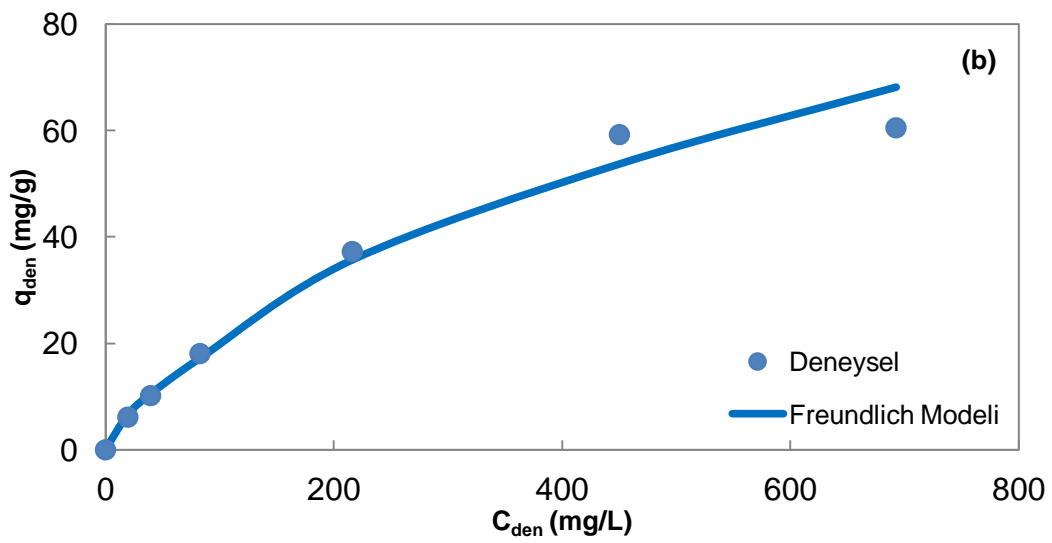
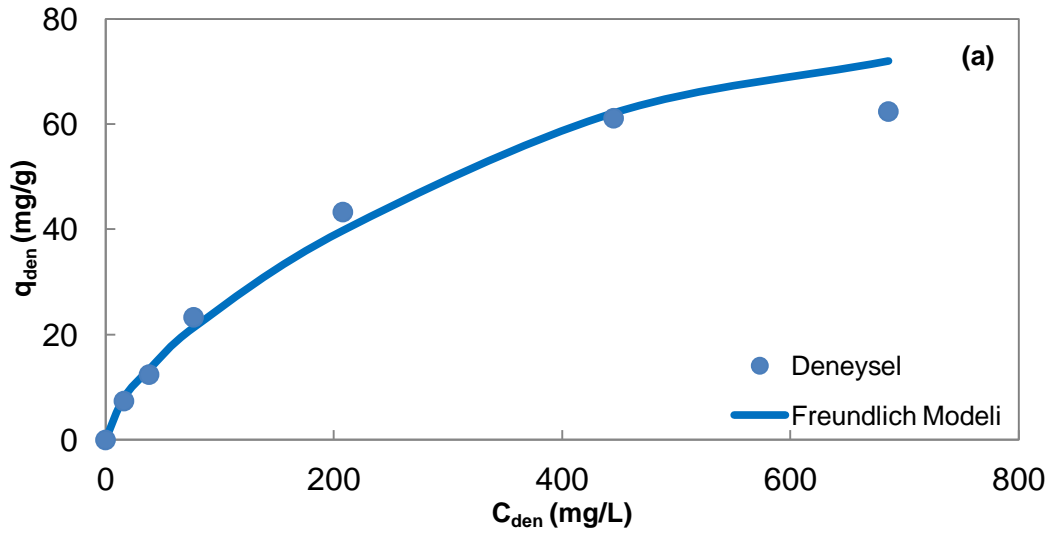
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.5.'te verilmiştir. Çizelgeden K_f ve n değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.5. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_f (mg/g(L/mg)^{1/n})	R²
25	1.67	1.5	0.978
35	1.49	0.9	0.990
45	1.41	0.7	0.989

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.4.'te verilmiştir.



Şekil 5.4. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin, deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

➤ **Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması**

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorbentine adsorpsiyonunda deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri, % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.6.'da karşılaştırılmıştır. Şekiller ve çizelgeden RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonun Langmuir modeline daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.6. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen q_{den} değerlerinin, deneysel q_{den} değerleriyle karşılaştırılması (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm)

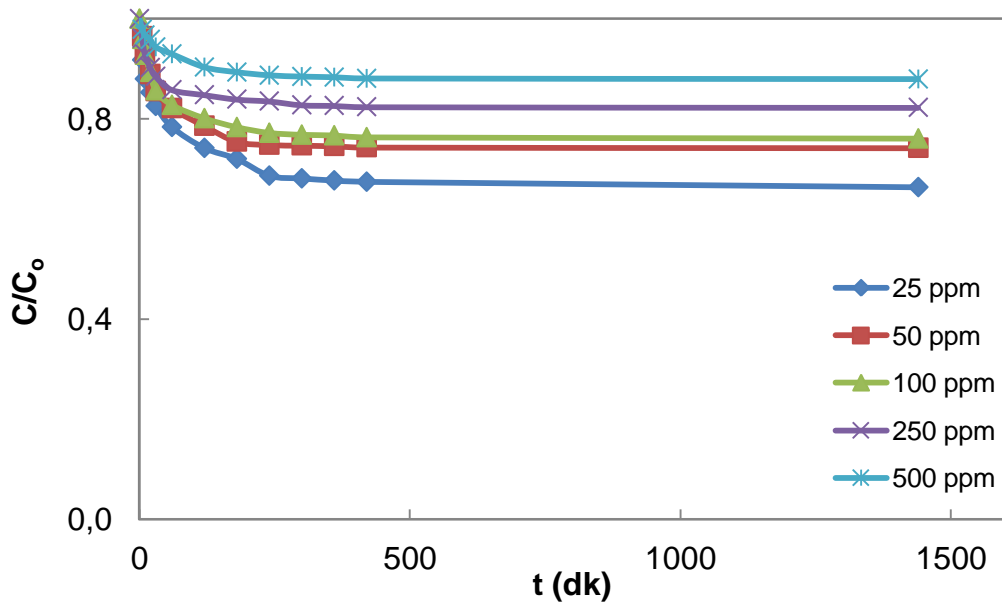
T= 25°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
23.5	7.4	7.1	8.0	3.5	8.1
50.6	12.4	12.7	13.4	1.9	7.5
100.5	23.3	23.9	21.3	2.6	8.4
251.3	43.3	44.4	39.8	2.6	8.1
512.7	61.1	61.0	62.1	0.3	1.6
748.4	62.4	63.7	72.0	2.0	15.4
% Ortalama Hata				2.2	8.2
T= 35°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
25.7	6.1	6.2	6.5	0.5	6.2
49.7	10.2	10.5	10.4	2.7	2.4
100.8	18.1	18.5	17.1	1.9	5.2
253.5	37.3	37.6	35.6	0.9	4.4
509.5	59.2	56.9	53.6	3.8	9.4
753.2	60.5	62.4	68.1	3.2	12.5
% Ortalama Hata				2.2	6.7
T= 45°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
25.8	5.0	4.9	5.6	1.6	11.6
51.2	9.3	9.4	9.2	1.7	0.6
99.0	16.7	16.8	15.3	0.9	8.4
255.4	33.1	33.5	30.2	1.3	8.7
505.1	54.8	52.8	50.0	3.5	8.8
750.0	57.3	58.8	64.7	2.5	12.9
% Ortalama Hata				1.9	8.5

➤ Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

pH 2.0'de 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde, C/C_0 'a karşı çizilen t eğrilerine t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden hesaplanan dış taraf kütle aktarım katsayıları (k_L) Çizelge 5.7.'de sunulmuştur. Şekil 5.5.'te ise 25°C'da elde edilen C/C_0 -t grafiği verilmiştir. Çizelgeden sıcaklık ve başlangıç RBB derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısının azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.7. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin, kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

T=25 °C		T=35 °C		T=45°C	
C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)
23.5	1.11	25.7	0.75	25.8	0.66
50.6	0.78	49.7	0.63	51.2	0.53
100.5	0.58	100.9	0.46	99.0	0.40
251.3	0.50	253.5	0.36	255.4	0.32
512.7	0.41	509.6	0.21	505.1	0.17



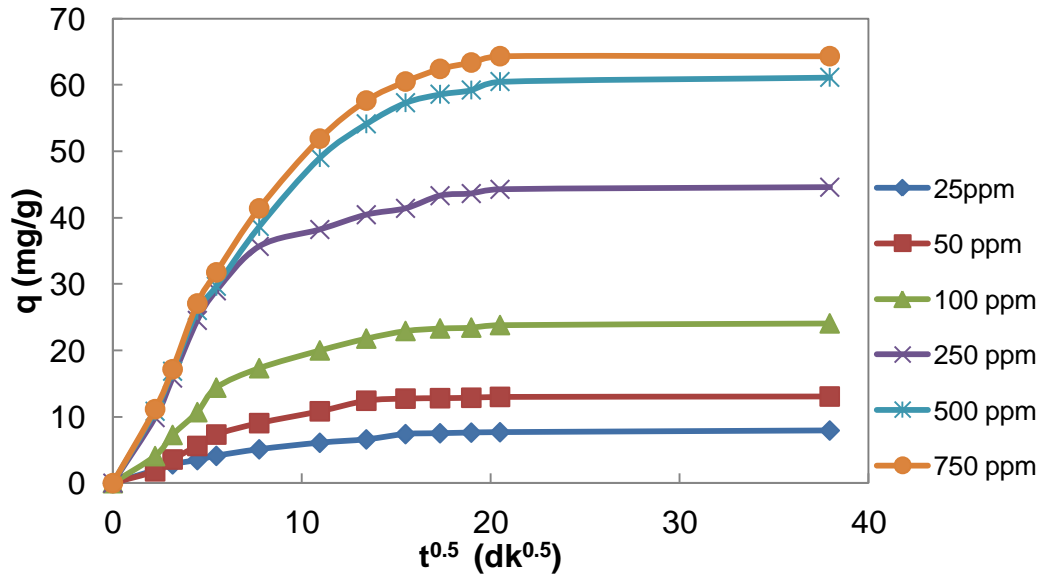
Şekil 5.5. 25°C'da, RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

➤ İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

pH 2.0'de 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde, q'ya karşı çizilen $t^{0.5}$ eğrilerinin doğrusal değiştiği bölgedeki teğetlerin eğimlerinden hesaplanan iç difüzyon hız sabiti değerleri Çizelge 5.8.'de sunulmuştur. Şekil 5.6.'da ise 25°C'da elde edilen q-t^{0.5} grafiği verilmiştir. Çizelgeden genel olarak iç difüzyon hız sabitinin sıcaklık arttıkça azaldığı, artan RBB derişimi ile arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.8. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

T=25°C		T=35°C		T=45°C	
C _o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C _o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C _o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})
23.5	0.96	25.7	0.56	25.8	0.33
50.6	1.40	49.9	0.73	51.2	0.66
100.5	2.96	101.0	1.79	99.0	1.11
251.3	5.99	253.5	2.22	255.4	1.99
512.7	6.12	509.6	5.13	505.1	4.00
754.8	7.14	753.2	6.90	750.0	5.25



Şekil 5.6. 25°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=2.0, X_o=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707µm)

➤ **Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Bulunması**

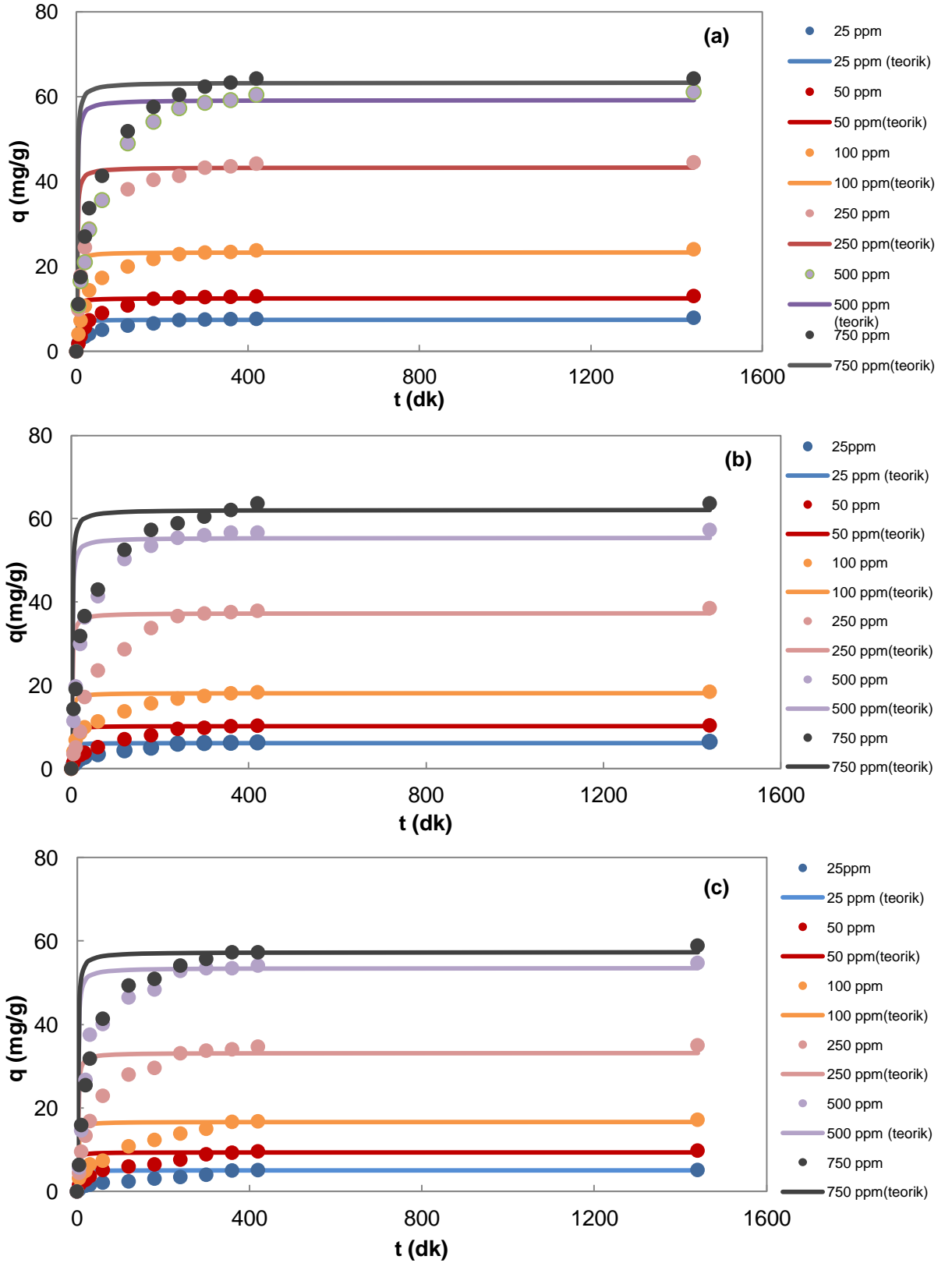
RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birince ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modeller ile doyunluk tipi kinetik model uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında, $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 5.9.'da deneysel q_{den} değerleri ile birlikte sunulmuştur. Çizelgeden, birinci derece kinetik hız sabitlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.7.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelgeden teorik ve deneysel q_{den} değerlerinin birbirlerinden çok farklı bulunması ve şekilden deneysel noktaların model eğrisinden aşırı sapması, birinci derece kinetik modelin RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu iyi tanımlamadığını göstermektedir.

Çizelge 5.9. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitleri ile deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707µm)

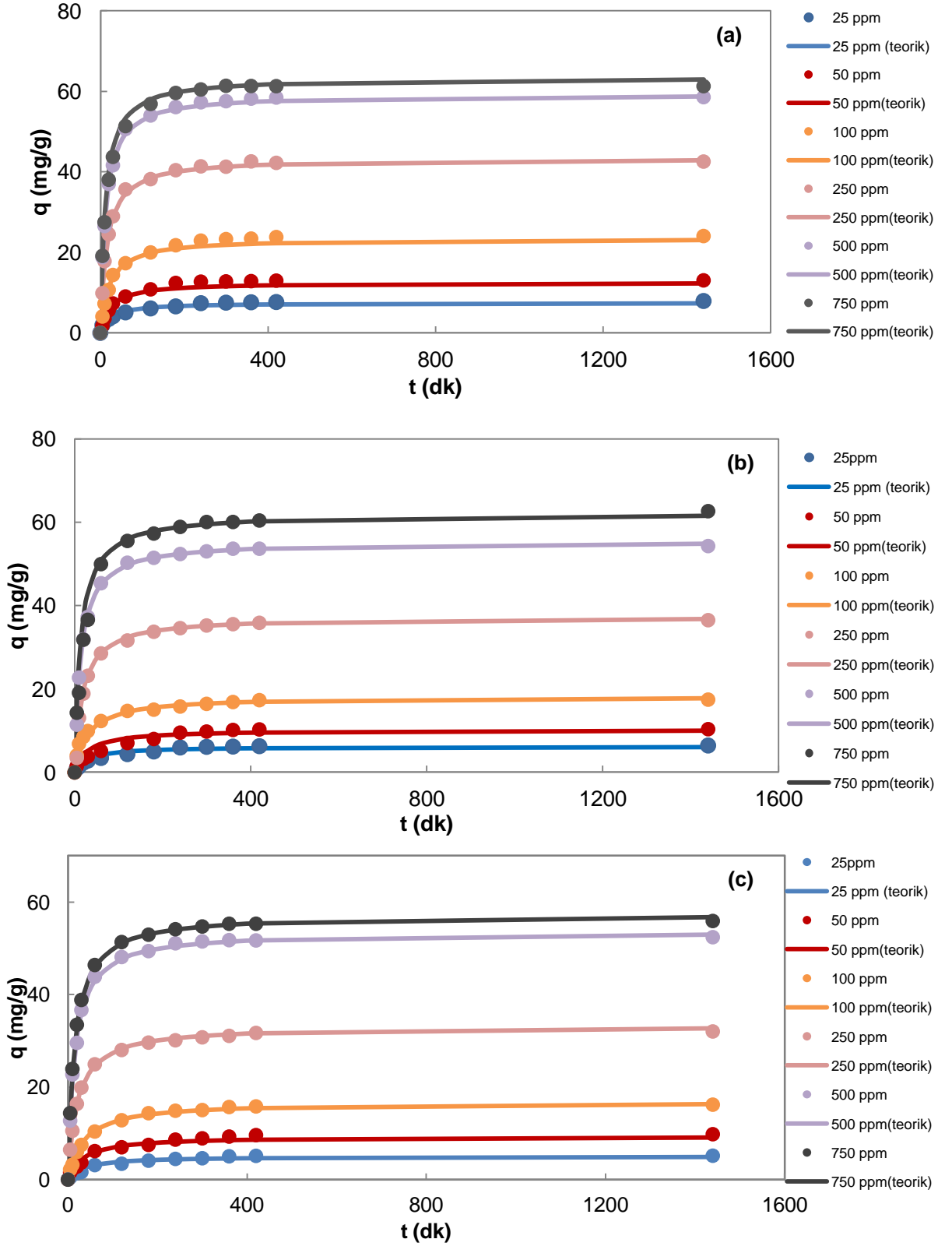
T=25°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
23.5	7.4	6.1	1.77	0.911	7.6	6.07	0.997
50.6	12.4	10.4	1.66	0.959	12.7	3.45	0.999
100.5	23.3	17.9	1.43	0.962	23.8	2.03	0.999
251.3	43.3	28.5	1.40	0.906	43.7	1.52	0.998
512.7	61.1	50.9	1.31	0.991	60.6	1.43	0.997
748.4	62.4	50.8	1.22	0.988	63.3	1.40	0.999
T=35°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
25.7	6.2	5.0	1.65	0.958	6.2	5.69	0.998
49.7	10.2	8.6	1.47	0.972	10.2	3.31	0.996
100.9	18.1	13.3	1.27	0.939	17.9	1.82	0.996
253.5	37.3	34.6	0.97	0.982	38.0	1.49	0.997
509.6	59.2	41.9	0.87	0.979	58.9	1.33	0.998
753.2	60.5	44.0	0.81	0.978	61.3	1.24	0.997
T=45°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
25.8	5.0	4.3	1.36	0.966	5.0	5.62	0.998
51.2	9.3	7.5	1.27	0.947	9.0	3.17	0.999
99.0	16.7	14.0	1.24	0.989	16.9	1.75	0.999
255.4	33.1	26.6	0.85	0.958	32.8	1.46	1.000
505.1	54.8	38.2	0.69	0.879	54.9	1.32	1.000
750.0	57.3	42.5	0.66	0.969	57.5	1.21	1.000



Şekil 5.7. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da birinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında, t/q 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak deneysel q_{den} değerleri ile birlikte, birinci derece kinetik sonuçların da verildiği Çizelge 5.9.'da sunulmuştur . Çizelgeden, ikinci derece kinetik hız sabitlerinin de artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.8.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden ikinci derece kinetik modelin RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.



