T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ ATIĞI MANGAN DEMİR OKSİT KOMPOZİTİNİN BOYAR MADDE GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Deniz UYGUNÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ ATIĞI MANGAN DEMİR OKSİT KOMPOZİTİNİN BOYAR MADDE GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Deniz UYGUNÖZ tarafından hazırlanan tez çalışması 09.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Ayçiçeği Atığı Mangan Demir Oksit Kompozitinin Boyar Madde Gideriminde Kullanılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Deniz UYGUNÖZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2019-3626 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Biricik Aileme ve Anneanneme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen, ilerleyebilmem için beni her zaman cesaretlendiren, beraber çalışmaktan onur duyduğum ve her zaman örnek aldığım, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a,

Öğrenimim süresince bilgi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan, güler yüzü ile desteğini her zaman gösteren sevgili hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Yüksek lisans tezimin hazırlanması aşamasında ilgi, destek ve fikirlerini benden esirgemeyen, yönlendirmeleriyle yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a, Sayın Doç. Dr. Müge SARI YILMAZ'a, Sayın Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI'ya,

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde her zaman destek olan, deneysel verilerin yorumlanmasında yardımcı olan, çalışmalarımı birlikte gerçekleştirmekten mutluluk duyduğum Sayın Dr. Meral YILDIRIM ÖZEN'e ve Sayın Dr. Funda DEMİR'e,

Hayatım boyunca koşulsuz yanımda olan, her zaman beni yüreklendiren ve desteklerini esirgemeyen biricik aileme ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamı kıymetli aileme ve anneanneme armağan ediyorum.

Deniz UYGUNÖZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 7
1.3 Hipotez 8
2 ADSORPSİYON 10
2.1 Adsorpsiyon Tanımı, Türleri ve Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 10
2.1.1 Adsorpsiyon Türleri 11
2.1.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 13
2.2 Adsorpsiyon İzotermleri 14
2.2.1 Langmuir İzotermi 15
2.2.2 Freundlich İzotermi 15
2.2.3 Temkin İzotermi 15
2.2.4 Halsey İzotermi 15
2.2.5 Sips İzotermi 16
2.2.6 Dubinin-Radushkevich İzotermi 16
2.3 Adsorpsiyon Kinetiği 17
2.3.1 Yalancı – Birinci Dereceden Kinetik Model 18
2.3.2 Yalancı – İkinci Dereceden Kinetik Model 18
2.3.3 Elovich Modeli 19
2.3.4 Parçacık İçi Difüzyon Modeli 19
3 BOYAR MADDELER 20
3.1 Kongo Kırmızısı 23
3.2 Rodamin B 25
4 DENEYSEL ÇALIŞMA 26
4.1 Hammadde Temini ve Ön İşlemler 26
4.2 Malzeme Sentezlenmesi 27
4.2.1 Mangan Demir Oksit Sentezi 27

4.2.2 Ayçiçeği Atığı-Mangan Demir Oksit Kompozit Adsorbanının Sentezlenmesi 28
4.3 Karakterizasyon Testleri 29
4.3.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD) 29
4.3.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) 30
4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 30
4.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) 31
4.3.5 Brauner-Emmett-Teller Yüzey Alanı Analizi (BET) 31
4.4 Adsorpsiyon Çalışmaları 32
5 DENEYSEL SONUÇLAR **37**
5.1 Hammaddelere ve Sentezlenen Malzemelere Ait Karakterizasyon Sonuçları 37
5.1.1 Ayçiçeği Atığının Karakterizasyon Sonuçları 37
5.1.2 Mangan Demir Oksit Bileşiğinin Karakterizasyon Sonuçları 40
5.1.3 Ayçiçeği Atığı-Mangan Demir Oksit Kompozitinin Karakterizasyon Sonuçları 42
5.2 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonu Sonuçları 46
5.2.1 Adsorban Miktarının Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 46
5.2.2 Sıcaklığın Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 46
5.2.3 Temas Süresinin Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 47
5.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 48
5.3 Rodamin B Adsorpsiyonu Sonuçları 49
5.3.1 Adsorban Miktarının Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 49
5.3.2 Sıcaklığın Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 50
5.3.3 Temas Süresinin Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 50
5.3.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi 51
5.4 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonunun İzoterm Modellenmesi 52
5.5 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonunun Kinetik Modellenmesi 55
6 SONUÇ ve ÖNERİLER **58**

SİMGE LİSTESİ

C_e	Adsorbatın Denge Konsantrasyonu
$-NH_2$	Amin
N	Azot
C_0	Başlangıç Boya Konsantrasyonu
X	Büyütme Oranı
dk	Dakika
Fe	Demir
q_e	Denge Anındaki Adsorpsiyon Kapasitesi
°	Derece
g	Gram
HCl	Hidroklorik Asit
OH	Hidroksil
kcal	Kilokalori
kV	Kilovolt
Co	Kobalt
$MnFe_2O_4$	Mangan Demir Oksit
m	Metre
mg	Miligram
ppm	Milyonda Bir
M	Molarite
nm	Nanometre
NO_3	Nitrat
π	Pi
pH	Potansiyel Hidrojen
KBr	Potasyum Bromür
R^2	Regresyon Katsayısı
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
NaOH	Sodyum Hidroksit
SO_4	Sülfat
H_2SO_4	Sülfürik Asit
t	Temas Süresi

θ	Teta
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AÇ	Ayçiçeği
BET	Brauner-Emmett-Teller
CR	Kongo Kırmızısı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
MDO	Mangan Demir Oksit
RhB	Rodamin B
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetrik
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür Işık
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometre
XRD	X Işını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Adsorpsiyon prosesi 10
Şekil 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon 11
Şekil 3.1 Kongo kırmızısının kimyasal yapısı 24
Şekil 3.2 Kongo kırmızısının sentez mekanizması 24
Şekil 3.3 Rodamin B'nin kimyasal yapısı 25
Şekil 4.1 a. Öğtücü b. Saf su cihazı 26
Şekil 4.2 Mangan demir oksit sentezi 28
Şekil 4.3 Kurutma işleminde kullanılan etüv 28
Şekil 4.4 AÇ-MDO kompozitinin vakum filtrasyon prosesi 29
Şekil 4.5 X-ışını difraktometresi (XRD) 30
Şekil 4.6 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) 30
Şekil 4.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 31
Şekil 4.8 Termal analiz cihazı 31
Şekil 4.9 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) 32
Şekil 4.10 İnkübatör karıştırıcı 33
Şekil 4.11 Adsorpsiyon işlemi sonrası CR çözeltilerinin süzme işlemi 33
Şekil 4.12 Adsorpsiyon işlemi sonrası RhB çözeltilerinin süzme işlemi 34
Şekil 5.1 Ham ayçiçeği atığının XRD paterni 37
Şekil 5.2 Ham ayçiçeği atığının FT-IR spektrası 38
Şekil 5.3 Ham ayçiçeği atığının TG/DTA eğrileri 39
Şekil 5.4 Ham ayçiçeği atığının x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü 39
Şekil 5.5 Ham ayçiçeği atığının BET analizi grafiği 40
Şekil 5.6 Mangan demir oksit bileşiğinin XRD paterni 40
Şekil 5.7 Mangan demir oksit bileşiğinin FT-IR spektrası 41
Şekil 5.8 Mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA eğrileri 41
Şekil 5.9 Mangan demir oksit bileşiğinin x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü 42
Şekil 5.10 Sentezlenen mangan demir oksit bileşiğinin BET analizi grafiği 42
Şekil 5.11 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin XRD paterni 43
Şekil 5.12 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin FT-IR spektrası 44

Şekil 5.13 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA eğrileri 44
Şekil 5.14 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü 45
Şekil 5.15 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin BET analizi grafiği 45
Şekil 5.16 Adsorban miktarının CR adsorpsiyonuna etkisi 46
Şekil 5.17 Sıcaklığın CR adsorpsiyonuna etkisi 47
Şekil 5.18 Temas süresinin CR adsorpsiyonuna etkisi 47
Şekil 5.19 Başlangıç konsantrasyonunun CR adsorpsiyonuna etkisi 48
Şekil 5.20 Adsorban miktarının RhB adsorpsiyonuna etkisi 49
Şekil 5.21 Sıcaklığın RhB adsorpsiyonuna etkisi 50
Şekil 5.22 Temas süresinin RhB adsorpsiyonuna etkisi 50
Şekil 5.23 Başlangıç konsantrasyonunun RhB adsorpsiyonuna etkisi 51
Şekil 5.24 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi 52
Şekil 5.25 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi 53
Şekil 5.26 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi 53
Şekil 5.27 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Halsey izotermi 54
Şekil 5.28 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli 56
Şekil 5.29 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli 56
Şekil 5.30 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli 57

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 12
Tablo 2.2 İzoterm modelleri 16
Tablo 3.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması 21
Tablo 3.2 Boyar madde içerikli atık suyun çevreye deşarj edilebilmesi için uluslararası standart 23
Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeler 27
Tablo 4.2 Kongo Kırmızıısı adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisinin incelenmesi 34
Tablo 4.3 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi 34
Tablo 4.4 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesi 35
Tablo 4.5 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi 35
Tablo 4.6 Rodamin B adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisinin incelenmesi 35
Tablo 4.7 Rodamin B adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi 36
Tablo 4.8 Rodamin B adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesi 36
Tablo 4.9 Rodamin B adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi 36
Tablo 5.1 Adsorpsiyon parametrelerinin CR giderimine etkisi 48
Tablo 5.2 Adsorpsiyon parametrelerinin RhB giderimine etkisi 51
Tablo 5.3 CR adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri 54
Tablo 5.4 CR adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler 57

ÖZET

Ayçiçeği Atığı Mangan Demir Oksit Kompozitinin Boyar Madde Gideriminde Kullanılması

Deniz UYGUNÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Endüstriyel faaliyetler sonucunda geçmişten bugüne artarak oluşan atıklar toprak, hava ve suya karışarak çevre kirliliğine sebep olmakta ve bunun yanı sıra canlıların sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Çevre ve insan sağlığının korunmasında, enerji değerlendirilmesinde ve çevresel sorunların giderilmesinde atıkların farklı amaçlarla ve farklı endüstriyel sektörlerde değerlendirilmesi, günümüz gelişmiş sanayi faaliyetleri için büyük önem taşımaktadır.

Yüksek lisans çalışmasında, ayçiçeği atığı çeşitli ön işlemlerden geçirilip, sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile katkılanmıştır. Mangan demir oksit ile oluşturulan kompozit, Kongo Kırmızısı (CR) ve Rodamin B (RhB) isimli toksik boyar maddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için biyosorban olarak kullanılmıştır. Ham ayçiçeği atığı (AÇ), sentezlenen mangan demir oksit bleşiği (MDO) ve ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompoziti (AÇ-MDO), X- ışını Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) ve Brauner-Emmett-Teller Yüzey Alanı (BET) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Kongo Kırmızısı ve Rodamin B boyalarının adsorpsiyonuna, adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin

etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin kinetik ve izoterm modellemeleri uygulanarak en uygun modeller belirlenmiştir.

Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu deneysel verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmış ve en uygun izoterm modeli regrasyon katsayısı (R^2) = 0,996 ile Freundlich ve Halsey modelleri olmuştur. Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna yalancı – birinci derece, yalancı – ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon verilerinin en uygun olduğu model regrasyon katsayısı (R^2) = 0,999 ile yalancı – ikinci derece kinetik modeli olarak belirlenmiştir. Adsorban sentezinde tarımsal atık kullanımıyla atık değerlendirmesi yapılması ve atık sulardan boyar madde arıtımıyla ekonomik ve çevresel açıdan yarar sağlanması, ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompozitinin düşük maliyetli adsorban olarak ileri uygulamalarda da kullanım alanının mümkün olduğunu kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ayçiçeği atığı, Kongo kırmızısı, Rodamin B, mangan demir oksit.

ABSTRACT

Sunflower Waste Manganese Iron Oxide Composite Usage in Dye Removal

Deniz UYGUNÖZ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Wastes, increasingly formed as a result of industrial activities from past to present, cause environmental pollution by mixing with soil, air and water, and also pose a threat to the health of living organisms. It is of great importance for today's advanced industrial activities that wastes are used for different purposes and in different industrial sectors, in the protection of environment and human health, in the evaluation of energy and in the elimination of environmental problems.

In this master's study, sunflower waste was subjected to various pre-treatments and doped with the synthesized manganese iron oxide compound. The synthesized composite was used as a biosorbent for the adsorption of toxic dyes named Congo Red (CR) and Rhodamine B (RhB) from aqueous solutions. Raw sunflower waste (SF), synthesized manganese iron oxide compound (MIO) and sunflower waste-manganese iron oxide composite (SF-MIO) were chracarterized by using X-ray Diffractometry (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscope (SEM), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG/DTA) and Brauner-Emmett-Teller Surface Area (BET) instrument. The effects of parameters such as adsorbent dosage, temperature, contact time and initial concentration on the adsorption of Congo Red and Rhodamine B dyes were

investigated. The most suitable models were determined according to kinetic and isotherm models of the adsorption data.

Experimental data of Congo Red adsorption were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and Halsey adsorption isotherm models, and the most suitable isotherm model was determined as Freundlich and Halsey models with regression coefficient (R^2) = 0.996. Pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich kinetic models were applied to the Congo Red adsorption and the model with the most suitable adsorption data was determined as the pseudo-second order kinetic model with the regression coefficient (R^2) = 0.999. Application of waste evaluation by using agricultural waste in adsorbent synthesis and providing economic and environmental benefits with dye removal from wastewater have proven that sunflower waste-manganese iron oxide composite can be used in advanced applications as a low-cost adsorbent.

Keywords: Adsorption, sunflower waste, Congo red, Rhodamine B, manganese iron oxide.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gelişen sanayi ile meydana gelen çevre kirliliği son yıllarda hızla artmakta ve tüm canlı organizmaların sağlığına zarar vermektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan katı, sıvı ve gaz atıklar hava, toprak ve su kirliliği yaratmakta böylece bu atıkların uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi bir zorunluluk oluşturmaktadır. Çevre ve insan sağlığının korunmasında, enerji değerlendirilmesinde ve çevresel sorunların giderilmesinde atıkların farklı amaçlarla ve farklı endüstriyel sektörlerde değerlendirilmesi, günümüz gelişmiş sanayi faaliyetleri için büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucunda açığa çıkan atıklar yoğun su kirliliğine sebep olmaktadır [1].

Su dünyadaki yaşam için gerekli olan en önemli bileşiktir. Saf ve kirlenmemiş su, tüm canlı organizmalar için temel gereksinimdir. Dünyanın yüzeyinin %71'inden fazlası su ile kaplıdır ancak uluslararası standartlara göre çeşitli kirlenmeler nedeniyle sadece %1'den daha az suyun içilebilir olduğu söylenebilir. Su kirliliğine sebep olan faktörlere fabrikalar, kanalizasyon sistemleri, yeraltı kömür madenleri, petrol kuyuları gibi örnekler verilebilir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda, her yıl büyük miktarlarda atıksu oluşmakta ve su ortamına karışmaktadır. Bu atık sular, zehirli ağır metaller, boyalar, böcek ilaçları, gübreler, organik asitler, halojenli ve fenolik bileşikler gibi kirleticiler içerdiği için çevre ve canlı sağlığını tehdit etmektedir [2].

Boyalar; tekstil, deri, kağıt, kauçuk, baskı ve plastik gibi birçok sektörün ürünlerini renklendirmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Kimyasal yapısına, renk uygulamasına ve çözeltideki parçacık yüküne göre sınıflandırılabilirler. Temelde doğal ve sentetik boyalar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal boyalar hayvan ve mineral kaynaklıdırlar ve günümüz koşullarında yetersiz kaldıkları için sentetik boyalar üretilmektedir. Sentetik boyalar kendi içinde sınıflandırılmaktadır ve endüstriyel atık sularda genellikle sentetik boyalar bulunmaktadır. Farklı atık su çeşitleri arasında, boyar madde içeren atık sular çevre için önemli riskler taşıdığı

için özellikle dikkate alınmalıdır. Atık sulardaki yüksek boya miktarları güneş ışığı geçirimini azaltmakta, kurşun, krom gibi ağır metal içermekte ve toksik etki oluşturmaktadır. Ayrıca kanserojen ve mutajen etki oluşturmakta, insan merkezi sinir sistemi, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve böbrek fonksiyon bozukluğuna sebep olmaktadır. Boyaların çoğu kimyasal olarak kararlıdır ve bozulmaya karşı dirençlidir böylece atık sularda uzun süre kalırlar. Birçok olumsuz etkileri ve suda uzun süre kalmaları nedeniyle, boya atık sularının çeşitli arıtma metot ve teknolojileri ile en verimli şekilde temizlenmesi gerekmektedir [3].

Atık su arıtımında kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere üç temel yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemler oksidatif, fotokimyasal ve elektrokimyasal prosesleri içermektedir. Biyolojik yöntemler bakteri, mantar vb canlıların kullanımı ile gerçekleştirilen ayırma yöntemlerini kapsar. Fiziksel yöntemlere ise adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi, ışınlama ve elektro-kinetik koagülasyon prosesleri örnek verilebilir [4].

Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı gibi iki fazın arayüzeyindeki maddelerin birikimini içeren bir kütle transfer prosesidir [5]. Özellikle efektif adsorbanlar kullanıldığında, adsorpsiyon, düşük işletme maliyeti ve yüksek giderim verimi ile atık su arıtımında etkili bir tekniktir [6]. Ayrıca tehlikeli yan ürün oluşturmaması açısından da adsorpsiyon diğer arıtma yöntemleri arasında en yaygın kullanılan proseslerden biridir. Yüksek adsorpsiyon hızına ve kapasitesine sahip yenilenebilir adsorbanların hazırlanması adsorpsiyon işleminde çok önemlidir [7].

Atık su arıtımında kullanılan adsorbanlar en temelde doğal adsorbanlar, sentetik adsorbanlar, biyokütle adsorbanları, endüstriyel atıklar ve tarımsal atıklar olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalar dahilinde literatürde kullanılan bazı adsorbanlar; odun, kömür, kil, zeolitler gibi bazı doğal malzemeler, kabuklar, çekirdekler, testere talaşı, mısır koçanı ve ayçiçeği sapı gibi tarımsal atık ve yan ürünler, uçucu kül, palm yağı külü, şeker kamışı küspesi uçucu külü ve yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel atık veya yan ürünlerdir. Bu atık ve biyokütlelere ek olarak karbonlu, bor nitrürlü, spinel ferritli nanoadsorbanlar, polimer katkılı malzemeler, katkılı biyoçarlar da kullanılan adsorbanlardandır [2].

Literatür çalışmaları incelendiğinde çeşitli hammaddeler kullanılarak farklı boyar

maddelerin gideriminin sağlandığı görülmektedir.

Ni vd., (2022) Rodamin B adsorpsiyonunda kullanılmak üzere mikrodalga destekli alkali-hidrotermal yöntem ile kömür uçucu külünden yeni bir kompozit sentezlemişlerdir. Yöntem, yüksek sıcaklıkta eritme prosedürlerini ve herhangi bir atık kalıntısının üretimini önlediği için tercih edilmiştir. Kompozit, BET, XRD, FTIR, SEM ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, ilk çözelti pH'ı, sıcaklık ve temas süresi olmak üzere beş parametrenin Rodamin B giderimi üzerindeki etkilerini analiz etmek ve adsorpsiyon sürecini optimize etmek için Merkezi Kompozit Tasarımlı yanıt yüzey metodolojisi uygulanmıştır. Optimal koşullar altında %92,67'lik maksimum Rodamin B giderimi elde edilmiştir [8].

