



T.C.

SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİDİK VE BAZİK BOYAR MADDELERDEN KAYNAKLANAN
RENGİN DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ FISTIK KABUĞU İLE
ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mazen ALZEIN

20169220002

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK

SIVAS

MART 2019

Mazen ALZEIN ın hazırladığı ve “**ASİDİK VE BAZİK BOYAR MADDELERDEN KAYNAKLANAN RENGİN DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ FISTIK KABUĞU İLE ADSORPSİYONU**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Mazen ALZEIN, 2019

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

Mazen ALZEIN

06/03/2019

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim ve öğrenimim süresince benden destek ve emeğini esirgemeyen, beni en iyi şekilde yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlkur ŞENTÜRK'e çok teşekkür ederim.



ÖZET

ASİDİK VE BAZİK BOYAR MADDELERDEN KAYNAKLANAN RENGİN DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ FISTIK KABUĞU İLE ADSORPSİYONU

Mazein ALZEIN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK

2019, 102+xiv sayfa

Yüksek lisans tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde kullanılan Basic Blue 41 ve Acid Violet 17 boyar maddelerinin ham ve aktive edilmiş Antep fıstığı kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Denge çalışmalarında temas süresi, partikül boyutu, pH değeri, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, iyon etkisi, rejenerasyon döngüleri ve adsorbentin yeniden kullanılabilirliği gibi adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerin etkileri araştırılmıştır. İki boyar madde için de tek tek bu parametrelerin etkileri ve optimum deney şartları belirlenmiştir. Ham fıstık kabuğu ile denge anında BB 41 için % 85.36 verim alınmıştır. Ancak denge anındaki AV 17 giderimi % 24.35 olduğu için fıstık kabuğuna önışlem uygulayarak verimin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla farklı kimyasal maddeler kullanılmıştır. En iyi sonuç 10 N H₂SO₄ ile önışlem uygulanan fıstık kabuklarından elde edildiği için (% 93.04) AV 17 boya adsorpsiyonu için çalışmalara 10 N H₂SO₄ ile aktive edilmiş fıstık kabukları (AAFK) ile devam edilmiştir.

Adsorbent karakterizasyonu için sıfır yük noktası, FTIR, SEM ve EDX incelemeleri yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda yapılan deneysel çalışmalarda farklı kinetik ve izoterm modelleri uygulanmıştır. Basic Blue 41 ve Acid Violet 17 için yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygun olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Basic Blue 41 ve Acid Violet 17 için sırasıyla 21.834 mg/g ve 26.455 mg/g'dır. Termodinamik çalışmalar sonucunda ise Basic Blue 41 için doğası gereği spontane ve endotermik olduğu, Acid Violet 17 için de endotermik olduğu

ve sıcaklık artması durumunda arıtımın artacağı belirlenmiştir. Basic Blue 41 ve Acid Violet 17 boyar maddeleri için sürekli sistem kolon çalışmalarında yatak yüksekliği, akış hızı ve başlangıç boya konsantrasyonları etkilerine bakılmış ve optimum şartlarda çalışması yapılmıştır. Sürekli sistem çalışmalarında Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson gibi farklı modellerin incelenmesi yapılmıştır. Modeller sonucunda iki boyanın da Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uygun olduğu görülmüştür. Basic Blue 41 için 41.77 mg/g, Acid Violet 17 için 14.32 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Yukarıdaki bulgular, Antep fıstığı kabuğunun yüksek bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğunu ve boya içeren atık suların arıtılmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Antep fıstığı kabuğu, Basic Blue 41, Acid Violet 17, Adsorpsiyon, Kimyasal Önişlem, İzoterm, Kinetikler, Kolon Çalışması

ABSTRACT

ADSORPTION WITH NATURAL AND ACTIVATED PISTACHIO SHELL OF COLOUR RESULT FROM ACIDIC AND BASIC DYES

Mazein ALZEIN

Master Thesis

Department of Environmental Engineering

Advisor: Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK

2019, 102+xiv pages

In this master thesis study, the removal of Basic Blue 41 and Acid Violet 17 dyes which are used in the textile industry by adsorption by using raw and activated pistachio shell was investigated. In equilibrium studies, the effects of important factors affecting the adsorption, such as contact time, particle size, pH value, adsorbent dose, initial concentration, temperature, ion effect, and reusability of the adsorbent were investigated. The effects of these parameters were determined for two dyes and optimum experimental conditions were determined. The raw pistachio shell yielded a yield of 85.36% for the BB 41 dye. However, since the AV 17 removal at the moment of equilibrium is 24.35%, it is aimed to increase the efficiency by pretreating the pistachio shell. Different chemicals have been used for this purpose. As the best result was obtained from pistachio shells which were pretreated with 10 N H₂SO₄ (93.04%), studies for adsorption of AV 17 were continued with 10 N H₂SO₄ activated pistachio shells (AAFK). The zero point of charge, FTIR, SEM and EDX examinations were made for adsorbent characterization. Different kinetics and isotherm models were applied in experimental studies performed at optimum conditions. Basic Blue 41 and Acid Violet 17 were found to be suitable for pseudo-second order kinetic model and Langmuir adsorption model. Maximum adsorption capacities for Basic Blue 41 and Acid Violet 17 were 21.834 mg/g and 26.455 mg/g, respectively. As a result of thermodynamic studies, it was determined that it was inherently spontaneous and endothermic for Basic Blue 41, and it was endothermic for Acid Violet 17 and the treatment would increase if the temperature increased. The effects of bed height, flow rate and initial dye concentrations in continuous system column studies for Basic Blue 41 and Acid Violet 17 dyes were

investigated and the optimum conditions were performed. Different models such as Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson have been studied in continuous system studies. As a result of the models, two dyes were found to be suitable for Thomas and Yoon-Nelson models. 41.77 mg/g for Basic Blue 41 and 14.32 mg/g for Acid Violet 17 were obtained. The above findings show that the pistachio shell has a high adsorption potential and can be used to treat wastewater containing dye.

Keywords: Pistachio shell, Basic Blue 41, Acid Violet 17, Adsorption, Chemical Pre-treatment, Isotherms, Kinetics, Column Study



İÇİNDEKİLER

ETİK.....	v
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	2
2.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış	2
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	2
2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
2.2.1.1. Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler.....	3
2.2.1.2. Anyonik Boyar Maddeler.....	3
2.2.1.3. İyonik Olmayan (Dispers) Boyar Maddeler.....	3
3. RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	4
3.1. Rengin Tanımı ve Önemi	4
3.2. Tekstil Atıksularından Renk Giderim Teknolojileri	4
3.2.1. Biyolojik Yöntemler.....	5
3.2.1.1. Aerobik Arıtım	5
3.2.1.2. Anaerobik Arıtım	5
3.2.2. Kimyasal Yöntemler.....	6
3.2.2.1. Oksidasyon Prosesleri.....	7
3.2.3. Fiziksel Yöntemler	7
3.2.3.1. Membran Filtrasyonu	7
3.2.3.2. İyon Değişimi.....	8
3.2.3.3. Adsorpsiyon	8
4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI.....	10
4.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı	10
4.2. Adsorpsiyonun Teorisi	11
4.3. Adsorpsiyon Tipleri.....	12
4.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
4.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon	13
4.3.3. İyonik Adsorpsiyon	13
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	14
4.4.1. Adsorbentin Partikül Boyutu.....	14
4.4.2. Temas Süresi	14

4.4.3.Adsorpsiyon Sıcaklığı	14
4.4.4.Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	15
4.4.5.Karıştırma Hızı	15
4.4.6.Adsorplayıcı Madde Miktarı	15
4.4.7.Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	15
4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	16
4.5.1.Langmuir İzotermi.....	16
4.5.2.Freundlich İzotermi	18
4.5.3.Temkin İzotermi	19
4.5.4.Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi.....	19
4.5.5.Redlich-Peterson (R-P) İzotermi.....	20
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	21
4.6.1.Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	21
4.6.2.Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	21
4.6.3.Partikül İçi (Weber-Morris) Difüzyon Modeli	22
4.6.4.Elovich Modeli.....	22
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23
4.8. Kolon (Sürekli) Sistemde Kullanılan Matematiksel Modeller.....	23
5. MATERYAL VE METOT.....	25
5.1. Adsorbat Maddeleri ve Özellikleri	25
5.2. Adsorbent Maddesi.....	26
5.2.1.Adsorbent Maddesine Ön İşlem Uygulanması	27
5.2.1.1.H ₂ SO ₄ İle Aktivasyon	27
5.2.1.2.NaOH İle Aktivasyon.....	28
5.2.1.3.Katyonik Sürfaktan İle Aktivasyon.....	28
5.3. Adsorbent Karakterizasyonu	29
5.4. Kesikli ve Sürekli Çalışmalarda Kullanılmış Olan Cihazlar ve Malzemeler	30
5.5. Kesikli Denge Çalışmaları.....	31
5.6. İyonik Kuvvetin Etkisi	32
5.7. Rejenerasyon Çalışmaları.....	32
5.8. Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları	33
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
6.1. Adsorbent Karakterizasyonu	36
6.1.1..... Basi Blue 41 Adsorpsiyonunda Adsorbent Olarak Kullanılan Doğal Haldeki Fıstık Kabuklarının Karakterizasyonu	36
6.1.2. . Asit Violet 17 Adsorpsiyonunda Adsorbent Olarak Kullanılan Asit İle Aktive Edilen Fıstık Kabuklarının Karakterizasyonu.....	40
6.2. Kimyasal Ön İşlemin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	43
6.3. Kesikli Sistem Çalışmaları	44
6.3.1.Temas Süresinin Etkisi.....	44
6.3.2.Kinetik Çalışmalar.....	46
6.3.3.Başlangıç pH'sının Etkisi.....	49

6.3.4. Adsorbent Parçacık Boyutunun Etkisi	51
6.3.5. Adsorbent Dozajı ve Boya Konsantrasyonunun Etkisi	52
6.3.6. Denge Adsorpsiyon İzotermi	56
6.3.7. Sıcaklığın Etkisi	60
6.3.8. Termodinamik Çalışmaları	61
6.3.9. İyonik Kuvvetin Etkisi	64
6.3.10. Desorpsiyon ve Adsorbentın Yeniden Kullanımı	66
6.4. Kolon Deneyleri	70
6.4.1. Adsorban Yüksekliği Etkisi (H)	71
6.4.2. Boya Çözeltilisinin Akış Hızının Etkisi (Q)	74
6.4.3. Boya Konsantrasyonunun Etkisi (Co)	76
6.4.4. Kolon Verilerinin Matematiksel Olarak Modellenmesi	78
6.4.5. Adsorbent Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği	82
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	86
8. KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Yüksek basınçlı membran prosesleri filtrasyon spektrumu	8
Şekil 4.1. Adsorpsiyon mekanizması	10
Şekil 4.2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu	12
Şekil 4.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	17
Şekil 4.4. Freundlich izoterminin lineerize şekli	19
Şekil 5.1. Basic Blue 41 Boyasının Kimyasal Yapısı	25
Şekil 5.2. Acid Violet 17 Boyasının Kimyasal Yapısı	26
Şekil 5.3. (a) Öğütülmemiş fıstık kabuğu (b) Öğütülüp elenmiş fıstık kabuğu (c) BB 41 boya yüklü fıstık kabuğu.....	27
Şekil 5.4. (a) Asit ile aktive edilen fıstık kabuğu (AAFK) (b) AAFK üzerine AV 17 adsorpsiyonu sonrası	28
Şekil 5.5. Kolon Çalışmaları İçin Şematik Gösterimi	35
Şekil 6.1. FTIR görüntüleri a) yüksüz fıstık kabuğu b) BB 41 boya yüklü fıstık kabuğu.....	37
Şekil 6.2. SEM görüntüleri a) yüksüz b) BB 41 boya ile yüklü fıstık kabukları	39
Şekil 6.3. Fıstık kabuğunun pH_{pzc} noktası	40
Şekil 6.4. FTIR görüntüleri a) yüksüz AAFK b) AV 17 boya yüklü AAFK.....	41
Şekil 6.5. SEM görüntüleri a) yüksüz AAFK b) AV 17 boya yüklü AAFK.....	42
Şekil 6.6. Asit ile aktive edilmiş fıstık kabuğunun pH_{pzc} noktası.....	43
Şekil 6.7. BB 41 boyası için temas süresinin boyanın uzaklaştırılması ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0 : 40 mg/L, adsorban doz: 10 g/L, T: 30°C, çözelti pH'sı = 6.14).	45
Şekil 6.8. AAFK ile AV 17 boyasının adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (C_0 : 40 mg/L, adsorban doz: 10 g/L, T: 30°C, çözelti pH'sı = 6.1).....	46
Şekil 6.9. BB 41 boyasının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (sıcaklık: 30 °C, C_0 : 40 mg/L, adsorban dozu: 10 g/L).....	50
Şekil 6.10. AV 17 için pH'ya bağlı olarak giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesindeki değişim	51
Şekil 6.11. BB 41 adsorpsiyonu için partikül boyutunun etkisi (C_0 : 40 mg/L, adsorban dozajı: 10 g/L, pH: 9.0, T: 30 ° C).....	52
Şekil 6.12. Adsorban dozunun bir fonksiyonu olarak BB 41 giderimi.....	53
Şekil 6.13. Adsorban dozunun BB 41 adsorpsiyon kapasitesine etkisi	54
Şekil 6.14. Giderim verimi üzerine AV 17 boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi	55
Şekil 6.15. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine AV 17 boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi	56
Şekil 6.16. BB 41'in fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	62
Şekil 6.17. AV 17'in fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	64
Şekil 6.18. BB 41 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.	65

Şekil 6.19. AV 17 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi	66
Şekil 6.20. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak fıstık kabuğundan BB 41 boyanın desorpsiyonu	67
Şekil 6.21. Rejenerasyon sonrası BB 41 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim.	68
Şekil 6.22. 24 saat süresince farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak AAFK'dan AV 17 boyasının desorpsiyonu.....	69
Şekil 6.23. 48 saat süresince farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak AAFK'dan AV 17 boyasının desorpsiyonu.....	70
Şekil 6.24. Rejenerasyon sonrası AV 17 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim	70
Şekil 6.25. BB 41 boya için elde edilen kırılma eğrisi üzerine yatak yüksekliğinin etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $Q= 6$ mL/dk, $pH= 9$, $T= 303$ K)	73
Şekil 6.26. AV 17 boya için elde edilen kırılma eğrisi üzerine yatak yüksekliğinin etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $Q= 6$ mL/dk, $pH= 6.1$, $T= 303$ K).....	73
Şekil 6.27. BB 41 için akış hızının etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $H= 2$ cm, $pH= 9$, $T= 303$ K)	75
Şekil 6.28. AV 17 için akış hızının etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $H= 2$ cm, $pH= 6.1$, $T= 303$ K)	75
Şekil 6.29. BB 41 için farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi ($Q= 9$ mL/dk, $H= 2$ cm, $pH= 9$, $T= 303$ K).....	77
Şekil 6.30. AV 17 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının etkisi ($Q= 6$ mL/dk, $H= 2$ cm, $pH= 6.1$, $T= 303$ K).....	77
Şekil 6.31. Ham ve rejenere edilmiş fıstık kabukları ile sürekli sistem adsorpsiyonda BB 41 boyası için elde edilen kırılma eğrileri	83
Şekil 6.32. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra ham ve rejenere edilmiş fıstık kabuğu üzerine BB 41 boyasının kolon adsorpsiyon kapasiteleri (q_m).	83
Şekil 6.33. Ham ve rejenere edilmiş AAFK ile sürekli sistem adsorpsiyonda AV 17 boyası için elde edilen kırılma eğrileri.....	84
Şekil 6.34. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra ham ve rejenere edilmiş AAFK üzerine AV 17 boyasının kolon adsorpsiyon kapasiteleri (q_m).	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çeşitli tekstil endüstrileri için atık suyun özellikleri	2
Çizelge 3.1. Boyama işleminde kullanılan kimyasal maddeler	4
Çizelge 3.2. Gerçek tekstil atıksularının anaerobik biyolojik arıtımında kullanılan prosesler	6
Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması.	13
Çizelge 5.1. BB 41 ve AV 17 boyalarının özellikleri	25
Çizelge 5.2. Kimyasal Maddelerin Listesi	30
Çizelge 5.3. Kullanılan Cihazların Listesi	30
Çizelge 6.1. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.	38
Çizelge 6.2. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.	42
Çizelge 6.3. Elde edilen yeni adsorbentlerin AV 17 giderim verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri	44
Çizelge 6.4. Basic Blue 41 boyası için adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesi	48
Çizelge 6.5. Acid Violet 17 boyası için adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesi...	49
Çizelge 6.6. BB 41'in Antep fıstığı ile uzaklaştırılması için verilerin denge anındaki modellenmesi.	57
Çizelge 6.7. AV 17'in Antep fıstığı ile uzaklaştırılması için verilerin denge modellenmesi.	59
Çizelge 6.8. BB 41 için fıstık kabuğunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.	60
Çizelge 6.9. AAFK üzerine AV 17'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	61
Çizelge 6.10. BB 41 adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler.....	63
Çizelge 6.11. AV 17 adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler	64
Çizelge 6.12. BB 41 için kolon kırılma parametreleri.	78
Çizelge 6.13. AV 17 için kolon kırılma parametreleri.....	78
Çizelge 6.14. Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinde BB 41 boyalarının fıstık kabuğu kullanılarak uzaklaştırılması için parametreler.	80
Çizelge 6.15. Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinde AV 17 boyalarının fıstık kabuğu kullanılarak uzaklaştırılması için parametreler.	81

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Günümüzde endüstrileşme, kentleşme, hızlı sanayileşme, nüfus artışı, nükleer denemeler vb. nedenlerle çevre kirliliğinde önemli oranda artış gözlenmektedir (Babuşcu, 2007). Bu faaliyetler, ekosisteme zararlı ve toksik etkilerde bulunmaktadır. Kağıtlar, plastikler ve tekstil endüstrisi gibi birçok faaliyet, nihai ürünlerini renklendirmek için boyalar kullanır ve sonuç olarak büyük miktarlarda boya içeren atık su üretilmektedir.

Türkiye son yıllarda apreleme ve tekstil endüstrisinde ciddi bir gelişme göstermektedir. Atık su içeren boyalar, yüksek toksisitesi ve çevrede olası birikimi nedeniyle ciddi bir çevresel sorun yaratmaktadır (P. Vijayalakshmi vd., 2010). Atık suda tanınan ilk kirlilik renktir, renk zehirli bir özellik değildir, ancak EPA tarafından suyun görünümünü ve lezzetini etkileyen sekonder bir parametre olarak listelenmektedir. Tekstil atıksularını arıtmak için biyolojik, fiziksel ve kimyasal olmak üzere birçok yöntem vardır.

Bu çalışmada, boyalardan kaynaklanan renklerin giderilmesi için tekstil sektöründe kullanılan iki çeşit boyanın (katyonik ve asidik), alternatif ve düşük maliyetli tarımsal bir atık madde ile giderimi incelenmiştir.

Adsorpsiyon tekniği kullanılarak arıtmak için kesikli sistem ve kolon sistem olmak üzere iki sistem incelenmiştir. Her sistem için birçok parametre araştırılmıştır. Örneğin kesikli sistemde; temas süresinin etkisi, başlangıç pH'sının etkisi, adsorban partikül büyüklüğü, iyonik kuvvetin etkisi, rejenerasyon vb. etkisi incelenmiş, kolon sisteminde adsorban yüksekliğinin etkisi, akış hızının etkisi, boya konsantrasyonunun etkisi ve rejenerasyonun etkisi gibi parametrelere bakılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

Tekstil endüstrisi, dünyadaki en önemli endüstrilerden biridir ve atıksu üretiminde lider sektörlerdendir (Aulia, 2010). Tekstil endüstrisinde tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma örme yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünlerinin meydana getirilmesi, iplik ve kumaşlarla boya ve baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması vb. işlemler yapılmaktadır (Gökkuş, 2006).

Çizelge 2.1'de, birçok tekstil işleminden kaynaklanan kirlilik parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Çeşitli tekstil endüstrileri için atık suyun özellikleri (Bisschops ve Spanjers, 2003).

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	1515
Renk (ADMI)*	Pamuk	64-1900	694	154	1450-4750	-
PH	Pamuk	8.8-9.2	7.2-13	6.5-13.5	9.2-10.1	-

*ADMI: Amerikan boya üreticileri enstitüsü tarafından geliştirilen bir metot ile ölçülmüştür.

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Nesnelerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ya da güzel bir görünüm sağlamak için kullanılan malzemeler boya olarak adlandırılır (Doğan, 2017). Genel olarak boyalar inorganik yapıya sahiptir, ancak bazı boyalar organik yapıya sahip olabilmektedir. Farklı amaçlar için kullanılan boya bileşimlerine ait çeşitli sınıflandırmalar da mevcuttur (Bayrak, 2008).

2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Genel olarak boyar maddeler uygulama alanlarına göre üç grupta incelenmektedirler (Mishra ve Tripathy, 1993).

- 1) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler,
- 2) Anyonik boyar maddeler: Asit ve Direkt boyar maddeler,
- 3) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler.

2.2.1.1. Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler

Katyonik boyalar, pozitif yük taşıyıcıları olarak S ve N atomları içermektedir (Kundakçı, 2015). Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir (Şeker, 2007). Bazik boyaların renkleri oldukça yoğundur ve çok düşük derişimler de dahi gözle görülebilirler, ancak yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür (Aksu, 2005; Mishra ve Tripathy, 1993).

2.2.1.2. Anyonik Boyar Maddeler

Asidik boyar maddeler, direkt boyar maddeler ve reaktif boyar maddeler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Direkt boyar maddeler; çözücü grup olarak SO_3Na (Sülfanik Sodyum) grubunu bulundururlar (Kundakçı, 2015). Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler (Erkurt, 2006).

Yün, ipek, kağıt, besin maddeleri, polyamid vs. boyanmasında asidik boyar maddeler kullanılmaktadır (Kundakçı, 2015). Reaktif boyaların diğer boyalardan farklı olmasının sebebi; fiber minik moleküllerle reaksiyona girebilir ve gerçek kovalent bağlarla liflere bağlanabilir olmalarıdır (Mavruz, 2004).

2.2.1.3. İyonik Olmayan (Dispers) Boyar Maddeler

Elyafın sentetik halinin, asetat ipeklerinin boyanmasında bu tür boyar maddeler kullanılmaktadır. Sentetik fiber ve asetat iplikleri boyayan dispers boyalar, suda bilinen anlamda çözünmez (Akın, 2006).

3. RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ

3.1. Rengin Tanımı ve Önemi

Bir maddenin renkli oluşu, içinden geçen beyaz ışıktan bazı dalga boylarının absorplanmasından ileri gelmektedir (Akgün, 1999).

Boya malzemelerinin yapımında birçok kimyasal madde kullanılması nedeniyle, boya atık suyunun arıtılmadan çevreye boşaltılması, çevre sorunlarına ve çevresel dengesizliklere neden olur. Boyalı atık suyun etkili ve uygun şekilde arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konudur ve deşarj standartlarına getirilen kısıtlamalar giderek daha katı hale gelmektedir (Birgül vd., 2007). Boyama işleminde en çok kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Boyama işleminde kullanılan kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	NaCl	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici
	Na ₂ SO ₄	
	NaNO ₃	
Asitler	CH ₃ COOH	pH kontrolü
	H ₂ SO ₄	
Bazlar	NaOH	pH kontrolü
	Na ₂ CO ₃	
Tamponlar	PO ₄	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ (EDTA)	Kompleks oluşma

3.2. Tekstil Atıksularından Renk Giderim Teknolojileri

Çıkış sularından boya giderimi için kullanılan bir dizi metot bulunmaktadır (Uçar, 2009). Günümüzde geniş bir yelpazede kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler (fotokatalitik bozunma, membranlar, mikrobiyal prosesler, elektrokimyasal

oksidasyon, adsorpsiyon teknikleri vs.) tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde kullanılmaktadır (Ardejani vd., 2008).

3.2.1. Biyolojik Yöntemler

Mikroorganizmalarla endüstriyel çıkış sularından sentetik boya giderimi ciddi avantajlara sahiptir. Son yıllarda umut veren bir yöntem olarak geliştirilmektedir (Uçar, 2009). Mikroorganizmalar, boya giderimi sırasında enerji kaynağı olarak O₂ kullanıyorlarsa “Aerobik boya giderimi”; O₂ kullanmıyorlarsa “anaerobik boya giderimi”; boyar maddeler mikrobiyal kütle tarafından kütlede biriktirilirse biyosorpsiyon ile boya giderimi yapılması söz konusudur (Boustanabadimaralan, 2014). Mikroorganizmalar biyolojik arıtımda önemli role sahiptir. En çok kullanılan mikroorganizma grupları şunlardır: bakteriler, algler ve mantarlar (Cırık vd., 2013).

3.2.1.1. Aerobik Arıtım

Aerobik arıtıma yönteminde; mikroorganizma, karışık ve havalandırılmış bir tankta atık su ile beslenir ve organik materyaller CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmektedir (Turhan, 2006). Aerobik biyolojik arıtmanın yüksek verimliliği ve geniş kullanımı nedeniyle doğal olarak biyolojik arıtmanın ana akışı haline gelmektedir (Hauser, 2011). Birkaç bakteri türü, aktif çamur veya sabit film sistemlerinde boya atıklarını aerobik olarak renksizleştirebilir (Jiang, H. ve Bishop, P. L, 1994).

3.2.1.2. Anaerobik Arıtım

Anaerobik arıtımda; ilk olarak, karbonhidratlar, proteinler veya yağlar gibi organik bileşikler düşük molekül ağırlıklı ara ürünlere dönüştürülmektedir (Turhan, 2006). Bu organik ürünler daha sonra bakteriler tarafından kullanılır. CH₄ ve CO₂ gazı ile beraber diğer gazlar ve bileşikler de açığa çıkmaktadır (Kocaer vd., 2002).

Sponza vd., (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtıma ile uzaklaştırıldığı görülmüştür. Rengin ayrılması, azo boyalarının N = N yapısının, anaerobik reaksiyon ile bozulmasıyla

mümkün olmuştur. Gerçek tekstil atıksuyunun anaerobik arıtımı ile ilgili diğer çalışmalar aşağıdaki Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Gerçek tekstil atıksularının anaerobik biyolojik arıtımında kullanılan prosesler (Cırık vd., 2013).

Arıtma Seçenekleri	Açıklama	Giderilen Kirlilik Parametreleri
Anaerobik akışkan yataklı reaktör (dolgu malzemesi aktif karbon)	Atıksu arıtımı amaçlanmaktadır. Bazı çalışma parametrelerinin saflaştırma performansına etkileri (OLR*, HRT* ve dış substrat olarak glikoz ilavesi) incelenmiştir.	%95 çözülmüş KOİ giderimi, %95 BOI giderimi ve %65 renk giderimi elde edilmiştir.
Anaerobik-aerobik ardışık sistem	Tüm işletme prosesi atıksularını içermektedir.	%85 renk giderimi, %90 KOİ giderimi sağlanmıştır.

***HRT:** Hidrolik Alıkonma Süresi

***OLR:** Organik Yükleme hızı

3.2.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal oksidasyonun amacı içmesuyu ve atıksularda bulunması istenmeyen; Mn^{+2} , Fe^{-2} , S^{-2} , SO_3^{-2} gibi maddeleri, fenoller, humik asitler, toksik maddeler, koku, tat ve renk meydana getiren maddeleri, bakteri ve algler gibi organik maddeleri aksi tesiri olmayan türlere dönüştürmektir (Şeker, 2007). Atık su kalitesindeki değişiklikler, kullanılan kimyasal veya uygulanan dozdaki değişiklikler ile kolayca tolere edilebildiğinden, tekstil atıksuyunun kimyasal arıtımı, uzun yıllardır en popüler yöntem olmuştur (Kocaer, 2002).

Günümüzde boyar maddelerin atıksulardan giderilmesi güçlü oksidantlar kullanılarak başarı ile gerçekleştirilmektedir (Uçar, 2009). Bu metotlar atıksuların arıtılmasında oldukça etkili olmalarına rağmen ticari olarak uygulanabilirlikleri maliyetleri nedeni ile cazip değildir (Crini, 2006).

3.2.2.1. Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal arıtma sistemi, tekstil atıksularının arıtılması için en çok kullanılan yöntem olmuştur (Turhan, 2006). Kimyasal oksidasyon prosesi, reaksiyon ortamındaki kimyasal bileşikler arasındaki elektron transferine dayanmaktadır ve oksidasyon arıtma verimliliği yüksektir (Doğan, 2017). İçmesuyu ve atıksularda çeşitli amaçlarla oksitleyici olarak oksijen, O₃, H₂O₂, KMnO₄, klor, hipoklorit kullanılmaktadır (Babuşcu, 2007).

3.2.3. Fiziksel Yöntemler

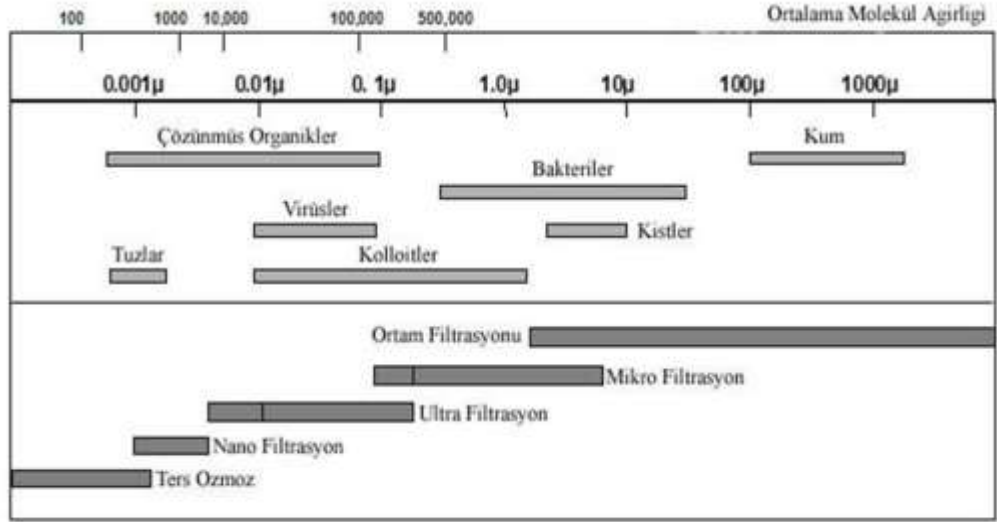
3.2.3.1. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyon sistemi; endüstriyel atık sulardan boyaların etkili bir şekilde giderilmesini sağlayan fiziksel yöntemlerden biridir (Doğan, 2017). Son zamanlarda, polimerdeki hızlı gelişmeler ve dolayısıyla membran teknolojisi ve üretim maliyetinin düşmesi nedeniyle, hem içme suyu hem de atık su arıtma alanlarında membran prosesleri, geleneksel sistemlerle maliyet açısından rekabetçi hale gelmiş ve yaygın olarak uygulanmıştır (Metcalf, 1991).

