

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NAR ÇEKİRDEĞİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN ANYONİK
BOYAR MADDELERİN GİDERİM POTANSİYELİ:
OPTİMİZASYON, KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK
ÇALIŞMALAR**

AYŞE ÖZTÜRK

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAR ÇEKİRDEĞİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN ANYONİK
BOYAR MADDELERİN GİDERİM POTANSİYELİ:
OPTİMİZASYON, KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK
ÇALIŞMALAR

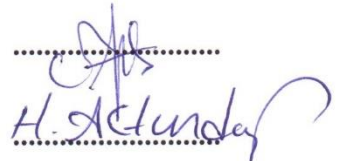
AYŞE ÖZTÜRK

Prof.Dr. Deniz BİNGÖL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Ümit AY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi





Tezin Savunulduğu Tarih: 17.06.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden anyonik boyar maddelerin giderilmesi amacıyla bir atık ürün olan nar çekirdeğinin literatürdeki adsorbentlere alternatif, yeni ve etkin bir adsorbent olarak kullanım potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, hem en iyi boyar madde giderim koşullarının belirlenmesi hem de adsorbentin adsorpsiyon etkinliğinin iyileştirilmesi kapsamında bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın her aşamasında yanımda olan, kıymetli zamanını ayırıp değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan, gelecekteki meslek hayatımda da bana öğrettiği değerli bilgilerinden faydalanacağımı düşündüğüm çok değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Deniz BİNGÖL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmam süresince konu, yöntem ve kaynak araştırmalarımda bana yardımda bulunan ve yol gösteren, deneyimlerini benimle paylaşan, sabrı ve anlayışıyla bana her zaman örnek olan, tüm samimiyetiyle desteğini esirgemeyen ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım kıymetli doktora öğrencisi Seda ÇETİNTAŞ'a,

Hayatımın her aşamasında yanımda olup beni yalnız bırakmayan, sabırla ve sevgiyle beni destekleyen aileme, arkadaşlarıma ve nişanlım Eray GÜNAY'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca, 2018/150 No'lu proje ile tez çalışmama destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne de teşekkür ederim.

Haziran – 2019

Ayşe ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1.Boyaların Sınıflandırılması.....	3
1.2. Boya Giderim Yöntemleri	5
1.2.1. Kimyasal yöntemler.....	5
1.2.2. Biyolojik yöntemler.....	6
1.2.3. Fiziksel yöntemler	6
1.3. Boya Giderimi için Adsorpsiyon Yöntemi	7
1.3.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler	7
1.4. Adsorpsiyon Teorisi	8
1.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	9
1.4.2. Adsorpsiyon kinetiği	11
1.4.3. Adsorpsiyon termodinamiği	12
1.4.4. Adsorpsiyon izotermleri	14
1.5. Mekanik Aktivasyon	15
1.6. Deneysel Tasarım Teknikleri (DOE)	16
1.6.1. Yanıt yüzey yöntemi (RSM).....	16
1.6.2. Merkezi kompozit tasarım (CCD).....	17
1.6.3. Box-Behnken tasarım (BBD)	17
1.6.4. Doehlert tasarımı	18
2. MATERYAL VE METOD.....	19
2.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar	19
2.2. Biyosorbent: Nar Çekirdeği (Pomegranate Seed) ve Karakterizasyonu	20
2.3. Nar Çekirdeğinin Net Yüzey Yükünün Belirlenmesi (pHzpc).....	20
2.4. Mekanik Aktivasyon	21
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	21
2.5.1. Klasik tek değişkenli yöntem ile adsorpsiyon işlemine etki eden faktörlerin incelenmesi	22
2.5.2. Deneysel tasarım yöntemi ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyon	22
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği	23
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	24
2.8. Adsorpsiyon İzotermleri.....	24
2.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
3.1. Biyosorbent: Nar Çekirdeği ve Özellikleri.....	26

3.2. CR ve RBBR Analizi.....	26
3.3. Deneysel Faktörlerin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	28
3.3.1. Temas süresinin etkisi.....	28
3.3.2. pH etkisi.....	29
3.3.3. Başlangıç boya derişiminin etkisi.....	31
3.3.4. Adsorbent miktarının etkisi	33
3.4. RSM Yaklaşımı ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu	34
3.4.1. Congo red (CR) giderimi.....	35
3.4.2. Remazol brillant blue R (RBBR) giderimi	39
3.5. Biyosorbent (NÇ ve A-NÇ) Karakterizasyonu.....	42
3.5.1. FTIR analizi.....	42
3.5.2. SEM analizi	44
3.6. Kinetik Modelleme.....	45
3.7. Termodinamik Parametreler	46
3.8. Denge Modellemesi: İzotermeler	47
3.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	55
4. LİTERATÜR ÖZETİ.....	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	71
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Kirlenici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu	9
Şekil 3.1.	(a) Absorbans spektrumları, (b) CR ve (c) RBBR için kalibrasyon grafikleri	27
Şekil 3.2.	Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, CR= 30 mg/L ve m= 1 g) ve (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, RBBR= 30 mg/L ve m= 1 g)	28
Şekil 3.3.	Sıfır yük noktası (pHpzc) (a) NÇ ve (b) A-NÇ (0,25 g adsorbent; 25 mL 0,01 mol/L NaCl çözeltisi; 24 saat)	29
Şekil 3.4.	Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ üzerine CR adsorpsiyonu (CR= 30 mg/L ve m= 0,25 g) ve (c,d) NÇ ve A-NÇ üzerine RBBR adsorpsiyonu (RBBR= 30 mg/L ve m= 0,25 g)	30
Şekil 3.5.	Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, t= 60 dk NÇ için m= 0,50 g, A-NÇ için m= 0,25 g) (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, t= 60 dk NÇ için m= 0,50 g, A-NÇ için m= 0,25 g)	32
Şekil 3.6.	Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, CR= 30 mg/L, t= 60 dk) (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, RBBR= 30 mg/L, t= 60 dk)	33
Şekil 3.7.	NÇ üzerine CR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri	37
Şekil 3.8.	A-NÇ üzerine CR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri	38
Şekil 3.9.	NÇ ile RBBR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri	41
Şekil 3.10.	A-NÇ ile RBBR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri	42
Şekil 3.11.	FTIR spektrumları (a) NÇ (b) CR-yüklü NÇ, (c) CR, (d) RBBR yüklü NÇ, (e) RBBR, (f) A-NÇ, (g) CR-yüklü A-NÇ ve (h) RBBR yüklü A-NÇ	43
Şekil 3.12.	SEM mikrografları (a,b) NÇ ve A-NÇ, (c,d) CR-yüklü NÇ ve A-NÇ, (e,f) RBBR yüklü NÇ ve A-NÇ	45
Şekil 3.13.	Farklı sıcaklıklarda NÇ ile CR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 7,20 ve m= 2 g)	48
Şekil 3.14.	Farklı sıcaklıklarda A-NÇ ile CR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 6,40 ve m= 2 g)	48
Şekil 3.15.	Farklı sıcaklıklarda NÇ ile RBBR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 7,20 ve m= 2 g)	49
Şekil 3.16.	Farklı sıcaklıklarda A-NÇ ile RBBR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 6,40 ve m= 2 g)	49

Şekil 3.17. Farklı başlangıç CR derişimlerinde NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 7,20; m (g)= 2).....	52
Şekil 3.18. Farklı başlangıç RBBR derişimlerinde NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 6,40; m (g)= 2).....	52
Şekil 3.19. Farklı başlangıç CR derişimlerinde A-NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 7,20; m (g)= 2).....	53
Şekil 3.20. Farklı başlangıç RBBR derişimlerinde A-NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 6,40; m (g)= 2).....	53
Şekil 3.21. Tekrar kullanılabilirlik ve adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü (a,b) CR yüklü NÇ ve A-NÇ, (c,d) RBBR yüklü NÇ ve A-NÇ	55



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapısı ve özellikleri.....	19
Tablo 2.2. NÇ ile boya giderimi için seçilen deneysel faktörler ve CCD deneysel planı.....	22
Tablo 2.3. A-NÇ ile boya giderimi için seçilen deneysel faktörler ve CCD deneysel planı.....	23
Tablo 3.1. NÇ ile CR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g).....	35
Tablo 3.2. A-NÇ ile CR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g).....	36
Tablo 3.3. CR giderimi için CCD ile belirlenen adsorpsiyon koşullarında elde edilen qe (mg/g) ve R (%).....	38
Tablo 3.4. NÇ ile RBBR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g).....	39
Tablo 3.5. A-NÇ ile RBBR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g).....	40
Tablo 3.6. RBBR giderimi için CCD ile belirlenen adsorpsiyon koşullarında elde edilen qe (mg/g) ve R (%).....	41
Tablo 3.7. CR gideriminde (a) NÇ ve (b) A-NÇ için kinetik modellere ait katsayılar.....	50
Tablo 3.8. RBBR gideriminde (a) NÇ ve (b) A-NÇ için kinetik modellere ait katsayılar.....	50
Tablo 3.9. CR giderimi için termodinamik parametreler.....	51
Tablo 3.10. RBBR gideriminde için termodinamik parametreler.....	51
Tablo 3.11. CR giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları.....	54
Tablo 3.12. RBBR giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları.....	54
Tablo 4.1. CR giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	57
Tablo 4.2. RBBR giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	: Gibbs standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi, (J/K.mol)
K_T	: Temkin izoterm sabiti
β_1	: Temkin izotermi için adsorpsiyon ısı sabiti, (J/mol)
C_e	: Denge derişimi, (mg/L)
C_o	: Başlangıç derişimi, (mg/L)
E_a	: Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
h	: Yalancı ikinci derece kinetik model başlangıç adsorpsiyon hızı, (mg/g.dk)
k_1	: Yalancı birinci derece kinetik model adsorpsiyon hız sabiti, (1/dk)
k_2	: Yalancı ikinci derece kinetik model adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)
K_f	: Freundlich izotermi için adsorpsiyon kapasitesini temsil eden bir sabit
k_d	: Partikül içi difüzyon hız sabiti, (mg/g.dk ^{1/2})
K_L	: Adsorpsiyon enerjisiyle ilişkili Langmuir sabiti, (L/mg)
K_T	: Temkin izotermi denge bağlanma sabiti, (L/mg)
n_f	: Freundlich izotermi için adsorpsiyon şiddeti
q_e	: Adsorbentin birim kütlesindeki adsorbat miktarı, (mg/g)
q_m	: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
R	: Gerçek gaz sabiti, (J/mol.K)
R^2	: Belirleme katsayısı
R_L	: Langmuir dağılma sabiti
S	: Standart sapma

Kısaltmalar

ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizi)
BBD	: Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarım)
CCD	: Central Composit Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektrometresi)
RSM	: Response Surface Methodology (Yanıt Yüzey Yöntemi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
VIF	: Variance Inflation Factors (Varyans Artış Faktörü)

NAR ÇEKİRDEĞİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN ANYONİK BOYAR MADDELERİN GİDERİM POTANSİYELİ: OPTİMİZASYON, KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR

ÖZET

Bu çalışmada, literatürdeki adsorbentlere alternatif, yeni ve etkin bir adsorbent olarak bir atık ürün olan nar çekirdeğinin kullanım potansiyelini ortaya çıkaran bir adsorpsiyon yöntemi ile anyonik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması hedeflendi. Adsorpsiyon çalışmaları, sulu çözeltilerden Congo Red (CR) ve Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyar maddelerinin giderimi amacıyla ilk kez bu çalışmada kullanılan nar çekirdeği ile yapıldı. Boya giderimi üzerine deneysel faktörlerin etkisi, yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) kullanılarak incelendi. Bu yaklaşım kullanılarak, klasik tek değişkenli yöntemlere göre daha az sayıda deney ile daha kısa sürede en uygun adsorpsiyon koşullarını belirlemek mümkün oldu. Deneysel faktörlerin optimizasyonu, matematiksel eşitliklerle ifade edildi. Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve hız kontrol basamağının belirlenmesi amacıyla; yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık-içi difüzyon gibi kinetik modeller deneysel verilere uygulandı. Adsorbent/adsorbat arasındaki ilişkinin belirlenerek adsorpsiyon denge sisteminin tanımlanabilmesi için de Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelendi. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin doğasının tanımlanması için serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Adsorbent ile adsorbat iyonları arasında gerçekleşebilecek olası etkileşimlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için adsorbent yapısındaki fonksiyonel gruplar ve adsorbentin morfolojik özellikleri fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Congo Red, Nar Çekirdeği, Remazol Brilliant Blue R, Yanıt Yüzey Yöntemi.

REMOVAL POTENTIAL OF ANIONIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH POMEGRANATE SEED: OPTIMIZATION, KINETICS, ISOTHERM AND THERMODYNAMICS

ABSTRACT

In this study, it was aimed to remove anionic dyes from aqueous solutions by an adsorption method which revealed use potential of a waste product, pomegranate seed, as an alternative to conventional adsorbent in the literature, new and effective adsorbent. Adsorption studies were performed with the pomegranate seed used in this study for the first time in order to remove dyestuffs of Congo Red (CR) and Remazol Brilliant Blue R (RBBR) from aqueous solutions. The effect of experimental factors on dye removal was investigated using response surface methodology (RSM). Using this approach, it was possible to determine optimum adsorption conditions in a shorter time with fewer runs than conventional univariate methods. The optimization of experimental factors was expressed by mathematical equations. For the purpose of examining the adsorption mechanism and to determine the speed control step; kinetic models such as pseudo first order, pseudo second order and intra-particle diffusion were applied to experimental data. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were examined in order to determine relationship between adsorbent/adsorbate and adsorption equilibrium system. In addition, thermodynamic parameters such as free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°) and entropy change (ΔS°) were calculated to define nature of the adsorption process. The morphological characteristics of adsorbent functional groups were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to identify possible interactions between adsorbent and adsorbate ions, and to explain adsorption mechanism.

Keywords: Adsorption, Congo Red, Pomegranate Seed, Remazol Brilliant Blue R, Response Surface Methodology.

GİRİŞ

Dünya genelinde her yıl on binden fazla çeşit ve yedi yüz ton boya maddesi (sentetik boya) çoğu tekstil alanında olmak üzere farmasötik, gıda, plastik, kauçuk, otomobil, galvanik vb. çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Bu boyaların yaklaşık % 10-15'nin kullanımdan sonra endüstriyel atık ve atık sularda olduğu tahmin edilmektedir (Ausavasukhi ve diğ., 2016). Boyar maddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve fonksiyonel gruplar içermesi bu maddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğadaki biyobozunurluğunu da zorlaştırmaktadır (Attallah ve diğ., 2013). Boya içeren atıkların doğal su ortamlarına bırakılması, alıcı ortamdaki ışık geçirgenliği ve çözülmüş oksijen derişiminin azalması sonucu yüksek kimyasal oksijen talepleri (COD) ve biyolojik oksijen talepleri (BOİ) oluşturmaktadır. Ayrıca toksik, mutajenik ve kanserojen etkileri nedeniyle sudaki yaşamı ve insan sağlığını da tehdit etmektedir (Özçimen ve Salan, 2016). Bu nedenle, belirlenen yasal sınırlamalar göz önüne alınarak bu atıkların su ve atık sulardan giderimi büyük önem taşımaktadır (Attallah ve diğ., 2013).

Koagülasyon/flokülasyon (Chafi ve diğ., 2011), membran filtrasyon (Hairom ve diğ., 2014), adsorpsiyon (Katheresan ve diğ., 2018), aerobik/anaerobik mikrobiyal bozunma (Solis ve diğ., 2012), fotokataliz (Liu ve diğ., 2013), ozonlama (Moussavi ve Mahmoudi, 2009), oksidasyon (Knothe ve diğ., 2018), elektrokoagülasyon (Chafi ve diğ., 2011), fenton reaktifi (Cheng ve diğ., 2014) gibi çeşitli fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler su ve atık sulardan boyar madde gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan çoğu yöntemin maliyet, tasarım ve boya giderim verimliliği açısından bazı sınırlamaları vardır. Ancak, adsorpsiyon diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında; uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, boyayı parçalamadan uzaklaştırması, toksik madde ve çamur oluşumuna sebep olmaması, kolay geri kazanım ve adsorbentin tekrar kullanılabilirliği gibi avantajlarından dolayı boyar madde gideriminde yaygın olarak tercih edilen etkili bir fiziksel arıtma yöntemidir (Liu ve diğ., 2014; Kausar ve diğ., 2018).

Yüksek verim sağlayacak bir adsorpsiyon yöntemi için düşük maliyetli, kolay rejenere edilebilir ve etkin adsorptif özelliğe sahip bir adsorbentın seçimi yanında; adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve en uygun işlem koşullarının seçimi de önemlidir.

Bu tez çalışmasında, Congo Red ve Remazol Brilliant Blue R anyonik boyalarının sulu çözeltilerden gideriminde atık bir ürün olan nar çekirdeğinin adsorbent olarak kullanım potansiyelinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yüksek enerji ile sağlanan mekanik aktivasyonun adsorbentın adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Yüksek verimle boya giderimi sağlayacak bir adsorpsiyon yöntemi için, deneysel faktörlerin etkileri hem klasik tek değişkenli hem de çok değişkenli deneysel tasarım yaklaşımı ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, kinetik ve termodinamik değerlendirmeler ile boya giderimi için etkin adsorpsiyon mekanizması tanımlanmıştır.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar temel olarak renk vermek için yüzeylere veya kumaşlara bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir. Boya molekülleri iki ana bileşenden oluşur; rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve boyayı suda çözünebilir kılan ve liflere karşı afinitesini arttıran oksokromlardır (Gupta ve Suhas, 2009; Salleh ve diğ., 2011). Genelde, kromoforlar etil (-C=C-), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) ve nitro (-NO₂) gruplarıdır. Oksokromlar ise, amin (-NH₂), karboksil (-COOH), sülfü (-SO₃H) ve hidroksil (-OH) gruplarıdır (Boduroğlu, 2015).

Boyar maddeler kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada boyar maddeler içerdikleri kromofor gruplarına göre; azo, antrakinin, indigoid, metal kompleksi, polimetren, kükürt, aril karbon ve ftalosiyen boyaları olmak üzere sınıflandırılır (Salleh ve diğ., 2011).

Azo boyar madde olarak tanımlanan ve tipik olarak -N=N- şeklinde karakterize edilen bu maddeler (Acid red 138, Mordant black 9 vb.) tekstil boyalarında bulunmakta ve boyar maddenin ürüne tam oturmasını sağlamaktadır. Bu maddelerden bazıları, “arilamin” içerir ve arilaminin kanserojen etkisi nedeni ile Avrupa Birliği’nin yasakları içerisine alınmıştır. Arilamin içeren bu maddelerin her birinin 1 g ürün üzerindeki maksimum değerinin 30 mg/L değerini aşmaması gerekmektedir.

Antrakinin boyar maddeler, azo boyar maddelerden sonra en önemli ikinci kromofor grubu içermektedir (Dispers viyole 1, Acid blue 25 vb.). Renk verme kabiliyeti azo boyar maddelerin yaklaşık yarısı kadardır. Elde edilmesi azo boyalara göre daha pahalıdır. Yıkama ve ışığa karşı direnci yüksektir. Ticari öneme sahip antrakinin boyası üretmek için antrakinin yapıya -NH₂ ve -OH- gibi güçlü elektron veren gruplar eklenir. Suda zayıf bir şekilde çözünen, ancak sıcak organik çözücüler içinde daha iyi çözülebilen; oldukça yüksek derecede kristalli bir yapıya sahiptir.

İndigoid boyar maddeler; bilinen en eski boyar maddeler olarak kabul edilmektedir. Yaklaşık olarak 5000 yıldır yün, pamuk ve doğal bir selülozik lif olan keten boyamasında kullanılmaktadır. Özellikle kot kumaş boyamasında önem kazanmıştır. Günümüzde indigoid boyar maddelerin en önemli üyesi “indigo” dur. İndigo boyar maddeleri suda çözünmezler. Boyama yapmak için bazik ortamda indirgenerek suda çözünür hale getirilirler (Tyrian pink, İndigo carmine).

Metal kompleks boyar maddeleri, kalıcı renk sağlaması ve dayanıklılık özelliklerinin yüksek olmasından dolayı tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Kullanılan en önemli metal iyonları; krom, kobalt, bakır, demir ve nikel'dir.

Polimetin boyar maddeler, katyonik ($z = +n$), nötr ($z = 0$) veya anyonik ($z = -n$) olabilir. En önemli polimetin boyasına örnek olarak karotenler verilebilir.

Kükürt boyar maddeler; üretimi, uygulaması ve kimyasal yapısı bakımından özel bir boyar madde sınıfıdır. Kükürt boyar maddelerin yapısı tam olarak bilinmemesine karşın, heterosiklik halkalarında farklı oranlarda sülfür (-S-), disülfür (-S-S-) ve polisülfür (-S_n-) bağlarının olduğu bilinmektedir.

Aril karbon boyar maddeleri, tarihi olarak tekstil lifleri için ilk elde edilen sentetik boyar maddelerdir (Auramin O).

Ftalosiyen boyar maddelerin içerdiği ftalosiyen kromofor grubu hem boyar maddelerde hem de pigmentlerde kullanılan en önemli kromofor gruptur. Güçlü renk verme kabiliyetleri, ftalosiyen kromoforlarını ekonomik olarak cazip hale getirmektedir (Pigment blue 15) (URL-1).

Boyar maddeler uygulama yöntemine göre katyonik (bazik) ve anyonik (direkt, asit ve reaktif) ve non-iyonik (dispers) olarak sınıflandırılabilir (Yagub ve diğ., 2014).

Katyonik boyar maddeler, suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya pozitif yüklü iyon (katyon) veren maddelerdir. Katyonik işlevsellik, çeşitli boya türlerinde özellikle de katyonik azo boyaları ve metan boyalarında, ayrıca antrakinon, di- ve tri-aril karbonyum, ftalosiyenin boyaları, çeşitli polikarboksiklik ve çözücü boyalarda bulunur. Antrakinon boyalar en pahalı katyonik boyar maddelerdir. Crystal violet,

methylene blue, basic blue 41 ve basic red 46 yaygın olarak kullanılan katyonik boyar maddelerdir. Katyonik boyar maddeler akrilik, yün, naylon ve ipek boyamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boya grubu toksik renklendirici olarak kabul edilir ve alerjik deri iltihabı, deri tahrişi gibi hastalıklara, mutasyon ve kansere neden olurlar (Salleh ve diğ., 2011).

Anyonik boyar maddeler, suda kolaylıkla çözünen ve çözündüklerinde suya negatif yüklü iyon veren maddelerdir. Bu boyaların ana sınıflarını azin, ksanen, antrakinin, trifenilmetan, nitroso, nitro ve azo boyaları oluşturmaktadır. Acid scarlet, acid turquoise blue, indigo carmine yaygın olarak kullanılan anyonik boyar maddelerdir. Anyonik boyar maddeler ipek, yün, poliamid, modifiye akrilik ve polipropilen liflerde kullanılmaktadır. Organik sülfonik asitler olduklarından insanlar üzerinde zararlı bir etkiye sahiptirler (Salleh ve diğ., 2011).

Non-iyonik (dispers) boyar maddeler suda çözünmezler. Bu boyaların ana sınıfını benzodifuranon, nitro, stiril, azo ve antrakinin boyalar oluşturmaktadır. Dispers yellow, dispers blue, dispers orange ve dispers red yaygın olarak kullanılan dispers boyar maddelerdir. Dispers boyalar selüloz asetat, naylon, akrilik ve selüloz lifleri üzerinde kullanılır (Kausar ve diğ., 2018).

1.2. Boya Giderim Yöntemleri

Boyar maddelerin suda kolaylıkla çözünebilmeleri ve ortama katılabilmeleri nedeniyle, ilgili sanayilerden akarsulara bırakılan atık sular drenaj öncesinde içindeki endüstriyel atıklardan tamamen veya kritik seviyelerin altında derişimlere ulaşılacak şekilde arıtılmalıdır (Khalid, 2016). Boyar maddelerin endüstriyel atık sulardan giderimi için yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır (Kausar ve diğ., 2018).

