

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANILIN MAVİSİNİN ATIKSULARDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR
ADSORBENT KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze KOÇKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ŞUBAT 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANILIN MAVİSİNİN ATIKSULARDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR
ADSORBENT KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gamze KOÇKAYA
(509141014)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güleren DÖNER

ŞUBAT 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141014 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gamze Koçkaya, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ANİLİN MAVİSİNİN ATIKSULARDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR ADSORBENT KULLANIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Güleren DÖNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Süleyman AKMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet Erdal OSMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **27 Kasım 2015**
Savunma Tarihi : **01 Subat 2016**

Anneme,

ÖNSÖZ

En başta, danışmanım olarak çalışmanın her aşamasında benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Güleren Döner olmak üzere,

Eğitim öğretim hayatım boyunca desteklerini her an hissettiğim değerli anne ve babama, kardeşlerim Erkin Koçkaya ve Ali Berkay Koçkaya'ya, sevgili Fidan Top ve Barış Çankaya'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Kasım 2015

Gamze KOÇKAYA
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Boyalar	5
2.1.1 Boyaların doğal sulardaki tahribatları.....	5
2.1.2 Anilin mavisi.....	5
2.2 Adsorpsiyon	7
2.2.1 Adsorpsiyon türleri	7
2.2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	7
2.2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	7
2.2.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler	8
2.2.3 Adsorpsiyon uygulamaları	9
2.2.4 Adsorpsiyon kinetiği	10
2.2.5 Adsorpsiyon termodinamiği.....	11
2.2.6 Adsorpsiyon izotermi.....	12
2.2.6.1 Langmuir izotermi.....	12
2.2.6.2 Freundlich izotermi	13
2.3 Yeni Bir Adsorbent Olarak Manyetik Pirinç Kabuğu	14
2.3.1 Pirinç ve pirinç kabuğu	14
2.3.2 Pirinç kabuğu külü	15
2.3.3 Manyetik pirinç kabuğu külü nanokompoziti	15
3. DENEYSEL KISIM	17
3.1 Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.1 Anilin mavisi.....	17
3.1.2 Hidroklorik asit, %37 HCl	17
3.1.3 Demir (II) ve demir (III) bileşikleri	17
3.1.4 Potasyum hidroksit, KOH	17
3.2 Kullanılan Cihazlar	17
3.2.1 UV-Vis spektrofotometre.....	17
3.2.2 Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR).....	18
3.2.3 Kül fırını.....	18
3.2.4 pH metre.....	18
3.2.5 Su banyolu çalkalayıcı	18
3.2.6 Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	18
3.2.7 Hassas terazi.....	18

3.3 Fe ₃ O ₄ Çözeltilerin Hazırlanışı	18
3.4 Fe ₃ O ₄ Nanokompozitinin Hazırlanışı	19
3.4.1 Pirinç kabuğu külünün eldesi	19
3.4.2 Külден kompozit hazırlanışı	20
3.5 Adsorpsiyon Deneyleri	21
4. SONUÇLAR	23
4.1 FTIR Analizleri	23
4.2 Adsorpsiyon Deneyleri	25
4.2.1 pH taraması	25
4.2.2 Çalkalama hızı seçimi	26
4.2.3 Anilin mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	26
4.2.4 Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi	27
4.2.5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	28
4.2.6 Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplamaları	28
4.2.6.1 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı anilin mavisi başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması	29
4.2.6.2 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı Fe ₃ O ₄ -RHA miktarlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması	30
4.2.6.3 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması	31
4.2.7 Adsorpsiyon termodinamiğinin hesaplamaları	31
4.2.8 Adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması	33
5. YORUM VE TARTIŞMA	35
5.1 Çalışma Sonuçlarının Yorumlanması	35
5.2 Sonuçların Diğer Literatür Verileriyle Karşılaştırılması	36
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMALAR

Fe₃O₄-RHA : Manyetik pirinç kabuğu külü nanokompoziti

FTIR : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

SEMBOLLER

q_t	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
C_a	: Adsorbatın adsorpsiyon sonrası konsantrasyonu
C_e	: Adsorbatın denge halindeki konsantrasyonu
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
R	: İdeal gaz sabiti
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
E_a	: Aktivasyon enerjisi
A	: Arrhenius faktörü
q_e	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Langmuir sabiti
R_L	: Langmuir ayırma faktörü
K_F	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich heterojenite sabiti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için kinetik parametreler (adsorbent=0,1g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).	29
Çizelge 4.2 : Farklı Fe ₃ O ₄ -RHA miktarları için kinetik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C)	30
Çizelge 4.3 : Farklı sıcaklıklar için kinetik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=1g çalkalama hızı=200 rpm).....	31
Çizelge 4.4 : Farklı sıcaklıklar için termodinamik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=1g, t=30 dk, çalkalama hızı=200 rpm).....	32
Çizelge 4.5 : Langmuir izoterm sabitleri (adsorbent=0,1 g, T= 25°C).....	33
Çizelge 4.6 : Freundlich izoterm sabitleri (adsorbent=0,1 g, T= 25°C).	34
Çizelge 5.1 : Anilin mavisi adsorpsiyonunda diğer literatür çalışmaları.....	37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Water blue bileşiğinin yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Methyl blue bileşiğinin yapısı.....	6
Şekil 2.3 : Pirinç kabuklarından bir görüntü.....	14
Şekil 3.1 : Elde edilen pirinç kabuğu külü.....	19
Şekil 3.2 : Süzgeç kağıdından kazanmış Fe_3O_4 -RHA.....	20
Şekil 4.1 : Anilin mavisinin FTIR spektrumu.....	23
Şekil 4.2 : Fe_3O_4 -RHA'nın adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu.....	24
Şekil 4.3 : Fe_3O_4 -RHA'nın adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.....	24
Şekil 4.4 : Adsorplanmış anilin mavisi miktarının pH'a karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, t=30 dk, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).....	25
Şekil 4.5 : Adsorplanmış anilin mavisi miktarının çalkalama hızına karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, t=30 dk, T=25 °C).....	26
Şekil 4.6 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanmış anilin mavisi miktarının zamana karşı grafiği (adsorbent=0,1 g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).....	27
Şekil 4.7 : Farklı Fe_3O_4 -RHA miktarları için, adsorplanmış anilin mavisi miktarının zamana karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, çalkama hızı=200 rpm, T=25 °C).....	27
Şekil 4.8 : Farklı sıcaklıklar için, adsorplanmış anilin mavisi miktarının zamana karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, çalkama hızı=200 rpm).....	28
Şekil 4.9 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için yalancı ikinci derece hız denklemi grafiği (adsorbent=0,1 g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).....	29
Şekil 4.10 : Farklı Fe_3O_4 -RHA miktarları için yalancı ikinci derece hız denklemi grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L , çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).....	30
Şekil 4.11 : Farklı sıcaklıklar için yalancı derece hız denklemi grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, çalkalama hızı=200 rpm).....	31
Şekil 4.12 : $\ln K_c$ 'ye karşı 1/T grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, t=30 dk, çalkama hızı=200 rpm).....	32
Şekil 4.13 : $\ln k_2$ 'ye karşı 1/T grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, t=30 dk, çalkama hızı=200 rpm).....	32
Şekil 4.14 : Langmuir izoterm grafiği (adsorbent=0,1 g, T= 25°C).....	33
Şekil 4.15 : Freundlich izoterm grafiği (adsorbent=0,1 g, T= 25°C).....	34

ANİLİN MAVİSİNİN ATIKSULARDAN UZAKLAŞTIRILMASINDA YENİ BİR ADSORBENT KULLANIMI

ÖZET

Artan insan popülasyonuna ve endüstriyel gelişime bağlı olarak, doğanın dengesini ve yapısını bozabilen atıkların ortaya çıkmasında da belli bir artış olmuştur. Bu atıkların doğal çevreyle etkileşimleri sonucu, doğada çevre kirliliği, ciddi ve hatta geri dönüşü zor olabilen tahribatlar meydana gelebilmektedir.

Günümüzde en önemli çevre sorunlarından biri, yeraltı ve yüzey su kaynaklarının, atıklarla etkileşimleri sonucu kirlenmeleridir. Evsel veya endüstriyel atık suların, doğadaki saf temiz sulara karışması sonucu da su kirliliği meydana gelmektedir. Özellikle endüstriyel faaliyetlerin miktar, büyüklük, süreklilik ölçüleri baz alındığında, endüstriyel atık suların doğal suları kirletme oranı oldukça fazladır.

Endüstride yaygın olarak kullanılan boyar maddeler, endüstri atıksularından kaynaklı su kirliliğinin en büyük nedenlerinden biridir. Boyar maddeler tekstil, kozmetik, ilaç, gıda, kağıt, plastik gibi bir çok endüstri dalında geniş kullanım alanına sahiptir.

Boyar maddeler, saf suları kirleterek renklerinde değişime neden olmaktadır. Boyalar, bu görsel kirliliğin yanında, güneş ışığını absorplayarak veya yansıtarak, güneş ışığının suyun derinlerine inmesine de engel olmaktadır. Bu da çeşitli mikroorganizmaların gelişmemesine ve su bitkilerinin fotosentez yapamamasına yol açmaktadır. Tüm bunların sonucunda da doğal suların yapısında değişim olmakta, sulardaki oksijen miktarı azalmaktadır.

Boyar maddelerin doğal su kaynaklarının yapısında neden oldukları kirlilik ve tahribatları önleyebilmek amacı ile boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalara eğilim artmaktadır. Boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılması için çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, elektroflotasyon, biyolojik bozunma ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon günümüzde, boyar maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon uygulaması, kolay yürütülebilmesi, yüksek oranda verimi, geri kazanımın basit olması ve yeniden kullanılabilirliği gibi nedenlerle yaygınlaşan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Son yıllarda, verimi yüksek, kullanımı kolay ve ucuz maliyetli kuvvetli adsorbentlerin yapımı üzerinde yoğunlaşmaktadır. Çalışmalarda adsorbent olarak organik ve inorganik yapı, yapay ve doğal çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır.

Pirinç kabuğu külü, kolay kullanımlı, ucuz ve etkili bir adsorbent olmasından ötürü, çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bir adsorbent olarak uygulamalardaki yerini almaktadır.

Bu çalışmada, tekstil ve ilaç sanayi başta olmak üzere çeşitli kullanım alanı bulan, su kirliliğine neden olan anilin mavisi boyar maddesinin, pirinç kabuğu külüne manyetik özellik katılarak elde edilmiş ve daha önceki çalışmalarda anilin mavisi uzaklaştırılmasında kullanılmamış yeni bir nanokompozit ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$) üzerinde adsorpsiyonu incelenmiştir.

Safsızlıklarından arındırılan pirinç kabukları kül edilmiş ve pirinç kabuğu külü elde edilmiştir. Elde edilen külün üzerine demir oksit çöktürülmesi sonucu manyetik bir nanokompozit ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$) hazırlanmıştır. Hazırlanan maddenin karakterizasyonu ve adsorpsiyon mekanizmasının analizi FTIR ile yapılmıştır.

Çalışmada, ortamın pH seviyesinin, çalkalama hızının ve zamana bağlı olarak değişken boya konsantrasyonunun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Örneklerin okumaları UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan pH taraması ve çalkalama hızının etkisini belirleme çalışmaları sonucunda, adsorpsiyon kapasitesi (q_t) ile pH ve adsorpsiyon kapasitesi (q_t) ile çalkalama hızı (rpm) arasındaki ilişkileri veren $q_t - \text{pH}$ ve $q_t - \text{rpm}$ grafikleri elde edilmiştir. Ortamın kendi pH'ında (5,5) ve en yüksek çalkalama hızında (200 rpm) maksimum adsorpsiyon gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesine, zamana bağlı olarak boya konsantrasyonunun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın etkilerini veren $q_t - t$ grafikleri oluşturulmuştur. 20 mg/L ile 200 mg/L arasında değişen çözeltilerle yapılan çalışmada, diğer koşullar sabit tutulmak şartıyla konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. 0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1 g olmak üzere artan $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ miktarıyla beraber adsorpsiyonun da arttığı gözlemlenmiştir. 25, 35 ve 45 ° C sıcaklığında ayrı yürütülen çalışmalarda, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı, bu nedenle prosesin endotermik olduğu belirlenmiştir.

Kompozitin anilin mavisini ne kadar adsorpladığı bulunduktan sonra, adsorpsiyon hızının hız denklemlerine uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci derece hız denkleminde uygun olduğu görülmüştür.

100 mg/L anilin mavisi çözeltisinin, 0,1 g kompozit üzerinde, 25, 35 ve 45 ° C sıcaklıklarında adsorpsiyonuna bağlı olarak elde edilen sonuçların termodinamik hesaplamalara uygulanmasıyla, adsorpsiyon denge sabiti (K_c), Gibbs adsorpsiyon enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), adsorpsiyon entropisi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisi (E_a) bulunmuştur. Sonuçlara göre adsorpsiyonun fiziksel olduğu, kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu belirlenmiştir.

Değişken adsorbat başlangıç konsantrasyonunda, diğer koşullar sabit tutulmak şartı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermelerinin denklemlerine uygulanmış ve izoterm grafikleri oluşturulmuştur. Sonuç olarak, adsorpsiyon karakterinin her iki izoterm modeline de oturduğu görülmüştür.