Babuşcu (2007)'ya göre; membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiş ve bu sistemler:

- ✓ Termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermesi,
- ✓ Proses suyunun geri devrettirilmesi,
- ✓ Sıvıdaki değerli maddelerin geri kazanılabilmesi,
- ✓ Diğer sürekli proseslere uyum sağlaması,
- ✓ Geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışılabilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Membran işlemlerinde farklı tahrik kuvvetleri olmasına rağmen, genellikle çekme kuvveti basıncına dayanan renk giderme için yüksek basınçlı membran işlemleri kullanılır (Cırık vd., 2013). Şekil 3.1’de yüksek basınçlı membran prosesleri için filtrasyon spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek basınçlı membran prosesleri filtrasyon spektrumu (Köseoğlu, 2004).

3.2.3.2. İyon Değişimi

Atık sudaki istenmeyen anyon ve katyonları gidermek için iyon değişimi kullanılır (Turhan, 2006). Seçici olarak katı yüzeye bir iyon bağı, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkili olmasıyla açıklanabilir (Doğan, 2017). Bazı katı maddeler ve bir elektrolit çözeltisi arasındaki geri dönüşümlü iyon değişimi, iyon değişimi olarak adlandırılır (Dağdelen, 2012). İyon değişimi, atık sudaki rengin giderilmesi için yaygın olarak kullanılır. Bunun başlıca sebebi iyon değiştiricilerin çok çeşitli boyalara uygulanabilmesidir (Slokar ve Le Marechal, 1998).

3.2.3.3. Adsorpsiyon

Atık su arıtımında adsorpsiyon yöntemi ucuz ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Doğan, 2017). Adsorpsiyon, endüstriyel atıksu arıtımında verimliliği sağlamak için kullanılan aktif bir

yöntemdir. Adsorpsiyon yöntemi atıksu arıtımında kullanıldığında, adsorpsiyon yönteminde kullanılacak olan adsorban materyali etkili ve ekonomik olmalıdır (Balcı, 2007).



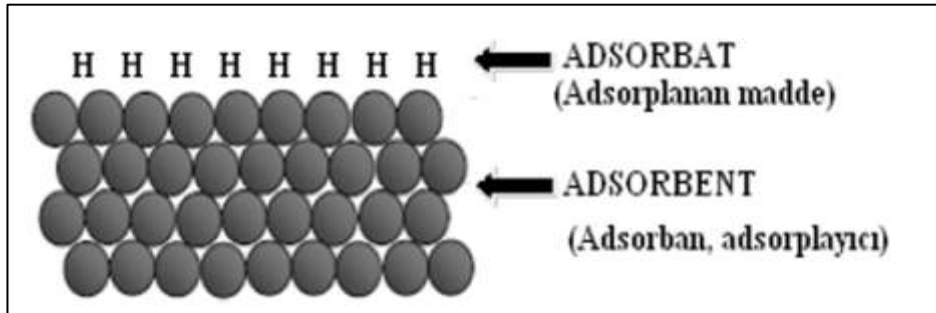
4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI

İyon veya moleküllerin, başka bir fazın yüzeyindeki bir fazda konsantre edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Atık su ve su arıtımında adsorpsiyon, sıvı ve katı madde arasında gerçekleşir. Adsorpsiyon işlemi ekonomik açıdan atıksu arıtımı için yüksek kalitede su oluşumu sağladığı için önemli bir yere sahiptir (Uçar, 2009).

Adsorpsiyon renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir (Nas, 2006). Su arıtımında adsorpsiyon seçenekleri çeşitli kimyasal maddeler ile yapılmaktadır (Doğan, 2017). Alümina, silikajel, fuller toprağı, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddelerdendir (Babuşcu, 2007).

4.1. Adsorpsiyonun Temel Tanımı

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişimi oranının artması olayıdır (Yılmaz, 2007). Adsorplanan maddeye ‘adsorbat veya adsorplanan madde, adsorplayan katı maddeye ise “adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı” denir. Aşağıda Şekil 4.1’de adsorpsiyon mekanizması gösterilmiştir (Bolat, 2015).



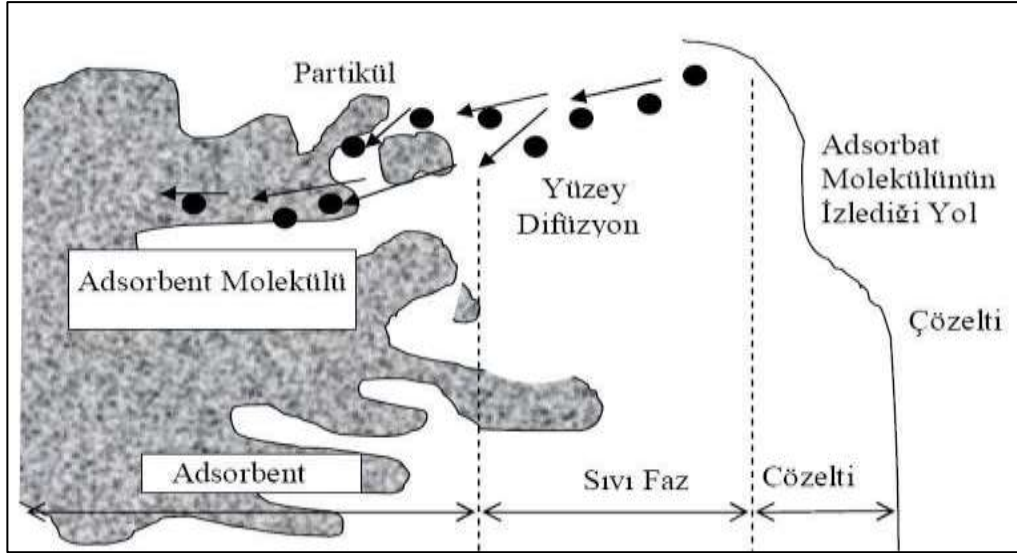
Şekil 4.1. Adsorpsiyon mekanizması (Bolat, 2015).

Adsorpsiyon işlemi; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında meydana gelmektedir. İki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilmektedir (Babuşcu, 2007). Adsorpsiyon sistemi ile atık sulardan rengi uzaklaştırmak için çeşitli organik ve inorganik adsorbanlar (sorbentler) kullanılır. Kullanılan her bir sorbentin adsorpsiyon kapasitesi farklıdır (Cırık vd., 2013). İnorganik malzemeler, mekanik ve kimyasal faktörlere dirençli, yüksek özgül

yüzey alanı, mikrobiyal bozulmaya karşı direnç gibi avantajlara sahiptir. Organik materyaller, yenilenebilir olma, endüstriyel yan ürünler ya da düşük ticari değerlere sahip atıklar olma yolunda avantajlıdır (Forgacs vd., 2004).

4.2. Adsorpsiyon Teorisi

Atık su arıtma işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyon olup, arayüzde suda çözünen maddelerin birikmesi, adsorbat malzeme ve solüsyon arasındaki nispi çekim kuvvetlerine bağlıdır (Doğan, 2017). Suda bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller, adsorban materyaller ve çözelti arasındaki ara yüzeylere hareket eder. Bu nedenle, karışımın yüzey gerilimi azaltılır ve adsorban yüzey zamanla ıslanır (Clark ve Lykins 1989). Kirletici maddelerin, çözüldükten adsorbent gözeneklerine doğru adsorplanması dört aşamada gerçekleşir (Doğan, 2017). İlk aşamada kirletici, çözüldükten adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru taşınır. İkinci aşamada, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) geçiş olur (Yılmaz, 2007). Bu olguya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak adsorbent yüzeylerindeki bağlanma noktalarına (yüzeyin gözeneklerindeki makro ve mikro gözenekler) bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada, bağ, gözenek ve kapiler yüzeylerde meydana gelir. Eğer adsorpsiyon oranı daha fazla arttırılmak isteniyorsa, kirletici çözeltisi uygun bir şekilde karıştırılır ve adsorban-solüsyonu sınır tabakası kalınlığının en aza indirilmesiyle difüzyon aktarımı hızlandırılır. Bununla birlikte, karıştırma, gözeneklerdeki adsorbent difüzyonunu hızlandırmaz (Clark ve Lykins 1989). Bu bölümde anlatılan adsorpsiyon prosesinin oluşumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu (Clark ve Lykins 1989).

Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi q_e olarak verilir ve birimi de mg/g 'dır. q_e 'nin anlamı, g miktar adsorbent başına adsorplanan mg miktar adsorbattır. Aşağıdaki eşitlikte verildiği şekilde hesaplanır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} * 100 \quad [4.1]$$

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_0 = Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

V = Çözeltinin hacmi (L).

4.3. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorbent ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetleri nedeniyle üç tip adsorpsiyon vardır. Bunlar; aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak incelenmiştir.

4.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ve adsorbe edilen maddenin adsorpsiyonu, Van der Waals çekim kuvvetinin adsorpsiyonunun bir sonucudur. Van der Waals kuvvetleri zayıf ve geri dönüşlüdür, adsorpsiyon dengesine çok hızlı erişilir (Erkurt, 2006).

4.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlar meydana gelir (Yılmaz, 2007). Kimyasal adsorpsiyon daha güçlü kuvvetlerin (kimyasal bileşiklerin oluşumu) bir sonucu olarak ortaya çıkar (Doğan, 2017). Çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon durumunda; adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturulur (Bolat, 2015). Kimyasal adsorpsiyon, tek tabakalı ve geri dönüşsüzdür (Erkurt, 2006). Kemisorpsiyonun tek tabakadan sonra etki kaybının, parçacıkları yüzeyde tutan kuvvetlerin azalmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Özer, 1994). Çizelge 4.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında bir karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması (Bolat, 2015).

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Yüzeydeki adsorban moleküllerin yoğunlaşmasıdır.	Adsorban moleküllerin reaksiyonu olarak bilinir.
Bütün katı maddeler, adsorban olarak kullanılmaktadır.	Adsorban olarak özel katı maddeler kullanılmaktadır.
Adsorbe katı, sıvı ve gaz olarak kullanılır.	Çözünmüş katılar ve bazı reaktifler adsorbe olarak kullanılır.
Bir tek ya da daha fazla molekül olabilir.	Tek moleküldür.
Adsorpsiyon genel olarak hızlıdır.	Adsorpsiyon hızını aktifleşme hızı belirler.
Geri dönüşüm sağlanır.	Geri dönüşüm olmaz.

4.3.3. İyonik Adsorpsiyon

Değişim adsorpsiyonu bir maddenin, iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu, yüzeyde birikmesidir (Yılmaz, 2007). Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim ile olmaktadır (Uçar,

2009). Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbatların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur (Doğan, 2017).

Yüksek elektrik yükü ve küçük çaplı iyonlara sahip iyonlar daha iyi adsorbe edilir (Uçar, 2009). Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür (Yılmaz, 2007). Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Nas, 2006).

4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.4.1. Adsorbent Partikül Boyutu

Bir adsorbent partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır (Yılmaz, 2007). Burada adsorbent gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalinin artması yani adsorpsiyonun artması demektir (Dalkılıç, 2015).

4.4.2. Temas Süresi

Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalmaktadır (Doğan, 2017). Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle çalışılan adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemli bir yere sahiptir (Bayrak, 2008).

4.4.3. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok tepkime genelleştirilerek sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir (Yılmaz, 2007). Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Şencan, 2001).

4.4.4. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Çözünmüş maddenin pH değeri, iyonlaşma ve iyon yüklerinin derecesi olarak adsorban yüzeyindeki elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etkiye sahiptir (Doğan, 2017). Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının güçlü adsorpsiyonuna bağlı olarak diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltilerin pH' ından etkilenir (Uçar, 2009). Asidik veya bazik bileşenin iyonizasyonu adsorpsiyonu etkiler. Daha düşük pH'da çözeltilerinde daha pozitif yüklü protonların varlığı, negatif yüklü iyonlar ve pozitif yüklü adsorban yüzeyler arasındaki elektrostatik çekimi arttırmaktadır (Tok, 2009).

4.4.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, işlemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya por difüzyon ile kontrol edilmektedir (Yılmaz, 2007). Düşük karıştırma hızlarında, parçacık etrafındaki sıvı film kalınlığı büyük olacaktır ve film difüzyon oranı adsorpsiyonu sınırlayacaktır (Uçar, 2009). Genel olarak, por difüzyonu yüksek hızlı karıştırma ile kesikli sistemlerin adsorpsiyon oranını sınırlayan en önemli faktördür (Nas, 2006).

4.4.6. Adsorplayıcı Madde Miktarı

Belirli bir ağırlığa sahip bir katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, adsorbanın daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli hali için daha büyük olacaktır (Doğan, 2017). Adsorbentin yüzey alanının belirlenmesi zor olduğundan, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarı, q_e (mg/g) değeri ile ölçülmektedir (Şeker, 2007).

4.4.7. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biridir (Doğan, 2017). Genel olarak başlangıç konsantrasyonunun artması durumunda alınan verimlerde düşüş gözlenmektedir (Şeker, 2007).

4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi bir denge reaksiyonudur (Yılmaz, 2007). Çözelti belirli miktarda adsorbent ile temas ettiğinde, adsorbe edilen maddenin çözeltideki konsantrasyonu, adsorbe edici yüzeydeki konsantrasyon ile dengeye ulaşıncaya kadar azaltılır. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştikten sonra, çözelti fazındaki adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu sabit kalır (Uçar, 2009). Adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bir sonuç fonksiyonu, sabit sıcaklıkta denge durumunda çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek elde edilir (Nas, 2006). Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model mevcuttur (Şencan, 2001). Adsorpsiyon izotermi; atık suyun arıtılmasında adsorban kullanımının ekonomik olup olmadığının, adsorbanın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarının ve adsorbentin ömrünün olup olmadığının tahmini için kullanılır (Gül, 2001). Verilerin doğrusal bir grafik oluşturması ve R^2 değerinin 1'e yakın olması istenir. R^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama veriler bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir (Nas, 2006). Bu çalışmada denge verileri için beş farklı adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Bunlar Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P) izotermidir.

4.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyinin homojen olarak dağıldığı, birçok bağlanma alanının olduğu ve bu bağlanma alanlarının tek bir moleküler katmanın adsorpsiyonu için aynı afiniteye sahip olduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı varsayımına dayanmaktadır (Erkurt, 2006). Adsorpsiyon, tek tabakalı bir formda meydana gelir ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeye tutturulmuş hiçbir molekülün, hareket etmeyen doymuş bir tabaka oluşturduğu anda adsorpsiyonudur (Yılmaz, 2007).

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad [4.2]$$

q_e = Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

X= Adsorplanan maddenin kütlesi (mg),

M: Adsorplayıcının kütlesi (g),

C_e= Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

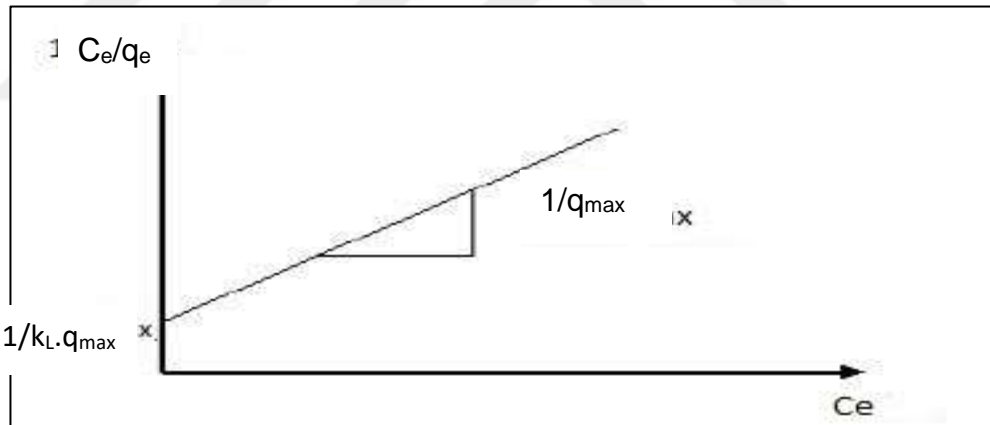
k_L: Deneysel sabit,

q_{max}= Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Aşağıdaki ifade izotermin lineerize edilmiş halidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad [4.3]$$

Şekil 4.3’de ise bu ifadenin grafiksel hali görülmektedir. C_e’ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla q_{max} ve k_L sabitleri bulunur. q_{max} sabiti grafikteki doğrunun eğiminden, k_L sabiti de doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır (Masussavi ve Barikbin, 2010).



Şekil 4.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristikleri boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile de değerlendirilebilir.

$$R_L = 1/(1 + k_L \cdot C_0) \quad [4.4]$$

Buna göre;

R_L > 1 Adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını,

R_L = 1 Proses sürecinin doğrusal olduğunu,

$0 < R_L < 1$ Adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini, $R_L = 0$ Adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder (Çakmak, 2004).

4.5.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Freundlich denklemi, üstel bir ifade içerir ve maddenin adsorban yüzeyindeki adsorpsiyonunun, adsorbe edilen konsantrasyondaki artışla arttığı varsayımına dayanır (Erkurt, 2006).

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f ' nin, yüzey örtüsü q_e ' nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Şeker, 2007).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad [4.5]$$

q_e = Denge de birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e = Denge de çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),

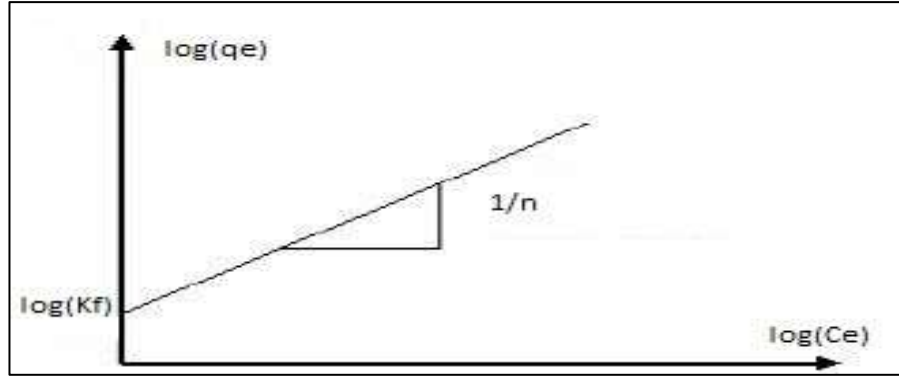
K_f = Freundlich izoterm sabiti olup adsorpsiyon kapasitesi indikatörü,

$1/n$ = Heterojenik faktörü olarak adlandırılır.

K_f ve n Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanabilmesi için Freundlich izoterm denkleminin doğrusal formu oluşturulmalıdır.

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e) \quad [4.6]$$

Grafikteki doğrunun eğiminden n sabiti, kesim notasından K_f belirlenir (Moussavi ve Barikbin, 2010).



Şekil 4.4. Freundlich izoterminin lineerize şekli

4.5.3. Temkin İzotermi

Adsorplanmış maddeler arasındaki etkileşimleri dikkate alan bir izotermdir (Babuşcu, 2007). Katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon sıcaklığı dikkate alınarak geliştirilmiştir ve adsorbatların etkileşiminden etkilenen alandan dolayı doğrusal olarak azaltılabilir (Yılmaz, 2007).

Temkin izoterminin lineer formülü aşağıda verilmiştir.

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad [4.7]$$

Temkin izoterm sabiti B (J/mol) ve A (L/g), maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir. $B = R \cdot T / b$ ifadesinden b değeri elde edilir.

Bu izoterm de $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğrusal bir çizim uygulanmıştır ve sabitler B ve A sırasıyla eğim ve doğrunun kesim noktasından hesaplanmıştır (Dawodu vd, 2012).

4.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izoterminin mekanizması genel olarak heterojen yüzeyden potansiyeldeki değişim olarak açıklanmaktadır. Bu kuramın denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$q_e = q_m \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2) \quad [4.8]$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad [4.9]$$

q_e : Adsorban birim kütlesi başına adsorbe edilen miktardır (mg/g),

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_e : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonudur (mg/L),

R: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/molK),

K_{DR} : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir (mol^2/kJ^2),

T= Sıcaklıktır (K).

D-R denkleminin doğrusallaştırılmış şekli aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} * \varepsilon^2 \dots\dots\dots[4.10]$$

$\ln(q_e)$ 'ye karşı ε^2 çizimi düz bir çizgi verir. q_m ve K_{DR} 'değerleri sırasıyla doğrunun y eksenini kesim noktası ve eğiminden hesaplanır. ε adsorpsiyon enerjisini (kJ/mol), C_e değeri adsorplama sonrası kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L) verir. Burada ε değeri 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon tipi iyon değiştirme ile açıklanabilir. ε değeri 8 kJ/mol' den düşük ise fiziksel adsorpsiyon olarak açıklama yapılır (Sivakumar vd., 2014).

$$\varepsilon = (-2K_{DR})^{0.5} \dots\dots\dots [4.11]$$

4.5.5. Redlich-Peterson (R-P) İzotermi

Redlich - Peterson denkleminin doğrusallaştırılmış şekli aşağıda verilmiştir.

$$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \beta \log C_e + \log(\alpha R) \dots\dots\dots [4.12]$$

$$K_R = q_0 \cdot K_L \text{ (L/g)} \dots\dots\dots [4.13]$$

q_0 : Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_L : Langmuir sabiti (L/mg),

αR : R- P izoterm sabiti,

β : R-P izotermiminin üssü,

C_e : Çözünen denge/sıvı faz konsantrasyonu (mg/L),

m: Adsorban kütlesi (g/L),

x: Katı adsorban tarafından adsorbe edilen çözünen miktar (mg/L),

q_e : Çözünen adsorbat denge miktarı (mg/g) dır.

$\log [(K_R C_e / q_e) - 1]$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilir. (αR) ve β değerleri sırasıyla doğrunun y eksenini kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir (Sivakumar vd., 2014).

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur (Doğan, 2017). Çok yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan Lagergren amprik kinetik modeli (yalancı birinci dereceden kinetik model), yalancı ikinci dereceden kinetik model, Elovich model ve partikül içi difüzyon modeline göre veriler analiz edilmiştir.

4.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Yılmaz, 2007).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad [4.14]$$

Bu esitlikte, k_1 : birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}), q_t : herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e : denge anında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), t : temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. Teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır (Bozkan, 2012).

4.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

2. dereceden reaksiyon kinetiği modeli sorpsiyon kapasitesine dayanır ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır (Ho ve Mckay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [4.15]$$

Bu eşitlikte; k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg dak), q_e : dengede adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), q_t : ise t anında adsorplanan adsorbat derişimidir (mg/g). Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim noktası ve eğiminden hesaplanır.

4.6.3. Partikül İçi (Weber-Morris) Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon hız modeli, denge sistemlerinde hız değişimini açıklamak için önerilen bir hız denklemdir.

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibidir;

$$q_t = k_d \cdot t^{0.5} + C \quad [4.16]$$

q_t = t anında adsorplanan adsorbat derişimi (mg/g),

k_d = Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0.5}),

C = Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabitidir.

4.6.4. Elovich Modeli

Elovich denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad [4.17]$$

α başlangıç hızı (mg/g.dk) olduğu zaman (dq_t/dt), q_t sifira yaklaştığında α 'ya yaklaşır. Parametre β , yüzey örtü derecesi ve kemisorpsiyonlar için aktivasyon enerjisiyle (g/mg) ilişkilidir.

$q_t=0$ ve $t=0$ iken,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln t_0 \quad [4.18]$$

$t_0=1/\alpha \beta$ 'dir. t , t_0 'dan çok büyükse eşitlik [4.18] aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad [4.19]$$

$q_t - \ln t$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi ve kesim noktasından eşitlikteki sabitler bulunabilir (Kuleyin ve Aydın, 2011).

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropisindeki (ΔS°) değişimin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2007; Şener, 2008).

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad [4.20]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [4.21]$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [4.22]$$

Burada;

K_c = Denge sabiti (Langmuir denkleminde),

T= Mutlak sıcaklık (K),

R= Evrensel gaz sabiti (8.314 j/mol K) olarak ifade edilmektedir (Sarıkaya, 2007; Şener, 2008).

4.8. Kolon (Sürekli) Sistemde Kullanılan Matematiksel Modeller

Adams-Bohart modeli, kırılma eğrinin başlangıç kısmının açıklaması için kullanılır. Bu yaklaşım, bir yarı-kimyasal kinetik hız ifadesi kullanarak doyma konsantrasyonu (N_0) ve kinetik sabiti (k_{AB}) gibi karakteristik parametrelerin tahminine odaklanmıştır. İfade aşağıdaki gibidir:

$$\ln \frac{C_t}{C_i} = k_{AB} C_i t - k_{AB} N_0 \frac{H}{F} \quad [4.23]$$

Buradaki C_i ve C_t (mg/L), giriş ve çıkış boya konsantrasyonudur. k_{AB} (L/mg dk) kinetik sabittir, F (cm/dk), akış hızını kolon kesit alanına bölerek hesaplanan doğrusal hızdır. H (cm) kolonun yatak derinliğidir ve N_0 (mg/L) doyum konsantrasyonunu ifade eder.

Bu modelin geçerliliği, kullanılan koşullarla sınırlıdır. t değeri zamandır (dakika, $t = V_{eff}/v$). $\ln (C_t/C_i)$ 'nye karşı t grafiğinin eğiminden k_{AB} , doğrunun eksenini kesim noktasından N_0 okunur (Ansari ve ark. 2012).

Thomas modeli, sabit yatak içindeki dolgunun akış davranışını üstlenen ve denge için ikinci dereceden tersinir reaksiyon kinetiği ve denge için Langmuir izotermi kullanan kolon adsorpsiyon çalışmasında en popüler modellerden biridir (Zhang ve ark. 2012). Thomas modelinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_it \quad [4.24]$$

Burada; k_{Th} (mL/dk mg), Thomas hız sabitidir; q_{Th} (mg/g), Thomas modelinde teorik doymuş adsorpsiyon kapasitesidir; C_i (mg/L), giriş boya konsantrasyonudur; C_t (mg/L) t zamanındaki çıkış boya konsantrasyonu; m (g), adsorban kütlesi ve Q (mL dk⁻¹), akış hızı. Kolon verileri, Thomas hız sabitini (k_{Th}) ve maksimum katı faz konsantrasyonunu (q_{Th}) belirlemek için Thomas modeline yerleştirilir.

Yoon – Nelson, tek bileşenli bir sistem için doğrusallaştırılmış bir model olarak ifade edilir:

$$\ln \frac{C_t}{C_i - C_t} = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad [4.25]$$

k_{YN} (L dk⁻¹), vektörel hız sabitidir; τ (min), adsorbant maddenin %50 oranında adsorplanması için geçen zamandır. Ln [$C_t/(C_i - C_t)$]'ye karşı t grafiği çizilerek doğrunun kesim noktasından τ , eğiminden k_{YN} okunur.

5. MATERYAL VE METOT

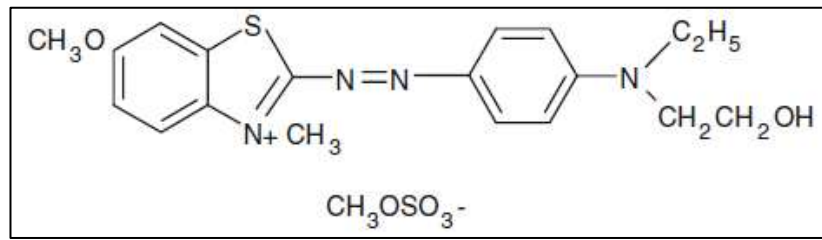
5.1. Adsorbat Maddeleri ve Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan boyar maddelerin özellikleri aşağıda Çizelge 5.1’de verilmiştir.

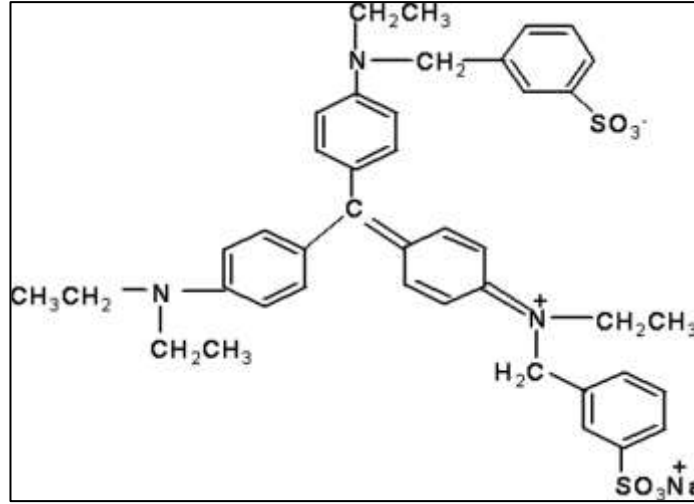
Çizelge 5.1. BB 41 ve AV 17 boyalarının özellikleri (www.sigmaldrich.com).

Boya İsmi	Basic Blue 41 (BB 41)	Acid Violet 17 (AV 17)
Kimyasal Formülü	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$	$C_{41}H_{44}N_3NaO_6S_2$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	482.57	761.93
CAS Numarası	12270-13-2	4129-84-4
Maksimum dalga boyu (nm)	600	542
Boya Rengi	Mavi	Mor/Menekşe
Tip	Katyonik	Anyonik azo boya

Çalışmada kullanılan boyaların kimyasal yapıları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Basic Blue 41 Boyasının Kimyasal Yapısı (Ebrahimi vd., 2013).



Şekil 5.2. Acid Violet 17 Boyasının Kimyasal Yapısı (Vijayalakshmi vd., 2010).

Stok boya çözeltileri 1 g/L derişiminde olacak şekilde boyanın tartılıp saf su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Stok çözeltiden istenilen konsantrasyona seyreltmeler yapılarak çalışmalarda kullanılmıştır. Standart kalibrasyon eğrisi kullanılarak optimum dalga boyunda çözeltide kalan boya konsantrasyonu spektrofotometrik olarak UV/Vis spektrofotometre (Spektroquant Pharo 300, Merck) ile ölçülmüştür.