1.2.1. Kimyasal yöntemler

Kimyasal boya giderim yöntemlerinin çoğu yüksek maliyetli, özel ekipman ve reaktörlere güç sağlamak için yüksek enerji gerektirdiğinden ticari olarak kullanışlı değildir. Kimyasal işlemler (koagülasyon ve filtrasyon) (Chafi ve diğ., 2011); oksidasyon (kimyasal oksidasyon ve klor, hidrojen peroksit, fenton reaktifi, ozon

veya potasyum permanganat, ultraviyole (UV) destekli oksidasyon) (Knothe ve diğ., 2018; Wang, 2008); elektrokimyasal (elektro-oksidadasyon, elektro-koagülasyon ve elektro-bozunma) (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015) ve ileri oksidasyon yöntemleri (foto-fenton reaktif oksidasyonu, ultraviyole oksidasyon, fotokataliz, fotoliz ve sonoliz) (Natarajan ve diğ., 2018; Ertugay ve Acar, 2017) yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Bu yöntemler; boya moleküllerini parçalamadan, sadece boyar madde derişimini bir formdan diğesine dönüştürerek azalttığından ikincil bir kirliliğe sebep olur. Bu nedenle, kirleticinin bozunma veya giderim oranını arttırmak için geliştirilen ileri oksidasyon işlemleri; “demir oksit (Fe_2O_3), kadmiyum sülfür (CdS), ilmenit ($FeTiO_3$), vanadyum oksit (V_2O_5), bizmut oksit (Bi_2O_3), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2), stronsiyum titanat ($SrTiO_3$), çinko sülfür (ZnS) ve kalay oksit (SnO_2)” gibi çeşitli fotokatalizörler ve ultrasonik ile desteklenmiştir (Srivastava ve diğ., 2013; Aleboyeh ve diğ., 2012; Natarajan ve diğ., 2018).

1.2.2. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemler, aerobik ve anaerobik mikrobiyal bozunma (Popli ve Patel, 2017; Solis ve diğ., 2012) ve saf enzimlerin kullanıldığı biyolojik işlemleri içeren düşük maliyetli ve kolay uygulanabilen arıtım yöntemleridir. Bu yöntemler, her ne kadar atık sularda mevcut olan kimyasal oksijen gereksinimini karşılarsa da atık sudaki toksik maddeleri tamamen gideremez. Uzun işlem süresi yanında, etkin giderim verimi sağlamaması ve çamur oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, bazı boyaların aerobik arıtmaya dirençli olması ve anaerobik arıtım sırasında kanserojen (aromatik aminler vb.) bileşiklerin üretilmesinden dolayı tercih edilmemektedirler (Natarajan ve diğ., 2018).

1.2.3. Fiziksel yöntemler

Fiziksel arıtım yöntemleri, genellikle kütle transfer mekanizması tarafından gerçekleştirilen basit yöntemlerdir. Biyolojik ve kimyasal boya giderim yöntemlerine kıyasla az miktarda kimyasal gerektirir. Adsorpsiyon (Liu ve diğ., 2014), sedimantasyon (Moharramzadeh ve Baghdadi, 2016), membran filtrasyon (mikro-filtrasyon, ultra-filtrasyon, nano-filtrasyon ve ters osmoz) (Hairom ve diğ., 2014; Amini ve diğ., 2011) iyon değişimi ve ışınlama, boyar madde gideriminde yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemlerdir (Natarajan ve diğ., 2018).

1.3. Boya Giderimi için Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon, yüksek verimlilik ve kullanım kolaylığı nedeniyle atık suların içerdiği tehlikeli inorganik/organik kirleticileri azaltmak için kullanılan en etkin fiziksel arıtım yöntemlerinden biridir. Adsorpsiyonun atık suda zararlı, kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı arıtım yöntemlerine göre en belirgin avantajı; boyayı bölmeden ve parçalamadan atık sudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojen madde oluşum riskini ortadan kaldırmaktadır (Katheresan ve diğ., 2018; Liu ve diğ., 2014; Yagub ve diğ., 2014). Bu yöntemin en önemli dezavantajı ise yüksek adsorbent maliyetidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda düşük maliyetli ve etkili adsorbentlerin keşfi ile adsorpsiyon, etkin giderim verimi sağlayan ekonomik bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Katheresan ve diğ., 2018).

1.3.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler

Adsorpsiyon için uygun bir adsorbent; çevreye zararsız, düşük maliyetli ve doğada bol miktarda bulunan ve/veya kolay elde edilebilen, adsorbatla etkileşime girebilen fonksiyonel gruplar içeren, adsorpsiyon için uygun bağlanma bölgeleri sağlayacak yüzey alanına sahip, suda çözünmeyen ve yeniden kullanılabilir özellikte olmalıdır (Yagub ve diğ., 2014). Aktif karbon; geniş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek yüzey reaktifliği nedeniyle boyaların gideriminde yaygın olarak kullanılan en etkili adsorbenttir. Bazı kimyasal tuzlarla karbonun yüksek sıcaklıklarda aktifleştirilmesiyle elde edilir. Karbonun rejenerasyonu zordur. Bu durumda fazla karbon kullanılması gerekebilir ve bu da maliyet açısından önemli bir dezavantaj olmaktadır (Yagub ve diğ., 2014). Aktif karbon katyonik, mordant ve asit boyar maddelerin adsorpsiyonunda etkili giderim sağlarken; dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyar maddeler için daha düşük giderim verimi sağlamaktadır (Gupta ve Suhas, 2009).

Son yıllarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ekonomik değeri olmayan kaynakların, çeşitli endüstriyel atık ve/veya yan ürünlerin adsorbent olarak etkinliğinin araştırılması ile hem adsorpsiyon maliyetinin azaltılması hem de çevreye duyarlı yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, su ve atık sulardan organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde doğada bol miktarda bulunan zeolit, kil ve perlit (Armagan ve diğ., 2004; Kausar ve diğ., 2018; Özcan ve

diğ., 2007) gibi inorganik maddelerin; selüloz, kitosan, ağaç kabuğu, talaş, reçine, kahverengi algler, makro-mantarlar (Ahmad ve Alrozi, 2011; Mane ve Babu, 2013; Dağdelen, 2012; Fu ve Viraraghavan, 2002; Ergene ve diğ., 2009) gibi organik maddelerin; meyve kabukları, meyve çekirdekleri (Ratnamala ve diğ., 2012; Zulfikar ve Setiyanto, 2013; Annadurai ve diğ., 2002; Mafra ve diğ., 2013) gibi tarımsal atıkların; uçucu kül, çamur, gübre, deri ve kağıt (Attallah ve diğ., 2013; Sun ve diğ., 2010; Köklü ve Özer, 2018;) gibi endüstriyel atık veya yan ürünlerin; çay ve kahve posası (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015; Oliveira ve diğ., 2008) gibi evsel atıkların adsorbent olarak kullanılabilirliği ve adsorptif etkinliği incelenmektedir (Gupta ve diğ., 2009).

Bu çalışmada da, bir atık ürün kabul edilen nar çekirdeklerinin, sulu çözeltilerden anyonik boyar maddelerinin giderimi için düşük maliyetli ve çevre dostu bir biyosorbent kaynağı olarak kullanım potansiyeli incelenmiştir.

1.4. Adsorpsiyon Teorisi

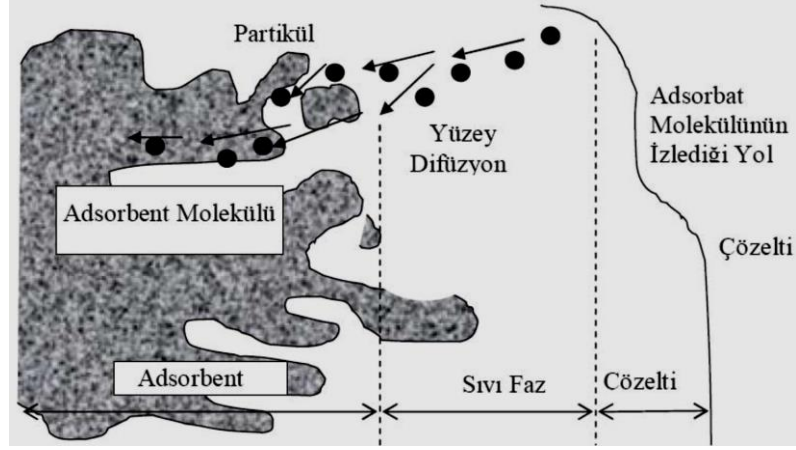
Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında çözülmüş halde bulunan belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller adsorbat, adsorpsiyonun meydana geldiği katı madde ise adsorbent olarak adlandırılır (Gupta ve Suhas, 2009). Adsorbat moleküllerinin sıvı fazdan katı faza adsorpsiyon süreci dört aşamada meydana gelmektedir. Bu aşamalar, Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Sulyman ve diğ., 2017).

1.adım: Adsorbat moleküllerin harici sınır tabakası boyunca katı partiküle doğru kütle transferi,

2.adım: Adsorbat moleküllerinin gözenekli sıvı içinde difüzyon ile partikül yüzeyinden aktif bölgelere taşınması ve gözenekli katı yüzey boyunca göç etmesi,

3.adım: Gözeneklerin iç yüzeyindeki aktif bölgelerde çözünen moleküllerin adsorpsiyonu,

4.adım: Adsorbat moleküllerinin adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması.



Şekil 1.1. Kirletici türlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu

Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır (Yagub ve diğ., 2014).

Fiziksel adsorpsiyonu kontrol eden ana kuvvetler; Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimler ve polaritedir. Etkileşimler zayıf ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Nitekim adsorplanan bileşenin çözeltideki derişiminin değişimi ile adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Rejenerasyonu kolaydır. Adsorbent ve adsorbat arasında elektron değişimi yoktur (Sulyman ve diğ., 2017). Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmez ve düşük sıcaklık yeterlidir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyindeki çeşitli fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girerek tüm yüzey üzerinde tek molekül kalınlığında hareketsiz bir tabaka oluştururlar. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha spesifiktir. Reaksiyon genellikle tersinmezdir. Genellikle yüksek sıcaklıkta oluşur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür (Yagub ve diğ., 2014).

1.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler; adsorbat-adsorbent etkileşimi, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbent yüzey alanı, adsorbent miktarı, sıcaklık, adsorbat derişimi, pH ve temas süresidir.

Adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin başlangıcında, adsorbent yüzeyindeki aktif bağlanma alanlarının boş olması ve adsorbat iyonlarının yüzeye hızla difüzyonu nedeniyle adsorpsiyon hızlıdır. Ancak, etkileşim süresinin artmasıyla aktif alanların doygunluğa ulaşmasına bağlı olarak adsorpsiyon yavaşlar ve daha sonra dengeye ulaşır (Dawood ve Sen, 2012).

pH; su ve atık su arıtımında adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon etkinliği çözeltinin pH'sına bağlıdır, çünkü pH'daki bir değişiklik adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorbent yüzey özelliklerinde değişikliklere neden olur.

Yüzeyin adsorpsiyon kabiliyeti ve yüzey aktif merkezlerin türü, sıfır yük noktası (pHpzc) ile gösterilir. Yüzey yükünün sıfır olduğu pH, sıfır yük noktası (pzc) olarak adlandırılır ve tipik olarak bir yüzeyin elektrokinetik özelliklerini tanımlamak için kullanılır. pH değeri, sadece H^+/OH^- 'in potansiyel belirleyici iyonlar olduğu sistemler için sıfır yük noktasını tanımlamak için kullanılır. Katyonik türlerin adsorpsiyonu için yüzey yükünün negatif olduğu pH ($pH > pH_{pzc}$) değerleri tercih edilirken; anyonik türlerin adsorpsiyonu için yüzey yükünün pozitif olduğu pH ($pH < pH_{pzc}$) tercih edilir (Yagub ve diğ., 2014).

Sıcaklık; adsorbent adsorpsiyon kapasitesini değiştiren bir diğer önemli fizikokimyasal işlem parametresidir. Adsorpsiyon verimi, sıcaklık arttıkça artıyorsa adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Bunun nedeni, sıcaklık artışı ile boya moleküllerinin hareketliliğinin artması ve adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artış olabilir (Salleh ve diğ., 2011). Adsorpsiyon veriminin sıcaklık artışıyla azalması ise adsorbat molekülü ile adsorbent bağlanma bölgeleri arasındaki bağların zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Bu da, adsorpsiyonun ekzotermik bir işlem olduğunu gösterir (Kumari ve diğ., 2017).

Adsorbent miktarı; adsorbent çalışma koşullarındaki adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için önemli bir parametredir. Genel olarak, boya giderim verimi adsorbent miktarı arttıkça artar. Bu durum, adsorbent miktarı arttıkça aktif yüzey alanlarının sayısının artması ile açıklanabilir (Yagub ve diğ., 2014).

Adsorbat derişimi; adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzeyindeki mevcut aktif alanlar arasındaki ilişkiyi etkiler. Genel olarak, artan adsorbat derişimi ile adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasına bağlı olarak adsorpsiyon oranı azalır. Diğer taraftan, adsorbat derişiminin artması, adsorbent kapasitesinde bir artışa neden olur; bunun nedeni ise yüksek derişimlerde kütle transferi için gerekli yüksek itici gücün sağlanması olabilir (Salleh ve diğ., 2011).

Adsorbatın çözünürlüğü; çözültideki bir maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Bu durumda adsorbatı çözültiden ayırmak zorlaşır (Lundelius kuralı) ve adsorpsiyon verimi azalır.

İyonik gücün adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon ortamına farklı miktarda tuzlar (NaCl vb.) ilave edilerek incelenir. Teorik olarak, adsorbent yüzeyi ile adsorbat iyonları arasındaki elektrostatik kuvvetler çekici olduğunda, iyonik kuvvetteki bir artış adsorpsiyon kapasitesini azaltacaktır. Tersine, elektrostatik kuvvetler itici olduğunda, iyonik kuvvetteki bir artış adsorpsiyonu arttıracaktır (Ngulube ve diğ., 2017).

Adsorbent partikül boyutu, sorbentin dış yüzeyini büyük ölçüde etkileyebilir, böylece film difüzyonuna karşı direncin etkisiyle çözülti ile adsorbent etkileşimi etkili olur. Sonuç olarak, biyosorbent partikül boyutundaki bir değişiklik, yüzeyinde bulunan reaktif grupların erişilebilirliğini ve kullanılabilirliğini değiştirebilir (Daneshvar ve diğ., 2012).

1.4.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon işleminin doğası, adsorbent sisteminin ve sistem koşullarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon sürecinin hızını ve mekanizmasını incelemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık-içi difüzyon gibi kinetik modeller yaygın olarak kullanılmaktadır (Chahkandi, 2017).

Yalancı birinci dereceden kinetik model: Etkileşimin zayıf olduğu sistemler için uyarlanmıştır ve model eşitliği Eşitlik 1.1'de verilmiştir;

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte; q_e (mg/g) denge anındaki adsorbe edilen madde miktarı, q_t (mg/g) herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı, k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)'dir. In ($q_e - q_t$)'ye karşı t grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kesim noktasından q_e hesaplanmaktadır (Hamza ve diğ., 2018).

Yalancı ikinci dereceden kinetik model: Y.S. Ho tarafından geliştirilen bu model ile adsorpsiyon mekanizmasının hız sınırlayıcı basamağının kimyasal reaksiyonlarla kontrol edildiği (kemisorpsiyon) varsayılır. Yalancı ikinci dereceden model eşitliği aşağıda verilmiştir;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (1.2)$$

Burada; q_e (mg/g) denge anındaki adsorbe edilen madde miktarı, q_t (mg/g) herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı, k_2 (g/mg.dk) hız sabitidir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot qe^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/qt 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır (Jiang ve Hu, 2019).

Parçacık-içi difüzyon modeli: Kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak için Weber ve Morris tarafından ileri sürülen hız denklemi Eşitlik 1.3'te verilmiştir;

$$qt = k_d t^{1/2} + C_i \quad (1.3)$$

Burada; k_d (mg/g.dak²) parçacık-içi difüzyon hız sabiti, C_i adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_d , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden, C_i ise kesim noktasından hesaplanmaktadır (Hamza ve diğ., 2018).

1.4.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) gibi parametrelerin belirlenmesi ile bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını incelemektedir.

Adsorpsiyon işlemine ait termodinamik parametreler belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyon denge sabiti ($K_D = q_e/C_e$) kullanılarak çizilen $\ln K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinden hesaplanmaktadır.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (1.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.6)$$

Burada, q_e (mg/g) denge anındaki adsorbe edilen madde miktarı, C_e (mg/L) ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin derişimi, T mutlak sıcaklıktır (K).

Belirlenecek termodinamik parametreler, adsorpsiyon doğasının anlaşılması için önemlidir. ΔH° 'ın pozitif değerleri reaksiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısal tutunmanın arttığını gösterir. Ayrıca adsorbat iyonlarının adsorbente olan ilgisinin de bir göstergesidir. Bir reaksiyonun itici gücü olarak ifade edilen ΔG° 'nin negatif değerleri ise, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir (Yuşan, 2017). Ayrıca, aktivasyon enerjisinin (E_a , kJ/mol) büyüklüğü de adsorpsiyon hakkında bilgi sağlar. Genellikle, 5-40 kJ/mol aralığında aktivasyon enerjileri fiziksel adsorpsiyonu; daha yüksek aktivasyon enerjileri (40-800 kJ/mol) ise kimyasal adsorpsiyonu (kemisorpsiyon) tanımlamaktadır (Özcan ve Özcan, 2004).

E_a değeri, sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon oranının değiştiği hızı belirtir ve Eşitlik 1.7'de verilen Arrhenius denklemi ile;

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.7)$$

hesaplanır. Burada; A Arrhenius sabiti, E_a (kJ/mol) aktivasyon enerjisi, R (8,314 J/mol.K) gaz sabiti, k hız sabiti ve T (K) sıcaklıktır. E_a , $\ln k$ 'nın $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır.

1.4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının adsorbat derişimiyle ilişkisini açıklamaktadır. Ayrıca, adsorbent moleküllerinin afinitesi ve olası adsorpsiyon mekanizması hakkında da fikir verir.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde tek tabaka ile sınırlı olduğunu ve adsorbat moleküllerinin yüzeyde hareket etmediğini varsayar. Bu tek tabakadaki bağlayıcı bölgeler aynı adsorpsiyon enerjisine sahip ve adsorbent yüzeyine homojen olarak dağılmıştır. Langmuir izotermi için model denklemi Eşitlik 1.8'de verilmiştir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte; q_e (mg/g) denge adsorpsiyon kapasitesi, C_e (mg/L) denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin derişimi, q_m (mg/g) en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, K_L adsorpsiyon denge sabitini ifade etmekte olup adsorbent ile adsorbat arasındaki ilişkiyi tanımlar. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden q_m , kesim noktasından ise K_L değeri hesaplanır.

Bu model özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L değeri hesaplanır (Eşitlik 1.9). Boyutsuz R_L değeri: ($R_L > 1$) elverişsiz, ($R_L = 1$) doğrusal, ($0 < R_L < 1$) elverişli ve ($R_L = 0$) geri dönüşümsüzdür (Liu ve diğ., 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \times C_0)} \quad (1.9)$$

Burada; C_0 (mg/L) boyar maddenin çözültideki başlangıç derişimi, K_L (L/mg) Langmuir sabitidir.

Freundlich izotermi, adsorpsiyonun çok tabakalı heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve adsorbe edici bölgelerin eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olmadığını varsayar. Ayrıca, aktif bölgelere tutunmuş türler arasında çeşitli etkileşmelerin olabileceği de düşünülmektedir. Freundlich izotermine ait model denklemi Eşitlik 1.10'da verilmiştir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte; q_e (mg/g) denge adsorpsiyon kapasitesi, C_e (mg/L) denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin derişimi, K_f Freundlich adsorpsiyon sabiti, n_f Freundlich adsorpsiyon şiddetidir. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden n_f , kesim noktasından K_f değeri hesaplanır (Liu ve diğ., 2014).

Heterojenlik faktörünü ifade eden $1/n_f$, 0 ila 1 arasında değer alır ve bu değer 0'a yaklaşması yüzeyin heterojenlik seviyesinin arttığını gösterir. Ayrıca, $1/n_f$ değeri adsorbent/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Pek çok durumda $1 < n_f < 10$ arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (İbrahim ve Sani, 2014).

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisinin adsorbat/adsorbent etkileşimi sonucu yüzeyin dolmasına bağlı olarak lineer şekilde azaldığını kabul eder. Maksimum bağlanma enerjisine ulaşıncaya kadar, adsorpsiyon bağlanma enerjilerinin düzgün dağılım gösterdiği varsayılır (Munagapati ve Kim, 2017). Temkin izotermine ait model denklemi Eşitlik 1.11'de verilmiştir;

$$q_e = \beta_1 \ln K_T + \beta_1 \ln C_e \quad (1.11)$$

Bu eşitlikte; q_e (mg/g) denge adsorpsiyon kapasitesi, C_e (mg/L) denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin derişimi, β_1 adsorpsiyon ısı sabiti, b_T (J/mol) izoterm sabiti ve K_T (L/mg) Temkin izotermi bağlanma denge sabitidir (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015).

1.5. Mekanik Aktivasyon

Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerde meydana gelen kimyasal ve fiziksel dönüşümler ile ilgilenen bir kimya dalıdır. Mekanokimyasal işlemler sırasında malzeme morfolojisinde meydana gelen aşınma, amorflaşma, yüzey alanının artması, yapısal kusurların oluşumu ve faz dönüşümleri gibi değişimler malzemelerin parçacık boyutunu, difüzyon hızını ve reaktivitesini arttırarak, reaksiyonların daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine katkıda bulunur.

Mekanokimyasal yöntemler, sundukları çeşitli avantajlarla geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Diğer yöntemler ile üretilmesi zor ve/veya olanaksız olan malzemelerin üretilmesi, istenilen reaksiyonların oluşturulması ve hızlandırılmasında kullanılırlar (Baláz ve diğ., 2014). Mekanokimyasal yöntemler, organik ve inorganik sentezler (Tzvetkov ve diğ., 2016), maden ve mineral işleme (Hamzaoui ve diğ., 2015), ekstraktif metalurji ve malzeme mühendisliği (Çetintaş ve diğ., 2018), kimya mühendisliği (Seyedi ve diğ., 2015), farmasötik (Şagud ve diğ., 2018) ve atık gideriminde (Cagnetta ve diğ., 2018) yaygın olarak kullanılır. Proses sırasında sağlanan yüksek enerji ile istenilen özelliklere sahip mikro/nano malzemelerin ve seramik tozlarının hazırlanmasında, katı hal reaksiyonlarında ve atık malzemelerin modifikasyonu/bozundurulması işlemlerinde tercih edilen düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve çevre dostu bir işlemdir (Rescic ve diğ., 2011).

1.6. Deneysel Tasarım Teknikleri (DOE)

Kemometri, istatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak kimyasal verileri değerlendiren bir kimya disiplini. Karmaşık numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunması, kemometrik yöntemlere ilginin artmasını sağlamıştır. Kemometri; analitik kimya, adli tıp, biyoloji, gıda kimyası, çevre kimyası, arkeoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır (Tarley ve diğ., 2009). Kemometri de en az deneysel çalışma ile en çok bilginin toplanabilmesine olanak sağlayan istatistiksel yöntemler ve deneysel tasarım tekniği kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda, çok değişkenli optimizasyon teknikleri, bir faktör değiştirilirken diğerleri sabit tutulan klasik tek değişkenli optimizasyon tekniğine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu yaklaşım; daha az deney sayısı, daha az reaktif tüketimi, zaman ve maliyet tasarrufu, geliştirilen matematiksel modeller ile değişkenler arasındaki etkileşimlerin ve incelenen bağımsız değişkenlerin istatistiksel öneminin belirlenmesi gibi pek çok avantaja sahiptir. En yaygın olarak kullanılan çok değişkenli teknik yanıt yüzey yöntemi'dir (Response Surface Methodology, RSM).

1.6.1. Yanıt yüzey yöntemi (RSM)

RSM, proses için belirlenen bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri ve etkileşimlerini göz önünde bulundurarak deneysel verilere polinom eşitliğinin uygulanmasına dayanan bir yaklaşımdır. RSM yaklaşımını uygulamadan önce

çalışılacak deneysel bölgedeki deneyleri tanımlayacak deneysel tasarımın seçilmesi gerekir. Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design, CCD), Box-Behnken tasarım (BBD) ve Doehlert tasarım yaygın olarak kullanılan deneysel tasarım yöntemleridir (Bezerra ve diğ., 2008). Bu yöntemlerin kullanılmasıyla proses yanıtını etkileyen önemli faktörler belirlendikten sonra en iyi faktör seviyeleri belirlenebilir.