Chowdhury vd., (2021) sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında tiyoasetamid ve metal öncüleri ile kükürtleme reaksiyonları ve ardından farklı sıcaklıklarda kalsinasyon yoluyla kristal $CoNi_2S_4$ sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompozit malzeme, XRD, SEM ve TEM analizleri ile karakterize edilmiş ve Kongo Kırmızısı (CR) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, FTIR, zeta potansiyeli ve UV-Vis çalışmalarıyla incelenmiş ve sonuçlar, hem amin ($–NH_2$/NH) hem de azo (–N=N–) gruplarını içeren boyalara karşı yüksek adsorpsiyon kabiliyeti olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun boya molekülleri ile adsorban arasındaki hidrojen bağı ve metal koordinasyonu, ardından boyalar arasındaki π-π etkileşimleri yoluyla meydana geldiği belirtilmiştir. CR adsorpsiyon kapasitesi, 2884 mg/g olarak verilmiştir. CR adsorpsiyonu en iyi yalancı birinci dereceden kinetik ve modifiye edilmiş Zhu ve Gu izoterm modeli ile uyum göstermiştir [9].

Adel vd., (2021) $MnFe_2O_4$/indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıkları (MrGO) sentezlemiş ve malakit yeşili (MG) ve metilen mavisi (MB) katyonik boyalarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. MG ve MB boyaları 30 °C'de sırasıyla 156 ve 105 mg/g'ye ulaşan yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Adsorbanın 95 m^2/g yüksek yüzey alanı, elektrostatik etkileşim ve π-π etkileşimi, boyaların adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. Sentezlenen hibrit nanokompozit FESEM, XRD, VSM, HRTEM ve N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyona, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri

incelenmiştir. İzoterm çalışmaları hem Freundlich hem de Langmuir modellerinin uyumlu olduğunu gösterirken, kinetik sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modelin iyi uyduğunu işaret etmiştir [10].

Ouachtak vd., (2020) montmorilonit kili ortamında, Fe^{2+} ve Fe^{3+}'ün alkali çözeltide birlikte çöktürme yöntemiyle manyetik kompozit (γ-Fe_2O_3@Mt) sentezlemişlerdir. γ-Fe2O3@Mt kompozitinin SEM/EDX, FTIR, TG/DTA, TEM, XRD, BET ve zeta potansiyeli analizlerini gerçekleştirip Rodamin B (RhB) adsorpsiyonu uygulamasını yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 209,20 mg/g olarak belirlenmiştir. Langmuir izotermi ile yalancı-ikinci dereceden kinetik model en uygun modeller olarak verilmiştir. Adsorpsiyon dengesine 25 dk'dan sonra ulaşılmıştır [11].

Wekoye vd., (2020) tarımsal atık olan lahanayı kurutup toz hale getirerek Kongo kırmızısı boyar maddesinin adsorpsiyonunda biyosorban olarak kullanmışlardır. Deneysel sonuçlar, adsorpsiyon hızının, adsorban miktarı, boya konsantrasyonu, pH'daki artış ve partikül boyutundaki azalma ile arttığını doğrulamıştır. CR boya adsorpsiyonunun endotermik proses olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon, dengede %91'e varan verimlilikle 3 saat içinde dengeye gelmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, Elovich ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerin deneysel verilere iyi bir uyum sağladığı kanısına varılmıştır [12].

Değermenci vd., (2019) yaptıkları çalışmada kolay elde edilebilir ve ekonomik bir tarımsal atık olan mısır püskülünü kullanarak reaktif mavi 19 (RB19) ve reaktif kırmızı 218 (RR218) boyalarının adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 25°C sıcaklık ve 0,25 g/50 mL sabit adsorban konsantrasyonu ile, maksimum giderim verimi pH 2,0'da %99 elde edilmiştir. Çalışmada en iyi R^2 değerine göre Temkin ve Freundlich izoterm modelleri seçilmiştir. RB19 ve RR218'in adsorpsiyonu için maksimum kapasite, 500 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, pH 2,0 ve 25°C için, 0,25 g/50 mL adsorban dozunda, sırasıyla, 71,6 mg/g ve 63,3 mg/g olarak raporlanmıştır [13].

Wong vd., (2019) kullanılmış çay yapraklarını polietilenimin (PEI) ile modifiye ederek iki anyonik boya olan reaktif siyah 5 (RB5) ve metil oranj (MO) gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri RB5 için 71,9 mg/g, MO için ise 62.11 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorbanın adsorpsiyon performansı, temas süresi ile

(100 dakikaya kadar, neredeyse sabit hale geldiğinde) artış göstermiştir. Artan pH, iki boya için de daha düşük adsorpsiyonla sonuçlanmıştır. Adsorban dozajı ile adsorbanın adsorpsiyon performansı arasında pozitif bir korelasyon gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklığın, RB5 boyar maddesinin adsorpsiyon performansını artırdığı, ancak MO'nun adsorpsiyon performansını düşürdüğü bildirilmiştir [14].

Gamoudi vd., (2019) Tunus $HDPy^+$ modifiye kilini kullanarak metil oranj (MO), indigo karmin (IC) ve fenol kırmızısı (PR) boyalarının giderimi üzerine çalışmışlardır. MO boyasının $HDPy^+$-kil üzerinde adsorpsiyonunun pH'dan bağımsız olduğunu, IC ve PR adsorpsiyon kapasitesinin ise pH=6.0'lık artan çözelti pH'ı ile birlikte hafifçe azaldığı sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon dengesine, IC ve PR için 30 dakikada, MO için 60 dakikada ulaşıldığı bildirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli izlediği görülmüştür. Adsorbanın Langmuir modeli ile belirlenen tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, MO, IC ve PR için sırasıyla 227,27; 326,40 ve 344,82 mg/g olarak hesaplanmıştır [15].

Parvin vd., (2019) yumurta kabuğu membranını kimyasal olarak modifiye edip, sulu çözeltiden Kongo kırmızısı adsorpsiyonunda kullanmışlardır. En yüksek adsorpsiyon yüzdesinin (%98), 1 g/100 ml katı/sıvı oranında pH 4,5'ta, 100 mg/L Kongo kırmızısı çözeltisi konsantrasyonunda elde edildiğini bildirmişlerdir. Yalancı-ikinci dereceden kinetik model en iyi uyumu vermiştir ve reaksiyon hız sabiti 58,04 10^{-3} g/mg.dk bulunmuştur. Langmuir izotermi, Freundlich izotermine göre adsorpsiyona daha iyi uyum sağlamıştır. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 117.65 mg/g olarak belirlenmiştir [16].

Candido vd., (2019) yumurta kabuğu membranının saf ve gümüş nanopartikül ile modifiye şeklini kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi ve metil oranj adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sonuçların en iyi Freundlich izoterm modeli ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyum gösterdiği belirtilmiştir [17].

Wakkel ve arkadaşları (2019) hurma çekirdeği kullanarak basic violet 3 (BV3) ve basic red 2 (BR2) boyalarının adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kinetik ve dinamik çalışmalar ile, prosesin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini kanıtlayan 15 dakikalık bir temas süresi içinde BR2 ve BV3'ün %77 ve %93'ünün uzaklaştırıldığı sonucuna varmışlardır. Hesaplamalar, sorpsiyon hızının aynı anda, Biot sayıları ile onaylanan, film ve parçacık içi difüzyon modelleri tarafından kontrol

edildiğini doğrulamıştır. Termodinamik çalışmalar ile, her iki boyar madde için de adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu kanısına varmışlardır [18].

Tang vd., (2019) geri kazanılabilir, ayarlanabilir amfifilik grafen aerojel (GA) sentezleyerek malakit yeşili, Rhodamine B, metilen mavisi ve metil oranj boyalarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. GA ile boya adsorpsiyonunun davranışını incelemek için Langmuir adsorpsiyon modeli ve Lagrange yalancı ikinci dereceden denklem matematiksel modeli kullanıp, deneysel veriler ile tam uyum sağlandığı sonucuna varmışlardır. Mükemmel mekanik özelliklerin (sıkıştırılabilirlik ve geri kazanılabilirlik) GA'yı boya adsorpsiyonu için uygun hale getirdiği bildirilmiştir. GA'nın boyalara adsorpsiyon enerjisini doğrulamak için bir hesaplama simülasyonu da yapılmış ve sonuca göre GA'nın, malakit yeşili boyası için, 10 döngü uygulama sonrasında, başlangıç giderim veriminin %89,5'ini koruduğu bildirilmiştir [19].

Liu vd., (2019) Congo kırmızısı boyar maddesinin giderimi için $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanopartikülünü adsorban olarak kullanmışlardır. Dengede $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanoparçacıklarının maksimum Kongo Kırmızısı adsorpsiyon kapasitesi 128,6 mg/g olarak belirlenmiştir. Kongo Kırmızısının adsorpsiyon verimi boya başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L'den 30 mg/L'ye yükseldiğinde %86,12'den %79,53'e düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlar en uygun kinetik model olarak yalancı-birinci dereceden kinetik model, izoterm modeli olarak ise de Langmuir ve Freundlich modelleri ile eşleştirilmiştir [20].

Siddiqui ve arkadaşları (2018) siyah çörek otu tohumunu toz hale getirip asit ile yıkayarak adsorban sentezlemiş ve metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Çalışmanın sonuçları, adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermleriyle iyi uyum sağladığını göstermiştir. Asitle yıkanmış siyah çörek otu tohumlarının metilen mavisi için maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 27°C'de 73,529 mg/g olarak bulunmuş ve çözelti sıcaklığının artmasıyla biraz azalmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonu, yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyum sağlamıştır [21].

Baysal vd., (2018) atık ayçiçeği iliğinden, çok gözenekli düşük yoğunluklu aktif karbon üretimi için öncü malzeme olarak yararlanmışlardır. Sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanarak atık ayçiçeği içeren aktif karbon hazırlayıp, metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. BET yüzey

alanı NaOH ile aktive olan N-SPAC için 2690 m^2/g, KOH ile aktive olan K-SPAC için 2090 m^2/g hesplanmıştır. N-SPAC'ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 965 mg/g iken K-SPAC'ın 580 mg/g olduğu bildirilmiştir [22].

Banerjee vd., (2017) anyonik bir boya olan tartrazinin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak testere tozu kullanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Adsorpsiyon dengesinin 70 dakikada sağlandığı ve boyanın maksimum adsorpsiyonunun pH 3'te elde edildiği bildirilmiştir. Giderim yüzdesinin, boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu ve 1 mg/L tartrazinde maksimum giderim yüzdesinin %97 olduğu sonucuna varılmıştır. Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 15 mg/L'den 1 mg/L'ye düştüğünde, giderimin %71'den %97'ye çıktığı sonucuna varılmıştır. Adsorbanın (Langmuir) adsorpsiyon kapasitesi, 318 K'de 4,71 mg/g olarak bulunmuştur. Proses verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu bildirilmiştir [23].

Jain vd., (2017) *Ficus racemosa* isimli bitkinin dökülmüş yapraklarını sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile aktive ederek biyosorban hazırlamış ve atık sudaki Acid Violet 17 boyasının gideriminde kullanmışlardır. Maksimum Langmuir biyosorpsiyon kapasitelerinin ham biyosorbent, H_2SO_4 aktif biyosorbent ve NaOH aktif biyosorbent için sırasıyla 45,25; 61,35 ve 119,05 mg/g olduğu bildirilmiştir. Termodinamik veriler adsorpsiyonun endotermik gerçekleştiğini, elde edilen aktivasyon enerjisinin ise 7,07 kJ/mol olduğunu ve böylece adsorpsiyonun fiziksel doğasını doğrulamıştır [24].

Yu ve arkadaşları (2015) sulu çözeltideki metilen mavisi ve rodamin B katyonik boyalarının giderilmesi için şeker kamışı küspesi atığını modifiye ederek adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Sabit yataklı kolonda iki boyanın adsorpsiyonuna akış hızının etkilerini incelemişlerdir. Tek bileşenli sistemde, modifiye edilmiş sorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin, metilen mavisi ve rodamin B için sırasıyla 1,7 ve 0,4 mmol/g olduğu bildirilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları ile, yüklenen iki boyanın ayrılabileceği ve elüent olarak HCl (0,1 mol/L) ve etanol karışımı çözeltisi kullanılarak geri dönüştürülebileceği kanısına varılmıştır [25].

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışmasının amacı ülkemizde tarımsal faaliyetler sonucunda oldukça fazla

miktarlarda açığa çıkan ayçiçeği atığının kompozit malzeme üretiminde değerlendirilmesi, üretilen malzemenin sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanımını sağlamaktır. Adsorban üretiminde katı atık halinde, kurumuş sap, gövde ve çiçek kısımlarından oluşan ayçiçeği kullanılmıştır.

Tez çalışmasında tarımsal faaliyet alanından temin edilen ayçiçeği atıklarının ön işlemleri yapılıp karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği atığı, sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile katkılanarak adsorban üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit malzeme karakterizasyon testlerinin ardından boyar madde giderimi çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır.

Çevre kirliliği meydana getiren, tarımsal bir atık olan ayçiçeğinin yeni bir malzeme üretiminde hammadde olarak kullanımı sağlanmış aynı zamanda zararlı boyar maddelerin giderimi sağlanmıştır. Ayçiçeği atığının, mangan demir oksit ile katkılanması sonucu elde edilen kompozit, Kongo Kırmızısı (CR) ve Rodamin B (RhB) boyar maddelerinin gideriminde kullanılmıştır.

1.3 Hipotez

Teknolojik gelişmeler ile hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucunda çeşitli istenmeyen yan ürün ve atıklar oluşmaktadır. Oluşan endüstriyel atıkların ve atık suların doğal su kaynaklarına deşarj edilmesi çevre ve canlı sağlığını tehdit eden çeşitli problemlere yol açmaktadır. Her bir endüstriyel faaliyet sonucu oluşan atık ve istenmeyen yan ürünler, farklı şekillerde değerlendirilerek farklı sektörlerde yeni bir hammadde veya yardımcı malzeme olarak kullanılabilir. Bu şekilde su kaynaklarındaki kirliliğin giderilmesi sağlanabilir.

İncelenen literatür çalışmalarında, tarımsal atıklar, biyokütle atıkları ve endüstriyel atıkların saf halde veya çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanarak atık su arıtımında kullanıldığı görülmüştür. Aynı zamanda yeni polimerik, manyetik malzeme gibi farklı katkılı malzemelerin de sentezlenerek adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu tez çalışması kapsamında ise daha önce literatürde mangan demir oksit ($MnFe_2O_4$) ilavesi ile birlikte kullanılmayan bir tarımsal atık olan ayçiçeği atığı adsorban sentezinde kullanılmıştır. Tez kapsamında ayçiçeği atığı, sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile katkılanarak kompozit bir malzeme üretilmiştir.

Üretilen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompoziti sulu çözeltilerden Congo kırmızısı ve Rhodamine B boyar maddelerinin gideriminde adsorban olarak kullanılmış böylece atık su arıtımı çalışmalarına katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Mangan demir oksit sentezi, mangan nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$), demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği atığının, mangan demir oksitin ve sentezlenen kompozitin kristal yapıları, kimyasal bağları ve morfolojik özellikleri yapılan karakterizasyon analizleri ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi proses parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyon mekanizması ve boyar madde giderim verimi belirlenmiştir.

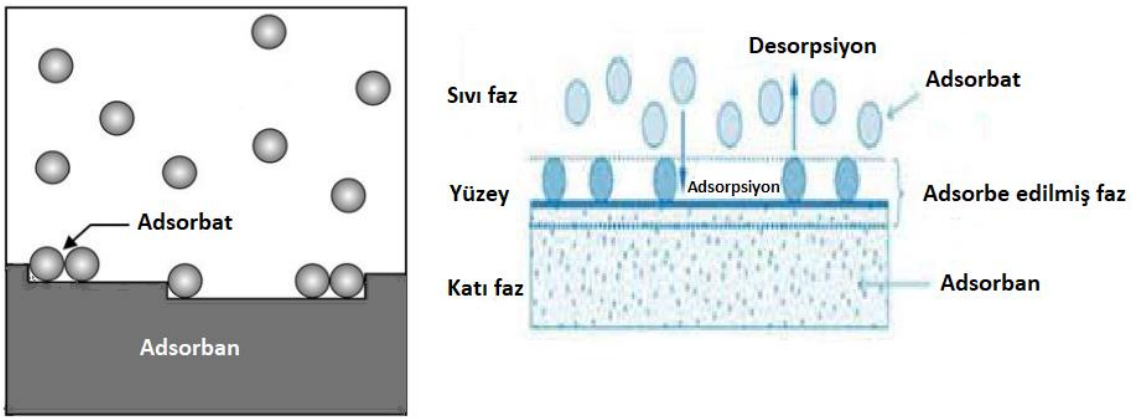
Bu yüksek lisans çalışmasında ayçiçeği tarımsal atığının, sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile kompozit adsorban üretiminde kullanılması ve boyar madde gideriminde değerlendirilmesi araştırılmıştır. Böylece atıkların depolanması ve çevre kirliliği gibi olumsuz etkilerinin azaltılması ve atık sularda yer alan boyar madde kirliliğinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan ayçiçeği atığının, $MnFe_2O_4$ ile katkılanması açısından yapılan çalışma daha önce yürütülen çalışmalardan özgün değer arz etmektedir.

2
ADSORPSİYON

2.1 Adsorpsiyon Tanımı, Türleri ve Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon, malzemenin bir gaz veya sıvı fazdan geçtiği ve katı veya sıvı yoğunlaştırılmış faz (yüzey) üzerinde yüzeysel bir monomoleküler tabaka oluşturduğu bir temel işlemdir. Fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar ile bir molekülün sıvı yığınından katı yüzeye aktarılmasına yol açan bir yüzey işlemidir [26]. Sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı gibi iki fazın arayüzeyindeki maddelerin birikimini içeren bir kütle transfer prosesidir [5]. Katı maddenin yüzeyi üzerindeki dengelenmemiş çekim gücü adsorpsiyon gerçekleşmesinin temel prensibidir [26]. Adsorpsiyon, artan molekül ağırlığı, çift bağ ve halojenik bileşikler gibi fonksiyonel grupların sayısının artması ve moleküllerinin polarize edilebilirliğinin artması ile daha verimli gerçekleşir [27].

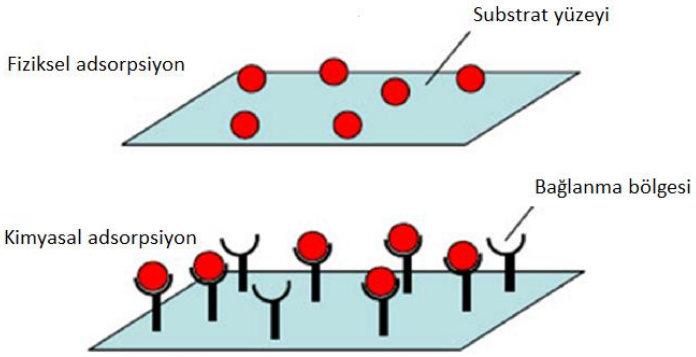
Adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeleri yüzeyinde tutan faz **adsorban**; adsorplanan veya biriken faz ise **adsorbat** olarak adlandırılır. Ayrıca adsorpsiyonun tersi olayına yani taneciklerin tutunmayıp yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon** denir.