5.2. Adsorbent Maddesi

Bu çalışmada kullanılan Antep fıstığı kabukları. İlk olarak musluk suyu ile yıkandıktan sonra üzerindeki yabancı maddeleri ve tozu gidermek için distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda sabit ağırlığa gelinceye kadar 103-105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar daha sonra öğütülüp eleme işleminden geçirilmiştir. -1+0.71 mm (USA Standart Mesh Chart) boyutundaki partiküller hem ham olarak kullanılmış hem de çeşitli kimyasal maddeler ile aktive edilmiş adsorbentlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Aktive edilen bütün adsorbentler distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu işlem süzütünün pH değeri nötr olana kadar devam etmiştir. Daha sonra yıkanan materyal 24 saat süresince 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Çalışmalar için hazır hale getirilen kabuklar Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. (a) Öğütülmemiş fıstık kabuğu (b) Öğütülüp elenmiş fıstık kabuğu (c) BB 41 boya yüklü fıstık kabuğu

5.2.1. Adsorbent Maddesine Ön İşlem Uygulanması

BB 41 boya ile çalışırken fıstık kabuğu üzerine herhangi bir kimyasal ön işlem uygulanmazken, Acid Violet 17 boyasından kaynaklı rengin seçilen adsorbent madde ile gideriminde arıtma etkinliğini arttırmak için, ham adsorban malzemeye birçok kimyasal madde ile ön işlem uygulanmıştır.

5.2.1.1. H₂SO₄ İle Aktivasyon

1, 5, 10 ve 15 N H₂SO₄ çözeltisinden 25 mL alınıp üzerine deneylerde kullanıma hazır hale getirilen fıstık kabuğundan 4 g ilave edilip 250 mL hacimli erlende karıştırılmıştır. Erlenin ağzı kapalı bir şekilde 80°C’de kül fırınında 24 saat süre ile

bekletilmiştir. Bekleme süresinden sonra oda sıcaklığına getirilen malzeme kalan asidi gidermek için nötr pH derecesine kadar saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Sonuçta fıstık kabuklarının H_2SO_4 ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon materyalleri $80^\circ C$ sıcaklıkta etüvde gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan malzeme etkisini zamanla kaybetmemesi için ağzı kapalı cam şişede deneylerde kullanılmak üzere depolanmıştır (Garg vd., 2003). Elde edilen materyal asit ile aktive edilen fıstık kabuğu (AAFK) olarak isimlendirilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. (a) Asit ile aktive edilen fıstık kabuğu (AAFK) (b) AAFK üzerine AV 17 adsorpsiyonu sonrası

5.2.1.2. NaOH İle Aktivasyon

Deneylerde kullanıma hazır hale getirilen 4 g fıstık kabuğu ile 100 mL 0.25 M NaOH çözeltisi karıştırılmıştır. Karışım 4 saat boyunca $30^\circ C$ 'de 300 rpm/dk hızla karıştırılmıştır. İşlem sonunda filtre ile ayrılan karışım fazla NaOH'ı gidermek için nötr pH derecesine kadar saf su ile birkaç kez yıkanmış ve $80^\circ C$ sıcaklıkta etüvde gece boyunca kurumaya bırakılmıştır (Hanafiah vd., 2012). Kuruyan malzeme ağzı kapalı cam şişede deneylerde kullanılmak üzere depolanmıştır.

5.2.1.3. Katyonik Sürfaktan İle Aktivasyon

Deneylerde kullanıma hazır hale getirilen 20 g fıstık kabuğu ile 200 mL %4'lük cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) çözeltisi karıştırılmıştır. Karışım 24 saat boyunca $30^\circ C$ 'de 150 rpm/dk hızla karıştırılmıştır. İşlem sonunda filtre ile ayrılan karışım saf su ile birkaç kez yıkanmış ve $70^\circ C$ 'de etüvde kurumaya

bırakılmıştır (Şentürk vd., 2009). Kuruyan malzeme ağzı kapalı cam şişede deneylerde kullanılmak üzere depolanmıştır.

Ayrıca CTAB ile ön işlemden geçen kabuklar bölüm 5.2.1.1’de anlatıldığı gibi 5 N ve 10 N H₂SO₄ çözeltisi ile tekrar önışlemden geçirilerek elde edilen yeni adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

5.3. Adsorbent Karakterizasyonu

Adsorbent olarak kullanılan fıstık kabuklarının yüzey morfolojisi, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve yüzey fonksiyonel grupları karakterize edilmiştir. Fıstık kabuklarının kimyasal özellikleri, Bruker Tensor II Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile KBr diskleri olarak hazırlanan örneklerle analiz edilmiş ve yorumlanmıştır. Adsorban yüzey morfolojisini ve element içeriğini belirlemek için 15 kV’lık elektron akselerasyon voltajında enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) ile birlikte taranan elektron mikroskobu (Tescan Mira3 XMU) kullanılmıştır. Antep fıstığı kabuğunun sıfır şarj noktası, (Ferro-Garcia vd., 1998) tarafından tarif edilen pH sapma yöntemi ile belirlenmiştir. pH_{PZC}'yi belirlemek için, 50 mL 0.01 mol/L NaCl çözeltisi içeren erlenmeyere 1.0 g fıstık kabuğu eklenmiştir. Her erlenmeyer içindeki pH, NaOH veya HCl çözeltisi ilave edilerek 2-12 arasında değişen değerlere ayarlanmıştır. Daha sonra, erlenmeyer şişeleri 24 saat 125 rpm’de çalkalandı ve çözeltinin son pH’sı ölçülmüştür (Kuśmierk ve Świątkowski, 2015). Çözeltinin nihai pH’ı okundu ve başlangıç pH’ına (X-ekseni) göre başlangıç ve son pH (Δ pH) (Y eksenini) arasındaki fark çizilmiştir. Bu eğrinin kesişme noktası sıfır yük noktasını vermiştir.

Asit ile aktive edilmiş fıstık kabukları (AAFK) için sıfır yük noktası (pH_{PZC}) katı ekleme metoduna göre yapılmıştır. Hazırlanan 0.1 M KNO₃ çözeltisinden 50 mL alındı ve pH değerleri 0.1 N HCl ve NaOH ile 1-12 arasında ayarlanmıştır. Her çözeltiye 0.1 g AAFK eklendi. Daha sonra süspansiyonlar 24 saat 125 rpm’de çalışan çalkalayıcıda karıştırılmıştır (Sadaf ve Bhatti, 2014). Çözeltilerin son pH değerleri kaydedildi. Tüm pH değerleri için iki paralel çalışıldı. Yukarıda anlatıldığı şekilde grafik çizilerek AAFK için pH_{PZC} noktası belirlenmiştir.

5.4. Kesikli ve Sürekli Çalışmalarda Kullanılmış Olan Cihazlar ve Malzemeler

Çalışmayı gerçekleştirmek için birçok kimyasal madde ve cihaz kullanılmıştır. Bunlar; sırasıyla Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kimyasal Maddelerin Listesi

Kimyasal Malzeme İsimleri	Kimyasal Madde Formülü
Ekstra saf aseton	C ₃ H ₆ O
%37’lik Hidroklorik asit	HCl
%100’lük Asetik Asit Buzulu	CH ₃ COOH
%96’lık Sülfürik asit	H ₂ SO ₄
Potasyum nitrat	KNO ₃
Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN
Sodyum bikarbonat	CHNaO ₃
Sodyum klorit	NaCl
Sodyum hidroksit	NaOH
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n (n = 9-10)

Çizelge 5.3. Kullanılan Cihazların Listesi

Cihaz Adı	Cihaz Markası	İşlem
Çalkalayıcı	Gerhardt	İnkübatör
pH metre	WTW (Inolab)	pH ölçümleri
Santrifüj Cihazı	Nüve marka NF 800	Ayırma
Saf su	MP minipure	Saf su temini
Etüv	Nüve marka FN 055 ve Stuart Scientific	Kurutma işlemleri
Spektrofotometre	Spectroquant Pharo 300	Absorbans okumaları
Terazi	OHAUS Pioneer	Tartım işlemleri

Isolab marka olmak üzere pipetler, büretler, deney tüpleri, beherler, erlenler, balonlar, balon jojeler, mezürler, damlalıklar, huniler, pensler, makaslar, spatüller, spor ve kıskaçlar, temizlik işlemleri için fırçalar ve yıkama çözeltileri kullanılmıştır.

Sürekli sistem deneylerinde ise, kesikli sistemde kullanılan malzemelerle birlikte debi ayarlama için Peristaltik pompa (Shencen Pump, YZ1515x) kullanılmıştır. Yarıçapı 1.4 cm ve yüksekliği 37 cm olan plexiglass kolon kullanılmıştır.

5.5. Kesikli Denge Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri 30°C sıcaklıkta kesikli teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İstenen miktarda adsorban, istenilen başlangıç boya konsantrasyonuna sahip 75 mL sulu çözelti içine ilave edilmiştir. 125 rpm sabit hızda bir orbital çalkalayıcı vasıtasıyla çözeltileri içeren erlenmeyerler karıştırılmıştır. Boya çözeltisinin pH değeri, 0.1 N HCl veya NaOH eklenerek istenen değere ayarlanmıştır. Kesikli deneyler temas süresi, pH, adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklığın etkisi vb. çalışmalarından oluşmaktadır.

Ayrıca fıstık kabuğuna uygulanan kimyasal önışlemlerin adsorpsiyon verimine etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Denge süresinin belirlenmesi için her iki boya için de 40 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. Hazırlanan karışımı içeren erlenler, çalkalayıcılı inkübatör içerisine yerleştirilmiştir ve 125 devir/dk hızda uygun sürelerde çalkalamaya tabi tutulmuştur. Önceden belirlenen zaman aralıklarında çalkalayıcıdan rastgele seçilen erlenler içerisinde adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Denge süresinin belirlenmesi haricinde tüm çalışmalardaki boya giderimi, adsorpsiyon sonrası (5 saat BB 41 için, 4 saat ise AV 17 için belirlenmiştir) boyanan adsorbentin 5000 devir/dk hızda 10 dk santrifüj edildikten sonra çözeltilerden ayrılması ile belirlenmiştir. Çözeltide kalan boya konsantrasyonu UV/Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Tüm deneyler en az iki defa, gerekli durumlarda ikiden daha fazla, tekrar edilerek analiz sonucunda elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent içermeyen sadece boya çözeltisinden oluşan çalışma erlenleri kontrol amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad [5.1]$$

Burada q_e denge anında adsorbent üzerine adsorplanan miktarı (mg/g), V çözelti hacmini (L), C_0 çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonunu (mg/L), C_e Denge anında çözeltide kalan boya konsantrasyonunu (mg/L), m adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir. Boya giderim verimleri % olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad [5.2]$$

5.6. İyonik Kuvvetin Etkisi

Genel olarak tekstil atıksuyu daha yüksek tuz konsantrasyonuna sahiptir (Gupta vd., 2016). İyonik güç, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimleri etkileyebilir. Tekstil endüstrisinde tuzlar ve sürfaktanlar dahil olmak üzere katkı maddeleri kullanılmaktadır. Atık su arıtımı sırasında tuzların iki olası etkisi şunlardır: (i) Boya giderimi genellikle azalır (ii) Beklenenin tersine, boya çözünmesi yabancı tuzların varlığı ile artabileceği için boya giderimi artar (Gul vd., 2016). Bu nedenle bu çalışmada, fıstık kabuğunun adsorpsiyon verimliliğine iyonik kuvvetin etkisi araştırılmıştır. Boya adsorpsiyonu üzerine çeşitli konsantrasyonlarda (0.05-0.25 M) NaCl ve sodium dodecyl sulfate (SDS) etkisi de test edilmiştir. BB 41 ve AV 17 için adsorbent (1.25 g/75 mL) ve boya (80 mg/L) içeren erlenlere ortam sıcaklığında ve BB 41 için pH 9'da, AV 17 için pH 6.1' de farklı iyonik kuvvete sahip çözeltiler ilave edildi. BB 41 için 5 saat sonra, AV 17 için 4 saat sonra süpernatantlar toplandı ve adsorbentlerin giderimi verimliliğini belirlemek için süpernatant içinde kalan boya konsantrasyonları analiz edildi.

5.7. Rejenerasyon Çalışmaları

Adsorbentin rejenerasyon çalışması, adsorbent üzerine alınan boyaların desorpsiyonla geri alınması ve rejenere edilen adsorbentin adsorpsiyon işleminde tekrar kullanım verimliliğini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Boya yüklü adsorban, bir desorpsiyon maddesi olarak uygulanan farklı çözücülerle (0.1, 0.2, 0.4, 0.8 M NaOH, HCl, NaCl ve CH₃COOH çözeltileri, damıtılmış su ve etanol gibi) çalkalayıcıda iyice karıştırıldı. Desorpsiyondan sonra, adsorbanın tekrar

kullanılabilirliği art arda adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri içinde test edilmiştir. Adsorpsiyon verimi, her bir adsorbanın ilk kullanımı ile karşılaştırılmıştır.

5.8. Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları

Kolon adsorpsiyon deneyleri, 1.4 cm iç çap ve 37 cm'lik uzunluğunda bir plexiglass kolonda gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği sürekli debi akışı için peristaltik pompa (Shenchen Pump, YZ1515x) ile donatılmıştır. Adsorban, bir cam yünü üzerinde desteklendi ve aynı zamanda, adsorban yatağının üstünü örtmek için de kullanılmıştır. Deneylerden önce, hava kabarcıklarından kurtulmak ve kolon içinde sıvının uygun dağılımını sağlamak için belirli bir damıtılmış su hacmi kolondan geçirilmiştir. BB 41 için adsorban kütlesi, sırasıyla 1, 2 ve 3 cm'lik yatak yüksekliğine karşılık gelecek şekilde 1.2, 2.48 ve 3.73 g olmuştur. AV 17 için 1, 2 ve 3 cm'lik yatak yüksekliğine karşılık gelen 1.04, 2.08, 3.1 gr adsorban kullanılmıştır. BB 41 boyasının başlangıç konsantrasyonu ve pH'ı sırasıyla 40 mg/L ve 9.0 alınmıştır. Belirlenen konsantrasyonlarda BB 41 boya çözeltisi, belirlenen akış hızında adsorban yatağından aşağıya doğru pompalanmıştır. Belirli sürelerde kolon çıkışından alınan boya çözeltisinin çıkış konsantrasyonu spektrofotometrik olarak analizi edilmiştir. Kolon, çıkışında boya konsantrasyonu, giriş boya konsantrasyonu ile eşleşene kadar hazırlanan boya çözeltisi kolondan geçirilmeye devam edildi. Adsorbent yüksekliği, boya çözeltisinin akış hızı ve başlangıç BB 41 ve AV 17 boya konsantrasyonu gibi farklı çalışma parametrelerinin boya giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kolon içindeki adsorbentin rejenerasyonunun mümkün olup olmadığını belirlemek için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. C_t/C_i 'nin zamana karşı kırılma (breakthrough) eğrileri (burada C_t , t (dk) zamanındaki kolondan çıkışta boya konsantrasyonudur ve C_i , giriş konsantrasyonudur) farklı kolon çalışma parametreleri için çizilmiştir ve elde edilen veriler, farklı sürekli sistem modelleri ile değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada kırılma zamanı (t_b), çıkış boya konsantrasyonu besleme konsantrasyonunun %5-10'una ulaştığı anda geçen süredir. Tükenme süresi (t_e), çıkış boya konsantrasyonu giriş boya konsantrasyonunun %90'ına ulaştığı anda geçen süredir (Wu vd., 2012). Arıtılan atık su hacmi, V_{eff} (L) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Singh vd., 2017a)

$$V_{\text{eff}} = Q \cdot t_e \quad [5.3]$$

Q, boya çözeltisinin kolondan geçtiği akış hızıdır (mL/dk). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g), adsorbe edilmiş boya kütlelerinin (q_a) kolon içindeki adsorban kütlelerine oranı (m) olarak tanımlanır. Aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanır (Yusuf vd., 2017).

$$q_m = \frac{q_a}{m} \quad [5.4]$$

Ayrıca, en iyi uyumu sağlamak için matematiksel modeller kullanılarak q_m değeri de belirlenmiştir.

Desorpsiyon derecesi (%), renerasyon ile desorbe edilen boya kütlelerinin (q_d , mg) adsorbe edilen boya kütlelerine (q_a , mg) oranı olarak hesaplanmıştır (Singh ve Shukla, 2016; Jain ve Gogate, 2018).

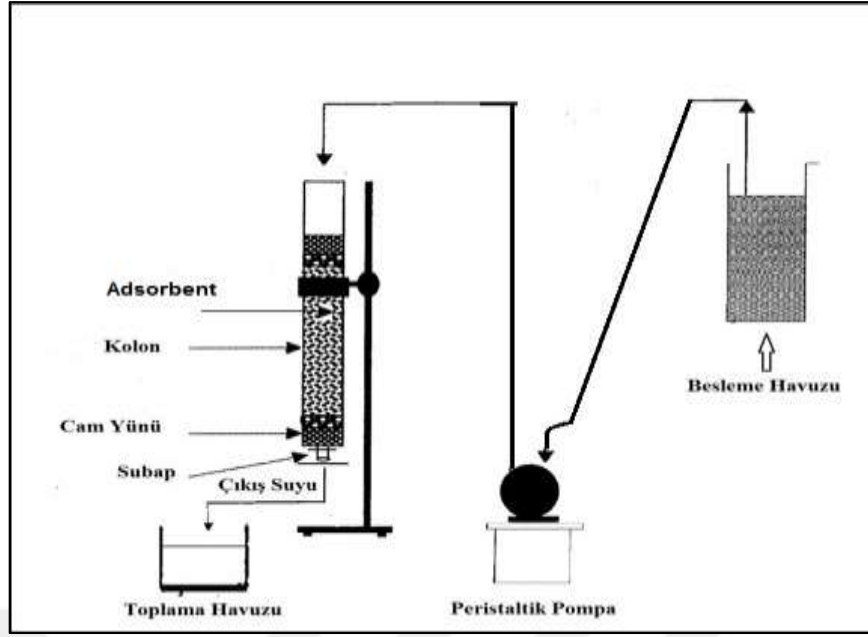
$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{q_d}{q_a} * 100 \quad [5.5]$$

Kolondaki adsorpsiyon miktarı, aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Zhang vd., 2012):

$$q_m = \frac{C_i Q t - Q \int_0^t C_t dt}{m} \quad [5.6]$$

Burada, kolon girişindeki boya konsantrasyonu, C_i (mg/L) 'dir.

C_t (mg / L), t (dk) zamanda kolon çıkışındaki boya konsantrasyonudur. Q (mL/dk), kolon çıkışından boya akış hızıdır. m (g) adsorbanın külesidir. Kolon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Kolon Çalışmaları İçin Şematik Gösterimi

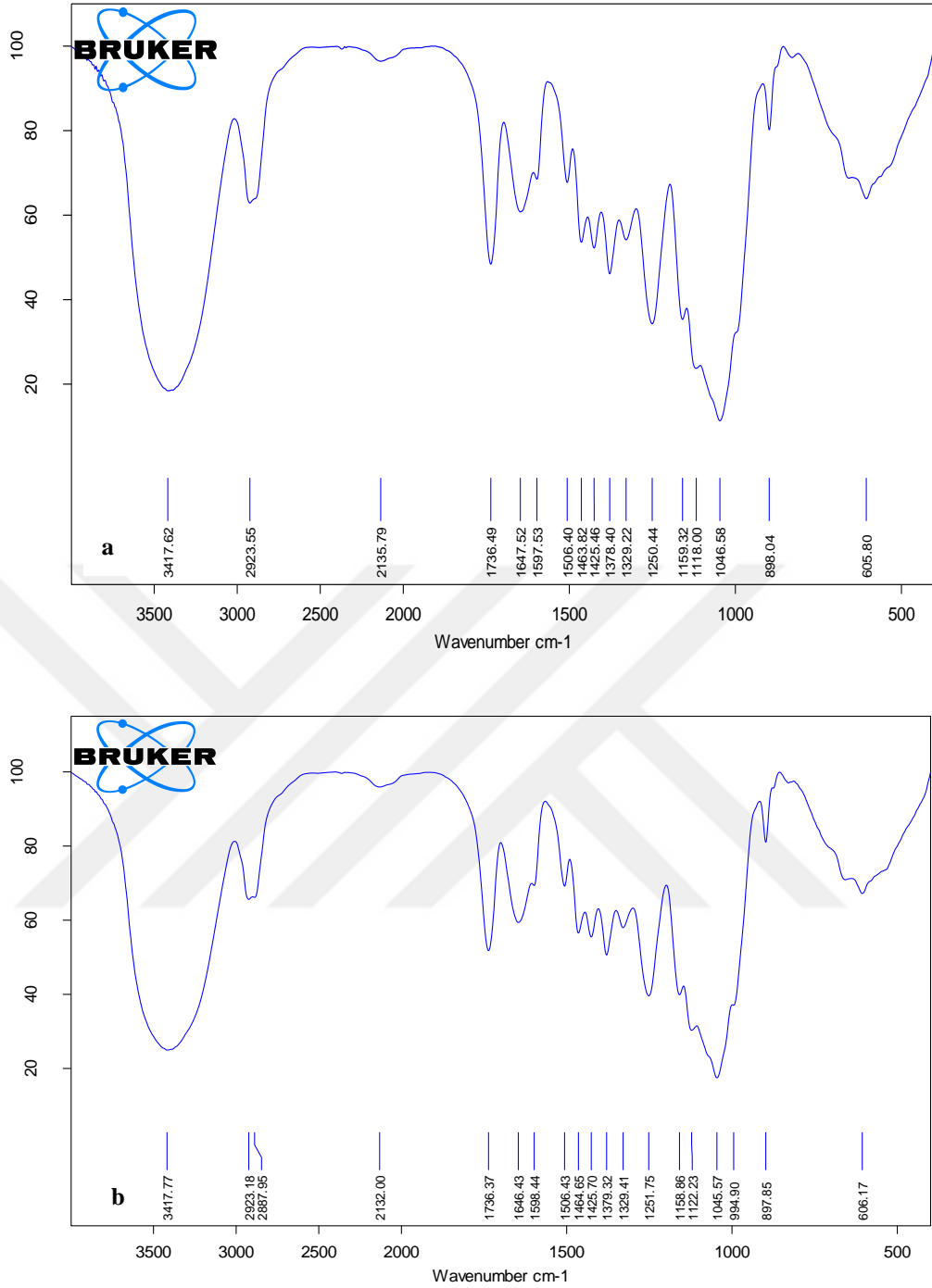
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Adsorbent Karakterizasyonu

6.1.1. Basic Blue 41 Adsorpsiyonunda Adsorbent Olarak Kullanılan Doğal Haldeki Fıstık Kabuklarının Karakterizasyonu

Doğal adsorbentin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ve adsorbent maddenin strüktürü hakkında bilgi edinmek için 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrum taraması yapıldı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbana ait FTIR spektrumları incelendiğinde 3418, 2924, 1648 ve 1047 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler sırasıyla O-H, C-H, C=O ve C-O gerilme bantlarındaki fonksiyonel gruplara aittir (Şekil 6.1 (a)). 1750-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edilen pikler –C=O gerilme pikine, 1500-1329 cm^{-1} aralığındaki pikler ise fıstık kabuğunun ana bileşenleri selüloz ve lignin içinde bulunan –CH₃ ve –CH₂ gruplarının gerilme piklerine ve O-H eğilme ve gerilme piklerine aittir (Khan vd., 2015). 606 cm^{-1} dalga boyunda görülen ilave pik aromatik bileşiklerden kaynaklı gerilme pikidir (Moussavi ve Barikbin, 2010).

Adsorpsiyon öncesi (Şekil 6.1 (a)) ve sonrası (Şekil 6.1 (b)) adsorbana ait FTIR spektrumları benzerlikler göstermekle birlikte ve sadece pik kaymaları ve pik şiddetinde değişimler görülmektedir. Basic Blue 41 adsorpsiyonundan ötürü fonksiyonel gruplar ve değiştirilebilir bölgelerin adsorpsiyon süresince ilişkide olması bu değişimin muhtemel nedenidir.



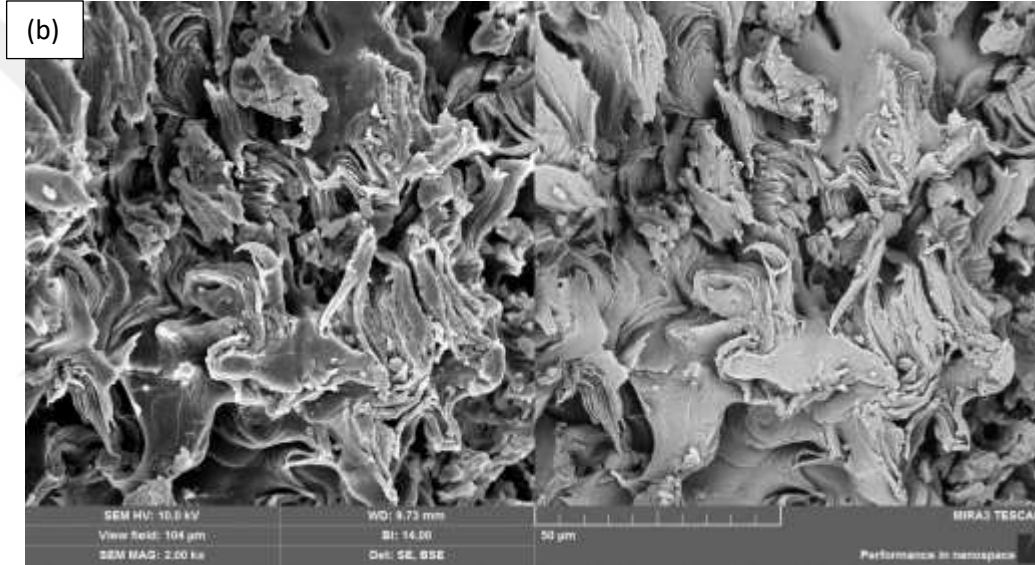
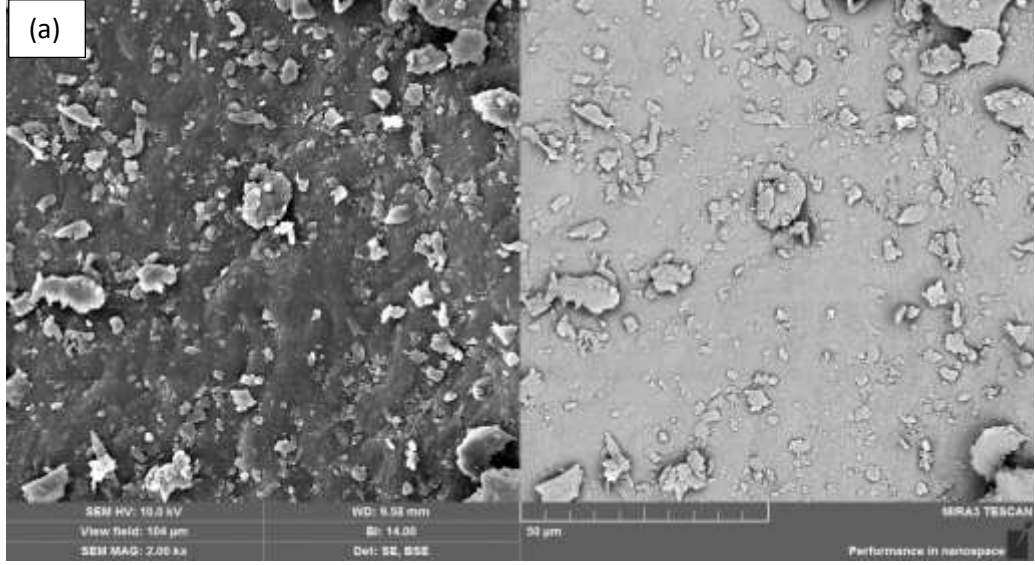
Şekil 6.1. FTIR görüntüleri a) yüksüz fıstık kabuğu b) BB 41 boya yüklü fıstık kabuğu

Adsorban olarak kullanılan fıstık kabuğunun yüzey dokusu ve morfolojik karakteristikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbana ait SEM görüntüleri Şekil 6.1 (a) ve (b)'de verilmiştir. SEM görüntüleri adsorbentın gözenekli ve lifli yapısının boyanın adsorpsiyonunda etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 6.1 (b), fıstık kabuğunun

yüzeyindeki aktif bölgelerin ve gözeneklerin boya molekülleri ile bağlandığını açıkça göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin adsorbanın C, N, O içeriğine etkisini görmek için SEM/EDX analizi yapılmıştır (Çizelge 6.1). SEM/EDX sonuçları fıstık kabuğunun yüzeyinin çoğunlukla karbon ve oksijenden oluştuğunu göstermektedir.

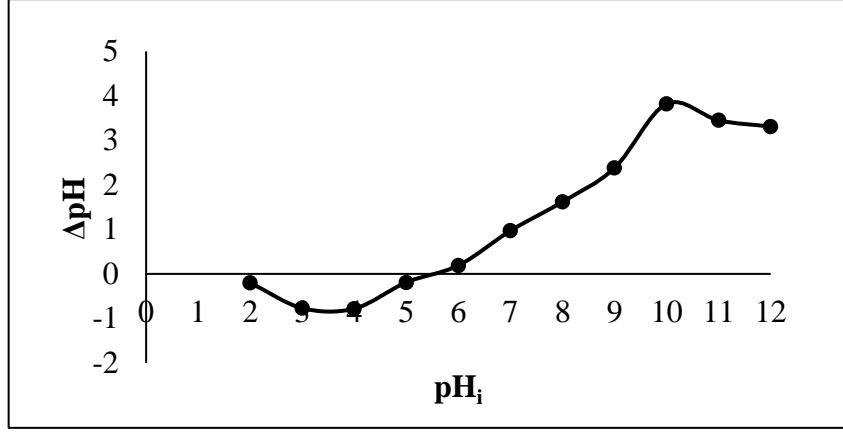
Çizelge 6.1. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.

Yüksüz fıstık kabukları		BB 41 boya yüklü fıstık kabukları	
Element	Ağırlık %	Element	Ağırlık %
C	59.66	C	53.83
N	2.32	N	1.99
O	34.94	O	44.19



Şekil 6.2. SEM görüntüleri a) yüksüz b) BB 41 boya ile yüklü fıstık kabukları

Fiziksel kimyada sıfır yük noktası (pH_{pzc}), adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını daha iyi anlamak için kullanılan bir kavramdır. $pH > pH_{pzc}$ iken katyonların adsorpsiyonu tercih ediliyorken tersi durumda anyonlar adsorplanmaktadır (Savova vd., 2003). Şekil 6.3’de görüldüğü üzere yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu nokta, pH_{pzc} , 5.6’dır. Bu pH değerinin üzerindeki pH değerlerinde fıstık kabukları yüzeyinde negatif yükler bulunacağından, boya iyonlarının taşıdığı net pozitif yüklerle etkileşim sağlanarak verimli bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiştir.

