

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REMAZOL BRİLLANT BLUE R BOYASININ SULU ÇÖZELTİDEN
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN ZEYTİN POSASININ (PİRİNA)
ADSORBENT OLARAK KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

SEVGİ DAĞDELEN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

KİLİS

2012

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REMAZOL BRİLLANT BLUE R BOYASININ SULU ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN ZEYTİN POSASININ (PİRİNA) ADSORBENT OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Sevgi DAĞDELEN

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl: 2012 Sayfa: 62

Bu çalışmada pirina üzerine sulu çözeltiden Remazol brilliant blue R boyasının adsorpsiyonu araştırıldı. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelendi. Maksimum adsorpsiyon için optimum şartların pH 3 ve 50 °C olduğu belirlendi. İncelenen tüm şartlar altında, pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin maksimum adsorpsiyonunun % 89,15 ve % 100 arasında olduğu belirlendi. Diğer taraftan, pirinanın deneysel adsorpsiyon kapasitesini mukayese etmek için, çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında aktif karbon üzerine de adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Aktif karbon üzerine maksimum adsorpsiyonun %100 olduğu bulundu. Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık ile artarken, adsorpsiyonun artan pH ile azaldığı gözlemlendi.

İzoterm incelemelerine göre, pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görüldü. Kinetik incelemelerden, adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyona kinetiğine uyduğu tespit edildi.

Diğer taraftan, adsorpsiyon termodinamiği de incelendi ve standart Gibbs Serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlardan, standard Gibbs Serbest enerjisi değerlerinin negatif olduğu, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin ise pozitif olduğu belirlendi. Ayrıca SEM ve FTIR incelemeleri de gerçekteştirildi ve elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak yorumlandı.

Anahtar kelimeler: Pirina, Remazol brilliant blue R, adsorpsiyon, izoterm, kinetik, termodinamik, SEM, FTIR.

ABSTRACT

Msc. Thesis

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF REMAZOL BRILLANT BLUE R DYE FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO OLIVE STONE

Sevgi DAĞDELEN

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year :2012 Page :62

In this study, the adsorption of dye Remazol brilliant blue R onto pirina from aqueous solution was investigated. The effects of contact time, initial dye concentration, pH and temperature were studied. The optimum conditions for the maximum adsorption were determined to be pH 3 and 50 °C. The maximum adsorption of Remazol brilliant blue R onto pirina was determined to be between 89.15 % and 100 % under all conditions studied. On the other hand, in order to comparison the experimental adsorption capacity of the pirina, the adsorption studies were also performed at various initial dye concentrations with activated carbon. The maximum adsorption onto activated carbon was found to be 100%. The adsorption of Remazol brilliant blue R onto pirina was seen to be decreased with increasing pH while the adsorption increased with increasing initial dye concentration and temperatures.

According to the isotherm studies, it was seen that the adsorption of Remazol brilliant blue R onto pirina obeyed the Freundlich and Langmuir isotherms. From the kinetic studies, the adsorption was determined to be obeyed the pseudo-second order kinetics model and the intra-particle diffusion kinetics.

On the other hand, the adsorption thermodynamics was also studied, and the values of standard Gibbs free energy, standard enthalpy, and standard entropy were calculated. From the obtained results, it was determined that the values of standard Gibbs free energy was negative, and the values of standard enthalpy and standard entropy were positive. Moreover, SEM and FTIR studies were also performed, and the obtained results were interpreted in detail.

Key words: Pirina, Remazol brilliant blue R, adsorption, isotherm, kinetics, thermodynamics, SEM, FTIR.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin her aşamasında bana destek olan, tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na,

Deneysel kısımla ilgili yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Evrim BARAN'a,

Ayrıca hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans süresince de bana destek olan aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 2010/06 nolu BAP tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi DAĞDELEN

Kilis, Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Fiziksel Arıtma Yöntemler	1
1.1.1. Membran Filtrasyonu.....	1
1.1.2. İyon Değişimi Yöntemi.....	2
1.1.3. Adsorpsiyon Yöntemi.....	2
1.2. Kimyasal Yöntemler	2
1.2.1. Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon Yöntemi.....	2
1.2.2. Fotokimyasal Yöntem.....	3
1.2.3. Elektrokimyasal Yöntem.....	3
1.3. Biyolojik Yöntemler.....	3
1.3.1. Biyosorpsiyon Yöntemi	3
1.3.2. Aerobik Yöntem	4
1.3.3. Anaerobik Yöntem.....	4
1.4. Pirina	5
1.5. Adsorpsiyon.....	6
1.5.1. Adsorpsiyon Oluşum Mekanizması.....	6
1.5.2. Adsorpsiyon Türleri	7
1.5.3. Adsorpsiyon İzotermi	9
1.5.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	11
1.5.3.1.1. Langmuir İzotermi	12
1.5.3.1.2. Freundlich İzotermi.....	13
1.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	14
1.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	14
1.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	14

1.5.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	15
1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	15
2.MATERYAL VE METOT	19
2.1. Materyal	19
2.1.1. Pirina	19
2.1.2. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.1.3. DeneYlerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri	19
2.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	20
2.1.5. DeneYlerde Kullanılan Aletler	20
2.2. Metot	21
2.2.1. Pirinanın Hazırlanması	21
2.2.2. Adsorpsiyon DeneYleri	21
2.2.3.Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarının Hesaplanması.....	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
3.1.Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi.....	23
3.2.Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonun Etkisi.....	23
3.3.Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi.....	25
3.4.Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	28
3.5. Aktif Karbon Üzerine Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyon Etkisi	30
3.6.Pirina ve Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerin Karşılaştırılması	33
3.7. Pirina ve Aktif karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Diğer Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Karşılaştırılması	33
3.8.İzoterm İncelemeler	35
3.9.SEM Analiz	37
3.10. FT-IR İncelemeleri	38

3.11. Kinetik İncelemeler	39
3.12. Termodinamik İncelemeler	42
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
5. KAYNAKLAR	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

b	Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg)
C_{ads}	Adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu(mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_0	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik hız sabiti (dak ⁻¹)
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti (g/mg.dak)
k_i	Partikül içi difüzyon kinetik hız sabiti (mg/g.dak ²)
k	Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabit (mg/g)
L	Litre
K_c	Denge sabitidir
M:	Molarite (mol/L)
M_A	Boyar maddenin mol kütlesi (g/mol)
mg	Miligram
ml	Mililitre
N	Normalite
n	Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti (g/L)
nm:	Nanometre
Q_0	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) dir.
q_e	Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
ppm	Litredeki miligram miktarı (mg/L)
R^2	Korelasyon katsayısı
v	Çalışılan çözelti hacmi (L)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
λ_{max}	Boyar maddenin maksimum dalga boyu (nm)
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	Standart entalpi
ΔS	Standart entropi
W	Adsorbent miktarı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi.....	7
Şekil 1.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	10
Şekil 2.1. Remazol brillant blue R'nin molekül formülü.....	19
Şekil 3.1. Pirina tarafından Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T:50°C, C ₀ :80 mg/L, W/V:2,0 g/500 ml).....	25
Şekil 3.2. Pirina tarafından Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (T:50°C, C ₀ :80 mg/L, W/V:2,0 g/500 ml).....	27
Şekil 3.3. Pirina tarafından Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (pH= 3, C ₀ :80 mg/L, W/V:2,0 g/500 ml).....	29
Şekil 3.4. Aktif karbon tarafından Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T:50°C, pH:3, W/V:0,25 g/500 ml).....	31
Şekil 3.5. Pirina ve aktif karbon üzerine adsorplanan Remazol brillant blue R'nin farklı konsantrasyonlardaki maksimum q _t değerleri.....	33
Şekil 3.6. Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	35
Şekil 3.7. Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	36
Şekil 3.8. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri...37	
Şekil 3.9. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri.38	
Şekil 3.10. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	39
Şekil 3.11. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	40
Şekil 3.12. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Pirinanın elementel analiz sonuçları.....	6
Çizelge 2. 1. Remazol brillant blue R'nin fiziksel özellikleri.....	20
Çizelge 3.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	23
Çizelge 3.2. Farklı pH'larda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	26
Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklarda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	28
Çizelge 3.4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brillant blue R'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	30
Çizelge 3.5. Remazol Brillant Blue R'nin bazı adsorbentler üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin değerler.....	33
Çizelge 3.6. Remazol Brillant Blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri.....	42
Çizelge 3.7. Remazol Brillant Blue R'nin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	42

1.GİRİŞ

Dünyada yaklaşık yıllık 7×10^5 ton civarında boyar madde üretilmektedir ve piyasada yüz bin çeşit ticari boya mevcuttur. Bu boyar maddeler yaygın olarak tekstil, boya, kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde fazlaca kullanılan boyar maddeler genellikle toksik ve kanserojen etkiye sahiptirler. Bu yüzden endüstriyel atıkların ihtiva ettikleri boyar madde kirlilikleri istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Bu tür kirlilikler ile temas edildiğinde kanser, mutasyon ve cilt hastalıklarına sebep olabilirler (Acemioğlu, 2004). Ayrıca diğer canlı hayatına da olumsuz etki yapabilirler. Bu nedenle bu tür kirliliklerin bertaraf edilmesi insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir. Bu maksatla, bu tür boyar madde kirliliklerinin endüstriyel atıklardan giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Doğan ve Alkan, 2003). Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir. Bu yöntemlerle ilgili bazı bilgiler aşağıda açıklanmıştır.

1.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri arasında membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemler atık su arıtımında kolayca uygulanabilmektedir.

1.1.1. Membran Filtrasyonu

Bu yöntem boyaların atık sulardan arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir (Kocaer ve Alkan, 2002). Membran filtrasyonunun, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır (Cing, 2001). Bu yöntemin, diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır (Cing, 2001).

1.1.2. İyon Değişimi Yöntemi

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Weber, 1972).

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir.

1.1.3. Adsorpsiyon Yöntemi

Atık suların arıtılmasında adsorpsiyon metodu hem ucuz hem de etkili bir metot olarak göze çarpmakta ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir arıtım tekniğidir ve endüstriyel atık suların arıtılmalarında birçok uygulama alanlarına sahip olan bir prosestir. Ancak, adsorpsiyon yönteminde kullanılacak adsorbent maddenin etkili ve ekonomik olması arzu edilmektedir.

1.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtma yöntemleri arasında; flokülasyon, koagülasyon, fotokimyasal ve elektrokimyasal arıtma gibi yöntemler sayılabilir.