Şekil 2.1 Adsorpsiyon prosesi [28, 29]

2.1.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri geniş kapsamda fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimler çok zayıfsa ve saf van der Waals tipiyse, adsorpsiyon fizisorpsiyondur. Eğer adsorptif kuvvet daha güçlüyse ve kısmi elektron paylaşımı gerçekleşiyorsa, o zaman kemisorpsiyon olarak sınıflandırılır [30].



Şekil 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon [31]

2.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimin Van der Waals kuvvetleri ile meydana geldiği adsorpsiyon türü fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) olarak tanımlanmaktadır. Van der Waals kuvvetleri dipol dipol etkileşim ya da london dağılma kuvvetleri şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmektir. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Proses şartları değiştirilerek adsorbe edilen malzeme yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilir. Fizisorpsiyon, çok tabakalı adsorpsiyon olup ekzotermik bir olaydır. Rejenerasyonu kolaydır. Yüzeyde derişimin azalması ile oluşan negatif adsorpsiyon yani desorpsiyon fiziksel adsorpsiyonun tersidir. Proses şartları veya yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler sonucunda desorpsiyon oluşabilir. Her iki türdeki yüzey olayları, yüzey derişiminin artması ya da azalması "sorpsiyon" olarak ifade edilmektedir.

2.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorbe edilen moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin kimyasal bağ ile oluşumuna kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Bu nedenle

kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır (monomolekülerdir). Kimyasal adsorpsiyonda, yüzey ile en yakın adsorplanmış atom arasındaki mesafe, fiziksel adsorpsiyondan daha kısa ve sağlamdır. Genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorplanan molü başına adsorpsiyon enerjisi 20-100 kcal arasındadır. Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik gerçekleşmesine ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak, kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık yükseltilmesi ile artış ya da azalma meydana gelebilmektedir [32, 33].

2.1.1.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Elektrolit bir çözelti ile belirli katılar arasındaki iyonların tersinir değişimi iyon değişimi olarak tanımlanır. İyon değişimi adsorpsiyondan daha karmaşıktır ancak genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İyonik adsorpsiyonun verimliliği, iyon çapının küçük olmasına ve elektrik yükünün fazla olmasına bağlıdır [33, 34].

Adsorpsiyonun temel iki türü olan fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun birbirinden ayırt edici özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [35]

Fiziksel adsorpsiyon	**Kimyasal adsorpsiyon**
Elektron paylaşımı veya transferini içermez.	Kimyasal bağ içerir.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Bölgeye özgü değildir.	Bölgeye özgüdür.
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.

2.1.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.1.2.1 Sıcaklık

Sıcaklık, reaksiyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve kimyasal reaksiyon hızı genellikle sıcaklığın artmasıyla artar. Bu nedenle, sulu çözelti sıcaklığı adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar. Giderim kapasitesi artan sıcaklık ile yükseliyorsa, adsorpsiyon endotermik proses olarak tanımlanır. Boya moleküllerinin hareketliliğinin olduğu ve adsorbanlar üzerindeki aktif bölgelerin artan sıcaklıkla genişlediği varsayılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık ile azalması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Boya molekülleri arasında adsorpsiyon etkileşiminin olduğu ve adsorbanların aktif bölgelerinin sıcaklık arttıkça azaldığı varsayılmaktadır.

2.1.2.2 pH

pH, adsorpsiyon performansını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Çözelti pH'ının değişimi, elektrostatik yüklerin büyüklüğünü, iyonizasyon derecesini ve çeşitli adsorbanların yüzey kimyasını ve ayrıca boya moleküllerinin yüzey kimyasını etkileyebilir. Literatürde spesifik olarak boyar madde adsorpsiyonları incelendiğinde, genellikle düşük pH çözeltisinde katyonik boyaların adsorpsiyon verimi azalırken ve anyonik boyaların veriminin arttığı görülmektedir. Aksine, yüksek pH değerlerinde anyonik boyalarda giderim verimi düşmekte, katyonik boyalarda ise artmaktadır. Çözelti pH'ı düşük olduğunda, anyonik boyalar ile adsorbanların pozitif yüklü yüzeyi arasında elektrostatik bir çekim oluşmaktadır. Benzer şekilde, çözelti pH'ı arttıkça, adsorbanların negatif yüklü yüzeyi ile pozitif yüklü boya molekülü arasında elektrostatik bir itme meydana gelmektedir.

2.1.2.3 Adsorban Türü ve Özellikleri

Sıcaklık, pH, temas süresi gibi proses koşullarının yanı sıra, gözeneklilik ve fonksiyonel gruplar gibi adsorban özellikleri adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Aktif siteler daha geniş yüzey alanı sağlayarak adsorbanın giderim kapasitesini arttırmaktadır. Gözenek boyutu, adsorpsiyonu etkileyen bir diğer önemli parametredir. Gözenekli malzemeler, gözenek çapının genişliğine göre; makro gözenekli, mezo gözenekli ve mikro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Genel olarak, mikro gözenekler adsorpsiyon alanlarını sağlarken, mezogözenekler, partikül içi difüzyonu ve adsorpsiyon verimini

arttırabilmektedir. Sonuç olarak gözenek boyutu dağılımının adsorpsiyon performansında önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [36].

2.1.2.4 Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Başlangıç adsorplanan madde derişimi, molekül büyüklüğü, adsorbatın polaritesi, adsorbatın iyonizasyonu gibi adsorbat özellikleri adsorpsiyonu etkiler. Adsorplanan maddenin molekülleri adsorbanın gözenek yapısından büyükse, gözenekler tıkanabilir ve adsorpsiyon kapasitesi düşer. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar bu nedenle genellikle nötral pH aralıkları tercih edilir. Hidrofilik maddeler hidrofobik maddelere göre daha az adsorbe olurlar, hidrofilik ve hidrofobik uç içeren moleküllerde hidrofobik uç tutunmayı sağlar [37].

2.1.2.5 Temas Süresi

Temas süresi adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon başlangıcında, adsorban geniş yüzey alanına sahip olduğu için adsorplanan madde miktarında artış gözlenir. Fakat temas süresi arttıkça, ortamdaki spesifik adsorbent yüzey alanı azalacağından adsorplanan madde miktarında düşüş meydana gelmektedir. Belli bir süre sonunda, adsorpsiyonun doygunluk seviyesine ulaşmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmeye başlar. Temas süresinin artması, iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, adsorplanan madde miktarının azalmasına neden olmaktadır. Adsorbanın gözenekliliği ile temas süresi arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, gözeneksiz adsorbentlerde denge noktasına kısa sürede ulaşılırken, gözenek boyutu fazla olan adsorbentlerde denge noktasına daha geç sürede ulaşılmaktadır [38].

2.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon sistemlerinin araştırmalarında, adsorpsiyon dengesi verilerinin izoterm modelleri açısından uydurulması veri yorumlaması açısından en sık yapılan değerlendirmelerdendir. Adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkisi literatürde çeşitli ifadelerle açıklanmaktadır. Bu denge ifadeleri izoterm olarak adlandırılır ve sabit sıcaklıkta adsorplanan çözünen madde miktarını belirler. Adsorpsiyon sistemini tanımlayan bir model seçmek için, deneysel veriler kullanılarak izoterm

profilleri üretilir. Adsorpsiyon proses dengesi, en uygun izoterm modeli seçilerek temsil edilir. Literatürde en yaygın kullanılan modeller Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin–Radushkevich ve Temkin izoterm modelleridir.

2.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi literatürde en sık kullanılan izoterm modeli olup adsorpsiyon izotermlerini tanımlayan en eski ampirik modellerdendir. İzoterm formülasyonu:

- ✓ tek tabakalı (monomoleküler) adsorpsiyon,
- ✓ birbirleriyle etkileşime girmeyen adsorbe edilen çözünenler,
- ✓ sadece sınırlı sayıda bölgede gerçekleşen adsorpsiyon,
- ✓ eşdeğer (üniform) adsorpsiyon bölgeleri

olmak üzere dört kabul üzerine oluşturulmuştur [1, 39].

2.2.2 Freundlich İzotermi

Langmuir izotermine ek olarak, literatürde sıklıkla yer alan Fruendlich izotermi, ideal olmayanı ve adsorpsiyonun tersinirliğini dikkate alan bilinen en eski modeldir. Bu model lineerleştirildiğinde, ifadenin eğimi adsorpsiyon yoğunluğunun bir göstergesidir ve eğimin sıfıra yaklaşması, adsorbanın yüzeyinin bir o kadar heterojen olduğunu açıklar. Freundlich modeli:

- ✓ çok katmanlı adsorpsiyon,
- ✓ adsorpsiyon ısısının ve afinitesinin düzgün olmayan dağılımı,
- ✓ heterojen yüzey

olmak üzere üç farklı varsayıma dayandırılmaktadır.

2.2.3 Temkin İzotermi

Literatürde sıklıkla yer alan Temkin denge modelinin temelini ise yüzeyde etkileşen tüm dipollerin aynı olduğu ve adsorbat-adsorbat etkileşiminin yüzeyde bir dipol homojen bir elektrik alanı ile etkileşecek şekilde olduğu varsayımları oluşturmaktadır [39].

2.2.4 Halsey İzotermi

Halsey izotermi, yüzeyden geniş bir uzaklıktaki çok katmanlı adsorpsiyonun değerlendirilmesinde kullanılan bir modeldir [40]. Çok tabakalı adsorpsiyonun, Van

Der Waals kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleştiği varsayımı üzerine oluşturulmuştur [1].

2.2.5 Sips İzotermi

Sips izotermi, Langmuir ve Freundlich modellerini birleştiren bir modeldir. Bu iki model adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Yüksek adsorbat konsantrasyonlarında, model tek tabakalı adsorpsiyonu (Langmuir izotermini), düşük adsorbat konsantrasyonlarında model Freundlich izotermini karşılamaktadır.

2.2.6 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushevich izotermi, heterojen yüzeylerde Gauss enerji dağılımını kullanarak adsorpsiyon sistemini tanımlamaktadır. Bu modelde adsorban, gözenek doldurma mekanizmasını takip eder ve Van Der Waals kuvvetlerini kullanarak çok katmanlı adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği ve mikro gözenekli adsorban varsayımlarını kabul etmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarını içeren literatürde sıklıkla yer alan izoterm modellerinin matematiksel eşitlikleri ve parametreleri Tablo 2.1'de verilmektedir [39].

Tablo 2.2 İzoterm modelleri [1, 39]

İzoterm Adı	**Eşitlik**	**Parametreler**
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	**q_e (mg/g):** adsorplanan çözünen miktarı, **Q_0 (mg/g):** adsorban üzerindeki maksimum tek tabaka, **b (L/mg):** Langmuir izoterm sabiti, **C_e(mg/L):** denge konsantrasyonu, **R_L:** sabit ayırma faktörü, **C_0 (mg/L):** adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu

Tablo 2.2 İzoterm modelleri [1, 39] (devamı)

Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	**K_F (mg/g)(L/g)^n :** Freundlich sabiti, **$\frac{1}{n}$**:heterojenlik faktörü
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln(A_T C_e)$	**R:** gaz sabiti, **T;** mutlak sıcaklık, **b_T (Jg/molmg):** Temkin izoterm sabiti, **A_T(L/mg):** Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 - a_s C_e^{\beta_s}}$	**Ks(Lg^{-1}):** Sips izoterm sabiti, ***βs*:** Sips izoterm üssü, **a_s(Lg^{-1}):** Sips izoterm modeli sabiti
Halsey	$lnq_e = \frac{1}{n_{HA}} \times lnK_{HA} - \frac{1}{n_{HA}} \times lnC_e$	**q_e (mg/g):** adsorban başına dengedeki adsorplanan madde miktarı, **K_{HA} (L/g):** Halsey izoterm sabiti, **C_e (mg/L):** adsorpsiyon sonunda çözeltideki madde konsantrasyonu
Dubinin-Radushevich	$q_e = q_m exp^{-\beta[RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)]^2}$	***β* (mol^2/kJ^2):** Dubinin–Radushevich sabiti, **R:** gaz sabiti, **T:** mutlak sıcaklık

2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, reaksiyon yollarını ve reaksiyonun dengeye ulaşma zamanını tanımlamaktadır. Adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine büyük ölçüde bağımlılık göstermektedir. Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak ve

modellemek amacıyla kullanılan başlıca kinetik modeller; yalancı-birinci dereceden model, yalancı-ikinci dereceden model, Elovich modeli, parçacık içi difüzyon modeli olarak kategorize edilebilir.

2.3.1 Yalancı – Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren sözde birinci dereceden model en yaygın olarak sıvı bir çözeltiden çözünenin adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılır. Lagergren sözde birinci dereceden model aşağıda verilen matematiksel eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2.1}$$

q_t ve q_e, sırasıyla, t zamanında ve dengede (mg/g) adsorbe edilen madde miktarlarını, k_1 ise adsorpsiyon işlemi için sözde birinci dereceden hız sabitini (l/dak) sembolize etmektedir.

İntegrasyon ve t = 0 ila t = t ve q_t = 0 ila q_t = q_t sınır koşulları uygulandıktan sonra, Eşitlik 2.1'in entegre formu şöyle olur:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \tag{2.2}$$

log (q_e-q_t) değeri t ile doğrusal olarak ilişkilendirildiğinde, log (q_e-q_t)-t grafiği sırasıyla eğim ve grafiğin kesişiminden k_1 ve q_e'nin belirlenebileceği doğrusal bir ilişki verecektir.

2.3.2 Yalancı – İkinci Dereceden Kinetik Model

Sözde-ikinci dereceden modelde hız sınırlayıcı adım, kimyasal adsorpsiyon içeren yüzey adsorpsiyonudur. Burada bir çözeltiden adsorbat uzaklaştırılması iki faz arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Kinetik hız denklemi aşağıda verilen matematiksel eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{2.3}$$

Burada k_2, sözde ikinci dereceden denklemin denge hızı sabitidir (g/mg dak). t=0 ve t=t ve q_t=0 ve q_t = q_t sınır koşulları için, Eşitlik 2.3'ün entegre formu aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{2.4}$$

Bu, sözde ikinci dereceden bir reaksiyon için integre hız yasasıdır. Denklem yeniden düzenlendiğinde:

$$\mathbf{q_t} = \frac{\mathbf{1}}{\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k_2 q_e^2}}\right) + \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q_e}}} \tag{2.5}$$

Eşitlik 2.5 elde edilir. Denklemin lineer formu şu şekilde yazılır:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_t}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{h}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_e}} \tag{2.6}$$

Burada h (mg/g. dk) başlangıç sorpsiyon hızı olarak kabul edilebilir ($h = k_2 q_e^2$).

2.3.3 Elovich Modeli

Elovich kinetik modeli, son yıllarda sulu çözeltilerden kaynaklanan kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için başarıyla kullanılmıştır. Elovich'in kinetik modeli şu şekilde verilir:

$$\frac{\mathbf{dq_t}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{a_e}\,\mathbf{exp}(-\mathbf{b_e q_t}) \tag{2.7}$$

a_e başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk) iken, b_e yüzeyin kapsama boyutuyla ve kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi (g/mg) ile ilgilidir. Elovich denklemini basitleştirmek için abt>>1 varsayarak ve t = 0'da qt = 0 ve t = t'de qt = qt sınır koşullarını uygulayarak aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_t}} = \frac{\mathbf{\ln(a_e b_e)}}{\mathbf{b_e}} + \frac{\mathbf{\ln t}}{\mathbf{b_e}}\mathbf{q} \tag{2.8}$$

2.3.4 Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması, partikül içi difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Genellikle, parçacık içi difüzyon, adsorbanın fiziksel özellikleri, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve kesikli moddaki dönme hızı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Parçacık içi difüzyon eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\mathbf{q_t} = \mathbf{K t^{0,5}} + \mathbf{C} \tag{2.9}$$

q, adsorbe edilen çözünen miktarı, K, partikül içi difüzyon parametresi ve C sınır tabakanın kalınlığıdır. Eğer parçacık içi difüzyon sınırlayıcı proses ise, q'ya karşı t grafiği doğrusaldır [41].

3
BOYAR MADDELER

Boyalar ışığı absorbe eden ve görünür bölgeye renk veren kompleks doymamış organik maddelerdir. Temelde doğal ve sentetik boyalar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal boyalar hayvan, bitki ve minerallerden ekstrakte edilirler. Bitkisel kaynaklı boyalara sumak, safran, cathechu ve alizarin gibi örnekler bulunurken hayvansal kaynaklı boyalar ise mürekkep balığı, laka, kırmızı böceği gibi çeşitli balık ve böcek türlerinden elde edilmektedir. Fakat doğal boyalar endüstriyel sektörlerdeki talepleri karşılamada yetersiz kaldıkları için sentetik boyalar üretilmektedir. Organik kimyasal hammaddelerden yapay olarak üretilen boyalara sentetik boyar madde denir [42]. Sentetik boyalar kimyasal yapılarına göre, renk uygulamalarına göre ve çözelti içindeki partikül yüküne göre sınıflandırılabilirler. Partikül yüküne göre sentetik boyalar iyonik ve iyonik olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. İyonik boyalar kendi içinde katyonik (bazik) ve anyonik boyalar (asidik, reaktif ve direkt) olarak ikiye ayrılırken iyonik olmayan boyalar vat ve dispers boyalar olarak ikiye ayrılır. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldığında azo, antrakinon, indigo, nitrozo, nitro ve triarilmetan boyaları olarak ayrılırlar [43]. Boyalar endüstriyel uygulamalarına (boyama özelliklerine) göre ise dispers, direkt, reaktif, vat, bazik, asidik, sülfür boyaları, metal kompleks boyalar ve azoik boyalar olarak sınıflandırılırlar. Boyar maddelerin çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılması Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması [44]

Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler	**Boyama Özelliklerine Göre/ Endüstriyel Uygulamalarına Göre Boyar Maddeler**	**Partikül Yüküne Göre Boyar Maddeler**	
Azo boyar maddeler	Bazik boyar maddeler	**İyonik Boyalar**	**İyonik Olmayan Boyalar**
Nitro boyalar	Asidik boyar maddeler	Katyonik boyalar	Vat boyalar
Antrakinon boyar maddeler	Direkt boyar maddeler	Anyonik boyalar	Dispers boyalar
İndigo boyar maddeler	Reaktif boyar maddeler		
Nitrozo boyalar	İndigosoller		
Trifenilmetan boyalar	Kükürt boyar maddeleri		
Ftaleyn ve ksantin boyalar	Dispers boyar maddeleri		
Ftalosiyanin boyar maddeler	Mordan boyar maddeler		
	Oksidasyon boyar maddeleri		
	Pigment boyar maddeler		
	Metal-kompleks boyar maddeler		
	İnkişaf (naftol) boyar maddeleri		

Boyalar suda veya yağda çözünebilen sentetik organik bileşiklerdir. Günlük yaşamda kağıt, deri, boyama ve tekstil endüstrisi gibi birçok alanda pratik olarak uygulanabilmektedir. Tekstil endüstrisinde farklı ürünleri renklendirmek için farklı

organik boyar maddeler kullanılmaktadır. Renkli olmaları ve elyaf üzerine bağlanabilme özellikleri boyar maddelerin tekstil endüstrisinde kullanımının en temel sebepleridir. Boyar maddeler moleküllerinde kromofor, tek renkli ve matris olmak üzere üç esas grubu içeren organik bileşiklerdir. Boyanın aktif bölgesi kromofordur ve buranın işlevi ışık enerjisini absorbe eden atomların uzamsal lokalizasyonudur. Kromofor, nitro (-NO_2), azo (-N=N-), nitroso (-N=O), tiyokarbonil (-C=S), karbonil (-C=O) ve alkenler (-C=C-) gibi atom gruplarından oluşur. Kromoforun elektromanyetik dalgaları absorpsiyonu, bir molekülün elektronlarının uyarılmasıyla gerçekleşir. Bunları içeren molekül kromojenik olur ve kromojenik molekül sadece oksokrom adı verilen diğer atom gruplarının eklenmesiyle boyama özelliğine sahip olur. Oksokromik gruplar fiksasyona izin verir ve boyanın rengini modifiye edebilirler. Asidik (COOH, SO_3 ve OH) veya bazik (NH_2, NHR ve NR_2) olabilirler. Tekstil boyaları azo, amin ve karboksilik grup gibi fonksiyonel gruplar içerdiği için geleneksel yöntemlerle kolayca muamele edilemezler. Kromofor yapılarına göre boyalar trifenilmetan, azo, difenilmetan, oksazin ve ksantin boyalar olarak sınıflandırılmaktadır [44].