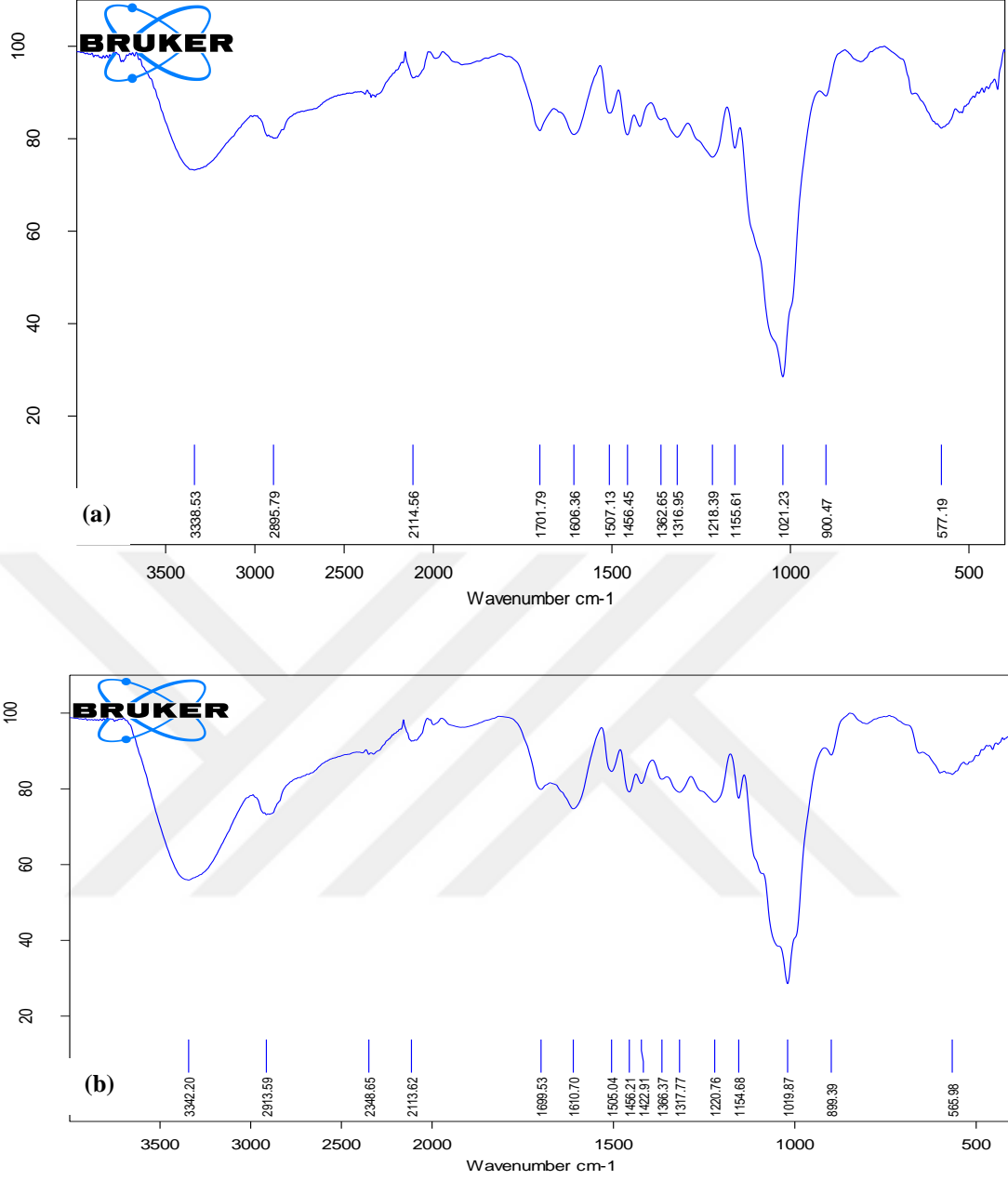


Şekil 6.3. Fıstık kabuğunun pH_{pzc} noktası

6.1.2. Asit Violet 17 Adsorpsiyonunda Adsorbent Olarak Kullanılan Asit İle Aktive Edilen Fıstık Kabuklarının Karakterizasyonu

AV 17 boyasının adsorpsiyonundan önce ve sonra adsorbana ait FTIR spektrumları incelendiğinde 2895, 2114, 1701 ve 1021 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikler sırasıyla O-H, C-H, C=O ve C-O gerilme bantlarındaki fonksiyonel gruplara aittir (Şekil 6.4 (a)). 1750-1500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında elde edilen pikler –C=O gerilme pikine, 1500-1316 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise fıstık kabuğunun ana bileşenleri selüloz ve lignin içinde bulunan –CH₃ ve –CH₂ gruplarının gerilme piklerine ve O-H eğilme ve gerilme piklerine aittir (Khan vd., 2015).

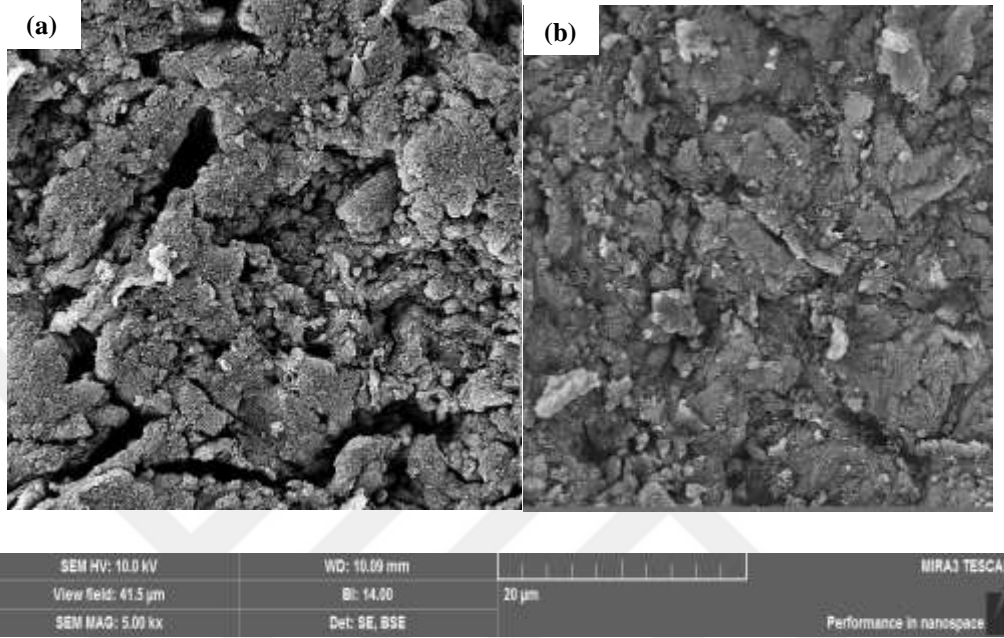
Adsorpsiyon öncesi (Şekil 6.4 (a)) ve sonrası (Şekil 6.4 (b)) adsorbana ait FTIR spektrumları incelendiğinde piklerde kaymalar ve pik şiddetinde değişimler olduğu görülmektedir. Asit Violet 17 adsorpsiyonundan ötürü fonksiyonel gruplar ve değiştirilebilir bölgelerin adsorpsiyon süresince ilişkide olması bu değişimin muhtemel nedenidir.



Şekil 6.4. FTIR görüntüleri a) yüksüz AAFK b) AV 17 boya yüklü AAFK

AV 17 boyasının giderimi için adsorban olarak kullanılan fıstık kabuklarının yüzey dokusu ve morfolojik karakteristikleri SEM ile görüntülenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbana ait SEM görüntüleri Şekil 6.4 (a) ve (b)'de verilmiştir. SEM görüntüleri adsorbentin gözenekli ve lifli yapısının boyanın adsorpsiyonunda etkili olduğunu göstermektedir. Öyleki Şekil 6.4 (a)'da görülen gözenekli yapının ve boşlukların Şekil 6.4 (b)'de tamamen boya ile kaplandığı görülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin adsorbanın C, N, O içeriğine etkisini görmek için SEM/EDX

analizi yapılmıştır (Çizelge 6.2). AAFK için yapılan SEM/EDX sonuçları adsorbent yüzeyinde bulunan elementlerin % ağırlıklarının adsorpsiyon sonrası değiştiğini göstermektedir.

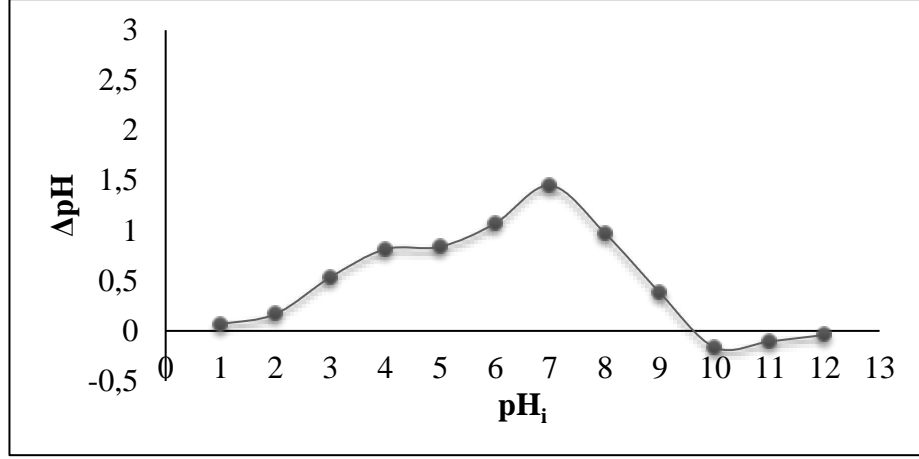


Şekil 6.5. SEM görüntüleri a) yüksüz AAFK b) AV 17 boya yüklü AAFK

Çizelge 6.2. EDX spektrometrisi ile elde edilen genel kimyasal kompozisyon.

Yüksüz AAFK		AV 17 boya yüklü AAFK	
Element	Ağırlık %	Element	Ağırlık %
C	59.66	C	73.41
N	2.32	N	0.16
O	34.94	O	26.39

Şekil 6.6’da görüldüğü üzere yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu nokta, pH_{pzc} , 9.6’dır.



Şekil 6.6. Asit ile aktive edilmiş fıstık kabuğunun pH_{pzc} noktası

6.2. Kimyasal Ön İşlemin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Çalışmada kullanıma hazır hale getirilmiş doğal haldeki fıstık kabuğu, 0.25 N NaOH çözeltisi ile aktive edilmiş fıstık kabuğu, 1-5-10 ve 15 N H₂SO₄ ile aktive edilen fıstık kabuğu, CTAB ile aktive edilen kabuk ve CTAB ile aktivasyon sonrasında 5 ve 10 N H₂SO₄ çözeltileriyle tekrar bir aktivasyon işleminden geçirilen fıstık kabukları adsorpsiyon verimliliği açısından değerlendirilmiştir. Hazırlanan her bir erlene 40 mg/L AV 17 çözeltisinden 75 mL alınarak içlerine 0.75 gr adsorbent ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım 30 °C sıcaklıkta, 125 devir/dk karıştırma hızında, boya çözeltisinin doğal pH değerinde 24 saat boyunca adsorpsiyona tabi tutulmuştur. 24 saat sonunda her bir çalışma erleninden alınan örnekler analiz edilerek AV 17 boya giderimi için en verimli olarak kullanılacak adsorbent belirlenmiştir. Çalışma sonuçları Çizelge 6.3’de verilmektedir.

Farklı maddeler ile kimyasal aktivasyondan geçirilen fıstık kabukları ile doğal halde saf su ile yıkanıp kullanıma hazır hale getirilen fıstık kabukları adsorpsiyon işlemlerinde AV 17 boya giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda işlem uygulanmayan ham kabuk ile %24.35 oranında verim alındığı, uygulanan aktivasyon işlemlerinin verimin artmasında etkili olduğu görülmüştür. En iyi sonuçlar H₂SO₄ ile yapılan aktivasyon sonrasında elde edilmiştir. CTAB ile aktivasyon sonrası AV 17 giderim verimi %79.5 olmuştur. Bu verimi daha da artırmak için CTAB ile aktivasyon sonrası adsorbent ayrıca 5 N ve 10 N H₂SO₄ ile ikinci bir aktivasyona tabi tutularak elde edilen yeni materyalin giderim verimi

analiz edilmiş sırasıyla %81.4 ve %93.36 verim alınmıştır. Adsorbentin sadece 10 N H₂SO₄ ile aktivasyonu sonrası da aynı verim alındığından bundan sonraki çalışmalarda 10 N H₂SO₄ ile aktive edilen fıstık kabukları ile çalışmaya devam edilmesinin uygun olacağına karar verilmiştir. Bundan sonra seçilen bu materyalden asit ile aktive edilen fıstık kabuğu (AAFK) olarak bahsedilecektir.

Çizelge 6.3. Elde edilen yeni adsorbentlerin AV 17 giderim verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri

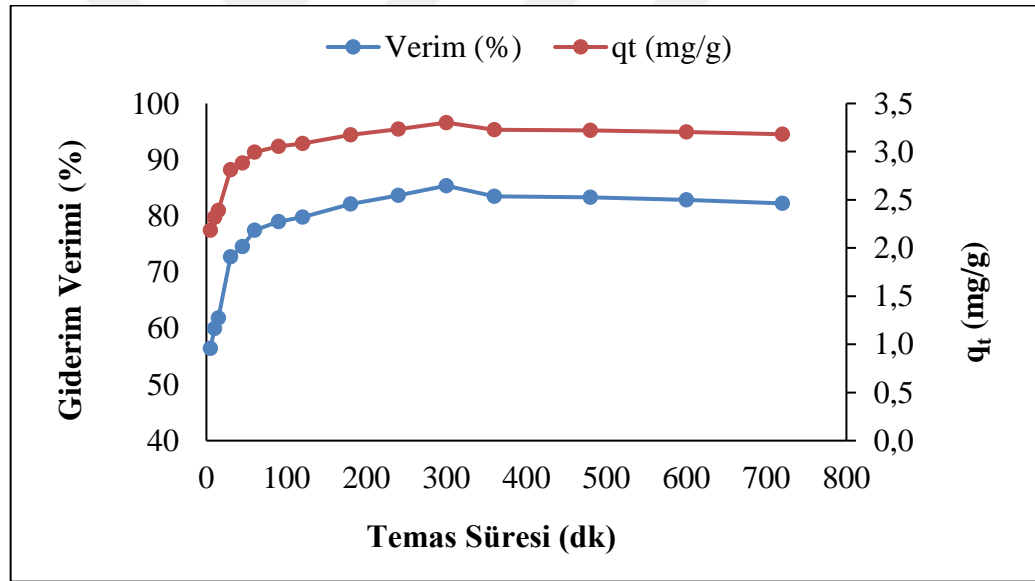
Adsorbente Uygulanan Ön İşlem	Verim (%)	q _e (mg/g)
Ham Fıstık Kabuğu	24.35	1.004
0.25 N NaOH ile aktivasyon	67.81	2.797
1 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	72.99	3.011
5 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	79.43	3.276
10 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	93.04	3.838
15 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	94.23	3.887
CTAB ile aktivasyon	79.49	3.279
CTAB aktivasyon ile ardından 5 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	81.40	3.361
CTAB ile aktivasyon ardından 10 N H ₂ SO ₄ ile aktivasyon	93.36	3.855

6.3. Kesikli Sistem Çalışmaları

6.3.1. Temas Süresinin Etkisi

Basic Blue 41 boyasının Antep fıstığı üzerine adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi 40 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu için araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Bu çalışmada incelenen BB 41 boyası için çalışmanın ilk 30 dakikasında, boya giderilmesinin yaklaşık %70'inin gerçekleştiği ve daha sonra 300 dakikalık işlem süresine kadar, boya gideriminin artmaya devam ettiği görülmüştür. Ancak arıtımın 360 dakikasından sonra sistem doygunluğa ulaşmıştır. Antep fıstığı kabuklarının adsorpsiyon kapasiteleri, temas süresinin artmasıyla belirli bir çizgide artmıştır. Adsorbentin maksimum yükleme kapasitesi de 300 dakikalık arıtma süresinden sonra 3.3 mg/g olarak bulunmuştur. İlk

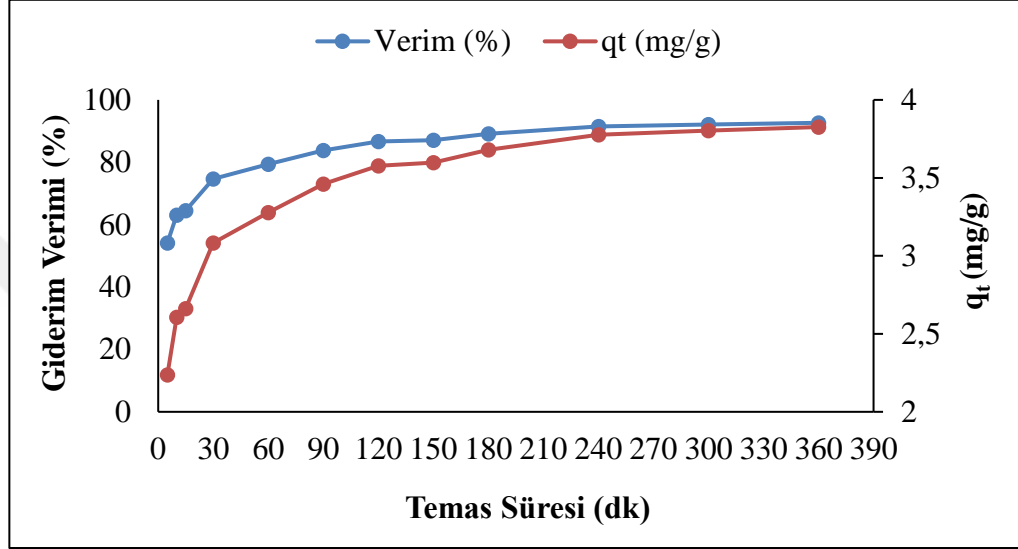
dakikalarda yüksek miktarda boya giderimi, boya adsorpsiyonu için gerekli aktif bölge sayısının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Fakat daha sonra bu bölgelerin boya ile dolması ve azalmasından dolayı boya gideriminde kademeli bir azalma meydana gelmiştir. Bu, boya molekülleri ve adsorban arasındaki kuvvetli çekim güçlerinden kaynaklanmıştır. Dış yüzey üzerine hızlı difüzyon hızlı denge elde etmek için partikül içi hücrelere hızlı gözenek difüzyonu ile takip etmiştir (Aydın ve Baysal, 2006). Benzer sonuçlar, aktive *Ficus racemosa* kullanılarak Acid Blue 25 boyasının adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir (Jain ve Gogate, 2017). 360 dakikadan daha uzun arıtım sürelerinde dengeye erişilmesinden dolayı boya giderimi daha sonraki temas sürelerinde sabit kalmıştır. Bu yüzden sistemin dengeye ulaşması için gerekli temas süresi, bundan sonraki kesikli çalışmaların hepsinde BB 41 boyası için 300 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.7. BB 41 boyası için temas süresinin boyanın uzaklaştırılması ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi (C_0 : 40 mg/L, adsorban doz: 10 g/L, T: 30°C, çözelti pH'sı = 6.14).

Temas süresinin belirlenmesi için 40 mg/L başlangıç AV 17 boya konsantrasyonunda 10 N H_2SO_4 ile aktive edilmiş kabuklarla yani AAFK ile çalışılmıştır. Adsorbent dozajı 10 g/L olacak şekilde ayarlanmış, 30 °C sıcaklıkta ve boya çözeltisinin kendi doğal pH'sında çalışılmıştır. AV 17 boyasının temas süresine bağlı olarak giderim verimindeki değişim Şekil 6.8'de görülmektedir.

Şekilden prosesin başlangıçta çok hızlı olduğu ve ilk 5 dakika içinde %54 renk giderimi elde edildiği görülmüştür. 3 saat sonunda %89 giderim sağlanmıştır. 4 saat sonunda ise artık adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı görülmektedir. AV 17 gideirminin temas süresindeki artış ile bir dereceye kadar arttığı, temas süresindeki daha ileri bir artışın boya alımını daha fazla arıtmadığı görülmektedir.



Şekil 6.8. AAFK ile AV 17 boyasının adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (C₀: 40 mg/L, adsorban doz: 10 g/L, T: 30°C, çözelti pH'sı = 6.1).

6.3.2. Kinetik Çalışmalar

BB 41 boya adsorpsiyonununun fıstık kabukları üzerindeki mekanizmasını araştırmak ve potansiyel hız kontrol edici aşamayı, yani kütle transferini veya kimyasal reaksiyonu, incelemek ve boyanın adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek için farklı kinetik modeller kullanılmıştır. BB 41 boyalarının adsorpsiyon kinetiklerini değerlendirmek için, deneysel verilere yalancı-birinci derece (Lagergren, 1898), yalancı ikinci derece (Ho vd., 2000), partikül içi difüzyon (Weber ve Morris, 1963) ve Elovich (Kuleyin, 2007) dahil olmak üzere çoğunlukla kullanılan modeller uygulanmıştır. Bu kinetik modellerin uygulanabilirliği korelasyon katsayıları (R²) ölçülerek belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları BB 41 ve AV 17 için sırasıyla Çizelge 6.4 ve 6.5'de özetlenmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik, katı kapasitesine dayanmaktadır. Bu model, adsorpsiyon bölgelerinin işgal hızının boş bölgelerin sayısı ile orantılı olduğunu düşünür (Tounsadi vd., 2015). Yalancı-ikinci derece kinetik, genellikle doğrudan adsorpsiyon/desorpsiyon prosesinin hızı tüm adsorpsiyon kinetiğini kontrol ettiği zamanla ilişkilidir (Plazinski vd., 2009). Bu iki model, kirleticilerin sıvı çözeltilerden adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Deniz ve Kepekci, 2016).

Lagergren yalancı-birinci dereceden modeli, $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t , çok zayıf korelasyon katsayısına (R^2) sahip düz bir çizgi verir. Ayrıca, yalancı birinci derece kinetik model, deneysel değerlerle kıyaslandığında, denge adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) önemli ölçüde düşük değerlerini tahmin etmiştir. Dolayısıyla, sonuçlar, yalancı-birinci dereceden kinetik modelin BB 41 boyasının kinetik verilerine uygulanamaz olduğunu göstermektedir. Ayrıca hesaplanmış ve deneysel q_e değerleri birbirine yakın değil. Bu sonuç, boya adsorpsiyon oranının, büyük ölçüde, boya moleküllerinin adsorban ile nihai etkileşimi tarafından kontrol edilebileceğini ortaya çıkarmıştır.

Sonuçlar, yalancı-ikinci dereceden kinetik modelin, birinci derece kinetik model ve Weber ve Morris'in modelinden daha uygun ve etkili olduğunu göstermiştir. Yalancı ikinci dereceden model, deneysel verilerle daha yüksek bir korelasyona ($R^2 > 0.99$) sahiptir. Deneysel verilerin yalancı-ikinci dereceden modele uygunluğu, adsorpsiyonun, boya ve adsorban arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimini de kapsayan kemisorpsiyon tarafından kontrol edilebileceğini göstermektedir (Wang vd., 2010). Çizelge 6.4'de gösterildiği gibi, R^2 'nin yüksek değerleri de elde edildiğinden deney verileri Elovich modeline de uymaktadır. Yalancı ikinci dereceden model, Çizelge 6.4'de yer alan deneysel ve hesaplanmış adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki standart sapmanın belirlenmesiyle daha da değerlendirilmiştir. Çizelge 6.4'deki Δq değerleri, yalancı birinci dereceden modele kıyasla yalancı ikinci mertebeden model için çok düşük olup, yalancı ikinci dereceden modelin deney sonuçları ile mükemmel uyumunu teyit etmektedir. Öte yandan, yalancı ikinci dereceden kinetik model, difüzyon mekanizmasını doğrulayamamaktadır. Katı/sıvı adsorpsiyon sisteminde, kütle transferi sınır tabaka difüzyonu, partikül içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilir (Deniz ve Kepekci, 2016). Bu nedenle difüzyon mekanizmasını açıklamak için partikül içi difüzyon modeli de (Weber ve Morris, 1963) adsorpsiyon kinetik verisine

uygulanmıştır. Eğer parçacık içi difüzyon, adsorpsiyon reaksiyonunda yer alıyorsa, o zaman, zamanın kareköküne ($t^{1/2}$) karşı adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen katı miktarı (q_t) grafiğe geçirildiğinde düz bir çizgi verir ve bu çizgi orjinden geçiyorsa partikül içi difüzyon kontrol edici aşama olacaktır (Bhattacharyya ve Gupta, 2006). Korelasyon katsayısının (R^2) zayıf değeri, BB 41 boyasının Antep fıstığı kabuğuna adsorpsiyon sürecinin sadece partikül içi difüzyona bağlı olmadığını göstermektedir (Çizelge 6.4). Yalancı-ikinci dereceden kinetik model ve Elovich modelinin, BB 41 boyasının Antep fıstığı kabuklarına adsorpsiyonuna uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.4. Basic Blue 41 boyası için adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesi

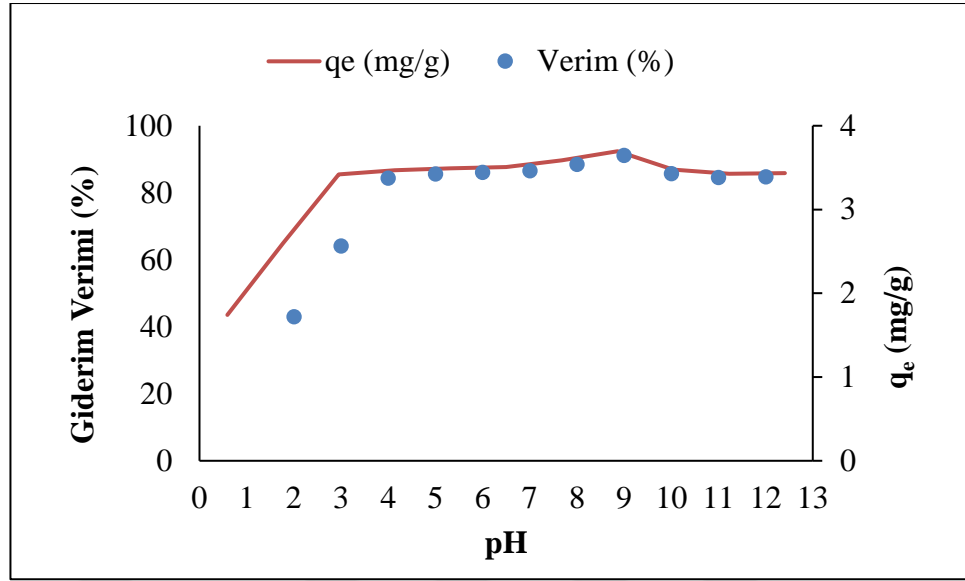
Model	Yalancı Birinci Dereceden Denklem	Yalancı ikinci Dereceden Denklem	Weber-Morris	Elovich model
Denklem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).	$q_t = k_d t^{1/2} + C$ (Xiaoli ve Youcai, 2006).	$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t$ (Kuleyin ve Aydın, 2011).
Grafik	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	(t/q_t) vs. t	q_t vs. $t^{1/2}$	q_t vs. $\ln t$
Uygun Modeli	$\ln(q_e - q_t) = -0.5098 - 0.0058t$	$t/q_t = 0.9431 + 0.3101t$	$q_t = 0.0512 t^{1/2} + 2.3755$	$q_t = 0.2537 \ln(\alpha) + 0.2537 \ln t$
R^2	0.7527	0.9997	0.7447	0.9337
Sabit	$k_1 = -0.0058 \text{ dk}^{-1}$	$k_2 = 0.102 \text{ mg}/(\text{g dk})$	$k_d = 0.0512 \text{ mg}/\text{g dk}^{1/2}$	$\alpha = 1345.038 \text{ mg}/\text{g dk}$ $\beta = 0.2537 \text{ g}/\text{mg}$
Hesaplanmış q_e , ($q_{e,cal}$)	0.60 mg/g	3.225 mg/g	-	-
Deneysel q_e , ($q_{e,exp}$)	3.301 mg/g	3.301 mg/g	-	-
Δq	1.91	0.054		

Çizelge 6.5. Acid Violet 17 boyası için adsorpsiyon kinetiklerinin modellenmesi

Model	Yalancı Birinci Dereceden Denklem	Yalancı ikinci Dereceden Denklem	Weber-Morris	Elovich model
Denklem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).	$q_t = k_d t^{1/2} + C$ (Xiaoli ve Youcai, 2006).	$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t$ (Kuleyin ve Aydın, 2011).
Grafik	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	(t/q_t) vs. t	q_t vs. $t^{1/2}$	q_t vs. $\ln t$
Uygun Modeli	$\ln(q_e - q_t) = -0.0146t + 0.2768$	$t/q_t = 2.091 + 0.2573t$	$q_t = 0.0883 t^{1/2} + 2.4123$	$q_t = 0.3766 \ln(\alpha) + 0.3766 \ln t$
R ²	0.9762	0.9995	0.8698	0.9868
Sabit	$k_1 = -0.0146 \text{ dk}^{-1}$	$k_2 = 0.03178 \text{ mg/(g dk)}$	$k_d = 0.0883 \text{ mg/g dk}^{1/2}$	$\alpha = 93.344 \text{ mg/g dk}$ $\beta = 0.3766 \text{ g/mg}$
Hesaplanmış q_e , ($q_{e,cal}$)	1.319 mg/g	3.886514 mg/g	-	-
DeneySEL q_e , ($q_{e,exp}$)	3.776 mg/g	3.776 mg/g	-	-
Δq	1.737	0.0777		

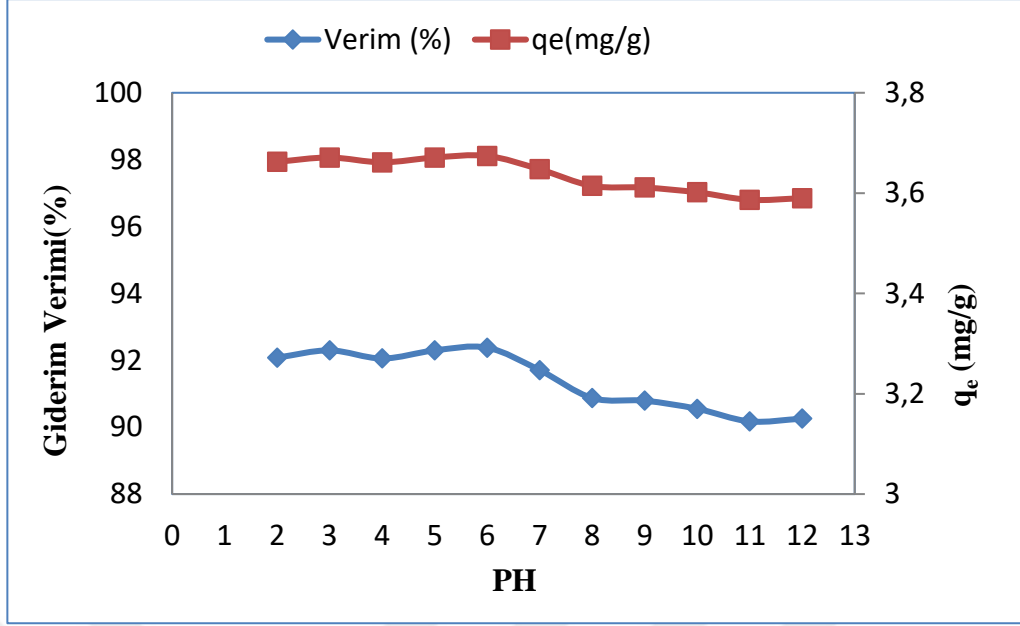
6.3.3. Başlangıç pH'sının Etkisi

Bir adsorban üzerine boyanın adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden biri, adsorbat çözeltisinin pH'ıdır. pH boya moleküllerinin ulaşılabilirliğini etkiler ve aynı zamanda adsorban yüzeyinde fonksiyonel grupların aktivitelerini etkiler (Sadaf ve Bhatti, 2014). 2-12 arasında değişen pH değeri ile, BB 41'in adsorpsiyonu üzerindeki etkisini kontrol etmek için deneyler gerçekleştirilmiştir. pH'nın BB 41 boyasının giderimi üzerindeki etkisi Şekil 6.9'da verilmiştir. BB 41 boya çözeltisinin pH değeri 2'den 9'a yükseldiğinde, boya uzaklaştırma verimliliği, fıstık adsorbenti için %42.95'ten %91.13'e yükselmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi de boya çözeltisinin pH'sındaki artış ile artmıştır fakat pH 9'dan sonra az da olsa azalmıştır. pH 9'da maksimum verim ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Sorpsiyonun, çözeltinin pH'ına yüksek derecede bağımlı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar bölüm 6.1.1'de bahsedildiği gibi adsorbentün pH_{PZC} değeri ile de (5.6) doğrulanmıştır ve bu pH'da adsorbent yüzeyi negatif yük taşıyacağından katyonik boyaların giderimi artacaktır. Maksimum giderim elde edildiği için bundan sonraki bütün kesikli ve sürekli çalışmalarda pH 9'a ayarlanmıştır.