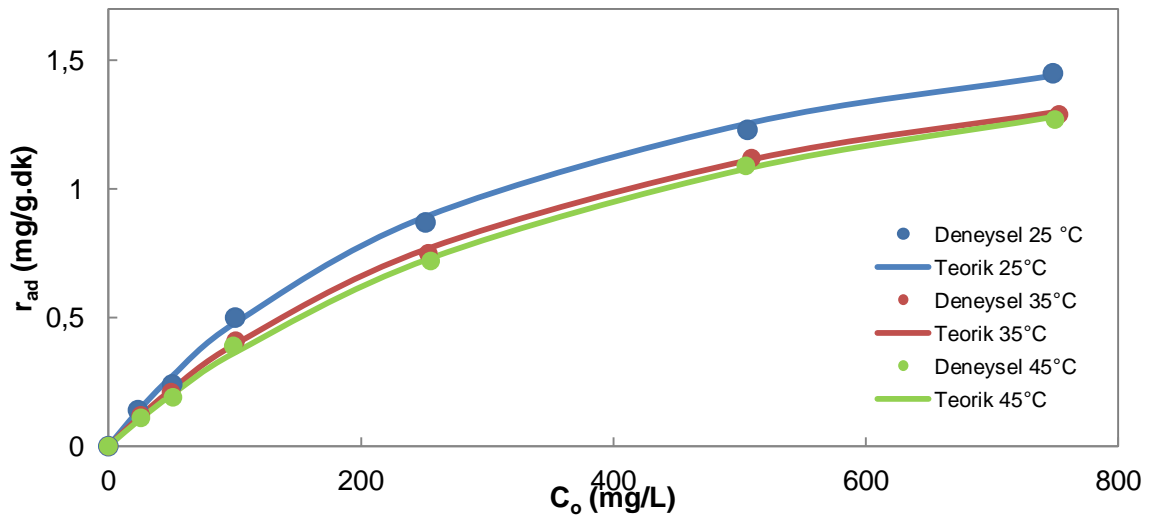
Şekil 5.8. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=2.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

Doygunluk Tipi Kinetik Model

Doygunluk tipi kinetik modelde her derişimde farklı kinetik sabitinin bulunması yerine sistemi tek bir kinetik sabit tanımlamaktadır. pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun doygunluk tipi kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralağında, $1/r_{ad}$ 'a karşı çizilen $1/C_o$ doğrularından doygunluk tipi kinetik modele ait hız sabitleri (k_o) ve (k) ile lineer regresyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 5.10.'da sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklık arttıķa hız sabiti değerlerinin azaldığı görölmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim aralığı için bulunan (k_o) ve (k) değerleri kullanılarak hesaplanan r_{ad} değerleri C_o 'a karşı grafiğe alınmış (şekil 5.9.) ve deneysel r_{ad} değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden doygunluk tipi kinetik modelin de RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.10. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal kabuğundan elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen doygunluk tipi kinetik hız sabitleri (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

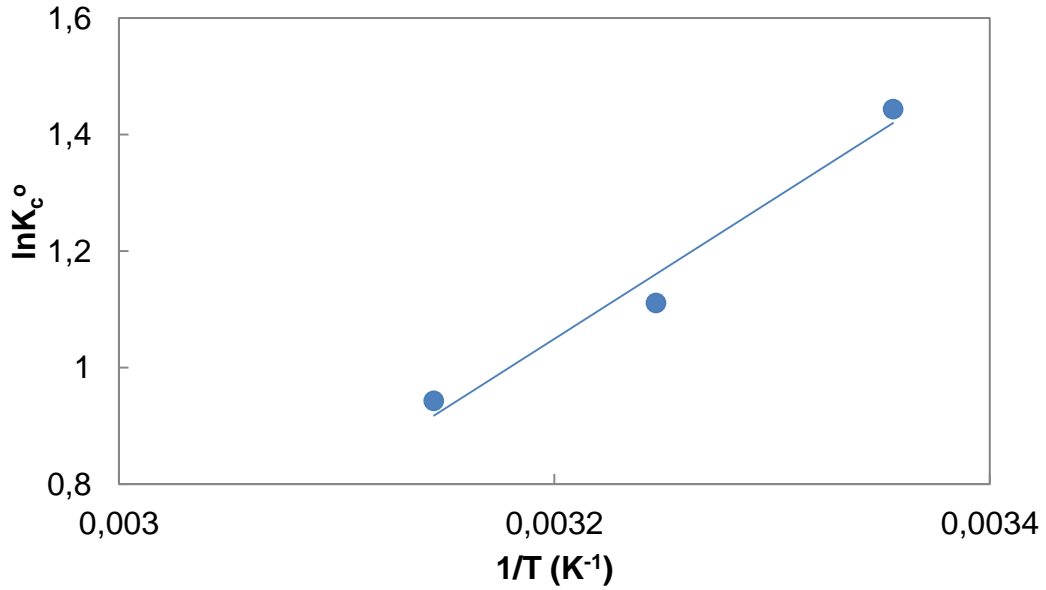
T (°C)	$k \cdot 10^3$ (L/g.dk)	$k_o \cdot 10^2$ (L/mg)	R ²
25	6.22	0.30	0.998
35	4.91	0.25	0.999
45	4.46	0.21	0.998



şekil 5.9. RBB'nin 25°C, 35°C ve 45°C'da kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen r_{ad} 'a karşı C_o grafikleri (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

➤ Termodinamik Sabitlerin Bulunması

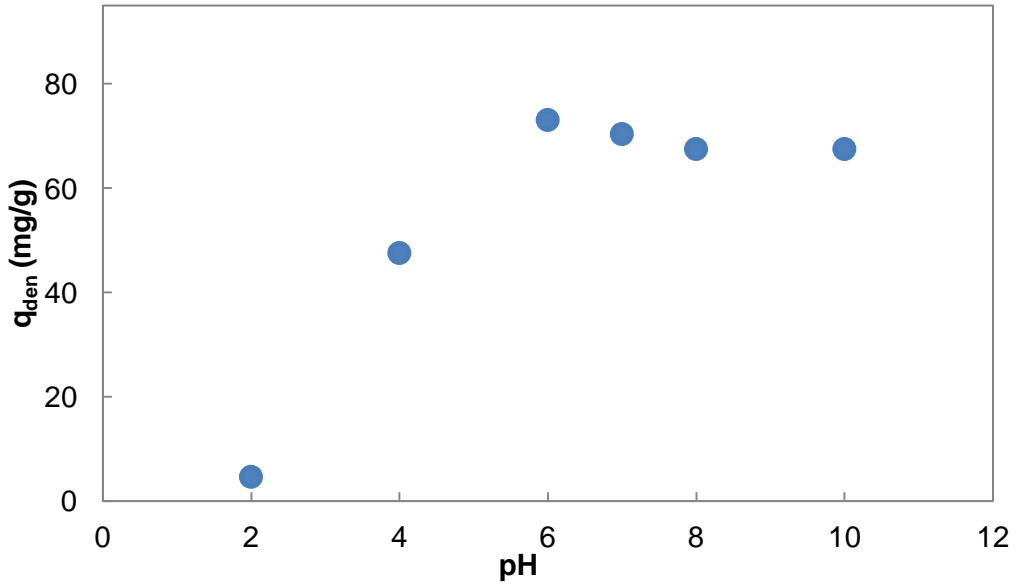
RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^0 25°C'da, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin (doğrusallaştırılmış Lagmuir İzotermi) y eksenini kesim noktası olan $1/(bQ^0)$ değerinin tersi alınarak (4.2) olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21.'de kullanılmış ve ΔG^0 değeri (-3.58) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25°C, 35°C ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^0$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.10.) elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 (-19.79) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından ise ΔS^0 değeri (-0.05) kJ/mol.K olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^0 değerinin negatif olması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki azalan düzensizliği ifade etmektedir.



Şekil 5.10. RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=2.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

5.1.2. Methylene Blue (MB) Adsorpsiyonu

Kurutulmuş portakal posasının adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda, başlangıç pH'ının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarına etkisi, 100 mg/l başlangıç MB derişiminde, 25°C sabit sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında, pH 2.0 ile 10.0 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.11.'den en yüksek dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarının (75.3 mg/g) pH 6.0'da olduğu gözlenmektedir. Çizelge 5.11.'de ise farklı başlangıç pH'ları için elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları ve % MB giderim değerleri verilmiştir. Çizelgeden pH 6.0'da en yüksek hız ve giderim değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Kurutulmuş portakal posası adsorbentine MB adsorpsiyonundaki diğer tüm çalışmalar pH 6.0 değerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.11. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 μm)

Çizelge 5.11. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları ve % MB giderimlerinin karşılaştırılması (T=25°C, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 µm)

pH	C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
2	101.3	0.25	4.7	4.6
4	97.4	0.66	47.6	48.9
6	100.1	1.87	75.3	75.2
7	94.3	1.01	70.4	74.7
8	94.7	1.33	67.6	71.3
10	97.0	1.44	67.6	69.6

➤ Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda tanecik boyut aralığının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarına, başlangıç adsorpsiyon hızına ve % MB giderimine etkisi 25°C'da pH 6.0'da ve 100 mg/l başlangıç MB derişiminde incelenmiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalar için, Çizelge 5.12.'den de görüldüğü gibi en uygun tanecik boyutu aralığı 297-500 µm olarak seçilmiştir.

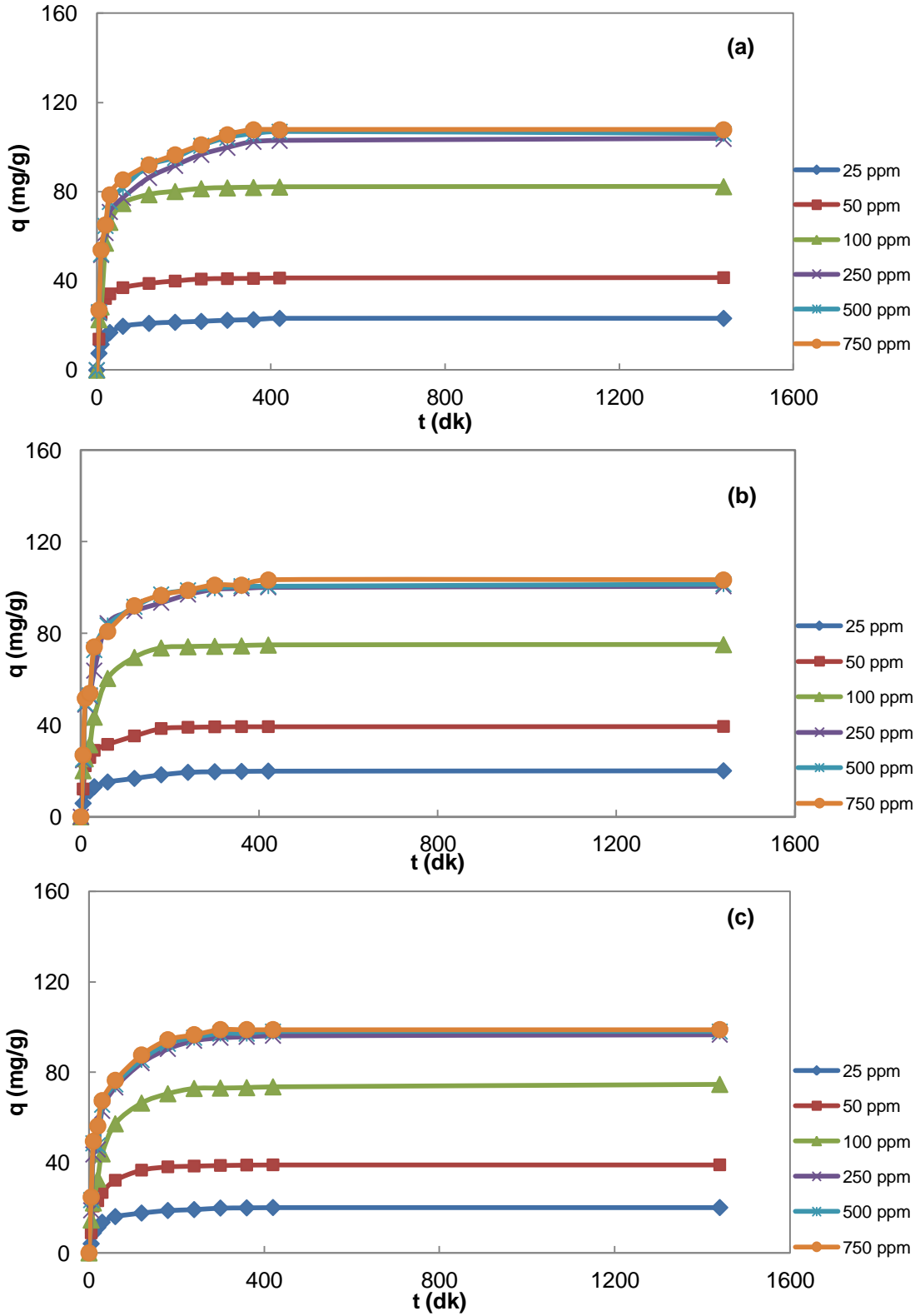
Çizelge 5.12. pH=6.0'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda adsorbent tanecik boyut aralığının, başlangıç adsorpsiyon hızına, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarına ve % MB giderimine etkisi (T=25°C, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm)

Tanecik Boyut Aralığı (µm)	C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
212-355	107.6	1.83	76.4	71.0
297-500	107.3	2.98	81.4	76.0
500-707	107.1	2.07	81.1	75.7
707-841	86.1	1.89	63.1	73.3
841-1000	100.1	1.87	75.3	75.2
1000-1190	109.6	1.51	81.2	74.1

➤ **Başlangıç Methylene Blue Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi**

Kurutulmuş portakal posası adsorbentine MB adsorpsiyonunda başlangıç MB derişimi ve sıcaklığın etkisi, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözleendiği pH 6.0'da, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında ve 25-45°C aralığında değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. 25°C, 35°C ve 45°C'da farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.12.'de verilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi çalışılan tüm derişimlerde adsorpsiyon süresinin 6 saate kadar artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan MB miktarının denge değerine kadar arttığı, daha sonra süre artsa da bu değerlerin değişmediği görülmektedir. Bunun nedeni ise adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış olmasıdır. Şekilden ayrıca başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça dengede adsorplanan boyarmadde miktarının da arttığı, yüksek boyarmadde derişimlerdeki artışın ise çok fazla olmadığı da gözlenmektedir.

25°C, 35°C ve 45°C'da elde edilen farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarlarının zamanla değişim eğrilerinden yararlanarak elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerleri Çizelge 5.13.'te sunulmuştur. Çizelgeden başlangıç MB derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, denge birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının arttığı gözlenmektedir. Çalışılan bütün derişimlerde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan RBB miktarlarının azalması adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 25°C'da ulaşıldığı ve 757.0 mg/L başlangıç MB derişiminde 105.6 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.12. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda a) 25°C b) 35°C ve c) 45°C'da farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarının zamanla değişim eğrileri (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

Çizelge 5.13. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları ve % MB giderim değerlerinin karşılaştırılması (pH=6.0, X_o=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 µm)

T=25°C			
C _o (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
25.7	1.15	22.4	87.6
51.6	1.94	41.1	79.6
107.3	2.98	81.4	75.9
252.0	4.22	102.4	40.6
503.1	4.96	106.0	21.1
757.0	5.29	105.6	13.9
T=35°C			
C _o (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
24.2	1.07	19.7	81.3
49.8	1.82	39.1	78.5
100.8	2.89	74.2	73.6
250.7	4.03	99.3	39.6
500.4	4.80	99.7	19.9
752.5	5.04	101.1	13.4
T=45°C			
C _o (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
25.1	0.99	19.9	79.1
50.2	1.76	38.3	76.2
101.2	2.72	72.8	71.9
249.8	3.90	96.1	38.5
498.7	4.65	96.1	19.3
750.2	4.84	96.6	12.9

➤ **Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması**

25°C, 35°C ve 45°C'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, pH 6.0'da elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich denge modellerinden hangisine daha iyi uyduğu Microsoft Office Excel 2010 programı kullanılarak lineer regresyon yardımıyla bulunmuş ve denge model sabitleri hesaplanmıştır.

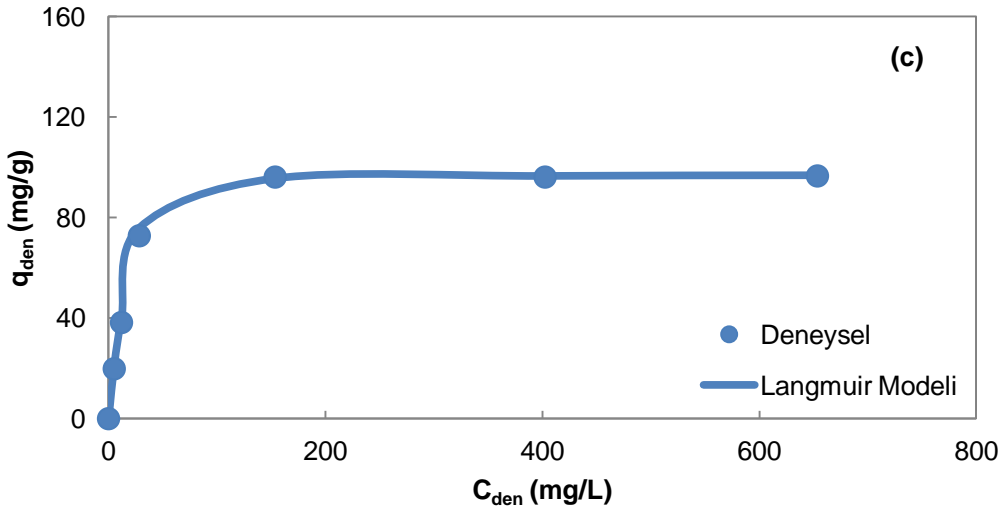
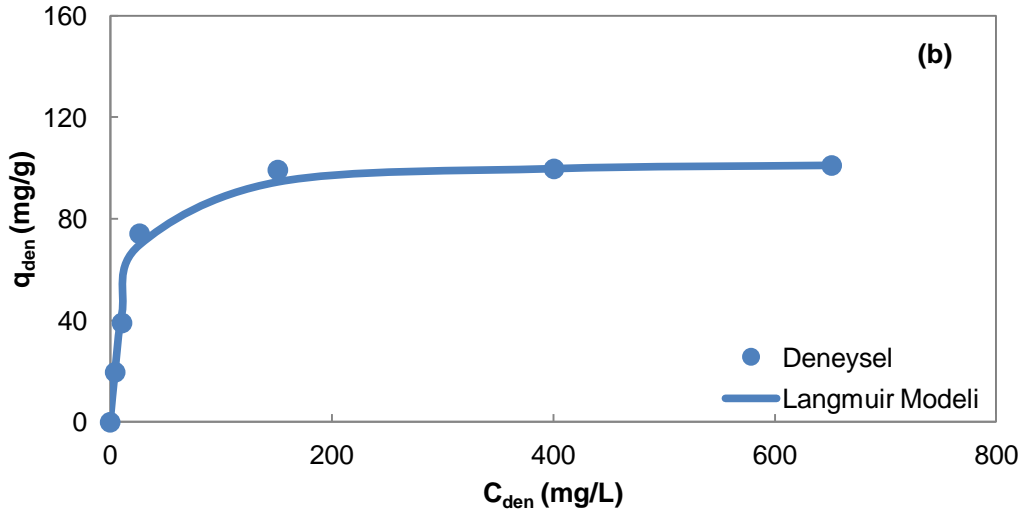
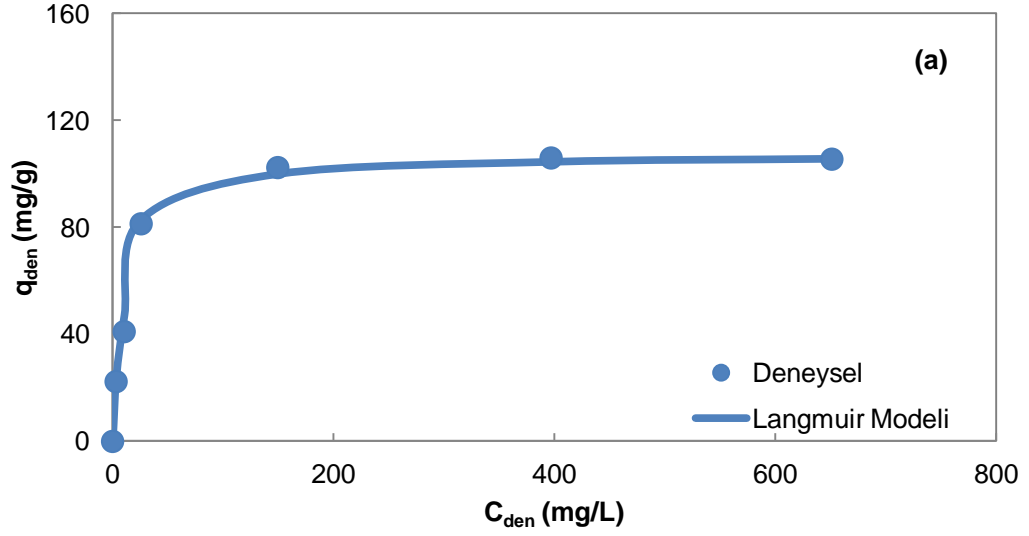
Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri

pH 6.0'da, 25°C, 35°C ve 45°C'da elde edilen Langmuir model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.14.'te verilmiştir. pH 6.0'da adsorbentin en yüksek MB adsorplama kapasitesi (Q^0), 25°C'da 107.5 mg/g olarak bulunmuştur. Yine çizelgeden sıcaklık arttıkça en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerinin azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.14. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T (°C)	b (L/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2
25	0.0893	107.5	1.000
35	0.0718	103.1	1.000
45	0.0706	99.0	0.999

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermleri, deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.13.'te verilmiştir.