A NOVEL ADSORBENT FOR ANILINE BLUE REMOVAL FROM WASTEWATER

SUMMARY

Water is a very important natural source for human being. So, sources of groundwater and surface water should be protected. Today water pollution that is caused by wastewater contaminated with the products discharged from industries such as textile, paper, pharmaceutical, food is a huge concern. Therefore, the industrial wastewaters need to be refined before discharging.

Dyes are commonly used in industry for various purposes. Many industries like textile, plastic, cosmetics, rubber, food and pharmaceutical use the dyes to colorify their industrial products. It is estimated that more than 10000 types of dyes are used in industry now. Because of this widespread usage dyes are found in wastewater discharged from industries with large amounts.

The colored effluents from industries could mix with groundwaters and surface waters. This situation causes a pollution in drinking water, too. Therefore, it can be dangerous for human life because some dyes are in the class of hazardous materials. These dyes can cause health problems in vital organs. Especially, kidney, liver, brain central nervous system and reproductive system can be affected by these type of dyes. Also, dyes can give rise to some allergic dermatitis, skin irritation, eye irritation and cancer.

Dyes bring about not only visual problems but also other important problems and effects on water bodies. Dyes absorb or reflect sunlight reaching water. So that, they block photosynthesis in aquatic life. It results in a decrease in the growth of some microorganisms and aquatic plants. In addition, dyes are very stable compounds because of their complex structures. They are stable to light and oxidizing agents. Also, dyes are non-biodegradable materials. All of these reasons bring about a need for water treatment and removal of contaminants from the wastewater.

There are several methods for removal of dyes from aqueous phases such as precipitation, solvent extraction, membran filtration, biological oxidation, coagulation, flocculation, electro-floatation, reverse osmosis and electrodialysis. These methods can be used for decolorization of industrial effluents but these are not easily applicable and widely used. On the other hand they have high costs and some disposal problems.

Nowadays, adsorption has been the most popular treatment application to decolorize the aqueous solutions in terms of its easily-usage, lower costs, flexibility, easy recovery and reuse of adsorbents, insensitivity to hazardous and toxic materials, and high efficiency.

Recently, there have been researches for producing and using economic, renewable adsorbents with high efficiency and large scale application. In last years, the usage of activated carbon, fly ash, agricultural wastes, biomasses, clay minerals, sand,

polymer composites and other different types of adsorbents were reported for removal of dyes from wastewater. For another example, rice husk ash is a common adsorbent for dye removal.

In this study, Fe_3O_4 modified rice husk ash (Fe_3O_4 -RHA) was synthesized as a novel adsorbent for removal of aniline blue, which is a hazardous dye used in textile industry and medical laboratories, from aqueous solutions. FTIR spectroscopy was used for characterization of the adsorbent.

For determination of adsorption amounts UV-Vis spectrophotometer was used. So, suitable wavelength for maximum absorbance was found firstly as 600 nm.

The effects of pH, agitation rate, initial aniline blue concentration, adsorbent dosage and temperature were investigated.

Maximum adsorption was obtained in original pH value, 5.5, of aniline blue and fastest agitation rate, 200 rpm. So, the other studies were carried out in 5.5 pH and 200 rpm.

Then, the effects of initial aniline blue concentration (in 20-200 mg/L range), the adsorbent dosage (0.01 g, 0.025 g, 0.05 g, 0.1 g) and temperature (25 °C, 35 °C, 45 °C) on adsorption capacity (q_t) were investigated. q_t - t graphs were drawn by using experimental data obtained from these studies.

The results showed that adsorption capacity increased by increase in aniline blue initial concentration. In contrast that, adsorption capacity decreased by increase in adsorbent dosage. Increase in temperature leads adsorbent capacity to increase. So, it was said that the adsorption process was endothermic.

After determination of adsorption capacities, kinetic models were investigated and it was found that pseudo second order fitted to the experimental datas. Then second order rate constants (k_2) were calculated.

The data obtained from experiments at 25 °C, 35 °C and 45 °C was used for calculations of adsorption equilibrium constant (K_c), activation energy (E_a) and thermodynamic parameters such as Gibbs adsorption energy change ΔG° , adsorption enthalpic change ΔH° and adsorption entropy change ΔS° .

Negative value of Gibbs adsorption energy showed that adsorption of aniline blue on Fe_3O_4 - RHA was spontaneous. Positive enthalpic value proved that the type of heat of adsorption was endothermic. Activation energy value was found below 40 kJ/mol. It showed that adsorption was a physical adsorption and no chemical reaction occurred between adsorbate and adsorbent. Therefore, it was said that the bonds between adsorbate aniline blue and adsorbate Fe_3O_4 - RHA were weak bonds such as Van der Waals forces.

The data obtained from different initial aniline blue concentration experiment were applied on the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. It was found that both of the isotherms were suitable to describe the adsorption character because the data was fitted to the both of them.

From Langmuir isotherm, maximum adsorption capacity was found as 232,56 mg/g. R_L value was between 0 and 1. So it was said that the adsorption process was favorable. n value calculated from Freundlich equation was found nearly 1. So, it was found that adsorption was a physical process.

As a result, it was proved that Fe_3O_4 – RHA was a novel, economic and suitable adsorbent for different conditions with high efficiency and easy usage.

1. GİRİŞ

Ülkemizin ve dünyanın artan nüfusuna ve ihtiyaçlarına paralel olarak endüstri faaliyetlerinde bir artış söz konusudur. Bu artışla beraber doğal kaynaklarda azalma ve kirlilik gibi problemlerde de artış olmuştur. Endüstri faaliyetlerinin ölçüsü düşünüldüğünde, endüstri kaynaklı doğal kaynak kirlenmelerinin büyüklüğü göz ardı edilemeyecek kadar fazladır.

Su, insan yaşamının temelini oluşturan bir bileşiktir. Yeraltı ve yerüstü suları en önemli doğal kaynaklardandır. Endüstri kaynaklı atıklar ve atıksularda bulunan kirlenici maddeler, doğal sulara karışarak su kirliliği meydana getirmektedirler.

Boyar maddeler tekstil, kozmetik, ilaç, gıda, kağıt, plastik gibi büyük endüstrilerde renklendirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu endüstrilerin ürettikleri atıksulara karışan boyalar, atıksularla beraber doğal sulara taşınarak kirliliğe neden olmaktadır. Dünya genelinde 100 000 ticari boyadan 700 000 metrik ton üretilmektedir ve bunun %1-1,5 luk kısmı atıksularla beraber sulara karışmaktadır [1].

Boyalar karıştıkları suların doğal yapısını bozmakta ve suların içeriklerindeki oksijen miktarını azaltmaktadırlar. Boyaların çok küçük miktarları bile sulara yüksek derecede görünür, istenmeyen ve insan sağlığına zararlı olabilecek etkilere neden olmaktadır. Bazı boyalar insanlarda göz ve cilt irritasyonlarına sebep olabildikleri gibi toksik etkilere de sahiptirler. Ayrıca boyalar aerobik bozunmaya karşı dirençli ve yükseltgen ajanlar karşısında kararlıdırlar. Bu nedenle doğada kaybolmaları zordur [2]. Tüm bu nedenlerden dolayı sulu ortamlardan boyaların uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar gelişme göstermektedir.

Boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, elektroflotasyon, biyolojik bozunma, ozonlama gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler pahalıdır ve her boyanın uzaklaştırılması için etkin değildir. Örneğin; koagülasyon çözünür boyaların uzaklaştırılmasında başarısızdır. Membran filtrasyon yönteminde

yüksek miktardaki akıntılarla yapılan çalışmalarda tıkanma gibi sorunlarla karşılaşlabilmektedir [3].

Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde üzerinde kimyasal olan veya olmayan (fiziksel) bağlarla tutunması olayıdır. Adsorpsiyon, yüzeye yani adsorbente tutunan madde (adsorbat) sıvı fazda ise sıvı adsorpsiyonu adını alır. Son yıllarda adsorpsiyon, istenmeyen maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılan ve giderek popüler hale gelen bir yöntem olarak göze çarpmaktadır.

Artan adsorpsiyon çalışmalarıyla beraber kullanımı kolay, yeniden kullanılabilir, yüksek verimli ve ucuz adsorbent maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar da artış göstermektedir. Demir oksit nanopartikülleri gibi maddelerle modifiye edilmiş çay atığı ve portakal kabuğu [4,5], muz kabuğu [6] gibi maddeler, polimer içerikli kompozitler [7-9], mantar gibi biyokütleler [10], zeolit, bentonit ve özellikle metallerin adsorpsiyonunda kullanılan alüminyum veya demir oksit kaplı kumlar [11-16] çeşitli adsorbent örneklerindendir.

Boyaların atıksulardan uzaklaştırılmasına yönelik adsorpsiyon çalışmaları da ivme kazanmıştır. Bu çalışmalarda da nano spineller, aktif kömür külü ve yağı alınmış soya gibi değişik adsorbentlerin kullanımına rastlanmaktadır [17,18].

Bu çalışmada tehlikeli sayılabilecek etkileri tespit edilen, ilaç ve tekstil gibi endüstri kollarında yaygın kullanım alanı bulan anilin mavisinin, pirinç kabuğu külüne demir oksit çöktürülmesi sonucu elde edilen manyetik bir kompozit üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, atıksulardan anilin mavisinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorbent kullanımı ile etkili bir uzaklaştırma hedeflenmiştir. Anilin mavisinin, kompozitin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası yapıları FTIR ile karakterize edilmiştir. Anilin mavisi analizi UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Anilin mavisinin, sentezlenen manyetik kompozit üzerinde adsorpsiyonuna, değişken pH ve çalkalama hızının, zamana bağlı değişken boya konsantrasyonunun, kül miktarının ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Bu parametrelere bağlı adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Elde edilen veriler hız denklemlerinde, termodinamik hesaplamalarda ve izoterm modellerinde kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucu prosesin yalancı ikinci derece hız denkleminde uyduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler hesaplanmış ve de

adsorpsiyon karakteri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyarlanabilir olduğu belirlenmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Boyalar

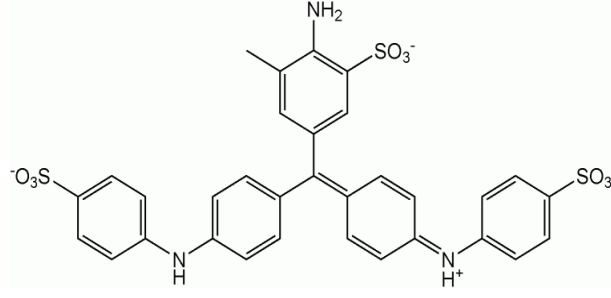
Çeşitli nesneleri renklendirmek, süslemek veya korumak için içlerine katılan veya üzerlerine sürülen renkli maddelere boya denir. Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular atıksular olarak nitelendirilmektedir [19]. Boyaların sanayide fazla miktarda kullanımı onları atıksularda bulunan önemli kirleticiler haline getirmektedir. Tekstil, deri, kozmetik, ilaç, gıda, kağıt, plastik başta olmak üzere değişik endüstrilerde kullanılan boyalar, çeşitli laboratuvarlarda da analizlerde yardımcı maddeler olarak kullanılmaktadırlar.

2.1.1 Boyaların doğal sulardaki tahribatları

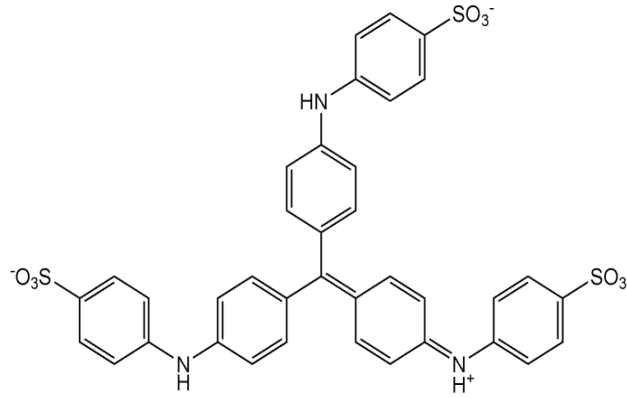
Boyalar atıksularla beraber taşındıkları doğal sularda görsel kirlilik yaratmaktadırlar. Bununla birlikte suyun doğal yapısında bir takım değişiklikler meydana getirmektedirler. Boyalar öncelikle akuatik yaşamı etkilemektedirler. Bunda bünyelerinde aromatik halkaları, çeşitli metal, klorür yapılarını taşımaları ve toksik etkili olmalarının rolü bulunmaktadır [20]. Yapıları kararlıdır ve yükseltgen ajanlara karşı dirençlidir. Boyalar güneş ışığını absorplayarak veya yansıtarak suların içlerine ilerlemesine engel olmakta, böylelikle mikroorganizmalar ve fotosentez yapan deniz canlılarının ışığı kullanamamalarına neden olmaktadır. Boyalar mikrobiyal bozunmaya karşı dirençlidirler. Kimi zaman anaerobik bozunmayla beraber kanserojen madde kalıntılarına neden olup besin zincirine karışabilmektedirler [21]. Ayrıca boya içerikli akıntılarda, çeşitli akuatik mikroorganizma ve hayvan türlerine etki edebilecek çeşitli mutajenik ve teratojenik kalıntılar da bulunabilir [22].

2.1.2 Anilin mavisi

Anilin mavisi “water blue” (Şekil 2.1) ve “methyl blue” (Şekil 2.2) boyar maddelerinin bir karışımıdır veya bunlardan biridir. Anilin mavisi WS bir diğer adıdır.