Şekil 6.9. BB 41 boyasının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (sıcaklık: 30 °C, C₀: 40 mg/L, adsorban dozu: 10 g/L)

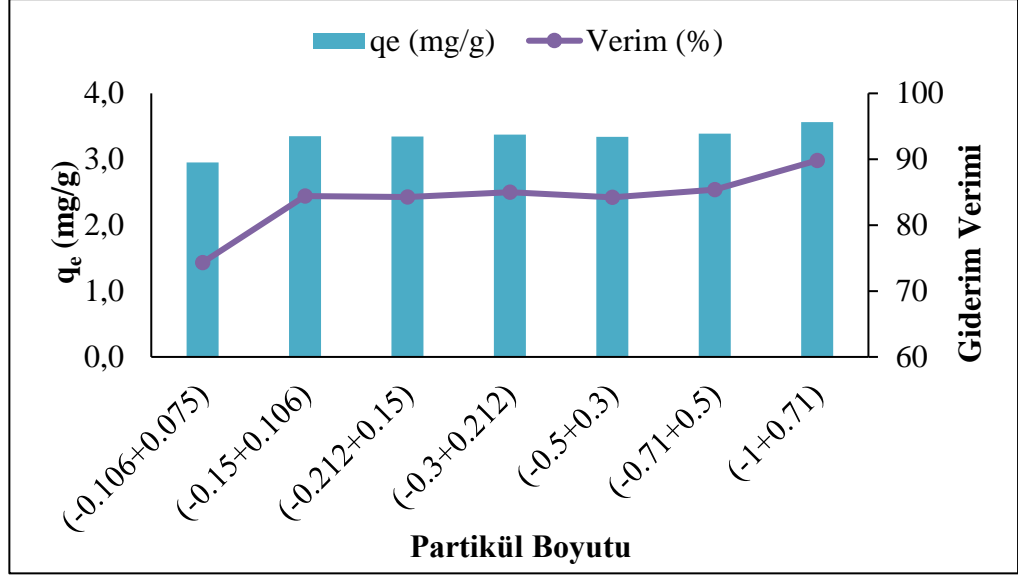
10 N H₂SO₄ ile aktive edilmiş fıstık kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisi boya çözeltisinin başlangıç pH değerinin 2-12 arasında değiştirilmesi ile izlenmiştir. pH ayarlanması için seyreltik HCl ya da NaOH çözeltileri (0.1 M) kullanılmıştır. Şekil 6.10'da göstermektedir ki AV 17 adsorplanma miktarı 6'dan sonraki pH değerlerinde bir miktar azalma göstermektedir. Ancak pH 6-12 arasında verimdeki bu düşüş %2 seviyesindedir. Giderim veriminde olduğu gibi adsorpsiyon kapasitesindeki değişim de pH ile birlikte çok az değişim göstermiştir. Boya çözeltisinin kendi doğal pH'sı ise 6.1'dir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda optimum çalışma pH'sı olarak çözeltinin kendi pH değerinde yani pH (6.1) < pHzpc (9.6) çalışmanın uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Bu durumda AAFK üzerindeki pozitif yük yoğunluğu arttığı için AV17'nin (anyonik boya) adsorpsiyonu da artar. Eğer tam tersi bir durum gerçekleşecek olsaydı yani pH > pHzpc, adsorbent üzerinde negatif yük yoğunluğu artacağından anyonik boya AAFK üzerine adsorpsiyonu aynı yüklerin sebep olduğu itici elektrostatik güçten dolayı mümkün olmayacaktı (Vijayalakshmi et al. 2011).



Şekil 6.10. AV 17 için pH'ya bağlı olarak giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesindeki değişim

6.3.4. Adsorbent Parçacık Boyutunun Etkisi

Şekil 6.11'de, giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine partikül boyutunun etkisi gösterilmiştir. Adsorbe olan boyanın miktarı adsorbent partikül boyutundaki artış ile artmıştır. Sorbent partikül büyüklüğü -1+0.71 mm olduğunda ise verim maksimum değerlere yaklaşmıştır. Daha iyi bir sıvı-katı faz ayırımından dolayı, tüm deneylerde -1+0.71 mm aralığındaki sorbent parçacık kullanılmıştır.



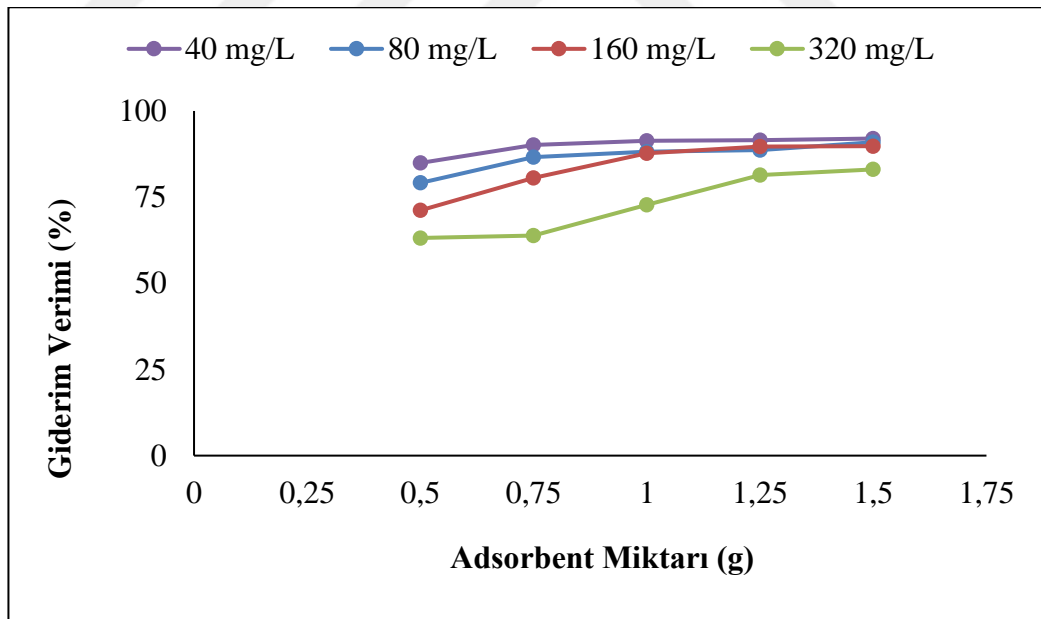
Şekil 6.11. BB 41 adsorpsiyonu için partikül boyutunun etkisi (C_0 : 40 mg/L, adsorban dozajı: 10 g/L, pH: 9.0, T: 30 ° C)

6.3.5. Adsorbent Dozajı ve Boya Konsantrasyonunun Etkisi

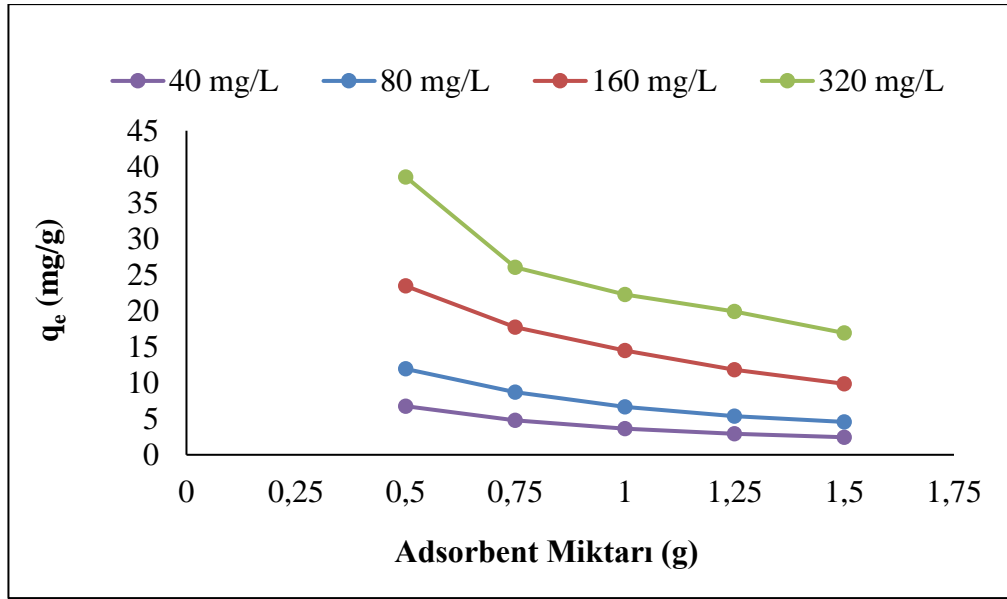
Adsorbentin verilen başlangıç konsantrasyonu için adsorbent kapasitesini belirlediğinden, adsorbent dozajı önemli bir parametredir. BB 41 boyalarının adsorpsiyonu üzerine Antep fıstığı kabuk dozajının (0.5-1.5 g/75 mL aralığında) ve BB 41 boya konsantrasyonunun (40-320 mg/L aralığında) etkisi diğer bütün deneysel koşullar sabit tutularak araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12 ve 6.13'de gösterilmiştir. Sonuçlar gösterdi ki adsorban kütlesi arttıkça, boya giderim yüzdesi artmıştır. Fakat adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen miktarın önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Adsorbentin miktarındaki artışla birim adsorpsiyon kapasitesindeki azalma temel olarak adsorpsiyon prosesi süresince doymamış kalan adsorpsiyon bölgelerden kaynaklanmaktadır (Aydın ve Baysal, 2006).

Boya giderimi, konsantrasyona yüksek oranda bağlıdır. Boya çözeltisi daha konsantre ise daha iyi adsorbe olacaktır. İlk BB 41 boya konsantrasyonu 40 mg/L'den 320 mg/L'ye yükseldiğinde, Antep fıstığı kabuklarının yükleme kapasitesi, 0.5 g adsorban dozajında 5.06 mg/g'dan 28.94 mg/g'a yükseldi. Boya konsantrasyonundaki artış ile adsorbanın yükleme kapasitesindeki artış, boya ve

adsorban arasındaki yüksek çarpışma olasılığından dolayı olabilir. Basic Blue 41 boya konsantrasyonundaki artış, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri veren boya ve adsorban arasındaki kütle transferi ile ilişkili direnci aşmak için gereken etkileşim kuvvetlerini arttırmıştır. Benzer eğilim, Bezathren boyalarının sodik bentonit kullanılarak uzaklaştırılması (Belbachir ve Makhoukhi, 2017) ve aktive edilmiş doğal zeolit üzerine Acid Red 18'in adsorpsiyonu için de bildirilmiştir (Mirzaei vd., 2017). Daha düşük BB 41 boya konsantrasyonunda boya gideriminin artması, düşük konsantrasyonda tüm boya moleküllerinin adsorpsiyon bölgelerine bağlanma olasılığına atfedilebilir. Benzer bir sonuç, talaş bazlı biyosorbent kullanılarak tartrazine boyasının giderimi için de bildirilmiştir (Banerjee ve Chattopadhyaya, 2017). Arıtma derecesi daha düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olmasına rağmen, gerçek ölçekli çalışmalarda, arıtılacak hacimlerin artması nedeniyle seyreltme yoluyla konsantrasyonu düşürmek mümkün olmayacağından arıtım veriminin atık akışındaki mevcut konsantrasyona bağlı olacağına belirtilmesi önemlidir (Jain ve Gogate, 2018).



Şekil 6.12. Adsorban dozunun bir fonksiyonu olarak BB 41 giderimi

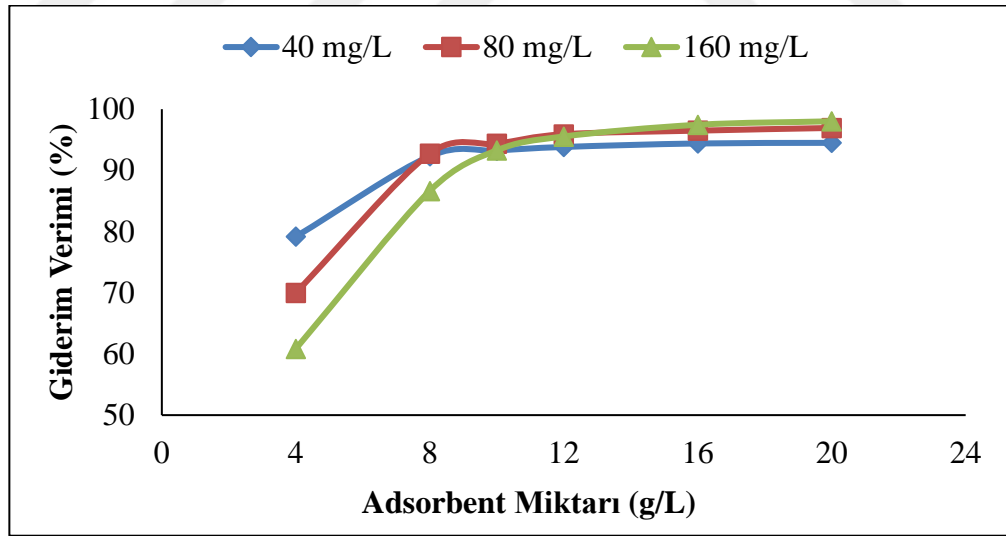


Şekil 6.13. Adsorban dozunun BB 41 adsorpsiyon kapasitesine etkisi

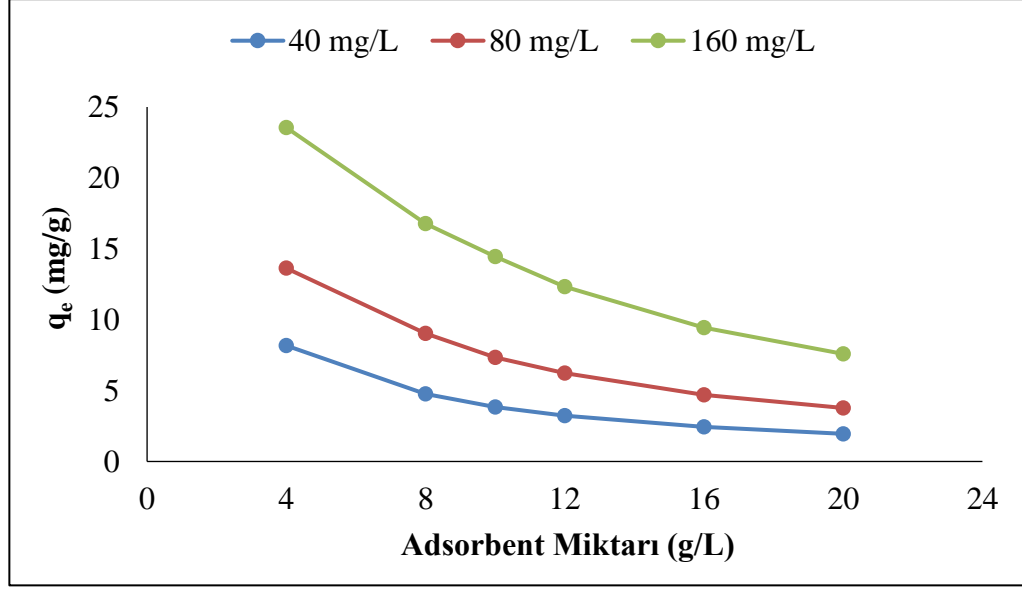
Adsorbent yüklenmesindeki artış ile, 40 mg/L başlangıç BB 41 konsantrasyonunda 0.5 g dozda 5.06 mg/g'dan 1.5 g'da 1.82 mg/g'ye düşmüştür. 320 mg/L durumunda 0.5 g'da 28.94 mg/g iken 1.5 g'da 12.68 mg/g'a düşmüştür. Ancak doğru doz seçildiğinde maksimum boya giderimi elde edilebileceği için optimum dozun belirlenmesi oldukça önemlidir. Belirlenen optimum yük, kirletici türü ve adsorpsiyon için kullanılan özel sisteme bağlı olarak farklılık göstereceğinden bu duruma dikkat etmek gerekir. Dolayısıyla, söz konusu her bir kirletici için adsorbent dozajının etkisinin incelenmesi gerekir ve dolayısıyla mevcut çalışmanın yapılma gerekçesi ve önemi açıkça ortaya konulmuştur.

1.0 g'lık bu yüklemenden sonraki dozlar sırasıyla, 40, 80 ve 160 mg/L'lik durum için optimum olarak belirlenmiştir. Adsorban yüklemesinde daha fazla bir artışla, boya giderim yüzdesinde sadece düşük bir değişim olmuştur. Elde edilen sonuçlar gösteriyorki, 320 mg/L altındaki BB 41 konsantrasyonlarında adsorbent dozajında artış boya gideriminde önemli bir gelişme göstermemiştir. Antep fıstığı kabuğu için 1.0-1.25 g'lık optimum adsorban dozundan sonra giderim verimindeki düşük sınırlı değişimin sebebi daha ileri adsorbent dozajlarının adsorbent yüzey alanında azalmaya sebep olmasıdır (Ozacar ve Sengil, 2005). Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, optimum adsorbent dozajı daha sonraki kesikli çalışmalarda BB 41 boyası için 1.0 g/100 ml olarak belirlenmiştir.

Adsorbent miktarının AV 17 boya giderimine etkisinin araştırılması amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 6.14 ve 6.15’de verilmiştir. Şekil 6.13’den de görüldüğü üzere, adsorbent miktarı 4’den 20 g/L değerine arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Doz arttıkça q_e ’deki azalma, adsorbent partiküllerinin aşırı yüklenmesinin sonucunda adsorpsiyon bölgelerinin örtüşmesinden dolayı olabilir. Aynı şekilde boya çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça adsorplanan boyanın gerçek miktarı artmıştır. Bu sonuç diğer araştırmacıların bulguları ile de uyumludur (Garg vd., 2003). 4 g/L adsorbent dozajında 40 mg/L boya konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesi 8.173 mg/g iken 160 mg/L konsantrasyonda bu değer 23.551 mg/g olmuştur. Ancak 20 g/L adsorbent kullanıldığında aynı konsantrasyonlarda bu değerler sırasıyla 1.951 ve 7.588 mg/g olarak okunmuştur. Şekil 6.13’de 3 farklı konsantrasyonda elde edilen boya giderim verimleri de göz önüne alındığında 10 g/L adsorbent dozajında en iyi verimin alındığı dozajın daha fazla artırılmasının konsantrasyona bağlı AV 17 boya gideriminde önemli bir etki yapmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle kullanılan adsorbent için 10 g/L adsorbent dozajının maksimum adsorbent miktarı olarak seçilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6.14. Giderim verimi üzerine AV 17 boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi



Şekil 6.15. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine AV 17 boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajının etkisi

6.3.6. Denge Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi dengede sıvı içinde çözülmüş boyanın konsantrasyonu ve adsorbent üzerine adsorplanan boyanın miktarı arasındaki ilişkiyi tanımlar (Nadavala vd., 2009). Denge sorpsiyon izotermi sorpsiyon sisteminin tasarımında oldukça önemlidir. Denge sorpsiyonu genellikle adsorbentin adsorplanacak maddeye olan ilgisi ve sorbentin yüzey özelliklerini ifade eden bazı parametreler tarafından karakterize edilen izoterm eşitliği ile tanımlanır (Rawajfih ve Nsour, 2006).

Basic Blue 41'in ham Antep fıstığı üzerine adsorpsiyonu hakkında daha fazla bilgi edinmek için denge deneylerinin sonuçları Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich Peterson ve Temkin modelleri ile değerlendirilmiştir. İzoterm modellemeden elde edilen bilgiler Çizelge 6.6'da özetlenmiştir. Sonuçlar, D-R izotermi için R^2 değerinin diğer modellerden daha az olduğunu ortaya koymuştur. Yine Çizelge 6.6'da ki diğer R^2 değerleri diğer izoterm modellerinin özellikle de Langmuir izotermi için ($R^2 = 0.9886$), BB 41'in fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonunu daha iyi temsil ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak, BB 41

boyasının Antep fıstığı kabuğu üzerindeki sorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline uymaktadır.

Sonuçlar gösteriyor ki, Antep fıstığı kabukları yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip ümit verici ve verimli bir malzemedir. Ayrıca, Antep fıstığı kabukları, bedelsiz olarak büyük miktarlarda mevcuttur ve modifikasyonlar olmadan BB 41 boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilmiştir (Moussavi ve Barikbin, 2010). BB 41 boyasının Antep fıstığı kabukları üzerine adsorpsiyonunda adsorbent tercihini, Langmuir modelinden türetilen boyutsuz parametre olan R_L ile değerlendirilmiştir. $R_L = 1/(1+bC_0)$ formülünden faydalanarak; $0 < R_L < 1$ adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. $1 < R_L$ ise adsorpsiyon prosesinin elverişli olmadığını, $R_L = 1$ proses sürecinin doğrusal olduğunu, $R_L = 0$ ise adsorpsiyon prosesinin geri dönüşsüz olduğunu ifade eder (Çifçi, 2018). Çizelge 6.6'da hesaplanan verilerden, R_L ($C_i = 40$ mg/L için ayırma faktörü), 0'dan büyüktür, ancak 1'den küçüktür. Bu da adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. n değeri 1'in altında ise, adsorpsiyon kimyasal bir süreçtir; aksi takdirde adsorpsiyon fiziksel bir süreçtir (Şentürk vd., 2016). Freundlich modelindeki n sabitinin değerinin birden fazla olduğu (1.717) belirlendi, bu da BB 41 boyasının fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonunun fiziksel bir süreç olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Antep fıstığı kabuğunun, atıksudan BB 41 boya adsorpsiyonu için bir adsorban olarak uygunluğunu teyit etmektedir. Çünkü n değeri, birden büyüktür.

Çizelge 6.6. BB 41'in Antep fıstığı ile uzaklaştırılması için verilerin denge anındaki modellemesi.

İzoterm	birim	Bilgi
Langmuir Modeli		$C_e/q_e = 1/k_L q_{max} + C_e/q_{max}$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).
Grafik uygun modeli	-	(C_e/q_e) vs. C_e
q_{max}	mg/g	21.834
k_L	L/mg	0.0398
R^2	-	0.9886
$R_L = 1/1 + (k_L C_i)$		0.386
Freundlich Modeli		$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).
Grafik uygun modeli	-	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
	-	$\ln q_e = 0.369 + 0.5834 \ln C_e$

K_F	(mg/g)	1.446
n	(mg/g(L/mg) ^{1/n})	1.714
R^2	-	0.9507
Dubinin–Radushkevich Modeli		$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$ (Sivakumar vd., 2014).
Grafik	-	$\ln q_e$ vs. ε^2
uygun modeli	-	$\ln q_e = 2.4057 - 4E-06 \varepsilon^2$
K_{DR}	mol ² /kJ ²	4E-06
$\varepsilon = 1/\sqrt{2K_{DR}}$	kJ/mol	0.354
q_m	mg/g	11.08
R^2	-	0.7614
Temkin Modeli		$q_e = B \ln A + B \ln C_e$ (Dawodu vd., 2012).
Grafik	-	q_e vs. $\ln C_e$
uygun modeli	-	$q_e = 4.5882 \ln C_e - 3.6363$
A	L/g	2.2089
B	J/mol	4.5882
R^2	-	0.9755
Redlich-Petersoni		$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \beta \log C_e + \log(\alpha R)$ (Sivakumar vd., 2014).
Grafik	-	$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right]$ vs. $\log C_e$
uygun modeli	-	$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = 1.0245 \log C_e - 1.4411$
$K_R = q_{max} k_L$	L g ⁻¹	0.8689932
β	-	1.0245
αR	-	27.612
R^2	-	0.9438

E değeri, adsorpsiyonun türünü tahmin etmede çok yararlıdır ve eğer değer 8 kJ/mol'den az ise adsorpsiyon fizikseldir ve 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasındaysa adsorpsiyon iyon değişimine bağlıdır (Ghasemi vd., 2014). Bu çalışmada, E'nin değeri <8 kJ/mol bulunmuştur. Bu yüzden sorpsiyon mekanizması fizikseldir.

R-P izoterm, homojen veya heterojen sistemlerde uygulanabilir (Alver ve Metin, 2012). İki sınırlayıcı davranış vardır; $\beta = 1$ için Langmuir ve $\beta = 0$ için Henry kanunu. Ayrıca, β değeri 0-1 arasında ise adsorpsiyon tercih edilebilir olduğunu gösterir (Abdelwahab, 2007). Çizelge 6.6'da R-P izoterm sabitleri verilmiştir. Görüldüğü üzere $\beta = 1$ 'dir ve adsorpsiyon Langmuir formdadır.

AAFK ile AV 17 boya giderim çalışmalarından elde edilen denge adsorpsiyon verileri için de aynı şekilde izoterm hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar Çizelge 6.7'de verilmiştir. İzoterm ve korelasyon katsayıları 160 mg/L AV 17 boya

konsantrasyonunda 4-8-10-12-16 ve 20 g/L adsorbent dozajları ile yapılan denge çalışmalarından elde edilmiştir.

Çizelge 6.7. AV 17'in Antep fıstığı ile uzaklaştırılması için verilerin denge modellemesi.

İzoterm	Birim	Bilgi
Langmuir Modeli		
		$C_e/q_e = 1/k_L q_{max} + C_e/q_{max}$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).
Grafik	-	(C_e/q_e) vs. C_e
uygun modeli	-	$C_e/q_e = 0.319 + 0.0378C_e$
q_{max}	mg/g	26.455
k_L	L/mg	0.118
R^2	-	0.994
$R_L = 1/1 + (k_L C_i)$		0.05
Freundlich Modeli		
		$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$ (Moussavi ve Barikbin, 2010).
Grafik	-	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
uygun modeli	-	$\ln q_e = 1.7408 + 0.3586 \ln C_e$
K_F	(mg/g)	5.7019
n	(mg/g(L/mg) ^{1/n})	2.788
R^2	-	0.963
Dubinin–Radushkevich Modeli		
		$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$ (Sivakumar vd., 2014).
Grafik	-	$\ln q_e$ vs. ε^2
uygun modeli	-	$\ln q_e = 2.8835 - 2E-06 \varepsilon^2$
K_{DR}	mol ² /kJ ²	2E-06
$E = 1/\sqrt{2} K_{DR}$	kJ/mol	0.5
q_m	mg/g	17.876
R^2	-	0.848
Temkin Modeli		
		$q_e = B \ln A + B \ln C_e$ (Dawodu vd, 2012).
Grafik		q_e vs. $\ln C_e$
uygun modeli		$q_e = 5.1316 \ln C_e + 2.1246$
A	L/g	1.5129
B	J/mol	5.1316
R^2		0.992
Redlich-Peterson		
		$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \beta \log C_e + \log(\alpha R)$ (Sivakumar vd., 2014).
Grafik		$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right]$ vs. $\log C_e$
uygun modeli		$\log \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = 1.1454 \log C_e - 1.1229$
$K_R = q_{max} k_L$	L g ⁻¹	3.12169
β		1.1454
αR		13.27
R^2		0.987

Korelasyon katsayısı değerlerine bakıldığında adsorpsiyon prosesinin Langmuir modele daha uygun olduğu görülmektedir. Freundlich modelinde $n > 1$ olması adsorbent yüzeyinde çoklu tabaka oluşumuna verinin uygunluğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun tercih edilebilir adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilmesi için Freundlich sabiti n 1-10 arasında değişen değerler alır (Radhika ve Palanivelu, 2006; Sarı ve Tuzen, 2008). Temkin izoterm ve Redlich Peterson izoterm modeline de yüksek korelasyon sayıları ile uyum gösterdiği Çizelge 6.7’de görülmektedir.

6.3.7. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, sorbentin sorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Bu çalışma için üç sıcaklık, yani 303, 313 ve 323 K seçildi. BB 41 boyasının fıstık kabuğu tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 6.8’de gösterilmektedir. Çizelge 6.8’den de görüldüğü gibi, yüksek boya konsantrasyonundaki yükselen sıcaklık, muhtemelen boya giderme verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi için pozitif bir etki yaratmıştır. Böylece, BB 41 boyasının fıstık kabuğu üzerindeki sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu optimum adsorpsiyon sıcaklığı, 100 mg/L BB 41 boya konsantrasyonu üzerinde çalışılan sıcaklık aralığında 323 K olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, BB 41 boyasının fıstık kabuğu tarafından adsorpsiyonunun fiziksel ve endotermik olabileceğini ve adsorpsiyonunun daha yüksek sıcaklıklarda tercih edildiğini göstermektedir.

Çizelge 6.8. BB 41 için fıstık kabuğunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.