Şekil 5.13. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermelerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=6.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

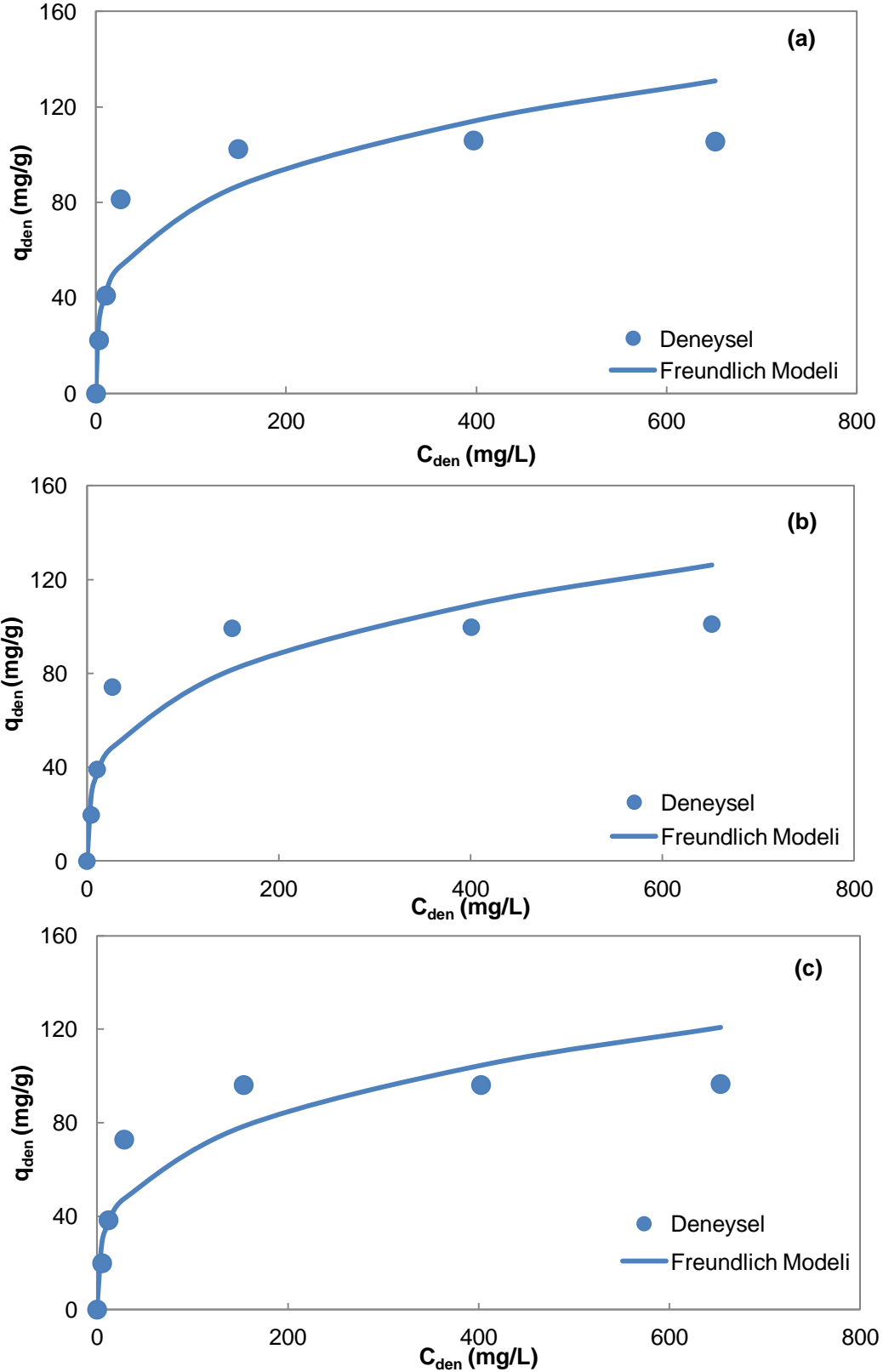
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 6.0'da, 25°C, 35°C ve 45°C'da MB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.15.'te verilmiştir. Çizelgeden K_f ve n değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.15. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_f (mg/g(L/mg)^{1/n})	R²
25	3.59	21.6	0,837
35	3.34	18.2	0,814
45	3.35	17.5	0,804

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.14.'te verilmiştir.



Şekil 5.14. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin, deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=6.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

➤ **Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması**

MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri, % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.16.'da karşılaştırılmıştır. Şekiller ve çizelgeden MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonun Langmuir modeline daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.16. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleriyle karşılaştırılması (pH=6.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500µm)

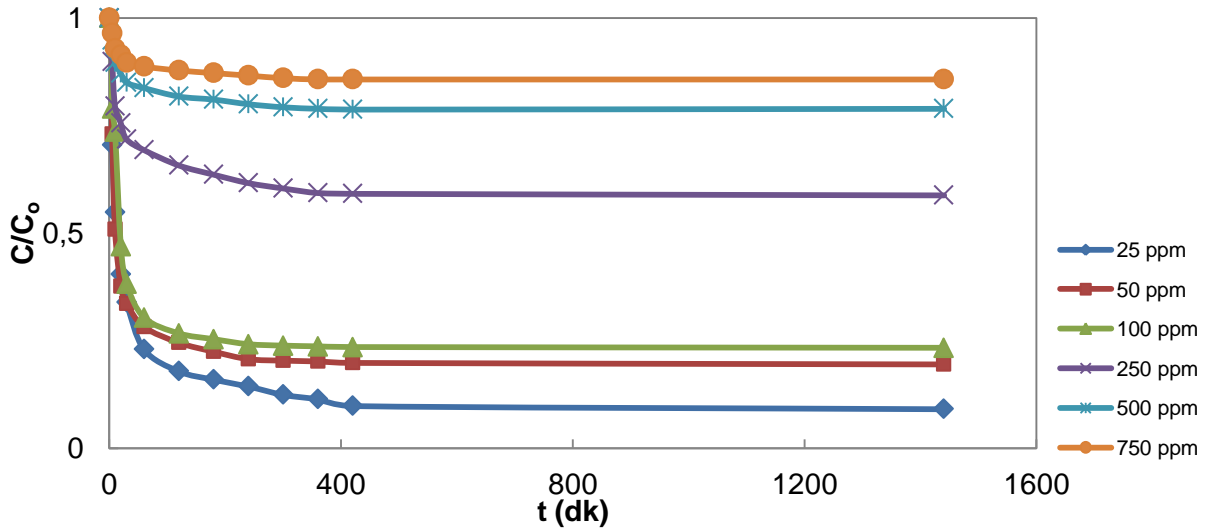
T= 25°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
25.7	22.4	23.8	29.8	6.6	33.1
51.6	41.1	47.1	41.5	14.7	1.1
107.3	81.4	83.1	53.3	2.0	34.5
252.0	102.4	100.0	86.9	2.3	15.1
503.1	106.0	104.6	114.1	1.4	7.6
757.0	105.6	105.7	131.0	0.1	24.0
% Ortalama Hata				4.5	19.2
T= 35°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
24.2	19.7	20.3	28.5	3.3	45.1
49.8	39.1	42.8	36.9	9.4	5.6
100.8	74.2	69.7	48.4	6.1	34.7
250.7	99.3	94.4	81.5	4.9	17.9
500.4	99.7	99.6	109.0	0.1	9.3
752.5	101.1	100.9	126.1	0.1	24.7
% Ortalama Hata				4.0	22.9
T= 45°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
25.1	19.9	21.8	28.7	9.7	44.4
50.2	38.3	40.3	36.6	5.4	4.3
101.2	72.8	76.0	47.4	4.5	34.8
249.8	96.1	95.7	78.5	0.5	18.4
498.7	96.1	95.6	104.6	0.5	8.8
750.2	96.6	96.9	120.9	0.3	25.1
% Ortalama Hata				3.5	22.6

➤ Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

pH 6.0'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç MB derişimlerinde, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda C/C_0 'a karşı çizilen t eğrilerine t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden hesaplanan dış taraf kütle aktarım katsayıları (k_L) Çizelge 5.17.'de sunulmuştur. Şekil 5.15.'te ise 25°C'da elde edilen C/C_0-t grafiği verilmiştir. Çizelgeden sıcaklık ve başlangıç MB derişimi arttıkça dış taraf kütle aktarım katsayısının azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.17. MB'nun kurtulmuş portakal kabuğundan elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da, farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

T=25°C		T=35 °C		T=45°C	
C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L \cdot 10^2$ (cm/dk)
25.7	5.90	24.2	4.96	25.1	4.26
51.6	5.40	49.8	4.87	50.2	3.54
107.3	4.43	100.8	4.08	101.2	3.75
252.0	2.03	250.7	1.97	249.8	1.51
503.1	1.04	500.4	1.01	498.7	0.94
757.0	0.71	752.5	0.70	750.2	0.66



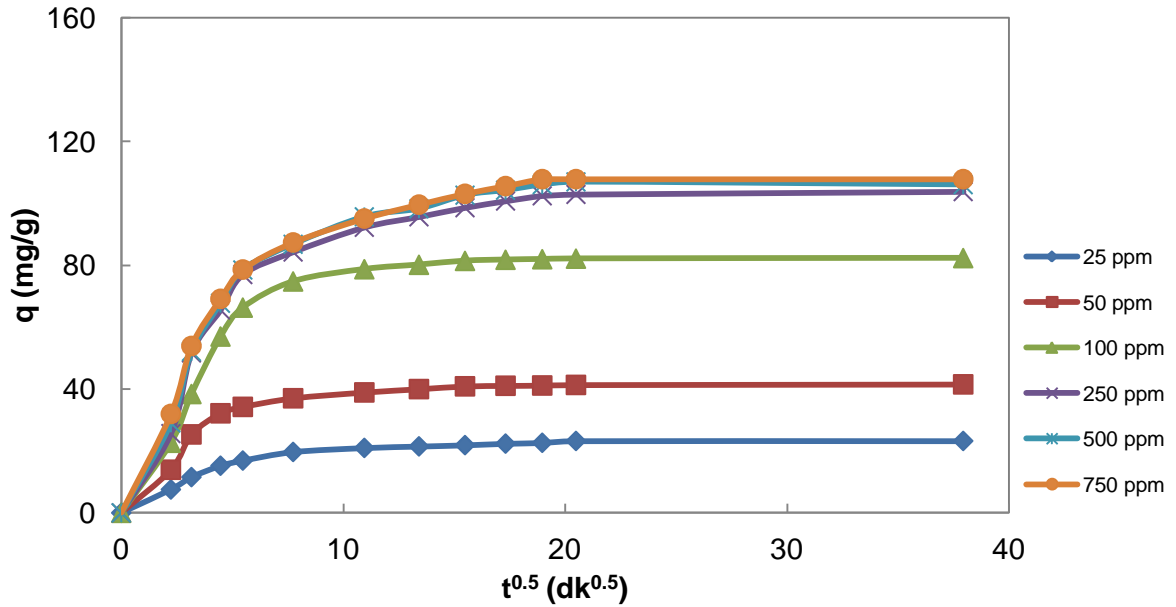
Şekil 5.15. 25°C'da, MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

➤ İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

pH 6.0'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç MB derişimlerinde, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda, q'ya karşı çizilen $t^{0.5}$ eğrilerinin doğrusal değiştiği bölgedeki teğetlerin eğimlerinden hesaplanan iç difüzyon hız sabiti değerleri Çizelge 5.18.'de sunulmuştur. şekil 5.16.'da ise 25°C'da elde edilen $q-t^{0.5}$ grafiği verilmiştir. Çizelgeden genel olarak iç difüzyon hız sabitinin sıcaklık arttıkça azaldığı, artan RBB derişimi ile arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.18. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C'da, farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerleri

T=25°C		T=35°C		T=45°C	
C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})
25.7	3.41	24.2	3.38	25.1	2.52
51.6	7.19	49.8	5.79	50.2	5.16
107.3	12.74	100.8	7.03	101.2	7.31
252.0	13.76	250.7	11.75	249.8	10.25
503.1	14.47	500.4	11.85	498.7	10.65
757.0	17.05	752.5	16.34	750.2	15.63



Şekil 5.16. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C'da farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen q'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=6.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

➤ **Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Bulunması**

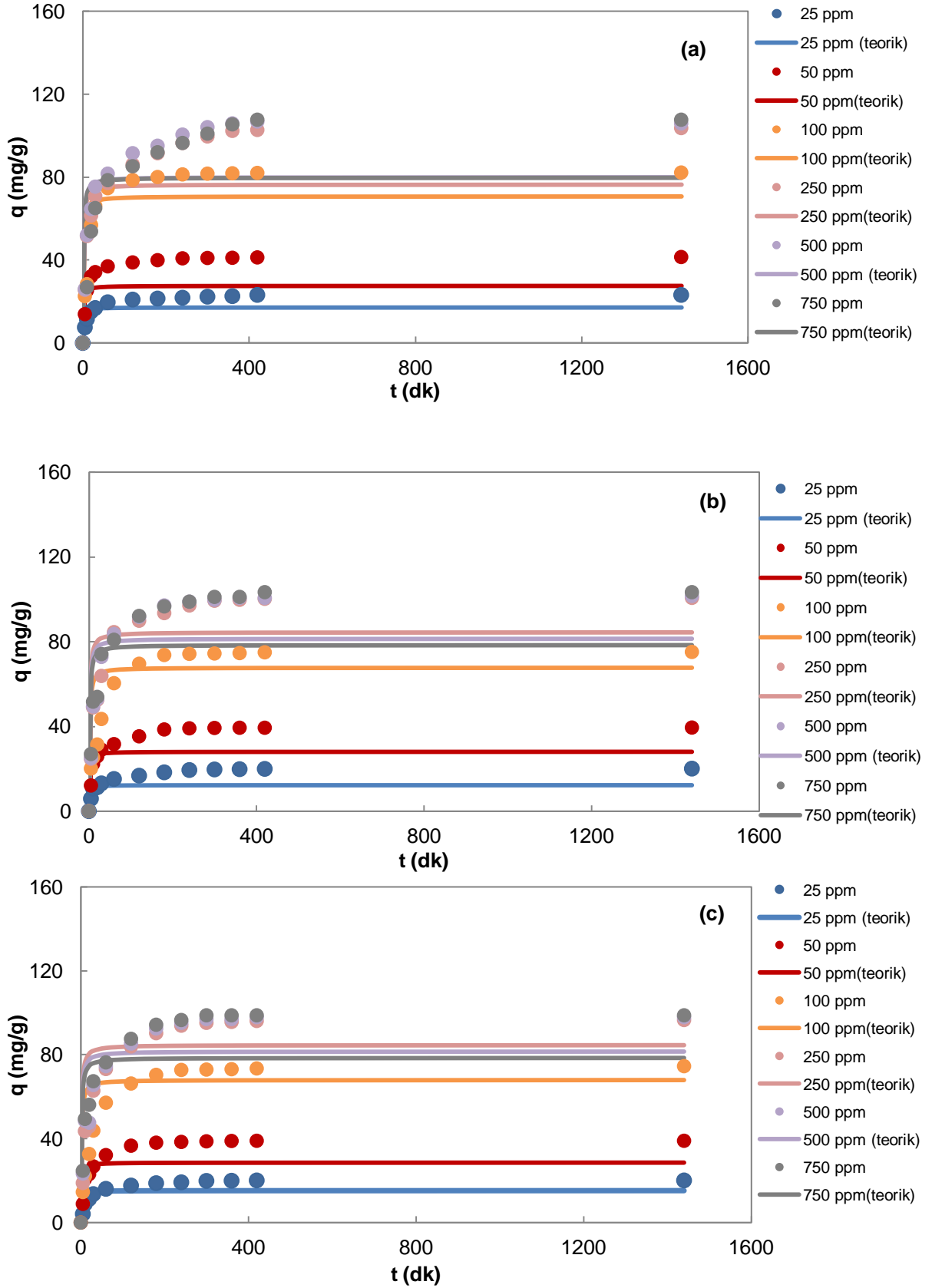
MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birince ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modeller ile doygunluk tipi kinetik modeller uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında, $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 5.19.'da deneysel q_{den} değerleri ile birlikte sunulmuştur. Çizelgeden, birinci derece kinetik hız sabitlerinin artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.17.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelgeden teorik ve deneysel q_{den} değerlerinin birbirlerinden çok farklı bulunması ve şekilden deneysel noktaların model eğrisinden aşırı sapması, birinci derece kinetik modelin MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu iyi tanımlamadığını göstermektedir.

Çizelge 5.19. 25°C, 35°C ve 45°C'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitleri ile deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=6.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 297-500 μ m)

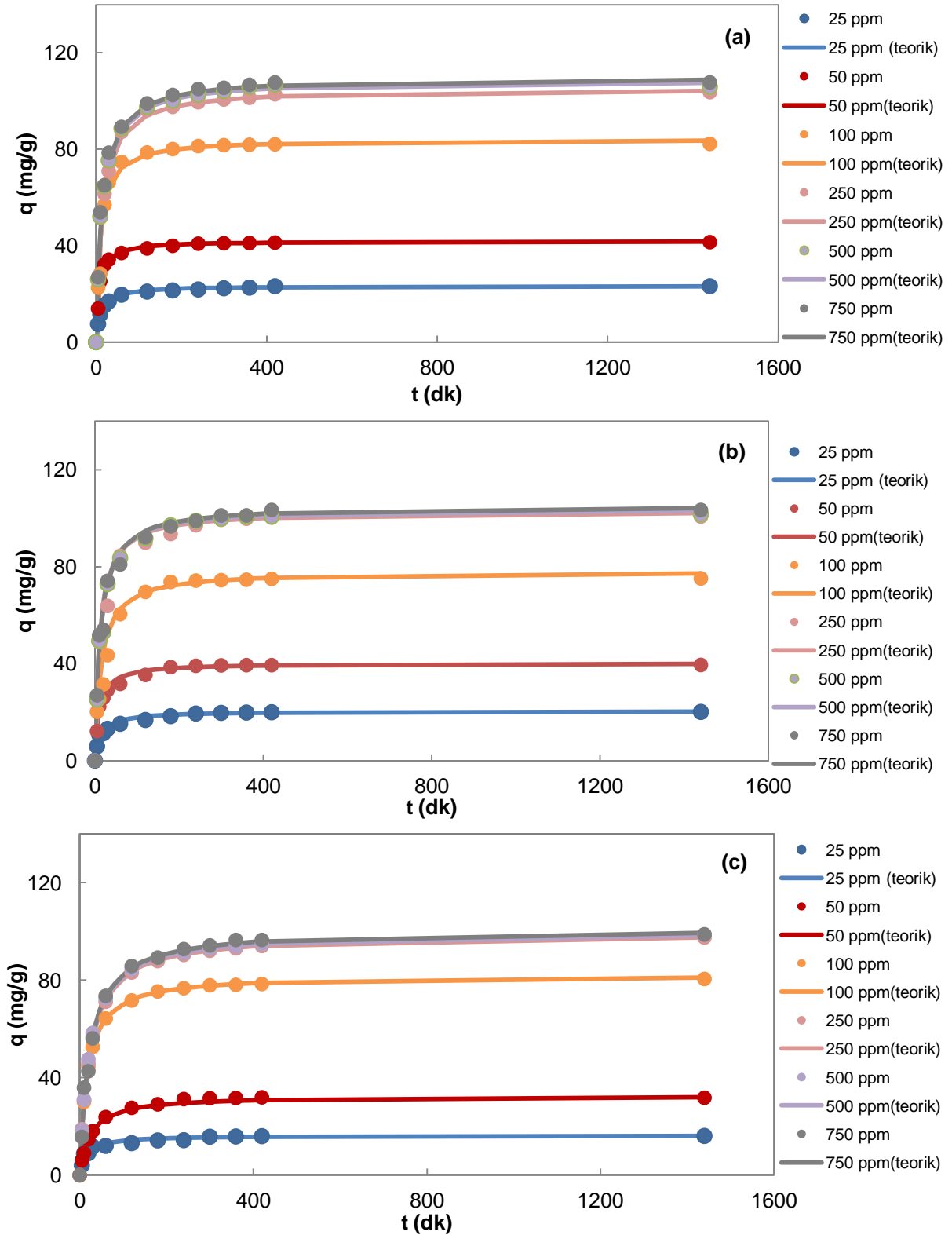
T=25°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^2$ (g/mg.dk)	R^2
25.7	22.4	17.0	4.23	0.939	23.3	4.16	0.999
51.6	41.1	27.4	3.68	0.968	41.8	3.63	0.999
107.3	81.4	70.7	3.31	0.930	84.0	1.26	0.999
252.0	102.4	76.4	2.64	0.922	105.3	0.87	0.999
503.1	106.0	79.9	2.35	0.956	108.7	0.76	1.000
757.0	105.6	79.8	2.19	0.938	109.9	0.75	0.999
T=35°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^2$ (g/mg.dk)	R^2
24.2	19.7	12.5	3.94	0.975	20.4	3.43	0.999
49.8	39.1	28.0	3.39	0.954	40.3	2.45	0.999
100.8	74.2	67.7	3.11	0.925	78.1	0.86	1.000
250.7	99.3	84.5	2.25	0.927	103.1	0.83	0.999
500.4	99.7	81.5	2.17	0.971	104.2	0.67	1.000
752.5	101.1	78.4	2.07	0.978	105.3	0.66	1.000
T=45°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^2$ (g/mg.dk)	R^2
25.1	19.9	15.1	3.02	0.953	16.3	3.03	0.999
50.2	38.3	28.6	2.57	0.908	32.6	1.28	0.999
101.2	72.8	67.9	1.64	0.916	82.0	0.73	1.000
249.8	96.1	96.7	1.59	0.985	99.0	0.45	0.999
498.7	96.1	100.1	1.34	0.991	100.0	0.45	1.000
750.2	96.6	103.1	1.24	0.984	101.0	0.44	1.000



Şekil 5.17. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da birinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 2.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında t/q'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak deneysel q_{den} değerleri ile birlikte, birinci derece kinetik sonuçların da verildiği Çizelge 5.19.'da sunulmuştur. Çizelgeden, ikinci derece kinetik hız sabitlerinin de artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.18.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden ikinci derece kinetik modelin MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.