Çeşitli endüstriyel alanlarda ürünleri renklendirmek amacıyla kullanılan sentetik boyalar, sulara deşarj edilmekte ve canlı sağlığını birçok yönden tehdit etmektedir. Çoğu boyar madde kompleks ve oldukça kararlı aromatik yapıları nedeniyle doğada uzun süre birikim yapmakta ve kirliliğe neden olmaktadır [45]. Sulara salınan yüksek pH'lı konsantre boya atıkları, oksijen transfer mekanizmasını etkileyerek suyun doğal olarak arıtılmasını zorlaştırmaktadır. Boyaların kompleks moleküler yapıları onların biyodegradasyonunu zorlaştırdığı için su sistemindeki güçlü bir kirletici olmaktadırlar, Boyalar, güneş ışığı penetrasyonunu azaltarak su bitkilerinin fotosentezi üzerinde olumsuz etkilere yol açmakta ve fotokimyasallara direnebilmektedir. Sulara boyar madde salımı, yüksek pH, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı maddeler ve tuzluluğa sebep olmaktadır. Ayrıca, boyadaki kimyasallar ve atıksu içeren boyalardaki bozunmuş boyalar genellikle toksik, mutajenik, kanserojenik olup, insanlara ve su yaşamına ciddi zararlar vermektedir. Boya içeren atık su, su ekosistemine boşaltıldığında, zehirli kirleticiler balıkların bazı dokularında birikebilmektedir. Böylece, bu toksik maddeler besin zinciri yoluyla insan organlarına girerek çok sayıda patolojik soruna neden olabilir. Boyar maddelerin sulara deşarj edilmesi kaynaklı sorunlar, toksik renkli atık suların suya

salınımını sınırlandırmak için kanunlar ve kısıtlamalar getirmiştir. Bu kısıtlamalar sonucunda belirlenen deşarj edilecek boya atık suyunun sahip olması gereken standartlar Tablo 3.2'de yer almaktadır [36].

Tablo 3.2 Boyar madde içerikli atık suyun çevreye deşarj edilebilmesi için uluslararası standard [36]

Parametre	**İzin verilen miktar**
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)	< 30 mg/L
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	< 50 mg/L
Renk	< 1 ppm
pH	6-9
Askıda katı miktarı	< 20 mg/L
Sıcaklık	< 42°C
Zehirli kirleticiler	Salımına izin verilmez

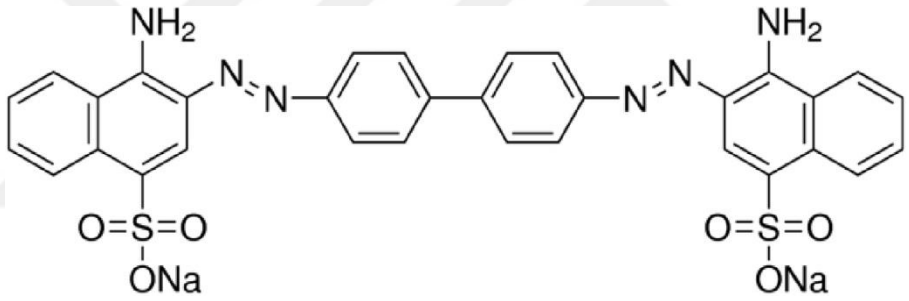
Tez çalışmasında adsorpsiyon prosesleri incelenen, genellikle tekstil endüstrisinde kullanılan toksik ve kanserojenik özellikleri bulunan iki farklı boyar madde çeşidi olan Kongo kırmızısı ve Rodamin B hakkında detaylı bilgiler bölüm 3.1. ve bölüm 3.2'de verilmektedir.

3.1 Kongo Kırmızısı

Kongo Kırmızısı, 1883 yılında Almanya, Ebersfeld'deki Friedrich Bayer Şirketinde çalışan boya kimyacısı Paul Bottinger tarafından keşfedilmiş ilk direkt boyadır. Direkt boyaların kromoforik grubu, azo, stiben, oksazin ve ftalosiyanin ile bazı tiyazol ve bakır kompleks azo boyaları içermektedir ve çoğu, kimyasal yapılarına

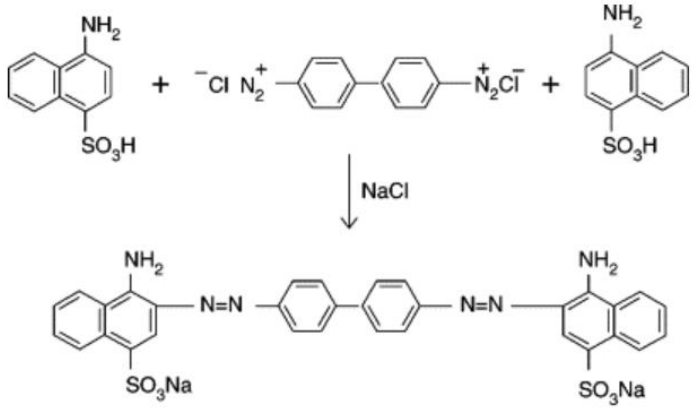
göre azo sınıfında yer almaktadır. Direkt boyalar, aromatik diazotize bir baz ile bir amino, hidroksil veya diğer grupları içeren bir bağlayıcının birleştirilmesiyle sentezlenmektedir [46].

Kongo kırmızısı, kimyasal formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ olan 696.68 g/mol molekül ağırlığına sahip kırmızı kristal toz formdaki bir boyar maddedir. Kimyasal adı benzidindiazo-bis-1-naftilamin-sülfonik asitin sodyum tuzudur [16]. Kongo Kırmızısı, bis-diazotize benzidin ile iki molekül naftiyonik asitin birleştirilmesiyle sentezlenir (Şekil 3.2) [46]. Heterosiklik aromatik yapıda bir kimyasal bileşiktir [16]. Aromatik yapılar, azo boyalarını doğal bozulmaya karşı dirençli hale getirmektedir fakat aromatik bir amin içerdiği için Kongo kırmızısı kanserojen olarak kabul edilmektedir [47]. Kongo kırmızısının moleküler yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir [16]. Kimyasal yapısına göre azo, endüstriyel uygulamalarına göre direkt ve partikül yüküne göre anyonik boya sınıflarına girmektedir.



Şekil 3.1 Kongo kırmızısının kimyasal yapısı [16]

Kongo kırmızısının selüloz liflerine olan güçlü çekimi tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmasının başlıca nedenlerindendir [12].

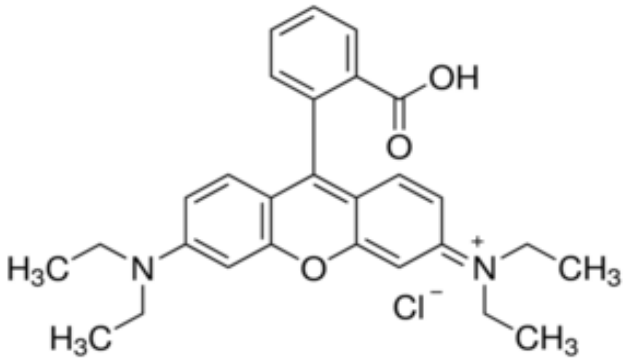


Şekil 3.2 Kongo kırmızısının sentez mekanizması [38]

3.2 Rodamin B

Rodamin B suda çözünürlüğü yüksek olan, kimyasal yapısına göre ksanten sınıfına ait partikül yüküne göre katyonik bir boyar maddedir. Kimyasal formülü $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ olup molekül ağırlığı 479,02 g/mol'dür [48, 49]. Etanol ve aseton gibi yaygın organik çözücülerde de çözünürlüğü mevcuttur [50]. Rodamin B, karşı iyon olarak N-[9-(2-karboksifenil)-6-(dietilamino)-3H-ksanten-3-iliden]-N etilentanaminyuma sahip bir organik klorür tuzudur ve florokrom, floresan prob ve bir histolojik boya olarak kullanımı yaygındır [51]. Ksanten boyaları, floresan moleküllerin en yaygın sınıflarından biridir ve bu kategoride çok çeşitli boyalar yer almaktadır. En önemli örnekleri arasında floreseinler ve rodaminler bulunur [52]. Rodaminler, görünür ışıkta (yaklaşık 550-570 nm) güçlü bir absorpsiyon gerçekleştirirler. Başlıca rodamin örnekleri Rodamin B ve Rodamin 6G'dir [53].

Optik, biyolojik ve analitik bilimler ve tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir kimyasaldır. Rodamin B, su içindeki akışı ve aktarımı incelemek için izleyici boya olarak kullanılıp floresan görevi görmektedir yani boyama floresan boyası olarak kullanılır. Optikteki uygulama alanı ise eşodaklı mikroskopide floresan boya olarak yararlanılmasıdır [54]. Özellikle kağıt endüstrisinde boya olarak, metal şelatlama reaktifi olarak, ilaç ve kozmetik endüstrisinde kullanım alanına sahiptir [51]. Rodamin B'nin kimyasal yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Rodamin B'nin kimyasal yapısı [54]

4
DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Hammadde Temini ve Ön İşlemler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ayçiçeği atığı hammadde olarak kullanılıp sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile katkılanarak adsorban üretimi sağlanmıştır. Üretilen kompozit adsorban, sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde kullanılmıştır. Ayçiçeği atığı Kırklareli ilindeki bir ayçiçeği tarlasından temin edilmiştir. Kurumuş ayçiçeği atığı, önce GRT-10BL öğütücü değirmende öğütülüp ardından ASTM standartlarına göre kalibre edilmiş eleklerle 180µm parçacık boyutuna elenmiştir. Demir kaynağı olarak kullanılmak üzere demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$, %99.5), mangan kaynağı olarak kullanılmak üzere mangan nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$, %99,5) ve sodyum hidroksit (NaOH, >%97) Merck Chemicals (Darmstadt, Almanya) tarafından temin edilmiştir ve herhangi bir ön işlem uygulanmadan tedarik edildiği gibi kullanılmıştır. Üretim aşamasında ve adsorpsiyon çalışmalarında çözücü olarak Lauda-GFL markasına ait Gesellschaft für Labortechnik mBH model saf su cihazından temin edilen saf su kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları ile sulu çözeltilerden giderimlerinin belirlenmesi için kullanılacak olan boyar maddeler AFG Bioscience markasına ait Kongo kırmızısı (Amerika Birleşik Devletleri) ve Fischer markasına ait Rodamin B ağzı kapalı bir şekilde oda koşullarında muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1 a. Öğtücü b. Saf su cihazı

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeler

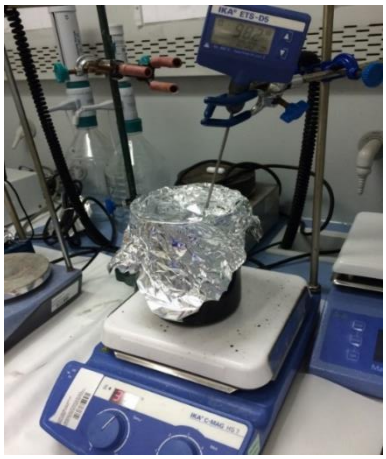
KİMYASAL ADI	**MARKASI**	**SAFLIĞI**	**KULLANILDIĞI AŞAMA**
Mangan Nitrat Tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$)	Merck	%99.5	Mangan demir oksit sentezi
Demir Sülfat Heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$)	Merck	%99.5	Mangan demir oksit sentezi
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck	>%97	Mangan demir oksit sentezi
Kongo Kırmızısı	AFG Bioscience	≥%35	Adsorpsiyon çalışmaları
Rodamin B	Fischer	≥%95	Adsorpsiyon çalışmaları

4.2 Malzeme Sentezlenmesi

Ayçiçeği atığının temini, ön işlemleri ve karakterizasyon analizlerinin ardından mangan demir oksit bileşiğinin sentezi, kompozit adsorban üretimi ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Mangan Demir Oksit Sentezi

Mangan demir oksit ($Mn_{0.43}Fe_{2.57}O_4$) sentezinde, mangan nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$), demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$) ve sodyum hidroksit (NaOH) reaktan olarak kullanılmıştır. Sentez hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Belirlenen miktarlardaki $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ ve $FeSO_4.7H_2O$ kimyasalları hassas terazide tartılıp bir beherde saf suda çözülmüştür. 5 M konsantrasyonunda hazırlanan 200 mL NaOH çözeltisi eklenmiştir. Numune, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla, önce 60°C sıcaklıkta bir saat sonra 100°C sıcaklıkta üç saat bekletilmiştir.



Şekil 4.2 Mangan demir oksit sentezi

Numune, karıştırma işleminin ardından Buchner hunisi kullanılarak vakum filtrasyon yöntemi ile filtre edilmiştir. Filtre edilen ürün Ecocell 111 (Almanya) marka etüv kullanılarak 105°C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kuruyan tek bir katı kütle halindeki ürün Isolab marka porselen havan içerisinde toz hale öğütülmüştür [56]. Toz haldeki mangan demir oksit bileşiğinin yapısını incelemek amacıyla karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

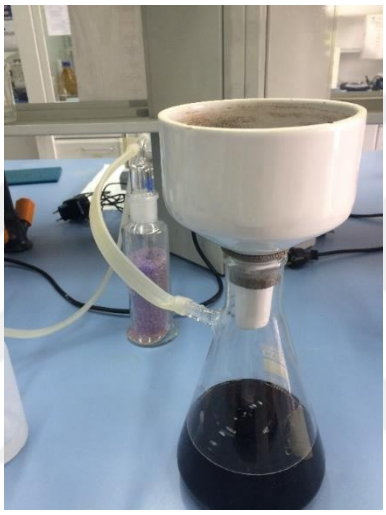


Şekil 4.3 Kurutma işleminde kullanılan etüv

4.2.2 Ayçiçeği Atığı-Mangan Demir Oksit Kompozit Adsorbanının Sentezlenmesi

Ayçiçeği atığı-mangan demir oksit sentezinde öncelikle 180µm parçacık boyutuna öğütülmüş ayçiçeği atığı ve üretilen mangan demir oksit bileşiği kullanılmıştır. İlk olarak toz haldeki atık ayçiçeği, mangan demir oksitin atık ayçiçeğine oranı 1:2 olacak şekilde hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra, mangan demir oksit sentezinde kullanılan miktarlarda $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ ve $FeSO_4.7H_2O$ kimyasalları

hassas terazide tartılıp, atık ayçiçeği ile birlikte bir beherde saf su ile çözülmüştür. Numune, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60°C sıcaklığa ulaşana kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışımın sıcaklığı 60°C'ye ulaştığında 200 mL NaOH çözeltisi eklenerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra numune sıcaklığı 100°C'de tutularak 3 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda numune Buchner hunisi kullanılarak filtre edilip, 105°C sıcaklıktaki etüvde 12 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompoziti (AÇ-MDO) toz haline öğütülerek karakterizasyon analizleri yapılmıştır [56].



Şekil 4.4 AÇ-MDO kompozitinin vakum filtrasyon prosesi

4.3 Karakterizasyon Testleri

4.3.1 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Hammadde ve sentezlenen malzemelerin kristal yapıları PANalytical X'pert Pro XRD marka XRD cihazı ile incelenmiştir. X-ışını difraktometresinin görüntüsü Şekil 4.5'te verilmiştir. Toz formdaki numunelerin analizi 5° ile 90° arasında değişen difraksiyon açılarında, 45 kV voltaj ve 40mA akımda, 2°/dakika tarama hızındaki Cu-Kα tüplü difraktometrede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD diyagramları deneysel sonuçlar bölümünde yer almaktadır.



Şekil 4.5 X-ışını difraktometresi (XRD)

4.3.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

Hammadde ve sentezlenen malzemelerin fonksiyonel bağ yapıları ve özellikleri Perkin Elmer Spectrum FT-IR spektrometresinde analiz edilerek incelenmiştir. Analiz 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında transmisyon spektrumu KBr tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan FT-IR spektrometresine ait görüntü Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR)

4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hammaddelerin ve sentezlenen malzemelerin mikroyapısal özellikleri ZEISS EVO LS 10 marka SEM cihazında, 20000, 10000, 5000 ve 1000X büyütme oranlarında incelenmiştir. Analizlerde kullanılan cihaza ait görüntü Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

Hammaddelerin ve sentezlenen malzemelerin termal karakteristiklerini belirlemek amacıyla SII Nanotechnology markasına ait TG/DTA (SII6000 Exstar TG/DTA 6300, Japonya) cihazı ile termal analizleri yapılmıştır. Analizler 10°C/dakika ısıtma hızında, azot atmosferinde ve 25°C-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan TG/DTA cihazına ait görüntü Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8 Termal analiz cihazı

4.3.5 Brauner-Emmett-Teller Yüzey Alanı Analizi (BET)

Hammadde ve sentezlenen malzemelerin spesifik yüzey alanları Quantachrome Quadrosorb SI cihazı ile analizleri sonucunda belirlenmiştir. Malzemelerin TG/DTA grafiklerine bakılarak, ham ayçiçeği için degaz sıcaklığı 150°C, sentezlenen mangan demir oksit ve ayçiçeği-mangan demir oksit kompoziti için degaz sıcaklığı 105°C olarak analiz gerçekleştirilmiştir. Her numune için degaz süresi 12 saat uygulanmıştır. BET analiz cihazının görüntüsü Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

4.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

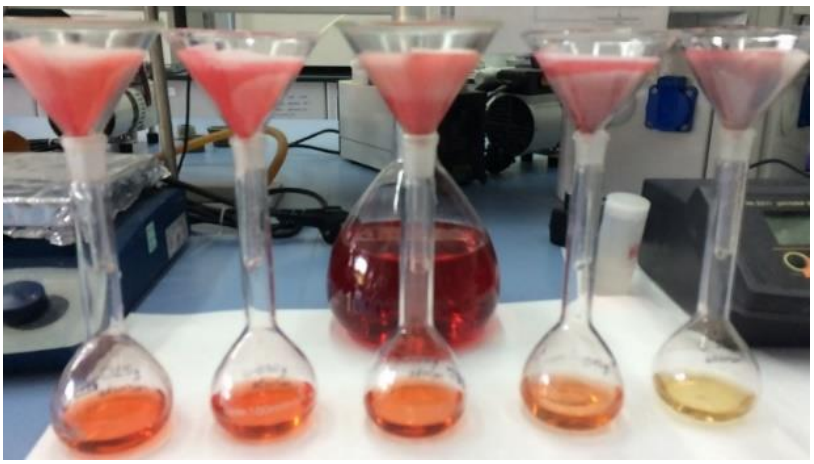
Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompozit yapılı malzemesinin Kongo Kırmızısı (CR) ve Rodamin B (RhB) boyalarının sulu çözeltilerinden gideriminde kullanılması incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 100 ppm konsantrasyonlarında CR ve RhB standart çözeltileri hazırlanmıştır. İki boya adsorpsiyonu için de pH sabit tutulmuştur. Adsorban miktarı yapılan ön deneme çalışmalarıyla CR çözeltisi için 0,15 g/50 mL, RhB çözeltisi için ise 0,10 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Temas süresi taraması tüm numuneler için 5, 15, 30 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklık taraması tüm numuneler için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu taraması ise her iki boya için 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki örneklere uygulanmıştır. Her iki boyar maddenin adsorpsiyon çalışmaları Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da belirtilen koşullarda uygulanmıştır. CR ve RhB boyalarının adsorpsiyonu için hazırlanan standart çözeltilerden 50 mL örnekler erlenlere alınıp, adsorbanlar eklenmiş ve adsorpsiyon prosesi Zhicheng markasına ait ZHWY-200B model inkübatör karıştırıcıda (Şekil 4.10) gerçekleştirilmiştir.