Konsantrasyon	Boya Giderim Verimi (%)			Adsorpsiyon Kapasitesi (q_{eq})		
	303 K	313 K	323 K	303 K	313 K	323 K
40 mg/L	90.81	91.62	95.54	5.56	5.61	5.85
70 mg/L	89.69	91.51	92.40	9.28	9.46	9.56
140 mg/L	64.34	67.35	85.42	13.66	14.30	18.14
310 mg/L	60.57	60.95	78.04	28.42	28.60	36.62

AV 17 boyasının AAFK ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak için 303, 313 ve 323 K olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Sonuçlar

Çizelge 6.9’da verilmiştir. Çizelge 6.9’da görüldüğü gibi, yüksek boya konsantrasyonları ile çalışıldığında sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesinin artmasına sebep olmuştur. Bu yüzden yüksek konsantrasyonlarda prosesin endotermik ve spontanous olduğu anlaşılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda iyonların artan hareketliliğinden ötürü adsorbentın porları içerisine boyaların difüzyonu artmaktadır.

Çizelge 6.9. AAFK üzerine AV 17’nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Konsantrasyon	Boya Giderim Verimi (%)			Adsorpsiyon Kapasitesi (q _{eq})		
	303 K	313 K	323 K	303 K	313 K	323 K
40 mg/L	90.02	90.60	90.95	3.72	3.74	3.76
80 mg/L	81.06	88.43	90.56	6.47	7.05	7.22
160 mg/L	74.73	81.46	89.66	11.46	12.49	13.75
320 mg/L	60.15	80.52	87.55	19.43	26.01	28.28

6.3.8. Termodinamik Çalışmaları

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklıkla ilişkisinin çalışılması adsorpsiyon süresince entalpi ve entropi değişimleri hakkında değerli bilgiler vermektedir. Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), bir prosesin kendiliğinden oluşmasının temel kriteridir ve denge sabiti (K_c) kullanılarak aşağıdaki eşitlikten belirlenir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [6.1]$$

Burada R evrensel gaz sabiti (1.987 cal/K/mol veya 8.314 J/mol/K) ve T, sıcaklık (K) cinsindedir. Denge sabiti, K_c , aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

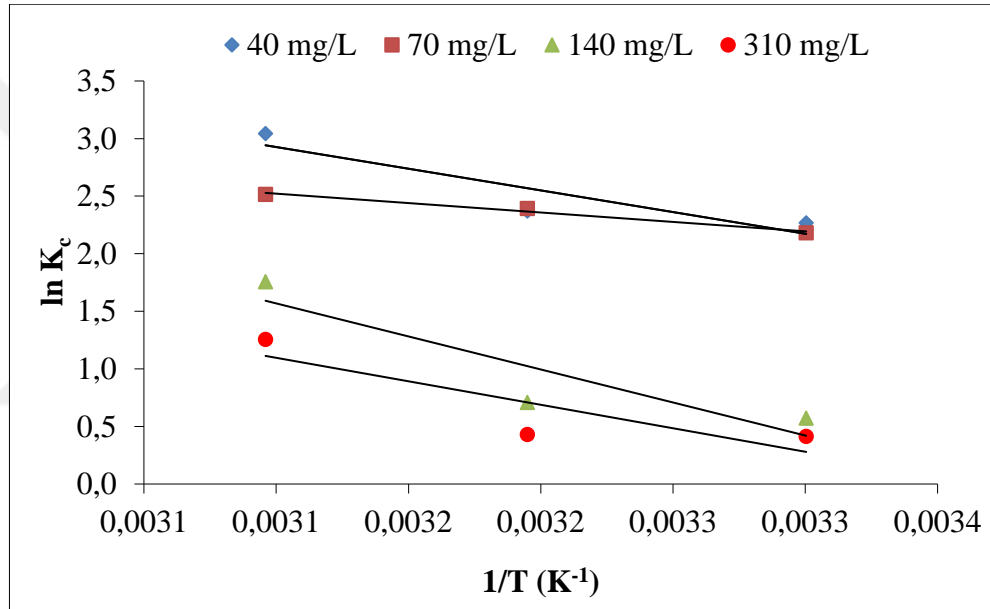
$$K_c = C_{ae}/C_e \quad [6.2]$$

C_{ae} ve C_e , sırasıyla adsorbantdaki ve çözültideki denge anındaki çözelti konsantrasyonunu temsil eder. Standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon sürecinin denge sabitinin sıcaklığa bağlılığını gösteren Van’t Hoff denkleminin uygulanmasıyla elde edilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [6.3]$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [6.4]$$

$\ln K_c$ - $1/T$ grafiği çizildiğinde, düz bir $\Delta H^\circ/R$ eğim çizgisi ve $\Delta S^\circ/R$ kesişme noktası elde edilir. ΔH° ve ΔS° değerleri, $\ln (K_c)$ vs. $1/T$ grafiğinin eğiminden ve kesişimi noktasından hesaplanmıştır. BB 41 ve Av 17 için çizilen grfikler sırasıyla Şekil 6.16 ve 6.17'de verilmiştir. Adsorpsiyon için termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) Çizelge 6.10 ve 6.11'de verilmiştir.

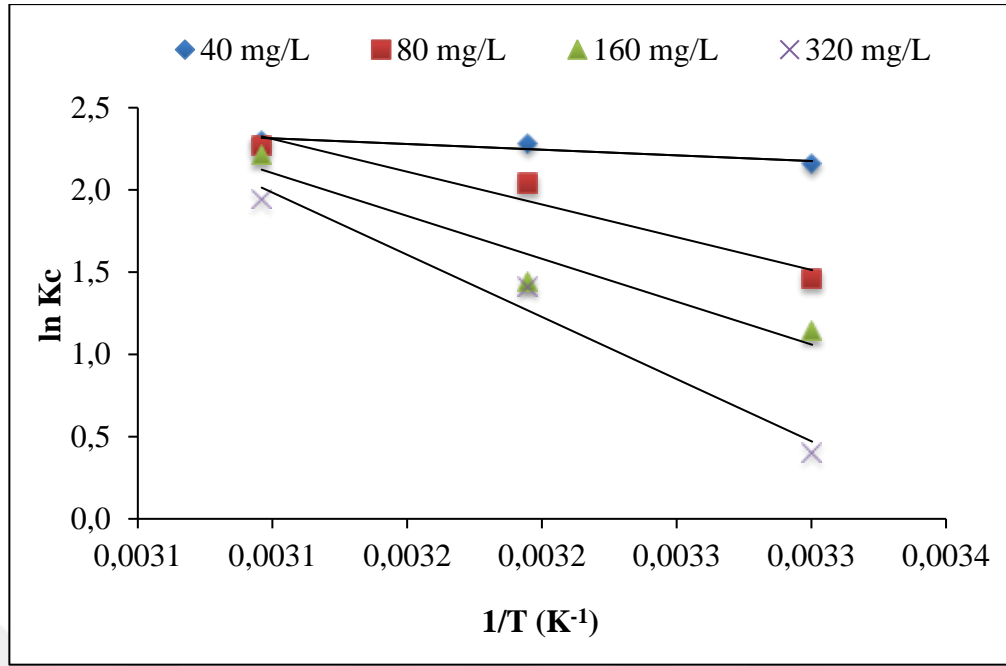


Şekil 6.16. BB 41'in fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametrelerin belirlenmesi

Çizelge 6.10. BB 41 adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler

C ₀ (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
	303K	313K	323K		
40	-5.715	-6.168	-8.175	121.34	31.295
70	-5.493	-6.229	-6.752	63.17	13.611
140	-1.443	-1.841	-4.713	160.88	47.690
310	-1.043	-1.119	-3.375	114.24	33.912

Tüm sıcaklıklarda standart Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° değeri, AV 17 ve BB 41'in kullanılan adsorbentler üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve termodinamik olarak elverişli olduğunu teyit ederek negatif bir değer vermiştir. Negatifliğin değeri arttıkça, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için itici güç o kadar büyük olur (Li vd., 2008). Sıcaklık artışı ile ΔG° değerinin düştüğü, daha düşük bir itme gücünün daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlandığı da gözlenmiştir (Tan vd., 2008). Standart entalpi değişimi ΔH° pozitif bir değer verdi. Bu nedenle çalışılan her iki boya için de adsorpsiyon endotermik prosesdir. Pozitif adsorpsiyon standart entropi değişimi ΔS° , adsorbanın boya için çekim ilgisi ve sorpsiyon prosesi sırasında katı-sıvı ara yüzündeki mükemmel düzensizlik ile ilişkili olabilir (Li vd., 2008). Sodyum hidroksit ile arıtılan fıstık kabukları üzerine metilen mavisinin sorpsiyonu (Khan vd., 2015) ve sitrik asit ile modifiye edilen yer fıstığı kabukları ile nötral kırmızı ve metilen mavisi sorpsiyonunda da (Zou vd., 2012) benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.17. AV 17'in fıstık kabuğu üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametrelerin belirlenmesi

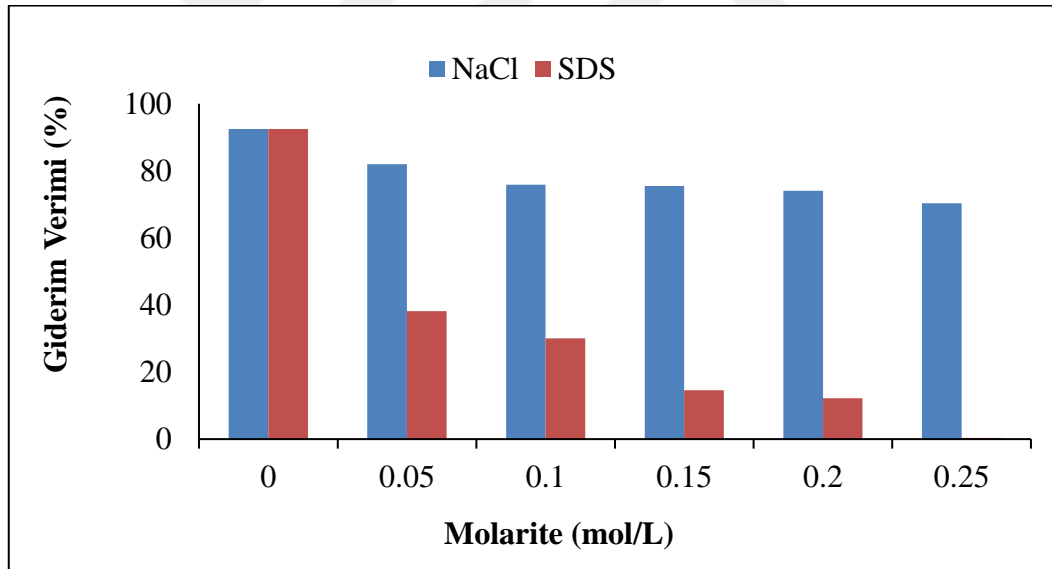
Çizelge 6.11. AV 17 adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler

C ₀ (mg/L)	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
	303K	313K	323K		
40	-5.4525	-5.9426	-6.18895	36.9995	5.7375
80	-3.6725	-5.3015	-6.0809	121.3252	32.9562
160	-2.8731	-3.7563	-5.9264	151.7299	43.1705
320	-0.9982	-3.6627	-5.2105	211.8036	63.0048

6.3.9. İyonik Kuvvetin Etkisi

Tekstil endüstrisi atıksularının, atıksu arıtma tesislerinin verimliliğini etkileyen tuz gibi kirleticilerce zengin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle adsorpsiyonla boya giderimi prosesi üzerine iyonik yükün etkisi mutlaka çalışılmalıdır. İyonik gücün boya adsorpsiyonu üzerindeki etkisi çok karmaşıktır. Önceki çalışmalardan, çözelti içindeki tuzların mevcudiyetinin, oksit yüzeyinde ve boya moleküllerinde zıt yükler arasındaki elektrostatik etkileşimi perdeleyebileceği ve adsorpsiyon sırasında boya

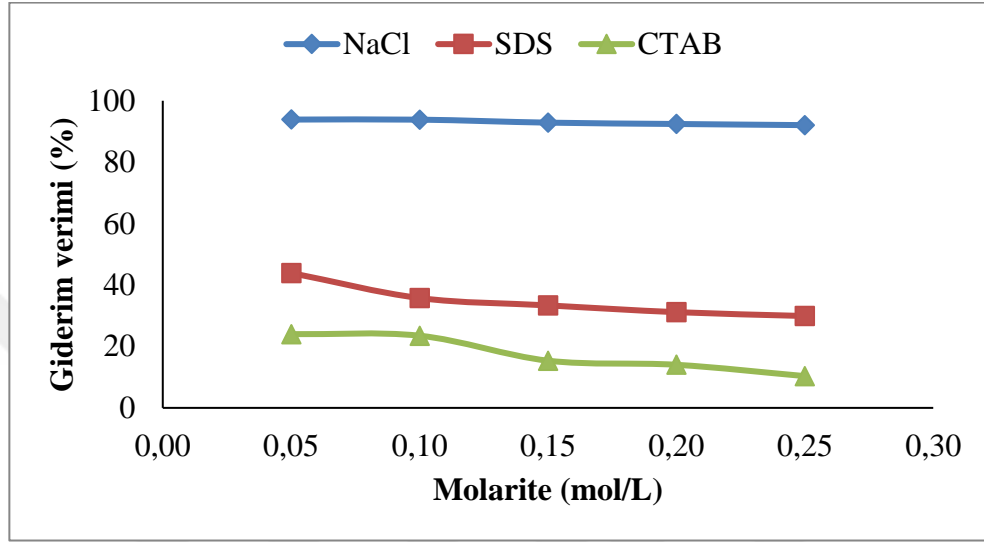
alımının düşük olmasına neden olduğu bulunmuştur (Rida vd., 2013). Bu nedenle, sulu çözeltilerden boyanın uzaklaştırılmasında iyonik yükün etkisini belirlemek oldukça önemlidir. Bu çalışmada kullanılan her iki adsorbentin (ham fıstık kabuğu ve AAFK) adsorpsiyon performansı çeşitli konsantrasyonlarda NaCl ve SDS varlığında değerlendirilmiştir. Şekil 6.18’de görüldüğü gibi, çözeltinin iyon yükünün artırılması, boyanın adsorpsiyon yüzdelere azalmaya neden olmuştur. Bu sonuç gösteriyor ki, boya çözeltilerinde NaCl ve SDS konsantrasyonu arttığında adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bunun da boya iyonları ve tuzdan gelen Na^+ 'nın sorpsiyon prosesi için mevcut olan adsorplama bölgelerine bağlanma konusundaki rekabetten kaynaklandığı bilinmektedir (Hamdaouia vd., 2008; Han vd., 2007; Gupta vd., 2016). İyonik tuzun mevcudiyetinde BB 41 boyasının adsorpsiyon etkinliğinde azalmanın bir başka muhtemel nedeni, artan sucul çözünürlük ve boyanın çözünürlüğündeki artış olabilir.



Şekil 6.18. BB 41 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.

Sucul çözeltilerde AAFK ile AV 17 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik yükün etkisi Şekil 6.18’de görüldüğü üzere 3 farklı madde ile çalışılmıştır. Tuzların ve tekstil atıksuyu içinde bulunan sürfaktantların etkisini belirlemek için NaCl, SDS ve CTAB seçilmiştir. Ayrıca diğer bir sürfaktant Triton X-100’ün etkisi %v/v olarak 0.5-2.5 aralığında çalışılmıştır. Ortamda bulunan NaCl iyonları AV 17

giderim verimi üzerine önemli bir etki yapmazken, SDS ve CTAB varlığında giderim verimi oldukça düşmüştür (Şekil 6.18). Şekilde gösterilmemiştir ancak çözeltideki Triton X-100 varlığı da %0.5 v/v oranında ekleme AV 17 giderimi %44.12, %2.5 v/v eklemede verim %33.85 AV 17 giderimini düşürmüştür.



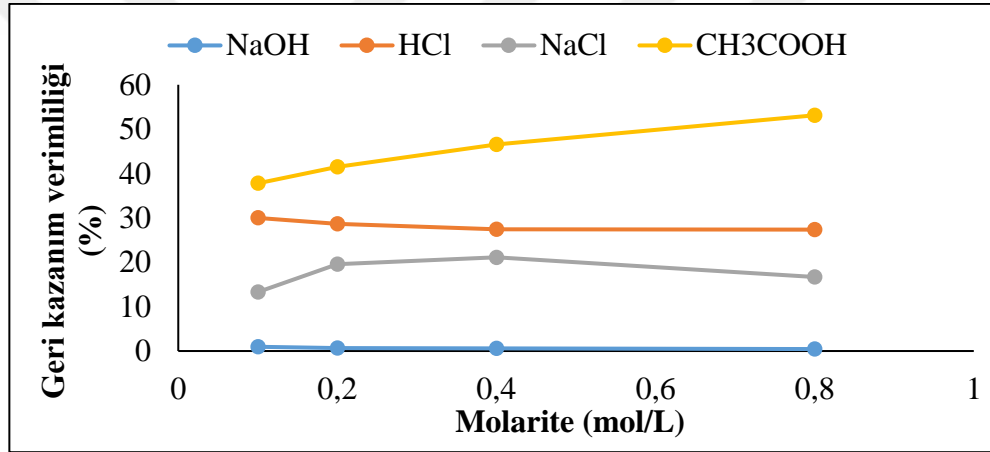
Şekil 6.19. AV 17 boyasının adsorpsiyonu üzerine iyonik kuvvetin etkisi.

6.3.10. Desorpsiyon ve Adsorbentin Yeniden Kullanımı

Desorpsiyon, katı yüzeyinde tutunan taneciklerin yüzeyden salınmasıdır. Bu çalışma, daha ekonomik bir şekilde tekrar kullanılmak üzere adsorbanın yenilenme kapasitesini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Bir adsorbanın geri kazanımı, ekonomik bir teknoloji için en önemli özelliktir (El Boujaady vd., 2017). Bu amaçla ilk olarak ham fıstık kabukları BB 41 boya ile yüklendi. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli 5 saat adsorpsiyon süresinden sonra, adsorbent madde santrifüjle ayrıldı ve sıvı safhadaki boya konsantrasyonu spektrofotometrede ölçüldü. Böylece boyanın ne kadarının adsorbente tutunduğu belirlenmiş oldu. BB 41 boyasının desorpsiyonu, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 M NaOH, HCl, NaCl ve CH₃COOH çözeltileri, distile su ve etanol gibi farklı çözücüler kullanılarak kontrol edilmiştir. Desorpsiyon için, BB 41 boya yüklü fıstık kabukları 70°C'de kurutuldu ve farklı konsantrasyonlarda 100 mL çözücü ile temas ettirildi ve karışım 30°C'de 24 saat çalkalandı. Daha sonra, solüsyonlar 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sıvı

fazdaki boya konsantrasyonu analiz edildi ve ham fıstık kabuğundan desorbe edilen boya yüzdesi hesaplandı. Tüm deneyler iki paralel halinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 6.20’de gösterilmektedir.

Sonuçlar tükenen/doygun adsorban materyalin rejenerasyonunu, NaOH ve damıtılmış su ile uygulanabilir olmadığını kanıtlamıştır. Çünkü rejenerasyon verimliliği %1’in altındadır. Bu çalışmada, asetik asitin desorpsiyon solventi olarak tatmin edici olduğu bulunmuştur. Optimum BB 41 ayrışması (%53.124) boya yüklü adsorbent 24 saat boyunca 0.8 M asetik asite maruz kaldığında gözlenmiştir. Sonuçlar burada verilmemiştir, ancak en uygun elüent konsantrasyonu olarak 0.8 M asetik asit seçilmiştir. Çünkü 0.8 ve 1.6 M asetik asit çözeltileri arasında ayrıştırma gücü açısından anlamlı bir fark yoktur.



Şekil 6.20. Farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak fıstık kabuğundan BB 41 boyanın desorpsiyonu

0.8 M asetik asit ile 24 saat desorpsiyon ardından 0.8 M asetik asit ile 48 saat desorpsiyon da çalışılmıştır. Ancak sonuçlarda önemli bir fark görülmediği için 24 saat süresince 0.8 M asetik asit ile desorpsiyon işleminin yeterli olacağı sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun rejenerasyon verimliliği (%RE), eşitlik [6.5] kullanılarak hesaplanmıştır (Gupta vd., 2016).

$$\%RE = 100 * q_r / q_o \quad [6.5]$$

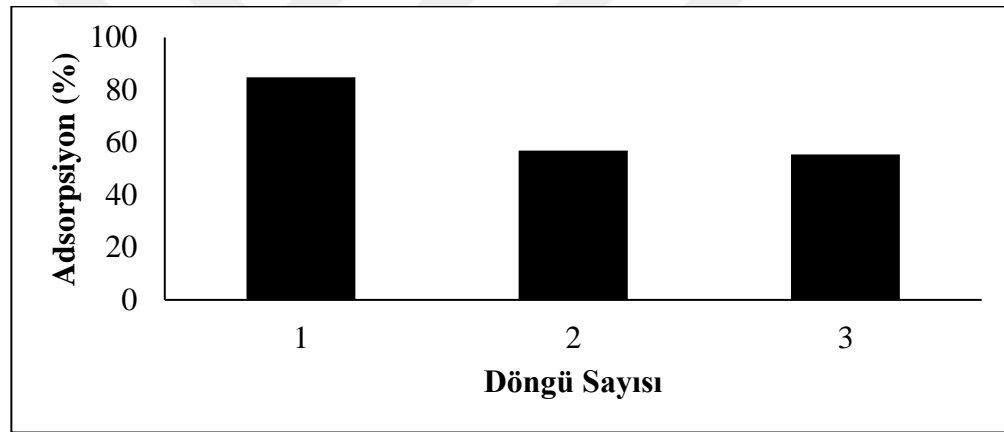
q_o ve q_r sırasıyla, rejenerasyon öncesi ve sonrası adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleridir. Üç ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Üç rejenerasyon döngüsünden sonra RE, %65.39 olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Desorption (\%)} = (C_{\text{des}}/C_{\text{ads}}) \times 100$$

[6.6]

Burada: C_{des} ve C_{ads} sırasıyla boyanın desorbe ve adsorbe olan konsantrasyonlarıdır (mg/L).

1. ve 2. döngülerde sırasıyla %52 ve %72 desorpsiyon verimliliğinin bulunduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon verimi, her adsorbanın ilk kullanımı ile karşılaştırılmıştır. Yaklaşık %85'den %57'e adsorpsiyon verimindeki önemli düşüş ilk döngüden sonra gözlenmiştir (Şekil 6.21). Bu, CH_3COOH 'le temas sonrasında fıstık kabuklarının aktif bölgelerindeki kayıplara bağlı olabilir. Adsorban malzemesi, desorpsiyon işleminden sonra %50'lik bir verimle tekrar kullanılabilir.



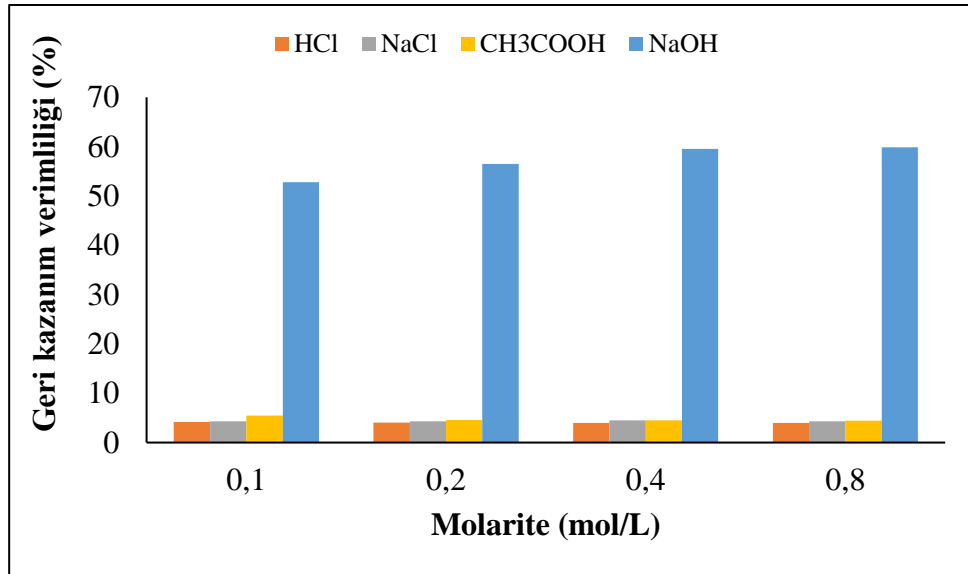
Şekil 6.21. Rejenerasyon sonrası BB 41 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim.

İlk olarak asit ile aktive edilmiş fıstık kabukları AV17 boya ile yüklendi. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli 4 saat adsorpsiyon süresinden sonra, adsorbent madde santrifüjle ayrıldı ve çözültide kalan boya konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçüldü. Başlangıç boya konsantrasyonu ve çözültide kalan boya konsantrasyonu farkından AAFK adsorbente tutunan AV 17 boyasının desorpsiyonu için 0.1-0.8 M konsantrasyonda NaOH, HCl, NaCl ve CH_3COOH çözülteleri, distile su ve etanol gibi farklı çözücüler kullanılmıştır. Desorpsiyon için AV 17 boyası ile yüklenen AAFK'lar 70 °C'de etüvde kurutulduktan sonra

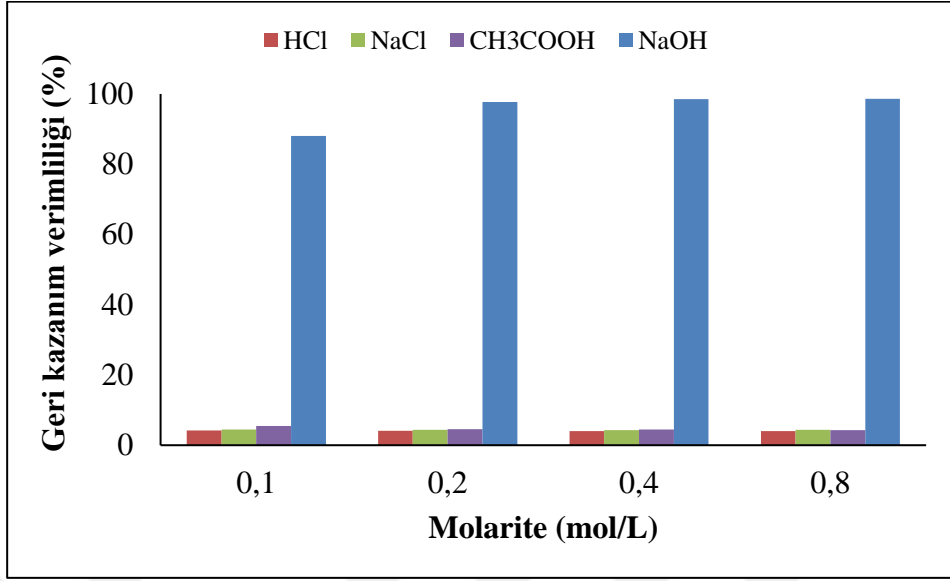
seçilen çözücülerin 100 mL'si ile 30 °C'de 24 ve 48 saat süresince 125 rpm'de çalışan orbital karıştırıcıda temas ettirildi. Daha sonra, solüsyonlar 500 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sıvı faza geçen boya konsantrasyonu analiz edilerek AAFK üzerine desorbe edilen boya konsantrasyonu hesaplanmıştır. Tüm deneyler iki paralel halinde gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'de verilmiştir.

Saf su ve etanol ile çalışıldığında ise 24 saat sonunda geri kazanım verimliliği sırasıyla %11.93 ve %30.76 iken, 48 saat sonunda bu değer sırasıyla %11.93 ve %38.76 olmuştur.

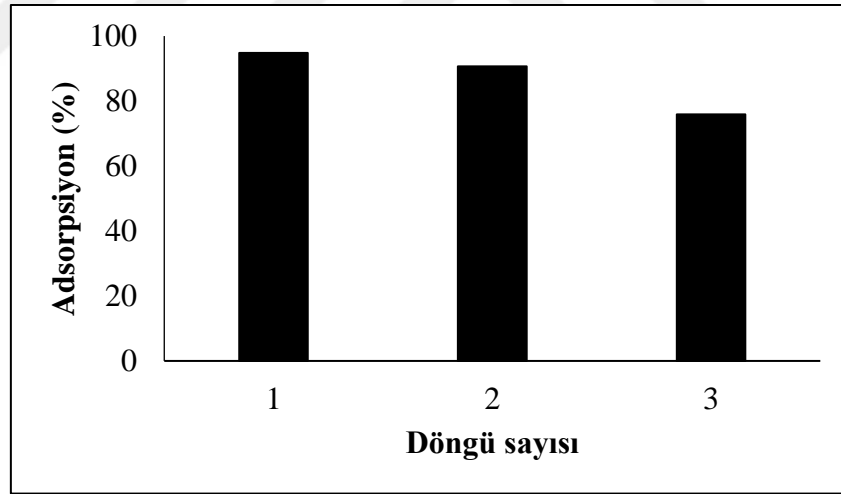
Sonuçlar tükenen/doygun adsorban materyalin rejenerasyonunun 0.2 M NaOH ile iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. 0.2 M ile 24 saat desorpsiyon sonrasında AAFK üzerine adsorplanan AV 17 boyası %56.45 oranında desorplanmıştır (Şekil 6.22). Ancak 48 saatlik rejenerasyon sonrası (Şekil 6.23) geri kazanım verimliliği yaklaşık %98'e ulaştığı için 0.2 M NaOH ile 48 saat rejenerasyonun adsorbentın tekrar kullanılabilirliği açısından önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 6.24'de de görüldüğü üzere seçilen koşullarda rejenerasyon edilen adsorbent, adsorpsiyon veriminde önemli bir azalma görülmeden tekrarlı olarak kullanılabilir.



Şekil 6.22. 24 saat süresince farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak AAFK'dan AV 17 boyasının desorpsiyonu



Şekil 6.23. 48 saat süresince farklı ayrıştırıcı ajanlar kullanılarak AAFK'dan AV 17 boyasının desorpsiyonu



Şekil 6.24. Rejenerasyon sonrası AV 17 boyasının adsorpsiyon verimindeki değişim

6.4. Kolon Deneyleri

Atık su arıtma işlemi sırasında adsorbanların uygulanmasında kolon yöntemi en yaygın yöntemlerden biridir. Sabit yatak sistemindeki adsorpsiyon, kullanımı kolay

olduğu, yüksek verim sağladığı ve laboratuvar işleminden leklendirilebileceği için oldukça tercih edilir (Taty-Costodes vd., 2005). Sabit yataklı adsorpsiyon sistemi için adsorban veriminin değerlendirilmesi, endüstriyel açıdan kesikli sistemden pratik olarak daha faydalıdır. Genel olarak, kesikli adsorber sisteminden üretilen veriler, kolon çalışmaları gibi diğer arıtma sistemleri için tutarsızdır. Bu nedenle, sabit yataklı sistemler kullanılarak benzer adsorpsiyon sisteminin araştırılması çok önemlidir (Banerjee vd., 2016). Bu alışmada, AV 17 ve BB 41 boyası için seçilen adsorbentler ile, sırasıyla AAFK ve ham fıstık kabuğu, sürekli sistem kolon deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden kolon kırılma eğrileri çizilmiştir.