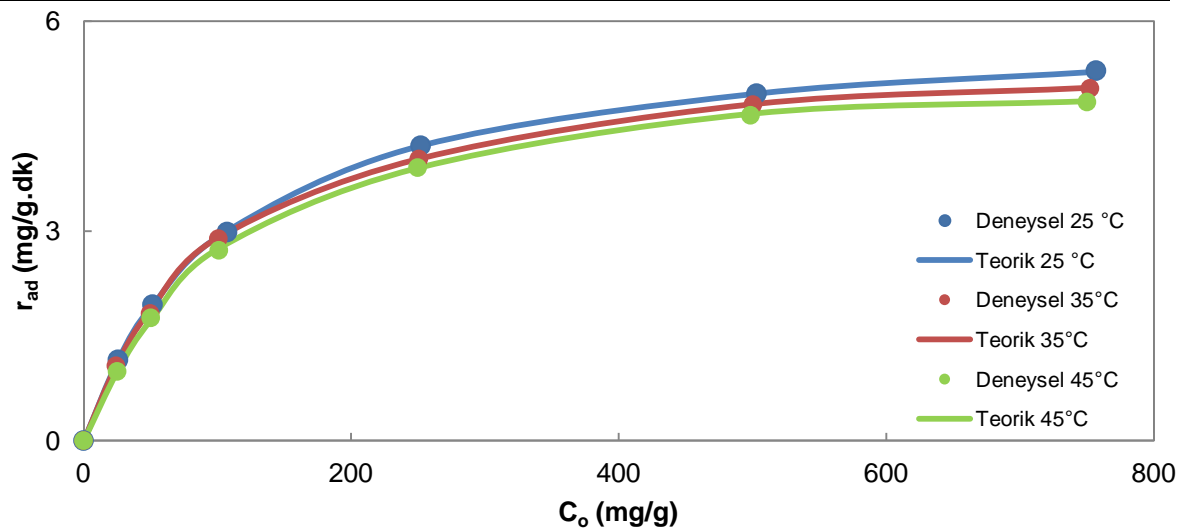
Şekil 5.18. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

Doğunluk Tipi Kinetik Model

Doğunluk tipi kinetik modelde her derişimde farklı kinetik sabitinin bulunması yerine sistemi tek bir kinetik sabit tanımlamaktadır. pH 6.0'da, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun doğunluk tipi kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralağında, $1/r_{ad}$ 'a karşı çizilen $1/C_0$ doğrularından doğunluk tipi kinetik modele ait hız sabitleri (k_0) ve (k) ile lineer regresyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 5.20.'de sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklık arttıkça hız sabiti değerlerinin azaldığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim aralığı için bulunan (k_0) ve (k) değerleri kullanılarak hesaplanan r_{ad} değerleri C_0 'a karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.19.) ve deneysel r_{ad} değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden doğunluk tipi kinetik modelin de MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.20. 25°C, 35°C ve 45°C'da MB'nun kurutulmuş portakal kabuğundan elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç MB derişimlerinde elde edilen doğunluk tipi kinetik hız sabitleri (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 297-500 μ m)

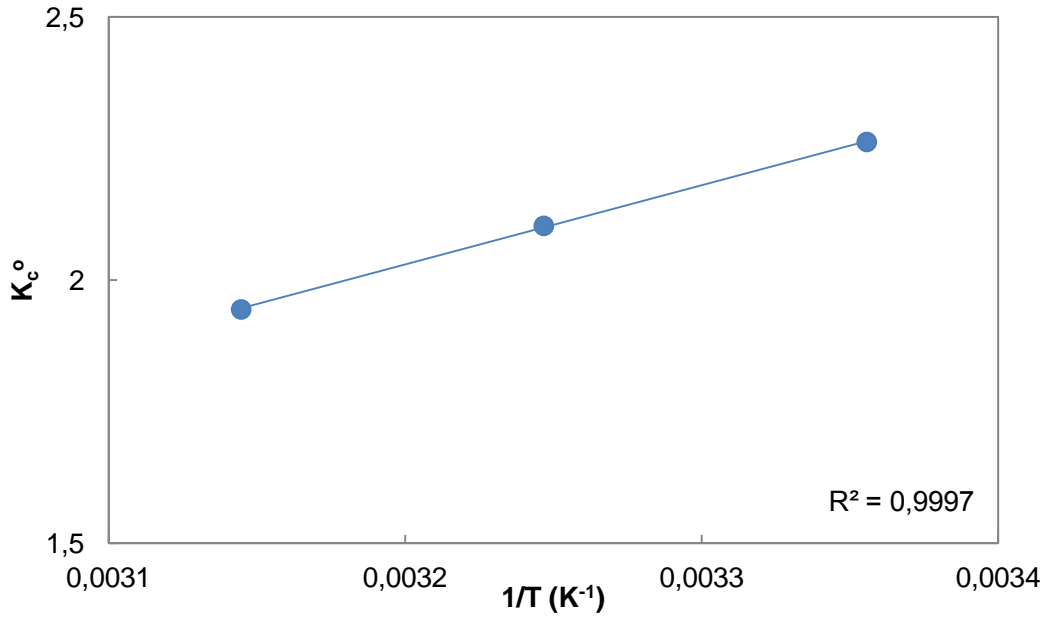
T (°C)	$k \cdot 10^2$ (L/g.dk)	$k_0 \cdot 10^2$ (L/mg)	R ²
25	5.57	0.92	1.000
35	5.33	0.84	1.000
45	4.64	0.70	1.000



Şekil 5.19. MB'nun 25°C, 35°C ve 45°C'da kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen r_{ad} 'a karşı C_0 grafikleri (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 297-500 μ m)

➤ Termodinamik Sabitlerin Bulunması

MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^0 25°C'da, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin (doğrusallaştırılmış Lagmuir İzotermi) y eksenini kesim noktası olan $1/(bQ^0)$ değerinin tersi alınarak (9.6) olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21.'de kullanılmış ve ΔG^0 değeri (-5.61) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25°C, 35°C ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^0$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.20.) elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 (-12.53) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından ise ΔS^0 değeri (-0.02) kJ/mol.K olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, ΔS^0 değerinin negatif olması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki azalan düzensizliği ifade etmektedir.



Şekil 5.20. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

5.2. Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbentle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. Remazol Black-B (RBB) Adsorpsiyonu

pH 2.0'de, 100 mg/L başlangıç derişiminde RBB'nin, 25°C ve 95°C'da 1.0 M H₂SO₄ çözeltisi ile katı/sıvı oranı (1g kuru posa/250ml asit çözeltisi) olacak şekilde asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, kapasite ve verim değerleri Çizelge 5.21.'de sunulmuştur. Çizelgeden 25°C ve 95°C'da asidik hidroliz sonucu elde edilen adsorbentlerin başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderimleri karşılaştırıldığında, bu değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüş ve adsorbent maliyeti de göz önüne alınarak asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente RBB adsorpsiyonundaki diğer tüm çalışmalar 25°C'da asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentle gerçekleştirilmiştir.

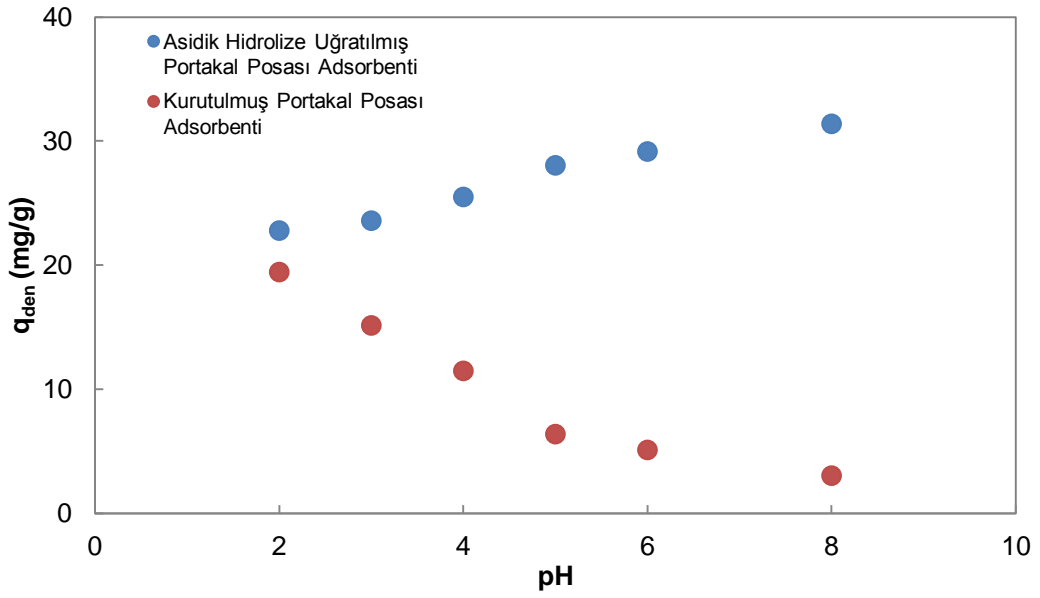
Çizelge 5.21. RBB'nin 25°C ve 95°C'da asidik hidroliz edilmiş portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderimlerinin karşılaştırılması (pH=2.0, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 841-1000 µm)

Asidik Hidroliz Sıcaklığı (°C)	C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
25	100.5	0.64	22.0	21.9
95	100.0	0.65	25.4	25.4

➤ Başlangıç pH'ının Etkisi

Asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente RBB adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi, 100 mg/l başlangıç RBB derişiminde, 100 rpm karıştırma hızında, pH 2.0-8.0 aralığında incelenmiştir. Dengede adsorplanan RBB miktarlarının başlangıç pH'ına bağlı değişimi, kurutulmuş portakal posası adsorbentiyle bulunan kapasite değerlerinin pH ile değişimiyle birlikte Şekil 5.21.'de gösterilmiştir. Çizelge 5.22.'de ise her iki adsorbent için farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim

adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerleri karşılaştırılmıştır. Kurutulmuş portakal posası adsorbenti ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 2.0'de 19.4 mg/g olarak bulunmuşken, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbent ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 8.0'da 30.4 mg/g olarak saptanmıştır. Çizelgeden ve şekilden en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesinin gözlendiği pH değeri 2.0'den 8.0'e kaymıştır. Bundan sonraki asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentle yapılan tüm RBB adsorpsiyon çalışmaları pH 8.0'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.21. RBB'nin kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarına etkisi ($C_o=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 μm)

Çizelge 5.22. RBB'nin kurutulmuş portakal posasından ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm)

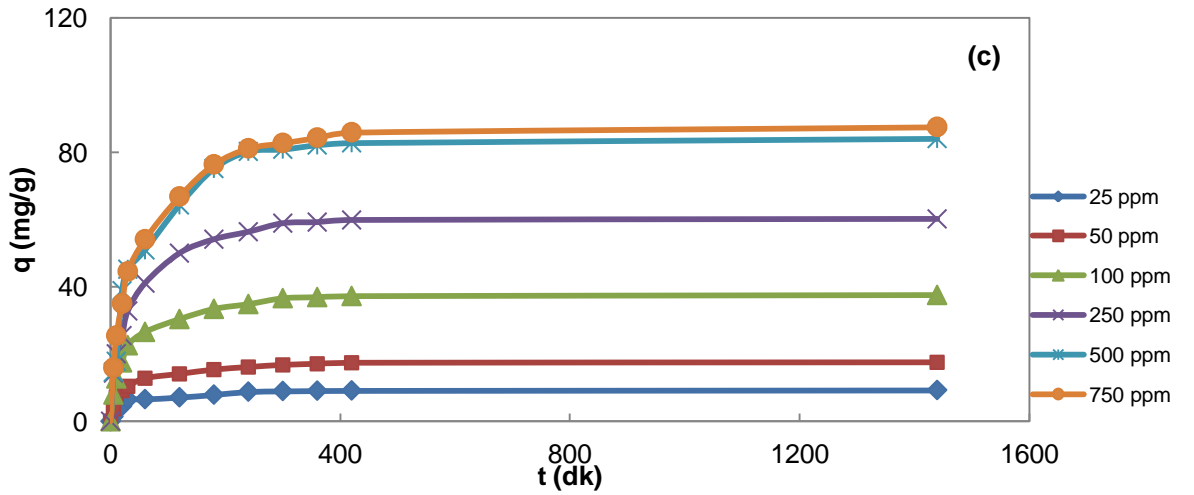
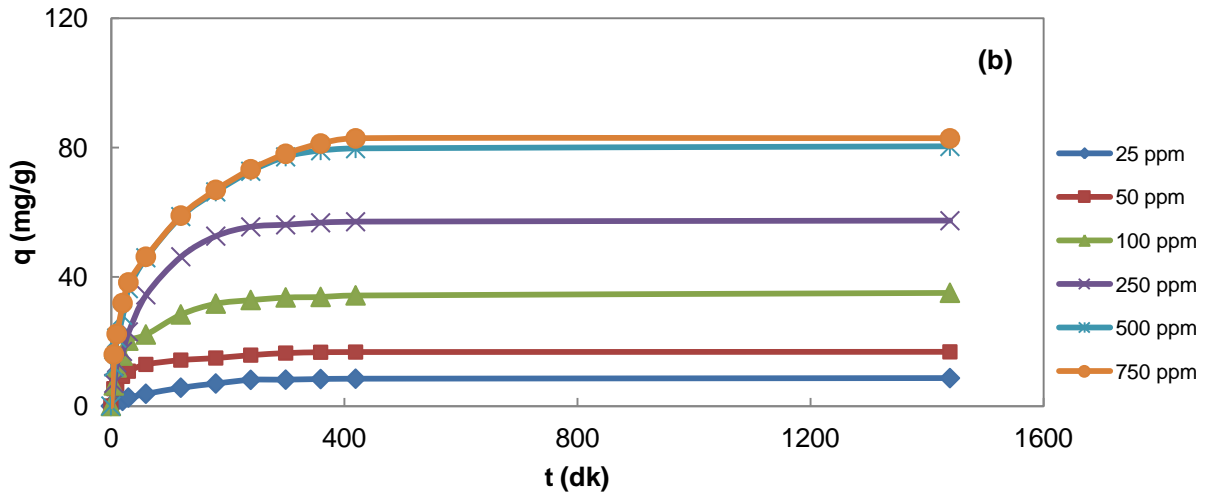
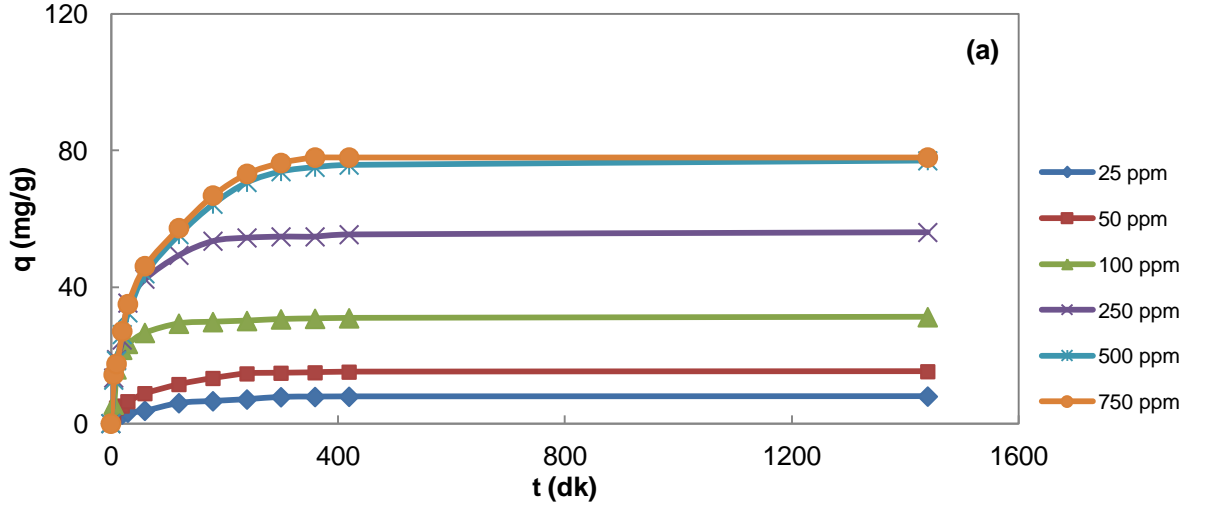
pH	Kurutulmuş Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbent				Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbent			
	C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi	C ₀ (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
2	101.3	0.47	19.4	19.2	100.5	0.54	22.0	21.9
3	101.0	0.35	15.1	15.0	97.3	0.59	23.6	24.2
4	102.1	0.24	11.5	10.3	101.9	0.64	25.5	25.0
5	103.3	0.18	6.4	6.2	101.9	0.68	28.0	27.5
6	101.9	0.11	5.0	5.0	108.9	0.70	29.1	26.8
8	101.1	0.10	3.0	3.0	101.0	0.73	30.4	30.1

➤ Başlangıç Remazol Black-B Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

Asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente RBB adsorpsiyonunda başlangıç RBB derişimi ve sıcaklığın etkisi, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözleendiği pH 8.0'de, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında ve 25-45°C aralığında değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. 25°C, 35°C ve 45°C'da farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi çalışılan tüm derişimlerde adsorpsiyon süresinin 6 saate kadar artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan RBB miktarının denge değerine kadar arttığı, daha sonra süre artsa da bu değerlerin değişmediği görülmektedir. Bunun nedeni ise adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış olmasıdır. Şekilden ayrıca, başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça dengede adsorplanan boyarmadde miktarının da arttığı, yüksek boyarmadde derişimlerdeki artışın ise çok fazla olmadığı da gözlenmektedir.

25 °C, 35 °C ve 45 °C'da elde edilen farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının zamanla değişim eğrilerinden yararlanarak elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızı,

adsorpsiyon kapasitesi ve verim değerleri izelge 5.23.'te sunulmuştur. Çizelgeden başlangıç RBB derişiminin artmasıyla her üç sıcaklıkta da, denge birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının arttığı gözlenmektedir. Çalışılan bütün derişimlerde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan RBB miktarlarının artması adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 45°C'da ulaşıldığı ve 751.6 mg/L başlangıç RBB derişiminde 84.4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.22. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda a) 25°C b) 35°C ve c) 45°C'da farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarlarının zamanla değışim eğrileri (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

Çizelge 5.23. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerlerinin karşılaştırılması (pH=8.0, X_o=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 µm)

T=25°C			
C_o (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
24.2	0.25	8.1	32.0
48.4	0.46	14.6	30.1
101.0	0.73	30.4	30.1
253.2	1.13	54.1	21.4
503.8	1.37	75.2	14.9
750.0	1.48	78.0	10.4
T=35°C			
C_o (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
22.4	0.26	8.3	37.3
48.6	0.49	16.4	33.7
101.9	0.79	33.1	32.5
246.8	1.18	56.1	22.7
499.4	1.44	77.1	15.4
751.6	1.55	79.6	10.6
T= 45°C			
C_o (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
25.0	0.29	9.0	38.5
49.2	0.52	17.1	33.9
105.4	0.84	36.6	32.8
250.0	1.24	58.3	23.3
498.7	1.49	82.2	16.5
751.6	1.59	84.4	11.2

➤ **Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması**

25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda, pH 8.0'da elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak, adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich denge modellerinden hangisine daha iyi uyduğu Microsoft Office Excel 2010 programı kullanılarak lineer regresyon yardımıyla bulunmuş ve denge model sabitleri hesaplanmıştır.

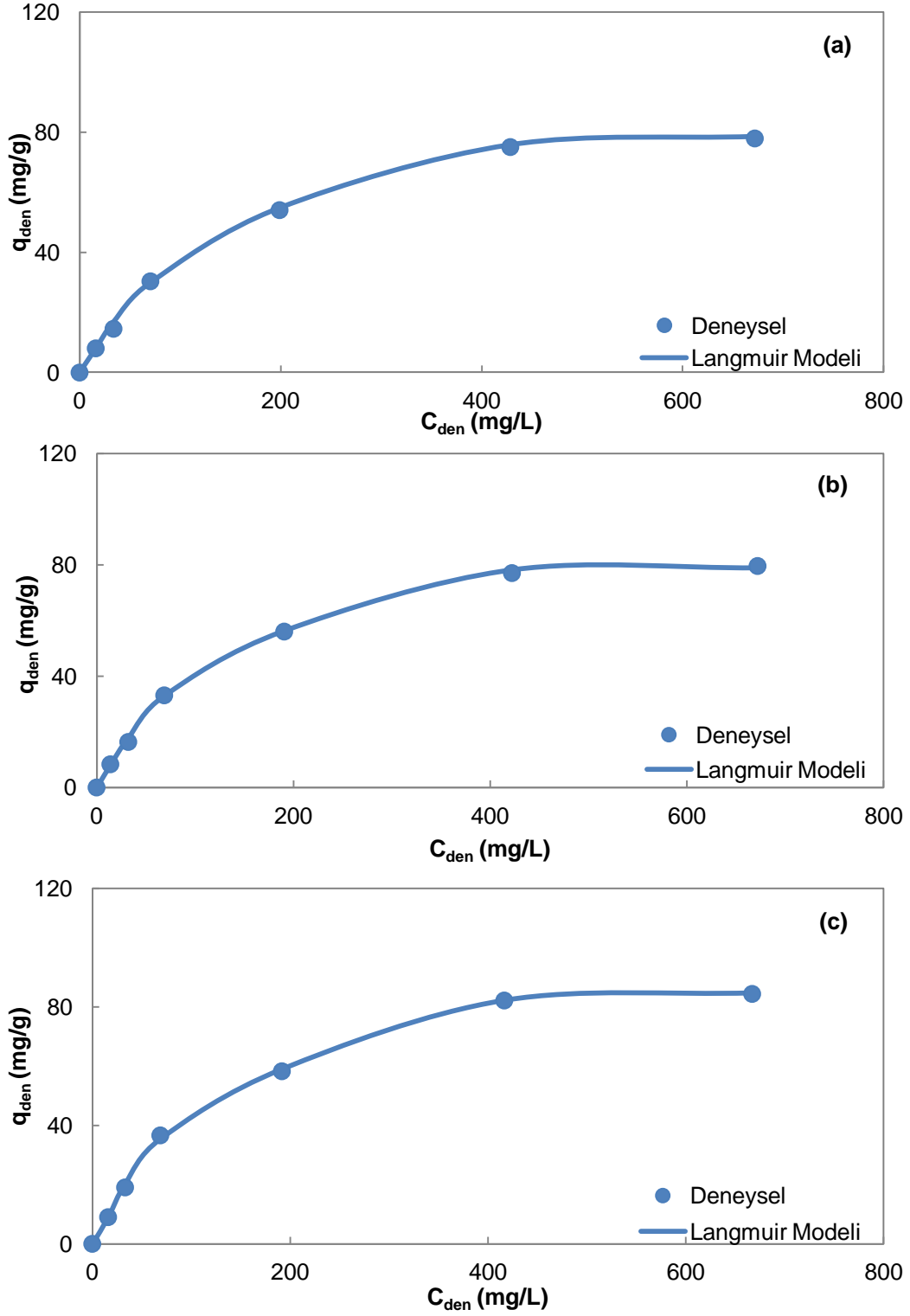
Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

pH 8.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C'da elde edilen Langmuir model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.24.'te verilmiştir. Çizelgeden sıcaklık arttıkça adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerinin (Q^0) arttığı gözlenmektedir. Adsorbentin en yüksek RBB adsorplama kapasitesi 45°C'da 89.3 mg/g olarak saptanmıştır.

Çizelge 5.24. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da Langmuir adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	b (L/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2
25	0.071	78.1	0.999
35	0.112	82.6	0.999
45	0.189	89.3	0.999

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.23.'te verilmiştir.