Deneysel verilerin RSM ile değerlendirilmesinden elde edilen ikinci dereceden polinom modeli bağımsız değişkenlerin yanıt üzerindeki etkilerini tanımlamaktadır (Eşitlik 1.12).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.12)$$

Burada x_1, x_2, \dots, x_k , yanıt (y) üzerinde etkili olan giriş değişkenleri; β_0, β_i ($i= 1, 2, \dots, k$); β_{ii} ve β_{ij} ($i= 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, k$) sırasıyla kesim, lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları ve ε rastgele hatayı göstermektedir (Montgomery, 2008).

1.6.2. Merkezi kompozit tasarım (CCD)

Box ve Wilson tarafından önerilen CCD, tam faktöriyel tasarım (2^k), yıldız tasarım (eksenel noktalar $2k$) ve merkez noktalarında tekrarlar (C_0) içeren bir tasarımdır. CCD'de gerekli testlerin sayısı $N = 2^k + 2k + C_0$ formülüyle belirlenir. Burada; k : faktör sayısı, C_0 : merkez noktalarda tekrarlanan deney sayısıdır. Bu tasarımda faktörlerin her biri beş seviyede ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) incelenmektedir. Kenar noktalar (2^k) -1 ve $+1$; yıldız noktalar ($2k$) $\pm\alpha$ ve merkez noktalar ise 0 olarak kodlanmaktadır. α -değerleri $\alpha = \pm 2^{k/4}$ şeklinde hesaplanmaktadır.

1.6.3. Box-Behnken tasarım (BBD)

1980 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilen BBD, ikinci dereceden cevap yüzey modelleri geliştirmek için kullanışlı bir yöntemdir.

BBD, tamamlanmamış faktöriyel tasarımlara dayanan, dönebilen ikinci derece tasarımlardır. BBD seviyelerinin özel düzenlemesi, tasarım noktalarının sayısının polinom katsayılarının sayısı ile aynı oranda artmasına izin verir. BBD, üç veya daha

fazla faktörün modellenmesi için en az üç seviye gerektirir (-1, 0, +1). Deney noktalarının sayısı (N), $N= 2k (k - 1) + Co$ ifadesi ile tanımlanır. Burada k: değişkenlerin sayısı ve Co: merkez noktalarıdır (Montgomery, 2008; Ferreira ve diğ., 2007).

1.6.4. Doehlert tasarımı

Doehlert tasarımı, deneysel tasarım teknikleri arasında daha az bilinmekte ve kullanılmaktadır. Ancak, diğerlerine göre birçok avantaj sunan çok kullanışlı bir tasarım yöntemidir (Zolgharnein ve diğ., 2015). Doehlert tasarımı, modelin geliştirilmesi için $N= 2^k+k +Co$ denklemi ile tanımlanan deneylerin sayısını gerektirir; burada k, faktör sayısıdır ve Co, merkezi noktaların sayısıdır (Ferreira ve diğ., 2019). Doehlert tasarımlarında, tüm değişkenler için seviye sayısı aynı değildir. Örneğin, iki değişkenli bir Doehlert tasarımında, bir değişken için beş seviyede çalışılırken, diğeri sadece üç seviyede incelenebilir. Bu özellik, büyük veya az sayıda seviyeye atanacak faktörlerin özgürce seçilmesini sağlar (Ferreira ve diğ., 2007).

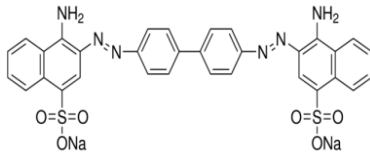
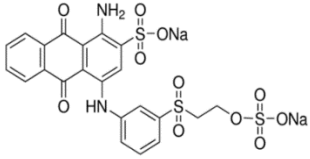
2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflık derecesindeydi. Adsorpsiyon ile giderimi sağlanacak Congo Red (CR) (BDH) ve Remazol Brilliant Blue R (RBBR) (Sigma) boyar maddeleri toz halinde temin edildi. Boyaların stok çözeltileri (1000 mg/L) deiyonize su ile hazırlandı.

Anyonik antrakinon boyar madde olan RBBR ve anyonik azo boyar madde olan CR'nin özellikleri Tablo 2.1'de verildi.

Tablo 2.1. Kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapısı ve özellikleri

Bilimsel ismi	Congo Red	Remazol Brilliant Blue R
Moleküler formülü	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
Mol kütlesi (g/mol)	696,67	626,54
Kimyasal yapısı		
Maksimum dalga boyu, λ_{max} (nm)	498	592

“Benzidinediazol bi-1-naftilamin-4-sülfonik asidin sodyum tuzu” olarak adlandırılan Congo Red (CR) ikincil (R-N=N-R bağı) bir azo boyar maddedir; NH₂ ve SO₃ fonksiyonel gruplarını içerir (Acemioğlu, 2004). Boyanın molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler π (π) kümeleşmesine neden olmaktadır, bu nedenle sulu çözeltilerde kümeleşmeye yatkındır. Bu kümeleşme derişik, yüksek tuzlu ve/veya düşük pH'lı çözeltilerinde daha çok görülmektedir. CR suda çözünür, ancak etanol gibi organik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. pH 3,0-5,2 değerleri arasında renk değişimine uğraması sebebiyle bir asit-baz indikatörü olarak kullanılmaktadır. Güçlü ve sert yapısı nedeniyle selüloz ile ilgili pamuk, kağıt ve tekstil sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca, tıpta Renal amiloidosis olarak adlandırılan bir böbrek rahatsızlığı tanısında kullanılan boyar maddelerden biridir. Isıya ve kimyasal reaktiflere karşı direnci nedeniyle kanserojen etkisi ve mutajen üretme kapasitesi açısından oldukça zehirli bir maddedir. Maruz kalınması halinde alerjik reaksiyon, solunum, kusma, ishal ve mide bulantısı gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Munagapati ve Kim, 2017).

“Disodyum; 1-amino-9,10-diokso-4- [3- (2-sülfonatoksietilsülfonil) anilino] antrasen -2-sülfonat” olarak adlandırılan Remazol Brilliant Blue R (RBBR), antrakinin bir boyar maddedir; -NH ve -SO₃ fonksiyonel gruplarını içerir. RBBR, koyu mavi kristal toz şeklinde bir görünüme sahip olup, yapısal olarak ligninsel peroksidazların besinleri olan çok halkalı aromatik bileşiklere benzer. RBBR, genellikle toksik ve reaktif özelliklere sahip önemli bir sınıfı temsil eden suda çözünebilir anyonik bir boyar maddedir. Kararlı kimyasal yapıları nedeniyle geleneksel fiziksel ve kimyasal proseslerle parçalanması zordur (Sathishkumar ve diğ., 2012). RBBR, düşük enerji tüketimi, basit uygulama teknikleri ve biyobozunurluğunun düşük olması nedeniyle tekstil endüstrisinde ve polimerik boyaların üretiminde bir başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır (Torgut ve diğ., 2017; Özçimen ve Salan, 2016).

2.2. Biyosorbent: Nar Çekirdeği (Pomegranate Seed) ve Karakterizasyonu

DeneySEL çalışmalarda, adsorbent olarak kullanılan nar çekirdeği Kocaeli’de (İzmit) yerel bir marketten temin edildi. Öğütülmüş halde temin edilen nar çekirdeği etüvde 60°C’de, 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Nar çekirdeği (NÇ) ve mekanik aktifleştirilmiş nar çekirdeğinin (A-NÇ) adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal karakterizasyonu ve yüzey morfolojisi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (Perkin Elmer 400/Bruker IFS 66/S) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM) cihazı ile belirlendi.

2.3. Nar Çekirdeğinin Net Yüzey Yükünün Belirlenmesi (pHpzc)

NÇ ve A-NÇ’nin pH_{pzc}’sini belirlemek için “pH drift yöntemi” kullanıldı. Çözeltilerin pH değerleri, dijital bir pH metre (HANNA pH 211) ile ölçüldü. pH ayarlamaları için 0,10 M HCl veya 0,10 M NaOH kullanıldı. pH değerleri 2,0-12,0

aralığında ayarlanan 25 mL 0,01 M NaCl çözeltilerine 0,25 g adsorbent ilave edildi ve orbital çalkalayıcıda 200 rpm’de karıştırıldı. 24 saat sonunda çözeltilerin pH’sı ölçüldü. pH_{pzc}, ilk pH değerlerine karşı ΔpH’ın (ΔpH= pH_{ilk} – pH_{son}) grafiğe geçirilmesiyle belirlendi.

2.4. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon, nar çekirdeğinin herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan modifikasyonunun sağlanması ile adsorptif etkinliğinin artırılması amacıyla gerçekleştirildi. Mekanik aktivasyon işlemleri için gezegensel bilyalı bir değirmen (Fritsch/Pulverisette 6) ile zirkonyum oksit öğütme haznesi (250 mL) ve 10 mm çaplı zirkonyum oksit bilyalar kullanıldı. Mekanik aktivasyon işlemleri 10:1 malzeme:bilya oranında, 600 rpm dönüş hızında ve 2 saatte gerçekleştirildi.

2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri, bilinen miktarda adsorbent ile 25 mL derişimi bilinen boya çözeltilerinin oda sıcaklığında, adsorpsiyon denge süresince, 200 rpm’de orbital bir çalkalayıcıda (N-Biotech Orbital Shaker/NB-101S) karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sonrası karışım 5000 rpm’de 5 dakika santrifüj edildi. İncelenen boyaların analizi için UV-VIS spektrofotometresi (T80+PG instrument LTD) kullanıldı. İncelenen boyaların absorpsiyon spektrumları 200 ile 900 nm arasında, 50 nm/saniyelik tarama hızında kaydedildi ve boyaların maksimum absorbans dalga boyları (λ_{max}) belirlendi. Çözeltide kalan boya derişimleri, her boyanın λ_{max} değerlerinde farklı derişimlerine karşı absorbans değerini veren kalibrasyon eğrileri kullanılarak belirlendi. Adsorpsiyon işlemi sonrası dengede adsorbe edilen boya miktarı “q_e (mg/g)” ve boya giderim verimi “R (%)” aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı;

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

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.2)$$

Burada; C_0 (mg/L) boya çözeltisinin başlangıç derişimi, C_e (mg/L) denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin derişimi, V (mL) çözelti hacmi, m (g) adsorbent miktarıdır.

2.5.1. Klasik tek değişkenli yöntem ile adsorpsiyon işlemine etki eden faktörlerin incelenmesi

NÇ ve A-NÇ kullanılarak CR ve RBBR giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi (CR için t (dk): 5-180; RBBR: t (dk): 5-120), adsorbent miktarı (m : 0,05-0,50 g), pH değişimi (pH 2-11) ve başlangıç boyar madde derişimi (C_0 (CR ve RBBR): 10-200 mg/L) gibi faktörlerin adsorpsiyon kapasitesi ve boya giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

2.5.2. Deneysel tasarım yöntemi ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu

NÇ ve A-NÇ ile CR ve RBBR boyar maddelerinin gideriminde başlangıç boyar madde derişimi (X_1) ve adsorbent miktarı (X_2) gibi faktörlerin adsorpsiyon kapasitesi ve boya giderim verimi üzerindeki etkileri RSM yaklaşımı ile incelendi. Adsorpsiyon çalışmaları, 5 merkez, 4 küp ve 4 aksiyel noktalı 2-Seviyeli Faktöriyel: Tam faktöriyel (α : $\pm 1,414$) tasarımı içeren Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'te verilen CCD planına göre, rastgele düzende ve 2 tekrarlı olarak gerçekleştirildi.

Tablo 2.2. NÇ ile boya giderimi için seçilen deneysel faktörler ve CCD deneysel planı

Faktör	Faktör seviyeleri				
	$-\alpha$ (-1,414)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,414)
X_1 : başlangıç boya derişimi (mg/L)	10	23	55	87	100
X_2 : adsorbent miktarı (g)	0,10	0,23	0,55	0,87	1,00

Deney No	Kodlanmış değişken seviyeleri		Gerçek değişken seviyeleri	
	X_1	X_2	C_0 (mg/L)	m (g)
1	-1	-1	23	0,23
2	+1	-1	87	0,23
3	-1	+1	23	0,87
4	+1	+1	87	0,87
5	-1,414	0	10	0,55
6	+1,414	0	100	0,55
7	0	-1,414	55	0,10
8	0	+1,414	55	1,00
9-13	0	0	55	0,55

Tablo 2.3. A-NÇ ile boya giderimi için seçilen deneysel faktörler ve CCD deneysel planı

Faktör	Faktör seviyeleri				
	$-\alpha (-1,414)$	-1	0	+1	$+\alpha (+1,414)$
X ₁ : başlangıç boya derişimi (mg/L)	10	38	105	172	200
X ₂ : adsorbent miktarı (g)	0,05	0,12	0,28	0,43	0,50

Deney No	Kodlanmış değişken seviyeleri		Gerçek değişken seviyeleri	
	X ₁	X ₂	Co (mg/L)	m (g)
1	-1	-1	38	0,12
2	+1	-1	172	0,12
3	-1	+1	38	0,43
4	+1	+1	172	0,43
5	-1,414	0	10	0,28
6	+1,414	0	200	0,28
7	0	-1,414	105	0,05
8	0	+1,414	105	0,50
9-13	0	0	105	0,28

Adsorpsiyon kapasitesi, qe (mg/g) ve boya giderim verimi, R (%) üzerinde faktörlerin etki ve etkileşimlerinin istatistiksel önemi, Minitab® (sürüm 16) yazılımı kullanılarak incelendi. İncelenen faktörlerin değişen seviyelerinde farklı kombinasyonlarını içeren 13 deneyden elde edilen sonuçlar, varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildi.

Adsorpsiyon işlemleri, deneysel verilerin istatistiksel analizi sonucunda elde edilen ikinci dereceden kuadratik model denklemleri ile tanımlandı. Model denklemlerinin grafiksel olarak sunumu olan üç boyutlu (3D) yanıt yüzey ve kontur grafikleri ile yanıt üzerinde iki faktörün etkileşimi eşzamanlı olarak incelendi. En iyi boya giderim koşullarının belirlenmesi için Minitab “yanıt optimizasyonu” aracı kullanıldı.

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

NÇ ve A-NÇ ile boyar madde giderimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanması ve adsorpsiyon hız sabitinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler, sürenin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kinetik modellerine göre değerlendirildi. NÇ ve A-NÇ ile her iki boyar madde için adsorpsiyon çalışmaları, farklı sıcaklıklarda (25-45 °C), 60 mg/L boyar madde derişiminde, 2 g/250 mL adsorbent kullanılarak 2 saat süresince sıcaklık kontrollü bir su banyosunda gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel veriler kinetik model denklemlerine uygulandı.

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

NÇ ve A-NÇ ile boyar madde giderimi için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin Eşitlik (1.4)-(1.7)'de verilen denklemlere uygulanmasıyla; $\ln K_d - 1/T$ grafiğinden ΔG° değeri, $\ln k - 1/T$ grafiğinin eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° değerleri hesaplandı.

2.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon doğasının tanımlanması için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde (20-80 mg/L), 2 g/250 mL adsorbent kullanılarak, oda sıcaklığında, 2 saat boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemlerine uygulandı.

2.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Adsorbentin yeniden kullanımı ve adsorbe edilen bileşenlerin geri kazanımı adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yardımcı olur. Desorpsiyon oranı, itici güç ile orantılıdır ve desorpsiyon kinetiği atık giderimi için önemlidir (Salleh ve diğ., 2011). Bir adsorbentin en önemli özelliklerinden biri, rejenere edilebilmesidir. Adsorbatları desorbe etmek için kullanılan en yaygın desorbe edici ajanlar NaOH, HCl, HNO₃, EDTA, CaCl₂, metanol ve etanol gibi organik çözücülerdir (Zulfikar ve Setiyanto, 2013). Desorpsiyon işlemi, genellikle uygun bir çözücünün boya yüklü adsorbent ile sabit bir süre boyunca çalkalanmasıyla gerçekleştirilir. Daha sonra, boya-çözücü karışımı, çözücüyu buharlaştırmak için yüksek sıcaklıkta kurutulur. Desorbe edilmiş boya molekülleri daha sonra spektrofotometre ile belirlenir (Salleh ve diğ., 2011).

CR ve RBBR adsorpsiyonu sonrası boya yüklü adsorbentlerin desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri incelendi. Desorpsiyon işlemlerinde farklı derişimlerde NaOH (0,10-1,00 M) çözücü olarak kullanıldı. Desorpsiyon deneyleri için 25 mL NaOH ile yüklü boya miktarı bilinen adsorbentler (0,9 g CR yüklü NÇ, 0,8 g RBBR yüklü NÇ; 0,4 g CR yüklü A-NÇ, 0,4 g RBBR yüklü A-NÇ) 200 rpm'de, oda sıcaklığında, 120 dakika süresince karıştırıldı. Desorpsiyon sonrası karışım 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi ve çözeltiye geçen boyar madde derişimleri analiz edildi.

Boyar maddelerin desorpsiyon kapasitesi ($q_{e\text{desorpsiyon}}$, mg/g) ve desorpsiyon verimi (D, %) aşağıdaki şekilde hesaplandı;

$$q_{e\text{desorpsiyon}} = \frac{C_f V}{m} \quad (2.3)$$

$q_{e\text{desorpsiyon}}$, dengede (mg/g) doymuş adsorbent gram başına desorbe edilen boya miktarıdır; C_f , desorpsiyon sonrası elüsyondaki boya derişimi (mg/L); V , çözücü hacmi (L) ve m , boya yüklü adsorbent miktarıdır (g).

$$D (\%) = \frac{q_{e\text{desorpsiyon}}}{q_{e\text{adorpsiyon}}} \times 100 \quad (2.4)$$

Burada, D desorpsiyon verimi (%), $q_{e\text{desorpsiyon}}$ ve $q_{e\text{adorpsiyon}}$, sırasıyla boya desorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

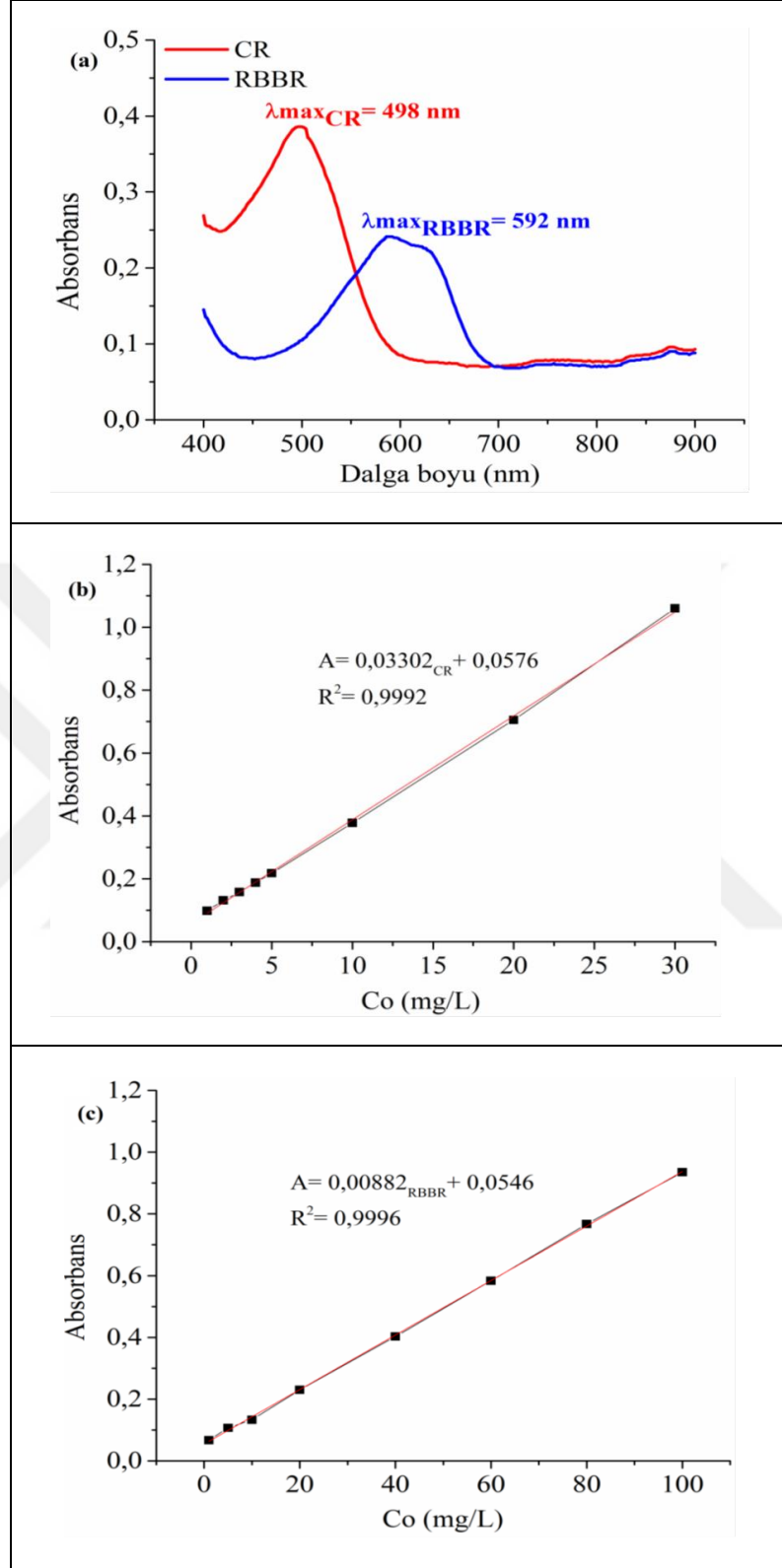
3.1. Biyosorbent: Nar Çekirdeği ve Özellikleri

Genellikle nar olarak adlandırılan *Punica granatum L.* (Punicaceae); hoş tadı, yüksek besin değeri ve birçok tıbbi özelliği ile dünyanın en popüler meyvelerinden biridir. Nar çekirdeği, polyhenol gibi önemli bir antioksidant içerir. Bu özelliğiyle, kolesterolün (LDL) azalmasına yardımcı olur, hipertansiyonlu insanlarda kan basıncının düşürülmesini sağlar. Bağışıklık sistemini güçlendirir. İçerdiği elajik asit sayesinde menopoz sıkıntılarını aza indirir ve menopozun neden olduğu kemik erimesini engeller. İçerdiği yararlı asitler selülit oluşumunu engeller. Ancak, içerisinde bulunan doğal östrojenden dolayı hamile kadınların kullanması sakıncalıdır.

Nar çekirdeği; % 18,66 yağ, % 14,07 protein, % 1,65 kül ve % 8,88 nem içeriğine sahiptir.

3.2. CR ve RBBR Analizi

200 ile 900 nm arasında elde edilen absorbans spektrumlarından, CR ($C_{CR} = 10$ mg/L) ve RBBR ($C_{RBBR} = 20$ mg/L) için maksimum dalga boyları sırasıyla 498 ve 592 nm olarak belirlendi (Şekil 3.1(a)). Her bir boya için belirlenen λ_{max} değerlerinde farklı derişimler için absorbans değerlerinin ölçülmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrileri, CR için 1-30 mg/L (Şekil 3.1(b)) ve RBBR için 1-100 mg/L derişim aralığında lineerdi (Şekil 3.1(c)).