Şekil 2.1 : Water blue bileşiğinin yapısı.



Şekil 2.2 : Methyl blue bileşiğinin yapısı.

Anilin mavisinin moleküler ağırlığı 737,74 g/mol'dür. UV'de dalga boyu aralığı 594-610 nm aralığındadır. Molekül formülü $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$ tür. Görünüşü morumsu koyu kahvedir.

Anilin mavisi suda çözünen bir boyar maddedir. Medikal laboratuvarlarda Candida albicans belirlenmesinde, bağ dokusu, trikrom boyamalarında, floresan mikroskopi çalışmalarında çeşitli boyamalarda, tekstil ve deri sanayinde kullanım alanı bulmaktadır [23].

Anilin mavisi suların kalitesini düşürüp, suların kullanımında istenmeyecek etkilere neden olmaktadır ve tehlikeli maddeler grubunda yer almaktadır. Anilin mavisi boyar maddesinin, mide ve bağırsak dokularında irritasyona, öksürük ve nefes darlığına, uzun süreli maruziyette kanın oksijen taşıma kabiliyetinde etkilere, dudak ve dilde mavimsi renk değişimlerine yol açtığı bilinmektedir [23]. Anilin mavisinin diğer çevresel toksisiteleri hakkındaki çalışmalar henüz yeterli değildir.

2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzey veya ara yüzey üzerinde tutunmasıdır. Adsorplanan maddeye adsorbat, tutunulan maddeye ise adsorbent veya adsorban denir. Adsorpsiyon, adsorbatın bulunduğu faza göre sıvı veya gaz adsorpsiyonu olarak da adlandırılabilir.

2.2.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon sırasında moleküller ve atomlar, adsorbent yüzeye iki farklı yolla tutunabilmektedir. Molekül ve atomların bu farklı tutunma şekilleri nedeni ile adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki türe ayrılmaktadır.

2.2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde, tutunan ve tutan maddelerin arasında van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış adı fizisorpsiyondur. Bu kuvvetler zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında, yayılan enerji mertebe olarak yoğunlaşma entalpisi ile aynıdır.

Yüzeyin üzerinde çarpma, zıplama şeklinde hareket eden moleküller, bir süre sonra enerjilerini kaybederler. Sonuç olarak tutunma olarak tanımlanabilecek bir şekilde yüzeye bağlı hale gelirler.

Fiziksel adsorpsiyonda entalpi değerleri, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklık artışı ölçülerek hesaplanabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun entalpi değerleri genel olarak 20 kJ/mol dolaylarındadır. Bu değer herhangi bir bağ parçalaması yapabilecek kuvvette değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan molekülün yapısında geri dönüşü olmayan bir bozukluk meydana gelmez [24].

2.2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmış adı kemisorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar çoğunlukla kovalent bağlar ile yüzeye tutunurlar. Adsorbat madde molekülleri veya atomları adsorbentin yüzeyinde koordinasyon sayılarını en yüksek seviyeye çıkarmaya yönelik hareket ederler.

Kimyasal adsorpsiyon ile fiziksel adsorpsiyonun entalpi değerleri karşılaştırıldığında, kimyasal adsorpsiyon entalpi değerlerinin çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu değerler 200 kJ/mol dolaylarındadır. Diğer yandan kimyasal adsorpsiyonda adsorbat atomları adsorbent yüzeyine daha yakındır.

Kimyasal adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir olaydır. Adsorbentın dönme serbestliği, adsorplanmasıyla birlikte azaldığı için ΔS değeri negatiftir. Adsorpsiyonun kendiliğinden yürüyen bir proses olması için ΔG değerinin de 0'dan küçük olması gerekmektedir. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ olduğundan, ΔH değerinin de negatif olması beklenir. Bu nedenle negatif entalpi değeri, reaksiyonun ekzotermik yapısını açıklamış olur. Adsorpsiyon entalpisi, adsorbat madde taneciklerinin adsorbent yüzeyini kaplama oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan yapılar, adsorbent yüzeyinin atomlarını doğun hale getirmek amacıyla parçalanabilmektedir [24].

2.2.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler adsorbent yüzey alanı, adsorbent gözenekliliği, adsorbatın kimyasal karakterine bağlı özellikler, pH, yüzey gerilimi, sıcaklık, polarlık, hidrofiliklik ile hidrofobiklik, ve basınç etkenleridir.

Adsorbent yüzey alanı adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerdendir. Adsorbent maddenin yüzey alanının artması sonucu, adsorbat madde ile adsorbentın temas yüzeyinde bir artış söz konusu olmaktadır. Böylelikle adsorbatın substratla karşılaşma olasılığı artmaktadır. Bu da adsorbentın yüzey alanıyla adsorpsiyon arasında bir doğru orantı oluşmasına neden olur. Aynı şekilde adsorbentın gözenekli yapısı, adsorbat molekül veya atomlarının tutunmasını kolaylaştıracadığından, adsorbent gözenekliliği arttıka adsorpsiyon miktarı artar.

Adsorbat maddenin iyon yükü ve çözünürlüğü gibi karakteristik özellikleri, adsorpsiyona etki eden diğer önemli parametrelerdir. Adsorbat maddenin anyonik ve katyonik yapıda olması çeşitli elektriksel itme ve çekme kuvvetlerini harekete geçireceğinden dolayı, nötral bileşiklerde yüklü bileşiklere kıyasla adsorpsiyon miktarı daha fazladır. Adsorbatın, zc ortamla olan bağının kuvveti adsorpsiyon miktarını büyük ölçüde etkiler. Adsorbatın çözücüdeki çözünürlüğünün fazla olması, adsorbat madde ile içinde çözündüğü çözücünün bağlarının kuvvetli olması demektir. Bu durumda, adsorbat çözünürlüğünün fazla olması, adsorbentın adsorbat

maddeyi çekmesini diğer bir deyişle tutmasını zorlaştırır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı azalır.

Ortamın pH seviyesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Çözücü ortamdaki hidrojen ve hidroksit iyonlarının fazla olması adsorpsiyona olumsuz etki etmektedir. Bunun nedeni hidrojen ve hidroksit iyonlarının substrat yüzeye bağlanma yönelimleridir. Nötral çözücü ortamlarında genellikle adsorpsiyonun daha iyi olmasının nedeni de budur.

Adsorbat madde ile adsorbent madde arasındaki yüzey gerilimi azalırsa, substrata yayılım fazlalaşır. Bir nevi yayılım yüzeyi genişletilmiş olur. Bu da adsorpsiyona pozitif etki etmektedir.

Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik karakteri, sıcaklığın adsorpsiyona etki durumunu değiştirmektedir. Adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olması durumunda sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon azalmaktadır. Prosesin endotermik olması durumunda sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon da artmaktadır.

Polar adsorbentler hidrofilik, polar olmayan adsorbentler ise hidrofobik karakterdedirler. Benzer benzeri çözer prensibine dayanarak, hidrofilik adsorbatlar hidrofilik adsorbentlerde, hidrofobik adsorbatlar ise hidrofobik adsorbentlerde daha iyi tutunabilirler.

Adsorpsiyon prosesi sıvı ve gaz fazda gerçekleştiğinden ötürü, basınç artışı ile birlikte adsorpsiyon miktarında artış olmaktadır [25].

2.2.3 Adsorpsiyon uygulamaları

Endüstride adsorpsiyonun başlıca pratik uygulamaları, endüstriyel sisteme yerleştirilme öncesi, sıvı ve gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılmaları, sıvı ve gazların kurutulması, kirliliklerinden arındırılması işlemleridir. Özellikle bu kirliliklerin biyolojik yaşam için tehlike oluşturabilmesi açısından uzaklaştırma işlemlerine tabi tutulmaları çok önemlidir. Adsorpsiyon kullanılan en önemli ayırma teknikleri, basınç salınımlı adsorpsiyon [26], çeşitli membran çalışmaları, kromatografik teknikler ve iyon değişim uygulamalarıdır. Adsorpsiyon temelli iyon değişiminde, özellikle ağır metaller ve radyoaktif atıklar etkili şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Kristal yapılu bileşiklerin olduğu çalışmalarda, kristal şeklinin biçimlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Adsorpsiyon, eser miktar

kirlilikleri uzaklaştırarak, bu kirliliklerin, kristal yapının şeklini düzgünce oluşturmasını engellemelerini önleyebilmektedir.

Adsorpsiyon yöntemi, çevre tahribatlarını aza indirmesi ve bu tahribatlardan koruması bakımından da doğa için umut verici bir uygulama haline gelmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere geliştirilen yeni, ucuz, doğaya dost ve etkili adsorbentler ile çevre dostu çalışmalar yürütülebilmektedir. Adsorpsiyon, su kirliliğinin ve hava kirliliğinin en aza indirilmesi çalışmalarında yerini almaktadır. Adsorpsiyon ile atıksuların yönetimi ve atmosfere salınan kloroflorokarbonlar gibi zararlı gazların uzaklaştırılması gibi işlemler gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanında adsorpsiyon yeni bir teknoloji olarak, ulaşım sektöründe de hava kirliliğinin önlenmesi ve klima koşullarının düzeltilmesi için parçalara uyarlanabilmektedir. Araçların egzozlarından çıkan zehirli gazların salınımlarının önlenmesinde, araç içi klimalarında iyileştirme adına ve gıda taşıyan büyük taşıtlarda gıdaların korunması nedeniyle kullanılabilmektedir.

Özetle adsorpsiyon uygulamalarına örnek olarak; sulardaki organik yapıların, kötü koku, tat ve renk veren maddelerin ayrılması, şeker ve bitkisel yağlardan renk giderme, parafinlerin ayrıştırılması, havadan çeşitli zararlı ve zehirli gazların uzaklaştırılması, nem giderme, sülfür ayrılması, reçinelerin giderilmesi, fruktoz ve glikoz ayrılması verilebilir [27].

2.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin dört basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir. İlk basamak çok hızlıdır. Bu basamakta sıvı veya gaz fazdaki adsorbat molekülleri, adsorbentin dış tabakasına yani yüzeyine yönelirler. İkinci basamakta adsorbat molekülleri, adsorbentin gözeneklerine doğru difüzlenmeye başlarlar. Üçüncü basamakta adsorbat molekülleri, adsorbent gözenekleri arasındaki boşuklardan adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye doğru difüzlenirler. Son basamakta, adsorbat molekülleri gözeneklerin yüzeyinde adsorplanırlar ve adsorpsiyon tamamlanır. Adsorpsiyon hızını genellikle ikinci veya üçüncü basamaklar belirlemektedir.

Adsorpsiyon kinetiği modellemeleri için genellikle yalancı birinci dereceden veya yalancı ikinci dereceden hız eşitlikleri (sırasıyla denklem 2.1 ve 2.2) kullanılmaktadır. Bu modellemeler, adsorpsiyon hızını, adsorpsiyonun hangi modele ve hız karakterine uyduğunu belirlemekte kullanılmaktadır [28,29].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.1)$$

q_e ; denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t ; t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 ; birinci derece hız sabiti (dk^{-1})

t ; zaman (dk)

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (2.2)$$

q_e ; denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t ; t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_2 ; ikinci derece hız sabiti ($g/(mg.dk)$)

t ; zaman (dk)

2.2.5 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun, Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° , entalpi değişimi ΔH° ve entropi değişimi ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanırken, adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişiminden yararlanılmaktadır [30]. Adsorpsiyon proseslerinin sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden yürümesi durumunda negatif ΔG° değerlerine ulaşılır. Doğrusal Arrhenius denkleminde yola çıkarak da aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanır.

Denklem 2.3, 2.4 ve 2.5, Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° , entalpi değişimi ΔH° ve entropi değişimi ΔS° hesaplanırken yararlanılan eşitlikleri; denklem 2.6 doğrusal Arrhenius eşitliğini göstermektedir. Denklem 2.5'teki Van't Hoff eşitliğine göre çizilen $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden ΔH° , kayımından ΔS° ; denklem 2.6'ya göre, çizilen $\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden ise E_a hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.3)$$

R ; ideal gaz sabiti ($8,314 J/(mol.K)$)

T ; sıcaklık (K)

K_c ; adsorpsiyon denge sabiti

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.4)$$

K_c ; adsorpsiyon denge sabiti

C_a ; adsorbatın adsorpsiyon sonrası konsantrasyonu (mg/L)

C_e ; adsorbatın denge halindeki konsantrasyonu (mg/L)

$$\ln K_c = - \Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (2.5)$$

K_c ; adsorpsiyon denge sabiti

R ; ideal gaz sabiti (8,314 J/(mol.K))

T ; sıcaklık (K)

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / (RT) \quad (2.6)$$

E_a ; aktivasyon enerjisi (J/mol)

A ; Arrhenius faktörü (g/ (mg.dk))

2.2.6 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta, adsorbatın çözeltide kalan konsantrasyonu (kütle/hacim) ile adsorbatın adsorbent üzerinde adsorplanmış miktarı (adsorbat kütlesi/adsorbent kütlesi) arasındaki dengeyi açıklayan, kantitatif ilişki gösterimleridir. Örnek olarak, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve BET izoterm modelleri verilebilir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, adsorpsiyon çalışmalarında sık kullanılan yaygın izotermilerdir [31].