Şekil 5.23. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin, deneysel noktalarla uyumluluğunun karşılaştırılması (pH=8.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

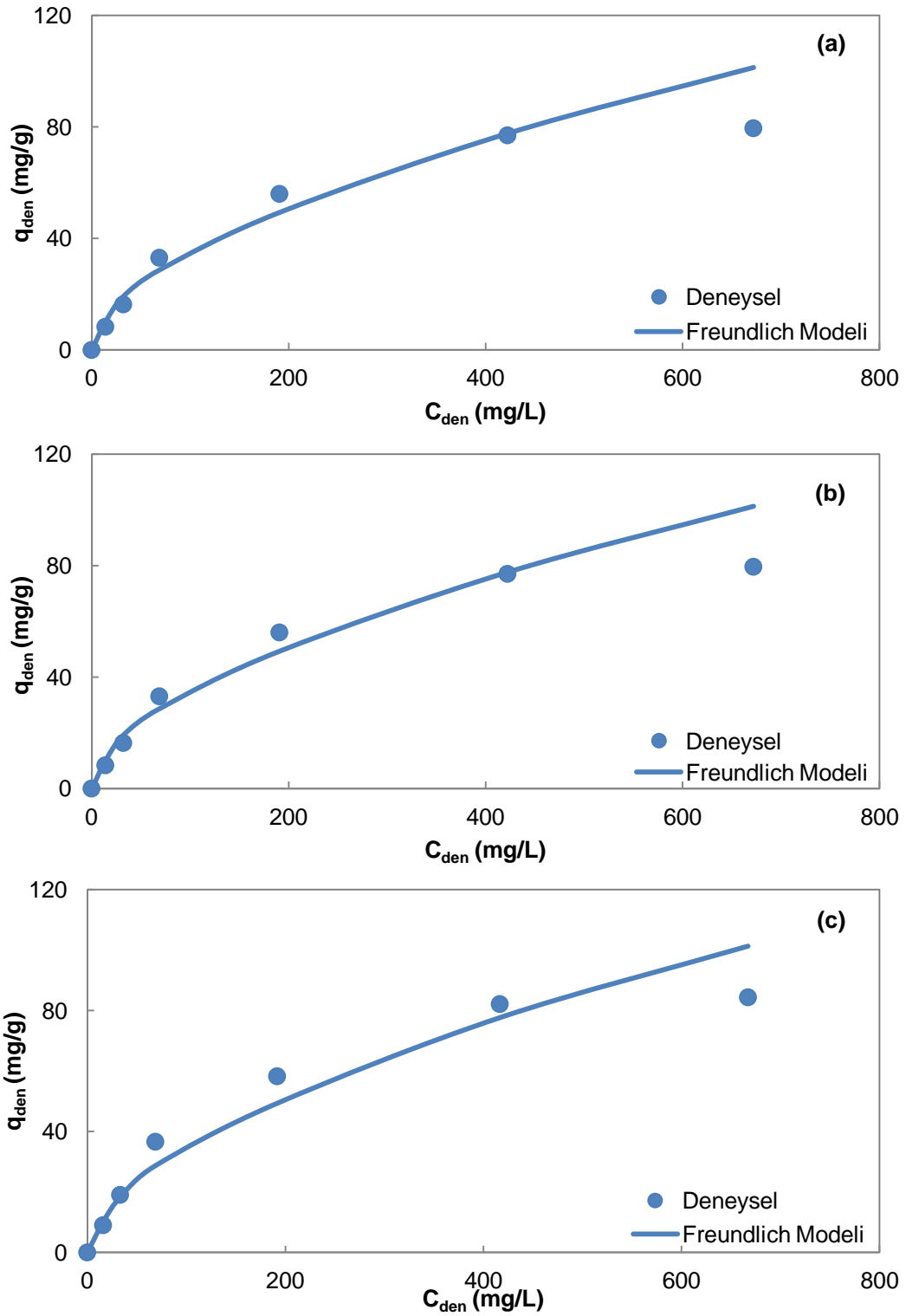
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

pH 8.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.25.'te verilmiştir. Çizelgeden K_f ve n değerlerinin de sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 5.25. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da Freundlich adsorpsiyon modeline göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

T(°C)	n	K_f (mg/g(L/mg)^{1/n})	R²
25	1.69	2.2	0.995
35	1.72	2.8	0.996
45	1.75	3.7	0.990

Çalışılan tüm sıcaklıklarda bulunan model sabitlerinden yararlanarak hesaplanan q_{den} değerleri kullanılarak her bir sıcaklık için elde edilen doğrusallaştırılmamış Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel q_{den} değerleri ile karşılaştırılarak Şekil 5.24.'te verilmiştir.



Şekil 5.24. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin, deneysel noktalarla uyumluluğunun karşılaştırılması (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μm)

➤ **Adsorpsiyon Modellerinden Elde Edilen Teorik Denge Değerlerinin Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması**

RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorbentine adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile Langmuir ve Freundlich model sabitleri kullanılarak bulunan teorik q_{den} değerleri, % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.26.'da karşılaştırılmıştır. Şekiller ve çizelgeden RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentine adsorpsiyonun da Langmuir modeline daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.26. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen q_{den} değerlerinin, deneysel q_{den} değerleriyle karşılaştırılması (pH=8.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

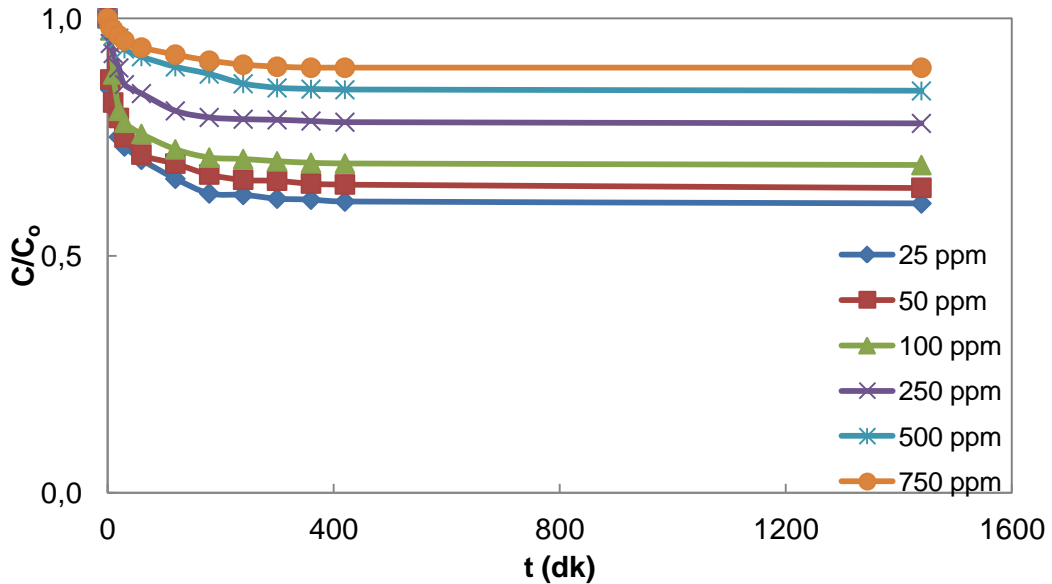
T= 25°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
24.2	8.1	8.0	10.2	0.1	26.0
48.4	14.6	16.8	17.3	15.7	18.6
101.0	30.4	30.0	26.7	1.5	12.1
253.2	54.1	54.8	49.4	1.3	8.8
503.8	75.2	75.9	77.7	1.0	3.4
750.0	78.0	78.6	101.4	0.8	29.9
% Ortalama Hata				3.4	16.5
T= 35°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
22.4	8.3	8.3	10.2	0.9	21.8
48.6	16.4	18.0	19.3	10.0	17.9
101.9	33.1	33.0	28.7	0.1	13.3
246.8	56.1	56.4	49.4	0.6	11.9
499.4	77.1	78.3	77.7	1.6	0.8
751.6	79.6	79.0	101.3	0.8	27.3
% Ortalama Hata				2.3	15.5
T= 45°C					
C_o (mg/L)	q_{den,den} (mg/g)	q_{den,teo,L} (mg/g)	q_{den,teo,F} (mg/g)	%Hata Langmuir	%Hata Freundlich
25.0	9.0	9.1	10.2	1.0	12.8
49.2	17.1	20.4	18.3	7.2	4.0
105.4	36.6	35.5	28.7	3.6	21.6
250.0	58.3	59.0	49.4	1.3	15.3
498.7	82.2	82.2	77.7	0.1	5.4
751.6	84.4	84.7	101.3	0.4	20.1
% Ortalama Hata				2.2	13.2

➤ Dış Taraf Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması

pH 8.0'de RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda C/C_0 'a karşı çizilen t eğrilerine t=0 anında çizilen teğetlerin eğimlerinden hesaplanan dış taraf kütle aktarım katsayıları (k_L) Çizelge 5.27.'de sunulmuştur. Şekil 5.25.'te ise 25°C'da elde edilen C/C_0-t grafiği verilmiştir. Çizelgeden dış taraf kütle aktarım katsayısının artan başlangıç RBB derişimi ile azaldığı, artan sıcaklıkla ise arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.27. RBB'nin, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25°C, 35°C ve 45°C'da, farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları

T=25°C		T=35°C		T=45°C	
C_0 (mg/L)	$k_L * 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L * 10^2$ (cm/dk)	C_0 (mg/L)	$k_L * 10^2$ (cm/dk)
24.2	3.00	22.4	3.82	25.0	4.12
48.4	1.92	48.6	2.20	49.2	2.50
101.0	1.10	101.9	1.25	105.4	1.51
253.2	1.06	246.8	1.17	250.0	1.25
503.8	0.48	499.4	0.51	498.7	0.59
750.0	0.38	751.6	0.42	751.6	0.46



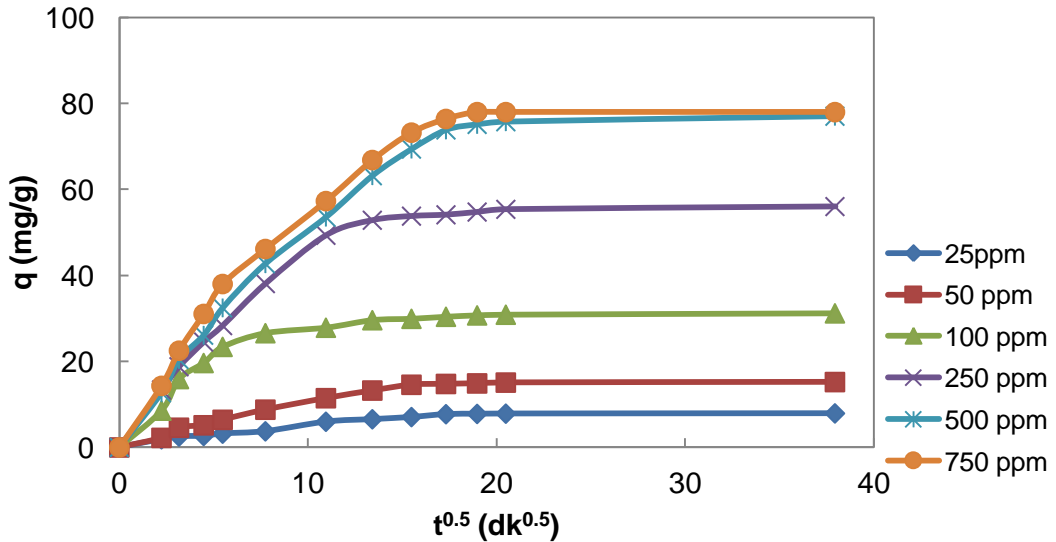
Şekil 5.25. 25°C'da, RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrileri (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

➤ İç Difüzyon Hız Sabitinin Bulunması

pH 8.0'de RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda, q 'ya karşı çizilen $t^{0.5}$ eğrilerinin doğrusal değıştiği bölgedeki teğetlerin eğimlerinden hesaplanan iç difüzyon hız sabitleri Çizelge 5.28.'de sunulmuştur. Şekil 5.26.'da ise 25°C'da elde edilen $q-t^{0.5}$ grafiği verilmiştir. Çizelgeden genel olarak tüm sıcaklıklarda artan RBB derişimi ile iç difüzyon hız sabitinin arttığı gözlenmiştir

Çizelge 5.28. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda 25, 35°C ve 45°C'da, farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değeri

T=25°C		T=35°C		T=45°C	
C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})	C_o (mg/L)	K (mg/g.dk ^{0.5})
24.2	0.59	22.4	0.98	25.0	1.19
48.4	1.15	48.6	2.05	49.2	2.84
101.0	1.84	101.9	2.88	105.4	3.20
253.2	3.48	246.8	3.77	250.0	4.98
503.8	5.84	499.4	6.27	498.7	7.41
750.0	6.05	751.6	6.77	751.6	7.83



Şekil 5.26. 25°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen q 'ya karşı $t^{0.5}$ eğrileri (pH=8.0, $X_o= 1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

➤ **Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Bulunması**

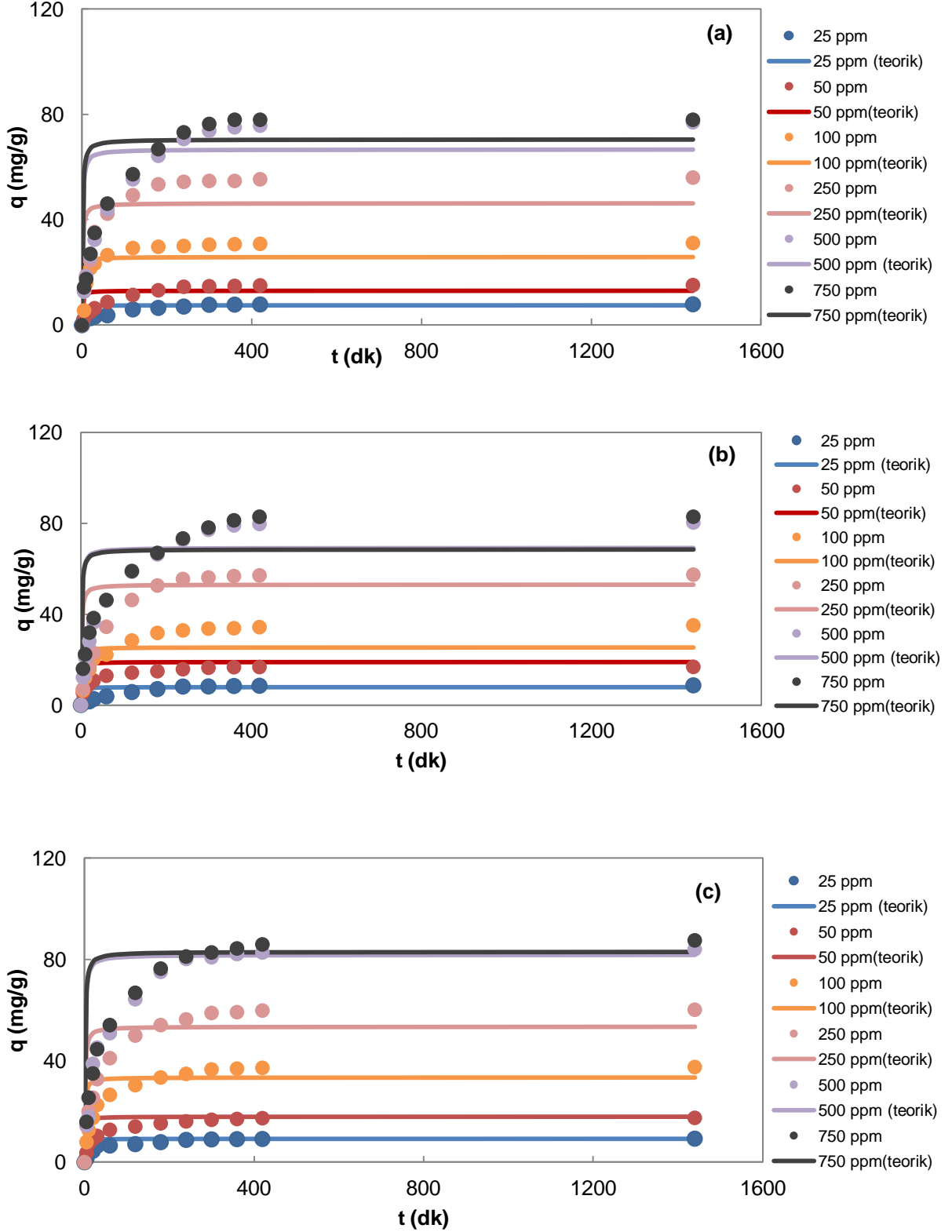
RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyon kinetiğinin tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek üzere, deneysel verilere birince ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modeller ile doygunluk tipi kinetik model uygulanmış ve her bir modele ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 8.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında, $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t doğrularından birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 5.29.'da deneysel q_{den} değerleri ile birlikte sunulmuştur. Çizelgeden, birinci derece kinetik hız sabitlerinin artan derişimle azaldığı, artan sıcaklıkla ise arttığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.27.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelgeden teorik ve deneysel q_{den} değerlerinin birbirlerinden çok farklı bulunması ve şekilden deneysel noktaların model eğrisinden aşırı sapması, birinci derece kinetik modelin RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu iyi tanımlamadığını göstermektedir.

Çizelge 5.29. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitleri ile deneysel ve kinetik modellerden bulunan q_{den} değerlerinin karşılaştırılması (pH=8.0, $X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

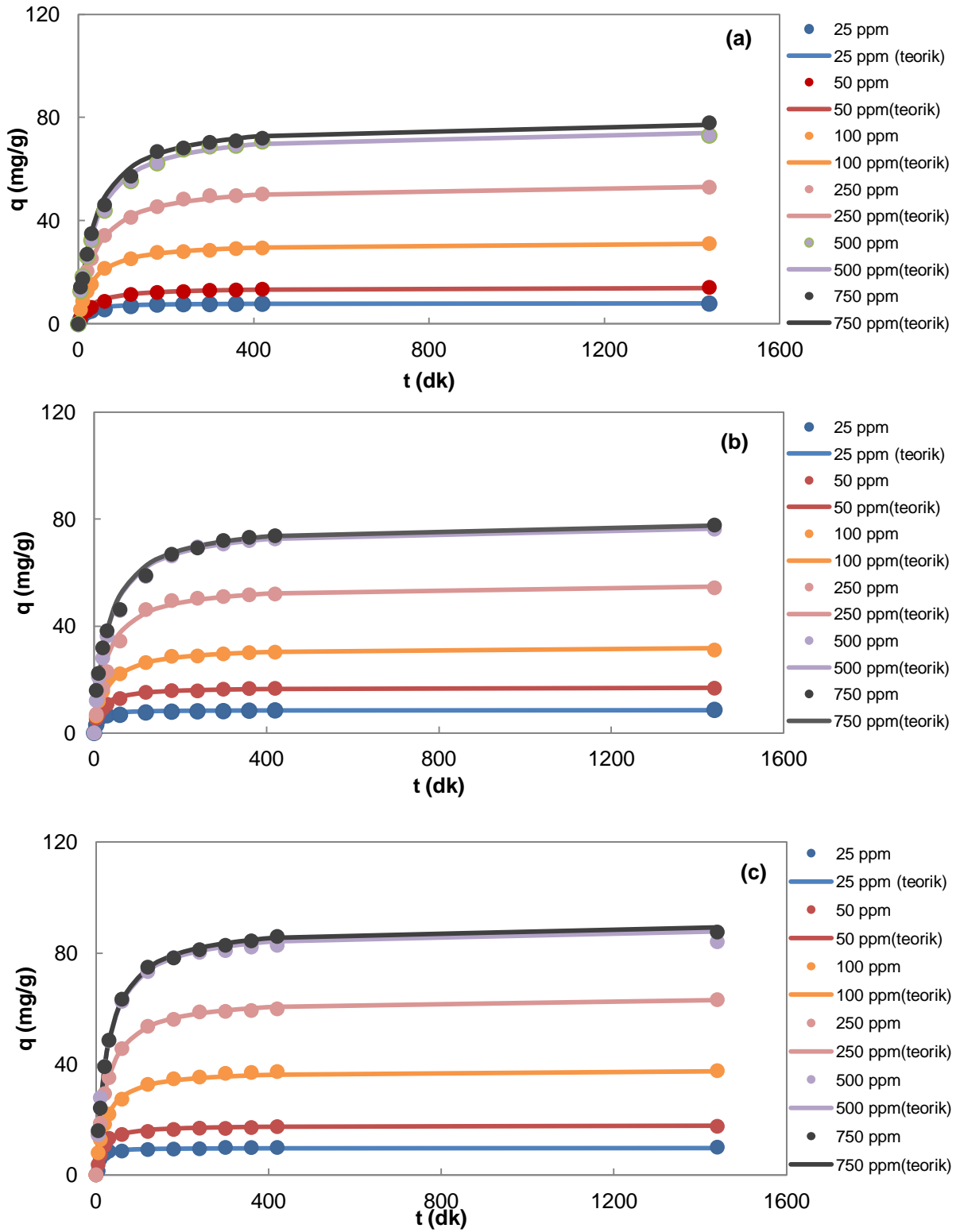
T=25°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
24.2	8.1	7.4	2.42	0.982	8.1	9.30	0.999
48.4	14.6	13.0	2.14	0.937	14.2	4.56	0.999
101.0	30.4	25.9	1.89	0.923	31.5	3.08	0.999
253.2	54.1	46.2	1.50	0.939	54.3	0.51	0.998
503.8	75.2	66.6	1.34	0.920	75.8	0.36	0.998
750.0	78.0	70.5	1.31	0.959	79.0	0.35	0.999
T=35°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
22.4	8.3	8.0	2.79	0.975	8.5	10.76	0.999
48.6	16.4	18.9	2.60	0.951	17.1	3.76	0.999
101.9	33.1	25.4	2.33	0.946	32.4	3.11	0.999
246.8	56.1	52.9	1.89	0.986	55.9	0.61	0.999
499.4	77.1	69.2	1.43	0.949	78.1	0.41	0.999
751.6	79.6	68.4	1.40	0.883	79.4	0.39	0.999
T=45°C							
		<i>Birinci Derece Kinetik Model</i>			<i>İkinci Derece Kinetik Model</i>		
C_o (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo1}$ (mg/g)	$k_{1,ad} * 10^2$ (1/dk)	R^2	$q_{den,teo2}$ (mg/g)	$k_{2,ad} * 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
25.0	9.0	9.3	2.97	0.932	9.6	12.02	0.999
49.2	17.1	18.0	2.65	0.976	17.9	4.45	0.998
105.4	36.6	33.5	2.40	0.943	37.9	3.29	0.999
250.0	58.3	53.4	2.07	0.956	64.1	0.65	0.998
498.7	82.2	81.8	1.47	0.965	89.3	0.44	0.999
751.6	84.4	83.0	1.45	0.963	90.9	0.42	0.999



Şekil 5.27. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da birinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=8.0, $X_0= 1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

pH 8.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralığında, t/q 'ya karşı çizilen t doğrularından ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$), teorik q_{den} değerleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak deneysel q_{den} değerleri ile birlikte, birinci derece kinetik sonuçların da verildiği Çizelge 5.28.'de sunulmuştur. Çizelgeden, ikinci derece kinetik hız sabitlerinin de artan derişim ve sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim değeri için bulunan $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri kullanılarak hesaplanan q değerleri zamana karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.28.) ve deneysel q değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden ikinci derece kinetik modelin RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.