1.2.1. Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon Yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve koagülasyon, kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu amaçla en çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, Mg ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyalarda

ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

1.2.2. Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.2.3. Elektrokimyasal Yöntem

Asidik boyaların gideriminde kullanılan bu yöntem, alüminyum ya da demir bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendiliğinden çökebilir ve bu çökeltme, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökeltmeden daha iyi bir şekilde meydana gelebilir (Cing, 2001). Bu yöntem, renk, toplam organik karbon, askıda katı madde ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak, bu teknoloji, elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olmasına neden olma gibi dezavantajlara sahiptir (Naumczyk ve ark., 1996).

1.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemler arasında biyosorpsiyon, aerobik ve anaerobik yöntemler sayılabilir. Bu yöntemlerle ilgili bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Biyosorpsiyon Yöntemi

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'sına bağlı olarak aktif ya da pasif alınımı olarak tanımlanır. Pasif alınım, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınım ise, kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında stoplazmaya taşınım ve stoplazmadaki

protein, lipit gibi yapılara bağlanma şeklinde olur. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kertmen, 2006).

1.3.2.Aerobik Yöntem

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Atık suda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenmemektedir ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindedir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır (Willmott ve ark., 1998).

1.3.3.Anaerobik Yöntem

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson ve ark., 2001).

Bu tez çalışmasında, ekonomik açıdan pek bir değeri olmayan ve bir zeytinyağı fabrikası atığı olan zeytin posasının (pirina) boyar maddeleri adsorplamada bir adsorbent olarak kullanılabileceği adsorpsiyon yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Boyar madde olarak Remazol brilliant blue R boyası seçilmiştir. Bu nedenle pirina ve adsorpsiyon hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.4. Pirina

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan katı üründür. Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Eski Roma zamanlarında yabancı otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Pirina düşük maliyetle oldukça büyük miktarlarda elde edilebilir. Bitkisel yağlar ve pirina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Yakıt, gübre, büyük baş hayvanlar için yem olarak hatta bitümlle karıştırıldığında yol yapımında kullanılan katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım alanı yüksek enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımınıdır. Örneğin, Ürdün’de preslenen pirina, evlerde ve güç fırınlarında yakıt olarak kullanılırken diğer taraftan ticari olarak satılan mangal kömürleri de kuru pirina içerir (Demirtepe, 2008). Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere de bağlı olmak üzere pirinanın ısı değeri değişse de pirinanın yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır (Güneysu, 2003).

Bu ürünlerin içeriklerinde kükürt oranının çok az bulunması sebebiyle çevre dostu yakıtlardır. Geçmişte çok fazla değerlendirilmeyen bu ürünler enerji fiyatlarındaki hızlı artışa ve çevresel sorunların artmasına paralel olarak giderek daha fazla kullanılmaya başlanacaktır.

Pirina %10-35 nem, %6-15 yağ, %7-13 protein, %32-42 karbonhidrat, %27-42 selüloz ve %3-8 külden oluşmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip olan pirina, bir miktar da yağ içermektedir. Pirinadan çözücü ekstraksiyon ile yağ elde edilmeden önce içeriğindeki nemin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kurutma işleminden sonra içermiş olduğu nem %5-8 değerindedir (Doymaz ve ark., 2004).

Pirinin elemental analiz sonuçları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Pirinin elementel analiz sonuçları

Element	Miktar (%)
C	53,230
O	37,389
H	7,132
N	2,249

1.5. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilir. (Sarıkaya, 2000) Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanır (Choy, 1999). Sıvıların, bir katının yüzeyindeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına ise kılcal yoğunlaşma denir.

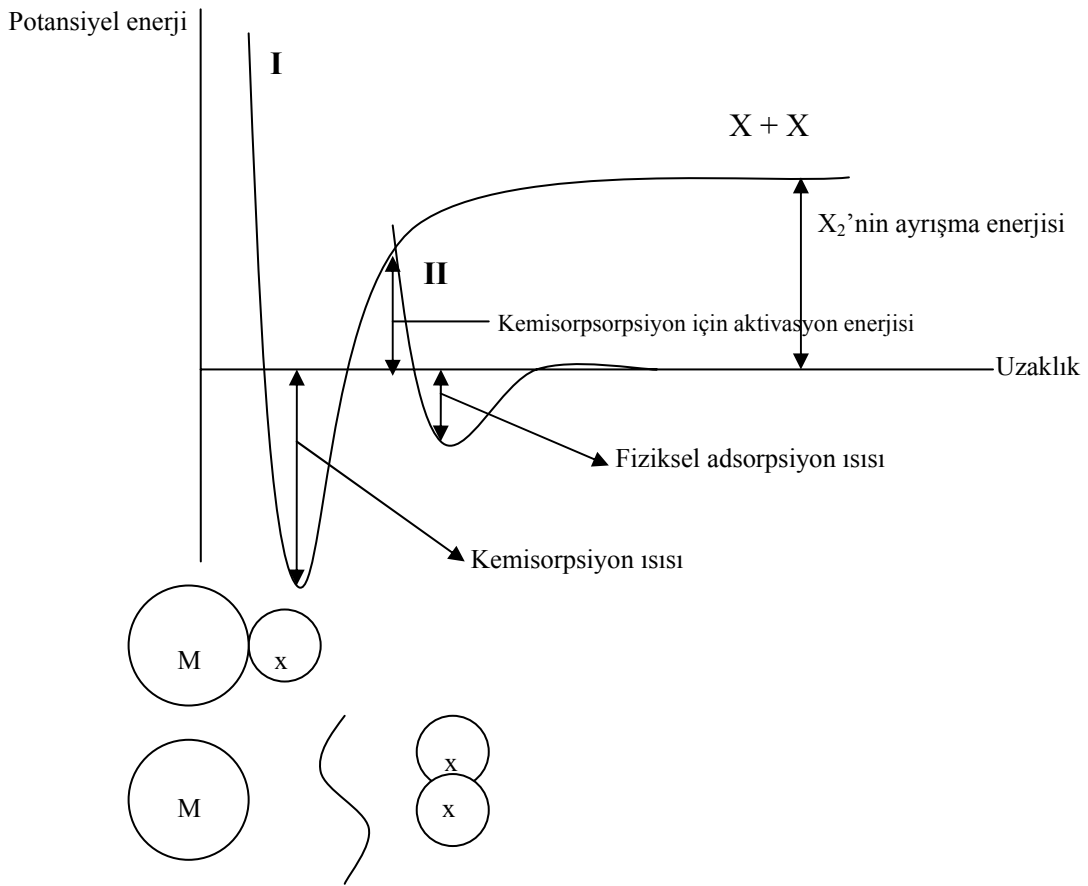
1.5.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Bu olay, sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma

olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon genellikle kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

1.5.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait potansiyel enerji diyagramı aşağıda Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Smith, J.M, 1981 Chemical Engineering Kinetics., London)



Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Şekil 1.1.’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrisi ile gösterilmiştir. Di atomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayı incelendiğinde yukarıdaki durumlar söz konusu olur. Şekil 1.1.’de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I- eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II- eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I

ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir eşitsizlik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda di atomik gazı ayırır. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir (Hazırbulan, 2006).

Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıda sıralanmıştır.

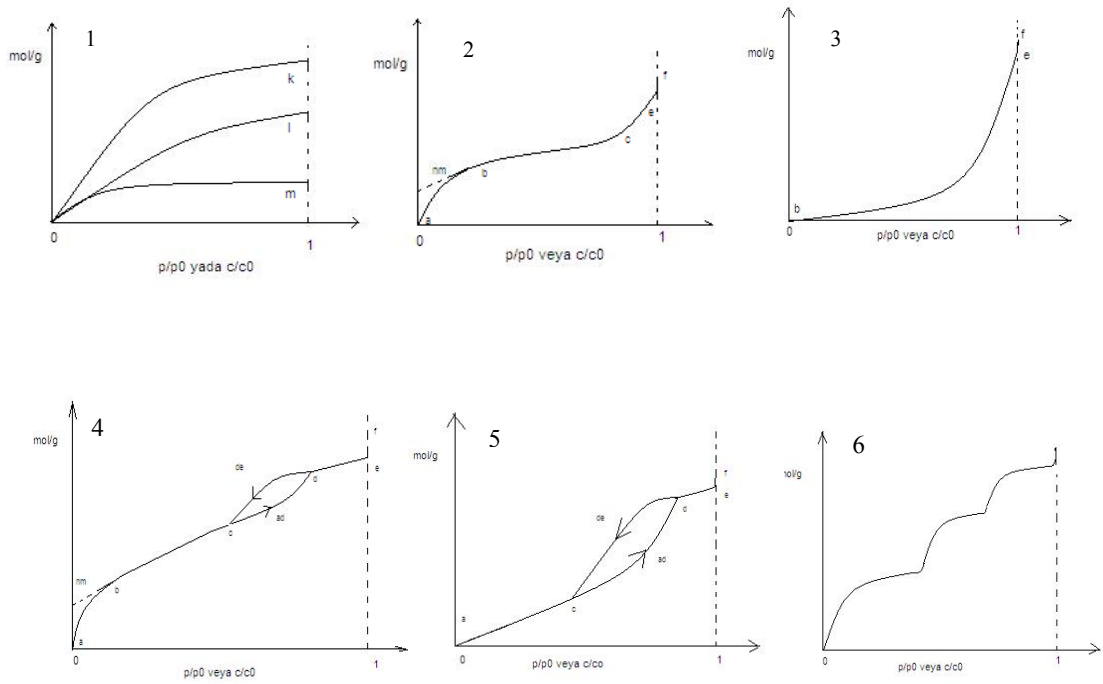
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür (Smith, 1981).
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Kılıç, 2004).

1.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2 de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözümlenmiş adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doymuş buhar basıncını c^0 ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

Şekil 1.2.'deki 1 eğrisi; monomoleküler yani tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon izotermine işaret edip k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolar ve adsorpsiyon tamamlanır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olur. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermeleri yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermeleri k, l, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

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

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

4 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

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

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

1.5.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için bilim adamları tarafından birçok izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, Khan, Sips, Toth izotermi şeklinde sıralanabilir. Ancak bu çalışmada en çok kullanılan ve yaygın olan Langmuir ve Freundlich izotermi irdeleneceğinden, bu modellerle ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.5.3.1.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
4. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
5. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
6. Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
7. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
8. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
9. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur (Mckay, 1989; Albayrak, 1990).

Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilir.

$$q_e (x/m) = Q_0 \cdot b C_e / (1 + b C_e) \quad (1.5.3.1.1.1)$$

eşitlik düzenlenirse

$$C_e / q_e = 1 / Q_0 \cdot b + C_e / Q_0 \quad (1.5.3.1.1.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), x : Adsorplanan madde miktarı (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), C_e Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), b Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti(mg/g) dir.