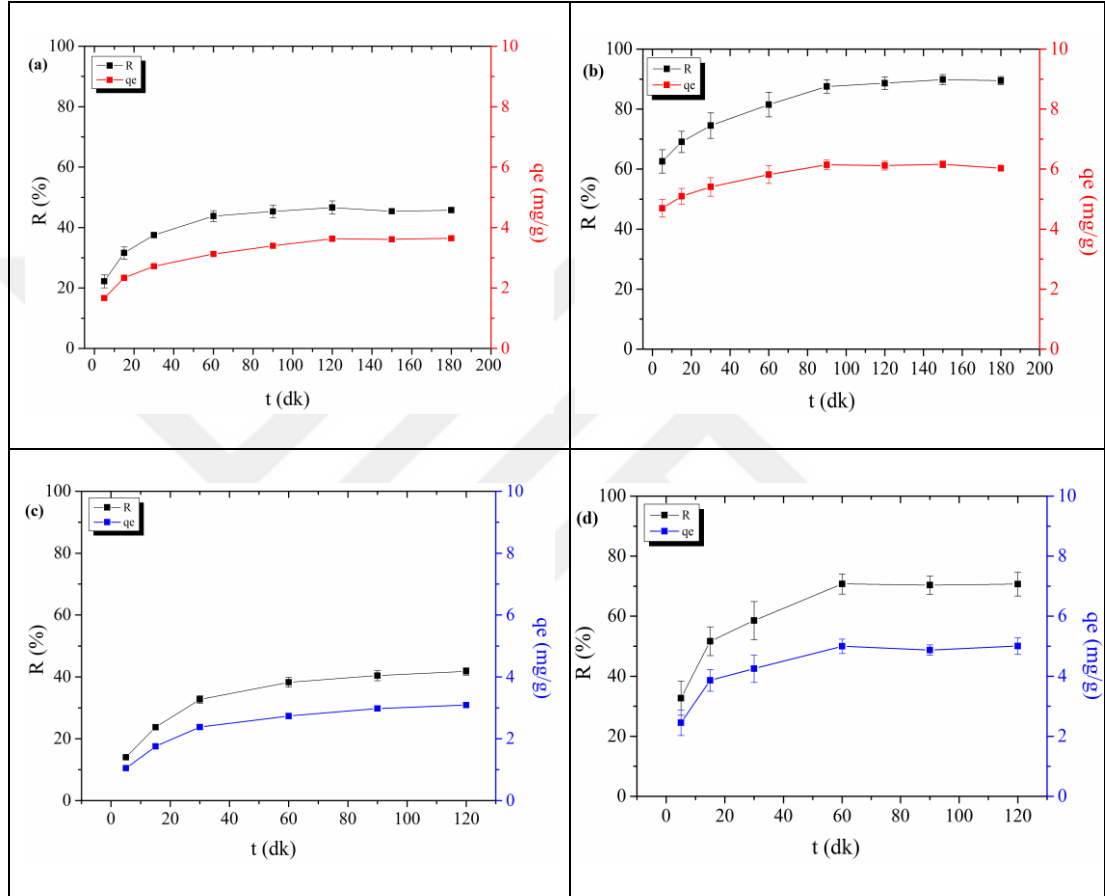


Şekil 3.1. (a) Absorbans spektrumları, (b) CR ve (c) RBBR için kalibrasyon grafikleri

3.3. Deneysel Faktörlerin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

3.3.1. Temas süresinin etkisi

NÇ ve A-NÇ ile CR ve RBBR gideriminde temas süresinin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, CR= 30 mg/L ve m= 1 g) ve (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, RBBR= 30 mg/L ve m= 1 g)

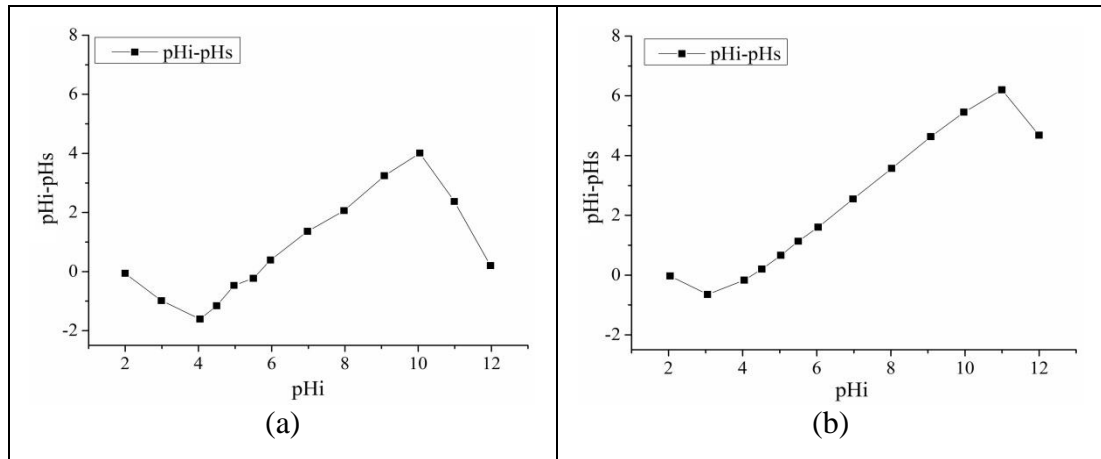
Şekil 3.2, NÇ ve A-NÇ ile boya adsorpsiyon sürecinde temas süresinin artırılmasıyla birlikte ilk 60 dakikada hem adsorpsiyon giderim verimlerinde hem de adsorpsiyon kapasitelerinde hızlı bir artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorbent yüzeyindeki aktif alanların başlangıçta daha boş olması ve adsorpsiyon denge süresinden sonra adsorbent yüzeyinin adsorbat moleküllerince doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Denge süresinden sonra, artan temas süresinin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür (Banerjee ve Chattopadhyaya, 2013).

NÇ ile CR gideriminde adsorpsiyon denge süresi 90 dakika olarak belirlenmiş ve bu sürede % 45 adsorpsiyon verimi ile 3,39 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. A-NÇ ile adsorpsiyonun yine 90 dakikada dengeye ulaştığı, adsorpsiyon veriminin (% 87) ve kapasitesinin (6,15 mg/g) arttığı görülmektedir.

RBBR gideriminde, A-NÇ ile adsorpsiyonun NÇ ile olana kıyasla daha kısa sürede dengeye ulaştığı, adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir. NÇ ile $R = \% 40$ ve $q_e = 2,98$ mg/g iken; A-NÇ ile % 70 adsorpsiyon verimi ve 4,87 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu durum; mekanik aktivasyon sonrası adsorbent yüzeyindeki aktif alanların ortaya çıkmasıyla artan yüzey alanı ve adsorbent adsorbat molekülleriyle daha hızlı etkileşime girmesi ile açıklanabilir (Wang ve diğ., 2019).

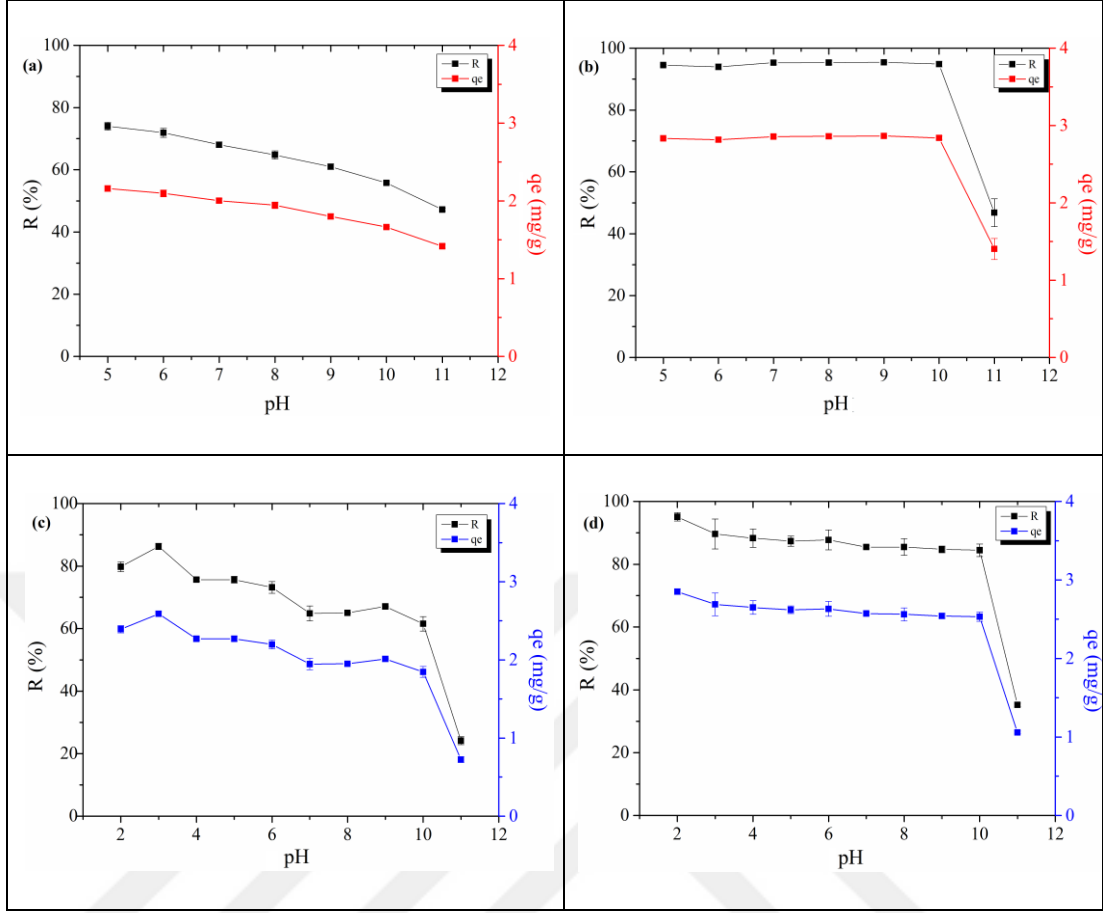
3.3.2. pH etkisi

pHpzc'nin, yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu pH'ı ifade ettiği bilinmektedir. NÇ ve A-NÇ için belirlenen pHpzc değerleri sırasıyla, 5,6 ve 4,1'dir. Dolayısıyla, NÇ yüzeyi $pH < (5,6)$ ve A-NÇ yüzeyi ise $pH < (4,1)$ olduğu durumlarda pozitif yüklüdür; tüm bu durumlardaki pozitif yüklü yüzeyler anyonik boya adsorpsiyonunu desteklemektedir.



Şekil 3.3. Sıfır yük noktası (pHpzc) (a) NÇ ve (b) A-NÇ (0,25 g adsorbent; 25 mL 0,01 mol/L NaCl çözeltisi; 24 saat)

NÇ ve A-NÇ ile CR ve RBBR giderimine pH değişiminin etkisi için ortam pH'sı 2 ila 11 aralığında incelendi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ üzerine CR adsorpsiyonu (CR= 30 mg/L ve m= 0,25 g) ve (c,d) NÇ ve A-NÇ üzerine RBBR adsorpsiyonu (RBBR= 30 mg/L ve m= 0,25 g)

CR boyar maddesinin pKa değeri 4,1'dir ve $pH > pKa$ olduğunda boyar madde yüzeyi negatif yüklüdür. Adsorpsiyon giderim veriminin, $pKa (4,1) < pH < pH_{pzc} (5,6)$ olduğu durumda yüksek olması beklenir. NÇ ve A-NÇ ile CR giderimine pH değişiminin etkisi incelendiğinde, pH 5'ten küçük olduğu durumlarda çözeltinin renginin kırmızıdan mavi-mor renge dönmesi, CR yapısının bozulduğunu göstermiştir. pH değişiminin 5,0 ila 11,0 aralığında CR boyar maddesinin λ_{max} değerinde herhangi bir değişimin gözlenmemesi bu pH aralığında boya moleküllerinin kimyasal yapısında herhangi bir değişim olmadığını doğrulamaktadır (Dawood ve Sen, 2012). Şekil 3.4(a,b)'de görüldüğü gibi, NÇ ile CR boya gideriminde pH 5'te % 74 giderim verimi ve 2,16 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, A-NÇ ile % 94 giderim verimi ve 2,83 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

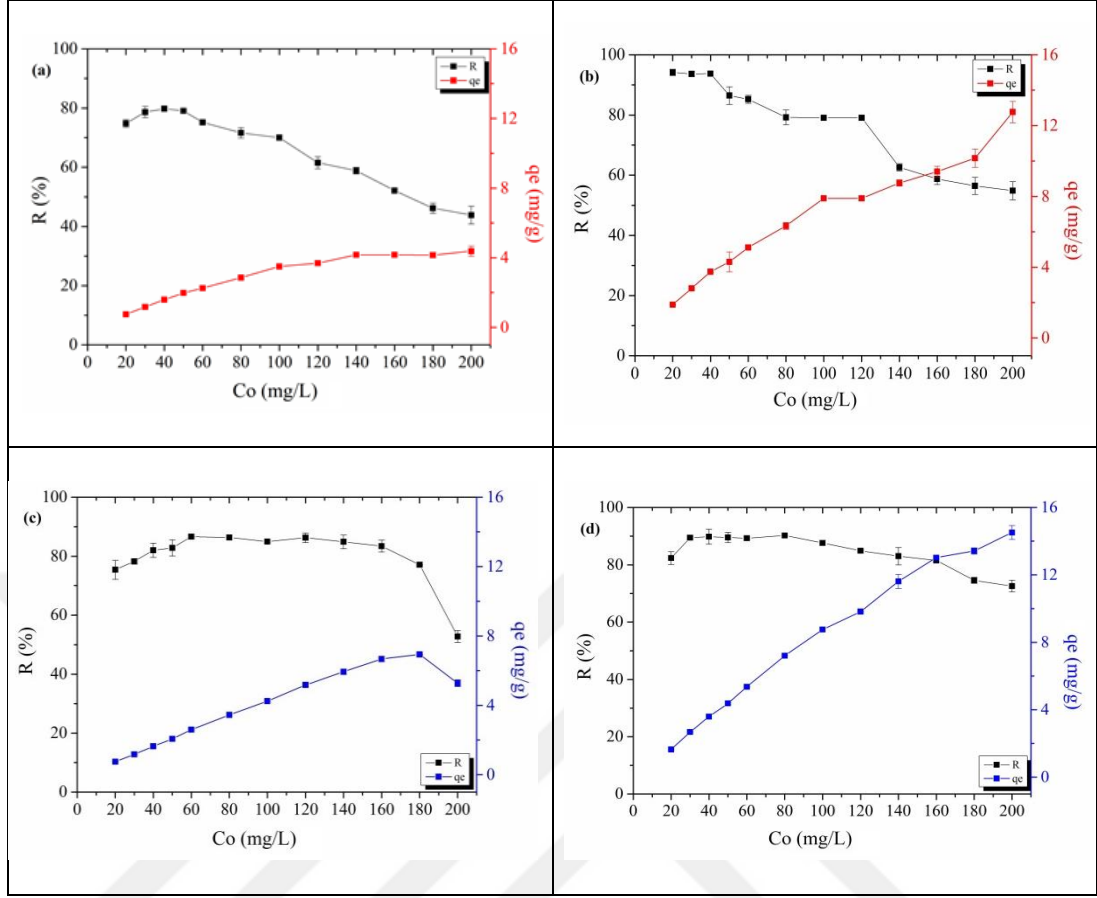
NÇ ile RBBR adsorpsiyonunda, % 86 giderim verimi ve 2,59 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle en yüksek giderim pH 3'te elde edilirken; A-NÇ ile RBBR

adsorpsiyonunda en yüksek giderim verimi (% 95) ve adsorpsiyon kapasitesi (2,85 mg/g) pH 2’de elde edilmiştir (Şekil 3.4(c,d)). RBBR boyar maddesi için; pH<3 olduğunda adsorbent yüzeyi H⁺ iyon derişiminin artmasıyla daha fazla protonlanır; bu da anyonik boya (-SO₃⁻) ile adsorbent yüzeyi (-NH₃⁺) arasındaki elektrostatik etkileşimi arttırmaktadır. Bu nedenle, düşük pH değerlerinde (daha asidik ortamda) adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi artmaktadır (Hakro ve diğ., 2018). pH>3 olduğunda, protonlanmış -NH₂ gruplarının sayısı azalır ve anyonik sülfonik gruplarla (-SO₃⁻) rekabet etmek için daha fazla OH⁻ iyonları bulunması nedeniyle yüksek pH’ta boya giderimi büyük ölçüde azalmaktadır. Bu durum, elektrostatik çekimin adsorpsiyondaki baskın rolünü ortaya koymaktadır (Ausavasukhi ve diğ., 2016). Ayrıca, güçlü asidik ortamlarda (pH<3) boya gideriminin azalması anyonik sülfonik (-SO₃⁻) ve amin (-NH₂) gruplarının, sırasıyla SO₃H ve NH₃⁺’e dönüşmesi ile açıklanabilir. Böylece boyaların negatif yüklerinin yoğunluğu azalır, adsorbent ile etkileşimi zayıflar ve boya giderimi azalır (Jiang ve diğ., 2014). Son derece bazik koşullarda ise boya adsorpsiyonundaki büyük azalma, negatif yüklü adsorbent ve protonunu kaybetmiş boya molekülleri arasındaki elektrostatik itme ile ilişkilendirilebilir (Al-Degs ve diğ., 2008).

NÇ ile her iki boya adsorpsiyonunda, artan pH’a bağlı olarak giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi azalırken; A-NÇ ile adsorpsiyonda, pH değişiminin giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Bu durum, mekanik aktivasyon ile nar çekirdeği yüzeyinde CR ve RBBR gideriminde etkili olan elektrostatik etkileşimlere katkı sağlayacak yeni aktif yüzeylerin açığa çıkması ile açıklanabilir.

3.3.3. Başlangıç boya derişiminin etkisi

Şekil 3.5, NÇ ve A-NÇ ile boya adsorpsiyon sürecinde başlangıç boyar madde derişimlerinin artmasıyla, adsorpsiyon giderim veriminin azaldığını göstermektedir.



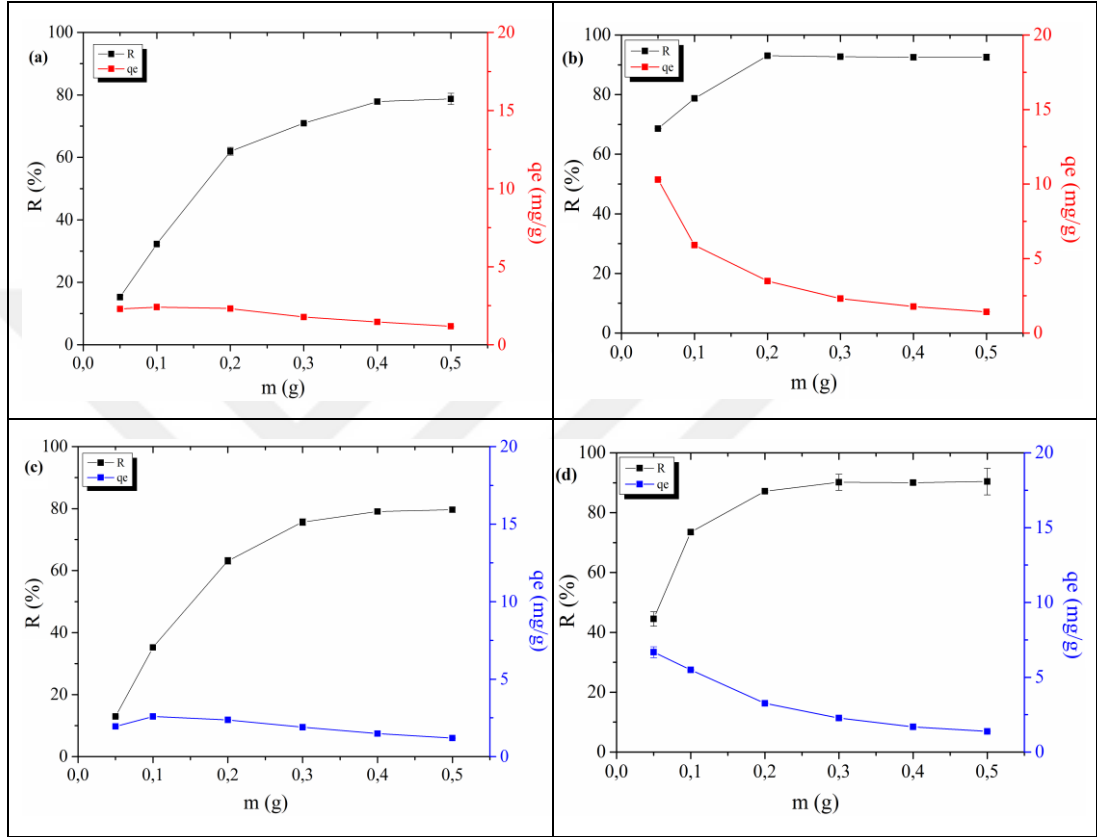
Şekil 3.5. Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, t= 60 dk NÇ için m= 0,50 g, A-NÇ için m= 0,25 g) (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, t= 60 dk NÇ için m= 0,50 g, A-NÇ için m= 0,25 g)

Her iki boyar maddenin A-NÇ ile giderimde, NÇ ile olan giderime kıyasla daha yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesi elde edilmiştir. NÇ ile 40 mg/L CR ve RBBR boya derişimi için sırasıyla % 80 (1,60 mg/g) ile % 82 (1,64 mg/g) verim (kapasite) elde edilirken, A-NÇ ile % 94 (3,75 mg/g) ve % 90 (3,59 mg/g) verim (kapasite) elde edilmiştir. Giderim verimindeki bu artış, nar çekirdeğinin mekanik aktivasyon sonrası partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak daha fazla aktif yüzey alanlarının oluşması ile açıklanabilir (Wang ve diğ., 2019).

Başlangıç boya derişiminin artmasıyla artan moleküller arasındaki rekabet nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir. Ayrıca, boya derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmaya devam etmesi, kütle transferi için gerekli yüksek itici güç ile açıklanabilir (Yagub ve diğ., 2014; Goswami ve Phukan, 2017).

3.3.4. Adsorbent miktarının etkisi

Şekil 3.6 NÇ ve A-NÇ ile CR ve RBBR gideriminde, adsorbent miktarındaki değişimin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 3.6. Adsorbent miktarının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (a,b) NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi (pH= 7,20, CR= 30 mg/L, t= 60 dk) (c,d) NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi (pH= 6,40, RBBR= 30 mg/L, t= 60 dk)

Her iki adsorbent ile CR ve RBBR giderimi için, adsorbent miktarındaki artışla adsorpsiyon giderim veriminin arttığı, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Şekil 3.6). Daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi, adsorbent miktarındaki artış ile adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanının sağlanması ile açıklanabilir. Bunun yanında, madde miktarındaki artışla azalan adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent yüzeyinde oluşabilecek aglomerasyonlar nedeniyle aktif yüzey alanlarının sayısındaki azalmaya bağlı olabilir (Goswami ve Phukan, 2017).

Şekil 3.6 (a,b)'da, 30 mg/L CR giderimi için 0,4 g NÇ ile % 78 giderim verimi elde edilirken, yalnızca 0,2 g A-NÇ ile % 93 giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 3.6 (c,d)'da RBBR giderimi için de, A-NÇ ile adsorpsiyonda daha az madde miktarıyla daha yüksek giderim verimi elde edildiği görülmektedir. 0,4 g NÇ ile % 79 giderim elde edilirken, yalnızca 0,2 g A-NÇ ile % 87 giderim verimi elde edilmiştir.

A-NÇ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında hem giderim veriminde hem de adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu artış, adsorbentin yüksek enerji ile sağlanan mekanik aktivasyonu sonrasında adsorbent yüzeyinde açığa çıkan aktif bölgeler ve azalan parçacık boyutu ile artan yüzey alanının; adsorpsiyon etkinliği üzerindeki olumlu etkisini doğrulamaktadır (Li ve Hitch, 2018).

3.4. RSM Yaklaşımı ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

NÇ ve A-NÇ ile boyar maddelerin giderimi, RSM yaklaşımı kullanılarak değerlendirildi ve yüksek giderim verimini sağlayacak en uygun adsorpsiyon koşullarının seçilmesi için CCD optimizasyon yöntemi kullanıldı. Deneysel sonuçlar varyans analizi (ANOVA), regresyon ve grafiksel analizler kullanılarak değerlendirildi. Boyar madde gideriminde, başlangıç boya derişimi ve adsorbent miktarının adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi üzerine etkileri incelenerek; önemli olan faktörlerin etki ve etkileşimleri, % 95 güven düzeyinde düşük P-değerleri (P -değeri $<0,05$) ve yüksek F-değerleri ile belirlendi.