2.2.6.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından sunulmuş bir adsorpsiyon izotermi modelidir. Bu izoterm, adsorbent yüzeyinde aynı enerjili belli sayıda aktif bölge olduğunu, yüzeyin kusursuzca homojen olduğunu ve adsorpsiyonun tersinir olduğunu varsayar. Bununla birlikte adsorpsiyon tek tabakalı kaplama şeklinde gerçekleşir ve adsorbent molekülünün veya atomunun tutunma kabiliyeti, diğer bölgelerin dolu veya boş olmasından etkilenmez. Dengede, doymuş noktaların hiçbirinde yeniden adsorpsiyon gerçekleşmez [32].

Denklem 2.7’de Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmış hali görülmektedir:

$$1 / q_e = 1/ (K_L \cdot q_{\max} \cdot C_e) + 1 / q_{\max} \quad (2.7)$$

q_e : dengede, gram adsorbent miktarı başına düşen adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

K_L : adsorplanabilen madde kapasitesine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

$q_{\max}$: gram adsorbent miktarı başına düşen maksimum adsorbat miktarı (mg/g)

Langmuir izotermine R_L ayırma faktörü hesaplaması (denklem 2.8) ile adsorpsiyonun karakteri hakkında bilgi edinilir.

$$R_L = 1/ (1 + K_L \cdot C_0) \quad (2.8)$$

C_0 ; adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

K_L : adsorplanabilen madde kapasitesine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

$R_L > 1$ olması durumunda adsorpsiyon kendiliğinden yürümeyen yani dışardan enerji verimi gereken, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise dışardan enerji ihtiyacı olmadan kendiliğinden yürüyen, $R_L = 0$ ise tersinmez karakterdedir [32].

2.2.6.2 Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modelinde, adsorpsiyonun heterojen bir yüzey üzerindeki farklı enerjili aktif bölgelerde gerçekleştiği varsayılır. Bu heterojenlik matematiksel olarak, Freundlich izotermi modelinde, heterojenite faktörü $1/n$ ile ifade edilir [33].

İzotermin eşitliğinin doğrusallaştırılmış hali denklem 2.9’daki gibidir:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e \quad (2.9)$$

q_e : dengede, gram adsorbent miktarı başına düşen adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

K_F : adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti (L/mg)

n : adsorpsiyon şiddetiyle alakalı Freundlich sabiti

2.3 Yeni Bir Adsorbent Olarak Manyetik Pirinç Kabuğu Külü Nanokompoziti

2.3.1 Pirinç ve pirinç kabuğu

Pirinç, çeltik bitkisinin işlenmiş hali olan buğdaygillerden bir tahıldır. Dünyada en çok ekimi yapılan tahıllardan biri olmakla birlikte, en önemli besin kaynaklarından biridir. Güney ve güneydoğu Asya ile Afrika kıtaları pirincin en yaygın yetiştiği kıtalardır. Bunda pirincin nemli iklim şartlarını sevmesi etkilidir.

Pirinç üretimi sırasında, işlenme sonucu ortaya çıkan en önemli yan ürünlerden biri, ticari değeri olmayan ve işlenen ürünün ham halinin %23'ü kadarını oluşturan pirinç kabuğudur (şekil 2.3). Pirinç kabuğu tarımsal bir atıktır. %96'sı gelişmekte olan ülkelerde olmak üzere, 100 milyon tonu bulan pirinç üretimine bakıldığında pirinç kabuğunun bir atık olarak miktarı oldukça fazladır. Normalde pirinç kabuğu bir atık olarak depolama sahalarına boşaltılsa da, bunun çevre koruma yasalarınca kısıtlamaları mevcuttur. Bu nedenle pirinç kabuğunu, fazlaca üretimi ve ucuzluğu gibi nedenlerle çeşitli adsorpsiyon çalışmalarında kullanmak, onu bir atık olarak da azaltmayı sağlayabilir ve bu atık sorununa bir çözüm olabilir [34].

Pirinç kabuğundaki başlıca yapılar, oranları pirincin yetiştiği bölgelere göre değişebilecek olan, selüloz, hemiselüloz, lignin ve silikadır. Pirinç kabuğundaki karbon ve silika bileşenlerinin fazla oranı, onu adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilecek, ucuz ve pratik bir adsorbent haline getirmektedir.



Şekil 2.3 : Pirinç kabuklarından bir görüntü.

2.3.2 Pirinç kabuğu külü

Pirinç kabuğunun belli derecelerde yakılması sonucu pirinç kabuğu külü elde edilmektedir. Pirinç kabuğu yakıldığında, kabuğun kütlege yaklaşık %20'si kül olarak kalmaktadır. Yakılma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak külün rengi siyah, gri ve beyaz renklerde olabilmektedir. Örneğin 500 °C'de 5 saat yakılan bir kül gri renkte iken, aynı sürede 800 °C'de yakılan külün rengi beyazdır.

Pirinç kabuğu külü yaklaşık %95 oranında silis içerikli bir yapıdan meydana gelmektedir. Bu yüksek orandaki silis içeriği nedeni ile pirinç kabuğu külü, aktif silika, silikon karbür, silikon nitrit ve silika jel gibi silisyum içerikli maddelerin üretiminde bir kaynak olarak kullanılmaktadır [35, 36].

2.3.3 Manyetik pirinç kabuğu külü nanokompoziti

Fazlardan en az bir tanesinin nano boyutlarda olduğu kompozitler nanokompozitlerdir. Günümüzde yenilikçi bir teknoloji olarak manyetik partiküllerin özelliklerini çeşitli adsorbentlerle birleştirerek nanokompozitler hazırlamak popüler olarak adsorpsiyon uygulamalarında yerini almaktadır. Manyetik özellikle desteklenen nanokompozit adsorbentler, sulu ortamlardan çeşitli metal ve organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir. Bu adsorbentler, yeterli kuvvetteki mıknatıslarla çekerek ayırma veya süzme işlemleri ile ortamdan kolayca izole edilebilirler.

Bu çalışmada kullanılan manyetik pirinç kabuğu külü nanokompoziti Fe_3O_4 – RHA rahat ulaşılabilirliği, ucuzluğu, basit ve temiz çalışılabilirliği, uygulamadaki başarısı ve kolay ayrılabilmesi gibi özellikleri ile yeni ve etkili manyetik nanokompozit adsorbentler arasında yer alabilecek niteliktedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Anilin mavisi

Çalışmada kullanılan su kirletici boyar madde anilin mavisi Merck firmasından tedarik edildi. Anilin mavisi suda çözünen bir boya olduğundan direkt olarak suda çözülerek kullanıldı.

3.1.2 Hidroklorik asit, %37 HCl

%37 HCl Honeywell firmasından tedarik edildi. HCl, pirinç kabuklarını safsızlıklardan arındırmak için kullanıldı.

3.1.3 Demir (II) ve demir (III) bileşikleri

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği VWR Chemicals firmasından, FeCl_3 (susuz) ise Merck firmasından tedarik edildi. Bu bileşikler Fe_3O_4 -RHA nanokompoziti hazırlanırken kullanıldı.

3.1.4 Potasyum hidroksit, KOH

KOH, J.T. Baker firmasından tedarik edildi. KOH bazı, Fe_3O_4 -RHA nanokompoziti hazırlanırken, demir çöktürme işleminde kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 UV-Vis spektrofotometre

Anilin mavisi çözeltilerinin konsantrasyon hesaplarının yapılabilmesi için gerekli absorbans okumaları, PG Instruments markalı UV-Vis spektrofotometre cihazı ile yapıldı. Okumalar anilin mavisinin maksimum absorbans değerini verdiği 600 nm dalga boyunda gerçekleştirildi.

3.2.2 Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR)

Thermo marka FTIR cihazı, Fe_3O_4 -RHA nanokompozitinin karakterizasyonunda ve adsorpsiyon sonrası adsorbentin yapısının incelenmesinde kullanıldı.

3.2.3 Kül fırını

Pirinç kabuklarının 800 °C’de 5 saatte kül edilmesi için Magma Therm MT1105 kül fırını kullanıldı.

3.2.4 pH metre

Çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü için VTW pH 720 I marka pH ölçer kullanıldı.

3.2.5 Su banyolu çalkalayıcı

Adsorpsiyona bırakılan çözeltilerin çalkalanması için Julaba SW22 su banyolu çalkalayıcı kullanıldı.

3.2.6 Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Fe_3O_4 -RHA nanokompoziti hazırlanırken, ARED markalı yüksek güçlü manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

3.2.7 Hassas terazi

Kullanılan madde ve kimyasalların kütlelerinin ölçümü için PRECISA marka LS 220A model hassas terazi kullanıldı.

3.3 Çözeltilerin Hazırlanışı

Anilin mavisi stok çözeltisi 250 mg/L olacak şekilde hazırlandı. Stok çözeltiden seyreltmeyle, kalibrasyonda ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 20-200 mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı.

HCl çözeltisi 0,1 mol/L olacak şekilde hazırlandı. Bunun için 12.06 mol/L HCl çözeltisinden yaklaşık 1,7 mL çekilerek 200 mL’ye seyreltildi.

KOH çözeltisi 0,5 mol/L olacak şekilde hazırlandı. Bunun için 14,03 g KOH tartılarak, 500 mL suda çözüldü.

3.4 Fe₃O₄-RHA Nanokompozitinin Hazırlanışı

3.4.1 Pirinç kabuğu külünün eldesi

Çalışmada Ege Bölgesi'nde yetişen pirinç kabukları kullanıldı. Pirinç kabukları safsızlıklarının giderilmesi için distile su ile yıkandı. Daha sonra 200 mL 0,1 M HCl içinde 76 saat bekletildi. Süre sonunda pirinç kabukları, olası klor iyonlarının giderilmesi için su ile tekrar yıkandı. Bol su ile yıkanan pirinç kabukları, kurumaları için oda sıcaklığında bırakıldılar.

Kuruyan pirinç kabukları porselen bir krozede, 5 saat süreyle 800 °C'de kül edildi. Kül beklendiği üzere beyaz olarak elde edildi. Kül edilmeden önceki pirinç kabukları ile külün kütleleri karşılaştırıldığında %82,4 kadar kütle kaybı olduğu hesaplandı. Bu durumda pirinç kabuklarının başlangıç kütlelerinin %17,6'sı kadar beyaz pirinç kabuğu külü elde edilmiş oldu.

Şekil 3.1'de pirinç kabuğu külünün görüntüsü görülmektedir:



Şekil 3.1 : Elde edilen pirinç kabuğu külü.

3.4.2 Klden kompozit hazırlanışı

FeSO₄.7H₂O bileşğinden 27,80 g ve FeCl₃ bileşğinden 16,22 g tartıldı. Her ikisi de 50 mL suda çözüldü. FeSO₄.7H₂O çzltisinden 10 mL, FeCl₃ çzltisinden 20 mL çekildi ve 3,3 g pirinç kabuğunun bulunduğ 400 mL'lik behere konuldu. Beherdeki karışım manyetik karıştırcılı ısıtıcı üzerine konuldu ve içerisine balık atıldı. Karışım 70 °C'ye kadar ısıtıldı. İçerisine 250 mL 0,5 M KOH çzltisi damla damla eklendi.

Demir iyonlarının kl üzerine çöktürülmesi sonucunda, karışımın bulunduğ beher ısıtıcıdan alınıp soğumaya bırakıldı. Kln çktğ kısma mıknatıs tutularak kompozitin manyetik özellik kazanıp kazanmadığ kontrol edildi. Mıknatısın kompoziti çekmesi sonucu manyetik kompozitin elde edildiğ anlaşıldı.

Karışım süzgeç kağıdında süzülerek, üstte kalan kahverengi çökelek kurumaya bırakıldı. Süzgeç kağıdının üzerinde kuruyan toz şeklindeki katı Fe₃O₄-RHA, kağıttan dikkatlice kazındı (Şekil 3.2). Son olarak toz karıştırılıp ezilerek homojenlik sağlandı. Kompozitin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası yapısal incelemeleri FTIR ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.2 : Süzgeç kağıdından kazınmış Fe₃O₄-RHA.

3.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Öncelikle ölçüm koşullarının belirlenmesi için 100 mg/L anilin mavisinin absorbansı ölçüldü. Maksimum absorbans 600 nm değerinde görüldüğü için çalışmalarda ölçümler 600 nm dalga boyunda gerçekleştirildi. Sonra anilin mavisi çözeltilerinin pH'ı 2, 4, 6, 8, 10 ve kendi orijinal pH'ı 5,5 olmak üzere ayarlanarak, diğer koşulları sabit olmak üzere adsorpsiyona bırakıldı. Kendi pH'ında maksimum adsorpsiyon değerine ulaştığı için tüm çalışmalar orijinal pH'ta gerçekleştirildi. Daha sonra 100, 150 ve 200 rpm olmak üzere değişik çalkalama hızlarındaki adsorpsiyonlar gözlemlendi.

Zamana bağlı değişken anilin mavi konsantrasyonlarının etkisini incelemek üzere, 20, 40, 60, 80, 100 ve 200 mg/L anilin mavisi çözeltileri içerlerine 0,1 g Fe₃O₄-RHA konulduktan sonra, 25 °C'de 200 rpm hızda sürekli çalkalanarak adsorpsiyona bırakıldı. 240. dakikaya kadar her birinden örnekler alınıp absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldü ve t anındaki adsorpsiyon sonrası konsantrasyonları hesaplandı. Her konsantrasyon için, her t anındaki adsorpsiyon kapasiteleri (q_t) belirlendikten sonra, $q_t - t$ grafiği çizildi.