Burada, C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla Q_0 ve b sabitleri bulunur. (Gündoğan ve ark. 2004, Acemioğlu ve Alma 2004) Q_0 grafiğin eğiminden, b ise y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

1.5.3.1.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. (Freundlich, 1906) Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ıssının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. (Adamson, 1997) Freundlich, çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir. (Freundlich, 1926)

$$q_e (x/m) = k.C_e^{1/n} \quad (1.5.3.1.2.1)$$

bu denklemin lineerize hali

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \quad (1.5.3.1.2.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), x : Adsorplanan madde miktarı (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), k : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit, n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir. Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla k ve n sabitleri bulunur. (Gündoğan ve ark., 2004, Acemioğlu ve Alma 2004) Grafiğin eğiminden n , y eksenini kestiği noktadan k hesaplanır. Freundlich izotermi, heterojen yüzeydeki adsorpsiyona işaret eder. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği

durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk görülebilir. Ayrıca yüzeyde adsorbentin rastgele adsorplandığına işaret eder. Yani belli homojenliğin olmadığı durum söz konusudur. (Anjos ve ark., 2002)

1.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-second order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

1.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) \cdot t \quad (1.5.4.1.1)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dak^{-1}), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

1.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve McKay, 1999). Bu model,

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (1.5.4.2.1)$$

Burada, q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 : Hız sabiti (g/mg. min) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve

teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesiminden ve eğiminden hesaplanır.

1.5.4.3.Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşığıdaki gibi ifade edilir (Weber, 1963; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (1.5.4.3.1)$$

Burada, k_i : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^2$), C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktası değerine eşittir.

1.5.5.Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon esnasında oluşan entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşığıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Acemioğlu, 2004).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.5.5.1)$$

$$\ln K_c = - \Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (1.5.5.2)$$

Burada, ΔG° : Standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° : Standart entalpi ve ΔS° standart entropidir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = C_{\text{ads}} / C_e \quad (1.5.5.3)$$

şeklinde ifade edilir. (Yadava ve ark., 1991; Acemioğlu ve Alma, 2001) Burada, C_{ads} : denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözültü ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

Remazol brillant blue R ve pirina ile yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Bilir M. (2009), yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmada, adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Remazol brillant blue R boyasının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun azaldığı, sıcaklık arttıkça ise adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. Ayrıca pH=3'te adsorpsiyonun maksimum olduğu bulunmuştur. İzoterm incelemelerine göre, safranin ve Remazol brillant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Kinetik incelemelerden, safraninin ve remazol brillant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Ömeroğlu Ç. (2007), bir katyonik yüzey aktif madde (dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür) ile bentoniti modifiye ederek sulu çözülden adsorpsiyon yöntemi ile bir sentetik tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19 (RM19)'un giderimini araştırmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon üzerine pH, etkileşim süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir ve bentonitin bir yüzey aktif madde ile modifikasyonunun olup olmadığı elementel analiz ve FTIR spektroskopik yöntemleri ile test edilmiştir. DTMA bentonit üzerine RM19'un en fazla adsorpsiyonu yaklaşık pH=1,5'ta gözlenmiştir. Kinetik ve izoterm incelemelerinden, DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyonunun en iyi yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik verilerinden, Gibbs serbest enerjisi negatif bulunmuştur.

Güneysu S. (2003), pirinanın piroliz koşullarında değişen sıcaklıklarda (500-800 °C) karbonizasyonunu sağlamıştır. Yüzey alanını arttırmak için ise %5 ile %25 arasında değişen oranlarda ZnCl₂ ilavesiyle aktivasyonu sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (BET) ölçülmüş ve en yüksek 437 m²/g yüzey alanına 700 °C sıcaklıkta ve %10 ZnCl₂ ilavesiyle ulaşılmıştır. Üretilen aktif karbonla uçucu yağ asitlerinden olan asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asitin giderim verimleri araştırılmıştır. Çalışmada, Freundlich ve Langmuir izotermeleri incelenmiştir ve sonuçta

bu üç asitin pirinadan üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonun en iyi Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.

Ramsay ve Nguyen (2002), *T.versicolor* mantarının Congo Red, Amaranth, Tropaeolin, Remazol Blue 15, Remazol Black 5, Cibacron brilliant Red 36-P, Cibacron brilliant yellow 3B-A ve Remazol brilliant blue R boya ları üzerindeki renk giderimi etkisini araştırmışlardır. Bu çalışma 2 g/L glukoz ve 30-55 mg/L boya içeren sentetik besi yerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler sonucunda Amaranth, Tropaeolin O, Congo Red, Remazol blue 15 ve Remazol black 5'in sırasıyla 3,5; 24,8; 22; 20 ve 48 saat sonra tamamen renklerinin giderildiği tespit etmişlerdir. Fakat Cibacron brilliant red 36-P, Cibacron brilliant yellow 3B-A ve Remazol brilliant blue R boya larının renklerinin kısmen giderildiği belirlemişlerdir.

Aziza ve arkadaşları (2009), pirina üzerine kadmiyum (Cd^{+2}) ve safraninin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi ve konsantrasyon etkisi araştırmışlardır. Adsorpsiyonun 15. dakikada dengeye ulaştığı ve pH 'dan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. İzoterm incelemelerine göre, pirina üzerine safranin ve kadmiyum adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Kinetik incelemelerden, adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden modele uyduğu tespit etmişlerdir.

Uğurlu ve arkadaşları (2008), pirinanın bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin ettikten sonra $ZnCl_2$ empreyne etmişlerdir. Daha sonra yüksek sıcaklıklara tabi tutarak N_2 altında karbonlaştırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. $650\ ^\circ C$ 'de pirinadan elde edilen aktif karbonla, remazol red B boyasının adsorpsiyonu incelemişlerdir. Adsorpsiyonun en iyi pH 3-4'te olduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun 60. dakikada dengeye ulaştığı ve Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlemişlerdir. Ayrıca kinetik incelemelere göre en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit etmişlerdir.

Akyıldız H.(2007), pirinayı N_2 gazı ortamında H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon uygulanması neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbonu üretmiştir. Derişim etkisinin incelendiği bu çalışma sonucunda %50'lik H_3PO_4 derişim ile empreyne edilen zeytin çekirdeğinden, gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı

olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip aktif karbon üretilmiştir. %65'lik derişim ile üretilen aktif karbonun, daha büyük gözenek boyutuna sahip olduğu bulunmuştur.

Xue ve arkadaşları (2009), bazik oksijen fırın cürufu ile Remazol brilliant Blue R'nin adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmada, adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonunun sıcaklık arttıkça arttığını belirlemiştir. Ayrıca pH=2'de adsorpsiyonun maksimum olduğu bulmuşlardır. İzoterm incelemelerine göre Remazol brilliant blue R'nin en iyi Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uyduğu belirlemiştir. Kinetik incelemelerden en iyi yalancı birinci dereceden kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine uygunluk tespit etmişlerdir.

Santos ve arkadaşları (2008), metal hidroksiller tarafından oluşan ve endüstriyel atık olan çamur ile Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon üzerine pH ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. pH 4,7 ve 10'da çalışılmış ve maksimum adsorpsiyonun pH=4'de olduğunu tespit etmişlerdir. Sıcaklık 25 °C ve 35 °C'de çalışılmış, artan sıcaklık ile adsorpsiyonun azaldığı belirtmişlerdir. İzoterm incelemelerine göre, Remazol brilliant blue R'nin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu ve kinetik incelemere göre ise, en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulmuşlardır.

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Pirina

Deneyleerde kullanılan pirina Kilis ilinde bulunan özel bir zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir.

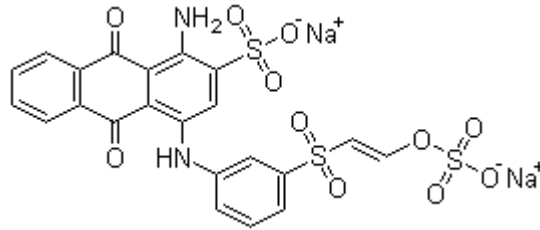
2.1.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃) ve Remazol brillant blue R kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

2.1.3. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri

Remazol brillant blue R boyar maddesi Kahramanmaş'taki Arsan Tekstil aracılığıyla Dyestar'dan temin edilmiştir.

Remazol brillant blue R'nin molekül yapısı Şekil 2.1'de bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Bilir, 2009).



Şekil 2. 1. Remazol brillant blue R'nin molekül formülü

Çizelge 2. 1. Remazol brillant blue R'nin fiziksel özellikleri

Yaygın adı	Remazol brillant blue R
Diğer adı	Reaktif Blue
Sınıfı	Asidik
Etanolde çözünürlük	İyi
Sudaki çözünürlük	İyi
Renk indeks numarası	61200
λ_{\max}	593 nm
Renk	Mavi
Molekül ağırlığı	626,54
Molekül formülü	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$

2.1.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 500 ppm'lik (mg/L'lik) stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) boya çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

2.1.5. Deneylerde Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (PG Instruments, T80 UV-Visiblespektrofotometre); Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (WiseTis); Belirli bir sıcaklık ve karıştırma hızında adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.

pH Metre (CPC-501); Boya çözeltilerin pH'nın ayarlanmasında kullanıldı.

Santrifüj (Nüve NF 200); Numunelerdeki adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı.

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

Otomatik Sarsak Elek (Retch, AS200); Pirinanın istenilen tanecik boyutunda elde edilmesi için kullanıldı.

Cam Malzemeler; Deneyleerde çeşitli ebatlarda erlen mayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Pirinanın hazırlanması

Pirina 100 mesh'lik moleküler eleklerle elendi. Saf suyla yıkandı ve kurutuldu. Remazol Brilliant Blue R boyasının pirina üzerine adsorpsiyonunun çok az olduğu görüldü. Bunun nedeni anyonik yapıda olan Remazol Brilliant Blue R ile pirinanın yapısındaki OH gruplarının birbirlerini itmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle yer fıstığı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesini artırmak için pirina 0,5 M HNO₃ ile yaklaşık 3 dakika karıştırıldı süzöldü tekrar saf suyla yıkandı süzöldü. Etüvde 100 °C'de 5 saat kurutuldu. Pirina deney için kullanıma hazır hale getirildi.

2.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, pirina/boyar madde çözeltisi oranı (W/V); 2,00 g/500 ml olarak çalışıldı. Deneyler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 3'er mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 3000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorbansları, UV-Visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}), Remazol brilliant blue R için 593 nm'de ölçöldü. Adsorpsiyonun üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler değişik konsantrasyonlarda 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için 50 °C'de ve pH=3'te gerçekleştirildi. Boyar maddelerin pirina tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, pH 3, 5, 7 ve 9'da çalışıldı. pH çalışmaları da; 50 °C'de ve 80 mg/L konsantrasyonda gerçekleştirildi. Boyar maddelerin pirina tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi pH=3 ve 80 mg/L baz alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C'de çalışıldı.