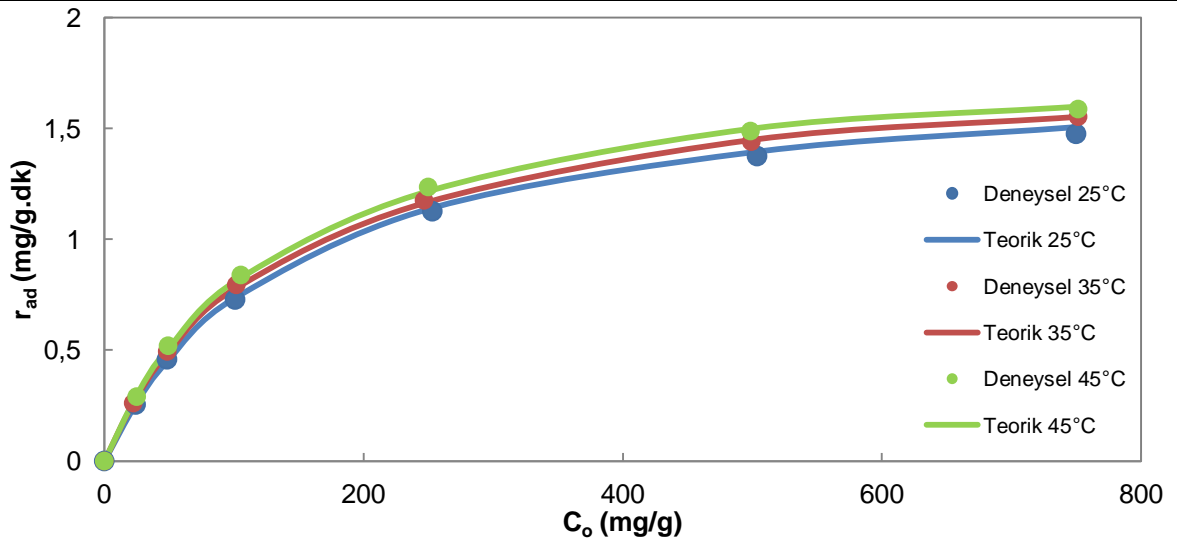
Şekil 5.28. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda, a) 25°C, b) 35°C ve c) 45°C'da ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine göre elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel noktalarla karşılaştırılması (pH=8.0, $X_0= 1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

Doygunluk Tipi Kinetik Model

Doygunluk tipi kinetik modelde her derişimde farklı kinetik sabitinin bulunması yerine sistemi tek bir kinetik sabit tanımlamaktadır. pH 8.0'de, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunun doygunluk tipi kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere, 25-750 mg/L başlangıç derişim aralağında, $1/r_{ad}$ 'a karşı çizilen $1/C_0$ doğrularından doygunluk tipi kinetik modele ait hız sabitleri (k_0) ve (k) ile lineer regresyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 5.30.'da sunulmuştur. Çizelgeden sıcaklık arttıkça hız sabiti değerlerinin arttığı görölmektedir. Her bir sıcaklık ve derişim aralığı için bulunan (k_0) ve (k) değerleri kullanılarak hesaplanan r_{ad} değerleri C_0 'a karşı grafiğe alınmış (Şekil 5.29.) ve deneysel r_{ad} değerleri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. Çizelge ve şekilden doygunluk tipi kinetik modelin de RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunu çok iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.30. 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda farklı başlangıç RBB derişimlerinde elde edilen doygunluk tipi kinetik hız sabitleri (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

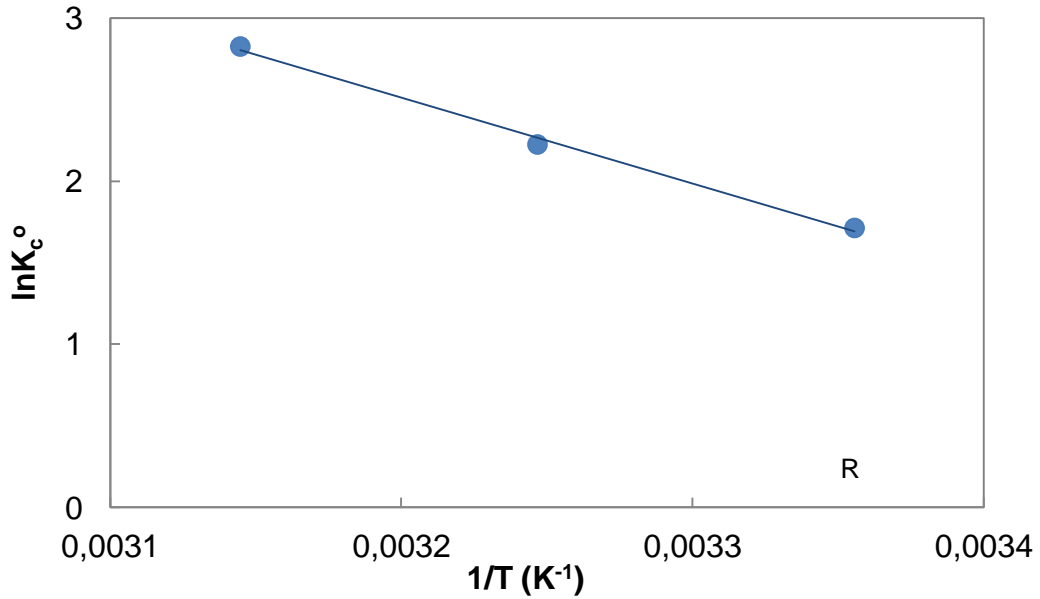
T (°C)	$k \cdot 10^2$ (L/g.dk)	$k_0 \cdot 10^2$ (L/mg)	R ²
25	1.24	0.69	1.000
35	1.37	0.77	1.000
45	1.42	0.77	0.999



Şekil 5.29. RBB'nin 25°C, 35°C ve 45°C'da asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen r_{ad} 'a karşı C_0 grafikleri (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=500-707 μ m)

➤ Termodinamik Sabitlerin Bulunması

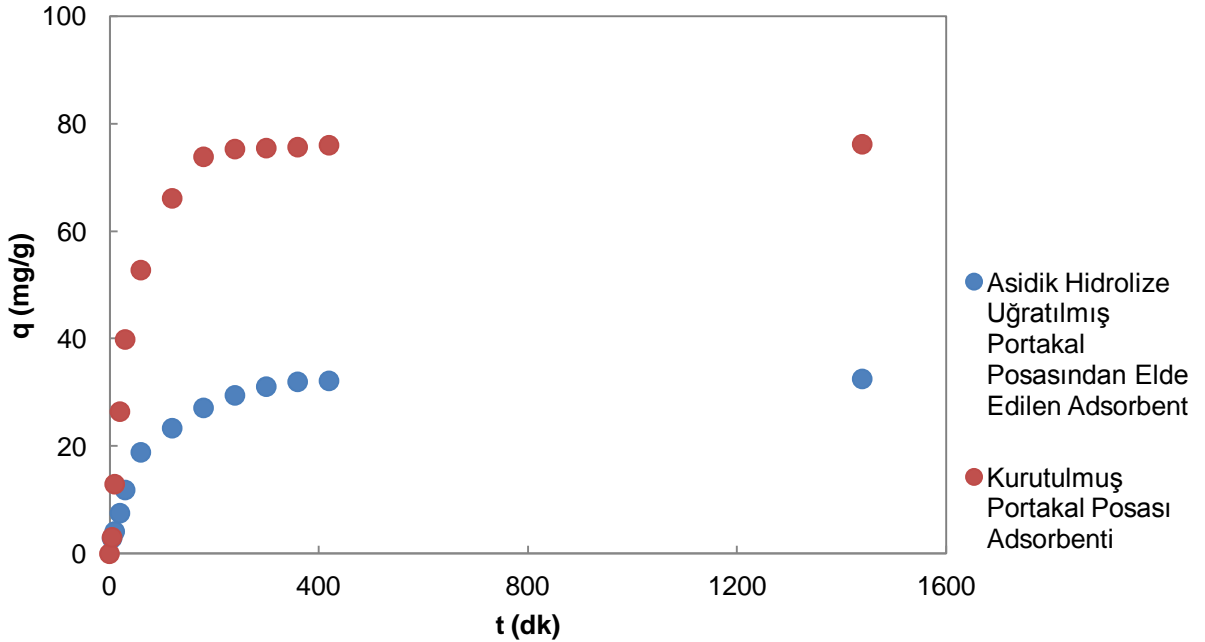
RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması için, öncelikle denge sabiti değeri K_c^0 25°C'da, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin (doğrusallaştırılmış Lagmuir İzotermi) y eksenini kesim noktası olan $1/(bQ^0)$ değerinin tersi alınarak (5.5) olarak bulunmuştur. Bu değer Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için Eş. 3.21.'de kullanılmış ve ΔG^0 değeri (-4.24) kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ardından 25°C, 35°C ve 45°C'da hesaplanan $\ln K_c^0$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 5.30.) elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 (43.77) kJ/mol olarak, doğrunun y eksenini kesim noktasından ise ΔS^0 değeri (0.16) kJ/mol.K olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS^0 değerinin pozitif olması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki artan düzensizliği ifade etmektedir.



Şekil 5.30. RBB'nin asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda $\ln K_c^0$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi (pH=8.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μ m)

5.2.1. Methylene Blue (MB) Adsorpsiyonu

pH 6.0'da ve 100 mg/L başlangıç derişimindeki MB'nun 25°C'da asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen q-t eğrisi, kurutulmuş portakal posası adsorbentiyle elde edilen q-t eğrisiyle Şekil 5.31.'de; bu eğrilerden yararlanılarak bulunan başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarları ve % MB giderim değerleri ise Çizelge 5.31.'de karşılaştırılmıştır. Şekilden ve çizelgeden kurutulmuş portakal posasına MB adsorpsiyonu asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente MB adsorpsiyonuyla hız ve kapasite açısından karşılaştırıldığında kurutulmuş portakal posası adsorbentinin çok daha yüksek hız ve kapasiteyle MB'yu adsorpladığı görülmektedir. Bunun nedeni asidik hidrolizin portakal posasının yüzey yükünü pozitif yapması ve pozitif yüzey yükünün katyonik yapıdaki MB boyarmaddesini elektrostatik olarak iterek adsorpsiyon kapasitenin azalmasına yol açmasıdır. Çalışmaların devamında asidik hidroliz edilmiş portakal posasından elde edilen adsorbente MB'nun adsorpsiyon hızına ve kapasitesine etki eden diğer parametreler incelenmemiştir.



Şekil 5.31. 100 mg/L başlangıç MB derişiminde, kurutulmuş portakal posası adsorbentine ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente MB adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarının zamanla değişim eğrileri (pH=6.0, $X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 µm)

Çizelge 5.31. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızlarının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarlarının ve % MB giderim değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=6.0, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 µm)

Adsorbent	C₀ (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% MB Giderimi
Kurutulmuş Portakal Posası	107.3	2.98	81.4	75.9
Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posası	94.5	0.41	31.1	32.9

6. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Yapılan tez çalışmasında anyonik yapıdaki Remazol Black-B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin kurutulmuş portakal posası ve 25°C'da asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonu kesikli çalkalamalı sistemde çalışılmıştır. Her bir adsorbent ve boyarmadde için başlangıç pH'ının, tanecik boyut aralığının, başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın başlangıç adsorpsiyon hızına, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesine ve adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğunun araştırılması amacıyla her bir model için adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve bulunan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin tanımlanması için her bir adsorbente ait dış taraf kütle aktarım katsayısı, iç difüzyon hız sabiti ile birinci derece, ikinci derece ve doygunluk tipi kinetik model sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiğinin de matematiksel tanımlaması yapılarak termodinamik sabitler de hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında deneysel veriler, adsorpsiyon denge değerleri (q_{den} : mg adsorbent tarafından adsorplanan kirletici/g adsorbent; C_{den} : mg adsorplanmadan kalan kirletici/L çözelti), % giderim $\{[(mg \text{ adsorplanan kirletici/L çözelti})_{den}/(mg \text{ kirletici/L çözelti})_t=0 \cdot 100]\}$ cinsinden hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının ilk kısmında RBB adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş olup, öncelikle kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlerle başlangıç pH'ının RBB'nin adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi incelenmiştir. RBB'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sırasıyla pH 2.0'de ve 8.0'de ulaşılmıştır. Yapısında yer alan karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) gruplarından dolayı negatif yüklü olan kurutulmuş portakal posası adsorbenti, düşük pH'larda pozitif yüklerin artmasıyla yüzey yükü değişerek pozitif olmuştur. Böylece pH 2.0'de negatif yüklü RBB iyonlarının pozitif yüklü yüzey ile elektrostatik olarak etkileşmesiyle adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 1.0 M'lık H_2SO_4 çözeltisi ile asidik hidrolize uğratılan portakal posasındaki lignin, selüloz ve hemiselüloz yapı parçalanmış, asidik ortamdan dolayı yüzey yükü pozitifliğe değişmiş ve porozitesi yüksek bir yapı elde edilmiştir. Böylece bu adsorbentle katyonik yapıdaki RBB'nin

adsorpsiyonunda en uygun çalışma pH'ı 8.0'e kaydırılmıştır. Çizelge 6.1.'de 100 mg/L başlangıç RBB derişiminde pH 2.0'de ve pH 8.0'de RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerleri karşılaştırılmıştır. Çizelgeden pH 2.0'de kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 19.4 mg/g ve 22.0 mg/g olarak bulunmuşken, pH 8.0'de bu değerler sırasıyla 3.0 mg/g ve 30.4 mg/g olarak gözlenmiştir. pH 8.0'de oldukça düşük RBB adsorplama kapasitesine sahip olan kurutulmuş portakal posası adsorbentinin asidik hidrolizle muamele sonucunda yüzey aktif merkezlerin artışına ve yüzey yükünün değişmesine bağlı olarak adsorplama hızı ve kapasitesinin oldukça arttığı söylenebilir.

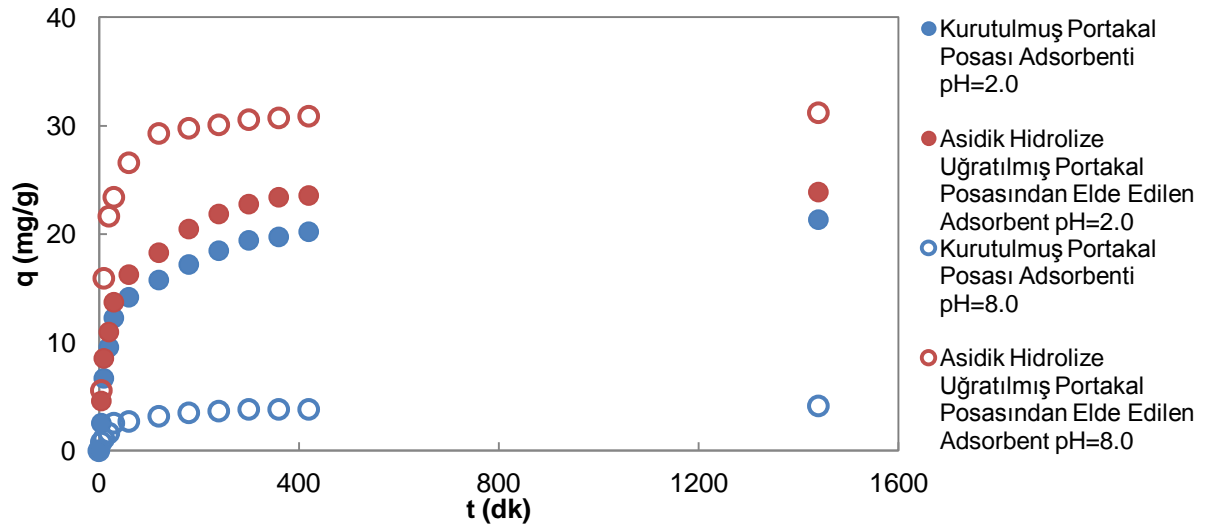
Çizelge 6.1. pH 2.0 ve pH 8.0'de 100 mg/L başlangıç derişimindeki RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderimlerinin karşılaştırılması (T=25°C, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 µm)

Adsorbent	pH=2.0			pH=8.0		
	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
Kurutulmuş Portakal Posası	0.47	19.4	19.2	0.10	3.0	3.0
Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posası	0.54	22.0	21.9	1.08	30.4	30.1

Adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon süresini ve kapasitesini etkileyen bir parametre olup büyük taneciklerde kütle aktarımına olan direnç daha fazladır ve adsorpsiyon hızı daha yavaştır. Küçük parçacıklarda ise yüzey alanı ve aktif merkezlerin sayısının artmasına bağlı olarak adsorpsiyon hızı ve kapasitesi artar. Çalışmaların devamında en uygun tanecik boyutunun belirlenmesi amacıyla, pH 2.0'de RBB'nin kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda tanecik

boyut aralığının, adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi araştırılmış ve sırasıyla 500-707 μm tanecik boyut aralığındaki adsorbentin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. Asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentiyle RBB adsorpsiyonu da bu tanecik boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

25°C'de pH 2.0'de ve pH 8.0'de 100 mg/L başlangıç RBB derişiminde her iki adsorbentle elde edilen q-t eğrileri Şekil 6.1.'de karşılaştırılmıştır. Şekilden her iki adsorbent için de ve çalışılan her iki pH değerinde de RBB adsorpsiyonunun yaklaşık 6 saatte dengeye geldiği, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentin RBB'yi kurutulmuş portakal posası adsorbentine göre daha hızlı adsorpladığı görülmektedir. Sonuç olarak kurutulmuş portakal posası adsorbentinde iç difüzyon kısıtlamalarının daha etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 6.1. pH 2.0 ve pH 8.0'de 100 mg/L başlangıç derişiminde RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen q-t eğrileri (T=25°C, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı= 100 rpm)

Sıcaklığın her iki adsorbent için de RBB'yi adsorplama kapasitesine etkisi, her adsorbent için tayin edilen en uygun çalışma pH değerinde, 25°C, 35°C ve 45°C'da ve 25-750 mg/L aralığında değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde incelenmiştir. Çizelge 6.2.'de 100 mg/L başlangıç RBB derişiminde her bir adsorbent için çalışılan tüm sıcaklıklarda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerleri karşılaştırılmıştır. Çizelgeden RBB adsorpsiyonuna sıcaklığın

çok fazla etkisinin olmadığı, kurutulmuş portakal posası adsorbentine RBB adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hız ve kapasitesinin az da olsa azaldığı gözlenmiş ve adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğuna karar verilmiştir. Asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente RBB adsorpsiyonunda ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hız ve kapasitesinin az da olsa arttığı görülmüş ve adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon karakterinin endotermik yönde değişmesi, asidik hidrolizin portakal posasının yapısını değiştirerek adsorpsiyon mekanizmasını fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona kaydırıldığını göstermektedir.

Çizelge 6.2. 100 mg/L başlangıç RBB derişiminde 25°C, 35°C ve 45°C'da RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentlerine adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RBB miktarları ve % RBB giderim değerlerinin karşılaştırılması ($X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı= 500-707 μm)

T (°C)	Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti pH=2.0			Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbent pH=8.0		
	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% RBB Giderimi
25	0.51	23.3	23.2	0.73	30.4	30.1
35	0.43	18.1	17.9	0.79	33.1	32.5
45	0.42	16.7	16.7	0.84	36.6	32.8

Çalışılan tüm sıcaklıklarda RBB'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda da başlangıç RBB derişiminin 500 mg/L'ye kadar artmasıyla, adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı, daha yüksek derişimlerde ise hız ve kapasiteninin çok fazla değişmediği görülmüştür. Her bir adsorbent için RBB derişimi arttıkça sürücü güç ΔC 'nin artmasından dolayı dengede adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı, fakat adsorbentin sınırlı kapasitesinden dolayı daha yüksek derişimlerde sabit kaldığı söylenebilir. 25°C, 35°C ve 45°C'da kurutulmuş portakal posası adsorbenti için pH 2.0'de, asidik hidrolize uğratılmış portakal posası için pH 8.0'de RBB'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli, adsorbent yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı

adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doğunluğa erişmesinden kirletici derişiminin artmasıyla daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Freundlich modeli ise kirletici derişimi arttıkça dengede adsorplanan kirletici miktarının arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden teorik bir modeldir. Langmuir sabitlerinden (Q°) yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarını ifade eder. (b) ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirleticinin adsorbente ilgisini gösteren bir sabittir. Freundlich sabitleri (K_f) ve (n) sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabitlerdir. n'nin birden büyük olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda her iki adsorbent için elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri Çizelge 6.3.'te karşılaştırılmıştır. Çizelgeden sıcaklık arttıkça kurutulmuş portakal posası adsorbentinin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasitesi değerinin azaldığđ, asidik hidroliz edilmiş portakal posasından elde edilen adsorbentin en yüksek RBB adsorpsiyon kapasite değerinin ise arttığđ gözlenmektedir. Çizelgeden pH 2.0'de kurutulmuş portakal posası adsorbentinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 25°C'da 63.3 mg/g olarak tespit edilmişken, pH 8.0'de asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbent için bu değer 45°C'da 89.3 mg/g olarak saptanmıştır.