Diğer bir değişken parametre çalışması olarak, içerlerine 0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1 g Fe₃O₄-RHA konulmuş, her biri 100 mg/L olan dört ayrı anilin mavisi çözeltisi, 25 °C'de 200 rpm hızda sürekli çalkalanarak adsorpsiyona bırakıldı. Her bir çözelti için, 150. dakikaya kadar giden q_t ler hesaplanarak, $q_t - t$ grafiği çizildi.

Bir sonraki çalışmada üç tane 100 mg/L anilin mavisi çözeltileri, 25, 35 ve 45 °C'de, içerlerine 0,1 g Fe₃O₄-RHA konularak, 200 rpm hızda sürekli çalkalanarak adsorpsiyona bırakıldı. Her bir çözelti için 30, 60 ve 90. dakikalardaki q_t ler hesaplanarak $q_t - t$ grafiği çizildi.

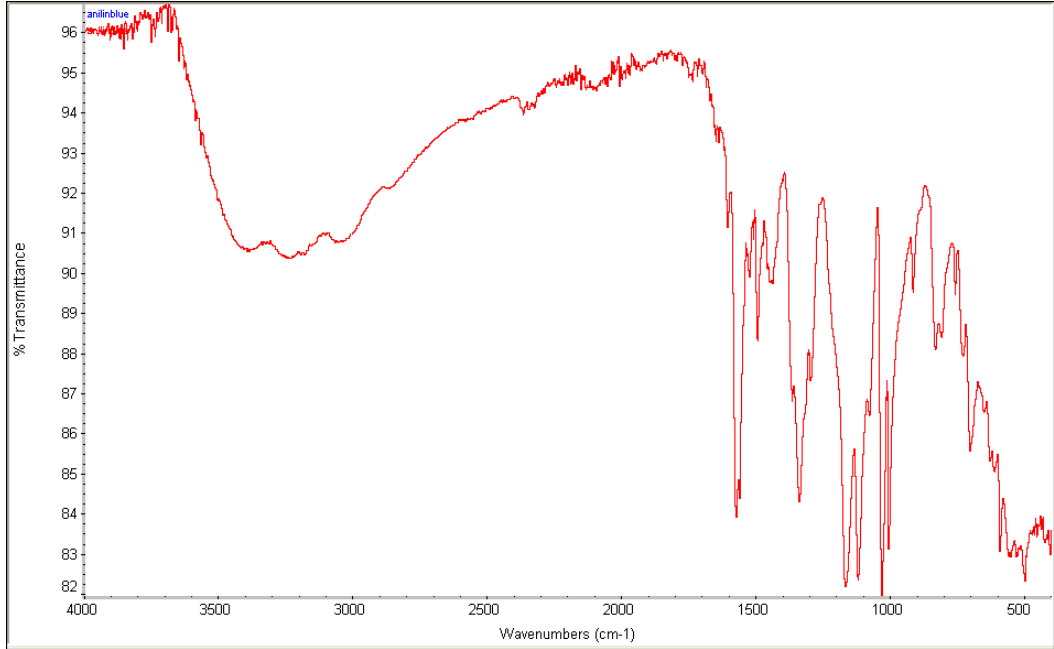
Tüm bu verilerden yararlanarak adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelendi. Çizilen grafikler ve yapılan hesaplamalar sonucunda yalancı ikinci derece hız sabiti ile termodinamik parametre değerleri belirlendi.

Son olarak adsorpsiyonun karakterini daha iyi anlayabilmek adına eldeki verilerden yararlanarak Langmuir ve Freundlich izotermilerinin doğrusal grafik modellemeleri çizildi.

4. SONUÇLAR

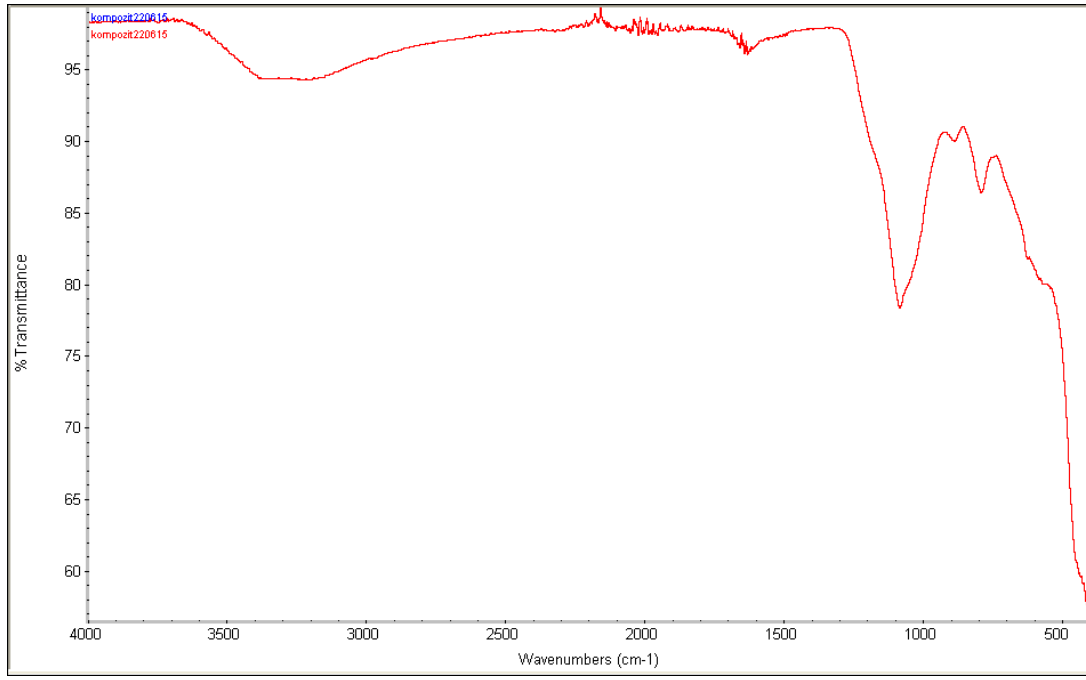
4.1 FTIR Analizleri

Çalışmada anilin mavisinin, kompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası hallerinin IR spektrumları alındı. Şekil 4.1’de anilin mavisinin IR pikleri, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te Fe₃O₄-RHA nanokompozitin sırasıyla adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası hallerinin IR pikleri görülmektedir.

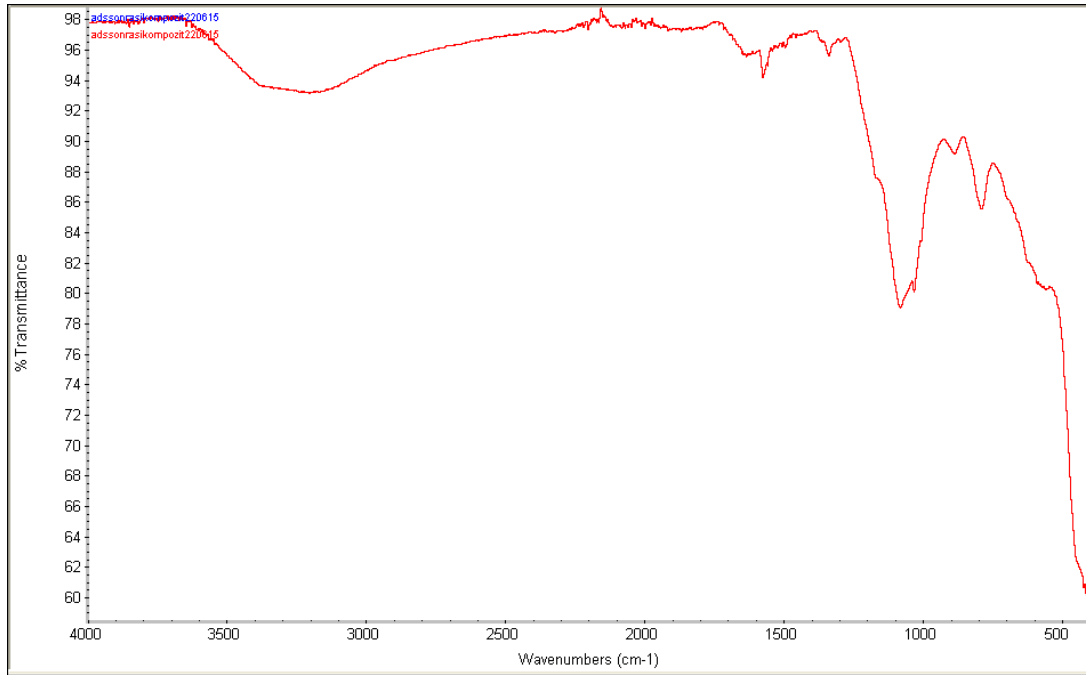


Şekil 4.1 : Anilin mavisinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.1’deki spektrumda görülen $\sim 3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki 3 boyunlu pik, boyanın yapısında bulunan N-H bağlarına ait gerilim titreşimleridir. 1580 cm^{-1} yakınlarındaki pik aromatik halkalara ait karakteristik C=C gerilim titreşimlerinden kaynaklı piktir. $\sim 1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C-H bağlarından kaynaklı eğilme pikleridir. $\sim 1360\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C-N gerilmelerine aittir [37].



Şekil 4.2 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ 'nın adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu.



Şekil 4.3 : $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ 'nın adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.

Şekil 4.2’de $\sim 3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülen pikler silanol (Si-O-H) yapılarına bağlı OH gerilim titreşimleridir. $\sim 1100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pik, Si-O bağlarının (Si-O-Si) karakteristik, simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleridir. $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ kadar uzanan bölümdeki hareketlenmeler de yine Si bağlarından kaynaklıdır [38].

Şekil 4.3'teki spektrumda, 1580 cm^{-1} yakınlarında gelen pik, anilin mavisindeki aromatik halkaların C=C konjüge bağlarından gelen piktir. Ayrıca şekil 4.2'deki spektrumda, 1100 cm^{-1} civarındaki pikin, şekil 4.3'teki spektrumda 2 boyunlu hale gelmesinin nedeni, anilin mavisindeki C-N bağ pikinin o dolaylarda gelmesidir.

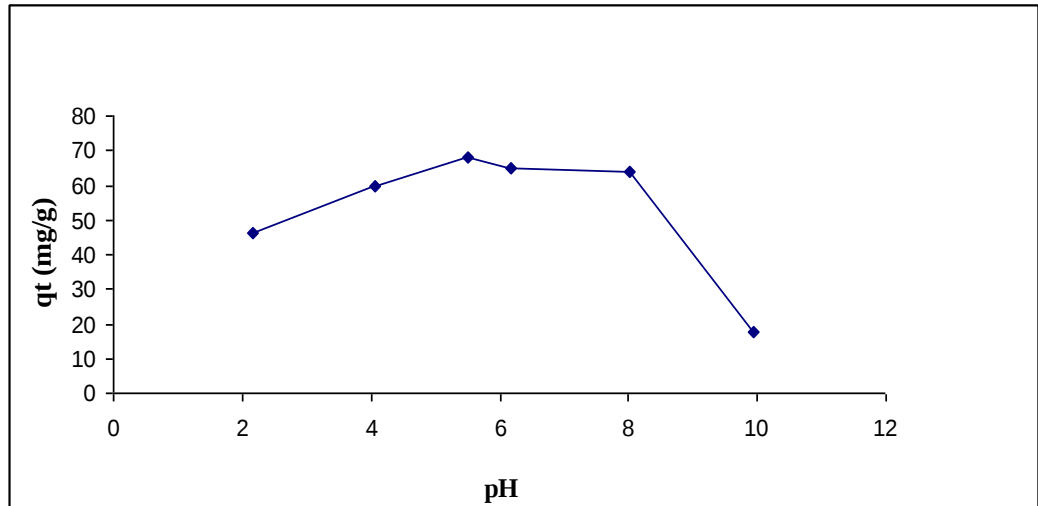
Sonuç olarak spektrumlar karşılaştırıldığında, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ adsorbentinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumlarının bazı farklar içerdiği, bundan dolayı anilin mavisinin adsorbent üzerinde tutunduğu; piklerin pozisyonlarında bir kayma olmadığı için adsorpsiyonun kimyasal değil fiziksel olduğu anlaşıldı.

4.2 Adsorpsiyon Deneyleri

4.2.1 pH taraması

Deneylerin başlangıcında ortam pH'ının adsorpsiyona etkisi ve en uygun pH'ının bulunması için 100 mg/L anilin mavisi çözeltisi hazırlandı ve pH ölçümü yapıldı. pH'ın 5,5 olduğu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ adsorbentinin eklenmesinden sonra pH'da dikkate değer bir değişim olmadığı belirlendikten sonra orijinal pH 5,5 olarak kaydedildi. Daha sonra pH'ı 2, 4, 6, 8, 10 ve 5,5 olan çözeltilerdeki adsorpsiyon miktarlarına bakıldı.

Şekil 4.4'teki grafikte, t anında g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ başına düşen adsorplanmış anilin mavisi mg miktarının (q_t), pH'a bağlı değişimi görülmektedir.