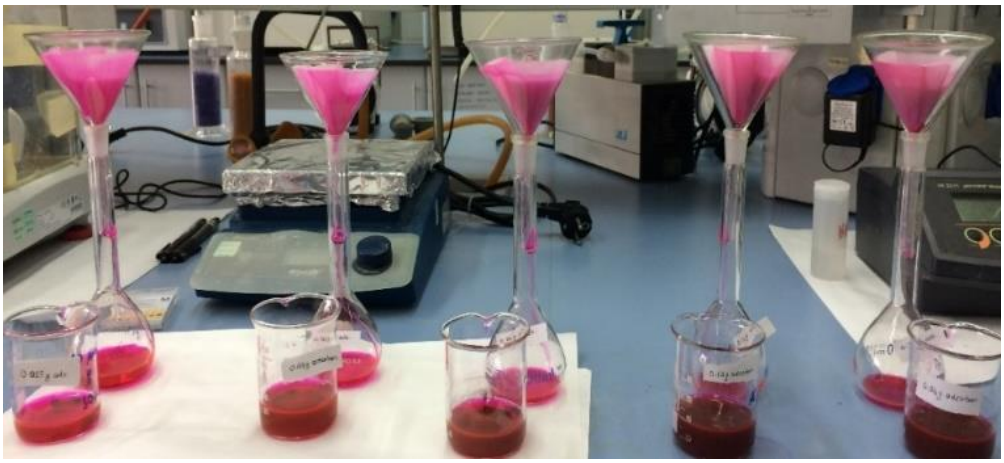


Şekil 4.10 İnkübatör karıştırıcı

Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra, süspansiyonlar Chm Lab Group marka F2044 model kantitatif mavi bantlı filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Süzme işleminin ardından elde edilen çözeltiler mikropipet kullanılarak Kongo Kırmızısı ve Rodamin B çözeltileri için sırasıyla 1:20 ve 1:100 oranlarında seyreltilmiştir. Adsorpsiyon çözeltilerinnin UV-vis analizleri, Perkin Elmer (Lambda 35, Amerika Birleşik Devletleri) marka UV-vis spektrofotometre cihazı ile Kongo Kırmızısı ve Rodamin B boyaları için sırasıyla 499 nm ve 554 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11 Adsorpsiyon işlemi sonrası CR çözeltilerinin süzme işlemi



Şekil 4.12 Adsorpsiyon işlemi sonrası RhB çözeltilerinin süzme işlemi

Tablo 4.2 Kongo Kırmızıısı adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,015	25	60	100
0,03			
0,06			
0,12			
0,24			
0,48			

Tablo 4.3 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,15	25	60	100
	35		
	45		

Tablo 4.4 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,15	25	5	100
		15	
		30	
		60	

Tablo 4.5 Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,15	25	60	25
			50
			75
			100

Tablo 4.6 Rodamin B adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,015	25	60	100
0,03			
0,06			
0,12			
0,24			

Tablo 4.7 Rodamin B adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,1	25	60	100
	35		
	45		

Tablo 4.8 Rodamin B adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,1	25	5	100
		15	
		30	
		60	

Tablo 4.9 Rodamin B adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Temas Süresi (dk)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
0,1	25	60	25
			50
			75
			100

5
DENEYSEL SONUÇLAR

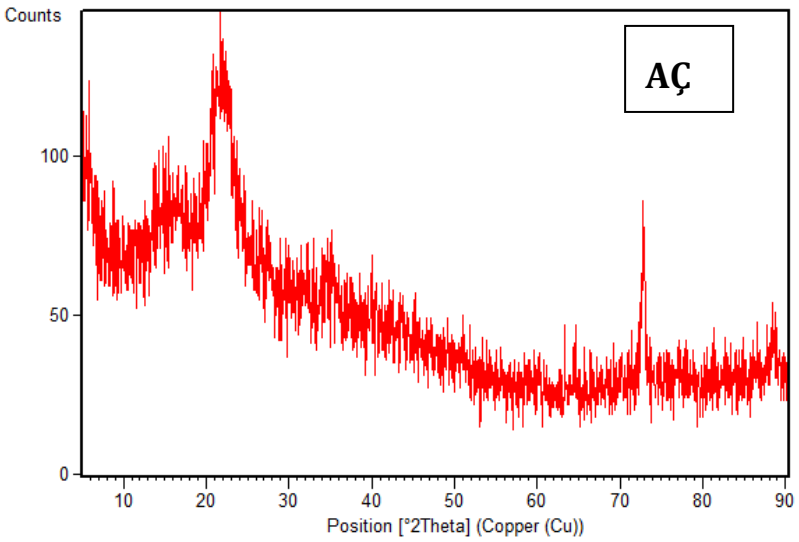
5.1 Hammaddelere ve Sentezlenen Malzemelere Ait Karakterizasyon Sonuçları

Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan ayçiçeği atığının, adsorban üretimi için sentezlenen mangan demir oksit bileşiğinin ve boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılan ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompozitinin yapısal ve karakteristik özelliklerini incelemek ve belirlemek amacıyla XRD, FTIR, SEM, TG/DTA ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Ayçiçeği Atığının Karakterizasyon Sonuçları

Enstrümental analizler için çeşitli ön işlemlerden geçirilerek toz haline getirilen ayçiçeği atığının XRD, FTIR, SEM, TG/DTA ve BET analizleri yapılmıştır.

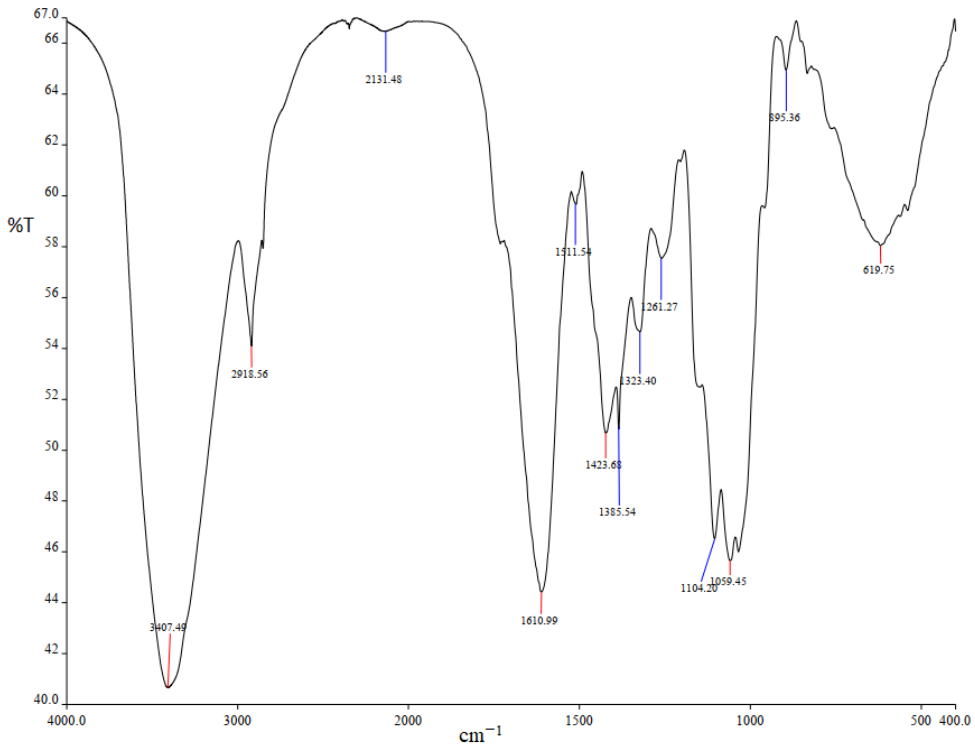
Ayçiçeği atığının kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. XRD diyagramları 2Θ=5°-90° aralığında ve 2°/dakika ölçüm hızında kaydedilmiştir. XRD paternine göre amorf yapıya sahip olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.1 Ham ayçiçeği atığının XRD paterni

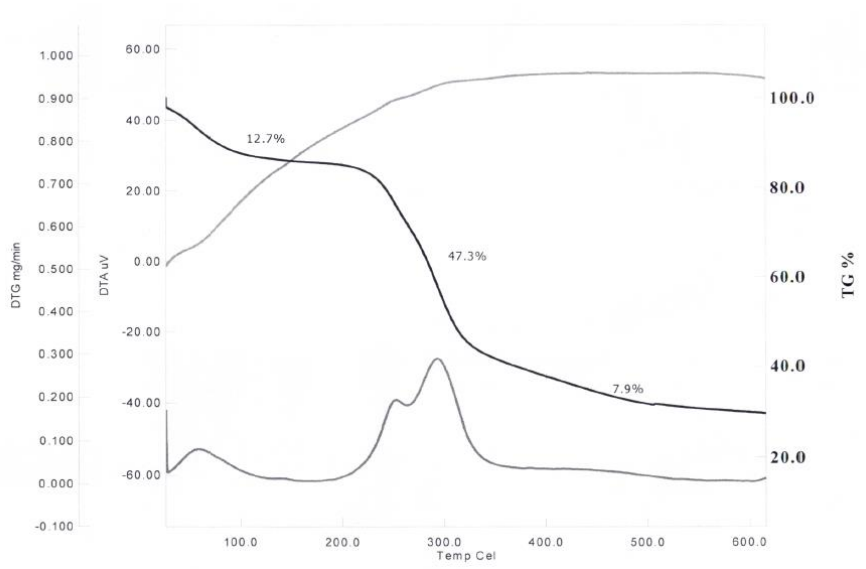
Ayçiçeği atığının 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasındaki bağ yapısını ve fonksiyonel grup özelliklerini tanımlamak amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. FTIR

spektrumunda, 3400 cm $^{-1}$ civarındaki pikler oksijen içeren fonksiyonel gruplarla ilişkili O-H ve N-H gruplarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir. 2918 cm^{-1} civarındaki pik biyokütledeki C-H gerilme titreşimini simgelemektedir. 1600 cm^{-1} piki ham spektrumdaki aromatik yapıdaki karbonil gruplarının (C=O) ve C=C gruplarının C=O gerilme titreşimi ile ilgilidir. 1423 cm^{-1} civarındaki pikler CH_2 asimetrik deformasyonu ve aromatik C-C gerilmesini simgelemektedir. 1385 cm^{-1}- 1104 cm^{-1} aralığındaki pikler, fenol O-H bükülmesi, karboksilik asitler, alkoller ve esterlere bağlı C-O gerilmesi ve lignin içindeki fenolik C-O bağını işaret etmektedir. 1059 cm^{-1} civarındaki pik, selüloz ve hemiselüloz yapıdaki C-O-C gerilmesinden kaynaklanmıştır. 900- 600 cm^{-1} aralığındaki pikler antisimetrik düzlem dışı aromatik halka gerilmesinin varlığını göstermektedir [22].



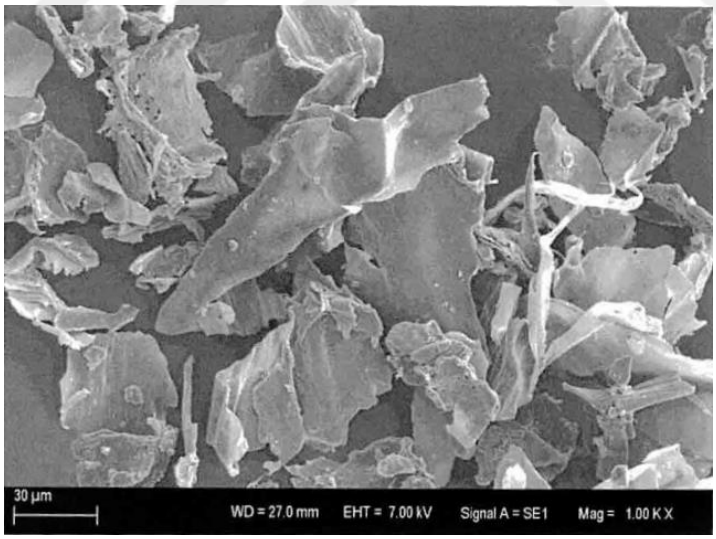
Şekil 5.2 Ham ayçiçeği atığının FT-IR spektrası

Ham ayçiçeği atığının termal karakteristiğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TG/DTA analizi sonucu Şekil 5.3'te verilmiştir. TG/DTA eğrilerine göre numune ısıtılırken üç aşamalı reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Sırasıyla %12,7, %47,3 ve % 7,9'luk kütle kayıplarının olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 Ham ayçiçeği atığının TG/DTA eğrileri

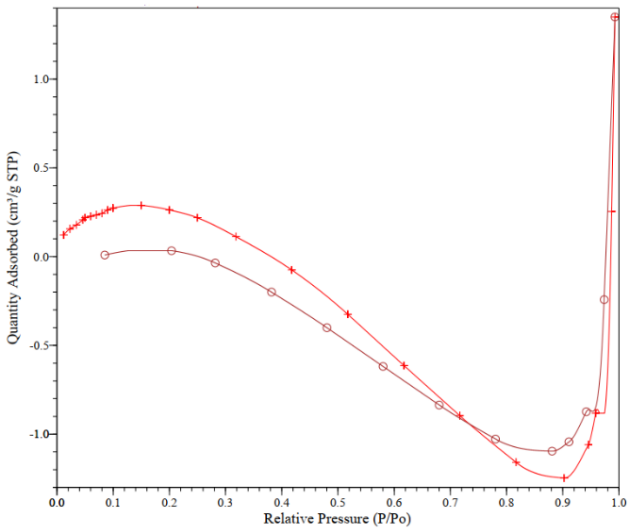
Ayçiçeği atığının morfolojik ve fiziksel yapısını incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizine ait x1000 büyütme oranında çekilen mikroskop görüntüsü Şekil 5.4'de verilmektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde, ham ayçiçeğinin gözeneksiz bir morfolojiye sahip olduğu sonucu çıkarılmaktadır.



Şekil 5.4 Ham ayçiçeği atığının x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü

Ham ayçiçeği atığının yüzey alanı BET analizi ile belirlenmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Grafik sonuçlarına göre, ham ayçiçeği atığının yüzey alanı 1.1814 m^2/g gibi düşük bir değer olarak elde edilmiştir. Bu durum ayçiçeği atığının, adsorpsiyon prosesi için tek başına yetersiz kalacağını

göstermektedir. Yüzey alanı yüksek bir malzeme ile kompozit hale getirilmesi, adsorpsiyon verimini arttıracağı öngörülmektedir.

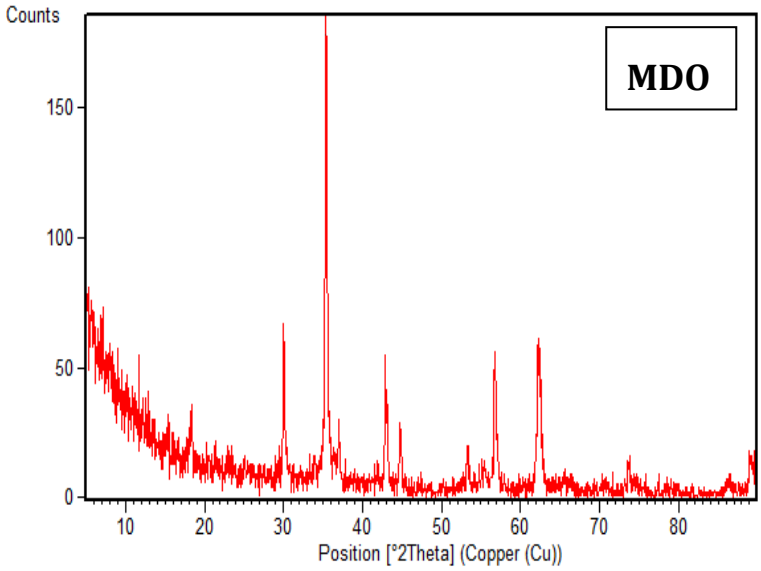


Şekil 5.5 Ham ayçiçeği atığının BET analizi grafiği

5.1.2 Mangan Demir Oksit Bileşiğinin Karakterizasyon Sonuçları

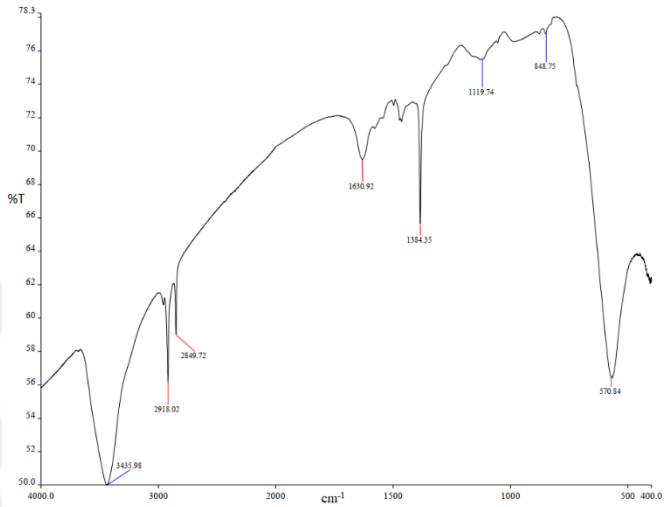
Mangan demir oksit bileşiği sentezlendikten sonra analize uygun hale getirilip, yapısal ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, FTIR, SEM, TG/DTA ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD sonucuna göre sentezlenen bileşiğin mangan demir oksit ($Mn_{0.43}Fe_{2.57}O_4$) olduğu 01-089-2807 referans numaralı pdf ile doğrulanmıştır.