Bir diğer önemli değerlendirme kriteri, önerilen modellerin niteliğini doğrulamak için kullanılan regresyon katsayıları (R^2 ve $R^2(\text{adj})$) ve 1,0'e yakın değerleri, regresyon modelinin çalışılan deneysel aralıkta yüksek oranda öngörücü olduğunu göstermektedir (Torgut ve diğ., 2017). ANOVA sonuçlarına göre, yanıtlar (adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi) ile faktörlerin anlamlı etkileri ve etkileşimleri arasındaki ilişki ikinci dereceden denklemlerle gösterildi. Ayrıca, modellerden elde edilen bu denklemlerin görsel ifadesi olan üç boyutlu (3D) yanıt yüzeyi ve iki boyutlu (2D) kontür grafikleri, boyar maddelerinin adsorpsiyonundaki deneysel faktörlerin etkileşimli etkilerini açıkça göstermektedir (Zheng ve diğ., 2015). Boyar maddelerin yüksek verimli bir şekilde giderimi için optimum adsorpsiyon koşullarını sağlayacak faktör değerlerinin seçiminde optimizasyon işlemi kullanıldı.

3.4.1. Congo red (CR) giderimi

NÇ ve A-NÇ ile CR gideriminde deneysel faktörlerin etki ve etkileşimlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi üzerindeki etkileri ANOVA sonuçları ile değerlendirildi.

NÇ ile CR gideriminde, R (%) üzerine m*m (P-değeri 0,053) ve qe (mg/g) üzerine Co*Co (P-değeri 0,187) kare etkileşimlerinin etkileri, yüksek P-değerleri (P>0,05) nedeniyle ihmal edildi. Terimlerin F-değerleri dikkate alındığında ise, CR gideriminde adsorbent miktarının, R (%) (F-değeri 36,80) ve qe (mg/g) (F-değeri 222,31) üzerine etkisi diğer etki ve etkileşimlerden daha önemliydi (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. NÇ ile CR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g)

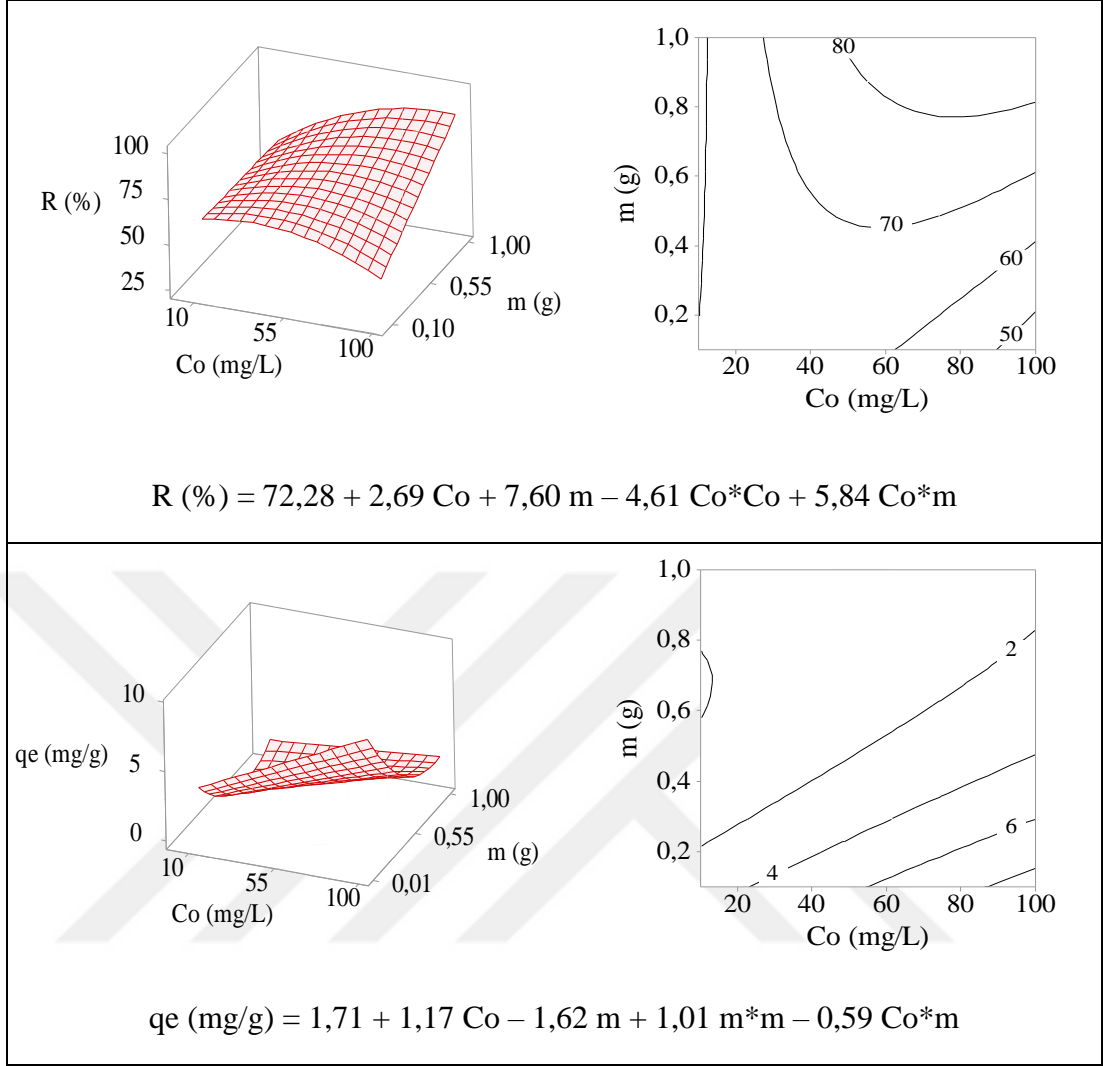
(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	74,21	1,58	46,86	0,000	
Co (mg/L)	2,69	1,25	2,15	0,044	1,00
m (g)	7,60	1,25	6,07	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-4,96	1,34	-3,70	0,001	1,02
m (g)*m (g)	-2,76	1,34	-2,06	0,053	1,02
Co (mg/L)*m (g)	5,84	1,77	3,30	0,004	1,00
Model için katsayılar					
S= 5,01	R ² = % 77,40	R ² (adj)= % 71,75	R ² (pred)= % 52,64		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 2,25	R ² = % 93,82	R ² (adj)= % 92,64	R ² (pred)= % 90,88		
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	1,824	0,137	13,29	0,000	
Co (mg/L)	1,165	0,108	10,74	0,000	1,00
m (g)	-1,617	0,108	-14,91	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-0,159	0,116	-1,37	0,187	1,02
m (g)*m (g)	0,992	0,116	8,52	0,000	1,02
Co (mg/L)*m (g)	-0,586	0,153	-3,82	0,001	1,00
Model için katsayılar					
S= 0,43	R ² = % 95,57	R ² (adj)= % 94,46	R ² (pred)= % 90,63		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 0,13	R ² = % 99,57	R ² (adj)= % 99,48	R ² (pred)= % 99,36		

A-NÇ ile CR gideriminde ise hem R (%) hem de qe (mg/g) üzerine Co*Co kare etkileşimlerinin etkileri (P-değerleri 0,132 ve 0,221) istatistiksel olarak önemli değildi (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. A-NÇ ile CR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g)

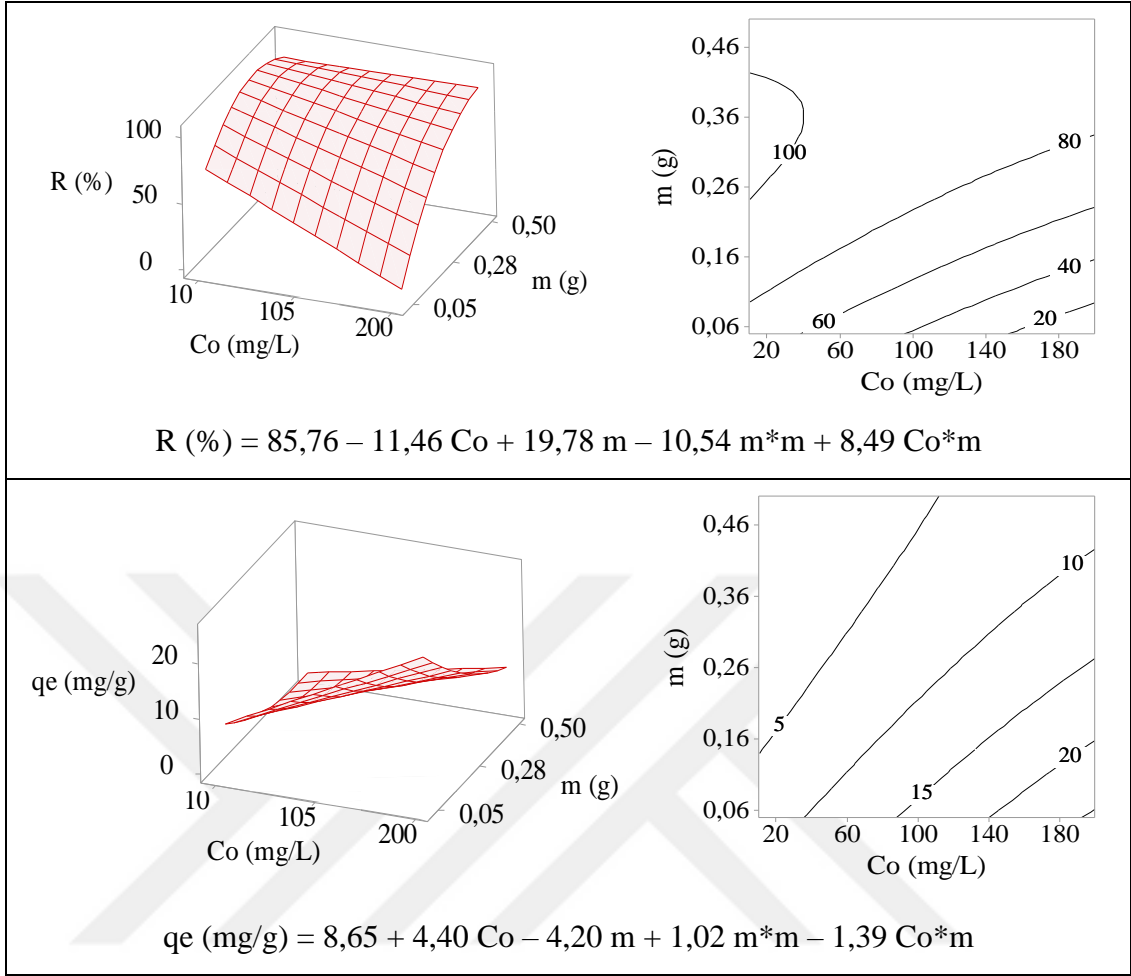
(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	87,48	1,86	47,10	0,000	
Co (mg/L)	-11,46	1,47	-7,81	0,000	1,00
m (g)	19,78	1,47	13,47	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-2,47	1,57	-1,57	0,132	1,02
m (g)*m (g)	-10,86	1,57	-6,90	0,000	1,02
Co (mg/L)*m (g)	8,49	2,08	4,09	0,001	1,00
Model için katsayılar					
S= 5,87	R ² = % 93,89	R ² (adj)= % 92,36	R ² (pred)= % 87,42		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 2,01	R ² = % 99,20	R ² (adj)= % 99,05	R ² (pred)= % 98,82		
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	9,003	0,475	18,95	0,000	
Co (mg/L)	4,440	0,376	11,82	0,000	1,00
m (g)	-4,200	0,376	-11,18	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-0,509	0,403	-1,26	0,221	1,02
m (g)*m (g)	0,954	0,403	2,37	0,028	1,02
Co (mg/L)*m (g)	-1,385	0,531	-2,61	0,017	1,00
Model için katsayılar					
S= 1,50	R ² = % 93,32	R ² (adj)= % 91,66	R ² (pred)= % 85,94		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 0,41	R ² = % 99,43	R ² (adj)= % 99,32	R ² (pred)= % 99,16		

İndirgenmiş modellerin yüksek regresyon katsayıları (R²(adj)>% 95), CR giderimi için toplam varyasyonun % 5'ten daha az bir kısmının model tarafından açıklanamayacağı anlamına gelmektedir.



Şekil 3.7. NÇ üzerine CR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri

Kuadratik model denklemleri ile yüzey ve kontür grafiklerinden de görüldüğü gibi adsorbent miktarı, R (%) üzerinde pozitif (sinerjistik) etkiye sahipken; qe (mg/g) üzerinde negatif (antagonistik) bir etkiye sahiptir (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8). Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, boya molekülleri tarafından sorpsiyon alanlarının daha az kullanılmasından dolayı giderim veriminin azaldığı görülür. Ayrıca, başlangıç boya derişimlerinin artmasıyla, sulu-katı fazlar arasındaki kütle transfer dirençlerinin üstesinden gelmek için boya iyonları tarafından sağlanan önemli bir itici güç nedeniyle qe'nin arttığı görülmektedir.



Şekil 3.8. A-NÇ üzerine CR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri

Tablo 3.3. CR giderimi için CCD ile belirlenen adsorpsiyon koşullarında elde edilen q_e (mg/g) ve R (%)

	Modelden tahmin edilen		Deneysel elde edilen	
	R (%) ± (s)	q_e (mg/g) ± (s)	R (%) ± (s)	q_e (mg/g) ± (s)
* NÇ	85,14 ± 2,25	1,65 ± 0,13	84,68 ± 0,75	1,62 ± 0,02
** A-NÇ	95,15 ± 2,41	5,73 ± 0,41	92,54 ± 0,90	5,78 ± 0,06

* pH= 5,0, m (g)= 0,90, Co (mg/L)= 85 ve t (dk)= 60 olduğu optimum adsorpsiyon koşullarında elde edildi.

** pH= 5,3, m (g)= 0,40, Co (mg/L)= 100 ve t (dk)= 60 olduğu optimum adsorpsiyon koşullarında elde edildi.

NÇ ve A-NÇ ile CR giderimi için optimum adsorpsiyon koşullarında elde edilen deneysel verilerin modelden tahmin edilen değerlere yakın olması modelin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

3.4.2. Remazol brilliant blue R (RBBR) giderimi

NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi için ANOVA sonuçları Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te özetlenmiştir.

Elde edilen ANOVA sonuçlarına göre, terimlerin P-değerleri göz önüne alındığında, Co*Co kare etkileşiminin hem giderim verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Düşük P ve yüksek F-değerleri, adsorbent miktarının adsorpsiyonda en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Elde edilen modellerin yüksek regresyon katsayıları, modelden tahmin edilen yanıt değerleri ile deneysel veriler arasındaki iyi uyumun göstergesidir.

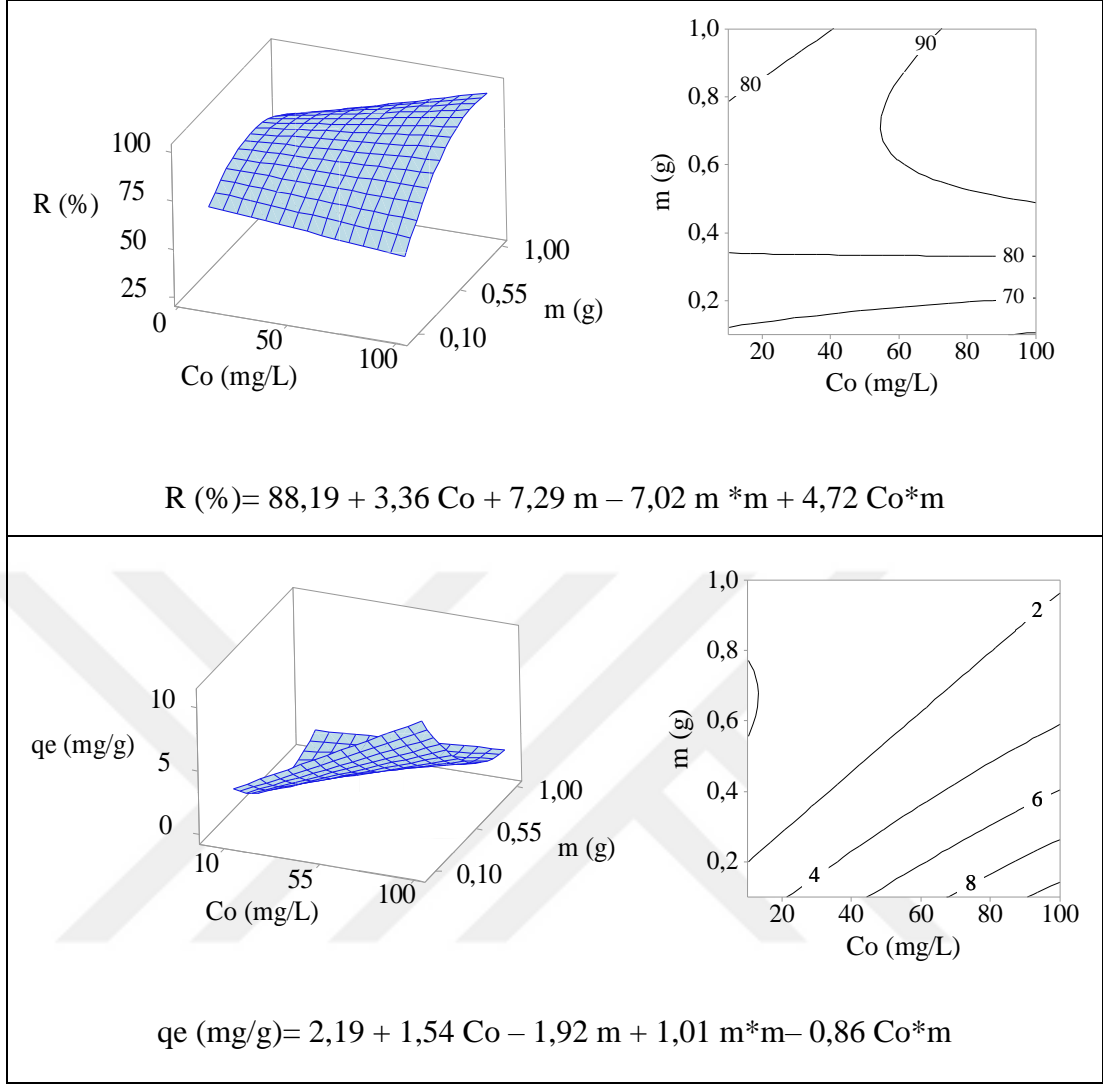
Tablo 3.4. NÇ ile RBBR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g)

(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	89,21	1,83	48,67	0,000	
Co (mg/L)	3,36	1,45	2,32	0,031	1,00
m (g)	7,29	1,45	5,03	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-1,47	1,55	-0,94	0,356	1,02
m (g)*m (g)	-7,21	1,55	-4,64	0,000	1,02
Co (mg/L)*m (g)	4,72	2,05	2,30	0,032	1,00
Model için katsayılar					
S= 5,80	R ² = % 74,24	R ² (adj)= % 67,79	R ² (pred)= % 46,01		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 1,19	R ² = % 98,45	R ² (adj)= % 98,16	R ² (pred)= % 97,72		
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	2,229	0,105	21,22	0,000	
Co (mg/L)	1,5410	0,0830	18,56	0,000	1,00
m (g)	-1,9243	0,0830	-23,18	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-0,0528	0,0890	-0,59	0,560	1,02
m (g)*m (g)	0,9989	0,0890	11,22	0,000	1,02
Co (mg/L)*m (g)	-0,855	0,117	-7,28	0,000	1,00
Model için katsayılar					
S= 0,33	R ² = % 98,16	R ² (adj)= % 97,70	R ² (pred)= % 96,11		
İndirgenmiş model için katsayılar					
S= 0,04	R ² = % 99,97	R ² (adj)= % 99,96	R ² (pred)= % 99,95		

Tablo 3.5. A-NÇ ile RBBR giderimi için ANOVA sonuçları (a) R (%) ve (b) qe (mg/g)

(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	87,00	1,34	64,79	0,000	
Co (mg/L)	-6,19	1,06	-5,83	0,000	1,00
m (g)	28,07	1,06	26,45	0,000	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-5,44	1,14	-4,78	0,000	1,02
m (g)*m (g)	-15,96	1,14	-14,02	0,000	1,02
Co (mg/L)*m (g)	10,87	1,50	7,24	0,000	1,00
Model için katsayılar					
S= 4,25	R ² = % 98,02	R ² (adj)= % 97,53	R ² (pred)= % 96,03		
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F-değeri	P-değeri	VIF
Sabit	8,971	0,399	22,51	0,000	
Co (mg/L)	3,394	0,315	10,77	0,000	1,00
m (g)	-1,080	0,315	-3,43	0,003	1,00
Co (mg/L)*Co (mg/L)	-0,985	0,338	-2,91	0,009	1,02
m (g)*m (g)	-1,157	0,338	-3,42	0,003	1,02
Co (mg/L)*m (g)	1,563	0,446	3,51	0,002	1,00
Model için katsayılar					
S= 1,26	R ² = % 88,77	R ² (adj)= % 85,96	R ² (pred)= % 76,40		

Modellerden elde edilen kuadratik denklemlere göre adsorbent miktarındaki değişim; R (%) için sinerjistik bir etkiye sahipken, qe (mg/g) için antagonistik bir etki gösterir. Bu etkiler, yanıt yüzey ve kontür grafiklerinde de adsorbent miktarının artması ile giderim veriminde bir artış ve adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma olarak görülmektedir (Şekil 3.9 ve Şekil 3.10).



Şekil 3.9. NÇ ile RBBR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri

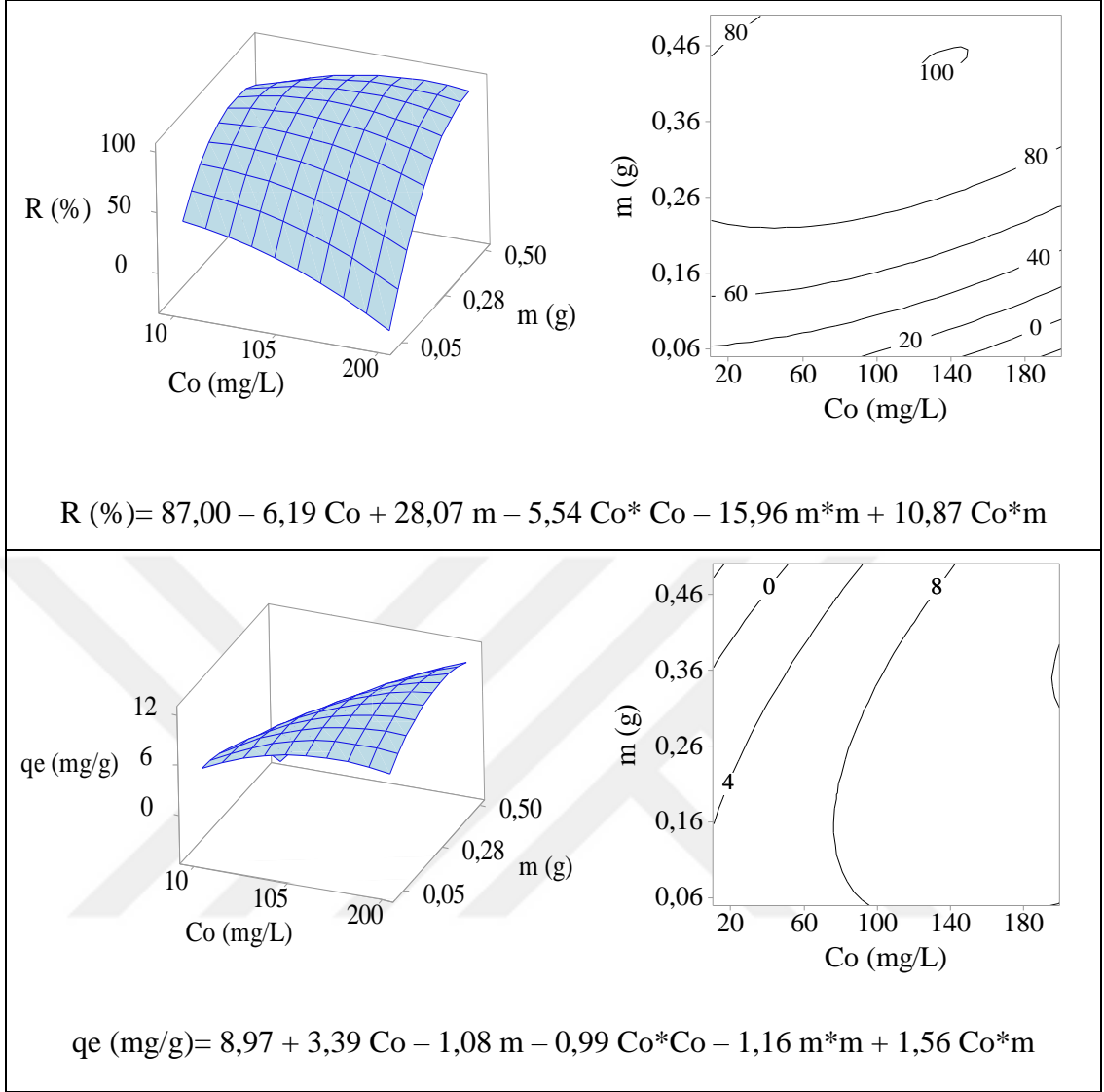
Tablo 3.6. RBBR giderimi için CCD ile belirlenen adsorpsiyon koşullarında elde edilen q_e (mg/g) ve R (%)

	Modelden tahmin edilen		Deneysel elde edilen	
	R (%) ± (s)	q_e (mg/g) ± (s)	R (%) ± (s)	q_e (mg/g) ± (s)
* NÇ	97,36 ± 1,19	2,26 ± 0,04	95,54 ± 0,55	2,24 ± 0,02
** A-NÇ	98,99 ± 4,25	7,06 ± 1,26	97,61 ± 0,63	6,10 ± 0,50

* pH= 3,0, m (g)=0,80, Co (mg/L)= 90 ve t (dk)= 60 olduğu optimum adsorpsiyon koşullarında elde edildi.