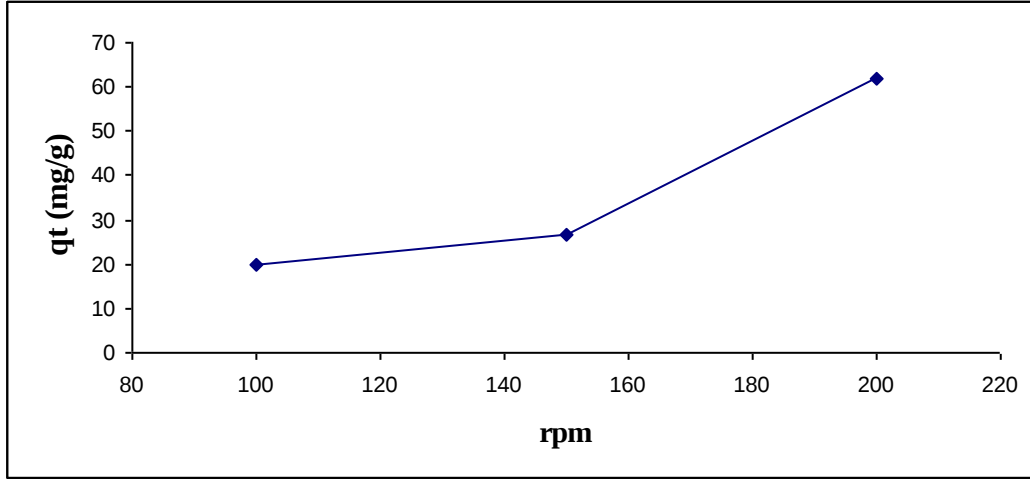
Şekil 4.4 : Adsorplanmış anilin mavisi miktarının pH'a karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu= 100 mg/L , adsorbent= $0,1\text{ g}$, $t=30\text{ dk}$, çalkalama hızı= 200 rpm , $T=25\text{ }^\circ\text{C}$).

Grafiğe göre maksimum adsorpsiyon, orijinal pH olan 5,5'te 68,00 mg/g olarak gözlemlendi. Bu nedenle diğer deneyler orijinal pH değeri 5,5'te gerçekleştirildi.

4.2.2 Çalkalama hızı seçimi

Bu çalışmada 100 mg/L anilin mavisi çözeltisi 100, 150 ve 200 rpm hızda çalkalanarak adsorpsiyona bırakıldı.

Şekil 4.5'teki grafikte, t anında g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ başına düşen adsorplanmış anilin mavisi mg miktarının (q_t), çalkalama hızına bağlı değişimi görülmektedir.



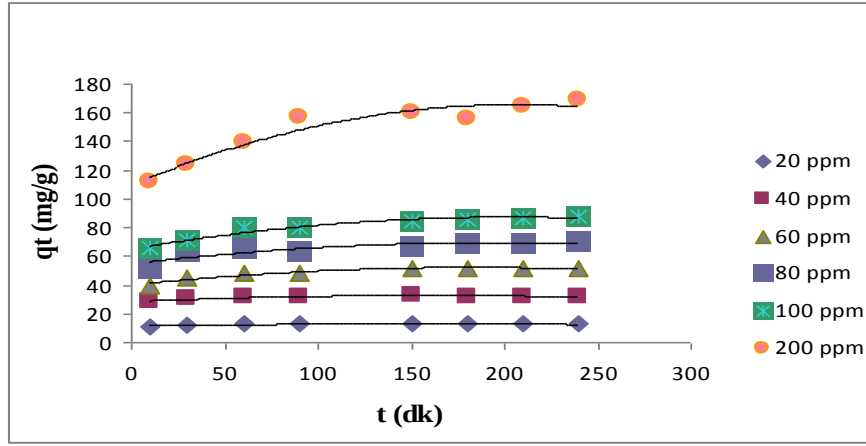
Şekil 4.5 : Adsorplanmış anilin mavisi miktarının çalkalama hızına karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, t=30 dk, T=25 °C).

Sonuç olarak 62,06 mg/g olarak, 200 rpm'de maksimum adsorpsiyon belirlendi. Diğer deneylerde çalkalama işlemi 200 rpm hız kullanılarak gerçekleştirildi.

4.2.3 Anilin mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Bu deneyde 20, 40, 60, 80, 100 ve 200 mg/L anilin mavisi çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyona bırakıldı.

Şekil 4.6'daki grafikte, her bir konsantrasyon için, t anında g $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RHA}$ başına düşen adsorplanmış anilin mavisi mg miktarının (q_t), zamana bağlı değişimi görülmektedir.



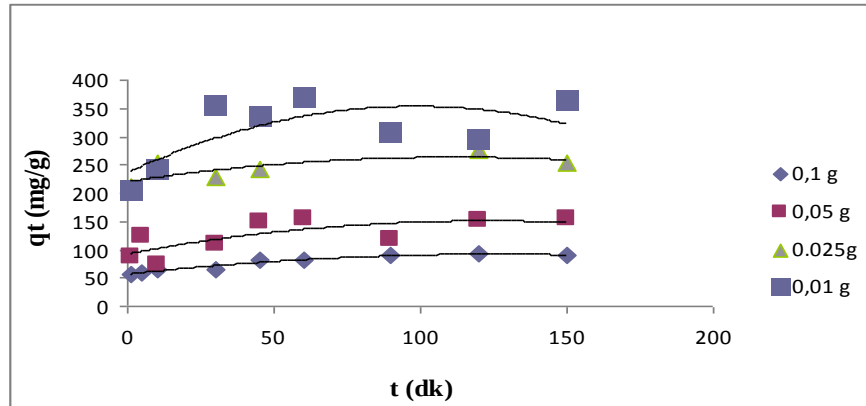
Şekil 4.6 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanmış anilin mavisinin miktarının zamana karşı grafiği (adsorbent=0,1 g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C)

Sonuç olarak anilin mavisinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görüldü. Küçükten büyüğe konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyon değerleri, sırasıyla 12,99; 32,86; 52,06; 69,9; 87,93 ve 169,28 olarak hesaplandı.

4.2.4 Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi

Bu deneyde, Fe₃O₄-RHA adsorbenti 0,01; 0,025; 0,05 ve 0,1 g olarak tartılarak, 100 mg/L çözeltiler içine konuldu ve çözeltiler adsorpsiyona bırakıldı.

Şekil 4.7'deki grafikte, her bir Fe₃O₄-RHA miktarı için, t anında g Fe₃O₄-RHA başına düşen adsorplanmış anilin mavisinin mg miktarının (q_t), zamana bağlı değişimi görülmektedir.



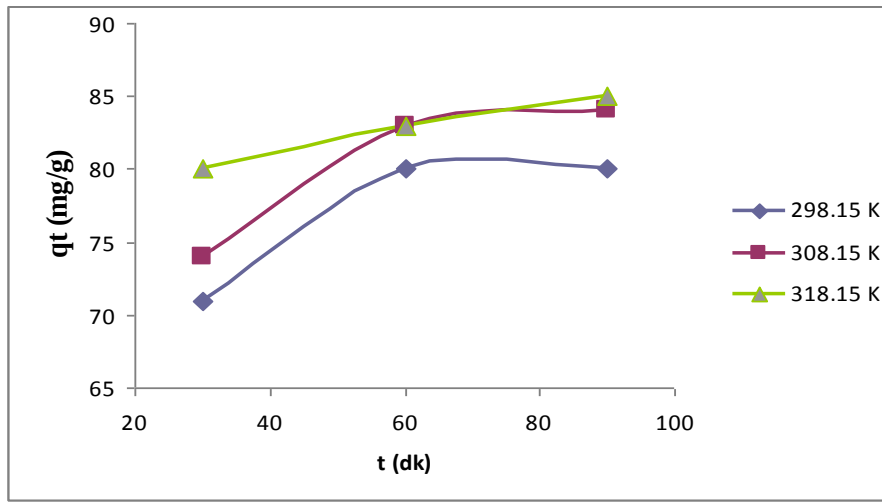
Şekil 4.7 : Farklı Fe₃O₄-RHA miktarları için, adsorplanmış anilin mavisinin miktarının zamana karşı grafiği (anilin mavisinin başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).

Sonuç olarak Fe_3O_4 -RHA miktarı azaldıkça, gram Fe_3O_4 -RHA başına düşen anilin mavisi miktarının (q_t) arttığı anlaşıldı. 0,1 g Fe_3O_4 -RHA için maksimum adsorpsiyonun 94,00 mg/g olduğu belirlendi.

4.2.5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Bu deneyde 100 mg/L anilin mavisi çözeltileri, sıcaklık 25, 35 ve 45 °C (298,15; 308,15; 318,15 K) olacak şekilde ayarlanarak adsorpsiyona bırakıldı.

Şekil 4.8'deki grafikte, her bir sıcaklık için, t anında g Fe_3O_4 -RHA başına düşen adsorplanmış anilin mavisi mg miktarının (q_t), zamana bağlı değişimi görülmektedir.



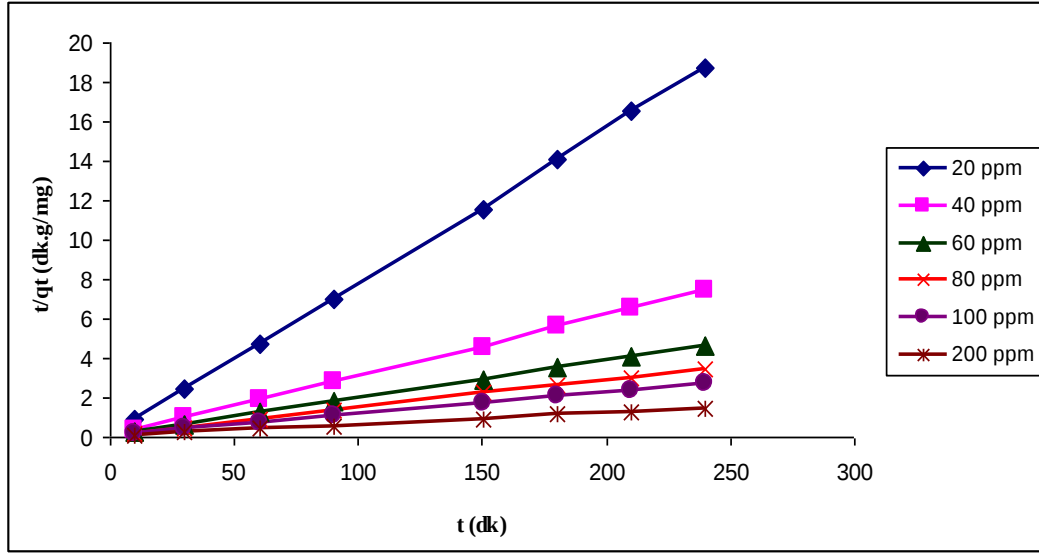
Şekil 4.8 : Farklı sıcaklıklar için, adsorplanmış anilin mavisi miktarının zamana karşı grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, çalkama hızı=200 rpm).

Sonuç olarak sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı belirlendi. Bu nedenle adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğu anlaşıldı. Maksimum adsorpsiyon değeri 85,00 mg/g olarak 318,15 K (45 °C) sıcaklığında yakalandı.

4.2.6 Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplamaları

Adsorpsiyon kapasiteleri belirlenirken elde edilen veriler sonucu adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece hız denkleminde uydu. Denklem 2.2'deki eşitliğe göre, farklı anilin mavisi başlangıç konsantrasyonları, adsorbent miktarları ve sıcaklıklara bağlı, t/q_t 'ye karşı t grafikleri çizildi (Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11). Grafiklerin eğiminden $1/q_e$, kayımından ikinci derece hız sabiti k_2 'ler hesaplandı (Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3).

4.2.6.1 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı anilin mavisi başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması



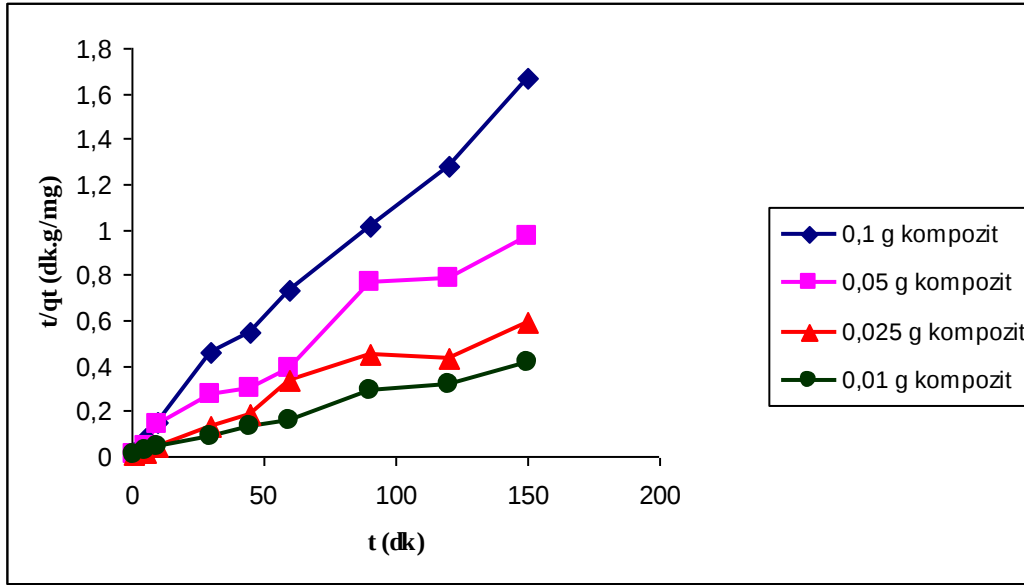
Şekil 4.9 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için yalancı ikinci derece hız denklemini grafiği (adsorbent=0,1 g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).

Çizelge 4.1 : Farklı başlangıç konsantrasyonları için kinetik parametreler (adsorbent=0,1g, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).

Anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	k_2 (g/(mg.dk))	q_e (mg/g)	R^2
20	$8,21 \times 10^{-2}$	12,84	0,9998
40	$2,42 \times 10^{-2}$	32,47	0,9980
60	$3,67 \times 10^{-3}$	52,91	0,9996
80	$2,64 \times 10^{-3}$	70,92	0,9992
100	$1,52 \times 10^{-3}$	90,10	0,9993
200	$0,54 \times 10^{-3}$	172,41	0,9971

Sonuç olarak dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin anilin mavisinin başlangıç konsantrasyonundaki yükselişle arttığı, k_2 hız sabitinin tam tersi olarak konsantrasyon arttıkça azaldığı görüldü.

4.2.6.2 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı Fe₃O₄-RHA miktarlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması



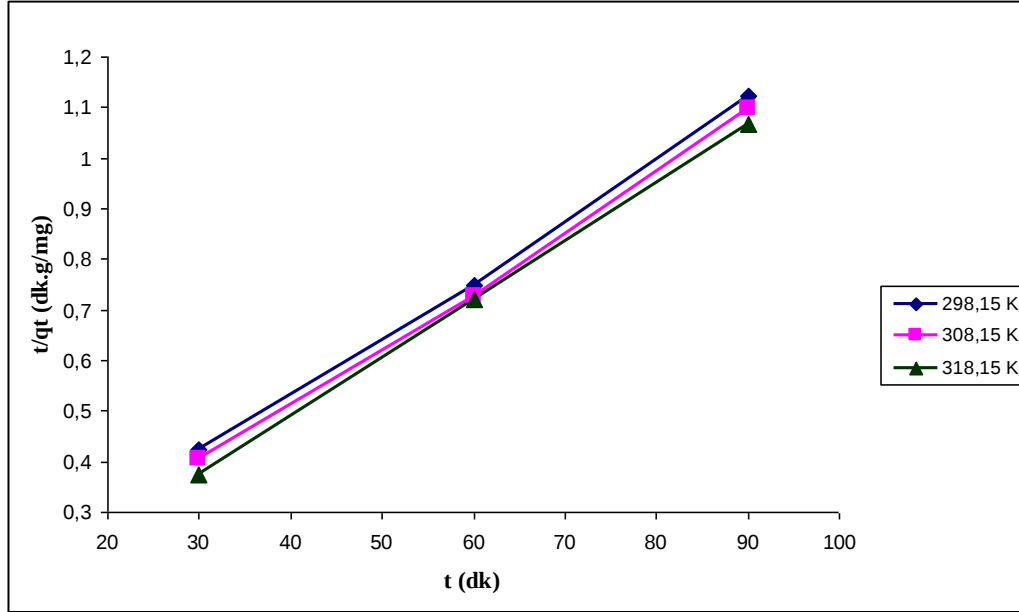
Şekil 4.10 : Farklı Fe₃O₄-RHA miktarları için yalancı ikinci derece hız denklemini grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L , çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).

Çizelge 4.2 : Farklı Fe₃O₄-RHA miktarları için kinetik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, çalkalama hızı=200 rpm, T=25 °C).

Fe ₃ O ₄ -RHA miktarı (g)	k ₂ (g/(mg.dk))	q _e (mg/g)	R ²
0,01	7,92x10 ⁻⁵	370,37	0,9888
0,025	0,97x10 ⁻³	250,00	0,9562
0,05	1,09x10 ⁻³	153,85	0,9686
0,1	1,96x10 ⁻³	94,34	0,9939

Sonuç olarak dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin Fe₃O₄-RHA miktarındaki yükselişle azaldığı, k₂ hız sabitinin ise Fe₃O₄-RHA miktarındaki yükselişle arttığı görüldü.

4.2.6.3 Yalancı ikinci derece hız denkleminin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecine uygulanması



Şekil 4.11 : Farklı sıcaklıklar için yalancı ikinci derece hız denklemini grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, çalkama hızı=200 rpm).

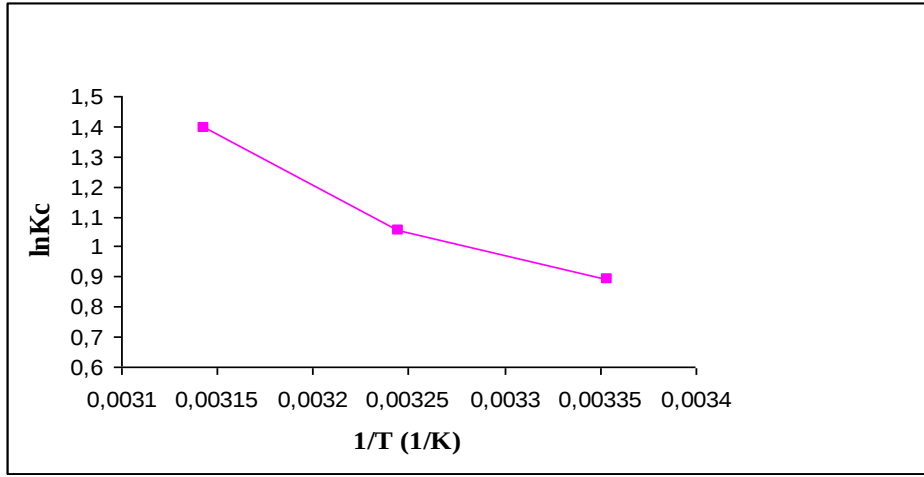
Çizelge 4.3 : Farklı sıcaklıklar için kinetik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=1g çalkalama hızı=200 rpm).

T (K)	k_2 (g/(mg.dk))	q_e (mg/g)	R^2
298,15	$2,08 \times 10^{-3}$	85,47	0,9985
308,15	$2,69 \times 10^{-3}$	86,21	0,9982
318,15	$4,72 \times 10^{-3}$	86,96	1,0000

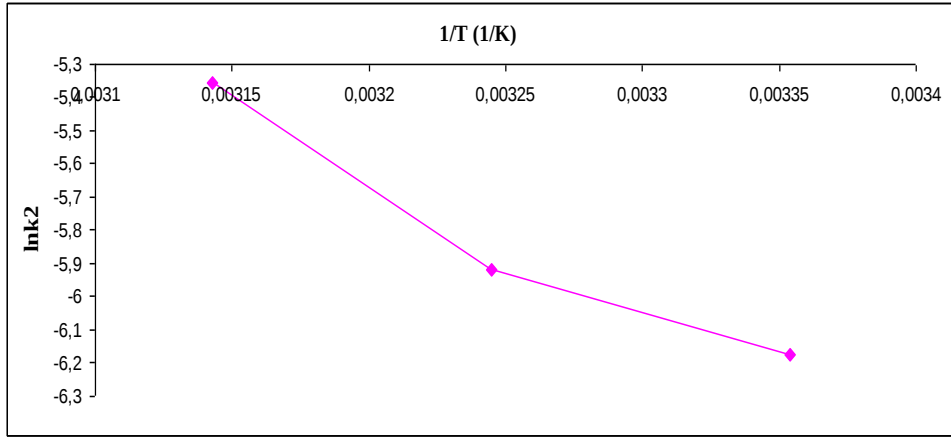
Sonuç olarak dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin ve k_2 hız sabitinin, artan sıcaklık ile birlikte arttığı görüldü.

4.2.7 Adsorpsiyon termodinamiğinin hesaplamaları

Denklem 2.4'ten yararlanılarak 100 mg/L anilin mavisi çözeltisi için farklı sıcaklıklardaki K_c 'ler bulundu. Daha sonra denklem 2.3'te yerine konarak ΔG° hesaplandı. Denklem 2.5'ten yararlanılarak çizilen $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin (Şekil 4.12) eğiminden ΔH° , kayımından ise ΔS° hesaplandı. Denklem 2.6'dan yararlanılarak çizilen $\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin (Şekil 4.13) eğiminden aktivasyon enerjisi E_a hesaplandı. Tüm termodinamik parametreler Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.12 : $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, $t=30$ dk, çalkama hızı=200 rpm).



Şekil 4.13 : $\ln K_2$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=0,1 g, $t=30$ dk, çalkama hızı=200 rpm).

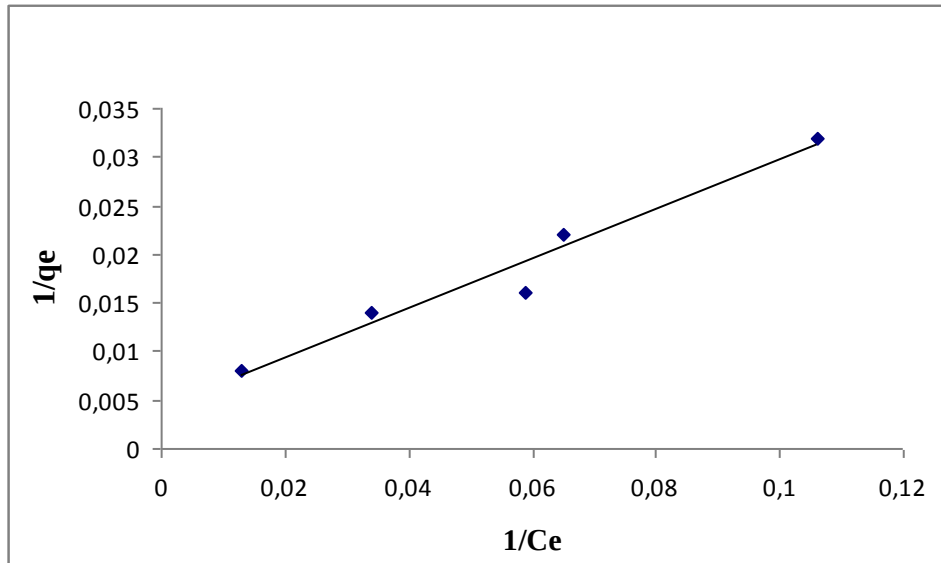
Çizelge 4.4 : Farklı sıcaklıklar için termodinamik parametreler (anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu=100 mg/L, adsorbent=1 g, $t=30$ dk, çalkama hızı=200 rpm)

T (K)	K_c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/(mol.K))	E_a (kJ/mol)
298,15	2,44	-2,21			
308,15	2,87	-2,70	19,70	73,21	32,13
318,15	4,03	-3,69			

Sonuç olarak negatif ΔG° değerlerinin eldesiyle adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu, ΔH° 'nin pozitif olması ile adsorpsiyonun endotermik olduğu, 40 kJ/mol'den daha az olan aktivasyon enerjisi ile adsorpsiyonun fiziksel olduğu anlaşıldı.

4.2.8 Adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması

Langmuir adsorpsiyon izotermine sabitleri denklem 2.7'den yararlanılarak çizilen $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinin (Şekil 4.14) eğim ve kayımından hesaplandı. Denklem 2.8 kullanılarak R_L bulundu. Freundlich izotermine sabitleri denklem 2.9'dan yararlanılarak çizilen $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğinin (Şekil 4.15) eğim ve kayımından hesaplandı. Langmuir ve Freundlich izotermine sabitleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

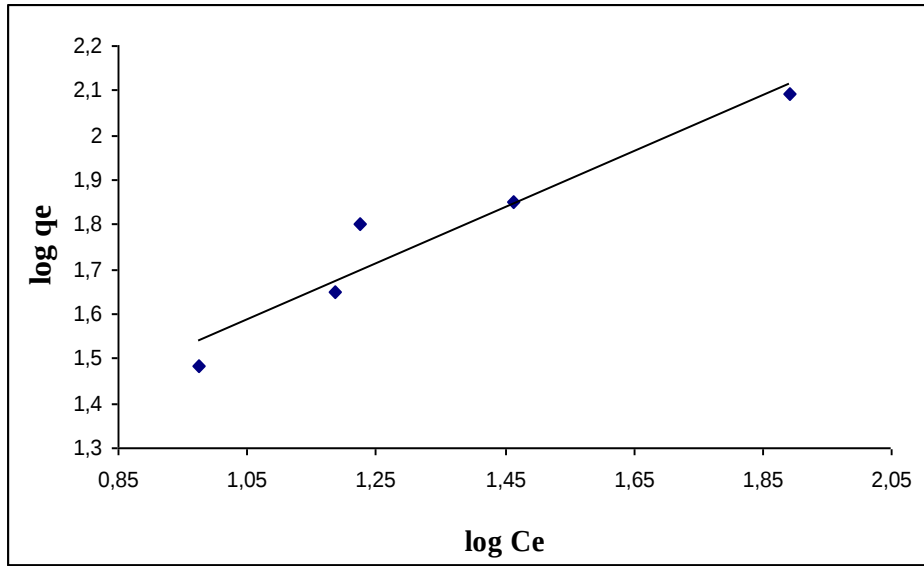


Şekil 4.14 : Langmuir izoterm grafiği (adsorbent=0,1 g, T= 25°C)

Çizelge 4.5 : Langmuir izoterm sabitleri (adsorbent=0,1 g, T= 25°C)

LANGMUIR İZOTERMİ	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
	232,56	0,017	0,228	0,9574

Sonuç olarak yüksek R^2 değeri ile adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu saptandı. İzoterme göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 232,56 mg/g bulundu. R_L değeri 0 ile 1 arasında çıktığı için adsorpsiyonun dışardan enerji almadan gerçekleşebilecek karakterde olduğu öngörüldü.