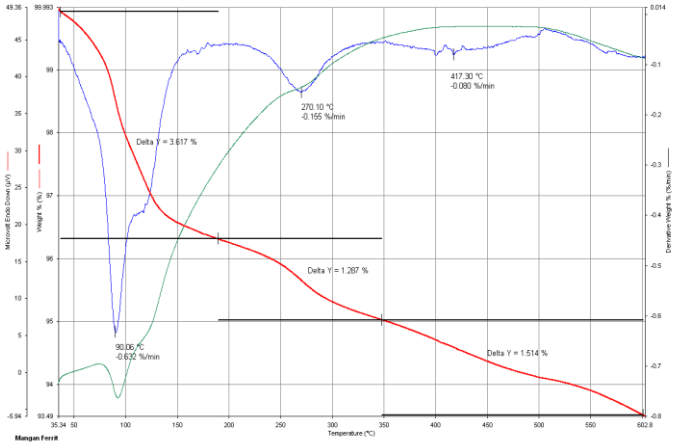
Şekil 5.6 Mangan demir oksit bileşiğinin XRD paterni

Mangan demir oksit bileşiğinin 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasındaki FTIR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. Sentezlenen manganez demir oksidin FT-IR spektrumunda, 3344 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik, adsorbe edilmiş su moleküllerinin O–H germe titreşimini göstermektedir. 1643 cm^{-1}'deki bant $–CH_2$'nin germe titreşimi ile ilişkilendirilmektedir. 1113 cm^{-1}'deki pik –CH titreşimlerine atfedilebilir. 875 cm^{-1}'deki bant ise tetrahedral sitelerle ilişkilidir [55].



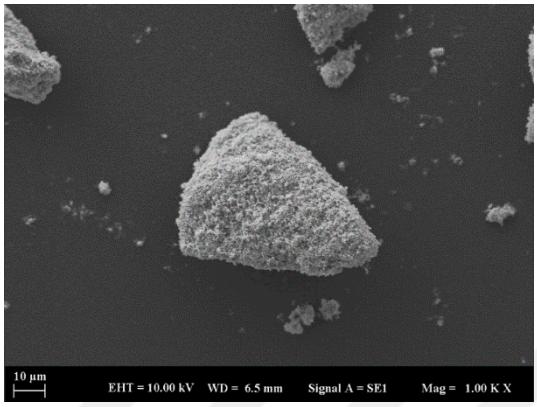
Şekil 5.7 Mangan demir oksit bileşiğinin FT-IR spektrası

Mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA analizi eğrileri Şekil 5.8'de verilmiştir. Manganez demir oksidin TG/DTA eğrilerinden, termal bozunmasının üç aşamalı bir endotermik reaksiyon şeklinde olduğu görülmektedir. Kütle kayıpları yaklaşık 90°C'de %3.617, 270°C'de %1.287 ve 417°C'de %1.514 olarak belirlenmiştir.



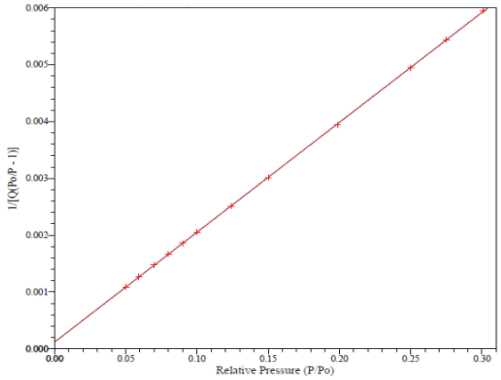
Şekil 5.8 Mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA eğrileri

Mangan demir oksit bileşiğinin morfolojik karakterizasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla yapılan SEM analizine ait x1000 büyütme oranında çekilen mikroskop görüntüsü Şekil 5.9'da görülmektedir. SEM görüntüsüne göre mangan demir oksit mikropartikül boyutunda sentezlenmiştir ve gözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.9 Mangan demir oksit bileşiğinin x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü

Mangan demir oksitin yüzey alanı BET analizi ile belirlenmiş olup BET yüzey alanı grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir. Grafik sonuçlarına göre, mangan demir oksitin yüzey alanı 223.7114 m^2/g olarak elde edilmiştir.

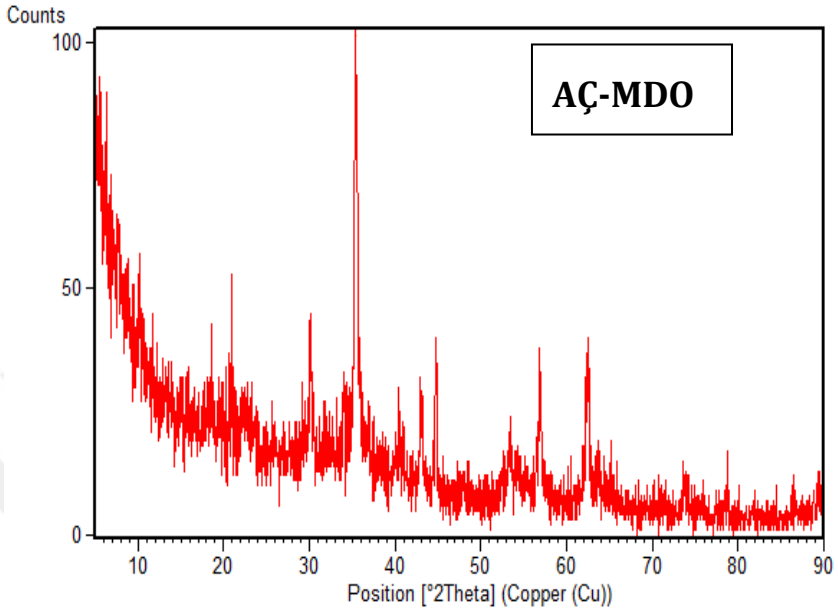


Şekil 5.10 Sentezlenen mangan demir oksit bileşiğinin BET analizi grafiği

5.1.3 Ayçiçeği Atığı-Mangan Demir Oksit Kompozitinin Karakterizasyon Sonuçları

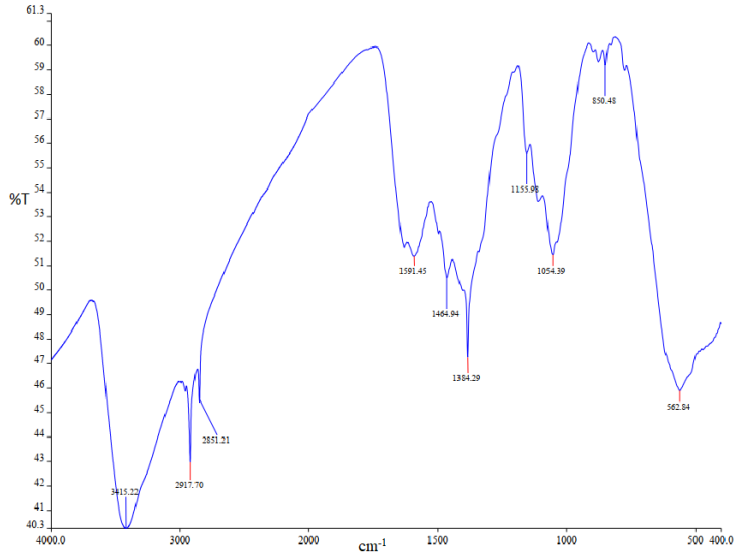
Boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılan ayçieği atığı-mangan demir oksit kompozit malzemesinin karakteristik ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, FTIR, SEM, TG/DTA ve BET analizleri yapılmıştır.

Sentezlenen kompozitin kristal yapısını incelemek amacıyla, 2Θ=5°-90° aralığında ve 2°/dakika ölçüm hızında XRD analizi yapılmıştır. XRD sonucu, $Mn_{0.43}Fe_{2.57}O_4$'ün pik şiddetindeki azalmanın, ayçiçeğinin amorf doğasından kaynaklandığını göstermektedir.



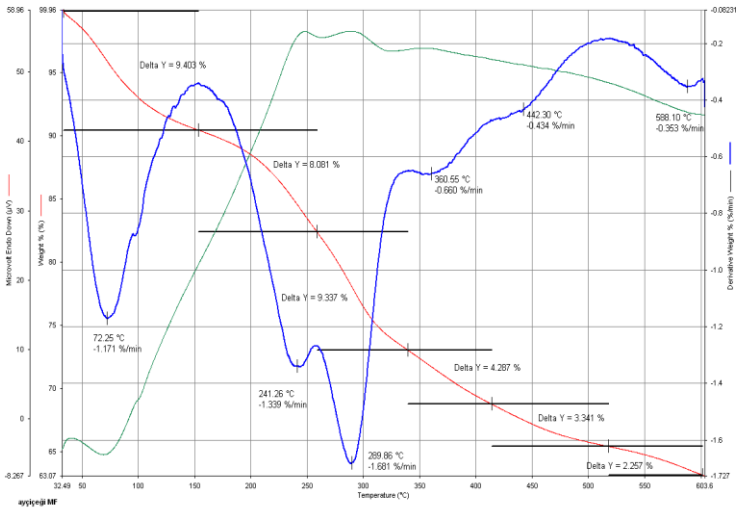
Şekil 5.11 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin XRD paterni

Ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasındaki FTIR spektrumu Şekil 5.12'de verilmiştir. AÇ-MDO kompozitinin FT-IR spektrumuna göre, 3200-3400 cm^{-1} arasındaki pikler ham ayçiçeği atığı ve mangan demir oksitte olduğu gibi ayçiçeği atığı-mangan demir oksit kompoziti için de O-H ve N-H gruplarını temsil etmektedir. Hem ham ayçiçeği atığı hem kompozit için 2900 cm^{-1} civarındaki bant, biyokütlede C-H gerilme titreşimi göstermektedir. 1325-1100 cm^{-1} arasındaki bantlar, fenol O-H bükülmesine, karboksilik asitlerde, alkollerde ve esterlerde C-O gerilmesine ve lignin ile ilişkili fenolik C-O ile ilişkilendirilmiştir. Ham ayçiçeği ve kompozit için, 1050 cm^{-1}'e yakın bant, selüloz ve hemiselüloz yapıdaki C-O-C gerilmesi ile ilişkilidir [22]. 1044 ve 1030 cm^{-1}'deki pikler Si-O gerilmesine spesifiktir [56]. 900-600 cm^{-1} bölgeler arasında gözlemlenen bantlar, asimetrik düzlem dışı aromatik halka gerilmesinden kaynaklanmaktadır [22].



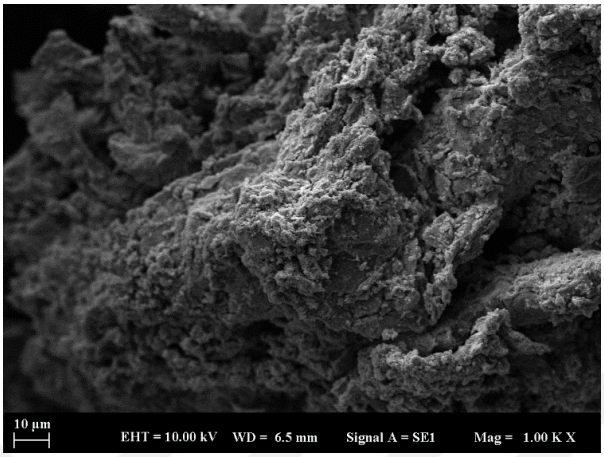
Şekil 5.12 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin FT-IR spektrası

Ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA analizi grafiği Şekil 5.13'te görülmektedir. Kompozit malzemenin TG/DTA eğrileri incelendiğinde, kompozitin termal bozunmasının endotermik ve altı aşamalı reaksiyon şeklinde meydana geldiği görülmektedir. 72°C, 241°C, 289°C, 360°C, 442°C ve 588°C sıcaklıklarda kütle kayıpları sırasıyla %9.403, %8.081, %9.337, %4.287, %3.341 ve %2.257'dir.



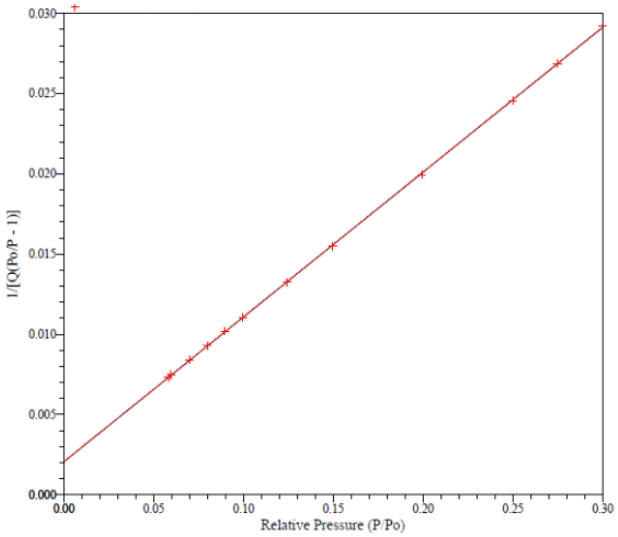
Şekil 5.13 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin TG/DTA eğrileri

Ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin x1000 büyütmeli SEM analizi görüntüsü Şekil 5.14'teki gibidir. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, mangan demir oksit katkısının ayçiçeği atığına gözenekli bir mikro yapı kazandırdığı görülmektedir.



Şekil 5.14 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin x1000 büyütme ile çekilen SEM görüntüsü

Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit adsorbanının yüzey alanı BET analizi ile belirlenmiştir. Adsorbanın BET yüzey alanı grafiği Şekil 5.15'te verilmiştir. BET analiz grafiğine göre adsorbanın yüzey alanı 47.1415 m^2/g olarak tespit edilmiştir.

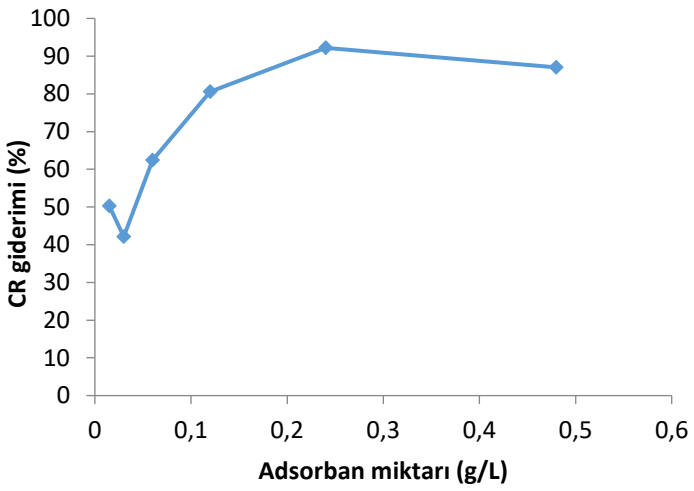


Şekil 5.15 Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiğinin BET analizi grafiği

5.2 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonu Sonuçları

5.2.1 Adsorban Miktarının Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

AÇ-MDO miktarının birim ağırlık başına adsorplanan Congo Red miktarına etkisi % giderim verimi olarak 100 ppm başlangıç boya derişiminde, 60 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, boya pH'ında ve adsorban miktarı 0.015g/50 mL ile 0.48 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Artan adsorban miktarı ile CR giderim yüzdesinin arttığı görülmektedir. Bu etki, adsorban miktarındaki artışa bağlı olarak AÇ-MDO'nun aktif bölge sayılarının artması ile açıklanmaktadır. Benzer bir durum, kimyasal olarak değiştirilmiş yumurta kabuğu zarı kullanılarak CR adsorpsiyonu çalışmasında rapor edilmiştir [16].

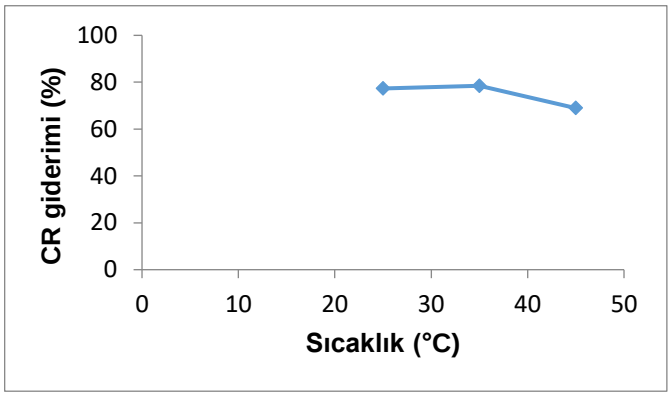


Şekil 5.16 Adsorban miktarının CR adsorpsiyonuna etkisi

5.2.2 Sıcaklığın Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

Ayçiçeği atığının mangan demir oksit bileşiği ile katkılanmasıyla üretilen kompozit adsorban kullanılarak yapılan Kongo Kırmızısı adsorpsiyonunda sıcaklığın, adsorban başına adsorplanan boya miktarı etkisini belirlemek için 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda, boyanın pH değerinde, temas süresi 60 dakika ve adsorban miktarı 0.15g /50 mL olacak şekilde 25, 35 45°C sıcaklıklarında deneyler yürütülmüştür. Şekil 5.17'de (%) giderim verimleri gösterilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, sıcaklığın artmasıyla CR adsorpsiyonunun bir süre sonra

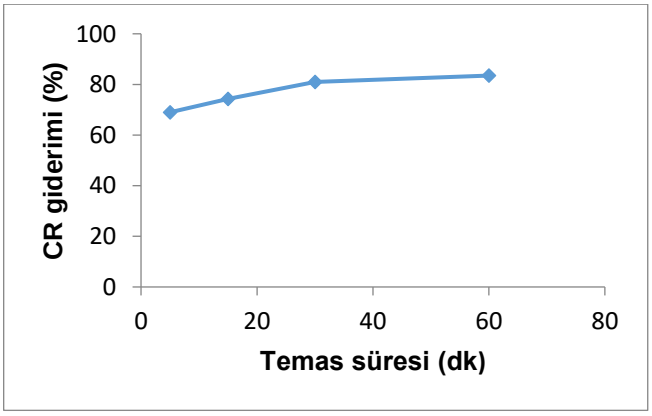
azaldığı görülmektedir. Literatür çalışmaları CR'nin adsorpsiyon sürecinin ekzotermik gerçekleştiğini doğrulamaktadır [57].