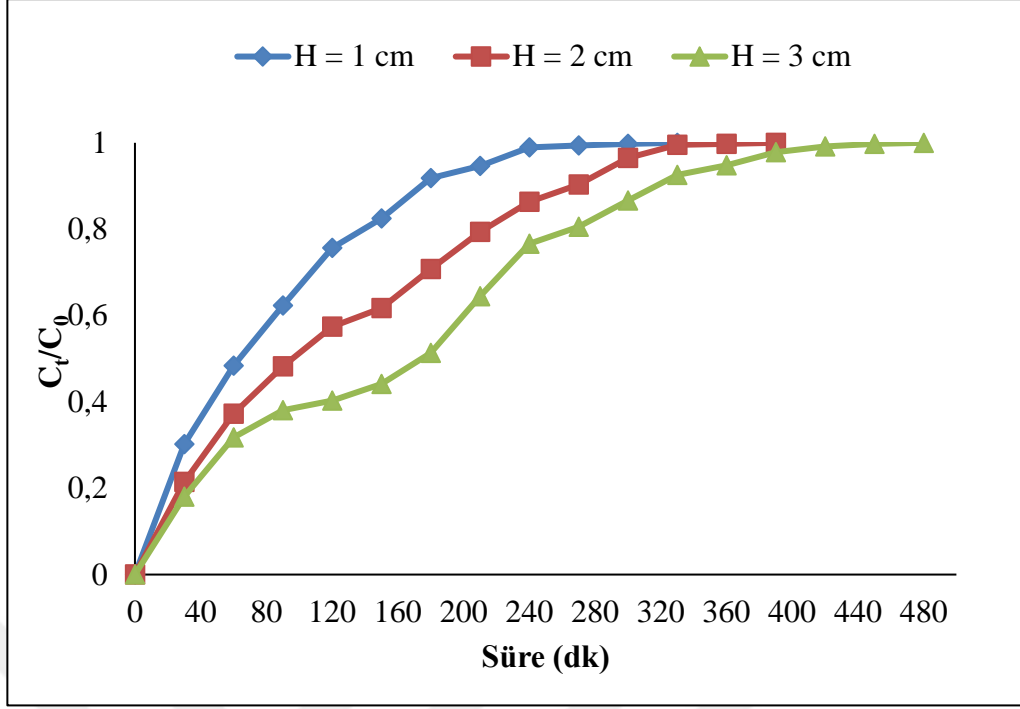
6.4.1. Adsorban Ykseklіđi Etkisi (H)

Kolonda tutulan AV 17 ve BB 41 boyası miktarı, esas olarak kolonun içindeki sorbentin miktarına bağlıdır. BB 41 ve AV 17 boyası için adsorbentin kolon bazlı adsorpsiyon performansı, 1.0, 2.0 ve 3.0 cm'lik farklı yatak ykseklıklarına karışılık sırasıyla 1.2, 2.48 ve 3.73 g ve AAFK için 1.04, 2.08 ve 3.1 g olarak gerekli miktarda adsorban kullanılarak test edilmiştir. Adsorpsiyon kırılma eğrileri 6.0 mL/dk'lık bir akış hızında kolondan geçirilen 40 mg/L derişimde boya çözeltisi kullanılarak yatak derinliklerinin değerştirilmesi ile deneysel olarak elde edilmiştir. şekil 6.25 ve şekil 6.26'da elde edilen kırılma eğrileri verilmiştir. Adsorban kütlesi (yatak ykseklіđi) arttıa boya, adsorban ile temas için daha fazla zamana sahiptir ve daha yüksek boya giderim verimliliği elde edilmiştir. Sonuç olarak, kolon çıkışındaki çözünmüş boya konsantrasyonu yatak ykseklіđinin artması ile dşmştir. Artan adsorbent kütlesi ile kırılma eğrisinin eğimi de azalmıştır. Artan adsorbent kütlesi, daha geniş bir kütle transfer bölgesi ile sonuçlanmıştır. Adsorbent kütlesindeki artış ile boya giderimindeki artış muhtemelen BB 41 boyasının sorpsiyonu için ilave bağlanma bölgelerinin elde edilebilirliğinden dolaydır (Li vd., 2011). Li vd. (2011) tarafından kolonda katyonik metilen mavisi ve anyonik reaktif kırmızı 24 adsorbe etmek için çamur bazlı aktif karbon kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Banerjee vd., 2016).

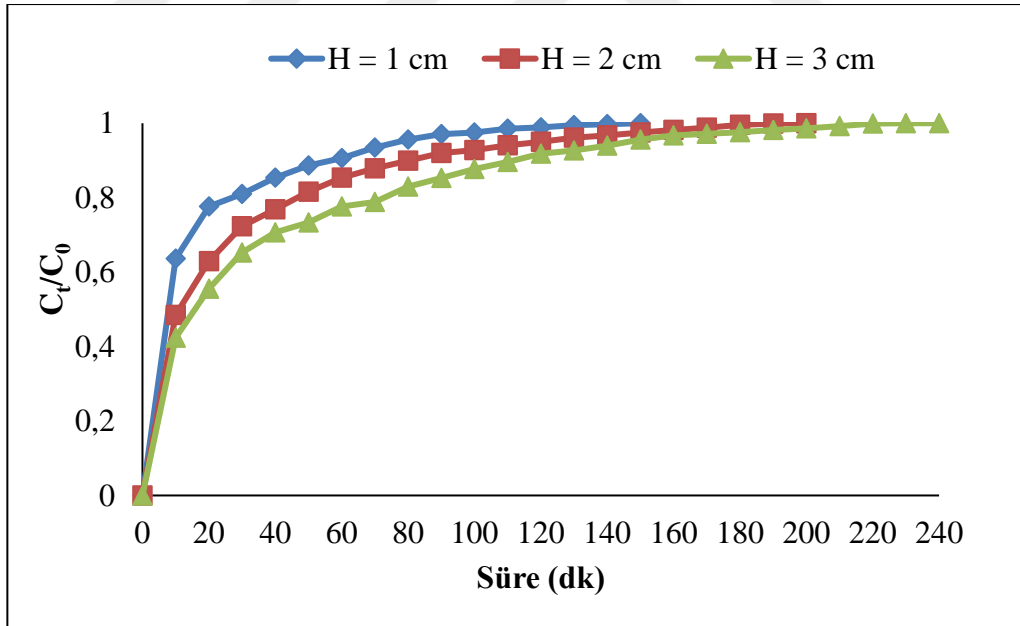
Kırılma zamanı (t_b), tükenme zamanı (t_e) ve maksimum alım kapasitesi (q_m) gibi farklı kırılma parametreleri için kolon çalışmasından elde edilen sonuçlar izelge

6.12 ve Çizelge 6.13’de gösterilmiştir. Giriş atıksuyundaki AV 17 ve BB 41 boyası, daha ilk dakikalarda adsorbent tarafından tutulmuştur ve bu eğilim yatak yüksekliğinin artması ile de devam etmiştir. Bununla birlikte, belirli süreden sonra, kolondan çıkan sudaki AV 17 ve BB 41 boya konsantrasyonu artmış ve sonunda adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. AV 17 ve BB 41 boyası alımının kolondaki adsorban miktarıyla orantılı olduğu görülmüştür. Yüksek yatak derinliklerinde adsorpsiyon kapasitesindeki artış, kolondaki giriş atıksuyu ve adsorbanlar arasındaki temas süresinin artmasıyla açıklanabilir. Daha düşük adsorbent yüksekliği için daha dik eğriler elde edilmiştir. Kırılma süresi ve tükenme süresinin de, kolondaki adsorban yüksekliğindeki artışla arttığı gözlemlenmiştir. Kolondaki adsorban yüksekliği 1.0 cm ile 3.0 cm arasında arttırıldığında BB 41 adsorpsiyon kapasitesi 34.69 mg/g'dan 41.77 mg/g'a, AV 17 adsorpsiyon kapasitesi ise 12.33 mg/g'dan 14.32 mg/g'a yükselmiştir. Kolon içindeki adsorban yüksekliği düştüğünde, boya molekülleri adsorban kütlesine tamamen yayılmak için yeterli zaman elde edemediğinden adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Elde edilen deney sonuçları, daha büyük adsorban yüksekliklerinde kolonun performansının arttığını göstermiştir.

Benzer sonuçlar, modifiye edilmiş buğday samanı kullanılarak Metilen mavisi boyasının giderimi için de bildirilmiştir (Zhang vd., 2011). Aktive edilmiş *Prunus Dulcis* kullanılarak Acid Green 25 gideriminde de benzer sonuçlar alınmıştır (Jain ve Gotate, 2018).



Şekil 6.25. BB 41 boya için elde edilen kırılma eğrisi üzerine yatak yüksekliğinin etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $Q= 6$ mL/dk, $pH= 9$, $T= 303$ K)

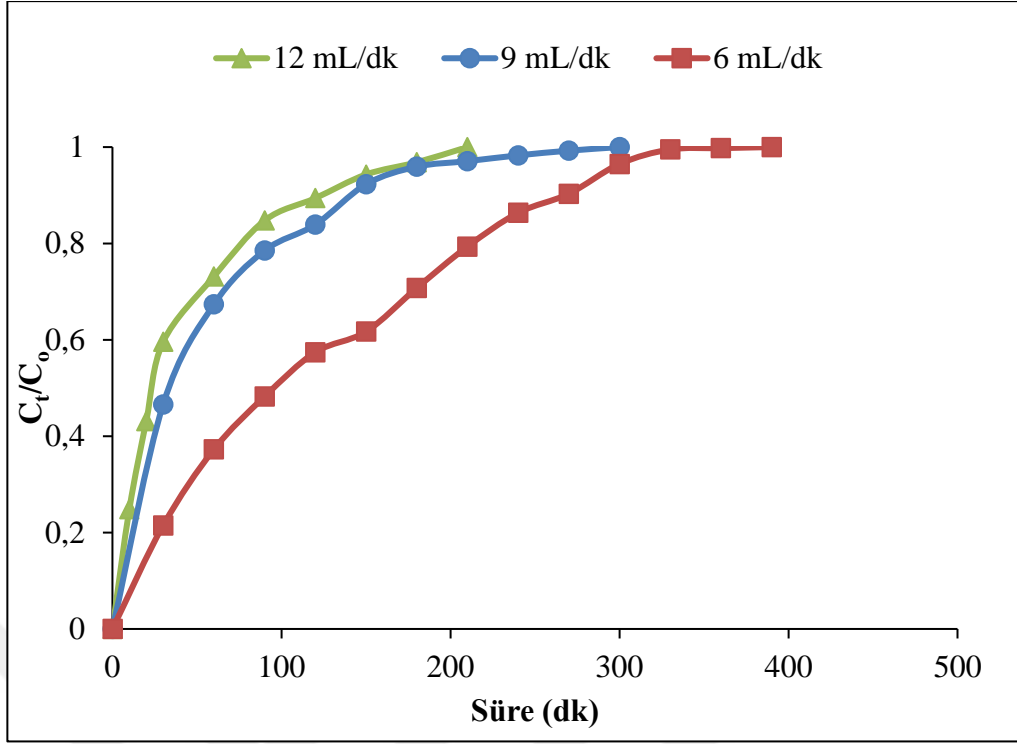


Şekil 6.26. AV 17 boya için elde edilen kırılma eğrisi üzerine yatak yüksekliğinin etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $Q= 6$ mL/dk, $pH= 6.1$, $T= 303$ K)

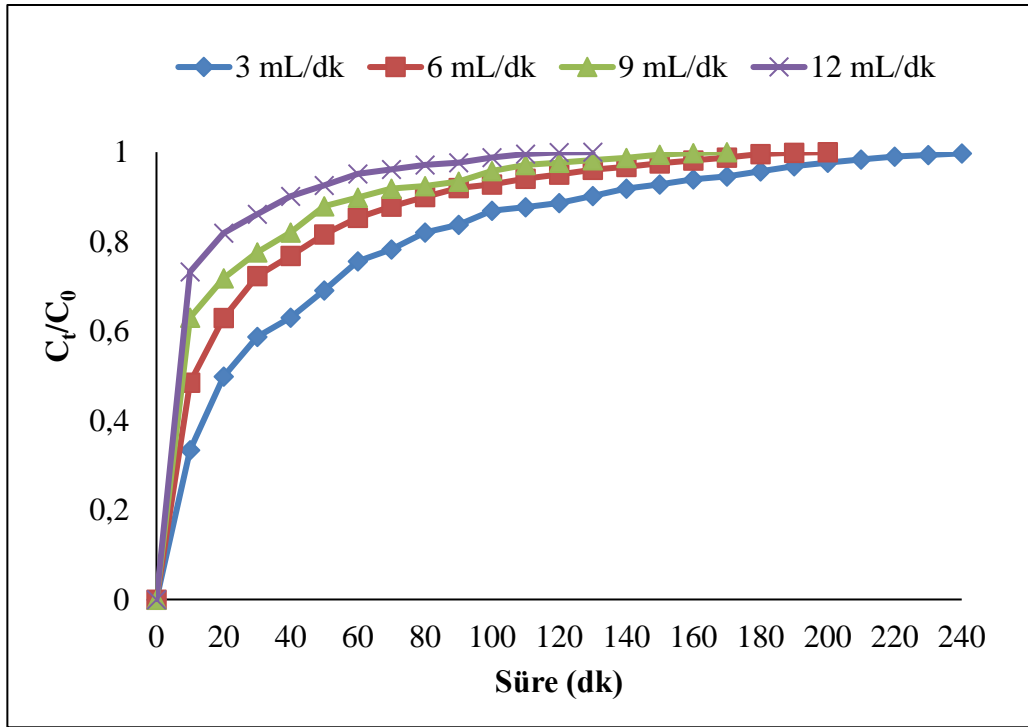
6.4.2. Boya Çözeltilisinin Akış Hızının Etkisi (Q)

Seçilen adsorbentler (ham fıstık kabuğu ve AAFK) ile sırasıyla BB 41 ve AV 17 adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi 6, 9, 12 mL/dk olmak üzere farklı akış hızında çalışılmıştır. Ancak AV 17 boyası için 3 mL/dk akış hızında da çalışılmıştır. Belirlenen çalışma koşullarında kırılma eğrisi üzerine akış hızının etkisi Şekil 6.27 ve 6.28'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere düşük akış hızında adsorpsiyon daha hızlıdır. Bu durumun muhtemel sebebi boya iyonlarının adsorbent yüzeyindeki çok sayıda reaksiyon bölgesine ulaşabilecek ve bu bölgelerden kolayca geçebilecek olmasıdır.

Akış hızı yükseldikçe her iki boya için de süreli sistem adsorpsiyonu için kırılma noktasına nispeten daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bu da kırılma eğrisinin daha düzgün ve dik olmasına neden olmuştur. Etkili bir adsorpsiyon için kolon içinde boya moleküllerinin kalış süresi oldukça önemli olduğundan her sorpsiyon prosesinde belirli bir eşik süre vardır. Bu eşik değerin altında boya moleküllerinin adsorbent gözeneklerine difüzyonu için yeterli süre sağlanamayacağı için denge kurulmadan önce boya molekülleri kolonu terk edecektir (Zhao vd., 2014). Bu da adsorpsiyon kapasitesinde düşüğe sebep olur. Çizelge 6.13 ve 6.14'den görüldüğü üzere akış hızı 6 mL/dk'dan 12 mL/dk'ya arttıkça kolon adsorpsiyon kapasitesi (q_m) BB 41 için 37.45 mg/g'dan 13.96 mg/g'a, AV 17 için ise 13.66 mg/g'dan 7.54 mg/g'a azalmıştır.



Şekil 6.27. BB 41 için akış hızının etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $H= 2$ cm, $pH= 9$, $T= 303$ K)



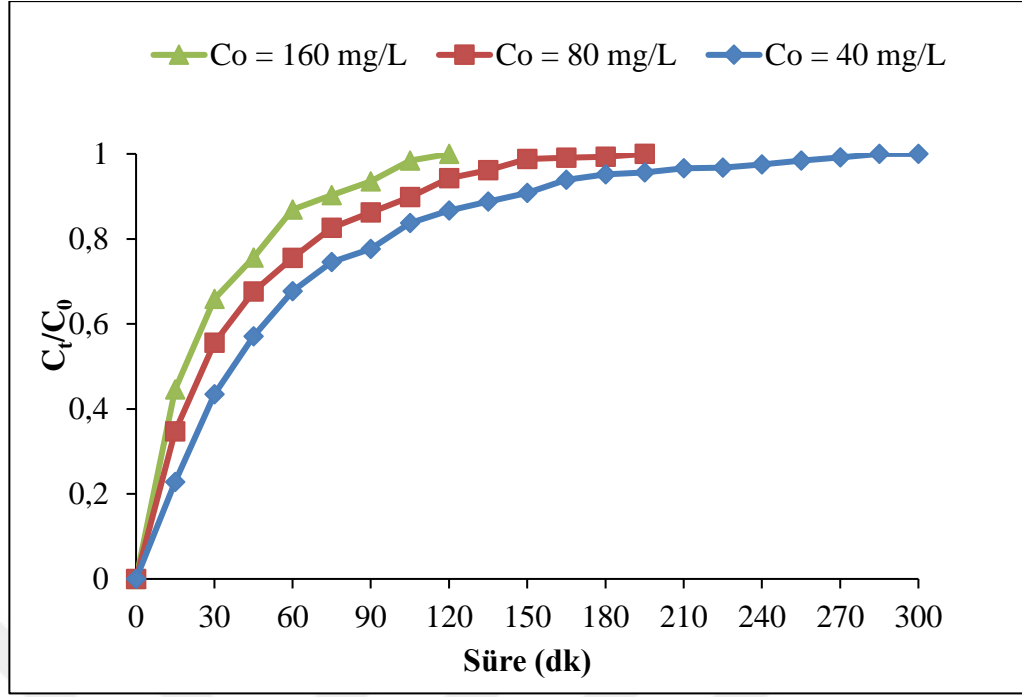
Şekil 6.28. AV 17 için akış hızının etkisi ($C_0= 40$ mg/L, $H= 2$ cm, $pH= 6.1$, $T= 303$ K)

6.4.3.Boya Konsantrasyonunun Etkisi (Co)

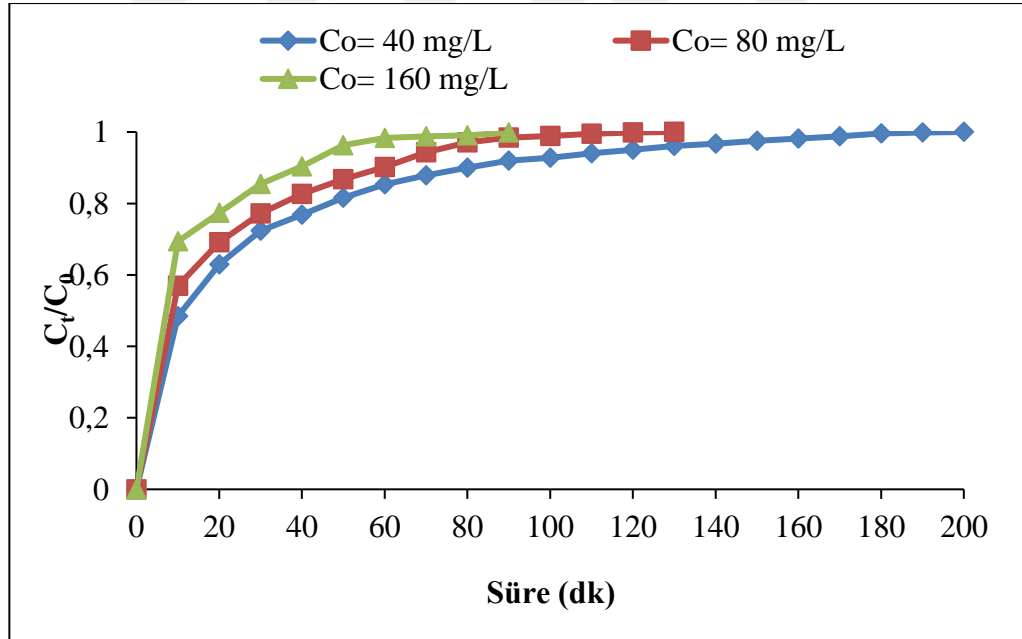
pH, yatak kalınlığı ve akış hızı gibi diğer çalışma parametreleri sabit tutularak 40, 80 ve 160 mg/L olmak üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekil 6.29 ve 6.30'da verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü üzere giriş boya konsantrasyonu azaltıldığında kırılma zamanı az da olsa artmıştır ve daha iyi bir kolon performansı elde edilmiştir. Çünkü daha düşük konsantrasyonlarda difüzyon ya da kütle transfer katsayısındaki azalmadan ötürü adsorbent yüzeyine adsorbe olacak boya molekülleri arasında daha düşük bir rekabet olacaktır. Dahası adsorbent yatağı daha geç doygunluğa ulaşacaktır. Buradan difüzyon prosesinin, giriş boya konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucu da çıkmaktadır (Al-degs vd., 2009; Tamez Uddin vd., 2009).

Kolon girişinde boya konsantrasyonunun 40 mg/L'den 160 mg/L'ye artması ham fıstık kabuğu ile BB 41 adsorpsiyon kapasitesinin 14.75 mg/g'dan 30.89 mg/g'a artmasına sebep olmuştur. Bu sonuç BB 41 boya giderim veriminin arttığı anlamına gelmektedir. Buradan adsorpsiyon prosesinin daha yüksek boya konsantrasyonlarının arıtımı için uygulanabilir olduğu sonucuna varılabilir. Fakat AV 17 boya konsantrasyonu arttığında AAFK'nın adsorpsiyon kapasitesi 13.66 mg/g'dan 9.18 mg/g'a azalmıştır. Bu sonuç AV 17 boya giderim veriminin azaldığı anlamına gelmektedir. Buradan adsorpsiyon prosesinin daha seyreltik boya konsantrasyonlarının arıtımı için uygulanabilir olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 6.12 ve 6.13 açıkça gösteriyor ki kolon içindeki başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L'den 160 mg/L'ye arttıkça adsorbentin tükenme süresi (t_e) BB 41 boya için 140 dk'dan 75 dk'ya, AV 17 boya için ise 85 dk'dan 40 dk'ya azalmıştır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Giriş boya konsantrasyonu arttıkça adsorbent madde adsorpsiyon dengesine ulaşmak için çok daha fazla zamana gereksinim duyar. Çünkü giriş konsantrasyonu yüksek olduğunda adsorbent yatağı çok daha hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşır ve adsorbentin bütün aktif bölgeleri boya molekülleri tarafından dolmadan kırılma anına ulaşılır (Ramavandi vd., 2014).



Şekil 6.29. BB 41 için farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Q= 9 mL/dk, H= 2 cm, pH= 9, T= 303 K)



Şekil 6.30. AV 17 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının etkisi (Q= 6 mL/dk, H= 2 cm, pH= 6.1, T= 303 K)

BB 41 boyar maddesi için adsorbent maddesinin yüksekliği, akış hızı ve farklı başlangıç konsantrasyonlarının özet verileri Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. BB 41 için kolon kırılma parametreleri.

H (cm)	Q (mL/dk)	C _i (mg/L)	t _b (dk)	t _e (dk)	q _m (mg/g)
1	6	40	14	170	34.69
2	6	40	19	270	37.45
3	6	40	20	315	41.77
2	9	40	6	140	14.75
2	12	40	4	80	13.96
2	9	80	5	105	30.04
2	9	160	4	75	30.89

Sürekli sistemde AV 17 boyar maddesi için adsorbent maddesinin yüksekliği, akış hızı ve farklı başlangıç konsantrasyonlarının özet verileri Çizelge 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. AV 17 için kolon kırılma parametreleri.

H (cm)	Q (mL/dk)	C _i (mg/L)	t _b (dk)	t _e (dk)	q _m (mg/g)
1	6	40	2	60	12.23
2	6	40	3	85	13.66
3	6	40	3.3	115	14.32
2	9	40	1.8	65	12.97
2	12	40	1.6	40	7.54
2	6	80	2	60	11.04
2	6	160	1.2	40	9.18

6.4.4. Kolon Verilerinin Matematiksel Olarak Modellenmesi

Zamanın bir fonksiyonu olarak, bir kolon sistemi içerisindeki adsorbent ve adsorbat madde arasındaki etkileşimin tahmini ve yorumlanması için çeşitli matematiksel modeller başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu yüzden bu çalışmada Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri kolonun dinamik davranışını tahmin etmek için en iyi modeli belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Her model için

hesaplanan R^2 değerleri ve model katsayılarına göre değerlendirilen model parametreleri izelge 6.14 ve 6.15’de verilmiştir.

Adams-Bohart model kırılma eğrisinden elde edilen verilere kabul edilebilir oranda uygunluk göstermemiştir (ortalama R^2 değeri 0.8392). Thomas and Yoon-Nelson her iki model de verilere uygulanabilir ve kolon sistemi yorumlamak için kullanılabilir (ortalama R^2 değeri 0.9644). Adams-Bohart modelden elde edilen k_{AB} , N_o parametreleri izelge 6.14 ve 6.15’de verilmiştir. Grldği üzere giriş boya konsantrasyonundaki artış N_o değerinde artışa ve k_{AB} değerinde azalmaya yol açmıştır. Akış hızındaki artış ile de N_o değeri artış göstermiştir.

Thomas model, Langmuir izotermi ve ikinci dereceden reaksiyon kinetik modelinin bir arada kullanıldığı kolon adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan en popüler modellerden biridir. Thomas model için farklı çalışma koşullarında BB 41 boya için elde edilen R^2 değerleri incelendiğinde (izelge 6.14) 2 cm yatak yüksekliği, 9 mL/min akış hızı ve 40 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda elde edilen R^2 değerlerinin 1’e en yakın olduğu görüldü.

AV 17 boyası için elde edilen R^2 değerleri incelendiğinde ise (izelge 6.15) 3 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 40 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda elde edilen R^2 değerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca, izelge 6.15’den elde edilen veriye göre, giriş boya konsantrasyonu arttığı için, Thomas modele ait q_{Th} değeri artmış, fakat k_{Th} değeri azalmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda q_{Th} değerindeki artış, kütle transferi için konsantrasyon sürücü kuvvetindeki artışla ilişkilidir. K_{Th} , hız sabiti yatak yüksekliğindeki artıştan da aynı Şekilde etkilenmiştir. Yatak yüksekliğindeki artışla, boya ile adsorbent arasındaki temas süresi arttığından k_{Th} değeri azalmıştır. Çizelge 6.14 incelendiğinde BB 41 için de aynı yorumların yapabileceği görülmektedir.

Yoon-Nelson model kullanılarak BB 41 boya için hesaplanan τ değerleri deneysel verilerden elde edilen değerlere çok yakın çıkmıştır. τ değeri yatak derinliğinin artması ile önemli oranda artmıştır. Çünkü kolon daha hızlı bir Şekilde doğunluğa ulaşmıştır (Calero vd., 2009). Yoon-Nelson modelden elde edilen τ değeri bütün kolon çalışma parametreleri için $t_{0.5}$ değerine çok yakındır. Bu yüzden, çizelgelerden elde edilen model sonuçları gösteriyor ki; Yoon-Nelson model kırılma eğrisi verileri ile iyi bir uyum göstermiştir.

Çizelge 6.14. Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinde BB 41 boyalarının fıstık kabuğu kullanılarak uzaklaştırılması için parametreler.

Kolon Parametreleri	H (cm)	1	2	3	2	2	2	2
	Q (mL/min)	6	6	6	9	12	9	9
	C _i (mg/L)	40	40	40	40	40	80	160
Adams-Bohart Parametreleri	k _{AB} × 10 ⁵ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	8.19	7.70	8.94	6.75	5.98	4.31	2.70
	N ₀ × 10 ⁻³ (mg/L)	41.576	12.513	19.878	25.476	30.092	35.579	51.731
	R ²	0.7391	0.9166	0.8788	0.7465	0.8739	0.8307	0.8889
Thomas Parametreleri	k _{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	6.28	4.964	3.897	5.192	5.665	4.213	2.652
	q _{Th} (mg/g)	14.63	10.95	9.65	4.18	5.198	8.41	11.09
	q _m (mg/g)	34.69	37.45	41.77	14.75	13.96	30.04	30.89
	R ²	0.9792	0.9111	0.9467	0.9936	0.9712	0.9829	0.9662
Yoon-Nelson Parametreleri	k _{YN} (min ⁻¹)	2.53	2.00	1.57	2.00	2.37	3.32	4.33
	τ (min)	72.62	112.37	148.93	29.91	25.68	29.41	18.72
	t _{0.5} (min)	70	100	170	40	20	25	20
	R ²	0.9792	0.9111	0.9467	0.9936	0.9712	0.9829	0.9662

Çizelge 6.15. Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modellerinde AV 17 boyalarının fıstık kabuğu kullanılarak uzaklaştırılması için parametreler.