** pH= 6,5, m (g)= 0,40, Co (mg/L)= 100 ve t (dk)= 60 olduğu optimum adsorpsiyon koşullarında elde edildi.

Deneysel veriler ile modelden tahmin edilen değerler arasındaki uyum, bu modellerin NÇ ve A-NÇ ile RBBR giderimi için uygulanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.10. A-NÇ ile RBBR giderimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri

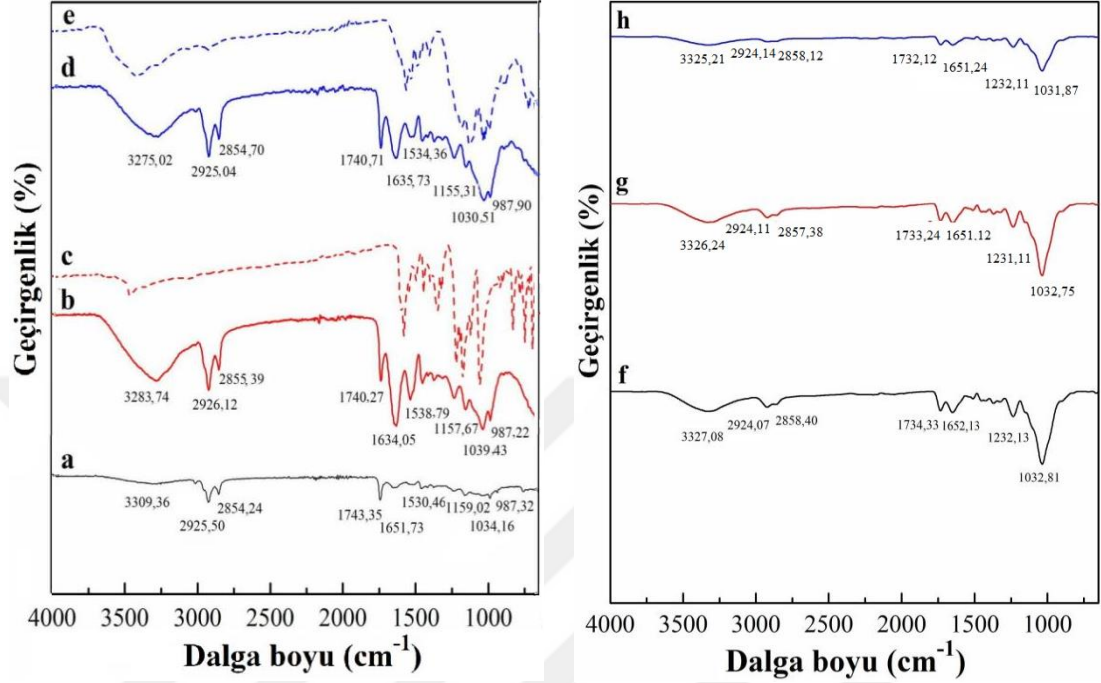
3.5. Biyosorbent (NÇ ve A-NÇ) Karakterizasyonu

3.5.1. FTIR analizi

Adsorbent üzerindeki fonksiyonel grupların tanımlanması ile adsorbat-adsorbent arasında gerçekleşebilecek olası etkileşimlerin belirlenmesi için NÇ ve A-NÇ, adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizi ile karakterize edildi.

NÇ'e ait spektrumda (Şekil 3.11(a)), $3309,36 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant -OH ve -NH gruplarını veya -OH ve -NH₂ gerilme bantlarını karakterize eder (Raju ve Nethi, 2018). $2925,50 \text{ cm}^{-1}$ ve $2854,24 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, alkan grubunun simetrik C-H gerilmesi ile ilişkilidir ve adsorbentin selüloz-hemiselüloz yapısındaki C-H gerilme

titreşimini temsil eder (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015). $1743,35 \text{ cm}^{-1}$ ve $1651,73 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise karboksilik grupların C=O gerilme titreşimlerine aittir (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015; Ahmad ve diğ., 2014).



Şekil 3.11. FTIR spektrumları (a) NÇ (b) CR-yüklü NÇ, (c) CR, (d) RBBR yüklü NÇ, (e) RBBR, (f) A-NÇ, (g) CR-yüklü A-NÇ ve (h) RBBR yüklü A-NÇ

Adsorpsiyon sonrası NÇ'nin FTIR spektrumunda bazı piklerin şiddetlerinde değişimler gözlenmiştir. $1651,73 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilme ve $1530,46 \text{ cm}^{-1}$ 'deki -NH piklerinin kaydığı (CR için $1634,05 \text{ cm}^{-1}$ ve $1538,79 \text{ cm}^{-1}$; RBBR için $1635,73 \text{ cm}^{-1}$ ve $1534,36 \text{ cm}^{-1}$) ve şiddetlerinde artma meydana geldiği gözlenmiştir. CR-yüklü adsorbent için bu artış, RBBR-yüklü adsorbente kıyasla daha fazladır. $1034,16 \text{ cm}^{-1}$ 'deki -NH₂'nin C-N gerilmesi ile ilgili olan zayıf bandın şiddeti artmış ve daha belirgin hale gelmiştir. Karboksilik grupların C-H gerilme titreşimleri ($2925,50 \text{ cm}^{-1}$ ve $2854,24 \text{ cm}^{-1}$) ve C=O gerilme titreşimleriyle ($1743,35 \text{ cm}^{-1}$) ilgili piklerin de şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca, $3309,36 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen -OH bandının CR ve RBBR adsorpsiyonundan sonra sırasıyla; $3283,74$ ve $3275,02 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve şiddetlerinin de arttığı gözlenmiştir.

Şekil 3.11(f)'de verilen A-NÇ'nin FTIR spektrumunda NÇ için $3309,36 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen -OH bandının kaydığı ($3327,08 \text{ cm}^{-1}$) ve pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Karboksilik grupların C-H gerilme titreşimleri ($2925,50 \text{ cm}^{-1}$ ve $2854,24 \text{ cm}^{-1}$) ve

C=O gerilme titreşimleriyle ($1743,35 \text{ cm}^{-1}$) ilgili piklerin ise şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. $1034,16 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C-N gerilmesi ile ilgili zayıf bandın şiddeti artmış ve daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca, mekanik aktivasyon sonrası adsorbent yapısında $1232,13 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni pik C-O ve $-\text{SO}_3$ gerilme bağlarının varlığını göstermektedir (Raju ve Nethi, 2018).

A-NÇ ile CR adsorpsiyonu sonrası önemli bir değişim olmamasına rağmen, RBBR adsorpsiyonu sonrası bütün piklerin şiddetinde azalma gözlenmiştir.

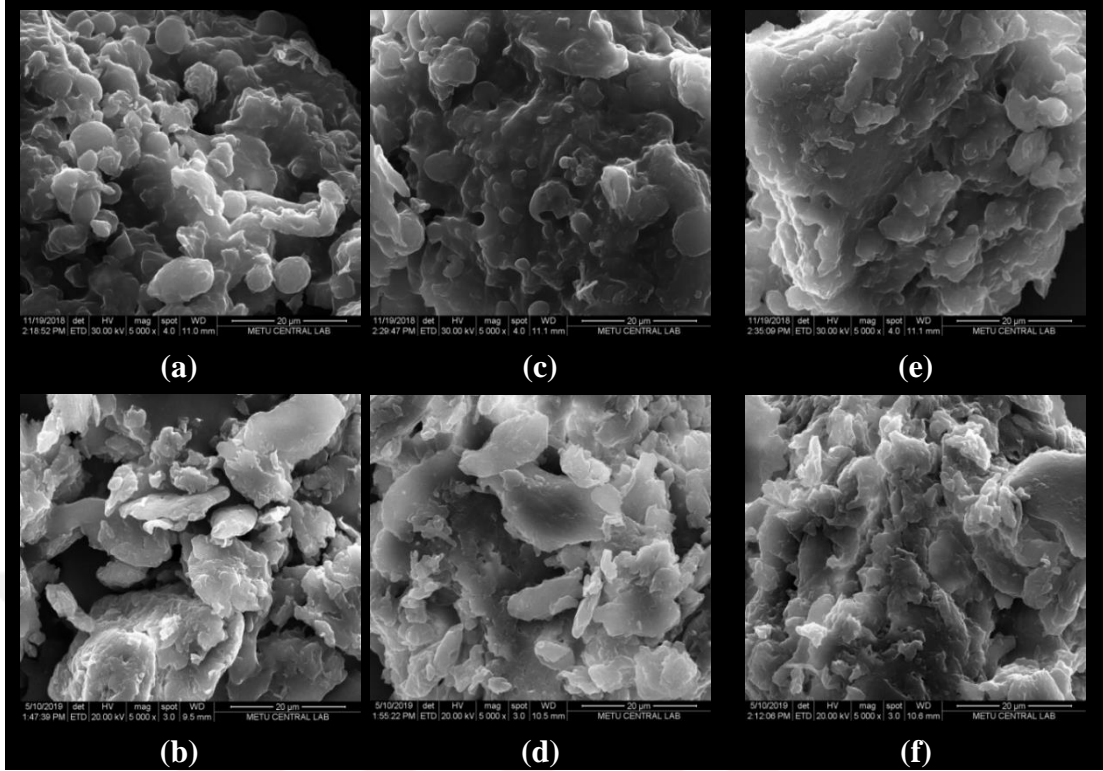
3.5.2.SEM analizi

Ham ve mekanik aktivasyon ile elde edilen nar çekirdeği örneklerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM mikrografları Şekil 3.12'de verilmiştir.

Şekil 3.12(a)'da NÇ'nin küresel yapıda parçacıklara ve boya moleküllerini yakalayabilen bazı oyuklara sahip olduğu görülmektedir. Adsorbentin bu yapısal özelliği, adsorpsiyon işlemi için önemlidir. Çünkü, adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorbentle temas alanı artacağından adsorpsiyon işleminde kullanılabilir alanların sayısı artacak ve doğal olarak adsorpsiyon verimi de artacaktır (Akar ve diğ., 2009).

Şekil 3.12(b)'de verilen mekanik olarak aktifleştirilmiş nar çekirdeğinin yüzey yapısının ham nar çekirdeğine kıyasla daha düzensiz ve aglomerasyon oluşturma eğiliminde olduğu görülmektedir (Wang ve diğ., 2019). Şekil 3.12(c,d)'de NÇ ve Şekil 3.12(d,f)'de A-NÇ kullanılarak gerçekleştirilen CR ve RBBR boyalarının adsorpsiyonu sonrası adsorbent yüzeylerinin boya molekülleri ile kaplandığı görülmektedir (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015).

NÇ ve A-NÇ'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde görülen bu farklılıklar, adsorbent üzerinde boya moleküllerinin varlığını açıkça ortaya koyarak CR ve RBBR boyar maddelerinin adsorpsiyon ile giderimini desteklemektedir.



Şekil 3.12. SEM mikrografları (a,b) NÇ ve A-NÇ, (c,d) CR-yüklü NÇ ve A-NÇ, (e,f) RBBR yüklü NÇ ve A-NÇ

3.6. Kinetik Modelleme

CR ve RBBR boyar maddelerinin gideriminde adsorpsiyon kontrol mekanizmasının tanımlanması için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerin kinetik modellere uygulanması ile hesaplanan model sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 3.7 ve 3.8'de verildi. Düşük R^2 değerleri nedeniyle yalancı birinci derece ve parçacık-içi difüzyon kinetik modellerinin deneysel verileri açıklamak için uygun olmadığı sonucuna varıldı. NÇ ve A-NÇ ile her iki boyar madde giderimi için adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için en uygun model yalancı ikinci dereceden kinetik modeldi. Yüksek korelasyon katsayıları yanında, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemlerinden elde edilen teorik q_e değerleri ($q_{e\text{teorik}}$) deneysel q_e değerleri ($q_{e\text{deneysel}}$) ile uyumluydu.

Bu nedenle, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanan CR ve RBBR adsorpsiyonun hız sınırlama basamağının hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve hidrofobik etkileşimi içeren kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları tarafından kontrol edildiği varsayıldı (Ahmad ve diğ., 2014). CR ve RBBR giderimi için yapılan kinetik

değerlendirme ile literatürdeki çalışmalara (Chen ve diğ., 2018; Ausavasukhi ve diğ., 2016; Namasivayam ve diğ., 2002; Hakro ve diğ., 2018; Jiang ve diğ., 2014; Namasivayam ve diğ., 2002) benzer sonuçlar elde edildi.

3.7. Termodinamik Parametreler

CR ve RBBR boyar maddelerinin NÇ ve A-NÇ üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da verildi.

ΔH° değerleri, adsorpsiyonda etkili olabilecek elektrostatik (6–80 kJ/mol), hidrojen bağları (4–13 kJ/mol) gibi karakteristik bağlanma enerjileri hakkında da bilgi sağlar. Bu nedenle, NÇ ve A-NÇ ile CR ve RBBR giderimi için hesaplanan mutlak ΔH° değerleri, CR adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşimlerin, RBBR adsorpsiyonunda ise hidrojen bağlarının önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Her iki boyar maddenin adsorpsiyonu, ekzotermik bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir.

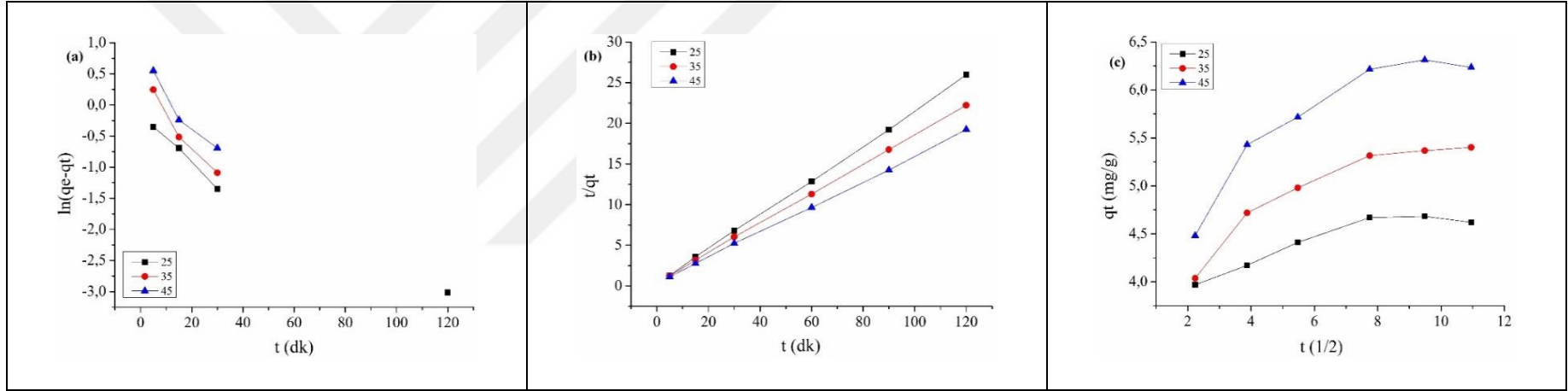
CR ve RBBR adsorpsiyonu için, entropi değişiminin negatif değerleri, adsorpsiyon süresince azalan rastgelelik derecesiyle adsorbe olmuş boya moleküllerinin adsorbent yüzeyinde daha düzenli dağıldığını göstermektedir (Chahkandi ve diğ., 2017). Ayrıca, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve termodinamik olarak elverişli olduğunu göstermektedir (Ahmad ve diğ., 2014; Mafra ve diğ., 2013). Ayrıca, serbest enerji değişimleri dikkate alındığında; A-NÇ ile CR giderimi için elde edilen ΔG° değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak daha az değiştiği ve adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa olan bağlılığının azaldığı görüldü. ΔG° değerlerinin sıcaklık artışı ile artması, adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiğini ve yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyon için daha fazla enerjinin gerekli olduğunu göstermektedir (Chowdhury ve Saha, 2010). Yani, mekanik aktivasyon sonrası adsorbentin artan adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiği söylenebilir.

Aktivasyon enerjisi, işlemin hız kontrol mekanizması hakkında bilgi veren başka bir parametredir. NÇ ile CR adsorpsiyonu için hesaplanan E_a değeri negatiftir ($E_{aCR} = -38,28$ kJ/mol). Bu durum, CR adsorpsiyonu için sıcaklık artışı ile yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabitlerinin azalmasıyla açıklanabilir. Negatif E_a değerleri, adsorpsiyon sırasındaki sıcaklık artışı ile azalan reaksiyon hızı nedeniyle

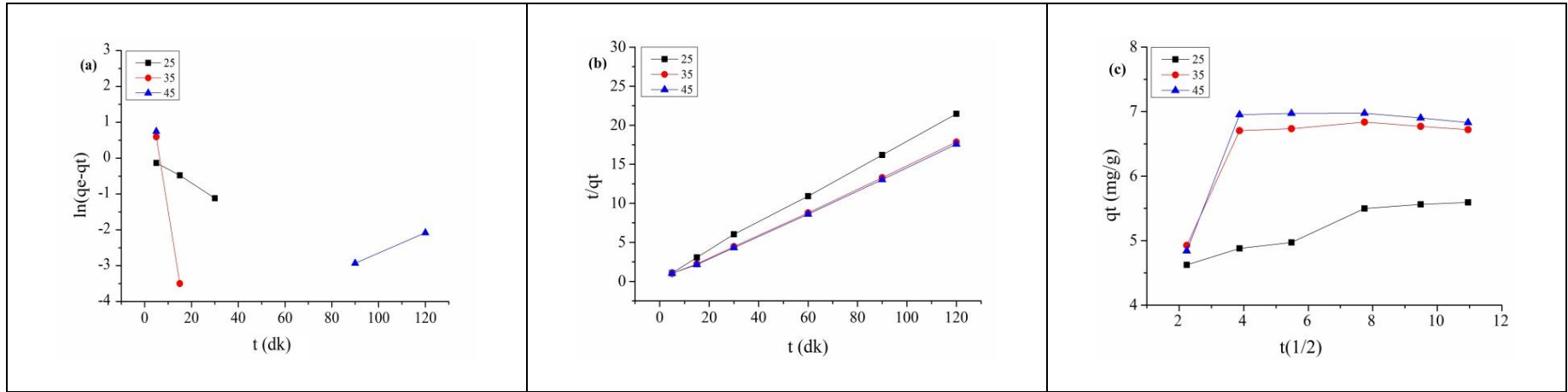
gözlenir ve sıcaklıktaki artışın moleküllerin birbirleriyle etkileşime girme ihtimalinde bir azalmaya yol açtığını göstermektedir (Umpuch ve Sakaew, 2013). A-NÇ ile CR giderimi için elde edilen pozitif değerli aktivasyon enerjisi ($E_{aCR} = 60,72$ kJ/mol) adsorpsiyon sırasında sıcaklık artışının reaksiyon hızında önemli bir değişikliğe neden olmaması ile açıklanabilir. NÇ ile RBBR giderimi için E_a değerinin pozitif ve 40 kJ/mol'den büyük olması ($E_{aRBBR} = 112,45$ kJ/mol) adsorpsiyonun kimyasal olarak kontrol edildiğini doğrulamaktadır (Ahmad ve diğ., 2014). A-NÇ ile RBBR giderimi için aktivasyon enerjisinde görülen değişim ($E_{aRBBR} = 33,13$ kJ/mol) mekanik aktivasyonun adsorpsiyon üzerindeki pozitif katkısını göstermektedir. Yüksek enerji ile sağlanan aktivasyon, adsorpsiyon reaksiyonu için gerekli olan enerjinin azalmasını sağlayarak, reaksiyonun daha düşük enerji ile daha kolay gerçekleşmesine katkıda bulunur (Suryanarayana, 2001).

3.8. Denge Modellemesi: İzotermeler

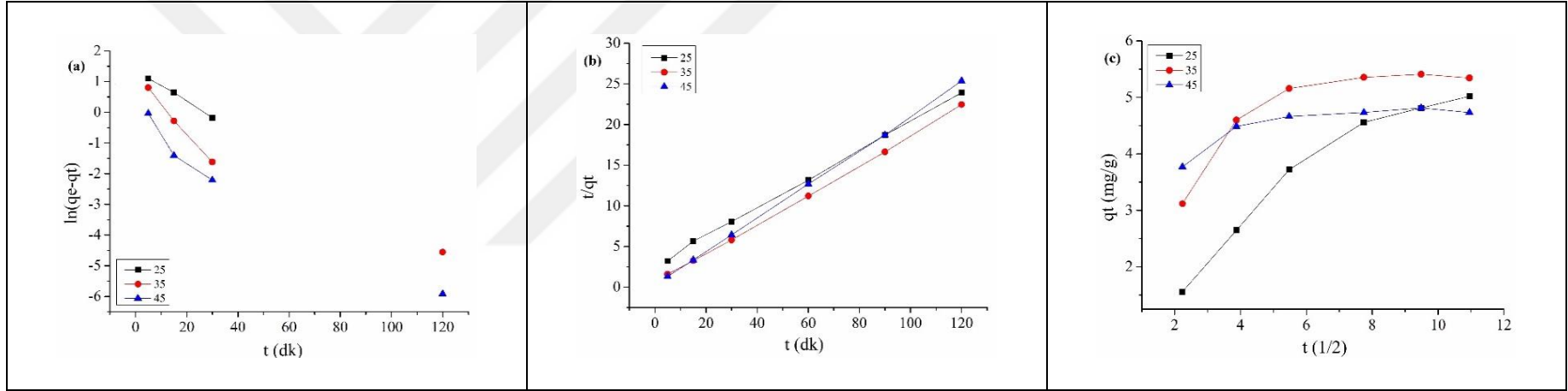
Farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde NÇ ve A-NÇ üzerine CR ve RBBR adsorpsiyonuna ait denge verilerinin izoterm modellerine uygulanmasıyla hesaplanan model katsayıları, Tablo 3.11 ve 3.12'de verildi. Adsorpsiyon doğasının tanımlanması için deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemleri ile korelasyonu, model denklemlerinden elde edilen grafiğin korelasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirildi. R^2 'nin 1'e yakın olduğu izoterm, adsorpsiyonu en iyi tanımlayan model olarak kabul edildi (Liu ve diğ., 2014). Modellerin R^2 değerlerine göre her iki boyar maddenin NÇ ve A-NÇ üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modele uygun olduğu bulundu. Buna göre, adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu anda meydana geldiği varsayılır (Ratnamala ve diğ., 2012). Ayrıca, R_L değerleri her iki boyar maddenin NÇ ve A-NÇ ile adsorpsiyonu için Langmuir modelin uygun olduğunu desteklemektedir. NÇ ve A-NÇ ile adsorpsiyon için Langmuir modelden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max} (mg/g), sırasıyla CR giderimi için 2,51 ve 5,30; RBBR giderimi için 1,42 ve 3,71 idi. Ayrıca, NÇ ile CR ve A-NÇ ile RBBR adsorpsiyonu için Temkin izoterm modellerinin yüksek korelasyon katsayıları dikkat çekiciydi. Temkin izoterm sabiti olan b_T değerlerinin azalması, adsorpsiyonun ekzotermik bir işlem olduğunu doğrulamakta ve termodinamik çalışma sonuçlarını desteklemektedir (Foroughi-Dahr ve diğ., 2015).