Çizelge 6.3. pH 2.0 ve pH 8.0'de RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitlerinin karşılaştırılması

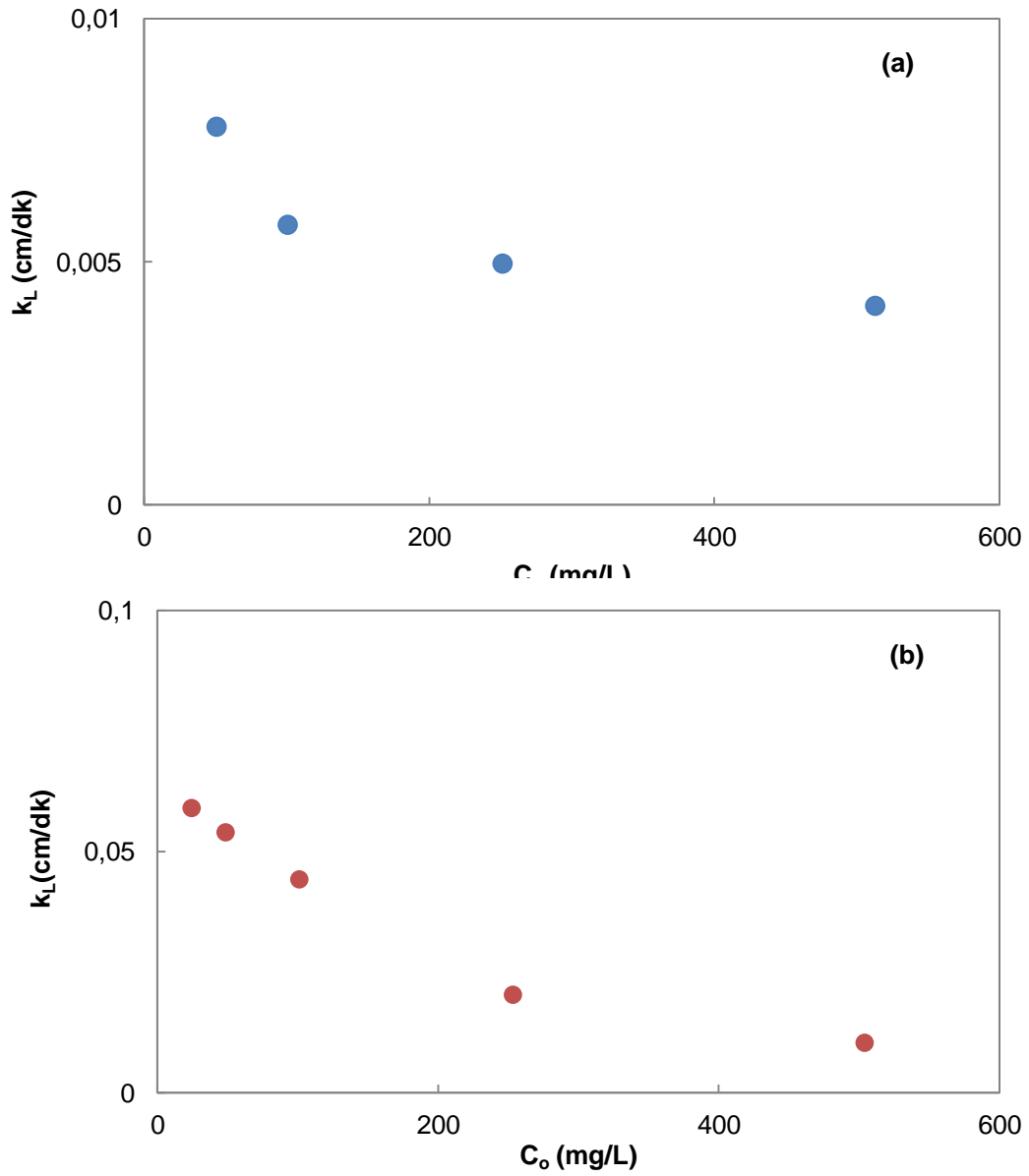
T(°C)	Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti				Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Adsorbent			
	pH=2.0				pH=8.0			
	Langmuir Modeli		Freundlich Modeli		Langmuir Modeli		Freundlich Modeli	
	b	Q°	n	K_f	b	Q°	n	K_f
25	0.0073	63.3	1.67	1.5	0.0713	78.1	1.69	2.2
35	0.0050	61.7	1.49	0.9	0.1122	82.6	1.72	2.8
45	0.0048	57.8	1.41	0.7	0.1894	89.3	1.75	3.7

Çizelge 6.4'te ise 25°C'da her iki adsorbent için hem pH 2.0 hem de pH 8.0'de elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri sunulmuştur. pH 2.0'de kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentleri için en yüksek RBB adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 63.3 mg/g ve 63.7 mg/g olarak tespit edilmişken, pH 8.0'de kurutulmuş portakal posası adsorbentinin en yüksek RBB adsorplama kapasitesi 14.5 mg/g ve aynı pH değerinde asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 78.1 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak asitle muamelenin adsorbentin hem RBB adsorpsiyon kapasitesini artırdığı hem de çalışma pH'ını atıksuların artımında daha uygun olan bir pH değerine kaydıracağı gözlenmiştir.

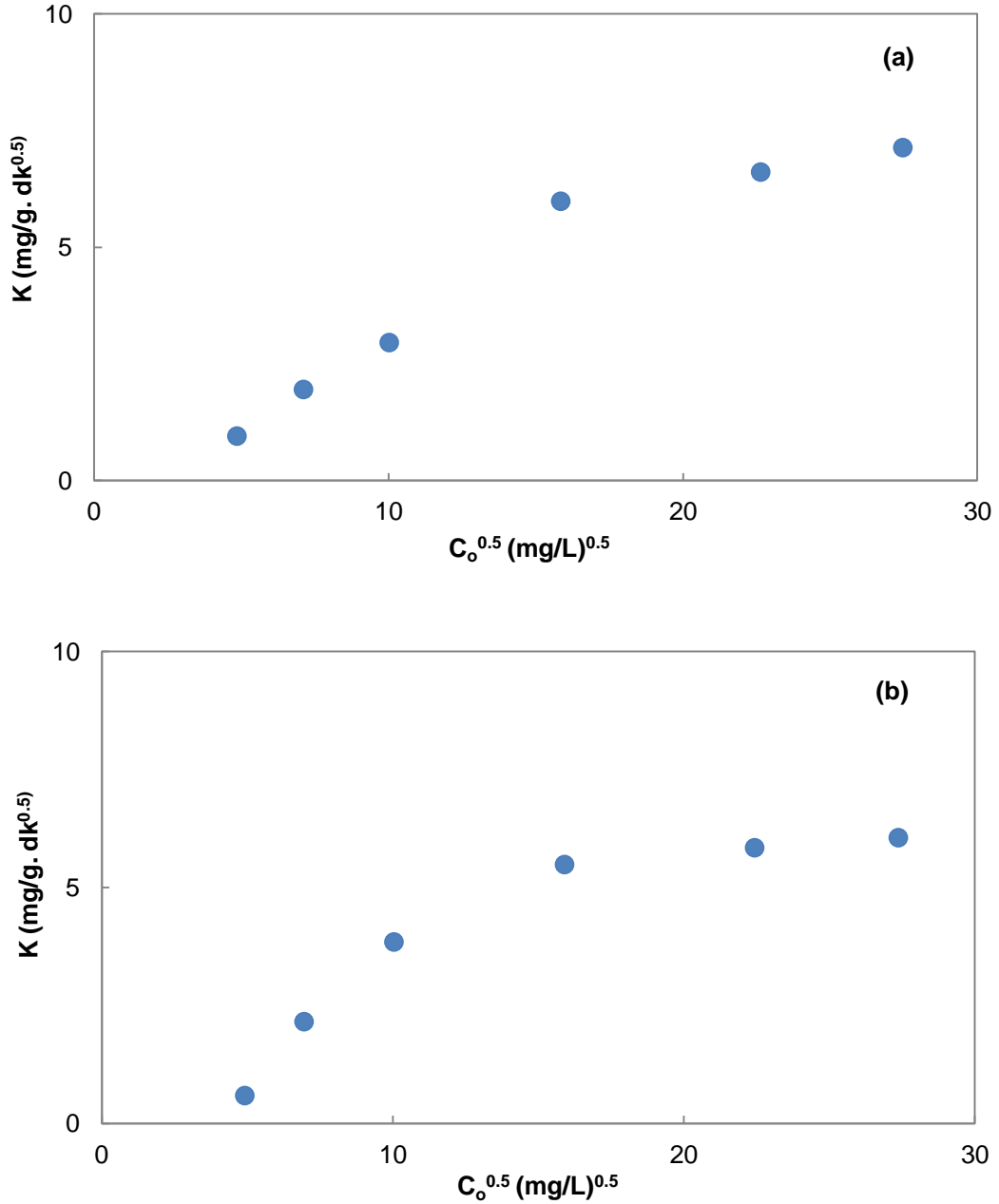
Çizelge 6.4. 25°C'da pH 2.0 ve pH 8.0'de RBB'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitlerinin karşılaştırılması

	Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti				Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Adsorbent			
	Langmuir Modeli		Freundlich Modeli		Langmuir Modeli		Freundlich Modeli	
	b	Q°	n	K _f	b	Q°	n	K _f
pH=2.0	0.0073	63.3	1.67	1.5	0.0087	63.7	1.71	1.7
pH=8.0	0.0037	14.5	1.36	0.1	0.0713	78.1	1.69	2.2

RBB adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını kontrol eden basamakları belirlemek amacıyla her bir adsorbent için çalışılan tüm sıcaklık ve derişimlerde dış taraf kütle aktarım sayıları ve iç difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Her iki adsorbent için de dış taraf kütle aktarım katsayısı ile C_o arasındaki (Şekil 6.2.) ve iç difüzyon hız sabiti ile C_o^{0.5} arasındaki (Şekil 6.3.) ilişkinin doğrusal olmaması adsorpsiyonun tamamını ne dış taraf kütle aktarımının ne de iç difüzyonun tek başına kontrol etmediğini göstermektedir.



Şekil 6.2. 25°C'da RBB'nin a) Kurutulmuş portakal posası adsorbentine b) Asidik hidrolize uğratılan portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda dış taraf kütle aktarım katsayılarının (k_L) başlangıç boyarmadde derişimleri (C_0) ile değişimi ($X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı= 100 rpm)



Şekil 6.3. 25°C'da RBB'nin a) Kurutulmuş portakal posası adsorbentine b) Asidik hidrolize uğratılan portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda elde edilen K değerlerinin $C_o^{0.5}$ ile değişim eğrisi ($X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı= 100 rpm)

RBB'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde adsorbent kapasitesi temel alınarak tanımlanmış birinci ve ikinci derece kinetik modeller ile başlangıç derişimi temel alınarak tanımlanmış doygunluk tipi kinetik model uygulanmıştır. Her bir RBB-adsorbent sistemi için çalışılan tüm sıcaklık ve derişimlerde adsorpsiyonun ikinci derece kinetik modele, çalışılan tüm sıcaklık ve derişim aralıklarında doygunluk tipi kinetik modele daha

iyi uyduğu görülmüştür. Ekzotermik karakterli RBB'nin kurutulmuş portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda tüm kinetik sabitlerin sıcaklıkla azaldığı, endotermik karakterli RBB'nin asidik hidroliz edilmiş portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonunda ise sıcaklıkla tüm kinetik sabitlerin arttığı gözlenmiştir.

25°C'da RBB'nin her iki adsorbente adsorpsiyonunda bulunan standart termodinamik sabitlerden, her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için bulunan negatif Gibbs serbest enerji değişimi adsorpsiyonun kendiliğinden ve istemli olduğunu, kurutulmuş portakal posası adsorbentine RBB adsorpsiyonunda ΔH° değerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik karakterini, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente RBB adsorpsiyonunda ise pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğunu, kurutulmuş portakal posası adsorbenti için ΔS° değerinin negatif çıkması katı-çözelti ara yüzeyindeki azalan düzensizliği, asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbent için pozitif olması ise artan düzensizliği ifade etmektedir.

Çalışmaların ikinci kısmında pH 6.0'da 100 mg/L başlangıç derişimindeki Methylene Blue (MB)'nin kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % MB giderim değerleri Çizelge 6.5.'te karşılaştırılmıştır. Çizelgeden bu pH değerinde kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 81.4 mg/g ve 31.1mg/g olarak bulunmuştur. Katyonik yapıdaki MB'nun yine aynı yüzey yüküne sahip asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente adsorpsiyonu, negatif yüzey yüklü kurutulmuş portakal posası adsorbentiyle elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında çok daha düşük hız ve kapasitede gerçekleştiğinden, çalışmaların daha sonraki kısmında asidik hidroliz edilmiş portakal posasından elde edilen adsorbentle MB adsorpsiyonu çalışılmamıştır.

Çizelge 6.5. pH 6.0'da 100 mg/L başlangıç derişimindeki MB'nun kurutulmuş portakal posası ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen başlangıç adsorpsiyon hızlarının, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MB miktarlarının ve % MB giderim değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, C₀=100 mg/L, X₀=1.0 g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyutu Aralığı=841-1000 µm)

Kurutulmuş Portakal Posası Adsorbenti			Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posasından Elde Edilen Adsorbent		
r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% MB Giderimi
2.98	81.4	75.9	0.41	31.1	32.9

Kurutulmuş portakal posası adsorbentine MB'nun adsorpsiyonunda başlangıç pH'inin adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 6.0'da ulaşılmıştır. Portakal posasının yapısında bulunan karboksilik asitlerin pKa değeri 3.5-5.0 civarında olduğundan ve karboksil gruplarının çoğu bu pH aralığında negatif yüklendiğinden dolayı ve yüksek pH'larda sulu ortamdaki pozitif yükler de azaldığından katyonik MB'nun kurutulmuş portakal posasına adsorpsiyonu yüksek kapasitede gerçekleşmektedir.

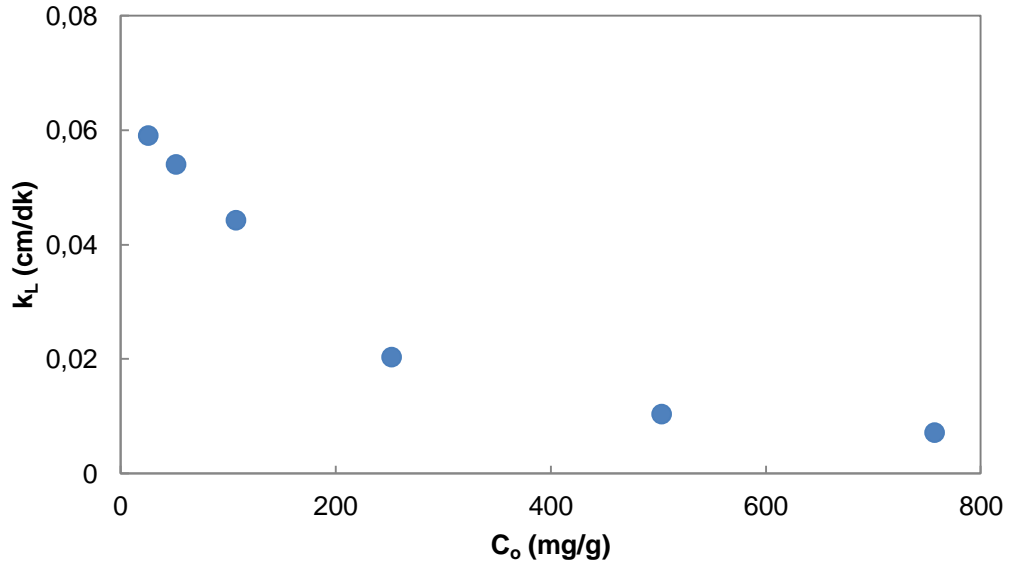
Tanecik boyut aralığının adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi araştırıldığında 297-500 µm tanecik boyut aralığındaki kurutulmuş portakal posası adsorbentinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

25°-45°C aralığında sıcaklığın kurutulmuş portakal posası adsorbentinin MB'yu adsorplama kapasitesine etkisi incelendiğinde sıcaklığın artışıyla kapasitenin azaldığı gözlenmiştir. Termodinamik hesaplamalardan elde edilen ΔH° değerinin negatif çıkması da adsorpsiyonun ekzotermik karakterini göstermektedir. Çizelge 6.6.'da ise bu sıcaklık aralığında elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitleri karşılaştırılmıştır. Çizelgeden MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 25°C'da 107.5 mg/g olarak tespit edilmiştir.

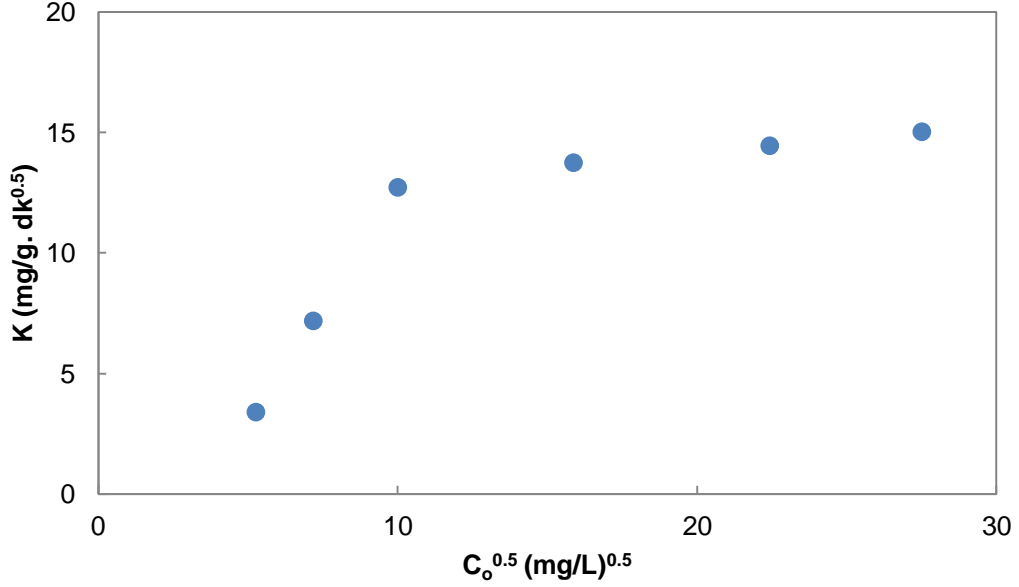
Çizelge 6.6. MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich model sabitlerinin karşılaştırılması ($X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm, Tanecik Boyut Aralığı=297-500 μ m)

T(°C)	Langmuir Modeli		Freundlich Modeli	
	b	Q^0	n	K_f
25	0.0893	107.5	3.59	21.6
35	0.0718	103.1	3.34	18.2
45	0.0706	99.0	3.35	17.5

MB adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını kontrol eden basamakları belirlemek amacıyla kurutulmuş portakal posası adsorbenti için çalışılan tüm sıcaklık ve derişimlerde dış taraf kütle aktarım sayıları ve iç difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Dış taraf kütle aktarım katsayısı ile C_0 arasındaki (Şekil 6.4.) ve iç difüzyon hız sabiti ile $C_0^{0.5}$ arasındaki (Şekil 6.5.) ilişkinin doğrusal olmaması adsorpsiyonun tamamını ne dış taraf kütle aktarımının ne de iç difüzyonun tek başına kontrol etmediğini göstermektedir.



Şekil 6.4. 25°C'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda dış taraf kütle aktarım katsayılarının (k_L) başlangıç boyarmadde derişimleri (C_0) ile değişimi ($X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı= 100 rpm)



Şekil 6.5. 25°C'da MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda elde edilen K değerlerinin $C_o^{0.5}$ ile değişim eğrisi ($X_o=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı= 100 rpm)

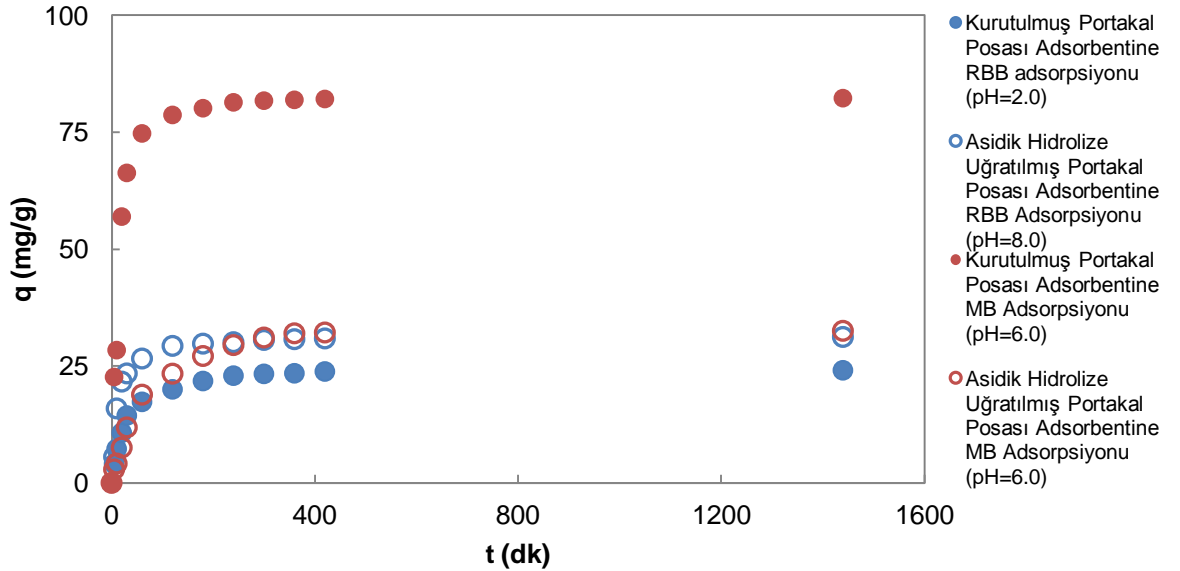
MB'nun kurutulmuş portakal posası adsorbentine adsorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve derişimlerde adsorpsiyonun ikinci derece kinetik modele, çalışılan tüm sıcaklık ve derişim aralıklarında doygunluk tipi kinetik modele daha iyi uyduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında anyonik boyarmadde RBB'nin ve katyonik boyarmadde MB'nun kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonları kesikli çalkalamalı sistemde incelenmiştir. Kurutulmuş portakal posası adsorbentiyle RBB'nin adsorpsiyonunda 25°C'da ve pH 2.0'de en yüksek 62.4 mg/g RBB adsorpsiyon kapasitesi ve MB'nun adsorpsiyonunda ise 25°C'da ve pH 6.0'da en yüksek 105.6 mg/g MB adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir.

H_2SO_4 ile muamele edildiğinde negatif yüklü olan portakal posası adsorbentinin yüzeyi pozitif yüklü hale getirilerek yeni bir adsorbent üretilmiştir. Böylece bu adsorbentle RBB adsorpsiyonunun çok daha yüksek pH'larda gerçekleşmesi sağlanmıştır. pH 8.0'de kurutulmuş portakal posası adsorbentinin RBB adsorpsiyon kapasitesi 10.5 mg/g olarak saptanmışken, bu değer asidik hidrolize uğratılmış portakal posası adsorbentiyle 84.4 mg/g'a çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçla düşük pH'larda gerçekleşen ve endüstriyel uygulamalarda sorun yaratan

anyonik boyarmadde adsorpsiyonunun uygulanır hale gelmesi sağlanmış olacaktır.