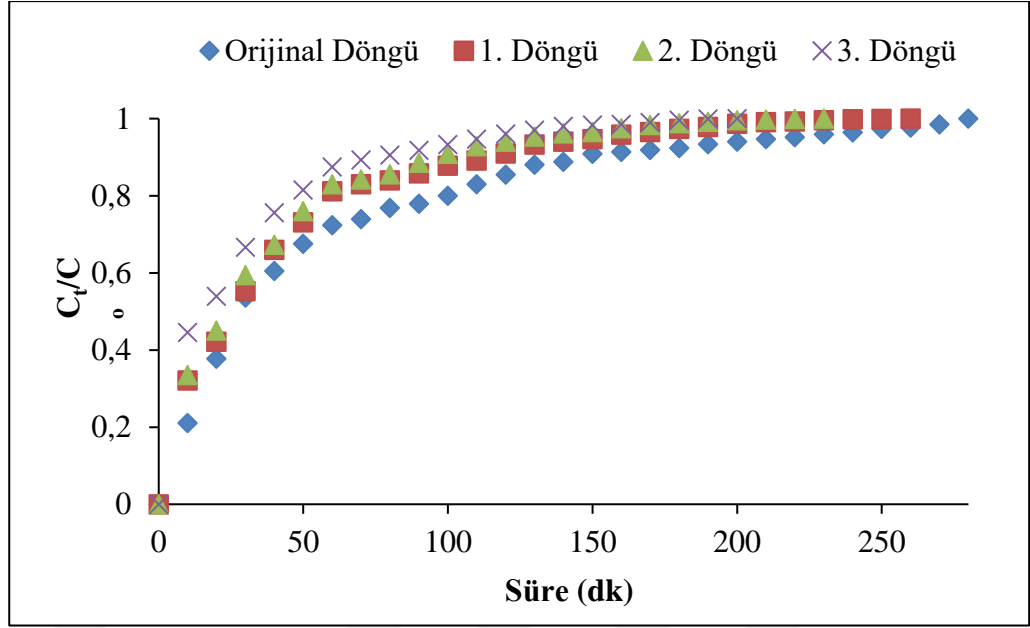
Kolon Parametreleri	H (cm)	1	2	3	2	2	2	2
	Q (mL/min)	6	6	6	9	12	6	6
	C _i (mg/L)	40	40	40	40	40	80	160
Adams-Bohart Parametreleri	k _{AB} × 10 ⁵ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5.01	7.29	6.83	6.61	6.62	5.94	3.19
	N ₀ × 10 ⁻³ (mg/L)	36.54	15.24	9.66	17.81	17.11	19.21	27.22
	R ²	0.89	0.70	0.75	0.80	0.82	0.83	0.86
Thomas Parametreleri	k _{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	8.18	5.87	4.99	6.40	8.04	5.47	3.86
	q _{Th} (mg/g)	1.95	1.45	0.73	2.56	5.24	1.698	2.64
	q _m (mg/g)	12.21	13.65	14.32	12.96	7.54	11.04	9.18
	R ²	0.985	0.9843	0.9922	0.9907	0.9921	0.9857	0.9802
Yoon-Nelson Parametreleri	k _{YN} (min ⁻¹)	3.41	2.44	2.19	2.81	3.5	4.85	6.05
	τ (min)	10.61	5.102	8.68	13.53	21.62	7.13	1.42
	t _{0.5} (min)	7	11	18	7	7	9	3
	R ²	0.9931	0.9843	0.9922	0.9907	0.9921	0.9857	0.9802

6.4.5. Adsorbent Yatağının Yeniden Kullanılabilirliği

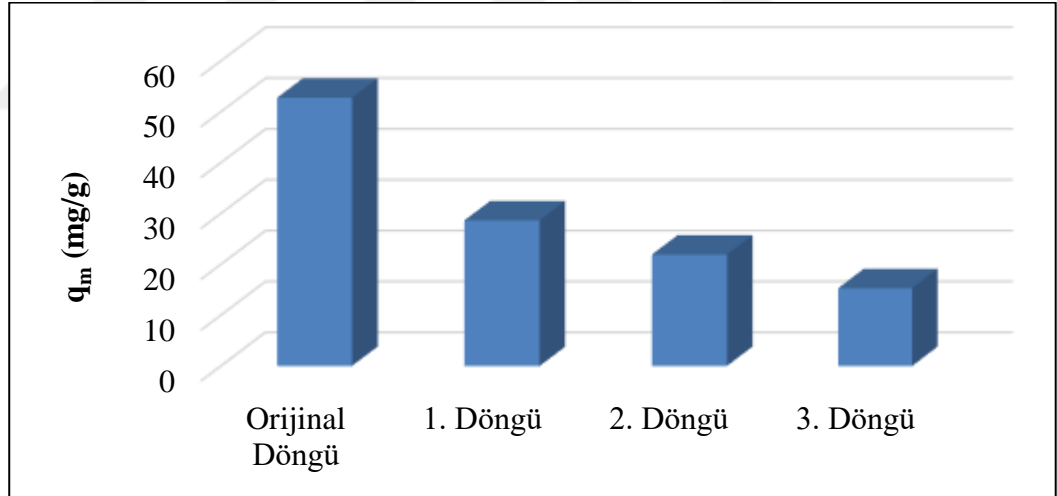
Kolon yatağında kullanılan adsorbentin rejenerasyonu adsorpsiyon çalışmasının ekonomisi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak 9 mL/dk akış hızında 40 mg/L konsantrasyonda boya çözeltisi, 2 cm yatak yüksekliğinden kolon boyunca aşağı yönlü geçirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından kolon içindeki doygun/tükenmiş adsorbent, desorpsiyon amacıyla çözücü olarak seçilen 0.8 M asetik asit ile 9 mL/dk sabit akış hızında rejenere edilmiştir. 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünden sonra elde edilen kırılma eğrisi grafiği Şekil 6.31’de verilmiştir.

Kolon çıkışındaki süzüntü içinde BB 41 boya kalmayana kadar desorpsiyon sıvısı ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Ardından, diğer adsorpsiyon işlemine geçmeden önce kolon yatağı deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu şekilde 3 döngü halinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılmıştır ve desorpsiyon döngüleri 115-140 dakika sürmüştür. Her 3 döngüde de rejenere edilen adsorbentin yeniden adsorpsiyonda kullanımında boya giderimi adsorpsiyonun ilk 0-30 dakikalık zaman periyodunda hızlıdır. Maksimum boya desorpsiyonu ise bütün rejenerasyon döngülerinde işlemin ilk 5 dakikası içinde olmuştur.

Ham ve rejenerasyon işleminden geçen fıstık kabuklarının adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 6.32’de verilmiştir. BB 41 boya için, ilk adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünden sonra q_m belirgin bir düşüş göstermiştir. Ancak 2. ve 3. döngülerden sonra bu düşüş o kadar keskin değildir. Sonuçlar gösteriyor ki, adsorpsiyon-desorpsiyon işleminde uygulanan tekrar sayısının artması ile fıstık kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi ham yani ilk kez kullanılan adsorbent için 52.77 mg/g’dan; 3. döngüde kullanılan, rejenerasyon işleminden geçmiş, adsorbent için 15.29 mg/g’a azalmıştır. Döngüler devam ettikçe adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görülmekle birlikte adsorbent olarak tercih edilen fıstık kabuğunun BB 41 boya adsorpsiyonu için kolon sistemde birkaç tekrarlı olarak kullanılabilceği görülmektedir.



Şekil 6.31. Ham ve rejenere edilmiş fıstık kabukları ile sürekli sistem adsorpsiyonda BB 41 boyası için elde edilen kırılma eğrileri

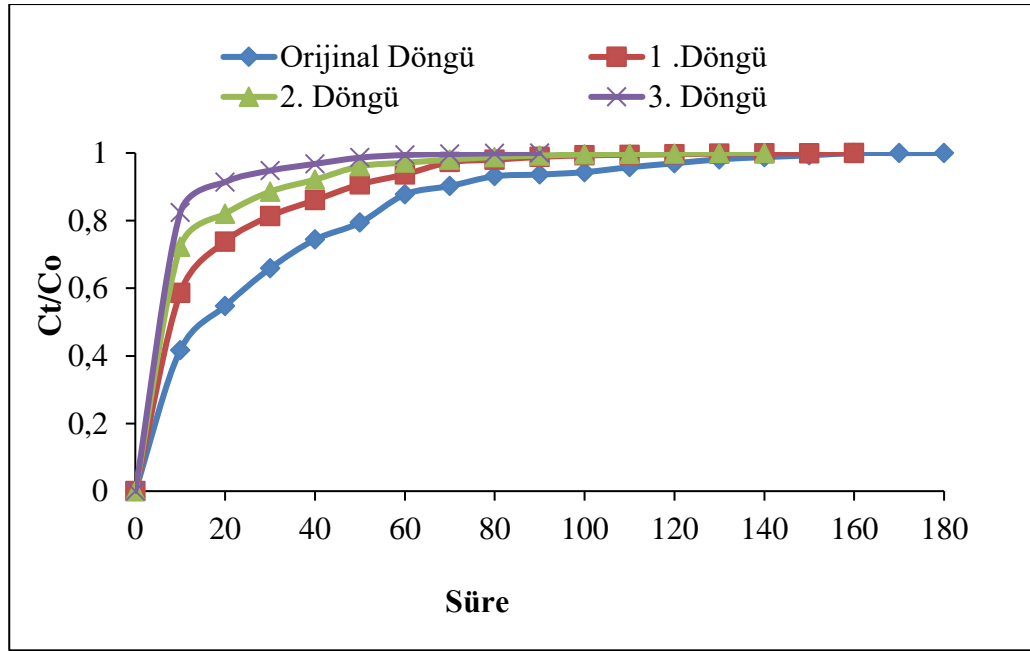


Şekil 6.32. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra ham ve rejenere edilmiş fıstık kabuğu üzerine BB 41 boyasının kolon adsorpsiyon kapasiteleri (q_m).

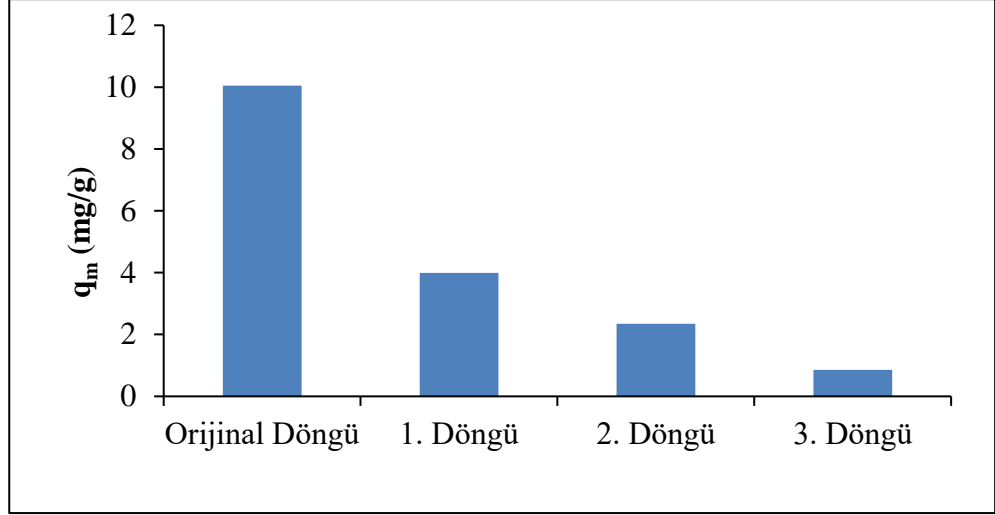
İlk olarak 6 mL/dk akış hızında 40 mg/L konsantrasyonda AV 17 boya çözeltisi 2 cm yatak yüksekliğinden kolon boyunca aşağı yönlü geçirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından kolon içindeki doymuş adsorbent, desorpsiyon amacıyla

çözücü olarak seçilen 0.2 M NaOH ile 6 mL/dk sabit akış hızında rejenere edilmiştir. 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünden sonra elde edilen kırılma eğrisi grafiği Şekil 6.33’de verilmiştir.

Kolon çıkışındaki süzöntü içinde AV 17 boyası kalmayana kadar desorpsiyon sıvısı ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Ardından, diğer adsorpsiyon işlemine geçmeden önce kolon yatağı deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu şekilde 3 döngü halinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılmıştır ve desorpsiyon döngüleri 80-120 dakika sürmüştür. Her 3 döngüde de rejenere edilen adsorbentın yeniden adsorpsiyonda kullanımında boya giderimi adsorpsiyonun ilk 0-30 dakikalık zaman periyodunda gerçekleşmiş daha sonra adsorbent yatağı doygunluğa ulaşmıştır. Maksimum AV 17 boya desorpsiyonu ise bütün rejenerasyon döngülerinde işlemin ilk 10 dakikası içinde olmuştur. Ham ve rejenerasyon işleminden geçen AAFK adsorbentın adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 6.34’de verilmiştir. AV 17 boya için, ilk adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünden sonra q_m oldukça belirgin bir düşüş göstermiş bu düşüş eğilimi sonraki döngülerde de devam etmiştir. Sonuçlar AV 17’nin sürekli sistemde adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılan AAFK’nın rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 6.33. Ham ve rejenere edilmiş AAFK ile sürekli sistem adsorpsiyonda AV 17 boyası için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 6.34. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra ham ve rejenere edilmiş AAFK üzerine AV 17 boyasının kolon adsorpsiyon kapasiteleri (q_m).

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tez kapsamındaki genel çalışma amacımız, tekstil endüstrilerinde kullanılan boyalardan kaynaklı rengin düşük maliyetli atık maddelerle adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon yöntemi ile rengin uzaklaştırılması, endüstriler için zorunlu hale getirilen renk deşarj standartlarının sağlanması ve istenmeyen rengin sulardan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Yapmış olduğumuz bu yüksek lisans tez çalışmasında asidik (Asit Violet 17) ve bazik (Basic Blue 41) olmak üzere iki sınıf boya ile çalışılmıştır. Ülkemizde bol miktarda üretilen Antep fıstığının kabukları adsorbent olarak kullanılmıştır. Ham haldeki yani sadece yıkama işleminden geçirilen fıstık kabukları Basic Blue 41 adsorpsiyonu için kesikli ve sürekli çalışmalarda kullanılmıştır. Ham fıstık kabukları AV 17 arıtımında yeterince etkili olamadığı için (%24.35 giderim verimi) fıstık kabukları farklı aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonrasında 10 N H₂SO₄ ile aktivasyona maruz bırakılan fıstık kabukları ile AV 17 adsorpsiyonu sonrası %93 verim alınmıştır. Elde edilen bu yeni adsorbent asitle aktive edilmiş fıstık kabuğu (AAFK) olarak isimlendirilmiş ve AV 17 giderimi için kesikli ve sürekli sistem çalışmalarda kullanılmıştır.

Her iki boya için de kesikli sistem çalışmalarda temas süresi, başlangıç pH'sı, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozajı, sıcaklık, iyonik yük etkisi ve rejenerasyon gibi adsorpsiyon prosesini etkileyecek parametreler araştırılmıştır. Denge analizi için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen verilerin her iki boya için de Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Freundlich sabiti (n) ve ayırma faktörü (R_L) değerleri, adsorpsiyon prosesinin tercih edilebilir olduğunu göstermiştir. Temas süresi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon her iki boya için de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir. Termodinamik çalışma sonuçlarına göre adsorpsiyon prosesi endotermik ve fiziksel bir süreç göstermiştir. Ham fıstık kabuğu ile BB 41 adsorpsiyonu sonrasında kesikli sistemde denge anında Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 21.834 mg/g olmuştur. AAFK ile AV 17 adsorpsiyonun da ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi 26.45 mg/g'dır. İyonik kuvvetin etkisi çalışıldığında tuzların ve özellikle de SDS ve CTAB gibi sürfaktantların varlığında adsorpsiyon

prosesinin negatif yönde etkilendiği ve renk giderim veriminin düştüğü görülmüştür.

Kesikli sistem çalışmalarının ardından sürekli sistem kolon çalışmaları yapılmıştır. Akış hızı, adsorbent yatak yüksekliği, başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametreler çalışılarak kolon kırılma eğrileri oluşturulmuştur. Sürekli sistemde 3 cm yatak yüksekliği, 6 mL/dk akış hızı ve 40 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda BB 41 ve AV 17 boyası için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 41.77 mg/g ve 14.32 mg/g olmuştur. Kırılma eğrisi verilerinin en iyi şekilde Thomas ve Yoon-Nelson modelleri ile ifade edildiği görülmüştür. Bu modelden elde edilen parametreler gösteriyor ki, adsorpsiyon davranışı tek katmanlı kimyasal adsorpsiyondur ve hız sınırlayıcı aşama iyon değişim reaksiyonu olabilir. Gerçek şu ki, ham fıstık kabukları atıksudan BB 41 boyanın adsorpsiyonu için birkaç tekrarlı olarak kullanılabilir. Kesikli ve sürekli çalışmalar ile gerçekleştirilen adsorbentin yeniden kullanılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar da bu bilgiyi doğrulamaktadır.

Ancak AAFK ile AV 17 adsorpsiyonunda adsorbentin tekrarlı kullanımı adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur. Çalışmalardan elde edilen bütün bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere fıstık kabukları, özellikle de Basic Blue 41 içeren sucul çözeltilerin arıtımı için ümit verici bir adsorbent olarak kullanılabilir. Fıstık kabuklarının büyük miktarlarda ve ekonomik bir şekilde kolaylıkla elde edilebilir olması büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanım için de önemli bir avantaj olacaktır.

8. KAYNAKLAR

- Abdelwahab, O.**, (2007). Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents. *Egypt. J. Aquat. Res.* 33 (1), 125-143.
- Akgün, T.** (1999). Adsorbsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi. *DÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 79s. İstanbul.
- Akın, A. B.** (2006). Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması. *H.Üni. Fen Bilimleri Ens. Kimya Müh. A.B.D.* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara.
- Aksu, Z.** (2005). Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: a Review. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 997–1026.
- Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N.** (2009). Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 944–949.
- Alver, E., Metin, A.U.** (2012). Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chem. Eng. J.* 200, 59-67.
- Ansari, R., Seyghali, B., Mohammad-khah, A., Zanjanchi, M. A.** (2012). Highly efficient adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using sawdust modified by cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(5), 557-565.
- Ardejani, F. D., Badii, K., Limaee, N. Y., Shafaei, S. Z., Mirhabibi, A. R.** (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of hazardous materials*, 151(2-3), 730-737.

- Aulia, F.** (2010). Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Sırtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı Pıd Kontrol İle ph Kontrolü. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 135s, Ankara.
- Aydın, H., Baysal, G.** (2006). Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination*, 196(1-3), 248-259.
- Babuşcu, F.** (2007). Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyarmadde Adsorpsiyonu. *T.C. Gebze İleri Teknoloji Entitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 108s, Kocaeli.
- Balci, B.** (2007). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 74s, Adana.
- Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C.** (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1629-S1638.
- Banerjee, S., Sharma, G. C., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Upadhyay, S. N., Sharma, Y. C.** (2016). Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 162-172.
- Bayrak, E.** (2008). Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külü kullanılarak sulu ortamdan katyonik boyar madde adsorpsiyonu. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 75s, Erzurum.

- Belbachir, I., Makhoukhi, B.** (2017). Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 105-111.
- Bensalah, H., Bekheet, M. F., Younssi, S. A., Ouammou, M., & Gurlo, A.** (2017). Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2189-2199.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S.** (2006). Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12(3), 185-204.
- Birgöl, A., Akal Solmaz, S. K.** (2007). Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji*, 15(62), 72-80.
- Bisschops, I., Spanjers, H.** (2003). Literature Review On Textile Wastewater Characterization. *Environmental Technology*, 24(3), 1399-1411.
- Bolat M.** (2015). Kitosan İle İmmobilize Edilmiş Atık Biyokütle Üzerine Asit Kırmızı 1 (Ak1) Biyosorpsiyonu. *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 99s, Çorum.
- Boustanabadimaralan N.** (2014). Bascillus thuringiensis ile Çeşitli Boyaların Renk Giderimlerin Araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 62s, Ankara.
- Bozkan, H.** (2012). Azo Boyalarının Zeytin Atığı(Pirina) Kullanılarak Adsorsiyon Metodu İle Giderimi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 56, Konya.

- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A.** (2009). Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 886–893.
- Cırık, K., ve Ark.** (2013). Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. *Nolu Tübitak Kamag Projesi*. 109G083. Ankara.
- Clark R. M., Lykins, Jr.B.W.,** (1989), “Granul activated carbon Design operation and cost”, second edition, Lewis Publo., *Michigan*, pp. 31-256.
- Correia VM, Stephenson T, Judd SJ.** (1994). Characterization of textile wastewater a review. *Environ. Technol.* 15, 917-929.
- Crini, G.** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Çakmak, M.** (2004). Basic Blue 41 Boyarmaddesinin Anaerobik ve Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 64s, Adana.
- Çifçi, D.A.** (2018). Alizarin kırmızı boyasının hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile giderimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1): 58-66.
- Dağdelen, S.** (2012). Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posası(Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 62s, Kilis.
- Dalkılıç, M.** (2015). Düşük Maliyetli Biosorbent İle Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 Boyar Maddelerin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellenmesi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 93s, Erzurum.

- Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., Ogbu, I. C.** (2012). Isotherm modeling on the equilibrium sorption of cadmium (II) from solution by Agbani Clay. *International journal of Multidisciplinary Sciences and engineering*, 3(9), 9-14.
- Deniz, F., Kepekci, R. A.** (2016). Dye biosorption onto pistachio by-product: a green environmental engineering approach. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 194-200.
- Doğan, G.** (2017). Doğal Adsorbentler Kullanılarak Katyonik ve Anyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi. *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 118s, Samsun.
- Easton, JR.** (1995). The dye maker's view. In: Colour in Dyehouse Effluent, Cooper P (ed.), *The Society of Dyers and Colourists, Alden Press*, 6-21, Oxford.
- Ebrahimi, A., Arami, M., Bahrami, H., Pajootan, E.** (2013). Fish bone as a low-cost adsorbent for dye removal from wastewater: response surface methodology and classical method. *Environmental Modeling & Assessment*, 18(6), 661-670.
- El Boujaady, H., Mourabet, M., El Rhilassi, A., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., Taitai, A.** (2017). Interaction of adsorption of reactive yellow 4 from aqueous solutions onto synthesized calcium phosphate. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S94-S100.
- Erkurt, E.** (2006) . Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue Eb Ve Cibacron Blue Cr'nin Aktif Ve Pasif Aspergillus Oryzae'ye Adsorpsiyonunun Araştırılması. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*. 156s, Mersin.
- Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Moreno-Castilla, C.** (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886.

- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G.** (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., Kumar, R.** (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*, 89(2), 121-124.
- Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., Khosravi-Fard, Y.** (2014). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2193-2199.
- Gökkuş, G.** (2006). Dispers boyarmadde içeren tekstil atıksularında renk giderimi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 85s, Sivas.
- Gupta, N., Kushwaha, A. K., Chattopadhyaya, M. C.** (2016). Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S707-S716.
- Gül, T.**, (2001), “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Arastırma”, *GYTE Çevre Müh. A.B.D.*, (Yüksek Lisans Tezi). 163s, Kocaeli.
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E.** (2008). Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical engineering journal*, 143(1-3), 73-84.
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J.** (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 156-162.

- Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C., Majid, Z. A. A.** (2012). Acid Blue 25 adsorption on base treated *Shorea dasyphylla* sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 261-268.
- Hauser, P. J.** (2011). *Advances in treating textile effluent*. InTech.
- Ho, Y. S., McKay, G.** (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, conservation and recycling*, 25(3-4), 171-193.
- Ho, Y. S., McKay, G., Wase, D. A. J., Forster, C. F.** (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 18(7), 639-650.
- Jain, S. N., Gogate, P. R.** (2017). NaOH-treated dead leaves of *Ficus racemosa* as an efficient biosorbent for Acid Blue 25 removal. *International journal of environmental science and technology*, 14(3), 531-542.
- Jain, S. N., Gogate, P. R.** (2018). Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated *Prunus Dulcis* as biosorbent: Batch and column studies. *Journal of environmental management*, 210, 226-238.
- Jiang, H., Bishop, P. L.** (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology*, 29(10-11), 525-530.
- Khan, M. A., Al Othman, Z. A., Kumar, M., Ola, M. S., Siddique, M. R.** (2015). Biosorption potential assessment of modified pistachio shell waste for methylene blue: thermodynamics and kinetics study. *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 146-160.
- Kocaer, F.O., Alkan, U.** (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, Bursa.

- Köseoğlu, G.** (2004). Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardışık Kesikli Biyoreaktör ile Giderilmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 151s, Sakarya.
- Kuleyin, A.** (2007). Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 307-315.
- Kuleyin, A., Aydın, F.** (2011). Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant-modified natural zeolite. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(2), 141-151.
- Kundakçı, Ö.** (2015). Kesikli ve Sürekli Sistemlerde Sıfır Değerlikli Demir Nano tanecikleri ve Manyetik Biyosorbentin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Boyarmadde Giderimi için Kullanılabilirliği, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 135s, Sivas.
- Kuśmierk, K., & Świątkowski, A.** (2015). Removal of chlorophenols from aqueous solutions by sorption onto walnut, pistachio and hazelnut shells. *Polish Journal of Chemical Technology*, 17(1), 23-31.
- Lagergren, S.** (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Li, W., Yue, Q., Tu, P., Ma, Z., Gao, B., Li, J., Xu, X.** (2011). Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 178, 197-203.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S.** (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial crops and products*, 28(3), 294-302.

- Mavruz, S.** (2004). Tekstilde Suyun, Jet Makinelerinde Uygulanan Reaktif Boyamalara Etkisinin İncelenmesi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği A.B.D.* (Yüksek Lisans Tezi), 12s, Adana.
- Metcalf, L. And Eddy, H.P.,** (1991). Wastewater Engineering, *McGraw-Hill*, 346-353, USA.
- Mirzaei, N., Ghaffari, H. R., Sharafi, K., Velayati, A., Hoseindoost, G., Rezaei, S., Dindarloo, K.** (2017). Modified natural zeolite using ammonium quaternary based material for Acid red 18 removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3151-3160.
- Mishra, G., Tripathy, M.** (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*, 40, 35-35.
- Moussavi, G., Barikbin, B.** (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 893-900.
- Nadavala, S. K., Swayampakula, K., Boddu, V.M., Abburi, K.** (2009). Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. *J. Hazard. Mater*, 162: 482-489.
- Nas, M.** (2006). Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 102.s, Kocaeli.
- Önal, M., Sarıkaya, Y.** (2007). Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172(1), 14-18.
- Özacar, M., Şengil, İ. A.** (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, 96(7), 791-795.

- Özer, A.** (1994). “Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kültürüne Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi”, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 269s, Elazığ.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A.** (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 152, 2-13.
- Radhika, M., Palanivelu, K.,** (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-kinetics and isotherm analysis. *J. Hazard. Mater.*, B138: 116-124.
- Ramavandi, Asgari, G., B., & Sahebi, S.** (2013). Removal of a cationic dye from wastewater during purification by *Phoenix dactylifera*. *Desalination and Water Treatment*, 52(37-39), 7354–7365.
- Rawajfih, Z., Nsour, N.** (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant modified bentonite. *J Colloid Interf Sci.*, 298: 39-49.
- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S.** (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl Clay Sci.* 83-84, 99-105.
- Sadaf, S., Bhatti, H.N.** (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 45, 541-553.
- Sarı, A., Tuzen, M.** (2008). Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.*, 157: 448-454.
- Savova, D., Petrov, N., Yardim, M.F., Ekinci, E., Budinova, T., Razvigorova, M.** (2003). The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon* 41, 1897-1903.

- Senturk, H.B., Ozdes, D., Gündoğdu, A., Duran, C., Soylak, M.** (2009). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J. Hazard. Mater.*, 172: 353-362.
- Senturk, I., Buyukgungor, H., Geyikci, F.** (2016). Biosorption of phenol from aqueous solutions by the *Aspergillus niger* biomass: comparison of linear and non-linear regression analysis. *Desalin Water Treat.* 57, 19529-19539.
- Singh, D.K., Kumar, V., Mohan, S., Bano, D., Hasan, S.H.** (2017). Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr(VI) from water. *J. Water Process Eng.* 18, 150-158.
- Singh, S.A., Shukla, S.R.** (2016). Adsorptive removal of cobalt ions on raw and alkali treated lemon peels. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 165-178.
- Sivakumar, S., Muthirulan, P., Meenakshi, S.M.** (2014). Adsorption kinetic and isotherm studies of Azure A on various activated carbons derived from agricultural wastes. *Arabian J. Chem.* 12, 25.
- Slokar, Y.M., Marechal, A. M. L.** (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments.* 37, 335–356.
- Souza, S.M.A.G.U. de, Peruzzo, L.C., Souza, A.A.U.** (2008). Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. *Appl. Math. Model.* 32, 1711-1718.
- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H.** (2000). Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği, *I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 19-34, İstanbul.
- Şeker A.F.** (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi. *Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 121s, Gebze.

- Şencan, S.**, (2001), “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel _yonu Giderimi”, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 176s, Gebze.
- Şener, S.** (2008). Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 138; 207-214.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H.** (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 154, 337-346.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y. S.** (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 135-144.
- Tok, S.** (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 72s, İstanbul.
- Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N.** (2015). Biosorption potential of *Diplotaxisharra* and *Glebionis coronaria L.* biomasses for the removal of Cd(II) and Co(II) from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 822-830.
- Turhan, G.** (2006). Azo Boyarmaddelerin Fotokimyasal Prosesler İle Giderimi. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 88s, Malatya.
- Uçar, D.** (2009). Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Reaktif Boyaların Giderilmesinde Alternatif Düşük Maliyetli Adsorbantların Kullanılması. *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 103s, Şanlıurfa.

- Uddin, M. T., Rukanuzzaman, M., Khan, M. M. R., & Islam, M. A.** (2009). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *Journal of environmental management*, 90(11), 3443-3450.
- Vijayalakshmi, V. Sathya Selva Bala, K. V. Thiruvengadaravi, P. Panneerselvam, M. Palanichamy., S. Sivanesan.** (2010), Removal of Acid Violet 17 from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Pistachio Nut Shell, *Separation Science and Technology*, 46:1, 155-163.
- Wang, X.S., Chen, L.F., Li, F.Y., Chen, K.L., Wan, W.Y., Tang, Y.J.** (2010). Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance. *J. Hazard. Mater.* 175, 816-822.
- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z.** (2011). Textile dyeing wastewater treatment. In *Advances in treating textile effluent*. InTech.
- Weber, W.J., Morris, J.C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanitary Eng Div Am Soc Civ Eng.* 89, 31-59.
- Wu, X., Wu, D., Fu, R., Zeng, W.** (2012). Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal. *Dyes Pigments* 95, 689-694.
- Xiaoli, C., Youcai, Z.** (2006). Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. *J. Hazard. Mater.* 137, 410-417.
- Yılmaz, N.** (2007). Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 85s, Sivas.
- Yusuf, M., Khan, M.A., Otero, M., Abdullah, E.C., Hosomi, M., Terada, A., Riya, S.** (2017). Synthesis of CTAB intercalated graphene and its

application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. *J. Colloid Interface Sci.* 493, 51-61.

Zhang, W., Li, H., Kan, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., Cheng, R. (2012). Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource technology*, 117, 40-47.

Zhang, W., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Dong, L., Kan, X., Yang, H., Li, A., Cheng, R. (2011). Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. *Chem Eng J.* 168, 1120-1127.

Zhao, B., Shang, Y., Xiao, W., Dou, C., Han, R. (2014). Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 40-45.

Zou, W., Bai, H., Gao, S., Zhao, X., Han, R. (2012). Investigations on the batch performance of cationic dyes adsorption by citric acid modified peanut husk. *Desalin Water Treat.* 49, 41-56.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Mazen ALZEIN
Doğum Yeri ve Tarihi	Halep, 15.01.1990
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce/Arapça/Türkçe
İletişim Adresi	Fatih Mah. 60-42 No: 31 Merkez/SİVAS
E-posta Adresi	eng.mazentech@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Bilgisayar Entitüsü, Programlama Bölümü (2005-2007)
Lisans	Halep Üniversitesi, Teknik Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Teknolojileri Bölümü (2007-2011)
Yüksek Lisans	Halep Üniversitesi, Makine Mühendisliği (2012-2015)
Yüksek Lisans	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi (2016-2019)