2.2.3. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_t (x / m) = (C_0 - C_e) \cdot V/W \quad (2.2.3.1)$$

Burada; q_t : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), x : Adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m : Adsorbentin kütlesi (g), C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V : Kullanılan çözülti hacmi (L), W : Kullanılan adsorbentin miktarı (g) dır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sulu çözeltiden Remazol brillant blue R' nin adsorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılması için pirina adsorbent olarak kullanıldı. Bu boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'nın etkileri deneysel olarak incelendi.

3.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Pirina kullanılarak Remazol brillant blue R'nin sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıklarında (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240. dak) incelendi. Elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda çizelgelerde gösterildi.

3.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Pirina yüzeyine Remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 50 °C'de ve pH=3'te gerçekleştirildi. Elde edilen bulgular aşağıda Çizelge 3.1'de verildi.

Çizelge 3.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

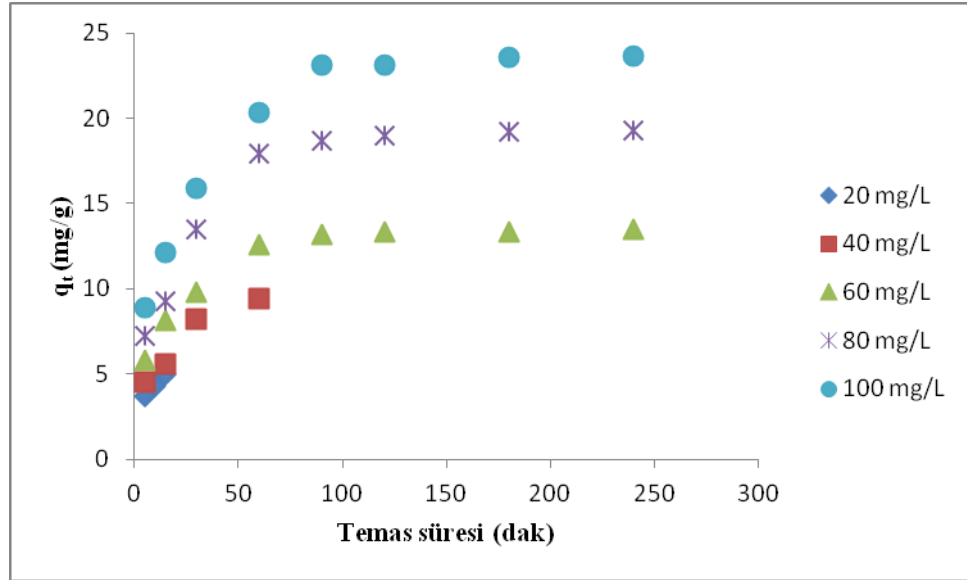
20 mg/L					40 mg/L				
t	C _e	C _{ads}	q _t	% Ads	t	C _e	C _{ads}	q _t	% Ads
(dak)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)		(dak)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
5	5,101	14,899	3,725	74,495	5	22,021	17,979	4,495	44,948
10	2,821	17,179	4,295	85,895	15	17,653	22,347	5,587	55,867
15	0,215	19,785	4,950	98,925	30	7,043	32,957	8,239	82,392
30	0	20,000	5,000	100	60	2,425	37,957	9,394	93,937
					90	0	40,000	10,000	100

Çizelge 3.1. (devam) Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

60 mg/L					80 mg/L				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	37,072	22,928	5,732	38,213	5	51,029	28,921	7,243	36,214
15	27,663	32,337	8,084	53,895	15	42,955	37,045	9,261	46,306
30	21,188	38,812	9,703	64,687	30	26,124	53,876	13,469	67,345
60	10,16	49,840	12,460	83,067	60	8,269	71,731	17,933	89,664
90	7,731	52,269	13,244	87,115	90	5,312	74,688	18,672	93,360
120	7,023	52,977	13,350	88,295	120	4,061	75,939	18,985	94,924
180	6,944	53,056	13,264	88,420	180	3,265	76,735	19,184	95,920
240	6,508	53,492	13,373	89,150	240	2,840	77,160	19,290	96,450

100 mg/L				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	64,540	35,460	8,865	35,460
15	51,577	48,423	12,106	48,423
30	36,414	63,586	15,896	63,586
60	18,705	81,295	20,324	81,295
90	7,478	92,522	23,131	92,522
120	7,372	92,638	23,159	92,638
180	5,742	94,258	23,565	94,258
240	5,480	94,520	23,630	94,520

Çizelge 3.1.'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan Remazol brilliant blue R mitarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Pirina yüzeyine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:50°C, pH:3, V/W:500 ml/2,0 g)

Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyon düzenli bir artış göstermekte ve zaman ilerledikçe maksimum değere ulaşmaktadır. Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonunun düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlandığı görülürken, yüksek konsantrasyonlarda daha uzun sürelerde tamamlandığı gözlenmiştir. Yani, adsorpsiyonun önemli derecede zaman ve konsantrasyona bağımlı olduğu görülmüştür. Örneğin, 20 ve 40 mg/L'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 30. dakikada 5,00 mg/g (% 100) ve 90.dakikada 10 mg/g (% 100) iken, 60 ppm'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 240. dakikada 13,373 mg/g (% 89,150), 80 mg/L'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 240. dakikada 19,290 mg/g (% 96,450), 100 mg/L'lik konsantrasyon için ise maksimum adsorpsiyon 240.dakikada 23,630 mg/g (% 94,520) olarak belirlenmiştir. Artan konsantrasyonla adsorpsiyonun arttığı görülürken, % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

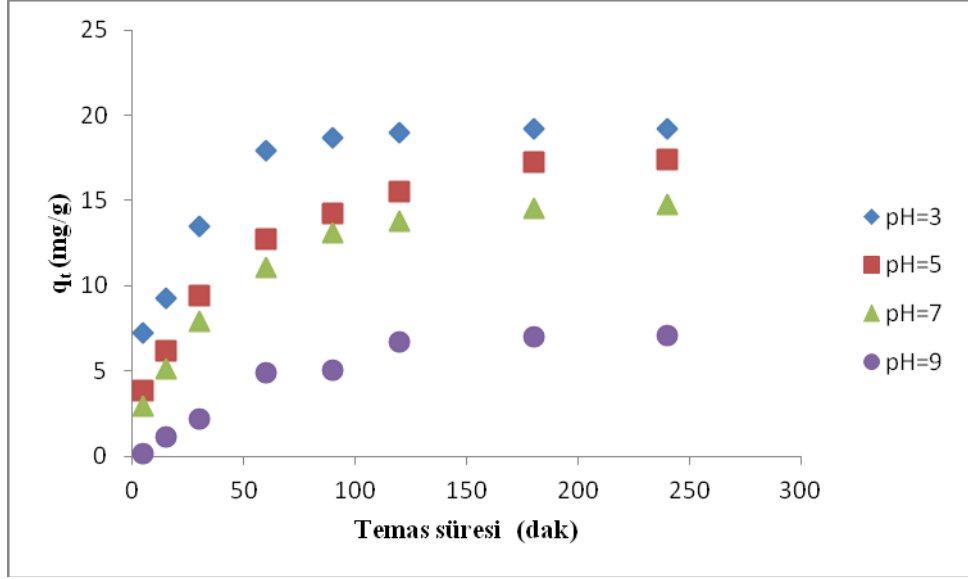
3.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Pirina kullanılarak Remazol brilliant blue R' nin adsorpsiyonunda pH' nın etkisi, 80 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve 50 °C' de incelendi. Elde edilen bulgular aşağıda Çizelge 3.2.'de gösterildi.

Çizelge 3.2. Farklı pH'larda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

pH=3					pH=5				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	51,029	28,921	7,243	36,214	5	64,562	15,438	3,859	19,297
15	42,955	37,045	9,261	46,306	15	55,123	24,877	6,219	31,096
30	26,124	53,876	13,469	67,345	30	42,202	37,798	9,449	47,247
60	8,269	71,731	17,933	89,664	60	29,08	50,92	12,73	63,65
90	5,312	74,688	18,672	93,360	90	23,167	56,833	14,208	71,041
120	4,061	75,939	18,985	94,924	120	17,822	62,178	15,545	77,722
180	3,265	76,735	19,184	95,918	180	10,98	69,02	17,255	86,275
240	2,840	77,160	19,290	96,450	240	10,43	69,57	17,393	86,963
pH=7					pH=9				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	68,343	11,657	2,914	14,571	5	79,232	0,768	0,192	0,96
15	59,444	20,556	5,139	25,695	15	75,593	4,407	1,102	5,509
30	48,263	31,737	7,934	39,671	30	71,272	8,728	2,182	10,91
60	35,827	44,173	11,043	55,216	60	60,354	19,646	4,911	24,557
90	27,498	52,502	13,125	65,627	90	59,672	20,328	5,082	25,41
120	24,76	55,24	13,81	69,05	120	53,190	26,81	6,702	33,512
180	21,908	58,092	14,523	72,615	180	52,052	27,948	6,987	34,935
240	20,852	59,148	14,787	73,935	240	51,71	28,29	7,073	35,363

Çizelge 3.2.'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan Remazol brillant blue R'nin zamana bağlı olarak farklı pH değerlerindeki değişimi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Pirina yüzeyine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T:50 °C, C₀:80 mg/L, V/W:500 ml/2,0 g)

Yüksek oranda adsorpsiyon yüksek konsantrasyonlarda da meydana geldiği için pH etkisinin incelenmesinde 80 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu baz olarak alındı. Şekilden de görüldüğü gibi pH'nın artmasıyla adsorpsiyonda azalma görülmüştür. Yani en fazla adsorpsiyon pH= 3'te, en düşük adsorpsiyon pH= 9'da gözlenmiştir. Her bir pH'da ilk dakikalardan itibaren adsorpsiyonun düzenli bir şekilde arttığı ve 240. dakikada ise maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Ayrıca pH arttıkça maksimum adsorpsiyon daha uzun sürede erişilmiştir. Örneğin, pH= 3'te maksimum adsorpsiyon 19,290 mg/g (% 96,450) ve pH=9'da ise 7,073 mg/g (% 35,363) olarak belirlenmiştir. Artan pH ile adsorpsiyonun azalmasının nedeni; yüksek pH da ortama salınan fazlaca hidroksil iyonlarından dolayı adsorbent yüzeyi biraz daha negatif hale gelmekte ve negatif yüklü Remazol birillant blue R'nin molekülleri ile arasında itmeler söz konusu olabilmektedir. Bu da adsorpsiyonun azalmasına neden olabilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