Şekil 5.17 Sıcaklığın CR adsorpsiyonuna etkisi

5.2.3 Temas Süresinin Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

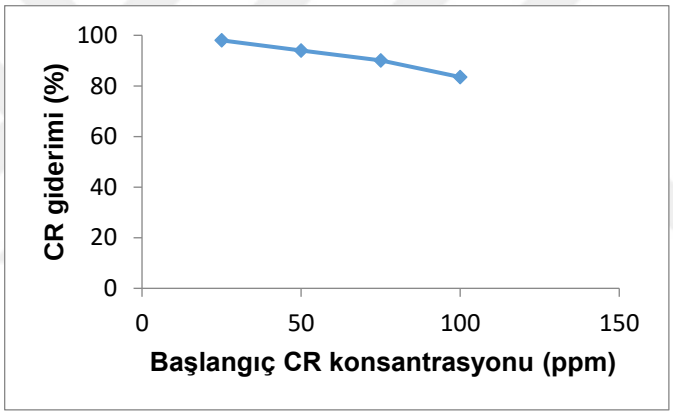
Temas süresinin adsorban başına adsorplanan Kongo Kırmızısı etkisini belirlemek için 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda boya pH'ında, adsorban miktarı 0.15g /50 mL olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta ve temas süresi 5-60 dakika aralığında deneyler yürütülmüştür. Şekil 5.18'de Kongo Kırmızısı adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon veriminin sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Proses başlangıcında CR boya adsorpsiyonunun zamanla arttığı görülmektedir. 30 ve 60. dakikada hemen hemen sabit bir giderim değeri vardır. CR moleküllerinin çarpışması, denge durumundan önce yüksek adsorpsiyona yol açmaktadır. Dengeye ulaşıldığında, CR moleküllerinin çarpışması azalır ve adsorbe edilmemiş moleküller için daha az aktif bölgeler mevcut olabilir.



Şekil 5.18 Temas süresinin CR adsorpsiyonuna etkisi

5.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için boya pH'ında, 60 dakika temas süresinde, 0,15 g /50 mL adsorban miktarında, Kongo Kırmızısı derişimi 25-100 ppm aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Başlangıç konsantrasyonunun boya giderimine etkisi Şekil 5.19'da verilmektedir. CR boya konsantrasyonunun 25 ppm'den 100 ppm'ye artması, adsorpsiyon veriminin %98'den %83'e düşmesine neden olmuştur. Bu durum, AÇ-MDO adsorbanının mevcut gözenek alanlarının, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla boyayı adsorbe etmek için yetersiz kalması ve bu nedenle boya giderim yüzdesinde bir azalma olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 5.19 Başlangıç konsantrasyonunun CR adsorpsiyonuna etkisi

Tablo 5.1 Adsorpsiyon parametrelerinin CR giderimine etkisi

Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Boya Giderimi (%)	Sıcaklık (°C)	Boya Giderimi (%)
5	69	25	98,01	25	77,28
15	74,29	50	94,01	35	78,48

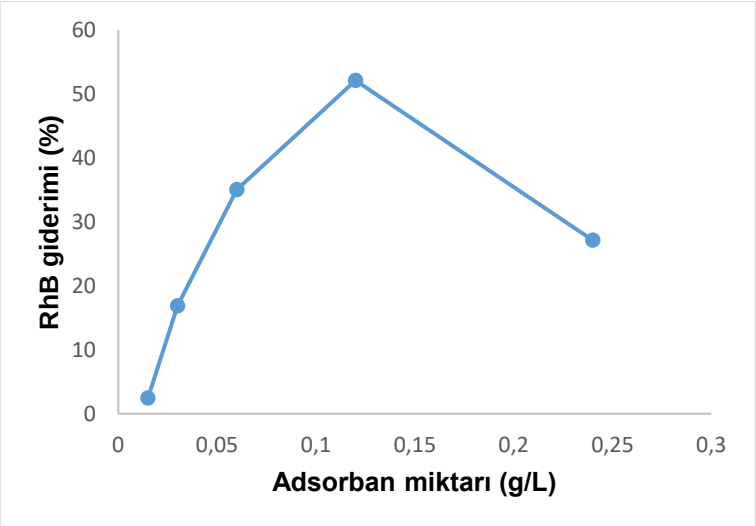
Tablo 5.2 Adsorpsiyon parametrelerinin CR giderimine etkisi (devamı)

30	80,99	75	90,11	45	68,94
60	83,50	100	83,50		

5.3 Rodamin B Adsorpsiyonu Sonuçları

5.3.1 Adsorban Miktarının Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

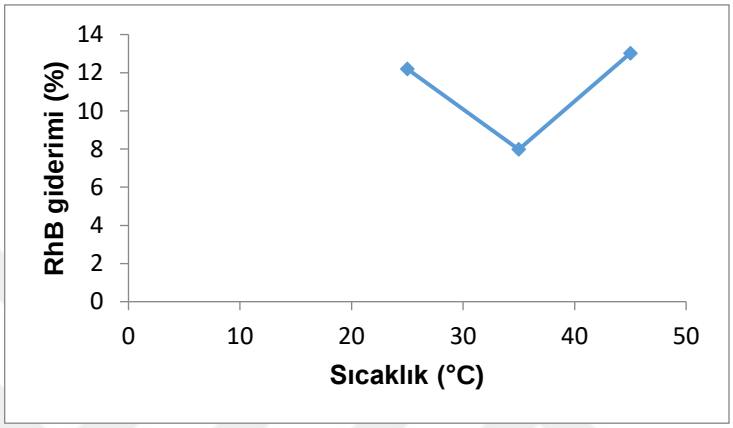
AÇ-MDO adsorban miktarının Rodamin B boya giderimine etkisinin incelenmesi için 100 ppm başlangıç boya derişiminde, 60 dk temas süresinde, oda sıcaklığında, boya pH'ında ve adsorban miktarı 0.015g/50 mL ile 0.24 g/50 mL aralığında değiştirilerek adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Artan adsorban miktarı ile RhB giderim yüzdesinin %2'den %52'ye kadar arttığı görülmektedir. Bu etki, adsorbanın temas eden yüzey alanındaki artışa bağlı olarak AÇ-MDO'nun adsorpsiyon sitelerinin artması ile açıklanmaktadır. Çeşitli adsorbanlar kullanılarak yapılan literatür RhB adsorpsiyonu çalışmaları, artan adsorban miktarının RhB adsorpsiyonunu arttırdığını doğrulamaktadır [11].



Şekil 5.20 Adsorban miktarının RhB adsorpsiyonuna etkisi

5.3.2 Sıcaklığın Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

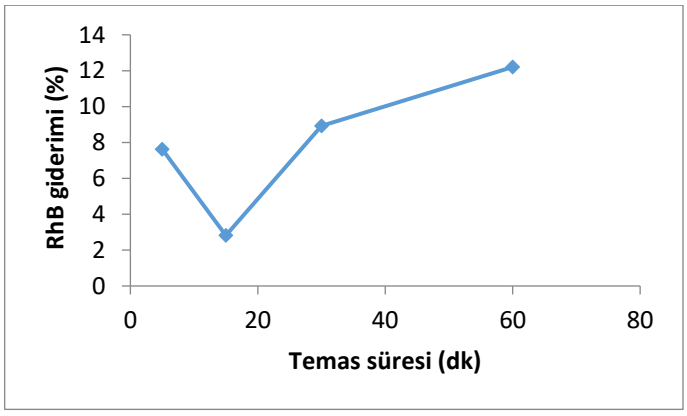
Sıcaklığın Rodamin B boya giderimine etkisinin incelenmesi için 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonunda, 0,010 g/50 mL adsorban miktarında, 60 dk temas süresinde, boya pH'ında ve sıcaklık 25°C ile 45°C aralığında değiştirilerek adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklık ile boya giderim yüzdesinin önce azaldığı daha sonra arttığı görülmektedir.



Şekil 5.21 Sıcaklığın RhB adsorpsiyonuna etkisi

5.3.3 Temas Süresinin Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

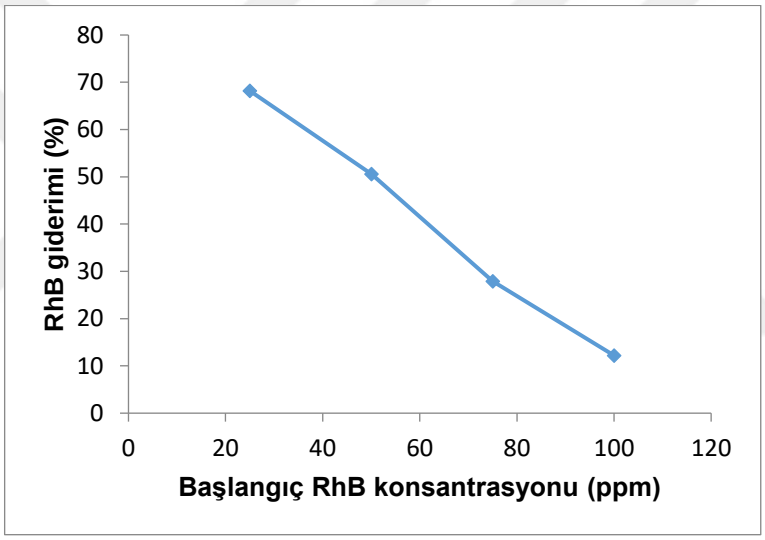
Rodamin B adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini incelemek amacıyla 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda boya pH'ında, adsorban miktarı 0.10g /50 mL olacak şekilde 25°C sıcaklıkta ve temas süresi 5-60 dakika aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.22'de Rodamin B giderimine temas süresinin etkisi gösterilmektedir. Temas süresi arttıkça, 15. dk dışında boya gideriminin arttığı görülmektedir. 100 ppm başlangıç konsantrasyonu için RhB boya giderim yüzdesi, temas süresi 5 dakikadan 60 dakikaya çıktığında %7'den %12'ye yükselmiştir.



Şekil 5.22 Temas süresinin RhB adsorpsiyonuna etkisi

5.3.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Rodamin B Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için boya pH 'ında, 60 dakika temas süresinde, 0,10 g /50 mL adsorban miktarında, Rodamin B derişimi 25-100 ppm aralığında olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Başlangıç konsantrasyonunun boya giderimine etkisi Şekil 5.23'de verilmektedir. RhB boya konsantrasyonunun 25 ppm'den 100 ppm'ye artması, adsorpsiyon veriminin %68'den %12'ye düşmesine neden olmuştur. Bu durum, adsorbanın gözenek alanlarının, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla boyayı adsorbe etmek için yetersiz kalması ve bu nedenle boya giderim yüzdesinde bir azalma olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 5.23 Başlangıç konsantrasyonunun RhB adsorpsiyonuna etkisi

Tablo 5.3 Adsorpsiyon parametrelerinin RhB giderimine etkisi

Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Boya Giderimi (%)	Sıcaklık (°C)	Boya Giderimi (%)
5	7,63	25	68,19	25	12,20
15	2,81	50	50,58	35	7,98

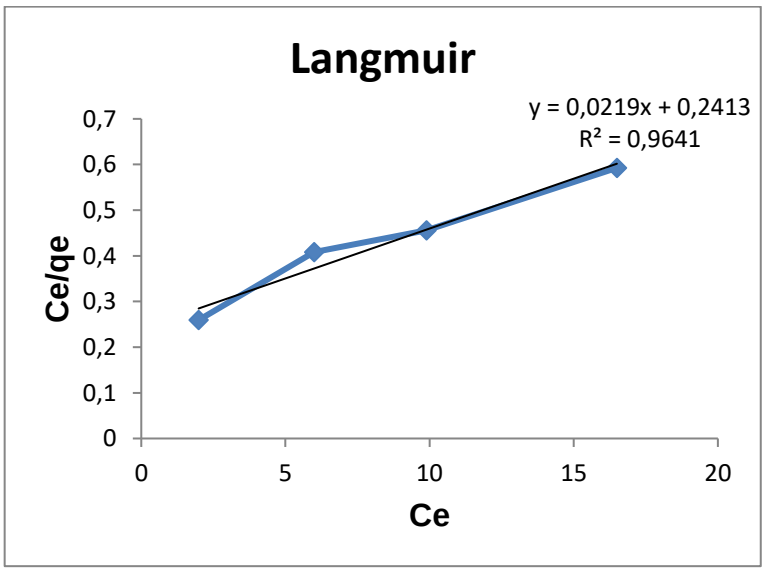
Tablo 5.2 Adsorpsiyon parametrelerinin RhB giderimine etkisi (devamı)

30	8,92	75	27,93	45	13,03
60	12,20	100	12,20		

5.4 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonunun İzoterm Modellenmesi

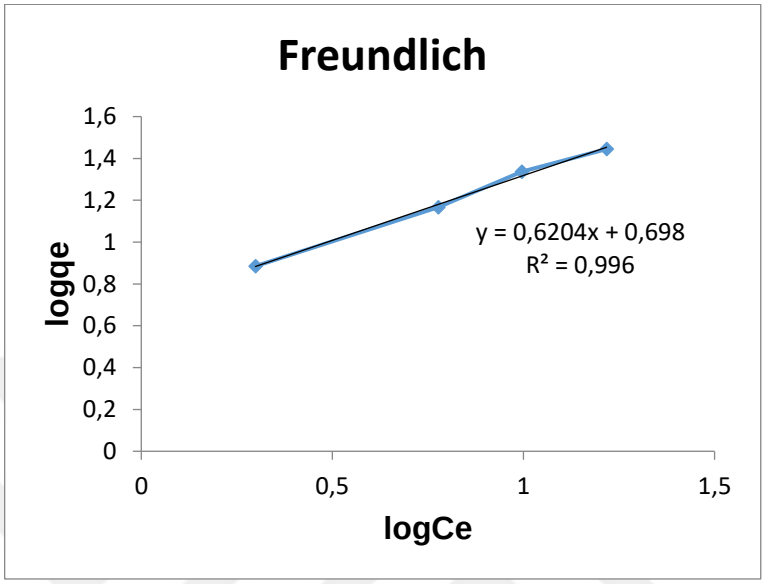
AÇ-MDO adsorbanı kullanılarak yürütülen Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon izoterminin belirlenmesinde 25°C'de, boya pH'ında, 60 dakikalık temas süresinde ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25, 50, 75 ve 100 ppm) Kongo Kırmızısı çözeltileri için, 0,15 g adsorban kullanılarak elde edilen qe ve Ce değerlerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve sonuçların grafiksel gösterimi verilmiştir.

Langmuir izoterm modellemesi için Ce/qe değerleri ve Ce değerleri arasında çizilen grafik (Şekil 5.24) sonucunda eğim ve kesim noktaları bulunarak, K_L ve q_{max} değerleri ile regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır. Ayrıca Langmuir izoterminin uygunluğunu belirlemek için boyutsuz sayı olan sabit ayırma faktörü R_L, 0,099 olarak belirlenmiştir. R_L değerine göre Langmuir izoterm tipinin elverişli olduğu sonucuna varılmıştır [1].



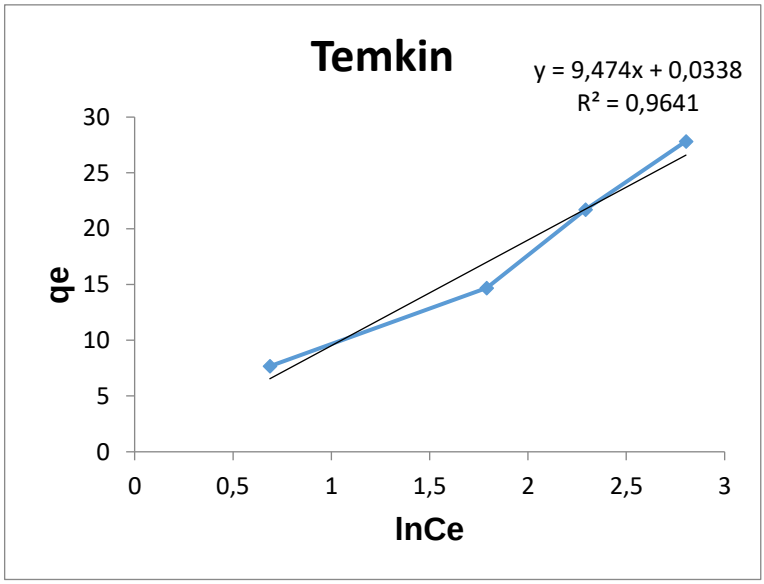
Şekil 5.24 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi

Freundlich izoterm modellemesi için logCe değerleri ve logqe değerleri arasında grafik (Şekil 5.25) çizilip, eğim ve kesim noktaları bulunarak, K_F ve n değerleri ile regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



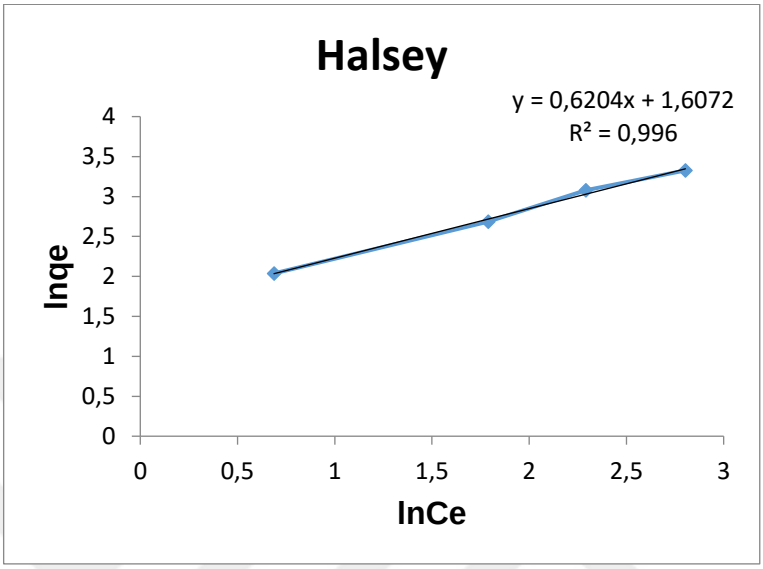
Şekil 5.25 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi

Temkin izoterm modellemesi için lnCe değerleri ve qe değerleri arasında çizilen grafik (Şekil 5.26) sonucunda eğim ve kesim noktaları bulunarak A_T ve b_T sabitleri ile regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.26 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi

Halsey izoterm modellemesi için lnCe değerleri ve lnqe değerleri arasında çizilen grafik (Şekil 5.27) sonucunda eğim ve kesim noktaları bulunarak, K_{HA} sabiti ve regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.27 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Halsey izotermi

AÇ-MDO ile Kongo Kırmızısı giderimine ait adsorpsiyon izoterm sabitleri karşılaştırıldığında regrasyon katsayısı (R^2) değerinin daha büyük olmasından dolayı çalışılan deneysel şartlarda gerçekleştirilen CR adsorpsiyonu için Freundlich ve Halsey adsorpsiyon izotermlerinin en uygun izoterm modeli olduğu görülmektedir. Her bir izoterm modeli için hesaplanan parametreler Tablo 5.3'te yer almaktadır.