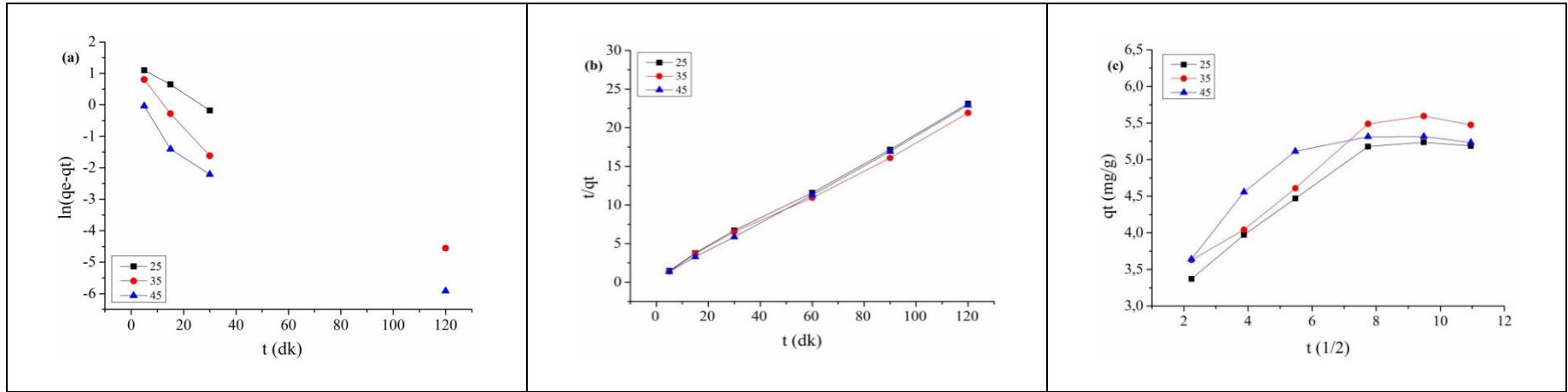
Şekil 3.13. Farklı sıcaklıklarda NÇ ile CR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 7,20 ve m= 2 g)



Şekil 3.14. Farklı sıcaklıklarda A-NÇ ile CR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 6,40 ve m= 2 g)



Şekil 3.15. Farklı sıcaklıklarda NÇ ile RBBR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 7,20 ve m= 2 g)



Şekil 3.16. Farklı sıcaklıklarda A-NÇ ile RBBR giderimi için (a) Yalancı birinci dereceden, (b) Yalancı ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model denklemleri (pH= 6,40 ve m= 2 g)

Tablo 3.7. CR gideriminde (a) NÇ ve (b) A-NÇ için kinetik modellere ait katsayılar

Sıcaklık (K)	$q_{e_{deneyssel}}$ (mg/g)	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Parçacık içi difüzyon			
		$q_{e_{teorik}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e_{teorik}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	k_d (mg/g min ^{1/2})	C_i (mg/g)	R^2	
(a)	298	4,67	0,39	0,05	0,96	4,70	0,16	0,99	0,08	3,88	0,81
	308	5,31	2,61	0,12	0,92	5,51	0,08	0,99	0,14	4,01	0,81
	318	6,22	4,74	0,11	0,86	6,41	0,06	0,99	0,19	4,47	0,78
(b)	298	5,50	1,21	0,09	0,99	5,70	0,07	0,99	0,12	4,40	0,92
	308	6,73	0,06	0,08	-0,11	6,80	0,23	0,99	0,15	5,49	0,28
	318	6,95	4,31	0,07	0,58	6,91	0,33	0,99	0,15	5,57	0,20

Tablo 3.8. RBBR gideriminde (a) NÇ ve (b) A-NÇ için kinetik modellere ait katsayılar

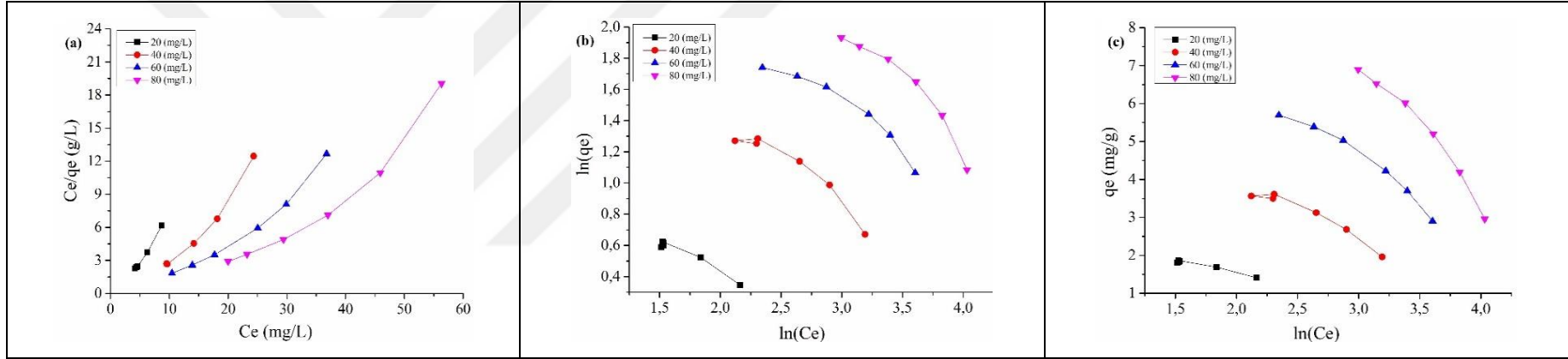
Sıcaklık (K)	$q_{e_{deneyssel}}$ (mg/g)	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Parçacık içi difüzyon			
		$q_{e_{teorik}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e_{teorik}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	k_d (mg/g min ^{1/2})	C_i (mg/g)	R^2	
(a)	298	4,56	23,91	0,12	0,99	5,63	0,01	0,99	0,39	1,12	0,90
	308	5,35	2,89	0,09	0,99	5,52	0,06	0,99	0,22	3,39	0,59
	318	4,73	1,38	0,12	0,97	4,81	0,21	0,99	0,09	3,92	0,54
(b)	298	5,17	5,84	0,09	0,99	5,43	0,04	0,99	0,22	3,12	0,87
	308	5,48	9,78	0,10	0,99	5,78	0,04	0,99	0,24	3,23	0,88
	318	5,31	0,95	0,05	0,65	5,37	0,10	0,99	0,17	3,77	0,63

Tablo 3.9. CR giderimi için termodinamik parametreler

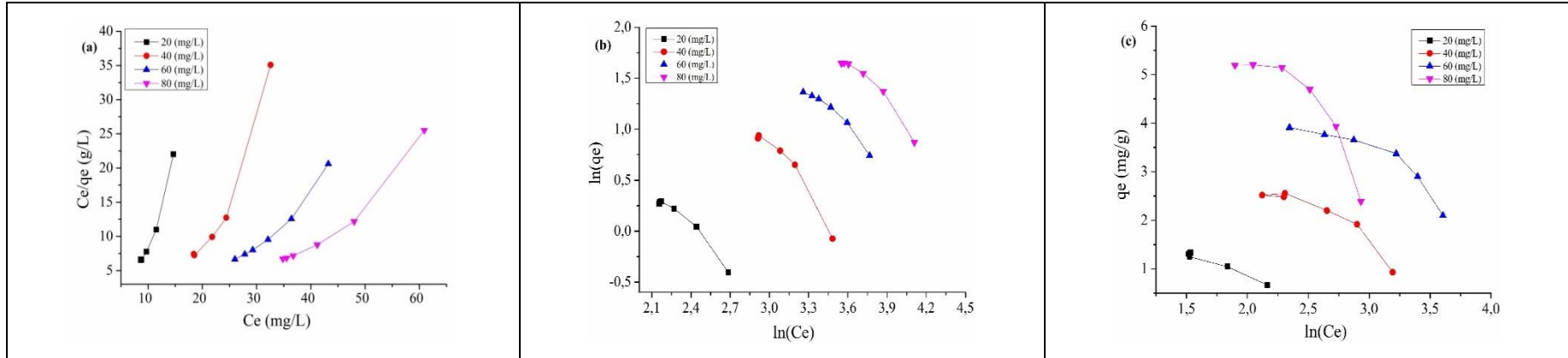
NÇ				
Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)
298	-38,28	-49,81	-0,154	-3,70
308				-2,71
318				-0,59
A-NÇ				
Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)
298	60,72	-20,04	-0,056	-3,25
308				-2,69
318				-2,12

Tablo 3.10. RBBR gideriminde için termodinamik parametreler

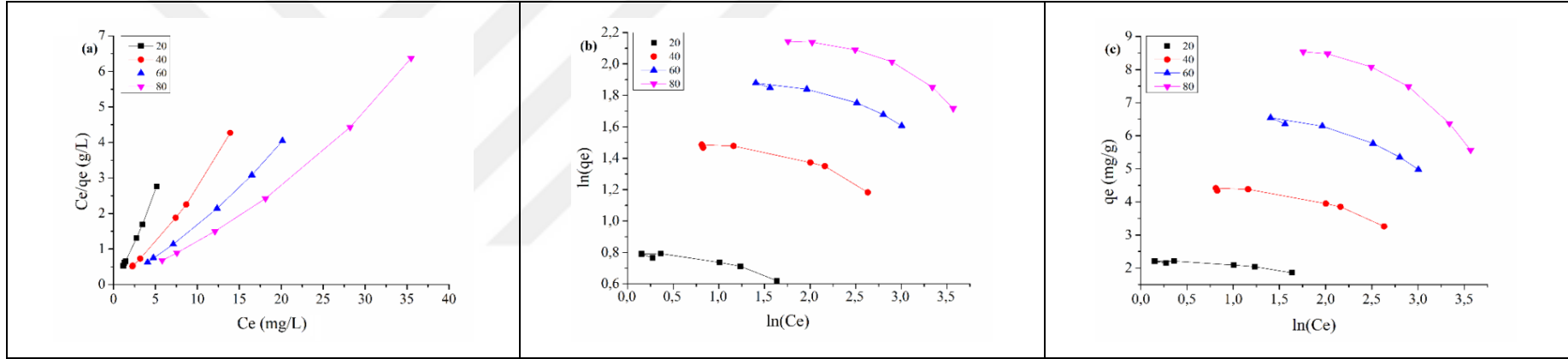
NÇ				
Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)
298	112,45	-4,66	-0,004	-3,87
308				-2,64
318				-3,84
A-NÇ				
Sıcaklık (K)	Ea (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)
298	33,13	-3,97	-0,004	-2,87
308				-2,37
318				-2,80



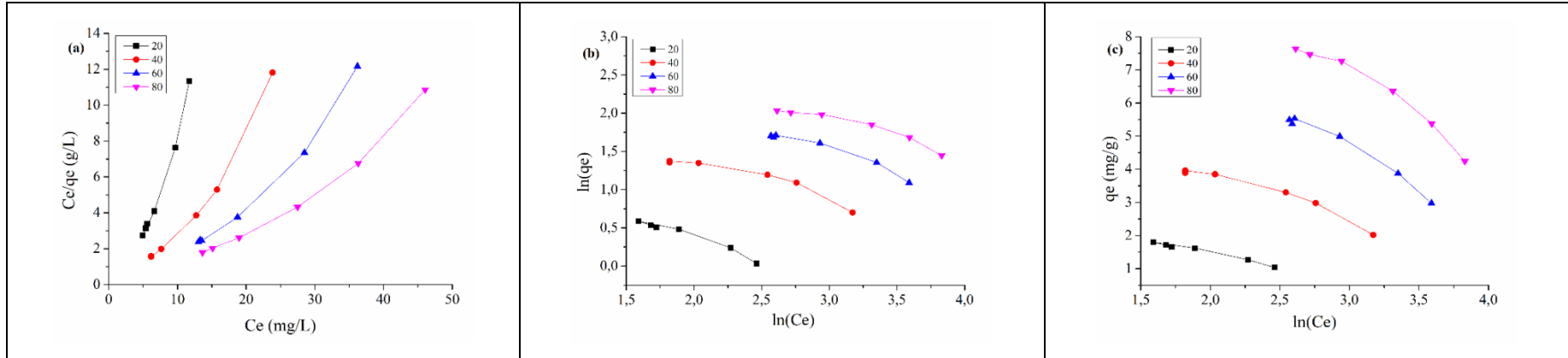
Şekil 3.17. Farklı başlangıç CR derişimlerinde NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH=7,20; m (g)= 2)



Şekil 3.18. Farklı başlangıç RBBR derişimlerinde NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH=6,40; m (g)= 2)



Şekil 3.19. Farklı başlangıç CR derişimlerinde A-NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 7,20; m (g)= 2)



Şekil 3.20. Farklı başlangıç RBBR derişimlerinde A-NÇ ile giderim için (a) Langmuir (b) Freundlich ve (c) Temkin izoterm model grafikleri (pH= 6,40; m (g)= 2)

Tablo 3.11. CR giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları

NÇ	Co (mg/L)	Langmuir				Freundlich			Temkin			
		q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	n _f	K _f (mg/g)	R ²	*b _T (kJ/mol)	β ₁	K _T (L/g)	R ²
	20	1,17	-0,62	-0,09	0,99	-2,56	3,34	0,95	-3,90	-0,64	0,01	0,95
	40	1,60	-0,17	-0,17	0,96	-1,81	12,48	0,88	-1,62	-1,53	0,01	0,92
	60	2,51	-0,13	-0,15	0,95	-1,95	20,49	0,89	-1,13	-2,19	0,01	0,95
	80	2,36	-0,06	-0,26	0,92	-1,30	74,68	0,89	-0,67	-3,70	0,01	0,96
A-NÇ												
	20	1,80	-3,70	0,00	0,99	-9,94	2,26	0,84	-12,05	-0,21	0,00	0,85
	40	3,18	-1,12	-0,02	0,99	-7,07	5,03	0,84	-4,66	-0,55	0,00	0,87
	60	4,78	-0,69	-0,02	0,99	-6,36	8,28	0,91	-2,82	-0,91	0,00	0,93
	80	5,30	-0,29	-0,06	0,98-	-4,42	13,44	0,86	-1,64	-1,61	0,00	0,89

*Temkin sabiti b_T (J/mol) 10⁻³ ile çarpılarak elde edildi.

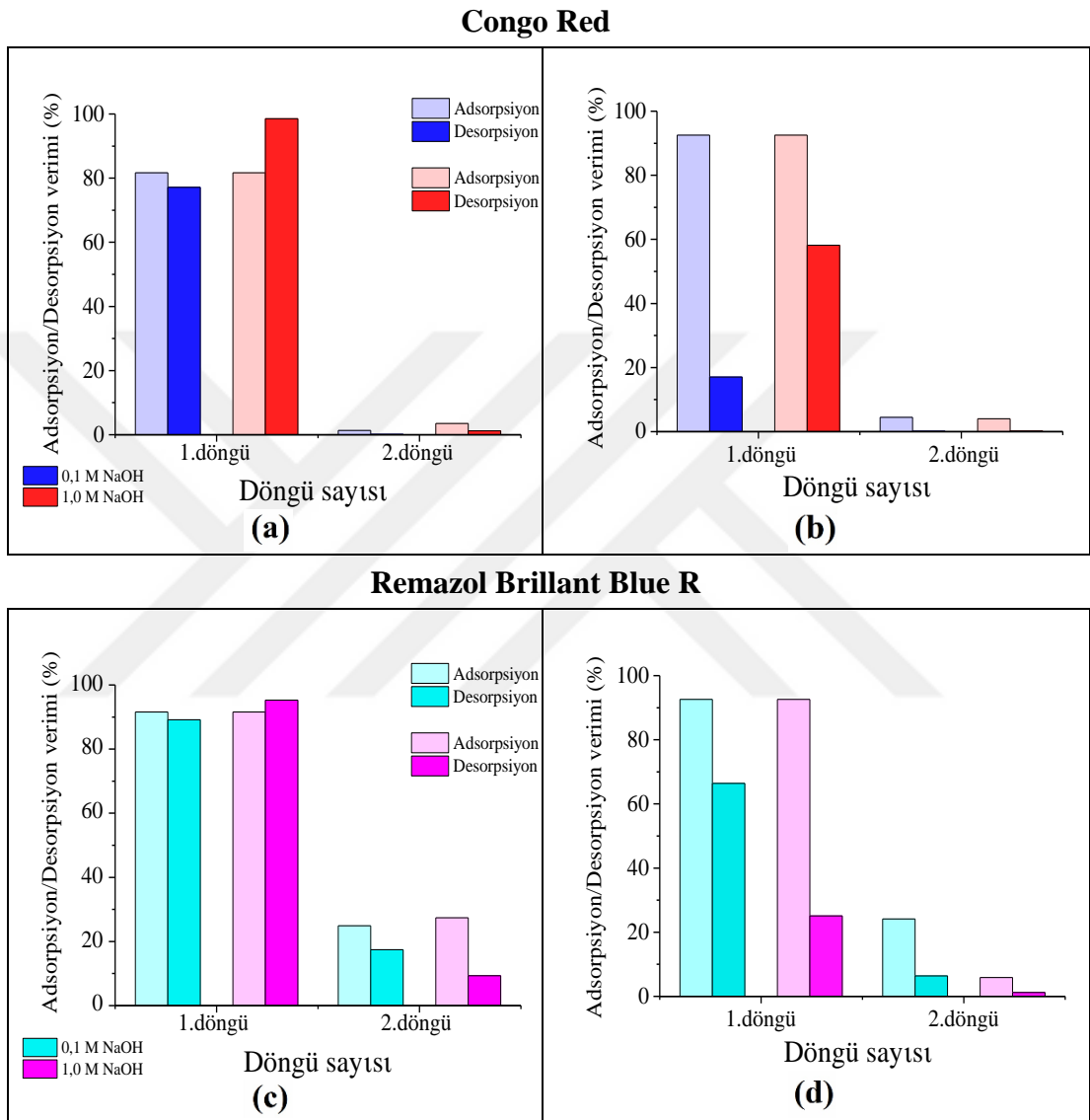
Tablo 3.12. RBBR giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları

NÇ	Co (mg/L)	Langmuir				Freundlich			Temkin			
		q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	n _f	K _f (mg/g)	R ²	*b _T (kJ/mol)	β ₁	K _T (L/g)	R ²
	20	0,40	-0,16	-0,12	0,95	-0,80	20,33	0,94	-2,54	-0,98	0,06	0,97
	40	0,53	-0,07	-0,34	0,92	-0,60	339,87	0,92	-1,76	-1,41	0,02	0,83
	60	1,25	-0,05	-0,46	0,95	-0,82	215,72	0,94	-1,92	-1,29	0,00	0,78
	80	1,42	-0,04	-0,82	0,94	-0,73	700,69	0,93	-1,00	-2,47	0,02	0,73
A-NÇ												
	20	0,82	-0,34	-0,05	0,98	-1,67	4,75	0,96	-2,97	-0,83	0,02	0,97
	40	1,80	-0,24	-0,08	0,95	-2,28	9,15	0,86	-1,95	-1,31	0,01	0,92
	60	2,48	-0,13	-0,15	0,97	-1,80	23,55	0,93	-1,09	-2,36	0,01	0,96
	80	3,71	-0,11	-0,17	0,96	-2,21	26,17	0,90	-0,98	-2,69	0,00	0,94

*Temkin sabiti b_T (J/mol) 10⁻³ ile çarpılarak elde edildi.

3.9. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

CR ve RBBR adsorpsiyonu sonrası boya yüklü adsorbentlerin desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 3.21’de verildi.



Şekil 3.21. Tekrar kullanılabilirlik ve adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü (a,b) CR yüklü NÇ ve A-NÇ, (c,d) RBBR yüklü NÇ ve A-NÇ

Şekil 3.21(a) ve (b)’de verilen grafiklerde, CR yüklü NÇ ve A-NÇ desorpsiyonundan elde edilen sonuçlar en iyi desorpsiyon veriminin her iki adsorbent için de 1 M NaOH ile elde edildiğini göstermektedir. İlk adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra ikinci döngüde adsorpsiyon verimleri; NÇ için % 81,7’den % 3,5’e, A-NÇ için % 92,5’den % 4,0’e düşmüştür. Bu nedenle adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi tekrar edilmemiştir.

Şekil 3.21(c)'de RBBR yüklü NÇ için, 1 M NaOH ile % 95,3'lük desorpsiyon verimi sonrası ilk döngüden sonra ikinci döngüde adsorpsiyon veriminin % 91,5'den % 27,4'e azaldığı görülmüştür. Şekil 3.21(d)'de ise A-NÇ için en iyi desorpsiyon verimi (% 66,44) 0,1 M NaOH ile elde edilmiştir. İkinci desorpsiyon sonrası boya adsorpsiyon veriminin % 92,6'den % 24,1'e azaldığı görülmüştür. Bu nedenle, adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi tekrar edilmemiştir.

Her iki adsorbent ile yalnızca iki kez adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde, CR ve RBBR anyonik boyar maddelerinin giderimi için literatürde yer alan değişik atıkların adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları özetlenmiştir. Ayrıca, literatürdeki bu çalışmalar ham ve mekanik aktifleştirilmiş nar çekirdeği ile sulu çözeltilerden CR ve RBBR anyonik boyar maddelerinin giderimi amacıyla yapılan mevcut çalışma ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2).

Tablo 4.1. CR giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Adsorbent	q _{max} (mg/g)	R (%)	Kaynaklar
Metal hidroksit çamuru	40,0	93,0	Attallah ve diğ., 2013
Karpuz kabuğu	24,8		İbrahim ve Sani, 2014
Neem ağaç yaprağı	24,8		
Çam kozalağı	32,6		Dawood ve Sen, 2012
Asitle modifiye çam kozalağı	40,2		
Hindistan cevizi lifi aktif karbonu	6,7		Namasivayam ve Kavitha, 2002
Bambu hidrokarbonlar	33,7		Li ve diğ., 2016
MnFe ₂ O ₄ -nar kabuğu biyomanyetik kompozit	88		Saygılı, 2015
Yumurta kabuğu tozu	95,3		Zulfikar ve Setiyanto, 2013
Yaban mersini kabuğu aktif karbonu	10		Ghaedi ve diğ., 2012
Şeker kamışı küspesi	39,8		Zhang ve diğ., 2011
Nar çekirdeği	1,6	84,7	Bu çalışma
Mekanik aktif nar çekirdeği	5,8	92,5	

Attallah ve arkadaşları (2013), CR giderimi amacıyla adsorbent olarak metal hidroksit çamurunu kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarında; pH 6'da 1 g adsorbent ile 200 mg/L boyar madde derişimi için maksimum % 93 giderim verimi ve bu koşullarda metal hidroksit çamuru için 40 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Metal hidroksit çamuru ile CR adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model ile kimyasal olarak kontrol edildiği bildirilmiştir.

Ibrahim ve Sani (2014) tarafından yapılan çalışmada, CR giderimi için karpuz kabuğu ve neem ağaç yapraklarının adsorpsiyon etkinliğini araştırılmıştır. Langmuir izoterm modeli ile adsorpsiyonun homojen bir tek tabakada gerçekleştiği varsayılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24,8 mg/g olarak bulunmuştur.

Dawood ve Sen (2012), CR giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında, hem ham çam kozalağı hem de asitle modifiye çam kozalağı kullanarak adsorbentin adsorpsiyon etkinliğini incelemiştir. Ham çam kozalağına kıyasla asit ile modifiye çam kozalağının adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, modifiye çam kozalağının iç yüzey alanının artmasına bağlanmıştır. Deneysel sonuçlara göre; 20 mg/L başlangıç boya derişiminde, ham çam kozalağı ve asitle modifiye çam kozalağı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 32,6 mg/g ve 40,2 mg/g olarak elde edilmiştir. Denge modellemesi ve kinetik değerlendirmeler sonucunda adsorpsiyon Langmuir izotermi ve yalancı ikinci derece kinetik model ile tanımlanmış ve adsorpsiyonun kimyasal olarak kontrol edildiği sonucuna varılmıştır.