Şekil 4.15 : Freundlich izoterm grafiği (adsorbent=0,1 g, T= 25°C)

Çizelge 4.6 : Freundlich izoterm sabitleri (adsorbent=0,1 g, T= 25°C)

FREUNDLICH İZOTERMİ	n	K _F (L/g)	R ²
	1,60	8,582	0,9282

Sonuç olarak R² değerinin makul olmasıyla, adsorpsiyon datalarının Freundlich izoterm modeline de uyduğu saptandı. Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich K_F sabiti 8,582 L/g bulundu. 1'e yakın n değerinin bulunması ile adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu anlaşıldı. Bu durumda adsorbat anilin mavisi ile adsorbent Fe₃O₄-RHA arasındaki bağların zayıf bağlar olduğu ve bu kuvvetlerin Van der Waals kuvvetleri olduğu öngörüldü.

5. YORUM VE TARTIŞMA

5.1 Çalışma Sonuçlarının Yorumlanması

Bu çalışmanın amacı, tekstil ve ilaç gibi büyük endüstrilerde boyar madde olarak kullanılan ve endüstri atıksularıyla beraber sulara karışarak su kirliliğine neden olan anilin mavisi boyasının sulu ortamlardan uzaklaştırılabilmesi için etkili bir adsorbent üretmek ve bu adsorbentin çalışmasına etki edebilecek parametrelerin araştırılması idi.

Çalışmada yeni bir adsorbent olarak Fe_3O_4 -RHA manyetik nanokompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbentin yapısı hakkında veriler elde etmek adına FTIR analizi yapılmıştır. Yüksek konsantrasyonlu bir anilin mavisi çözeltisi içerisine ufak bir miktar dahi üretilen kompozitten konulması sonucunda mavi rengin gözle görülür şekilde çokça soluklaşmasıyla, kompozitin anilin mavisini tutma eğiliminin ve ilgisinin fazla olduğu ve çalışmanın amacı için uygun olduğu anlaşılmıştır.

Anilin mavisinin UV-Vis bölgede verdiği maksimum absorbans pikinin belirlenmesi ile beraber ölçüm çalışmalarına başlanmıştır. Adsorpsiyona etkilerini belirlemek adına, pH taraması ve çalkalama hızının incelenmesi ardından, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği orijinal pH (5,5) ve 200 rpm hızda çalışılmaya karar verilmiştir. Daha sonra anilin mavisi başlangıç konsantrasyonun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

Anilin mavisinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça, gram adsorbent başına düşen adsorplanmış anilin mavisi miktarının arttığı görülmüştür. Bu beklenen bir netice olmuştur; çünkü adsorbentin adsorbata olan ilgisi fazladır ve ortamda anilin mavisi miktarı arttıkça adsorbent daha fazla adsorbat yakalamıştır.

İkinci olarak adsorbent mikarı arttıkça, gram adsorbent başına düşen anilin mavisi miktarı azalmıştır. Bu da beklenen bir netice olmuştur; çünkü adsorbentin çok küçük miktarları (0,01 g gibi) bile çok yüksek derecede anilin mavisi çekim gücüne sahiptir. Dolayısı ile performans açısından her biri kuvvetli olan farklı miktar

adsorbentlerin gramı arttıkça, adsorplanan anilin mavisi mg / adsorbent miktarı g (q_t) eşitliğinin paydası artarak, q_t değeri düşmüştür.

Üçüncü olarak, sıcaklık arttıkça adsorplanan anilin mavisi miktarında bir artış yakalanmıştır. Bunun sonucunda adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğu anlaşılmıştır.

Elde edilen veriler yalancı ikinci derece hız denklemi eşitliklerine uymuştur ve adsorpsiyona etki eden parametreler için hız sabitleri (k_2) hesaplanmıştır. Adsorbent miktarı fazlalaştıkça ve sıcaklık arttıkça reaksiyonun daha çabuk gerçekleştiği ve anilin mavisi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun yavaş ilerlediği sonuçları çıkarılmıştır.

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasıyla reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ($\Delta G^\circ < 0$), endotermik olduğu ($\Delta H^\circ > 0$) ve fiziksel adsorpsiyon olduğu ($E_a < \sim 40$ kJ/mol) olduğu çıkarımları yapılmıştır.

Elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermelerinin denklemlerine uygulanması ve grafiklerine aktarılması ile, adsorpsiyonun karakterinin her iki modele de uygun olduğu görülmüştür. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 232,56 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.2 Sonuçların Diğer Literatür Verileriyle Karşılaştırılması

Anilin mavisinin sulu ortamlardan uzaklaştırılması adına daha önce yapılmış adsorpsiyon çalışmalarında pirinç kabuğu karbonu [39], Prosopis Juliflora karbon/Ca/aljinat polimer kompozit taneleri [40], sodyum tetraborat ile modifiye edilmiş ve edilmemiş Kaolinit kili [23], ölü Aspergillus fumigatus biyokütlesi [41] ve manyetik özellik kazandırılmış ekmek mayası hücreleri [42] kullanılmıştır. Literatürlerde kullanılan adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon karakterleri hakkındaki bilgilere bakıldığında (Çizelge 5.1), Fe_3O_4 -RHA'nın adsorpsiyon kapasitesinin 42 nolu makaledeki adsorbent hariç diğer adsorbentlere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Kinetik ve termodinamik parametrelerle çalışılıp, adsorpsiyon karakteri de aydınlatıldığı; kullanımı temiz, ayrılması kolay ve ekonomik olduğu için, bu çalışmada kullanılan yeni adsorbentin, anilin mavisi uzaklaştırılmasında kullanılabilecek en etkili adsorbentlerden biri olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.1 : Anilin mavisi adsorpsiyonunda diğer literatür çalışmaları.

Makale no	Adsorbent	q_e (mg/g)	Uyduğu kinetik model	Termodinamik çıkarımlar sonucu adsorpsiyon karakteri
39	Pirinç kabuğu karbonu	50,18	Yalancı 1. derece hız denklemleri	$\Delta G^\circ < 0$ kendiliğinden proses $\Delta H^\circ > 0$ endotermik proses $E_a < 40$ kJ/mol fizisorpsiyon
40	Prosopis Juliflora karbon/Ca/aljinat polimer kompoziti	1,543	Her iki denkleme de uymaktadır	$\Delta G^\circ < 0$ kendiliğinden proses $\Delta H^\circ > 0$ endotermik proses
23	Sodyum tetraborat ile modifiye edilmiş/edilmemiş Kaolinit kili	2,000 1,666	Her iki denkleme de uymaktadır	$\Delta G^\circ < 0$ kendiliğinden proses $\Delta H^\circ > 0$ endotermik proses
41	Ölü Aspergillus fumigatus biyokütlesi	0,583	Her iki denkleme de uymaktadır	$\Delta G^\circ < 0$ kendiliğinden proses $\Delta H^\circ > 0$ endotermik proses
42	Manyetik özellik kazandırılmış ekmey mayası hücreleri	430,2	Kinetik çalışılmamış	Termodinamik çalışılmamış

KAYNAKLAR

- [1] **Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M., Han, J.** (2013). Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 54-62.
- [2] **Li, M., Wang, H., Wu, S., Li, F., Zhi, P.** (2012). Adsorption of hazardous dye indigo carmine and acid red on nanofiber membranes. *RSC Advances*, 2, 900-907.
- [3] **Brito, S. M. O., Andrade, H. M. C., Soares, L. F., Azevedo, R. P.** (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 84-92.
- [4] **Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K. A.** (2011). Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 160-168.
- [5] **Gupta, V. K., Nayak, A.** (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 180, 81-90.
- [6] **Namasivayam, C., Prabha, D., Kumutha, M.** (1998). Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. *Bioresource Technology*, 64, 77-79.
- [7] **Yao, W., Shen, C., Lu, Y.** (2013). Fe₃O₄@C@polyaniline trilaminar core-shell composite microspheres as separable adsorbent for organic dye. *Composites Science and Technology*, 87, 8-13.
- [8] **Govindaraj, B., Sastry, N. V., Venkataraman, A.** (2004). Studies on γ -Fe₂O₃-high-density polyethylene composites and their additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1527-1533.
- [9] **Constantin, M., Asmarandei, I., Harabagiu, V., Ghimici, L., Ascenzi, P., Fundueanu, G.** (2013). Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, 91, 74-84.
- [10] **Pokhrel, D., Viraraghavan, T.** (2006). Arsenic removal from aqueous solution by iron-oxide-coated fungal biomass: A factorial desing analysis. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173, 195-208.
- [11] **Kuan, W., Lo, S., Wang, M. K., Lin, C.** (1998). Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. *Wat. Res.*, 32, 915-923.

- [12] **Khaodhiar, S., Azizian, M. F., Osathaphan, K., Nelson, P. O.** (2000). Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. *Water, Air, and Soil Pollution*, 119, 105-120.
- [13] **Moller, J., Ledin, A., Mikkelsen, P. S.** (2002). Removal of dissolved heavy metals from pre-settled stormwater runoff by iron-oxide-coated sand (IOCS). *Moeller-Paper*, 05-02.
- [14] **Vaishya, R. C., Gupta, S. K.** (2002). Modelling arsenic (III) adsorption from water by sulfate-modified iron oxide-coated sand (SMIOCS). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 73-80.
- [15] **Lai, C. H., Lo, S. L., Lin, C. F.** (1994). Evaluating an iron-coated sand for removing copper from water. *Water Science Technology*, 30, 175-182.
- [16] **Wang, L., Tian, C., Mu, G., Sun, L., Zhang, H., Fu, H.** (2012). Magnetic nanoparticles/graphitic carbon nanostructures composites: Excellent magnetic separable adsorbents for precious metals from aqueous solution. *Materials Research Bulletin*, 47, 646-654.
- [17] **Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L.** (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 591-602.
- [18] **Hashemian, S., Dehghanpor, A., Moghahed, M.** (2015). $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 308-314.
- [19] **Çevre ve Orman Bakanlığı.** (2004). Su kirliliği kontrolü yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete.
- [20] **AbdurRahman, F. B., Akter, M., Abedin, M. Z.** (2013). Dyes removal from textile wastewater using orange peel. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 2, 47-50.
- [21] **Buthelezi, S. P., Olaniran, A. O., Pillay, B.** (2012). Textile dye removal from wastewater effluents using bioflocclulants produced by indigenous bacterial isolates. *Molecules*, 17, 14260-14274.
- [22] **Secula, M. S., Cretescu, I., Petrescu, S.** (2011). An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination*, 277, 227-235.
- [23] **Unuabonah, E. I., Adebowale, K. D., Dawodu, F. A.** (2008). Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 397-409.
- [24] **Atkins, P. W.** (1998). *Fizikokimya*. 6. baskı, 857-858.

- [25] **Bailey, G. W., White, J. L.** (1970). Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Single pesticide volume, the triazine herbicides, 40-64.
- [26] **Ruthven D. M., Farooq, S., Knabel, K. S.** (1994). Pressure swing adsorption.
- [27] **Dabrowski, A.** (1998). Adsorption- its development and application for practical purposes. Adsorption and its applications in industry and environmental protection studies in surface and catalysis, 120, 42-51.
- [28] **Demirbaş, E., Kobya, M., Şentürk, E., Özkan, T.** (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water SA, 30 (4), 533-539.
- [29] **Robati, D.** (2013). Pseudo,second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. Journal of Nanostructure in Chemistry, 3, 1-6.
- [30] **Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.** (2009). Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. Journal of Hazardous Materials, 167, 630-633.
- [31] **Sawyer, C. N., McCartey, P. L., Parkin G. F.** (2003). Chemistry for environmental engineering and science, 99.
- [32] **Allen, S. J., McKay, G., Porter, J. F.** (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. Journal of Colloid and Interface Science, 280, 322-333.
- [33] **El Qada, E. N., Allen, S. J., Walker, G. M.** (2006). Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. Chemical Engineering Journal, 124, 103-110.
- [34] **Mahvi, A. H., Maleki, A., Eslami, A.** (2004). Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. American Journal of Applied Science, 1 (4), 321-326.
- [35] **Della, V. P., Kühn, I., Hatza, D.** (2002). Rice husk ash an alternative source for active silica production. Material Letters, 57, 818-821.
- [36] **Kamath, S. R., Proctor, A.** (1998). Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization. Cereal Chemistry, 75, 484-487.
- [37] **Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A.** (1998). Enstrümantal Analiz İlkeleri, 408-411.
- [38] **Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., Vlaev, L. T.** (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid And Interface Science, 409, 112-122.

- [39] **Yadav, S., Tyagi, D. K., Yadav, O. P.** (2011). Equilibrium and kinetic studies on adsorption of aniline blue from aqueous solution onto rice husk carbon. *International Journal of Chemistry Research*, 2, 59-64.
- [40] **Kumar, M., Tamilarasan, R.** (2013). Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using Prosopis Juliflora carbon/Ca/alginate polymer composite beads. *Carbohydrate Polymers*, 92, 2171-2180.
- [41] **Baskar, G., Pavithra, S. K., Fahad, K. S., Renganathan, S.** (2014). Optimization, equilibrium, kinetic modeling, and thermodynamic studies of biosorption of aniline blue by the dead biomass of *Aspergillus fumigatus*. *Desalination and Water Treatment*, 52, 3547-3554.
- [42] **Safarik, I., Ptackova, L., Safariko, M.** (2002). Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells. *European Cells and Materials*, 3, 52-55.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Gamze KOÇKAYA
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.01.1991-İstanbul
E-posta : g.kockaya@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen & Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü