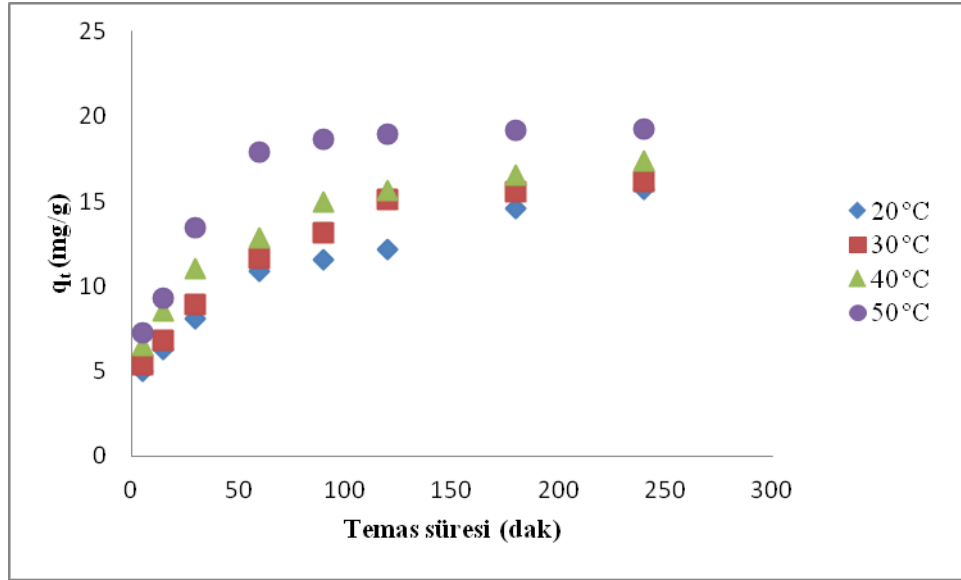
Pirina yüzeyine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu sıcaklığın etkisi 80 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH= 3'te incelendi. Elde edilen bulgular aşağıda Çizelge 3.3.'de gösterildi.

Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklarda Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

20 °C					30 °C				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	59,92	20,08	5,020	25,100	5	57,739	22,261	5,393	27,826
15	54,87	25,13	6,283	31,412	15	52,28	27,720	6,814	34,650
30	47,52	32,48	8,120	40,600	30	44,433	35,567	8,880	44,459
60	36,37	43,63	10,908	54,537	60	33,516	46,484	11,651	58,105
90	33,85	46,15	11,538	57,687	90	26,124	53,876	13,150	67,345
120	31,21	48,79	12,198	60,987	120	20,437	59,563	15,067	74,454
180	17,08	62,92	15,730	73,050	180	17,674	62,326	15,591	77,907
240	16,85	63,15	15,788	78,650	240	15,220	64,780	16,195	80,981

40 °C					50 °C				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	53,989	26,011	6,503	32,514	5	51,029	28,971	7,243	36,214
15	45,981	34,019	8,505	42,524	15	42,955	37,045	9,261	46,306
30	36,017	43,983	10,996	54,979	30	26,124	53,876	13,469	67,345
60	28,753	51,247	12,812	64,058	60	8,269	71,731	17,933	89,664
90	20,096	59,904	14,976	74,88	90	5,312	74,688	18,672	93,360
120	17,458	62,542	15,635	78,177	120	4,061	75,939	18,987	94,924
180	13,85	66,15	16,538	82,688	180	3,265	76,735	19,184	95,919
240	10,499	69,501	17,375	86,876	240	2,840	77,160	19,290	96,450

Çizelge 3.3.'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan Remazol brilliant blue R'nin miktarının bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Pirina yüzeyine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH= 3, C₀:80 mg/L, V/W:500 ml/2,0g)

Şekil 3.3. pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. İlk dakikalardan itibaren 20 ve 30 °C'de adsorpsiyon yavaş ilerlerken 40 ve 50 °C'de daha hızlı ilerlemekte ve daha kısa sürede maksimum seviyeye ulaşmaktadır. En düşük adsorpsiyonun 20 °C'de, en yüksek adsorpsiyonun ise 50 °C' de meydana geldiği görüldü. Örneğin; 20, 30, 40 ve 50 °C'de 5. dakikadaki adsorpsiyonlar sırasıyla 5,020 mg/g (% 25,1), 5,393 mg/g (% 27,826), 6,503 mg/g (% 32,514) ve 7,243 mg/g (% 36,214) olarak tespit edildi. Bu sıcaklıklardaki 240. dakikadaki maksimum adsorpsiyonlar ise sırasıyla 15,730 mg/g (% 78,650), 16,196 mg/g (% 80,981), 17,160 mg/g (% 86,876) ve 19,290 mg/g (% 96,450) olarak belirlendi. Bu değerlere dikkat edilirse 20 °C'de maksimum adsorpsiyon 15,730 mg/g, (% 78,650) iken 50 °C' de 19,290 mg/g (% 96,450)'dır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın önemli bir etkisinin olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun artan sıcaklıkla artması, boyar madde moleküllerinin hızının artmasına atfedilir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta

adsorbent yüzeyinde açılma ve yüzeyin iç kısımlarına daha fazla moleküllerin girmesiyle ilişkilendirilebilir.

3.5. Aktif Karbon Üzerine Remazol Brilliant Blue R' nin Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

Remazol brilliant blue R'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonları için, aktif karbon/Remazol brilliant blue R oranı sırasıyla 0,25 g/500 ml, 0,5 g/500 ml, 1,0 g/500 ml, 1,5 g/500 ml olacak şekilde çalışıldı. Adsorpsiyon 0,5 g/500 ml, 1,0 g/500 ml, 1,5 g/500 ml oranlarında çok kısa bir sürede (1. dak. içerisinde) bittiği için, adsorpsiyon 0,25 g/500 ml oranı baz alınarak pH=3'te ve 50 °C çalışıldı. Elde edilen bulgular aşağıda verilen Çizelge 3.4.'te gösterildi.

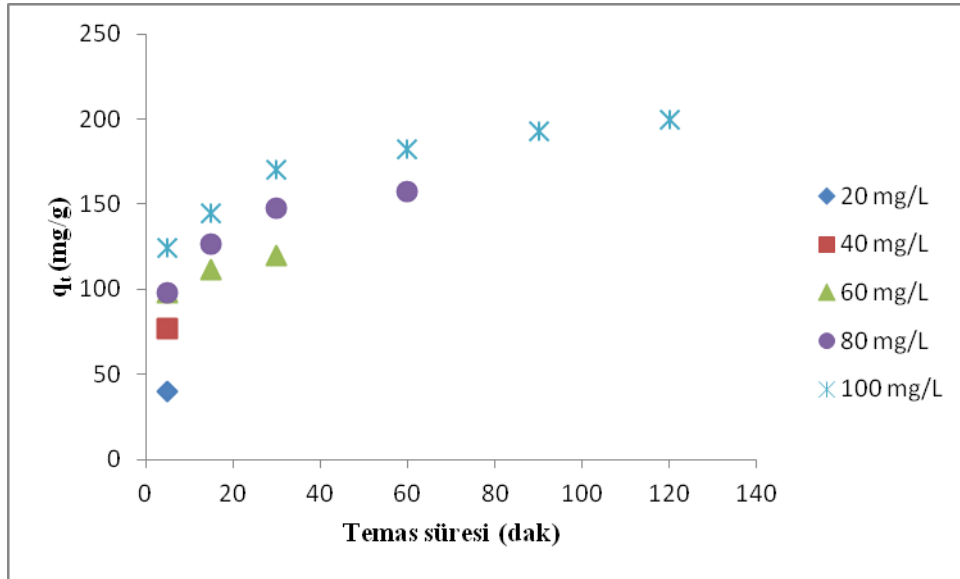
Çizelge 3.4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brilliant blue R'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

20 mg/L					40 mg/L				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	% Ads
5	0	20	40	100	5	1,518	38,482	76,964	96,21
					15	0	40	80	100
60 mg/L					80 mg/L				
t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	% Ads	t (dak)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	% Ads
5	11,101	48,899	97,798	81,498	5	30,9	49,100	98,200	61,37
15	4,089	55,911	111,822	93,185	15	16,684	63,316	126,632	79,14
30	0,2774	59,720	119,445	99,538	30	6,336	73,664	147,328	92,08
60					60	1,104	78,896	157,792	98,62

Çizelge 3.4. (devam) Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Remazol brilliant blue R'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

t (dak)	100 mg/L			
	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _t (mg/g)	% Ads
5	37,687	62,313	124,626	62,31
15	27,617	72,383	144,766	72,38
30	14,770	85,230	170,46	85,23
60	8,750	91,250	182,5	91,25
90	3,720	96,280	192,56	96,28
120	0,277	99,723	199,446	99,72

Çizelge 3.4.'deki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan Remazol brilliant blue R'nin miktarlarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonuyla değişimi Şekil 3.4'te gösterilmiştir



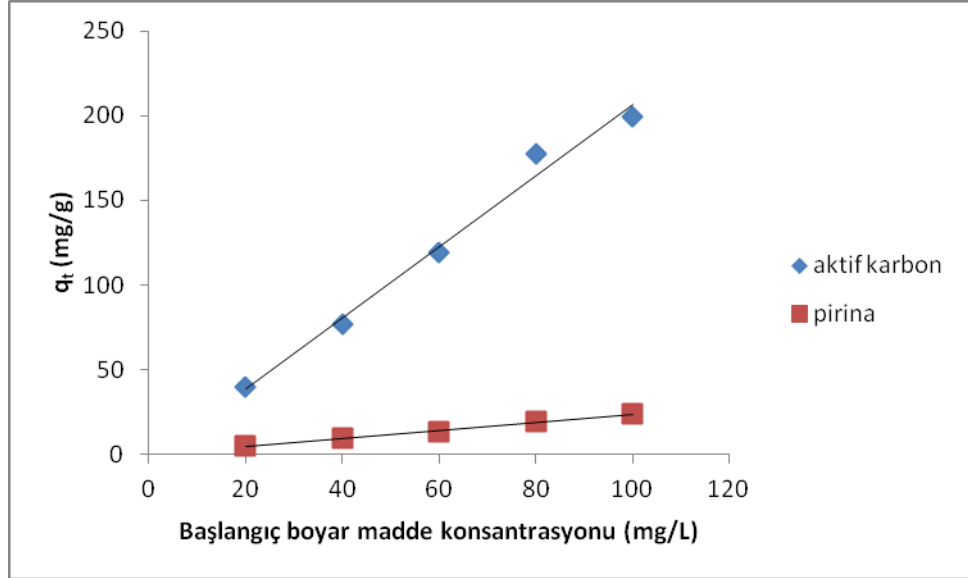
Şekil 3.4. Aktif karbon yüzeyine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:50°C, pH:3, V/W:500 ml/0,25 g)

Şekil 3.4.'de görüldüğü gibi Remazol brilliant blue R'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlandığı görülürken, yüksek konsantrasyonlarda daha uzun sürelerde tamamlandığı gözlenmiştir. Yani,

adsorpsiyonun önemli derecede zaman ve konsantrasyona bağımlı olduğu görülmüştür. Örneğin, 20 ve 40 mg/L'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 5. dakikada 40,00 mg/g (% 100) ve 15.dakikada 80 mg/g (% 100) iken, 60 mg/L'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 30. Dakikada 119,445 mg/g (% 99,538), 80 mg/L'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 60.dakikada 157,792 mg/g (% 98,62), 100 mg/L'lik konsantrasyon için ise maksimum adsorpsiyon 120.dakikada 199,446 mg/g (% 99,723) olarak belirlenmiştir.

3.6. Pirina ve Aktif Karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerini mukayese etmek için, tüm konsantrasyonlarda (20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L), pH=3'te ve 50 °C'de çalışıldı. Elde edilen bulgular aşağıda Şekil 3.5.'de verildi.



Şekil 3.5. Pirina ve aktif karbon yüzeyine adsorplanan Remazol brilliant blue R'nin farklı konsantrasyonlardaki maksimum q_t değerleri

Şekil 3.5.'e dikkat edilirse başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça hem pirinanın hem de aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitesinde (q_t değerlerinde) bir artış gözlenmiştir. Ancak Şekil 3.5'dende görüldüğü gibi aktif karbonun pirinaya göre çok daha etkili olduğu görülmektedir. Örneğin 100 mg/L'lik boyar madde çözeltisinden adsorpsiyon pirinanın deneysel adsorpsiyon kapasitesi 23,630 mg/g iken aktif karbonun 199,446 mg/g bulunmuştur.

3.7. Pirina ve Aktif karbonun Adsorpsiyon Kapasitelerinin Diğer Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Karşılaştırılması

Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonu için Pirina ve aktif karbonun deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin bazı adsorbentlerin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile mukayesesi Çizelge 3.5.'de gösterildi.

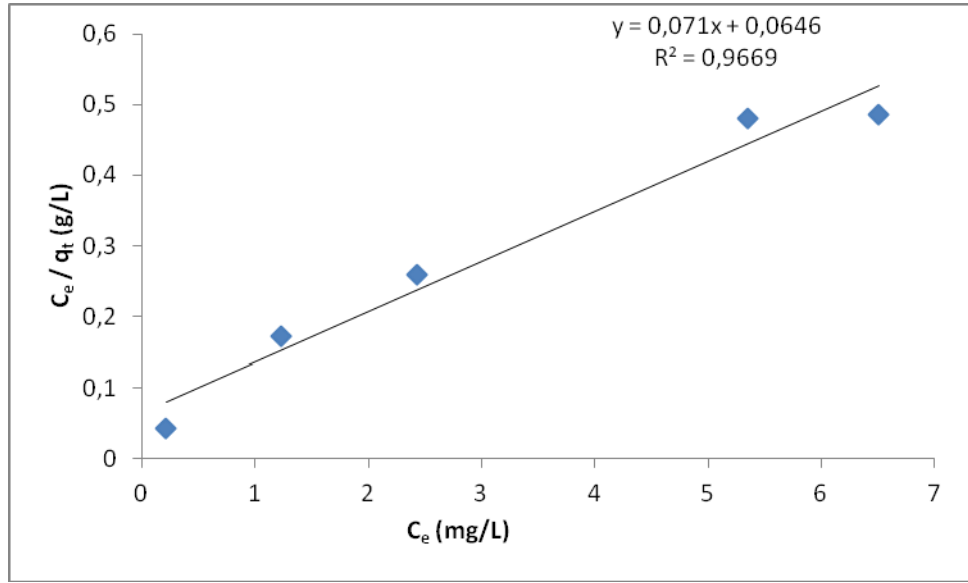
Çizelge 3.5. Remazol Brilliant Blue R'nin bazı adsorbentler üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin değerler

Deneysel adsorpsiyon	Deneysel şartlar	Biosorbent	Referans
23,63 (94,52)	$C_0=100$ mg/L, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=500$ ml, $W=2.0$ g	Pirina	Bu çalışma
199,45 (99,72)	$C_0=100$ mg/L, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=500$ ml, $W=0.25$ g	Aktif karbon	Bu çalışma
5,0 (100)	$C_0=50$ mg/L, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=10$ ml, $W=0,10$ g	Yer fıstığı kabuğu köpüğü	Bilir, 2009
9,34 (62)	$C_0=150$ mg/L, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=10$ ml, $W=0,10$ g	Yer fıstığı kabuğu köpüğü	Bilir, 2009
49,35 (98.70)	$C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$, $V=100$ ml, $W=0,10$ g	Aktif pine cone	Geçgel, 2011
9,41 (94.10)	$C_0=50$ mg/L, $T=40^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=50$ ml, $W=0,25$ g	Yer fıstığı kabuğu	Şakalar, 2010
9,35 (93.50)	$C_0=50$ mg/L, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $V=50$ ml, $W=0,25$ g	Yer fıstığı kabuğu kömürü	Şakalar, 2010
12,59 (25.18)	$C_0=100$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=\text{Doğal pH}$ $V=100$ ml, $W=0,20$ g	Corn corb aktif karbon	Ahmad, 2011
45,70 (83.73)	$C_0=150$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$, $V=100$ ml, $W=0,0534$	Immobilize aktif S.quadricauda	Ergene, 2009
47,90 (90.28)	$C_0=150$ mg/L, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$, $V=100$ ml, $W=0,0513$	Immobilize ısıtılmış Inaktif S.quadricauda	Ergene,2009
53,46 (53.46)	$C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$, $V=100$ ml, $W=0,1$ g	Phanerochaete Chrysosporium	Iqbal, 2007
65,18 (65.18)	$C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$, $V=100$ ml, $W=0,1$ g	Loofa sponge immobilized P. chrysosporium	Iqbal, 2007

3.8. İzoterm İncelemeleri

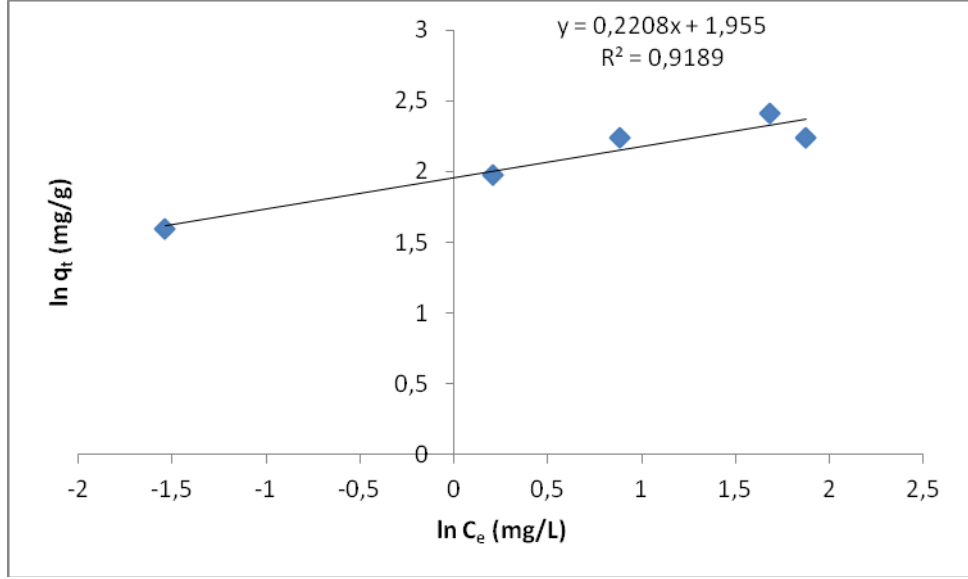
Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi.

Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlarda (20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L) 50 °C'de ve pH=3'te incelendi. Elde edilen izoterm sırasıyla aşağıda Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterildi.



Şekil 3.6. Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Grafikten de görüldüğü gibi Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için 0,966'lık bir korelasyon değeri elde edildi. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyum olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uyum adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığına işaret eder. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değeri, $Q_0=14,085$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, $b=1,109$ L/mg olarak bulundu.

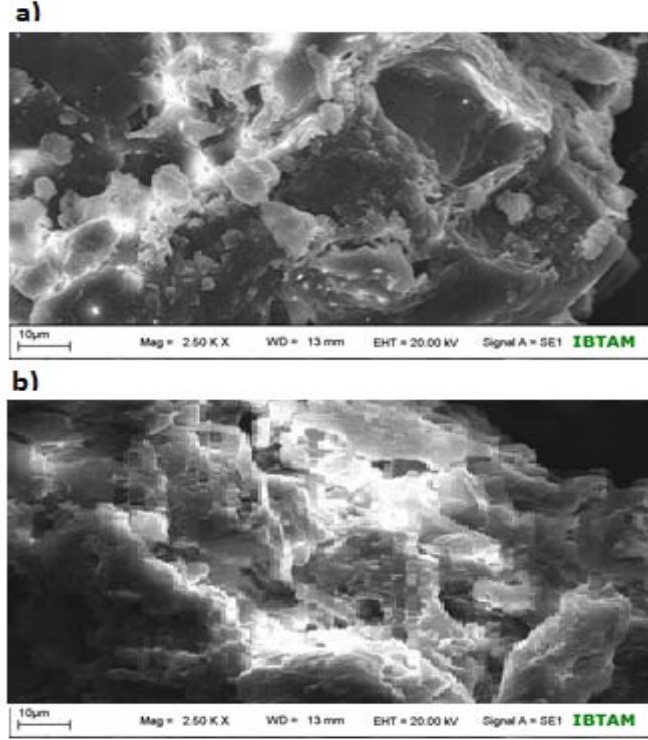


Şekil 3.7. Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Remazol Brilliant Blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için 0,384'lük bir korelasyon değeri elde edildi. Bu korelasyon değeri adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğuna işaret eder. Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değeri, $k=7,064$ mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise, $n=4,545$ g/L olarak bulundu.