Namasivayam ve Kavitha (2002), CR giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak hindistan cevizi liflerinden elde edilen aktif karbonu kullanmıştır. 20 mg/L boya derişiminde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,72 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon doğası hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu bulunmuştur. Adsorpsiyon hız kontrol basamağı yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır.

CR giderimi için yapılan bir başka çalışmada da adsorbent olarak bambu hidrokarbonları kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (33,7 mg/g) 25°C'de 0,1 mg/mL boyar madde derişiminde elde edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir sistem olduğunu göstermiştir (Li ve diğ., 2016).

Zulfikar ve Setiyanto (2013) tarafından yapılan bir çalışmada; yumurta kabuğu ile en iyi CR giderimi pH: 2, Co: 20 mg/L, m: 20 g ve temas süresi: 20 dakika koşullarında elde edilmiştir. Adsorpsiyon, Langmuir izotermi ile açıklanmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 95,3 mg/g olarak bulunmuştur.

Ghaedi ve arkadaşları (2012), CR giderim çalışmalarında adsorbent olarak yaban mersini kabuğundan elde ettikleri aktif karbonu kullanmış; deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Langmuir model ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 10 mg/g'dır. Adsorpsiyon hız kontrol basamağı, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır.

Tablo 4.2. RBBR giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Adsorbent	q _{max} (mg/g)	R (%)	Kaynaklar
Aktifleştirilmiş çamur	33,5		Silva ve diğ., 2016
Nar kabuğu aktif karbonu	370,9	94,4	Ahmad ve diğ., 2014
Kırmızı çamur	27,8		Ratnamala ve diğ., 2012
Portakal kabuğu	11,6		Mafra ve diğ., 2013
Kemik tozu	20,6		Bedin ve diğ., 2017
Mangosten kabuğu aktif karbonu		80,4	Ahmad ve Alrozi, 2010
Rambutan kabuğu aktif karbonu		78,4	Ahmad ve Alrozi, 2011
Nar çekirdeği	2,2	95,5	
Mekanik aktif nar çekirdeği	6,1	97,6	Bu çalışma

Mafra ve arkadaşları (2013), RBBR giderimi çalışmalarında adsorbent olarak portakal kabuğunu kullanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu görülmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 11,6 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir sistem olduğunu göstermiştir.

Ratnamala ve arkadaşları (2012), RBBR giderimi için adsorbent olarak kırmızı çamuru kullanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 40 °C'de 27,8 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik model ile kimyasal kontrollü bir sistem olarak tanımlanmıştır.

Bedin ve arkadaşları (2017), RBBR giderimi için kemik tozunun adsorpsiyon etkinliğini incelemiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 0,025 g adsorbent için 20,6 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir izotermi ile tanımlanan adsorpsiyon, endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olarak belirlenmiştir.

Silva ve arkadaşları (2016), RBBR giderimi için aktifleştirmiş çamuru adsorbent olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon doğası Langmuir izotermi ile açıklanmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 33,5 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu, endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir fiziksel süreç olduğu belirlenmiştir.

Ahmad ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, adsorbent olarak nar kabuğundan elde edilmiş aktif karbon kullanılmıştır. 30 °C'de pH 2'de % 94,4 giderim verimi sağlanmış ve bu koşullardaki adsorpsiyon kapasitesi 370,9 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel veriler, Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuştur. Nar kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine RBBR adsorpsiyonu fiziksel kontrollü, kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir süreç olarak tanımlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; atık bir ürün olan nar çekirdeğinin adsorbent olarak kullanım potansiyeli, Congo Red ve Remazol Brilliant Blue R anyonik boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderimi için araştırılmıştır.

Etkili bir adsorpsiyon yöntemi için deneysel faktörlerin etkileri hem klasik tek değişkenli yöntemler hem de çok değişkenli bir yöntem olan deneysel tasarım yaklaşımı RSM ile değerlendirilmiştir. CCD optimizasyon yöntemi ile belirlenen adsorpsiyon koşullarında her iki boyar maddenin yüksek verimle giderimi sağlanmıştır. RSM yaklaşımı ile elde edilen modellerin yüksek regresyon katsayıları ($R^2 > \% 95$), adsorpsiyon işleminde deneysel verilerin tahmini için modellerin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Kinetik ve termodinamik değerlendirmeler sonucunda her iki boyar maddenin gideriminde hem işlem görmemiş nar çekirdeği hem de aktifleştirilmiş nar çekirdeği ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin kimyasal kontrollü ve termodinamik açıdan mümkün olduğu; ekzotermik ($\Delta H^\circ < 0$) ve kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G^\circ < 0$) bir reaksiyon ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir model ile uyumu adsorpsiyonun, adsorbent yüzeyine bağlanan adsorbat moleküllerinin doygun bir tek tabaka oluşturduğu anda gerçekleştiğini göstermiştir.

Adsorpsiyon sonrası tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon çalışmalarında, boyar maddelerin adsorpsiyon reaksiyonlarının kimyasal kontrollü olmasına rağmen, iki kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma, atık bir ürün olan nar çekirdeğinin herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan Congo Red gibi azo ve Remazol Brilliant Blue R gibi antrokinon yapıdaki boyar maddelerin giderimi için etkili bir adsorbent olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, karbonasyon ve kimyasal aktivasyon gibi yüksek maliyetli işlemlere alternatif kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli bir işlem olan yüksek enerji öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyonun, adsorbentin adsorpsiyon

kapasitesi ve boyar madde giderimi üzerindeki olumlu etkileri ortaya konulmuştur. Azalan partikül boyutu, artan yüzey alanı ve açığa çıkan yeni aktif bağlanma bölgeleri adsorpsiyonun daha az miktarda adsorbent ile daha düşük enerjilerde ve daha kolay gerçekleşebilmesini sağlamıştır. Böylece, literatürde yer alan adsorbentlere alternatif olarak etkili, düşük maliyetli ve çevreci bir adsorbent olarak nar çekirdeğinin diğer organik ve inorganik kirleticilerin giderimi için de kullanılabileceği öngörülmüştür.



KAYNAKLAR

Acemioğlu B., Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution Onto Calcium-Rich Fly Ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **274**(2), 371-379.

Ahmad M. A., Alrozi R., Optimization of Preparation Conditions for Mangosteen Peel-based Activated Carbons for the Removal of Remazol Brilliant Blue R Using Response Surface Methodology, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(3), 883-890.

Ahmad M. A., Alrozi R., Optimization of Rambutan Peel Based Activated Carbon Preparation Conditions for Remazol Brilliant Blue R Removal, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**, 280-285.

Ahmad M. A., Herawan S. G., Yusof A. A., Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Remazol Brilliant Blue R Dye Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Pinang Frond, *ISRN Mechanical Engineering*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/184265>.

Ahmad M. A., Puad N. A. A., Bello O. S., Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Synthetic Dye Removal Using Pomegranate Peel Activated Carbon Prepared by Microwave-Induced KOH Activation, *Water Resources and Industry*, 2014, **6**, 18-35.

Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin E. N., Akar S. T., An Attractive Agro-Industrial By-Product in Environmental Cleanup: Dye Biosorption Potential of Untreated Olive Pomace, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3), 1217-1225.

Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., El-Sheikh A. H., Walker G. M., Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon, *Dyes and Pigments*, 2008, **77**(1), 16-23.

Aleboye A., Kasiri M. B., Aleboye H., Influence of Dyeing Auxiliaries on AB74 Dye Degradation by UV/H₂O₂ Process, *Journal of Environmental Management*, 2012, **113**, 426-431.

Amini M., Arami M., Mahmoodi N. M., Akbari A., Dye Removal From Colored Textile Wastewater Using Acrylic Grafted Nanomembrane, *Desalination*, 2011, **267**(1), 107-113.

Annadurai G., Juang R. L., Lee D. J., Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **92**(3), 263-274.

Armağan B., Turan M., Çelik M. S., Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Azo Dyes into Zeolite, *Desalination*, 2004, **170**(1), 33-39.

Attallah M. F., Ahmed I. M., Hamed M. M., Treatment of Industrial Wastewater Containing Congo Red and Naphthol Breen B Using Low-Cost Adsorbent, *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**, 1106-1116.

Ausavasukhi A., Kampoosaen C., Kengnok O., Adsorption Characteristics of Congo Red on Carbonized Leonardite, *Journal of Cleaner Production*, 2016, **134**, 506-514.

Baláz P., Baláz M., Bujňáková Z., Mechanochemistry in Technology: from Minerals to Nanomaterials and Drugs, *Chemical Engineering & Technology*, 2014, **37**(5), 747-756.

Banerjee S., Chattopadhyaya M. C., Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural By-Product, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10**(2), 1629-1638.

Bedin K. C., Azevedo S. P., de Leandro P. K. T., Cazetta A. L., Almeida V. C., Bone Char Prepared by CO₂ Atmosphere: Preparation Optimization and Adsorption Studies of Remazol Brilliant Blue R, *Journal of Cleaner Production*, 2017, **161**, 288-298.

Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escalera L. A., Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry, *Talanta*, 2008, **76**(5), 965-977.

Boduroğlu G., Atıksulardan Remazol Blue BB Gideriminde Gonium Sp. Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 392706.

Brillas E., Martínez-Huitleb C. A., Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods an Updated Review, *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, **166**, 603-643.

Cagnetta G., Zhang K., Zhang Q., Huang J., Yu G., Mechanochemical Pre-Treatment for Viable Recycling of Plastic Waste Containing Haloorganics, *Waste Management*, 2018, **75**, 181-186.

Chafi M., Gourich B., Essadki A. H., Vial C., Fabregat A., Comparison of Electrocoagulation Using Iron and Aluminium Electrodes with Chemical Coagulation for the Removal of a Highly Soluble Acid Dye, *Desalination*, 2011, **281**, 285-292.

Chahkandi M., Mechanism of Congo Red Adsorption on New Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Nano-Particle, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **202**, 340-351.

Chen H., Zheng Y., Cheng B., Yu J., Jiang C., Chestnut Husk-Like Nickel Cobaltite Hollow Microspheres for the Adsorption of Congo Red, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **735**, 1041-1051.

Cheng H., Chou S., Chen S., Yu C., Photoassisted Fenton Degradation of Phthalocyanine Dyes from Wastewater of Printing Industry Using Fe(II)/ γ -Al₂O₃ Catalyst in Up-Flow Fluidized-Bed, *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**, 1307-1312.

Chowdhury S., Saha P., Sea Shell Powder as a New Adsorbent to Remove Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **164**(1), 168-177.

Çetintaş S., Yıldız U., Bingöl D., A Novel Reagent-Assisted Mechanochemical Method for Nickel Recovery from Lateritic Ore, *Journal of Cleaner Production*, 2018, **199**, 616-632.

Dağdelen S., Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması için Zeytin Posasının (pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012, 320903.

Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M. S., Khataee A., Converti A., Biosorption of Three Acid Dyes by the Brown Macroalga *Stoechospermum Marginatum*: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **195**, 297-306.

Dawood S., Sen T. K., Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, *Mechanism and Process Design*, Water Research, 2012, **46**(6), 1933-1946.

Ergene A., Ada K., Tan S., Katircioğlu H., Removal of Remazol Brilliant Blue R Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Immobilized *Scenedesmus Quadricauda*: Equilibrium and Kinetic Modeling Studies, *Desalination*, 2009, **249**, 1308-1314.

Ertugay N., Acar F. N., The Degradation of Direct Blue 71 by Sono, Photo and Sonophotocatalytic Oxidation in the Presence of ZnO Nanocatalyst, *Applied Surface Science*, 2014, **318**, 121-126.

Ferreira S. L. C., Junior M. M. S., Felix C. S. A., da Silva D. L. F., Santos A. S., Neto J. H. S., de Souza C. T., Junior R. A. C., Souza A. S., Multivariate Optimization Techniques in Food Analysis-A review, *Food Chemistry*, 2019, **273**, 3-8.

Ferreira S. L. C., Korn M. G. A., Ferreira H. S., da Silva E. G.P., Araújo R. G. O., Souza A. S., Macedo S. M., Lima D. C., de Jesus R. M., Amorim F. A. C., Bosque-Sendra J. M., Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007, **42**(5), 475-491

Foroughi-Dahr M., Abolghasemi H., Esmaili M., Shojamoradi A., Fatoorehchi H., Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste, *Chemical Engineering Communications*, 2015, **202**(2), 181-193.

Fu Y., Viraraghavan T., Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review, *Bioresource Technology*, 2001, **79**(3), 251-262.

Ghaedi M., Tavallali H., Sharifi M., Kokhdan S. N., Asghari A., Preparation of Low Cost Activated Carbon from *Myrtus Communis* and Pomegranate and Their Efficient Application for Removal of Congo Red from Aqueous Solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **86**, 107-114.

Goswami M., Phukan P., Enhanced Adsorption of Cationic Dyes Using Sulfonic Acid Modified Activated Carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(4), 3508-3517.

Gupta V. K., Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal-A Review, *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**, 2313-2342.

Hairom N. H. H., Mohammad A. W., Kadhum A. A. H., Nanofiltration of Hazardous Congo Red Dye: Performance and Flux Decline Analysis, *Journal of Water Process Engineering*, 2014, **4**, 99-106.

Hakro R. A., Qureshi U. A., Qureshi R. F., Mahar R. B., Khatri M., Ahmed F., Khatri Z., Kim I. S., Efficient Removal of Reactive Blue 19 Dye by Co-Electrospun Nanofibers, *Preprints*, DOI: 10.20944/preprints201807.0108.v1.

Hamza W., Dammak N., Hadjltaief H. B, Eloussaief M., Benzina M., Sono-Assisted Adsorption of Cristal Violet Dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, Kinetics and Adsorption Isotherms, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **163**, 365-371.

Hamzaoui R., Muslim F., Guessasma S., Bennabi A., Guillin J., Structural and Thermal Behavior of Proclay Kaolinite Using High Energy Ball Milling Process, *Powder Technology*, 2015, **271**, 228-237.

Ibrahim M. B., Sani S., Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2014, **4**, 139-146.

Jiang X., Sun Y., Liu L., Wang S., Tian X., Adsorption of C.I. Reactive Blue 19 from Aqueous Solutions by Porous Particles of the Grafted Chitosan, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**, 151-157.

Jiang Z., Hu D., Molecular Mechanism of Anionic Dyes Adsorption on Cationized Rice Husk Cellulose from Agricultural Wastes, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **276**, 105-114.

Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y., Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(4), 4676-4697.

Kausar A., Iqbal M., Javed A., Aftab K., Nazli Z., Bhatti H. N., Nouren S., Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **256**, 395-407.

Khalid A., Zeytin Prinası ile Sentetik Boyaların Sulu Çözeltilerden Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016, 438601.

Knothe G., Steidley K. R., The Effect of Metals and Metal Oxides on Biodiesel Oxidative Stability from Promotion to Inhibition, *Fuel Processing Technology*, 2018, **177**, 75-80.

Köklü R., Özer Ç., Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Boyarmaddesinin Düşük Maliyetli Bir Adsorban Olan Sigara Külü ile Giderimi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2018, **22**(2), 174-180.

Kumari H. J., Krishnamoorthy P., Arumugam T. K., Radhakrishnan S., Vasudevan D., An Efficient Removal of Crystal Violet Dye from Waste Water by Adsorption onto TLAC/Chitosan Composite: A Novel Low Cost Adsorbent, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **96**, 324-333.

Li J., Hitch M., Mechanical Activation of Magnesium Silicates for Mineral Carbonation, A Review, *Minerals Engineering*, 2018, **128**, 69-83.

Li Y., Meas A., Shan S., Yang R., Gai X., Production and Optimization of Bamboo Hydrochars for Adsorption of Congo Red and 2-Naphthol, *Bioresource Technology*, 2016, **207**, 379-386.

Liu S., Cai Y., Cai X., Li H., Zhang F., Mu Q., Liu Y., Wang Y., Catalytic Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution by Ln(OH)₃ (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy) Nanorods, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **453**, 45-53.

Liu S., Ding Y., Li P., Diao K., Tan X., Lei F., Zhan Y., Li Q., Huang B., Huang Z., Adsorption of the Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution onto Natural Zeolites Modified with N,N-Dimethyl Dehydroabietylamine Oxide, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**, 135-144.

Mafra M. R., Igarashi-Mafra L., Zuim D. R., Vasques É. C., Ferreira M. A., Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an Orange Peel Adsorbent, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2013, **30**, 657-665.

Mane V. S., Babu P. V. V., Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Congo Red from Aqueous Solution Using Eucalyptus Wood (*Eucalyptus globulus*) Saw Dust, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, **44**(1), 81-88.

Moharramzadeh S., Baghdadi M., In Situ Sludge Magnetic Impregnation (ISSMI) as an Efficient Technology for Enhancement of Sludge Sedimentation: Removal of Methylene Blue Using Nitric Acid Treated Graphene Oxide as a Test Process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2), 2090-2102.

Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 2008.

Moussavi G., Mahmoudi M., Degradation and Biodegradability Improvement of the Reactive Red 198 Azo Dye Using Catalytic Ozonation with MgO Nanocrystals, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **152**(1), 1-7.

Munagapati V. S., Kim D. S., Equilibrium Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics Studies for Congo Red Adsorption Using Calcium Alginate Beads Impregnated with Nano-Goethite, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **141**, 226-234.

Namasivayam C., Kavitha D., Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste, *Dyes and Pigments*, 2002, **54**(1), 47-58.

Natarajan S., Bajaj H. C., Tayade R. J., Recent Advances Based on the Synergetic Effect of Adsorption for Removal of Dyes from Waste Water Using Photocatalytic Process, *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **65**, 201-222.

Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V., Maity A., An Update on Synthetic Dyes Adsorption onto Clay Based Minerals: Astate-of-Art Review, *Journal of Environmental Management*, 2017, **191**, 35-57.

Oliveira L. S., Franca A. S., Alves T. M., Rocha S. D. F., Evaluation of Untreated Coffee Husks as Potential Biosorbents for Treatment of Dye Contaminated Waters, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(3), 507-512.

Özcan A. S., Özcan A., Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **276**(1), 39-46.

Özcan A., Ömeroğlu Ç., Erdoğan Y., Özcan A. S., Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: an Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140**(1-2), 173-179.

Özçimen D., Salan T., Removal of Reactive Dye Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solutions by Using Anaerobically Digested Sewage Sludge Based Adsorbents, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2016, **22**(2), 167-179.

Popli S., Patel U. D., Mechanistic Aspects of Electro-Catalytic Reduction of Reactive Black 5 Dye in a Divided Cell in the Presence of Silver Nano-Particles, *Separation and Purification Technology*, 2017, **179**, 494-503.

Raju C. A. I., Nethi V. R. N., Biosorption and Optimization Studies on Congo Red Dye with Fanwort Powder Using Box Behnken Design, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2018, **5**(3) 728-738.

Ratnamala G. M., Shetty K. V., Srinikethan G., Removal of Remazol Brilliant Blue R Dye from Dye-Contaminated Water by Adsorption Using Red Mud: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, **223**, 6187-6199.

Rescic S., Plescia P., Cossari P., Tempesta E., Capitani D., Proietti N., Fratini F., Mecchi A. M., Mechano-Chemical Activation: an Ecological Safety Process in the Production of Materials to Stone Conservation, *Procedia Engineering*, 2011, **21**, 1061-1071.

Šagud I., Zanolla D., Perissutti B., Passerini N., Škorić I., Identification of Degradation Products of Praziquantel During the Mechanochemical Activation, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, **159**, 291-295.

Salleh M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A., Idris A., Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review, *Desalination*, 2011, **280**, 1-13.

Sathishkumar P., Arulkumar M., Palvannan T., Utilization of Agro-Industrial Waste *Jatropha Curcas* Pods as an Activated Carbon for the Adsorption of Reactive Dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), *Journal of Cleaner Production*, 2012, **22**(1), 67-75.

Saygılı G. A., Synthesis, Characterization and Adsorption Properties of a Novel Biomagnetic Composite for the Removal of Congo Red from Aqueous Medium, *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **211**, 515-526.

Seyedi M., Haratian S., Khakia J. V., Mechanochemical Synthesis of Fe₂O₃ Nanoparticles, *Procedia Materials Science*, 2015, **11**, 309-313.

Silva T. L., Ronix A., Pezoti O., Souza L. S., Leandro P. K. T., Bedin K. C., Beltrame K. K., Cazetta A. L., Almeida V. C., Mesoporous Activated Carbon from Industrial Laundry Sewage Sludge: Adsorption Studies of Reactive Dye Remazol Brilliant Blue R, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **303**, 467-476.

Solis M., Solis A., Perez H., Manjarrez I. N., Flores M., Microbial Decolouration of Azo Dyes: A Review, *Process Biochemistry*, 2012, **47**, 1723-1748.

Srivastava R., Kada Y., Kotamarthi B., Theoretical Study of Electronic Structures and Optoelectronic Properties of Blue Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing 1,1-Dithiolates, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, **1009**, 35-42.

Sulyman M., Namiesnik J., Gierak A., Low-Cost Adsorbents Derived from Agricultural By-Products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, **26**(2), 479-510.

Sun D., Zhang X., Wu Y., Liu X., Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solution on Fly Ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3), 335-342.

Suryanarayana C., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 2001, **46**(1-2), 1-184.

Tarley C. R. T., Silveria G., dos Santos W. N. L., Matos G. D., da Silva E. G. P., Bezerra M. A., Miró M., Ferreira S. L. C., Chemometric Tools in Electroanalytical Chemistry: Methods for Optimization Based on Factorial Design and Response Surface Methodology, *Microchemical Journal*, 2009, **92**(1), 58-67.

Torgut G., Tanyol M., Biryant F., Pihitli G., Demirelli K., Application of Response Surface Methodology for Optimization of Remazol Brilliant Blue R Removal onto a Novel Polymeric Adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **80**, 406-414.

Tzvetkov G., Mihaylova S., Stoitchkova K., Tzvetkov P., Spassov T., Mechanochemical and Chemical Activation of Lignocellulosic Material to Prepare Powdered Activated Carbons for Adsorption Applications, *Powder Technology*, 2016, **299**, 41-50.

Umpuch C., Sakaew S., Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions by Adsorption Using Chitosan Intercalated Montmorillonite, *Songklanakarin Journal of Science Technology*, 2013, **35**(4), 451-459.

URL-1: <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947>, (Ziyaret Tarihi: 28.04.2019).

Wang S., A Comparative Study of Fenton and Fenton-Like Reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater, *Dyes and Pigments*, 2008, **76**(3), 714-720.

Wang X., Li C., Yue H., Yuan S., Liu C., Tang S., Liang B., Effects of Mechanical Activation on the Digestion of Ilmenite in Dilute H₂SO₄, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, **27**(3), 575-586.

Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., Ang H. M., Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, **209**, 172-184.

Yuşan S., Investigation of the Kinetic and Thermodynamic Properties of U(VI) Ions onto Raw and Modified Diatomite, *Celal Bayar University Journal of Science*, 2017, **13**(3), 761-768.

Zhang Z., Moghaddam L., O'Hara I. M., Doherty W. O. S., Congo Red Adsorption by Ball-Milled Sugarcane Bagasse, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**, 122-128.

Zheng H., Qi J., Jiang R., Gao Y., Li X., Adsorption of Malachite Green by Magnetic Litchi Pericarps: A Response Surface Methodology Investigation, *Journal of Environmental Management*, 2015, **162**, 232-239.

Zolgharnein J., Bagtash M., Shariatmanesh T., Simultaneous Removal of Binary Mixture of Brilliant Green and Crystal Violet Using Derivative Spectrophotometric Determination, Multivariate Optimization and Adsorption Characterization of Dyes on Surfactant Modified Nano-C-Alumina, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **137**, 1016-1028.

Zulfikar M. A., Setiyanto H., Adsorption Of Congo Red from Aqueous Solution Using Powdered Eggshell, *International Journal of ChemTech Research*, 2013, **5**, 1532-1540.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Öztürk A., Çetintaş S., Bingöl D., Removal of Congo Red from Aqueous Solutions Using Pomegranate Kernel as an Agricultural Waste: RSM Approach, *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (BBCAC)*, Istanbul, Turkey, 9–11 May 2018.



ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Zonguldak, Ereğli’de doğdu. İlköğretimi ve Ortaokulu Cumhuriyet İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Ereğli Lisesi’nde tamamladı. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi’nde Kimya Bölümü’ne girmeye hak kazandı. 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi’nde Kimya Bölümü’nde Yüksek Lisans’a başladı.