Portakal posasına asidik hidroliz uygulanması MB adsorpsiyonu üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. En yüksek adsorpsiyon hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği pH değerinin değişmemesine karşın, adsorbent yüzeyinin MB katyonu ile aynı cinsten yüklenmesi adsorpsiyonu azalttığından böyle bir ön işlem uygulanmasına gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. 25°C'da 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, RBB'nin pH 2.0'de kurutulmuş portakal posasına, pH 8.0'de asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbente; MB'nun ise pH 6.0'da hem kurutulmuş hem de asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde adsorpsiyon kapasite değerlerinin zamanla değişim eğrileri Şekil 6.6.'da sunulmuştur. Şekilden her iki boyarmaddenin her iki adsorbente adsorpsiyonunda dengeye gelme sürelerinde önemli bir fark olmadığı, kurutulmuş portakal posası adsorbentinin MB'yu daha hızlı ve en yüksek kapasitede adsorpladığı gözlenmektedir.



Şekil 6.6. 25°C'da 100 mg/L başlangıç derişimindeki RBB ve MB'nun kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen q-t eğrileri ($X_0=1.0$ g/L, Karıştırma Hızı=100 rpm)

Çizelge 6.7.'de literatürde verilen çeşitli adsorbentlere RBB ve MB adsorpsiyonlarında elde edilen kapasite değerleri karşılaştırılmış ve tez

çalışmasında her iki boyarmaddenin adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek kapasite değerlerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.7. RBB ve MB boyarmaddelerinin farklı adsorbentlere adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerinin karşılaştırılması

Adsorbent	RBB Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorbent	RBB Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Pamuk Sapı [108]	35.7	Ön İşlenmemiş Aktif Çamur [12]	134.8
Pamuk Gövdesi [108]	50.9	Kurutulmuş Aktif Çamur [12]	124.5
Brezilya Çam Kozalağı [109]	74.6	Otoklavlanmış Aktif Çamur [12]	125.1
Aktifleştirilmiş Çam Kozalağı [109]	446.2	Asitle Ön İşlenmiş Aktif Çamur [12]	111.2
<i>Rhizopus Arhizus</i> [110]	526.3	Baz ile Ön İşlenmiş Aktif Çamur [12]	123.2
<i>Trametes Versicolor</i> [111]	45.6	Kurutulmuş Portakal Posası	63.3
		Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posası	89.3
Adsorbent	MB Adosrpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Adsorbent	MB Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
FeCl ₃ ile Aktifleştirilmiş Hurma Çekirdeği [112]	255.3	Atık Çay [119]	85.2
Kabak Çekirdeği [113]	141.9	Hindistan Cevizi [120]	99.0
H ₃ SO ₄ ile Aktifleştirilmiş Ayçiçeği Kabuğu [114]	16.4	Fındık Kabuğu [121]	38.2
Pamuk Sapı [115]	147.1	Guava Yaprağı [122]	295.0
Papaya Tohumu [116]	555.5	Yer Fıstığı [123]	68.0
Sarımsak Kabuğu [117]	82.6	Muz Kabuğu [124]	243.9
Brezilya Çam Kozalağı [118]	185.0	Kurutulmuş Portakal Posası	107.5

İlk defa gerçekleştirilen bu çalışmayla ucuz, kolay bulunabilir ve toksik olmayan meyve suyu endüstrisinden a(r)tık olarak atılan portakal posasından kurutulmuş elde edilen adsorbentin atıksulardaki katyonik boyarmaddeleri; asidik hidrolize uğratılarak elde edilen adsorbentin ise atıksulardaki anyonik boyarmaddeleri yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle nötrale yakın pH değerlerinde adsorpalayabileceği gösterilmiştir. Ancak gerçek atıksuların çok miktarda kirleticiyi birlikte içermesinden ve tonlarca atıksuyun arıtılması gerektiği için, çalışmanın sonraki aşamalarında, gerçek atıksularla sürekli düzenli çalışan dolgulu kolon veya karıştırmalı kap gibi sistemlerde bu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmalıdır. Bu yaklaşım pratikte uygulanabilirlik açısından daha uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Çelikpaça, S., *Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Sepiyolit Kullanılarak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, **2003**.
- [2] Gupta, V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review, *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342, **2009**.
- [3] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W.A., Idris, A., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination* 280, 1-13, **2011**.
- [4] Yakartepe, M., *Genel Tekstil Terbiyesi*, Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, 12, 520-600, **1998**.
- [5] Eren, Z., *Tekstil Boyarmaddesi İçeren Sulu Ortamdan Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 51, **2002**.
- [6] Başer, I., İnanıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul, 47-52, 103-115. **1990**.
- [7] Doğan, M., *Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 186, **2001**.
- [8] Mohan, N., Balasubramanian, N., Basha, C.A., Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse, *Journal of Hazardous Materials* 147, 644-65, **2007**.
- [9] McKay, G., El Geundi, M., Nassar, M.M., External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith, *Journal of Water Research* 22, 1527-1533, **1988**.
- [10] Hu, T.L., Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Science and Technology* 34, 89-101, **1996**.
- [11] Tezer, S., , *Tekstil Endüstrisi Atıksularında Yer Alan Reaktif Boyaların Biyosorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 199, **2002**.
- [12] Aksu, Z., Akın, A. B., Comparison of Remazol Black B biosorptive of live and treated activated sludge, *Chemical Engineering Journal* 165, 184-193. **2010a**.
- [13] Eren, E., Afsin, B., Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces, *Dyes and Pigments* 73, 162-167, **2007**.
- [14] El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 135, 174-184, **2008**.
- [15] Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Al-Hanai, R., Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, *Desalination* 214, 327-342, **2007**.
- [16] Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., Caglar, B., Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Desalination* 252, 88-96, **2010**.

- [17] Atar, N., Olgun, A., Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity, *Desalination* 249, 109–115, **2009**.
- [18] Deniz, F., Saygideger, S.D., Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination* 268, 6–11, **2011**.
- [19] Vadivelan, V., Kumar, K.V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid Interface Science* 286, 90–100, **2005**.
- [20] Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, Sayı: 25687
- [21] Özbelge, T., *Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1*, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, Ankara, 1-28, **1992**.
- [22] Sundstrom, D. W., Klei, H. E., *Wastewater Treatment*, Prentice Hall., Inc. USA, **1979**.
- [23] *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*, Fifth Edition, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11, **1987**.
- [24] Sulak, M.T., Demirbas, E., Kobya, M., Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresource Technology* 98, 2590–2598, **2007**.
- [25] Çalık, A., *Atıksulardaki Demir(III)-Siyanür Kompleks İyonlarının R. Arrhizus ve C. vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **1998**.
- [26] Akın, A. B., *Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2006**.
- [27] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77, 247-255, **2001**.
- [28] Sen, S., Demirel, G.N., Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor, *Water Research* 37, 1868–1878, **2003**.
- [29] Sharma, K.P., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P.K., Kumar, S., Grover, R., Sharma, P.K., A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests, *Chemosphere* 69, 48–54, **2007**.
- [30] Turk, S., Simonic, M., Petrinic, I., Wastewater treatment after reactive printing, *Dyes and Pigment* 64, 147-152, **2005**.
- [31] Koçyiğit, H., *Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2008**.
- [32] Rott, U., Minke, R., Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry, *Water Science and Technology* 40, 137, **1999**.
- [33] Kocaer O., Alkan U., Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt 7, Sayı 1*, **2002**.

- [34] Cing, S., *Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, **2001**.
- [35] Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong S.Y., Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination* 175, 305–316, **2005**.
- [36] Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 40, 425-433, 1996.
- [37] Pilatin, S., *Beyaz Çürükçül Funguslar ile Tekstil Boyarmaddelerin Renginin Giderimi*, Doktora Tezi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, **2004**.
- [38] Dönmez, G., Bioaccumulation of the reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium, *Enzyme and Microbial Technology* 30, 363-366, **2002**.
- [39] Aksu, Z., Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry* 38, 1437-1444, **2003**.
- [40] Weber, J. R., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Willey Interscience, USA, 1972.
- [41] Treybal, R.E., *Mass Transfer Operation*, McGraw Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo, 1980.
- [42] Oğuz, M., *Fizikokimyasal Arıtım*, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını, No.13, Ankara, 202, **1986**.
- [43] Metcalf, L., Eddy, H.P., *Wastewater Engineering*, 3rd Ed., 48-126, McGraw Hill, N.Y., **1991**.
- [44] Talman, R.Y., *Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerde Yüzey Aktif Maddelerin ve Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, 141, **2003**.
- [45] Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085, **2006**.
- [46] Yörükoğulları, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1-30, **1997**.
- [47] Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review, *The Science of Total Environment* 116, 31-52, **1992**.
- [48] Al-Degs, Y., Khraished, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.A., Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons, *Separation Science Technology* 36, 91–102, **2001**.
- [49] Guo, Y.P., Yang, S.F., Fu, W.Y., Oi, J.R., Li, R.Z., Wang, Z.C., Xu, G.D., Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Dyes and Pigments* 56, 219–229, **2003**.
- [50] Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 39–46, **2004a**.

- [51] Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S., Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors, *Water Research* 39, 487–493, **2005**.
- [52] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials B128*, 138–144, **2006**.
- [53] Kılınç Alpat, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with turkish zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 151, 213–220, **2008**.
- [54] Akbal, F., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 455–458, **2005**.
- [55] Aksu, Z., İsoğlu A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B137*, 418-430, **2006**.
- [56] Mahramanlıoğlu, M., Arkan, B., *Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması, Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, 205-215, **2002**.
- [57] Dinçer, A. R., Güneş, Y., Karakaya N., Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 141, 529–535, **2007**.
- [58] Rauf M.A., Bukallah, S.B., Hamour, F.A., Nasir, A.S., Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior, *Chemical Engineering Journal* 137, 238–243, **2008**.
- [59] FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT), available online: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>, **2009**.
- [60] Noeline, B.F., Manohar, D.M., Anirudhan, T.S., Kinetic and equilibrium modelling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology* 45, 131–140, **2005**.
- [61] A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249, 267–272, **2009**.
- [62] Kevran, S., *Meyve Suyu Endüstrisi Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Kadmiyum(II) Gideriminin Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2012**.
- [63] Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 141, 77–85, **2007**.
- [64] El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Alhaija, M.A., Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 173, 750–757, **2010**.
- [65] Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H., Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon* 44, 2569–2577, **2006**.

- [66] El Hannafi, N., Boumakhla, M.A., Berrama, T., Bendjama, Z., Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization, *Desalination* 223, 264–268, **2008**.
- [67] Ahmad, M.A., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 312, 131–135, **2008**.
- [68] Weng, C.H., Lin, Y.-T., Tzeng, T.-W., Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials* 170, 417–424, **2009**.
- [69] Leechart, P., Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *Journal Environmental Management* 90, 912–920, **2009**.
- [70] Arulkumar, M., Sathishkumar, P., Palvannan, T., Optimization of orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 186, 827–834, **2011**.
- [71] Rezzadori, K., Benedetti, S., Amante E.R., Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products, *Food and Bioproducts Processing* 319, In press, **2012**.
- [72] Karapinar, M. ve Okuyan, M, Composition of Fungal Biomass Grown on Citrus Waste, *Chem. Mikrobiol.Tech.Lebensm*, 7, 134-136, **1982**.
- [73] Meléndez-Martínez, A.J., Britton, G., Vicario, I.M., Heredia, F.J., The complex carotenoid pattern of orange juices from concentrate. *Food Chemistry* 109, 546–553, **2008**.
- [74] Roussos, P.A., Phytochemicals and antioxidant capacity of orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Salustiana) juice produced under organic and integrated farming system in Greece, *Sci. Hortic.* 129, 253–258, **2011**.
- [75] Wilkins, M.R., Widmer, W., Grohmann, K., Cameron R.G., Hydrolysis of grapefruit peel waste with cellulose and pectinase enzymes, *Bioresource Technology* 98, 1596–601, **2007**.
- [76] Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M., Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 179, 564–72, **2010**.
- [77] Blackburn, R.S., Natural polysaccharides, their interactions with dye molecules: application in effluent treatment, *Environmental Science Technology* 38, 4905–4909, **2004**.
- [78] Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 519, In Press, **2013**.
- [79] Martín, M.A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, A., Biomethanization of orange peel waste, *Bioresource Technology* 101, 8993–8999, 2010.
- [80] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ar, A.J., Adsorption studies on *Citrus reticula* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 79, 117–131, **2001**.

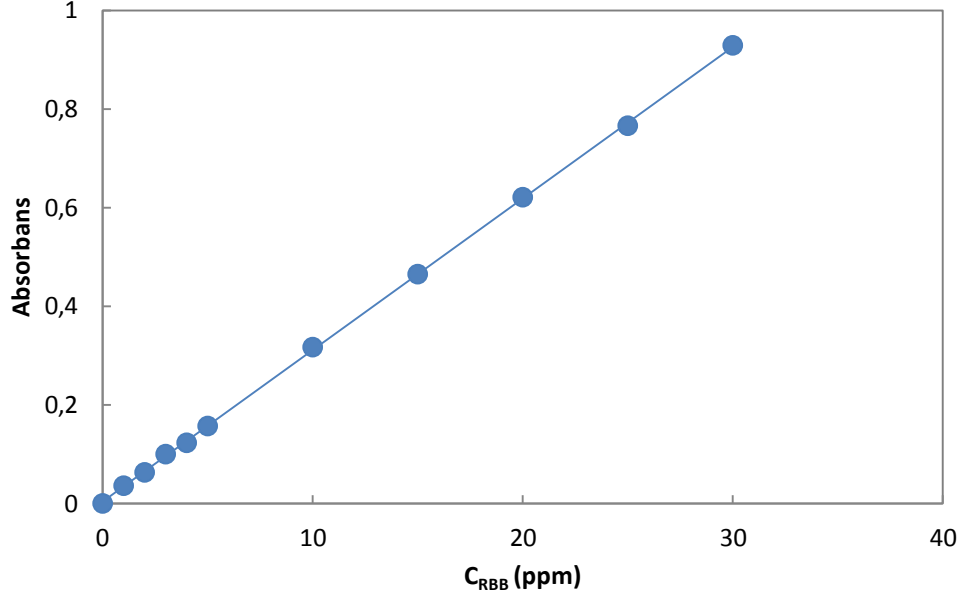
- [81] Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, N., Miralles, J., Removal of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solutions by Grape Stalks Wastes, *Water Research* 38, 992-1002, **2004**.
- [82] Silke, S., Santosh, B.P., Modelling the Effect of pH on Biosorption of Heavy Metals by Citrus Peels, *Journal of Hazardous Materials*, 8-17, **2007**.
- [83] Dandan, L., Qilin, C., Xiamonin, L., Fang, L., Kinetics of Equilibrium of Cu(II) Adsorption onto Chemically Modified Orange Peel Cellulose Biosorbents, *Hydrometallurgy*, 145-152, **2008**.
- [84] Feng, N., Guo, X., Liang, S., Yanshu, Z., Jianping, L., Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel, *Journal of Hazardous Materials*, 49-54, **2010**.
- [85] Pavan F.A., Mazzocato, A.C., Gushikem, Y., Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent, *Bioresource Technology* 99, 3162–3165, **2008**.
- [86] Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon, *Desalination* 238, 210–232, **2009**.
- [87] Douissaa, N.B., Bergaouib, L., Mansouria, S., Khiaria, R., Mhennia, M.F., Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*, *Industrial Crops and Products* 45, 106– 113, **2013**.
- [88] Schiewer, S., Patil, S.B., Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology* 99, 1896–1903, **2008**.
- [89] Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan K., Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresource Technology* 57, 37-43, **1996**.
- [90] Arslan, G., *Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik Ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2013**.
- [91] McMillan, J.D., Pretreatment of lignocellulosic biomass, In: Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, American Chemical Society, Washington, DC, 292–324, **1994**.
- [92] Sun, Y., Cheng, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology* 83, 1–11, **2002**.
- [93] Esteghlalian, A., Hashimoto, A.G., Fenske, J.J., Penner, M.H., Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass, *Bioresource Technology* 59, 129–136, **1997**.
- [94] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: Application of the adsorption isotherms, *Process Biochemistry* 34, 483-495, **1999**.

- [95] Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management* 21, 695-702, **2001**.
- [96] Ng, C., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M., Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin, *Biosource Technology* 84, 177-185, **2002**.
- [97] Wong, Y.C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., Adsorption of acid dyes on chitosan- Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry* 39, 693-702, **2004**.
- [98] Mameri, N., Boudries N., Addour, L., Batch zinc biosorption by a bacterial non-living *Streptomyces rimosus* biomass, *Water Research* 33, 1347-1354, **1999**.
- [99] Ruiz, M., Sastre, A. M., Guibal, E., Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, *Reactive&Functional Polymers* 45, 155-173, **2000**.
- [100] Singh, D. M., Rupainwar, D.C., Prasad. G., Jayaprakas, K. C., Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 60, 29-40, **1998**.
- [101] Tseng, Ru-Ling, Wu, Feng-Chin, Juang, Ruey-Shin, Effect of complexing agents on liquid-phase adsorption and desorption of copper (II) using chitosan, *J. Chem. Tech. Biotech.* 74, 533-538, **1999**.
- [102] Bruce, R. L., Broadwood, N. V., King, D. G., Kinetics of wool dyeing with acid dyes, *Textile Research Journal* 70, 525-531, **2000**.
- [103] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24, 1-39, **1998**.
- [104] Aksu, Z., Tezer, S., Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry* 40, 1347-1361, **2005a**.
- [105] Aksu, Z., *Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **1988**.
- [106] Mohan, D., Gupta, V.K., Srivastava, S. K. And Chander, S., Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Col Surfa A.*, 177, 169-181, **2001**.
- [107] Aksu, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry* 38, 89-99, **2002**.
- [108] Tunc, Ö., Tanacı, H., Aksu, Z., Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, *Journal of Hazardous Materials* 163, 187-198, **2009**.
- [109] Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S., Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination* 269 92-103, **2011**.
- [110] Aksu, Z., Tezer, S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochemistry* 36, 431-439, **2000**.

- [111] Aksua, Z., Kılıç N. K., Ertuğrul, S., Dönmez, G., Inhibitory effects of chromium(VI) and Remazol Black B on chromium(VI) and dyestuff removals by *Trametes versicolor*, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 1167–1174, **2007**.
- [112] Theydana, S.K., Ahmed, M.J., Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97, 116–122, **2012**.
- [113] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: pumpkin seed hull, *Journal of Hazardous Materials* 155, 601–609, **2008**.
- [114] Karagoz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology* 99, 6214–6222, **2008**.
- [115] Denga,b,H., Lua, J., Li, G., Zhanga, G., Wang, X., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, *Chemical Engineering Journal* 172, 326–334, **2011**.
- [116] Deng, H., Yang, L., Tao, G.H., Dai, J.L., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 166, 1514–1521, **2009**.
- [117] Dogan, M., Abak, H., Alkan, M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials* 164, 172–181, **2009**.
- [118] Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., 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, 1213–1222, **2009**.
- [119] Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60, **2009**.
- [120] Low, K.S., Lee, C.K., The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent, *Pertanika* 13, 221–228, **1990**.
- [121] Dogan, M., Abak, H., Alkan, M., Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms, *Water Air Soil Pollutions* 192, 141–153, **2008**.
- [122] Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N., Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 152, 276–286, **2008**.
- [123] Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal of Hazardous Materials B* 121, 247–250, **2005**.
- [124] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials* 158, 499–506, **2008**.

EK 1. REMAZOL BLACK B (RBB) TAYİNİ

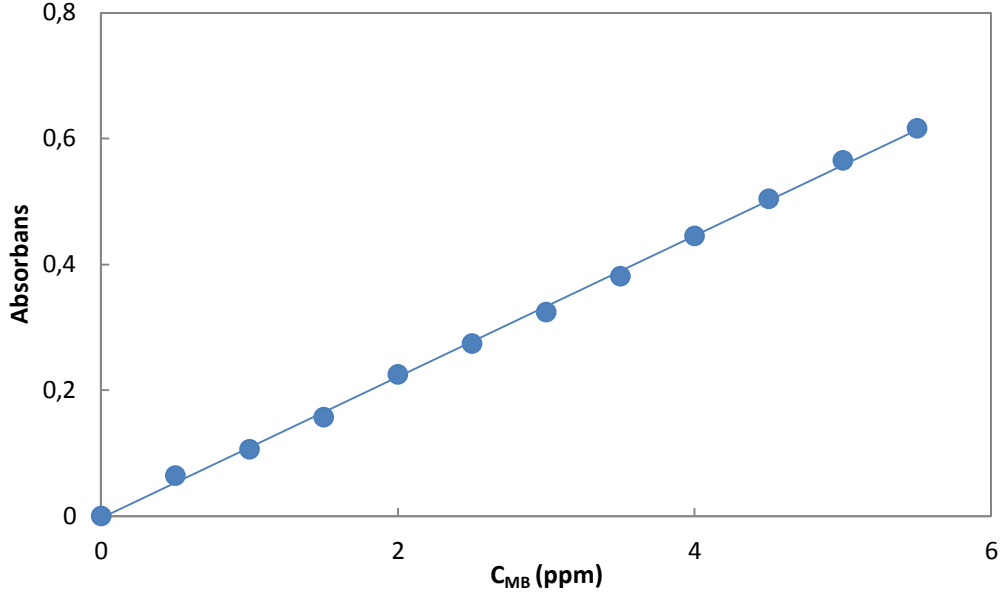
Ortamdaki RBB derişimi doğrudan ya da seyreltilerek hazırlanan çözeltilerle spektrofotometrik olarak 598 nm'de absorbands değerlerinin okunmasıyla bulunmuştur. Şekil E.1.'de çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil E.1. Remazol Black B derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK 2. METHYLENE BLUE (MB) TAYİNİ

Ortamdaki MB derişimi doğrudan ya da seyreltilerek hazırlanan çözeltilerle spektrofotometrik olarak 663 nm'de absorbands değerlerinin okunmasıyla bulunmuştur. Şekil E.2.'de çalışma doğrusu sunulmuştur.



Şekil E.2. Methylene Blue derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ceren DEMİRTAŞ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 28.05.1988

Medeni Hali : Bekar

Eğitim

Lise : 2002-2006; Kalaba Anadolu Lisesi, ANKARA

Lisans : 2007-2011; Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,

Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2011-2013; Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (ileri)

Alınan Burslar

2012; MEB-YLSY Bursu