3.9. SEM Analizi

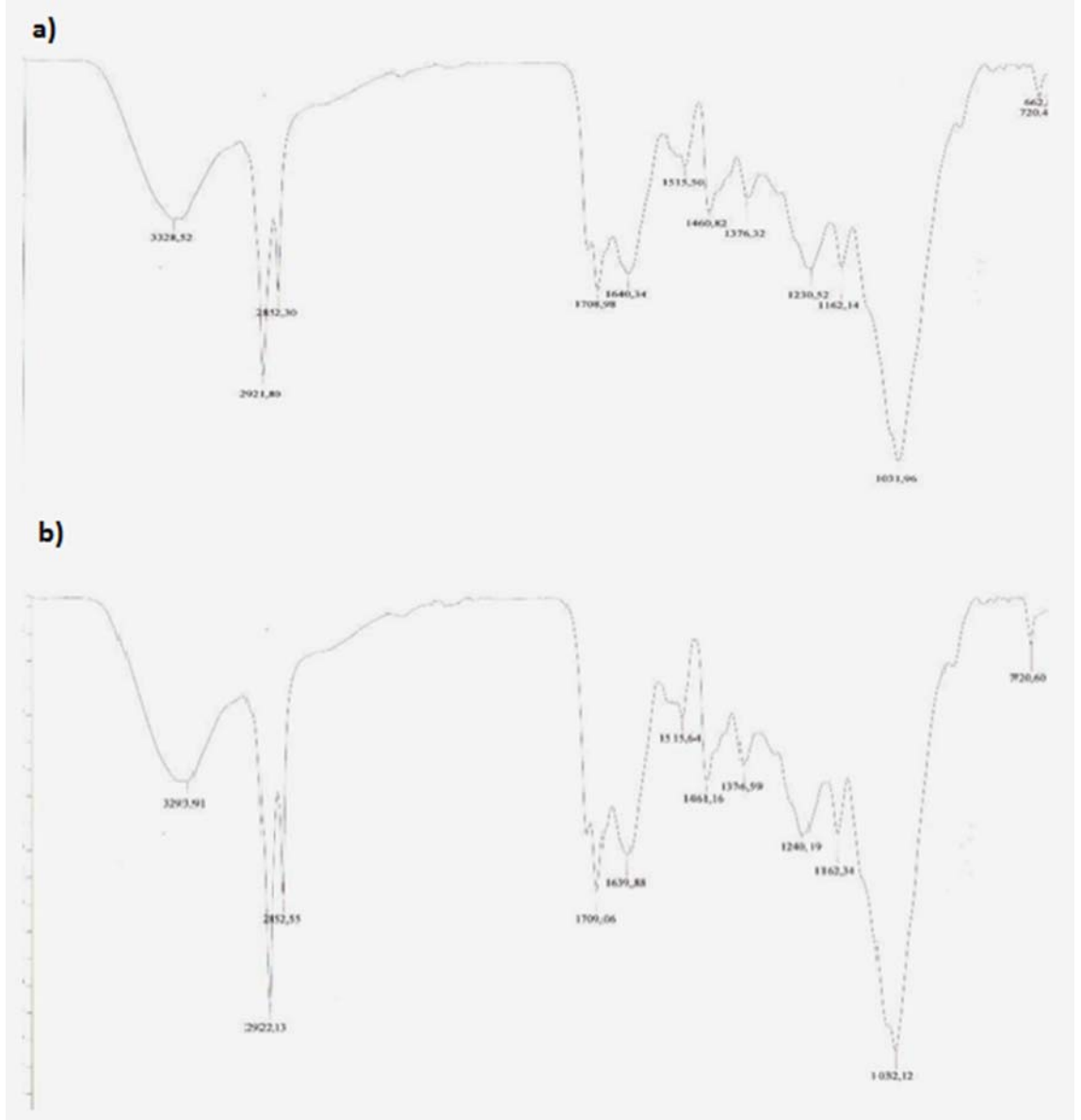
SEM cihazı pirina taneciklerin belli oranlarda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı görülebilmektedir.



Şekil 3.8. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Şekil 3.8’te görülen pirinanın adsorpsiyon öncesi SEM fotoğrafı incelendiğinde; pirinanın gözenekli bir yapıya sahip olduğu, dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu ve birçok oyuklardan oluştuğu görülmektedir. Pirinanın adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, Remazol brillant blue R’nin pirinanın gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu, yüzeyin daha homojen bir görünüm kazandığı görülmektedir.

3.10. FT-IR İncelemeleri



Şekil 3.9. Pirinanın a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüleri

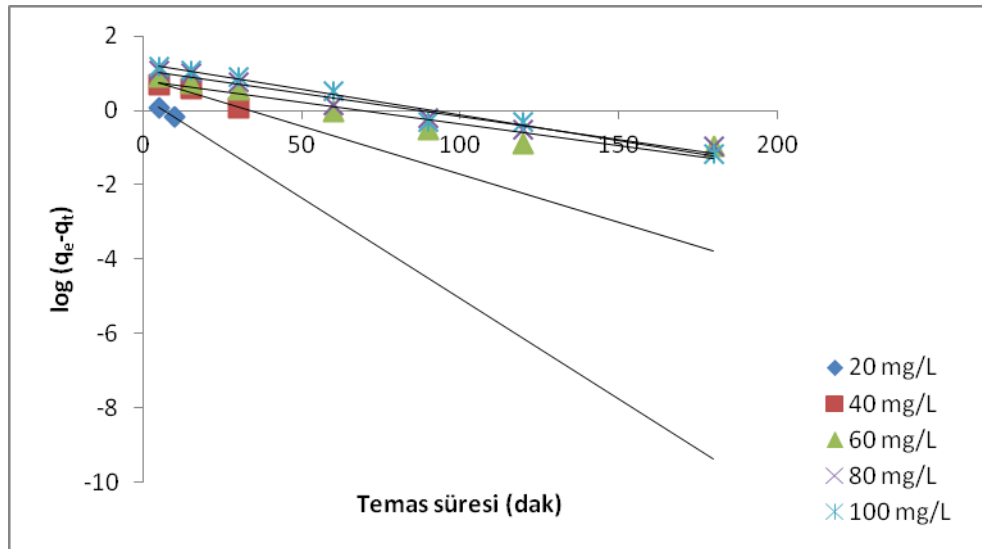
Pirinanın adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumları Şekil 3.9.'da gösterilmektedir. 3293 cm^{-1} –OH ve –NH gruplarının varlığını gösterir. Adsorpsiyondan sonra bu band 3328 cm^{-1} kaymıştır. 2852 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} 'de kuvvetli bir çift bant pirinanın adsorpsiyonundan önce ve sonra gözlenmiştir. Bu bantlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetric gerilim titreşimleri ile ilgili olup bunlara ait bükülme bantları da 1376 ve 1461 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1709 cm^{-1} C=O (karbonil) grubu 1639

cm^{-1} amid grubu olduğunu gösterir. 1240 cm^{-1} bu band ise C–O karbon oksijen tekli bağı mevcuttur. Adsorpsiyondan sonra bu bağ 1230 cm^{-1} 'e kaymıştır.

3.11. Kinetik İncelemeler

Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyonun kinetiği yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle difussion) modellerine göre incelendi.

Pirina üzerine Remazol brilliant blue R'nin adsorpsiyon kinetiği farklı konsantrasyonlarda $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve pH 3'te incelendi. Elde edilen kinetik grafikler sırasıyla aşağıda Şekil 3.10., 3.11. ve 3.12.'de ve kinetik parametreler ise Çizelge 3.6.'da gösterildi.

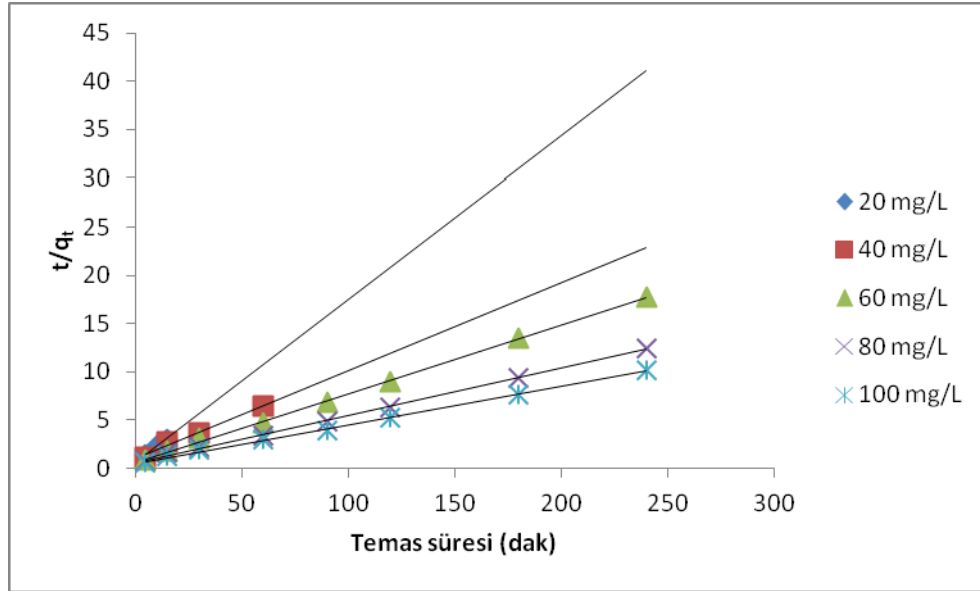


Şekil 3.10. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 3.10.'daki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

20 mg/L için;	$y = -0,054x + 0,357$	$R^2 = 1$
40 mg/L için;	$y = -0,025x + 0,875$	$R^2 = 0,941$
60 mg/L için;	$y = -0,011x + 0,804$	$R^2 = 0,908$
80 mg/L için;	$y = -0,012x + 1,067$	$R^2 = 0,965$
100 mg/L için;	$y = -0,013x + 1,246$	$R^2 = 0,974$

Denklemlere dikkat edildiğinde tüm konsantrasyonlar için yüksek korelasyon değerlerinin elde edildiği ve bu değerlerin $R^2=0,908-1$ arasında yer aldığı belirlendi. Çizelge 3.6.'dan da görüldüğü gibi, bu yüksek korelasyon değerlerine rağmen denklemlerden elde edilen teorik q_t değerleri ile deneysel olarak bulunan q_t değerleri birbirleriyle uyum sağlamamaktadır. Bu nedenle Remazol Brilliant Blue R'nin modifiye pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetiğe uymamaktadır.