Tablo 5.4 CR adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

İzotermler	**Parametreler**	
Langmuir	R_L =0,099	**K_L:** Langmuir izoterm sabiti **q_{max}:** Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
	K_L(L/mg)= 0,091	
	q_{max} (mg/g)= 45,66	
	R^2= 0,964	

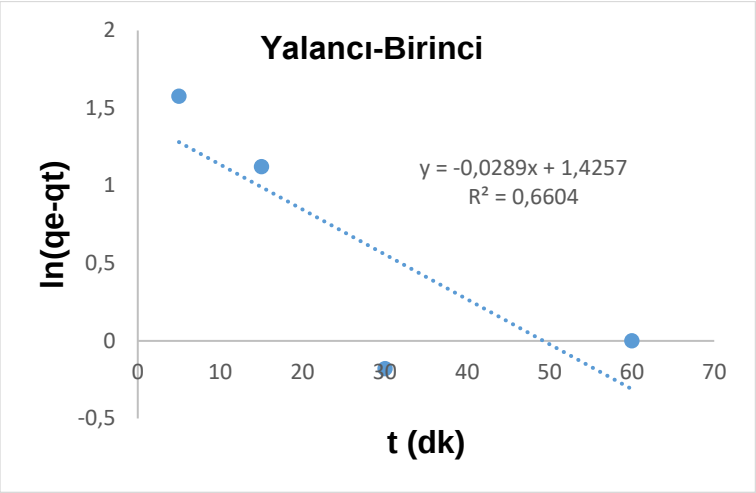
Tablo 5.3 CR adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri (devamı)

Freundlich	K_F (mg/g) = 4,99	**K_F:** Freundlich izoterm sabiti **n:** Adsorpsiyon yoğunluğu
	n= 1,612	
	R^2= 0,996	
Temkin	A_T (L/g) = 1,004	**A_T:** Temkin izoterm denge bağlanma sabiti **b_T:** Temkin izoterm sabiti
	b_T = 261,513	
	R^2= 0,964	
Halsey	K_{HA} = 0,075	**K_{HA}:** Halsey izoterm sabiti
	n_{HA}= -1,612	
	R^2= 0,996	

5.5 Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonunun Kinetik Modellenmesi

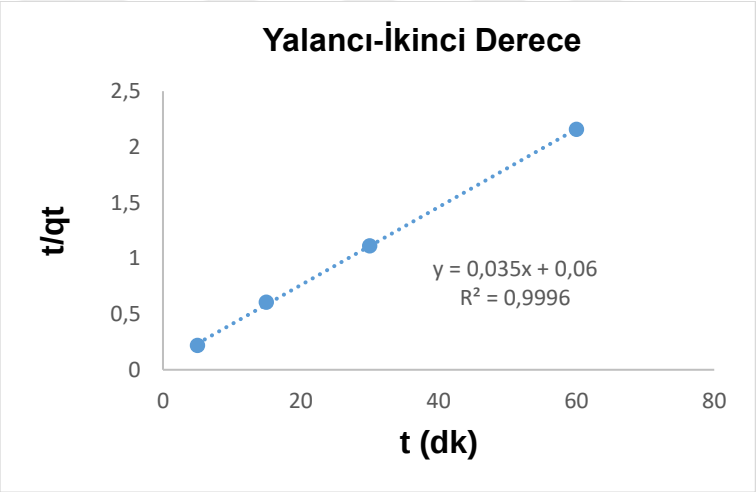
Kongo Kırmızısı (CR) boyasının AÇ-MDO adsorbanı üzerine adsorpsiyonunun kinetic modellemesinin incelenmesi ve en uygun modelin belirlenebilmesi için, farklı başlangıç konsantrasyonlarının süre ile olan ilişkisinden elde edilen verilere yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır.

Yalancı birinci dereceden kinetik modellemesi için t değerleri ile ln(qe-qt) değerleri arasında grafik (Şekil 5.28) çizilip, eğim ve kesim noktaları bulunmuştur. Grafikten yararlanılarak k_1 sabiti ve regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



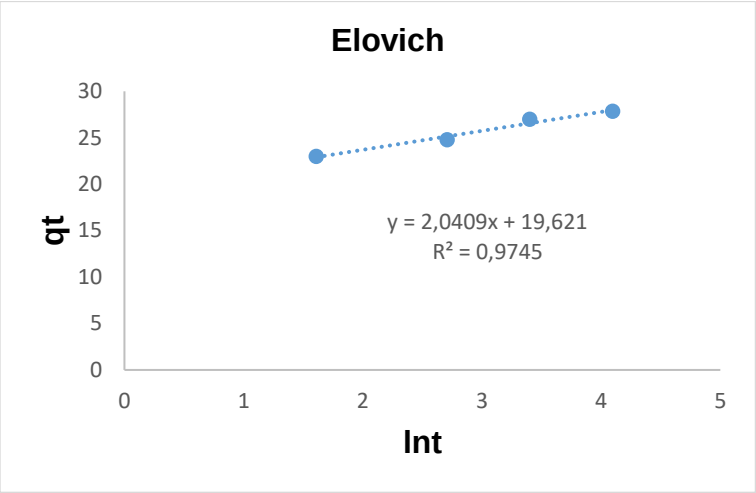
Şekil 5.28 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modellemesi için t değerleri ile t/qt değerleri arasında grafik (Şekil 5.29) çizilip, eğim ve kesim noktaları bulunmuştur. Grafikten yararlanılarak k_2 sabiti, qe ve regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.29 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli

Elovich kinetik modellemesi için lnt değerleri ve qt değerleri arasında grafik (Şekil 5.30) çizilip, eğim ve kesim noktaları bulunmuştur. Grafikten yararlanılarak α ve β sabitleri ve regresyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.30 AÇ-MDO ile CR adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli

AÇ-MDO ile Kongo Kırmızısı giderimine ait adsorpsiyon kinetic modelleri karşılaştırıldığında elde edilen regrasyon katsayısı (R^2) değeri, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin (0,999), yalancı birinci dereceden (0,660) ve Elovich (0,974) kinetik modellerine göre deneysel verilere çok daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Kinetik modeler ve hesaplanan parametreler Tablo 5.4'te gösterilmektedir.

Tablo 5.5 CR adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Kinetik Model	**Parametreler**	
Yalancı- birinci derece	k_1= 0,029	**k_1:** Yalancı-birinci derece reaksiyon kinetiği sabiti
	R^2= 0,660	
Yalancı- ikinci derece	k_2= 0,0204	**k_2:** Yalancı-ikinci derece reaksiyon kinetiği sabiti
	q_e= 28,571	**q_e:** Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
	R^2= 0,999	
Elovich	α= 30033,292	**α:** Adsorpsiyon hızı
	β= 0,489	
	R^2= 0,975	

6
SONUÇ ve ÖNERİLER

Çevre kirliliği geçmişten günümüze tüm dünyayı ve ülkemizi etkileyen temel sorunların başında gelmiştir. Gelişen endüstriyel faaliyetler, endüstriyel atık oluşumunu arttırmış ve çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Günümüzün gelişmiş teknolojisi ile endüstriyel atıkların bertaraf edilmesinin yanı sıra bu atıkların yeniden değerlendirilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıkların sulara deşarj edilmesi sonucu insan, hayvan, bitki ve deniz canlılarının yaşamı tehlikeye girmekte ve bu durum geri dönüşü olmayan sonuçlara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıkların geri dönüştürülmesi ve yeniden değerlendirilmesi için mevcut olan ayırma işlemlerinden birisi de adsorpsiyon yöntemidir.

Bu yüksek lisans çalışmasında tarımsal ayçiçeği bitkisi atığı, sentezlenen mangan demir oksit bileşiği ile katkılanıp yeni bir malzeme üretilmiş ve bu kompozit malzeme, sulu çözeltilerden toksik boyar maddelerin adsorpsiyon işlemi ile giderilmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen ayçiçeği atığı-mangan demir oksit malzemesinin, Kongo Kırmızısı ve Rodamin B isimli iki zararlı boyar maddenin gideriminde kullanılması, sentezde ayçiçeği atığı kullanılması ve boyar maddelerin arıtılması ile çift taraflı atık yönetimi sağlamıştır. Karakterizasyon sonuçları, sentezlenen kompozit adsorbanın 47.1415 m^2/g gibi geniş yüzey alanına ve gözenekli bir mikro yapıya sahip olduğunu göstermiş ve boyar madde adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olduğu doğrulanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, Kongo Kırmızısı boyasının gideriminin %98'e kadar çıkması, ayçiçeği atığı – mangan demir oksitin uygulanabilir bir adsorban olduğunu göstermiştir. Rodamin B boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderim yüzdelerinin oldukça düşük olması ve adsorpsiyona etki eden parametrelerin incelenmesi çalışmalarında yeterli giderimin elde edilememesi; adsorban-boya yapısı etkileşiminin istenilen ölçüde gerçekleştirilememesinden kaynaklandığını düşündürmüştür ve Rodamin B boyar maddesinin organik yapısının, sentezlenen adsorban ile adsorpsiyona uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu izoterm çalışmaları

kapsamında, elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Halsey adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmış ve yapılan hesaplamalar sonucunda en uygun izoterm modeli regrasyon katsayısı (R^2) = 0,996 ile Freundlich ve Halsey modelleri olmuştur. Kinetik çalışmalar için yalancı – birinci derece, yalancı – ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon verilerinin en uygun olduğu model regrasyon katsayısı (R^2) = 0,999 ile yalancı – ikinci derece kinetik modeli olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinde ayçiçeği tarımsal atığı kullanımıyla, atık değerlendirmesi yapılmıştır ve atık sulardan boyar madde arıtımıyla ekonomik ve çevresel açıdan yarar sağlanmıştır. Ayçiçeği atığı-mangan demir oksit bileşiği, Kongo Kırmızısı boyar maddesinin adsorpsiyonunda yüksek verim sağlamıştır. Aynı proses ile hem atık değerlendirmesi yapılması hem de yeni bir kompozit madde geliştirilmesi literatüre katkı sağlamıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, sentezlenen adsorbanın Kongo Kırmızısı ve Rodamin B boyalarının adsorpsiyonunda partikül boyutu, pH ve karıştırma hızı parametrelerinin etkisinin ve ayçiçeği atığı-mangan demir oksit adsorbanının diğer anyonik ve katyonik boyaların veya ağır metallerin sulu çözeltilerden giderimi uygulaması yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Demir F. (2019) "Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Geopolimerlerin Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban Olarak Değerlendirilmesi". Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

[2] Singh N.B., Nagpal G., Agraval S. Ve diğerleri. (2018) " Water purification by using Adsorbents: A Review". Environmental Technology& Innovation, 11, 187-240

[3] Zhou Y., Lu J., Zhou Y. ve diğerleri. (2019) "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review". Environmental Pollution, 252, 352-365

[4] Adegoke K. A., Bello O. S. (2015) "Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents". Water Resources and Industry, 12, 8-24

[5] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, *9*, 10-40.

[6] Li Z., Sellaoui L, Franco D. ve diğerleri. (2020) "Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single and binary systems: Experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism". Chemical Engineering Journal, 389, 124467

[7] Xu M.Y., Jiang H.L., Xie Z.W. ve diğerleri. (2020) "Highly efficient selective adsorption of anionic dyes by modified β-cyclodextrin polymers". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 108, 114-128

[8] Ni, X., Sun, X., Xu, Y., & Xu, D. (2022). A green and facile synthesis of nosean composite from coal fly ash for optimizing Rhodamine B adsorption using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 119262.

[9] Chowdhury, A., Kumari, S., Khan, A. A., & Hussain, S. (2021). Synthesis of mixed phase crystalline CoNi2S4 nanomaterial and selective mechanism for adsorption of Congo red from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(6), 106554.

[10] Adel, M., Ahmed, M. A., & Mohamed, A. A. (2021). A facile and rapid removal of cationic dyes using hierarchically porous reduced graphene oxide decorated with manganese ferrite. *FlatChem*, *26*, 100233.

[11] Ouachtak, H., El Haouti, R., El Guerdaoui, A., Haounati, R., Amaterz, E., Addi, A. A., Akbal, F., & Taha, M. L. (2020). Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite γ-Fe2O3@ Mt. *Journal of Molecular Liquids*, *309*, 113142.

[12] Wekoye, J. N., Wanyonyi, W. C., Wangila, P. T., & Tonui, M. K. (2020). Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *2*, 24-31.

[13] Değermenci, G. D., Değermenci, N., Ayvaoğlu, V., Durmaz, E., Çakır, D., & Akan, E. (2019). Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Cleaner Production*, *225*, 1220-1229.

[14] Wong, S., Tumari, H. H., Ngadi, N., Mohamed, N. B., Hassan, O., Mat, R., & Amin, N. A. S. (2019). Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). *Journal of cleaner production*, *206*, 394-406.

[15] Gamoudi, S., & Srasra, E. (2019). Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure*, *1193*, 522-531.

[16] Parvin, S., Biswas, B. K., Rahman, M. A., Rahman, M. H., Anik, M. S., & Uddin, M. R. (2019). Study on adsorption of Congo red onto chemically modified egg shell membrane. *Chemosphere*, *236*, 124326.

[17] Candido, I. C. M., Soares, J. M. D., Barbosa, J. D. A. B., & de Oliveira, H. P. (2019). Adsorption and identification of traces of dyes in aqueous solutions using chemically modified eggshell membranes. *Bioresource Technology Reports*, *7*, 100267.

[18] Wakkel, M., Khiari, B., & Zagrouba, F. (2019). Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *96*, 439-452.

[19] Tang, S., Xia, D., Yao, Y., Chen, T., Sun, J., Yin, Y. Shen, W., & Peng, Y. (2019). Dye adsorption by self-recoverable, adjustable amphiphilic graphene aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, *554*, 682-691.

[20] Liu, J., Wang, N., Zhang, H., & Baeyens, J. (2019). Adsorption of Congo red dye on $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanoparticles. *Journal of environmental management*, *238*, 473-483.

[21] Siddiqui, S. I., Rathi, G., & Chaudhry, S. A. (2018). Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*, *264*, 275-284.

[22] Baysal, M., Bilge, K., Yılmaz, B., Papila, M., & Yürüm, Y. (2018). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(2), 1702-1713.

[23] Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S1629-S1638.

[24] Jain, S. N., & Gogate, P. R. (2017). Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H2SO4 activation of fallen leaves of Ficus racemosa. *Journal of molecular liquids*, *243*, 132-143.

[25] Yu, J. X., Zhu, J., Feng, L. Y., Cai, X. L., Zhang, Y. F., & Chi, R. A. (2019). Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: competitive adsorption and kinetics. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2044-2051.

[26] Artioli, Y. (2008). Adsorption. Encyclopedia of Ecology, 60-65.

[27] Ujile A. A. (2014) "Adsorption", ResearchGate

[28] Job, G., & Rüffler, R. Chapter 15 Interfacial Phenomena, Physical Chemistry from a Different Angle ss. 381–399. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15666-8_15 https://doi.org/10.1007/978-3-319-15666-8_15

[29] Saraçoğlu, N., & Doğan, M. Adsorpsiyon. KM 392 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I, Deney No: 4b.

[30] Saha, D., & Grappe, H. A. (2017). Adsorption properties of activated carbon fibers. In *Activated Carbon Fiber and Textiles* (ss. 143-165). Woodhead Publishing.

[31] Kennedy, K. K., Maseka, K. J., & Mbulo, M. (2018). Selected adsorbents for removal of contaminants from wastewater: towards engineering clay minerals. *Open Journal of Applied Sciences*, *8*(8), 355-369.

[32] Şener, M. (2014). Ağır metallerin ultrasonik ortamda biyopolimer kullanılarak giderilmesi ve deneysel şartların optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

[33] Çatlioğlu, F. N. (2019). Ultrasonik ortamda manyetik nanopartiküller kullanarak sulu çözeltiden boya giderilmesi (Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[34] Savcı, S. (2005). Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki myriophyllum spicatum tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*.

[35] Faust, S. D., & Aly, O. M. (2013). *Adsorption processes for water treatment*. Elsevier.

[36] Lan, D., Zhu, H., Zhang, J., Li, S., Chen, Q., Wang, C., Wu, T., & Xu, M. (2021). Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. *Chemosphere*, 133464.

[37] Orbak, İ. (2009). Aktif Karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi*.

[38] Balci, A. (2018). *Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[39] Yousef, R., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a process for produced water treatment: a review. *Processes*, *8*(12), 1657.

[40] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, *2017*.

[41] El-Naas, M. H., & Alhaija, M. A. (2013). Modelling of adsorption processes. *Math. Model*, 579-600.

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

[43] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. *Environmental pollution*, *252*, 352-365.

[44] Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

[45] Ma, M., Ying, H., Cao, F., Wang, Q., & Ai, N. (2020). Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO2 physical activation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *28*(4), 1069-1076.

[46] Chattopadhyay, D. P. (2011). Chemistry of dyeing. In *Handbook of textile and industrial dyeing* (pp. 150-183). Woodhead Publishing.

[47] Harja, M., Buema, G., & Bucur, D. (2022). Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports*, *12*(1), 1-18.

[48] Tissera, N. D., Wijesena, R. N., Yasasri, H., de Silva, K. N., & de Silva, R. M. (2020). Fibrous keratin protein bio micro structure for efficient removal of hazardous dye waste from water: surface charge mediated interfaces for multiple adsorption desorption cycles. *Materials Chemistry and Physics*, *246*, 122790.

[49] Saufi, H., Alouani, M. E., Aride, J., & Taibi, M. H. (2020). Rhodamine B biosorption from aqueous solution using Eichhornia crassipes powders: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Data Collections*, *25*, 100330.

[50] Nguyen, L. T., Vo, D. V. N., Nguyen, L. T., Duong, A. T., Nguyen, H. Q., Chu, N. M., ... & Van Tran, T. (2022). Synthesis, characterization, and application of $ZnFe_2O_4$@ ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible-light illumination. *Environmental Technology & Innovation*, *25*, 102130.

[51] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 6694, Rhodamine B. Retrieved May 6, 2022 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B.

[52] Schramm, S., & Weiss, D. (2019). Fluorescent heterocycles: Recent trends and new developments. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, *128*, 103-179.

[53] Kaldre, D. (2022). 7.09 - Six-membered Rings with One Heteroatom, and their Fused Carbocyclic Derivatives: Applications. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* IV, Bölüm 7.1 Photoredox catalysts.

[54] Sigma Aldrich, Rhodamine B, https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/83689?lang=en&region=TR, 08.04.2020.

[55] Mary Jacintha, A., Umapathy, V., Neeraja, P., & Rex Jeya Rajkumar, S. (2017). Synthesis and comparative studies of $MnFe_2O_4$ nanoparticles with different natural polymers by sol–gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, *7*(4), 375-387.

[56] Podder, M. S., & Majumder, C. B. (2015). SD/$MnFe_2O_4$ composite, a biosorbent for As (III) and As (V) removal from wastewater: optimization and isotherm study. *Journal of Molecular Liquids*, *212*, 382-404.

[57] Olusegun, S. J., & Mohallem, N. D. (2020). Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesized kaolinite supported $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Environmental Pollution*, *260*, 114019.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. Uygunoz, D., Demir, F., Yildirim Ozen, M., Derun, E.M., (2019). "Sunflower Waste – Manganese Iron Oxide Composite For Hazardous Dye Removal," Chemical Data Collections, Basım aşamasında. DOI: 10.1016/j.cdc.2022.100893

Konferans Bildirileri

1. Uygunoz, D., Demir, F., Yildirim Ozen, M., Derun, E.M., (2019). "Production of Sunflower Waste-Manganese Ferrite Composite Material," Proceedings Book of Fifth International Conference on Advances in Mechanical Engıneering: ICAME 2019, 17-19 December 2019 ss. 1078-1085.

2. Uygunoz, D., Demir, F., Yildirim Ozen, M., Derun, E.M., (2020). "Ayçiçeği Atığı-Mangan Demir Oksit Kompozit Malzemesinin Sentezlenmesi, Termal ve Morfolojik Analizi," 32. Ulusal Kimya Kongresi, 17-19 Eylül 2020 ss. 104.

Projeler

1. Ayçiçeği Atığı Mangan Demir Oksit Kompozitinin Boyar Madde Gideriminde Kullanılması, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje Derun E. (Yürütücü), Uygunöz D. FYL-2019-3626, 2019-devam ediyor.