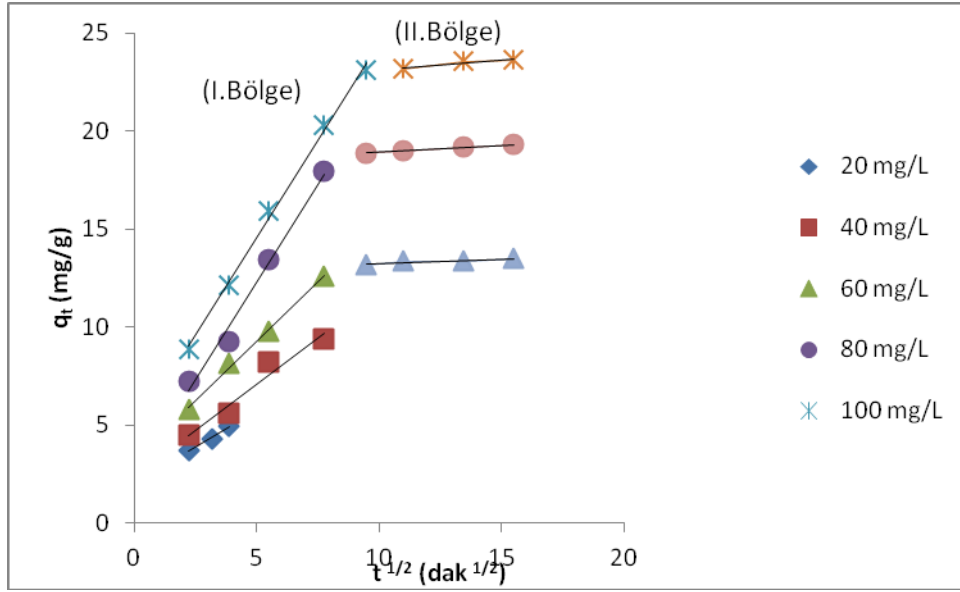
Şekil 3.11. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 3.11.'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,169x + 0,554$	$R^2 = 0,990$
40 mg/L için;	$y = 0,091x + 0,936$	$R^2 = 0,984$
60 mg/L için;	$y = 0,071x + 0,629$	$R^2 = 0,999$
80 mg/L için;	$y = 0,048x + 0,587$	$R^2 = 0,998$
100 mg/L için;	$y = 0,039x + 0,511$	$R^2 = 0,998$

Denklemlerden de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için korelasyon değerlerinin $R^2=0,984-1$ arasında değiştiği görülmektedir. Çizelge 3.6.'ya dikkat edilirse deneysel q_t ile teorik q_t değerleri ise birbirine yakın olarak bulunmuştur ve bu nedenle Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyması, pirina ile

boyar madde Remazol brilliant blue R arasında kimyasal bir aktivasyon olacağına işaret eder.



Şekil 3.12. Farklı konsantrasyonlarda Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Şekil 3.12.'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

20 mg/L için;	$y = 0,74x + 2,0340$	$R^2 = 0,987$ (I.Bölge)
40 mg/L için;	$y = 0,943x + 2,367$	$R^2 = 0,950$ (I.Bölge)
60 mg/L için;	$y = 1,210x + 3,215$	$R^2 = 0,996$ (I.Bölge)
	$y = 0,044x + 12,79$	$R^2 = 0,854$ (II.Bölge)
80 mg/L için;	$y = 2,004x + 2,286$	$R^2 = 0,986$ (I.Bölge)
	$y = 0,070x + 18,20$	$R^2 = 0,991$ (II.Bölge)
100 mg/L için;	$y = 1,996x + 4,554$	$R^2 = 0,996$ (I.Bölge)
	$y = 0,105x + 22,04$	$R^2 = 0,885$ (II.Bölge)

Denklemlere dikkat edildiğinde tüm konsantrasyonlar için korelasyon değerleri 0,854 ile 0,991 arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.11'e dikkat edilirse 20 ve 40 mg/L lik düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonları için bir bölge, daha yüksek 60, 80 ve 100 mg/L kik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için ise iki bölge oluştuğu görülmüştür. 1.bölge bulk fazdan adsorbent yüzeyine adsorpsiyona, 2.bölge ise

partikül içi difüzyonla ilgili olarak, bu nedenle, 60, 80 ve 100 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorpsiyonun partikül içi difüzyon kinetiğine de uyduğu söylenebilir (Garg ve ark., 2003)

Çizelge 3.6. Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri

Yalancı birinci dereceden				Yalancı ikinci dereceden			Partikül içi difüzyon				Deneysel
C _o (mg/L)	q _t (mg/g)	k ₁ (dak ⁻¹)	R ²	q _t (mg/g)	k ₂ (g/mg.dak.)	R ²	K _{i1} (mg/g dak ^{1/2})	K _{i2} (mg/g dak ^{1/2})	R ₁ ²	R ₂ ²	q _t (mg/g)
20	0,434	4,770	1	5,92	1,838	0,990	0,740	-	0,987	-	4,946
40	7,499	0,057	0,941	10,99	0,0088	0,984	0,943	-	0,950	-	9,394
60	6,368	0,025	0,908	14,085	0,0080	0,999	1,210	0,044	0,986	0,854	13,480
80	11,668	0,028	0,965	20,83	0,0039	0,998	2,004	0,070	0,996	0,991	19,290
100	17,620	0,030	0,974	25,64	0,0030	0,998	1,996	0,105	0,996	0,885	23,630

3.12. Termodinamik İncelemeler

Remazol brilliant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 1.5.5.1, 1.5.5.2 ve 1.5.5.3'e göre hesaplandı. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Remazol Brilliant Blue R'nin pirina üzerine farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	K _c	ΔG^0 (j/mol)	ΔH^0 (j/mol)	ΔS^0 (j/mol K)
20	3,748	-3218		
30	4,256	-3648	50134	179
40	6,620	-4918		
50	27,17	-8867		

Çizelge 3.7.'de görüldüğü gibi, pirina üzerine adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğuna işaret

etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi değerleri (ΔH^0) pozitif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değerleri (ΔS^0) ise tüm sıcaklıklar için pozitif olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zeytin atığı olan pirina sulu çözeltiden Remazol brillant blue R boyasının adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin bir fonksiyonu olarak çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH sıندان etkilendiği görülmüştür. Optimum adsorpsiyonun 50⁰C'de pH=3'te meydana geldiği görülmüştür.

Kinetik incelemelere göre, Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyona uyduğu, yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı gözlenmiştir.

İzoterm incelemelerine göre, Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyduğu gözlenmiştir.

Termodinamik incelemelerine göre; Remazol brillant blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonu ΔG^0 değerlerinin negatif, ΔH^0 , ΔS^0 değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda pirinanın boyar madde kirliliklerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılabileceği, ucuz ve bol bulunulabilen bir materyal olmasından dolayı tercih edilebileceği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2001. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243, 81-84.
- Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 371-379.
- Acemioğlu, B., 2004. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology* 93, 99-102.
- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2004. Removal of Cu (II) from Aqueous Solution by Calabrian Pine Bark Wastes. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 585-590.
- Acemioğlu, B., Alma, M.H., Bilir, M.H., Sakalar, N., 2010 Adsorption of Basic Red 2 onto Peanut Shell: Batch and Column Studies. *Asian Journal of Chemistry* 22, 5649-5662.
- Akyıldız H., “H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- Albayrak, F., “Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.
- Anjons, F. S. C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2002. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *Journal of Colloid Interface Science* 253, 243-246.
- Aziza, A., Oualia, M.S., Elandaloussia, E.H., 2009 Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163, 441–447.
- Bilir, M., “Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan köpük İle Safranin Ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Cing, S., “Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- Choy, K., McKay, G., Porter, J.F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources Conservation and Recycling*, 27, 57-71.

- Demirtepe, M., “Balık yemlerinde pirina ve pirina yağı üzerine araştırmalar” Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 50(4), 517-528.
- Doymaz, I., Gorel, O., Akgün, N. A., 2004. Drying Characteristics of the Solid By-Product of Olive Oil Extraction. *Biosystems Engineering* 88, 213-219.
- Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katırcıoğlu, H., 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and Kinetic Modeling Studies. *Desalination* 249, 1308-1314.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over The Adsorption in solution”, *Zeitschrift für Physikalische. Chemie*, 57A , 385-470.
- Geçgel, Ü., Kolancılar, H., 2011. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R on activated carbon prepared from a pine cone. *Natural Product Research* 23,1-6.
- Gündoğan, R., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Cebe, M., 2004. Adsorption of Cr(III), Ni(II), Zn(II), Co(II) ions onto phenolated wood resin. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 2838-2846.
- Güneysu, S., “Pirininin Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- Garg, V.K., Kumar, R., Gupta, R., 2004. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Psoposis cinerea*. *Dyes and Pigments* 62, 1-10.
- Hazırbulan, S., “Zeytin Kara suyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo-Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Iqbal, M., Saeed, A., 2007. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry* 42, 1160-1164.
- Kertmen, M., “Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle

- Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- Kılıç, M., “Kurşun(II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- Mckay, G., Al Duri, B., 1989. Prediction Of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations." Chemical Engineering Journal 41, 9–23.
- Naumczyk, J., Szyprkowiak, L., Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical treatment of textile wastewaters. Water Science and Technology 34, 17-24
- Ömeroğlu, Ç., “Reaktif Mavisi Boyar Maddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü, Adasorpsiyon Kinetikleri Ders Notları
- Ramsay, J.A., Nguyen, T., 2002. Decoloration of textile dyes by *trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. Biotechnology Letters 24, 1757-1761
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77, 247-255.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology 77, 247-255.
- Sarikaya, Y.2000. Fizikokimya.3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1185.
- Silvia C.R. Santos, Vitor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura, 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. Journal of Hazardous Materials 153, 999–1008
- Smith, J.M, 1981 Chemical Engineering Kinetics. Mcgrow-Hill International Book, London

- Uğurlu M., Gürses A., Açıkyıldız M., 2008 Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Microporous and Mesoporous Material* 111, 228-235.
- Weber W.J.Jr., 1972. *Physicochemical Process For Water Quality Control*. Wiley, New York, 199-219.
- Willmont, N., Guthrie, J., Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colorists* 114, 38-41.
- Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., 1991. Effect of temperature on the removal of Lead (II) by adsorption on clay and wollastonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 51, 47-60.
- Xue, Y., Hou, H., Zhu, S., 2009, Adsorption Removal of REactive Dyes From Aqueous Solution By Modified Basic Oxygen Furnace Slag: Isotherm and Kinetic Study. *Chemical Engineering Journal* 147, 272-279

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevgi DAĞDELEN
Doğum Yeri : Gaziantep
Doğum Tarihi : 23.05.1987
E-Posta : dagdelen1987@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Ortaöğretim : Hasan Süzer Lisesi, 2004, Gaziantep
Lisans : Adnan Menderes Üniversitesi, 2009, Aydın
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis