

**AKTİF KARBON-KİL-ALJİNAT KOMPOZİT
MALZEMESİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
ADSORBENT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ:
METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

ONUR GÜRKAN ELBAĞLI

MERSİN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

TEMMUZ – 2016

**AKTİF KARBON-KİL-ALJİNAT KOMPOZİT
MALZEMESİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE ADSORBENT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ:
METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

ONUR GÜRKAN ELBAĞLI

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Prof. Dr. Ayla ÖZER

MERSİN

TEMMUZ – 2016

Onur Gürkan ELBAĞLI tarafından Prof. Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan “Aktif Karbon-Kil-Aljinat Kompozit Malzemesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorbent Özelliklerinin Belirlenmesi: Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunun Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Doç. Dr. Feridun DEMİR

Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ

.....
.....
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29./07/2016 tarih ve 2016.826/...28..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

AKTİF KARBON-KİL-ALJİNAT KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORBENT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ: METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

ONUR GÜRKAN ELBAĞLI

ÖZ

Bu çalışmada; aktif karbon, kil ve aljinat kullanılarak uygun yöntemle kompozit küre ve filmler sentezlenmiş, sentezlenen aktif karbon-kil-aljinat (AC-C-Alg) kompozit kürelerine tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sular ile alıcı ortama verilen ticari ismi Methylene Blue olan Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. MM boyar maddesinin AC-C-Alg kompozit kürelerine adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 10.0, sıcaklık 25°C, başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 mg/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda MM'nin AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonu kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiş; küre ve filmlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve % verimleri karşılaştırılmıştır. Kompozit küreler, kompozit filmlere göre daha yüksek giderim verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin – Radushkevich (D – R) izoterm modelleri uygulanmış; MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu dengesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Kompozit kürelerin Metilen Mavisi boyar maddesini maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi Langmuir izoterm modelinden 546.149 mg/g olarak belirlenmiştir. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda denge verilerinin D – R modeline uygulanması ile adsorpsiyon serbest enerji değerinin 8 kJ/mol'den düşük olduğu; dolayısıyla MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiği verilerine yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmış; MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, MM'nin AC-C-Alg kompozit küreleri ile gideriminde adsorpsiyona iç ve dış kütle aktarımının etkili olduğu belirlenmiştir.

MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan AC-C-Alg'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu EDX, FT – IR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. EDX elementel analiz sonuçlarına göre, boyar madde bileşimlerinin adsorbent yüzeyinde tutulduğu gözlemlenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre adsorbent yapısında düzensiz küçük kristalimsi yapıların olduğu gözlemlenmiştir. SEM analizi görüntüleri ile adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, adsorbente boyar maddenin tutunduğu ve gözeneklerin boyar madde katyonlarınca doldurulduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorbent Karakterizasyonu, Kompozit Küre, Metilen Mavisi, Aktif Karbon, Kil, Aljinat

Danışman: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON-CLAY-ALGINATE COMPOSITE MATERIALS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF ADSORBENT FEATURES: INVESTIGATION OF ADSORPTION OF THE METHYLENE BLUE DYESTUFF

ONUR GÜRKAN ELBAĞLI

ABSTRACT

In this study; composite beads and films synthesized by the convenient method using activated carbon, clay and alginate. The adsorption of commercially name as Methylene Blue (MM) dyestuff, given into receiving waters with textile industry, onto synthesized Activated Carbon-Clay-Alginate (AC-C-Alg) composite beads were investigated in a batch system. The optimum environmental conditions in MM adsorption onto Activated Carbon-Clay-Alginate (AC-C-Alg) composite beads scale were determined as 10.0 initial pH, 25 °C temperature, 100 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration. In this optimum conditions, MM onto Activated Carbon-Clay-Alginate (AC-C-Alg) composite films were investigated in a batch system. Adsorption capacities and % yield of beads and films are compared. Composite beads higher yield than composite films.

Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich isotherm models were applied to data in order to be correlated the equilibrium, it was concluded that the experimental data of MM adsorption onto AC-C-Alg could be best represented with Langmuir isotherm model. From Langmuir isotherm; the determined as 546.149 mg/g. The free adsorption energies were found smaller than 8 kJ/mole with applying Dubinin – Radushkevich isotherm model for the studied adsorption systems. This case is an evidence that MM was adsorbed onto AC-C-Alg physically.

Pseudo first and Pseudo second order kinetic models were applied to the kinetic of adsorption of methylene blue onto AC-C-Alg; determined that the processes of MM adsorption onto AC-C-Alg well fitted to pseudo second order kinetic model. Also, the internal and external diffusions were effective in the adsorption of MM onto AC-C-Alg.

EDX, FT – IR, XRD and SEM analysis were carried out for the characterization of the used adsorbents before and after adsorption and the findings were commented. After EDX analysis; it was determined that the dye composition was observed in the adsorbent surface. It is not a change in the FT – IR spectrum; The adsorption process has been shown to be physically realized. After the XRD analysis; it was observed that adsorbent structures have small irregular crystalline structures. SEM analysis of images shows that the pores of the AC-C-Alg filled with the dye after adsorption.

Keywords: Adsorption, Adsorbent Characterization, Composite Beads, Methylene Blue, Activated Carbon, Clay, Alginate

Advisor: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımda; bilgi, öneri ve yardımlarının yanı sıra manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca örnek alacağım değerli tez danışmanım Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER'e,

Tezimi maddi olarak destekleyen Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Analiz çalışmalarımı yapmama yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına,

Destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU ve Arş. Gör. Memduha ERGÜT'e

Tez çalışmam süresi boyunca her türlü desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Umut GÜRHAN'a,

Burada olmamı sağlayan ve benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili babam Salman ELBAĞLI ve sevgili annem SENEM ELBAĞLI'ya; abilerim Bora ELBAĞLI ve İsmail ELBAĞLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ	4
2.2. SU KİRLİLİĞİ	4
2.2.1. Evsel Atık Sular	5
2.2.2. Tarımsal Atık Sular.....	5
2.2.3. Endüstriyel Atık Sular	6
2.3. BOYAR MADDELER.....	10
2.3.1. Boyarmadde ve Genel Özellikleri.....	10
2.3.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	11
2.3.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler.....	11
2.3.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler.....	12
2.3.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler.....	13
2.3.3. Metilen Mavisi.....	15
2.3.4. Boyarmadde İçeren Atık suların Çevre Üzerine Etkisi	16
2.4. ATIK SULARDAN BOYARMADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ	17
2.4.1. Biyolojik Yöntemler	17

2.4.1.1. Aerobik Yöntem	18
2.4.1.2. Anaerobik Yöntem.....	18
2.4.2. Kimyasal Yöntemler	19
2.4.2.1. Oksidasyon.....	19
2.4.2.2. Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi	19
2.4.3. Fiziksel Yöntemler.....	20
2.4.3.1. Membran Filtrasyonu.....	20
2.4.3.2. İyon Değişimi	21
2.4.3.3. Radyasyon.....	21
2.4.3.4. Adsorpsiyon Yöntemi	21
2.5. ADSORPSİYON	23
2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon	23
2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	24
2.5.3. İyonik Adsorpsiyon.....	24
2.6. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	25
2.7. ADSORBENT ÖZELLİKLERİ	27
2.7.1. Hidrojeller	28
2.7.1.1. Aktif Karbon	29
2.7.1.2. Kil	30
2.7.1.3. Aljinat	30
2.7.2. Kompozit Maddeler	32
2.8. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER	35
2.8.1. Langmuir İzotermi	37
2.8.2. Freundlich İzotermi.....	41
2.8.3. Dubinin – Raduskevich İzoterm Modeli.....	42
2.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASI.....	44

2.9.1. Kütle Aktarım Modelleri	45
2.10. LİTERATÜRDE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	49
3.MATERYAL-METOD	53
3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	53
3.1.1. Adsorbent Seçimi.....	53
3.1.2. Aktif Karbon-Kil-Aljinat Kompozit Malzemesinin Sentezi.....	53
3.1.3. Adsorbentin Karakterizasyonu	54
3.1.4. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	54
3.1.5. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyi Çalışmaları.....	55
3.1.6. Analiz Yöntemi.....	56
3.2.VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	56
3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi	56
3.2.2. İzotermlerin Oluşturulması.....	56
3.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	57
3.2.4. Adsorpsiyona Kütle Aktarımın Etkisinin Belirlenmesi	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1. OPTİMUM ORTAM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ	58
4.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi.....	58
4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi	61
4.1.3. Sıcaklığın Etkisi.....	64
4.1.4. Adsorbent Derişimin Etkisi	67
4.2. ADSORPSİYON DENGESİNİN MODELLENMESİ	70
4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli.....	70
4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli.....	73
4.2.3. Dubinin – Radushkevich İzotermi Modeli.....	75

4.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ.....	76
4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli	77
4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli	78
4.3.3. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi	80
4.4. KOMPOZİT KÜRELERİN VE FİLMLEİN ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	84
4.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	86
4.5.1. Adsorbentin Elementel Analizi.....	86
4.5.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında FT – IR Analizleri.....	89
4.5.3. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında SEM Analizleri	92
4.5.4. XRD Analizi	94
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tekstil atık sularının karakteristikleri [Al-Kdası vd., 2004].....	7
Çizelge 2.2. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye).....	8
Çizelge 2.3. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	8
Çizelge 2.4. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).....	8
Çizelge 2.5. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri).....	9
Çizelge 2.6. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	9
Çizelge 2.7. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri).....	9
Çizelge 2.8. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	10
Çizelge 2.9. Metilen Mavisinin fiziksel özellikleri.....	16
Çizelge 2.10. Tekstil atık sularından boyarmadde gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.....	22
Çizelge 2.11. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	25
Çizelge 2.12. R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	41
Çizelge 4.1. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min).....	60
Çizelge 4.2. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 10.0, sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	63
Çizelge 4.3. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; pH:10; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min).....	66
Çizelge 4.4. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 300 min).....	69
Çizelge 4.5. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH:10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	71

Çizelge 4.6. Farklı boyar madde ve metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan farklı balık pullarının tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri ile farklı doğal/sentetik adsorbentlerin tek tabaka boyar madde adsorplama kapastelerinin karşılaştırılması.72

Çizelge 4.7 MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....74

Çizelge 4.8. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Dubinin – Raduskevich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....75

Çizelge 4.9. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....77

Çizelge 4.10. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....79

Çizelge 4.11 MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....81

Çizelge 4.12. MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine ve AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonu için optimum koşullarda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı ve % giderim değerleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 300 min).....84

Çizelge 4.13. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analiz sonuçları.....87

Çizelge 4.14. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analiz sonuçları.....88

Çizelge 4.15. AC-C-Alg'nin FT–IR piklerinin detaylı gösterimi.....91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metilen Mavisi molekülünün açık formülü.....	16
Şekil 2.2. Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü.....	17
Şekil 2.3. Membran prosesleri ve por büyüklükleri [Bilstad, 1997].....	20
Şekil 2.4. Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi.....	26
Şekil 2.5. Aktif Karbon görünümü.....	29
Şekil 2.6. Sodyum Aljinat'ın Bağ Yapısı.....	31
Şekil 2.7. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	33
Şekil 2.8. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri.....	33
Şekil 2.9. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	37
Şekil 2.10. Maksimum doyma noktasında yüzeyde adsorplanan madde miktarı.....	38
Şekil 2.11. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli grafiği.....	40
Şekil 3.1. Metilen Mavisi boyar maddesinin moleküler yapısı (Molekül formülü: C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S. (Disodium 5-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-4-hydroxy-3-(phenylazo)naphthalene-2,7 disulphonate), Mol kütlesi: 615.33).....	55
Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç MM derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L).....	60
Şekil 4.2. MMboyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç MM derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min).....	60
Şekil 4.3. Farklı boyar madde derişimlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 10.0, sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	62
Şekil 4.4. Başlangıç boyar madde derişiminin MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda etkisi (başlangıç pH: 10.0, sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	63
Şekil 4.5. Farklı sıcaklık değerlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	65
Şekil 4.6. Sıcaklığın MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH: 10.0 adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....	65

- Şekil 4.7.** Farklı adsorbent derişimlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 300 min).....68
- Şekil 4.8.** Adsorbent derişiminin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 300 min).....69
- Şekil 4.9.** MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm doğruları (başlangıç pH:10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....70
- Şekil 4.10.** MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....74
- Şekil 4.11.** MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusalDubinin – Raduskevich izotermi (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....75
- Şekil 4.12.** MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....77
- Şekil 4.13.** MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....78
- Şekil 4.14.** MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....79
- Şekil 4.15.** MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....81
- Şekil 4.16.** MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min).....83
- Şekil 4.17.** Optimum koşullarda MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine ve AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonunun etkisi (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 300 min).....84
- Şekil 4.18** AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu.....86
- Şekil 4.19.** AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon sonrası elementel analiz spektrumu.....87

Şekil 4.20. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu	88
Şekil 4.21. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu.....	88
Şekil 4.22. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi(a) ve adsorpsiyon sonrası(b) FT – IR spektrumları.....	90
Şekil 4.23. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası(b) FT – IR spektrumları.....	91
Şekil 4.24. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 10.000X SEM görüntüleri.....	92
Şekil 4.25. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 50.000X SEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.26. AC-C-Algkompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 50.000X SEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.27. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 50.000X SEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.28. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi XRD analizleri.....	94
Şekil 4.29. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon sonrası XRD analizleri....	95

SİMGELER ve KISALTMALAR

- q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- q_t : t anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- C_d : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
- Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
- R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
- C_o : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
- K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)^{1/n})
- N : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
- B : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
- K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)
- q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
- β : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol²/J²)
- ϵ : Polanyi potansiyeli (J/mol)
- E : Adsorpsiyon enerjisi (J/mol)
- t : Zaman (min)
- K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^{0.5})
- C : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren sabit
- k_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (min⁻¹)
- k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.min)
- B_t : F'nin matematiksel fonksiyonu
- R : ideal gaz sabiti (J/mol.K)
- T : sıcaklık (K, °C)
- K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

- X_0 : Adsorbent derişimi (g/L)
MM : Metilen Mavisi boyar maddesi
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
FT- IR : Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
XRD : X - Işını difraktometresi
AC : Aktif Karbon
C : Kil
Alg : Aljinat
WHO : Dünya Sağlık Örgütü



1.GİRİŞ

Çevre kirliliği kentsel yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmıő ve endüstriyel geliŐmelere birlikte artış göstermiştir. Özellikle 20.yüzyılın ortasından itibaren nüfus artıőındaki hızlanmayla birlikte artan çevre kirliliği, doğal kaynakları daha fazla kirleterek ekosisteme büyük zarar vermiŐtir.

Günümüzde kentler içinde veya yakın çevrelerinde kurulmuő olan özellikle kimya, gıda, tekstil, kağıt ve deri gibi çeşitli endüstrileri iÇeren fabrikaların atık suları kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiŐtir.

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi Şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıŐçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaÇlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur [Resmi Gazete, 2004].

Dünya Sağlık Örgütü tarafından (WHO) su kirliliğine neden olan unsurlar Őu Şekilde sıralanmıştır:

- Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar,
- Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme,
- Endüstri atıkları,
- Yağlar ve benzeri maddeler,
- Sentetik deterjanlar,
- Radyoaktivite,
- Pestisitler,
- Yapay organik kimyasal maddeler,
- Anorganik tuzlar,
- Yapay veya doğal tarımsal gübreler,
- Atık ısı [Uslu ve Türkman, 1987].

Boyarmaddeler su ekosistemini kirleten en önemli endüstriyel kimyasal maddelerin içerisinde yer tutmaktadır. Boyarmaddeler özellikle tekstil, baskı, kağıt, boya, kimya, gıda ve otomotiv endüstrileri olmak üzere birçok endüstri ürünlerinde yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır [Kayacan, 2007].

Günümüzde 1×10^5 'in üzerinde ticari boya mevcut olup, dünya çapında 7×10^5 ton/yıl boyarmadde üretimi yapılmaktadır. Bu üretimin yaklaşık % 10-15'i atık sulara bırakılmaktadır [Al-Ghouti vd., 2003; Pearce vd., 2003; McMullan vd., 2001].

Tekstil atık sularının giderilmesi amacıyla temeli fiziksel, kimyasal, biyolojik esaslara dayanan birçok yöntem geliştirilmiştir [Hu vd., 2006]. Bu amaçla; adsorpsiyon, klorlama, ultrafiltrasyon, ozon(O_3) [Lin ve Liu, 1994], membran prosesler, elektrokimyasal, ters osmoz [Özcan vd., 2006], aerobik-anaerobik parçalanma [Huren vd., 1996], biyolojik arıtım, oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon [Jia vd., 1999] gibi birçok metot kullanılmaktadır.

Boyarmadde gideriminde uygulanan metotlar içerisinde adsorpsiyon prosesi en fazla kullanılan ve arıtma performansı en iyi olan yöntemdir [Jain vd., 2003; Ho ve McKay, 2003; Derbyshire vd., 2001].

Adsorpsiyonla renk gideriminde kullanılan en önemli adsorbent aktif karbondur. Yüzey alanının genişliği sayesinde sahip olduğu yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasına rağmen eldesinin ve rejenerasyonunun oldukça maliyetli olmasından dolayı maliyeti düşürmek için bir çok farklı ve alternatif ucuz adsorbent üzerinde çalışılmaktadır [Montanher vd., 2005].

Konu ile ilgili literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde adsorbent olarak kullanılacak yeni malzemelerin sentezi ve sentezlenen malzemelerin atık sularda bulunan boyar maddelerin adsorpsiyonu ile ilgili sınırlı sayıda yayına rastlanmaktadır. Literatürde özellikle düşük adsorplama kapasitesine sahip maddelerin uygun koşullarda bir araya getirilmesi ile adsorplama özelliği geliştirilmiş adsorbent olabilecek yeni malzemelerin sentezi ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur.

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atık sularında bulunan Metilen Mavisi boyar maddesinin aktif karbon, kil ve aljinatdan sentezlenmiş kompozit küreleri ile aktif karbon, kil ve aljinatdan sentezlenmiş filmlere adsorpsiyonu kesikli sistemde araştırılmış ve karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Metilen Mavisi boyar maddesi (MM)'nin aktif karbon-kil-aljinat (AC-C-Alg) kompozit kürelerine ve AC-C-Alg fimlerine başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, adsorbent derişimi ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmış; her bir çalışmaya ait denge ve kinetik parametreler belirlenmiştir. Küre ve filmlerin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında SEM, EDX, XRD ve FT - IR analizleri yapılarak adsorbentlerin yapılarının ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Günümüzdeki teknoloji çağı, nüfusun sürekli olarak artması ve bundan kaynaklı tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu büyük problemlerin yaşandığı bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılayabilmek için birçok tarım ve endüstriyel madde üretiminin sürekli olarak hızla artması ekolojik dengenin bozulmasına sebep olabilecek çevre sorunlarını ortaya çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi adı verilen ve genelde çevre kirliliği olarak adlandırılan bir olguyla karşı karşıyayız[Sülkü, 2012].

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği dışında birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği türlerinden birisi olan su kirliliği, akarsu ve nehirlerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle, doğal özelliklerinin ve görünümünün büyük ölçüde bozulması olarak ifade edilmektedir. Bu kirlenme, evsel atıklar ile çeşitli endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan boyama, ağartma ve yıkama işlemleri sonrasında da büyük miktarlarda atık su oluşmaktadır [Erkut, 2008].

2.2. SU KİRLİLİĞİ

Su kirliliği, yeryüzünde suyun doğal çevrimi olarak adlandırılan hidrolojik döngüye, insan müdahalesi sonucu ortaya çıkan bir olgudur. IULA (International Union of Local Authorities) çevre terimleri sözlüğü su kirliliğini, "suyun yararlı kullanımını etkileyecek miktarlarda kimyasal, fiziksel ya da biyolojik maddelerin katılmasıyla kalitenin bozulması" olarak ifade etmektedir [İşbir ve Açma, 2005].

Kirlenme genellikle insanların su üzerinde ve içindeki çalışmalarından, kanalizasyon sularından, endüstri atıklarından, radyoaktif maddelerden, termal kirleticilerden ve sulamadan dönen sulardan meydana gelir [Üner, 2009].

Kirletici etkenler, etkileri ve kimyasal yapıları bakımından çok değişkendirler. Bu sebeple, su kirleticilerini sınıflandırmak oldukça zordur [Kocataş,

1999]. Su kirliliğine neden olan kaynaklar endüstriyel, evsel ve tarım kaynaklı olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilir.

2.2.1. Evsel Atık Sular

Evsel atık sular içerisinde organik madde, azot, mikroorganizma ve fosfor gibi çeşitli bileşenleri bulunduran sulardır. Yüksek oranda organik madde içeren atık sularda çözünmüş oksijen miktarı tükenebilir ve ortamda oksijensiz (anaerobik) ayrışma başlar [Öztürk, 1999].

Evsel atık suların arıtımı yapılmadan su ortamına deşarjının diğeri bir etkisi mikrobiyal kirlenmedir. İnsan ve hayvanlardan çok sayıda patojen (hastalık yapıcı) mikroorganizma yayıldığından ham atık su ve arazilerden sızan sular patojen içermektedir. Bu nedenle içme sularının sürekli olarak patojenler açısından denetlenmesi gerekmektedir. Evsel atık sular içerisinde en önemli kirleticiler deterjanlardır. Deterjanların yapısında bulunan yüzey aktif maddelerin çevreye ve arıtma tesislerine birçok olumsuz etkileri vardır. Deterjanlar içerdikleri fosfor nedeniyle ötrofikasyona (aşırı Alg üremesi) sebep olduklarından su kirliliği açısından büyük önem ifade etmektedir. Yüzey aktif maddeler, arıtma tesislerinde köpük oluşumuna neden oldukları için tesisin oksijen kazanma verimini azaltmaktadır [Çiçek, 2006].

2.2.2. Tarımsal Atık Sular

Tarım alanlarında üretimi artırma için yoğun bir şekilde kullanılan kimyasal gübreler ve pestisitler, yağmur ve sulama suyu aracılığıyla taşınarak yer altı su kaynaklarını ve yüzey sularını kirletmektedirler. Akıntılarla akarsulara ulaşan bu kimyasal maddeler akarsulardaki canlı hayatını olumsuz etkiler. Hayvancılıkta kullanılan yemlerden kaynaklanan azot, fosfor ve klor içeren atıkların su kaynaklarına bırakılması önemli bir kirletici faktördür [Çınar, 2008]. Canlıların yaşadığı ortamda bulunan cıva, kurşun gibi ağır metallerin ve çeşitli kimyasalların giderek bitki ve hayvan zinciri içerisindeki yoğunluğunun ve miktarının artmasına biyolojik birikim ya da biyolojik yoğunlaşma adı verilir. DDT ve bazı cıvalı bileşikler, radyoaktif bazı maddeler buna örnek verilebilir [Uysal, 2010].

2.2.3. Endüstriyel Atık Sular

Endüstriyel atık sular genelde, debi ve içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi bakımından değişiklik gösterirler. Bu atık sular oldukça güç bozunan organik maddeler ve çeşitli toksik bileşikler içermektedir [Alpaslan vd., 2004].

Isıtma yakıtları, septik tanklardaki kaçak sızıntılar, motorin ve benzin dökülmeleri, savunma sanayinde kullanılan radyoaktif atıklar, petrol ürünleri, elektrik ve elektronik araç üretiminde kullanılan kimyasallar, boya atıkları, plastik ve sentetik madde üretiminde kullanılan çözücüler, kuyulardaki tuzlu sular, organik ve inorganik maddeler, asitler, fenoller, formaldehit ve diğer kimyasallar ve temizleyiciler su kirliliğine neden olan endüstriyel kaynaklara örnek olarak verilebilir [Çınar, 2008].

Endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu kirlilikler;

- a) Kimyasal,
- b) Fiziksel,
- c) Fizyolojik,
- d) Biyolojik,
- e) Radyolojik kirlilik,

olarak sınıflandırılabilir.

Endüstriyel faaliyetlerin sebep olduğu kirliliklerin önemli bir kısmını zehirli ağır metaller ve boyar maddeler oluşturmaktadır. Boyar maddelerin, çeşitli endüstrilerde (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) kullanım alanlarının artması, oluşan atık suların renk yükünün artmasına neden olmaktadır. Bu atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının görünümünü olumsuz etkilemekte ve sudaki yaşamda tahribata yol açmaktadır. Alıcı su ortamlarıyla insan vücuduna ulaşabilen bu atık suların insanlar üzerinde de kanserojen ve toksik etkileri vardır [Bozkan, 2012].

Tekstil endüstrisi atık suları boyar madde içeriği bakımından oldukça zengindir. Bu atık suların gerekli arıtma işlemleri görmeden alıcı ortama deşarjı su kirliliğinin ana nedenlerinden biridir [Uysal, 2010].

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıkların su kaynaklarına deşarjında oluşturduğu kirliliğin tayininde en çok kullanılan parametreler biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), pH ve Nitrojendir [Tüfekçi vd., 2007]. Aynı zamanda bu sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir. Çizelge 2.1’de tekstil atık sularında olması beklenen parametreler ile bu parametrelerin aralık değerlerine ilişkin bazı değerler görülmektedir.

Çizelge 2.1. Tekstil atık sularının karakteristikleri [Al-Kdası vd., 2004]

Parametreler	Tekstil atık suyundaki aralık
pH	7,0 ~ 9,0
BOİ (mg/l)	80 ~ 6000
KOİ (mg/l)	150 ~ 12000
Toplam çözünmüş katı madde (mg/l)	2900 ~ 3100
Toplam askıda katı madde (mg/l)	15 ~ 8000
Klorür (mg/l)	1000 ~ 1600
Toplam Kjeldahl azotu (TKN)	70 ~ 80
Renk (Pt-Co)	50 ~ 2500

Tekstil atık sularında genellikle BOİ/KOİ oranının 0,25’e yakın olduğu durumlarda, bu atık suların biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerce zengin olduğu kabul edilir [Al-Kdası vd., 2004].

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından uzun yıllardır sürdürülen çalışmalar neticesinde 2011 yılı içerisinde renk parametresine yönelik olarak Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde düzenleme yapılarak deşarj standardı getirilmiştir. İlgili yönetmeliğin tekstil endüstrisi ile ilgili olan son hali Çizelge 2.2 - 2.8’de verilmiştir [Resmi Gazete, 2004].

Çizelge2.2. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge2.3. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge2.4. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge2.5. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge2.6. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Çizelge2.7. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ - N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914) Renk	(Pt - Co)	280	260

Çizelge2.8. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6 - 9	6 - 9
(Ek satır:RG - 24/4/2011 - 27914)	(Pt - Co)	280	260
Renk			

Su kirliliği kontrolüne deşarj parametresi olarak renk parametresinin eklenmesi sonucunda, son dönemlerde atık suların arıtılmadan alıcı sulara verilmesini önleyici çalışmalara daha çok önem verilmeye başlanmıştır.

2.3. BOYAR MADDELER

2.3.1. Boyarmadde ve Genel Özellikleri

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere boyarmadde denir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyanacak cisimler boyarmadde ile sürekli ve güçlü bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir tepkime oluşturarak birleşmiştir. Boyanan yüzeyi kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemler uygulanarak başlangıçtaki durumuna getirilemez [Kertmen, 2006].

Doğal boyarmaddeler genelde bitki kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından, hayvanların deri ve salgı bezlerinden ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler [Gezen, 2007].

2.3.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada boyama özellikleri, çözünürlük, kimyasal yapı ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristik özellikler göz önünde bulundurulabilir [Başer ve İnanıcı 1990].

2.3.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [Karapınar, 1996].

1-Suda çözünen boyarmaddeler: Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünebilen boyarmaddeler, tuz içeren grubun karakterine göre üçe ayrılır:

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırmadaki asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir. Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-SO_3Na$ ve $-COONa$).

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır. Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler. Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar.

2-Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

a) Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

- b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler:** Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünebilirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler, sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.
- c) Geçici çözünebilirlik olan boyarmaddeler:** Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünebilir hale getirilirler.
- d) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler:** İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar, suda çözünebilir pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.
- e) Pigmentler:** Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir.

2.3.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre yedi grupta incelenmektedir. Bunlar:

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Aza (18) Annulen boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri

2.3.2.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

a) Bazik boyarmaddeler: Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Yapılarında dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

b) Asit boyarmaddeler: Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarıdır. Hayvansal liflere, bilhassa yün ve ipeğe uygulanmakla birlikte bitkisel liflere uygulanamaz [Erdik vd., 2001]. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

c) Direkt(Substantif) boyarmaddeler: Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler.

d) Mordan boyarmaddeler: Nötraldirler. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, bazik boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır. Mordanın (veya lak) rengi kullanılan metale bağlıdır, özellikle Cr (III), Al (III) ve Fe (III) kullanılır. Özellikle yün boyamacılığında kullanılırlar, fakat ne hayvansal ve ne de bitkisel lifleri mordansız boyayamazlar. Mordan boyarmaddelerin özelliği çoğunlukla hidroksil gruplarından ileri gelir. Alizarin bu gruba girmektedir. Lakların metal veya boya arasında oluşan kelat bileşikleridir.

e) Küpe boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. İndirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken

elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları eskiden beri bilinmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu, oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

f) İnkişaf boyarmaddeleri: Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

g) Metal-kompleks boyarmaddeler: Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamit, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır.

h) Dispersiyon boyarmaddeler: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir.. Dispersiyon boyarmaddeleri, başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamit ve akrilik elyafı da boyarlar. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir.

i) Pigment boyarmaddeleri: Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları

şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C'de termofiks edilir.

j) Reaktif boyarmaddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamit boyanmasında da kullanılırlar.

Tekstil endüstrisinde selüloz liflerinin boyanması için, günümüzde en yaygın olarak reaktif boyarmaddeler kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler aynı zamanda rejenere selüloz için de kullanılır [Gezen 2007].

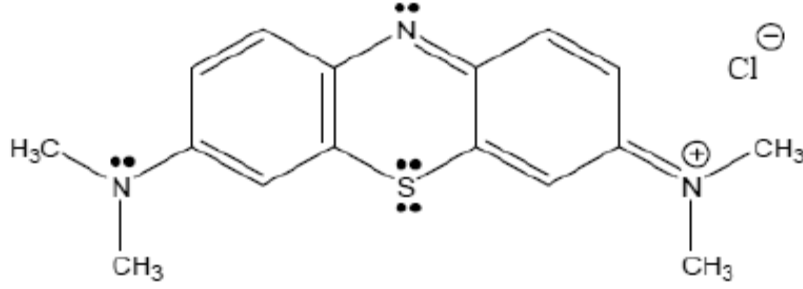
Pamuğun yapısında bulunan selüloz ile reaktif boyarmaddenin aktif grupları belli ortamda kimyasal etkileşime girerek kovalent bağ oluşturur ve orjinallikleri yüksek ve parlak renkte boyamalar elde edilir.

Reaktivitesi düşük olan boyarmaddeler lifler ile oldukça sağlam bir bağ oluşturur ve boyarmaddenin hidroliz hızı da oldukça düşüktür. Yüksek reaktiviteli boyarmaddelerin kullanımı ise; hızlı ve yüksek verimle boyayabilme, düşük miktarda kimyasal gereksinimi, tasarruf ve boyamada başarılı tekrarlanabilirlik sağlama gibi avantajlara sahiptir.

2.3.3. Metilen Mavisi

Katyonik yapıdaki Metilen Mavisi, parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyar madde olup, dimetilanilinden elde edilir. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebati lifleri boyamakta çok kullanılır. Ayrıca az da olsa kağıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarında indikatör (belirteç) olarak kullanım yeri bulur. Diğer adlandırma biçimleri; BasicBlue9, C.I. 52015, Methylene Blue trihydrate, 3,7Bis (dimethylamino)

phenazathionium chloride trihydrate şeklindedir. MM'nin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiş, diğer kimyasal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.9'da verilmiştir [Arslan, 2013].



Şekil2.1. Metilen Mavisi molekülünün açık formülü

Çizelge2.9. Metilen Mavisinin fiziksel özellikleri

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{\max}	665 nm
Molekül ağırlığı	319,85 g.mol ⁻¹
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

2.3.4. Boyarmadde İçeren Atık suların Çevre Üzerine Etkisi

Boyarmadde içeren atık suların doğrudan alıcı ortama verilmesinin karsinogenik aromatik aminlerin ve kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik oluşumu gibi önemli bir çevresel etkisi ile birlikte estetik sorunları da beraberinde getirir [Kapdan ve Kargı, 1998]. Düşük konsantrasyonlarda olsa bile boyar madde içeren atık sular alıcı ortama deşarj edildiklerinde estetik problemlere yol açabilirler [Nigam vd., 2000]. Kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya geçişini engellerler bu da alıcı ortamda olumsuz etkilere neden olur [McKay, 1979]. Boyar maddelerde bulunan sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı bakteriyolojik

olarak ayrıştırılmaya karşı dirençlilik gösterirler [Banat vd., 1996]. Bazı azoik boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluşturduğundan çevre üzerine oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedir [Brown ve Devitoli, 1993].



Şekil 2.2. Alıcı Ortamlarda Boyar Madde Görünümü

2.4. ATIK SULARDAN BOYARMADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan yöntemler, atık suyun çeşitine göre farklılık gösterir. Bu nedenle atık sulardan renk giderimi için kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Giderimde kullanılan yöntemler biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, atık su içerisindeki çözülmüş ve askıda katı halde bulunan organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak çözünen veya gaz olarak atmosfere yayılan kararlı anorganik bileşiklere dönüşmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşmasıdır [Koca, 2005]. Biyolojik arıtım yöntemi, diğer kullanılan arıtım yöntemleriyle kıyasla en ekonomik arıtım prosesleridir. Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1.1. Aerobik Yöntem

Atık suda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememekte ancak fiziksel bir olay ile bakteri üzerine boyarmaddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Boyarmadde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidir. Aerobik prosesler tek başına azo boyarmaddelerinin parçalanması için yetersizdir. Azo boyarmaddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde kimyasal ve ışığa dayanıklı olacak şekilde üretilmeleridir. Bu sayede boyarmaddenin kalıcılığı artmış olmaktadır. Azo boyarmaddelerin parçalanmasının ilk basamağı boyaya rengini veren elektrofilik azo bağının indirgen koşulların sağlandığı anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Boyarmaddelerin molekül ağırlığının yüksek olması da aerobik arıtım için dezavantaj olmaktadır [Kocabıyık, 2013].

2.4.1.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtım, anaerobik mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin hidrolize edilmesinden sonra asitleştirilerek metan ve karbondioksit dönüştürülmesiyle ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddelerinin giderilmesinde etkilidir.

Anaerobik arıtımın gerçekleşebilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüştürülmesi sonucunda elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına, yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylelikle anaerobik parçalanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi gerçekleşmektedir.

2.4.2. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının arıtımında uzun yıllardan beri en çok kullanılan arıtım yöntemidir. Bunun en büyük sebebi, atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle rahatlıkla kontrol edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en çok kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir.

2.4.2.1. Oksidasyon

Bu işlem, kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı, temeli ortamdaki kimyasal türler arasındaki elektron transferine dayanan bir metottur. Kimyasal oksidasyonda, boya molekülündeki aromatik halkanın kırılmasıyla atık sudaki boyarmadde giderilmektedir. Bu proseslerin amacı, boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak indirgenebilir hale getirilmesidir. Başlıca kullanılan oksidantlar ozon(O₃), klor(Cl₂), hidrojen peroksit(H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄)dır. Sıcaklık, pH, reaktantlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi parametreler oksidasyonun sonucunu etkileyen temel faktörlerdir. Uygulanabilirliğinin basitliği nedeniyle çok yaygın bir kullanım alanı mevcuttur. Dezenfeksiyon, demir, mangan ve organik bileşiklerin ortamdaki uzaklaştırılması, tat ve koku giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, amonyak giderilmesi, krom giderilmesi ve korozyon kontrolü gibi birçok alanda kimyasal oksidasyon prosesi uygulanabilmektedir [Kocaer ve Alkan, 2002; Erkurt, 2006; Nas, 2006; Yılmaz, 2007].

2.4.2.2. Kimyasal Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atık suya katılan kimyasal maddeler aracılığı ile oluşan floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar arasında Al₃(SO)₄'ün daha etkili olduğu görülmüştür [Tünay, 1996]. Kimyasal çöktürme yönteminde proses kurulum

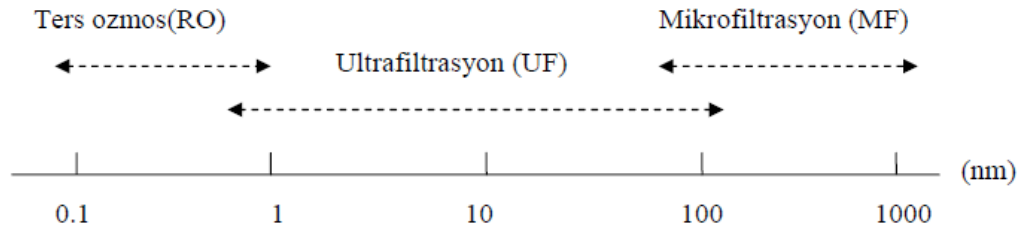
masraflarından ziyade, işletme masrafları önemli bir yer tutmaktadır. Giderimin önemli bir kısmını, floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oluşturmaktadır.

2.4.3. Fiziksel Yöntemler

2.4.3.1. Membran Filtrasyonu

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin özel bir şekilde transferini sağlayan yarı geçirgen bir tabakadan oluşmaktadır [Mehmet, 2010].

Başlıca membran sistemleri ters ozmos, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Membranlar çok ince olmakla beraber yoğunlukları ve sahip oldukları gözenekli yapı nedeniyle organik veya inorganik yapıdaki iyon veya moleküller için seçici geçirgendir.



Şekil 2.3. Membran prosesleri ve por büyüklükleri [Bilstad, 1997]

Yapılan çalışmalar, membran ayırma prosesleri ile, düşük konsantrasyonda boyarmadde içeren tekstil endüstrisi fabrika çıkış sularının tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem çözünmüş katı madde miktarını düşürmekte etkisizdir. Bu durum, suyun yeniden kullanımını güçleştirmektedir. Bu metodun, ayrılmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine yol açması, sermaye maliyetinin yüksek olması, membranların tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajları vardır [Robinson vd., 2001].

2.4.3.2. İyon Değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selülöz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbentler için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir. Bu boya ve adsorbentler için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı daha etkili olmaktadır. Aynı zamanda bu reçinelerin çeşitli yöntemlerle rejenerasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi yönteminde, boyarmadde içeren atık su sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan organik çözücülerin pahalı olması ve dispers boyalar için iyon değişiminin etkin olmaması yöntemi dezavantajlarıdır. Yöntemin avantajları ise, rejenerasyondan dolayı adsorbent kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin bir şekilde giderilebilmesidir.

2.4.3.3. Radyasyon

Radyasyonla etkili bir şekilde organik maddelerin giderilebilmesi için uygun miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İşlem esnasında çözünmüş oksijen hızla tüketilir ve ortama yeniden oksijen sağlanması gereklidir. Bazı boyar maddelerin ve fenolik bileşiklerin oksitlenebilmesini sağlayan bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde etkili olabilmektedir [Hosono vd., 1993].

2.4.3.4. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutularak ayrılması işlemidir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atık suların gideriminde en çok kullanılan adsorbentlerdir ve bu adsorbentlerle yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği artırılmaktadır.

Çizelge 2.10. Tekstil atık sularından boyarmadde gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

Fiziksel/Kimyasal Metod	Avantaj	Dezavantaj
Koagülasyon ve Flokülasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Uygulanmasının kolay ve ekonomik olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Fazla miktarda çamur üretimi, taşıma ve bertaraf problemleri
Elektro-kinetik koagülasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Ucuz olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Fazla çamur üretimi
Membran filtrasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Bütün boyar madde giderimleri	<ul style="list-style-type: none">▪ Konsantre çamur üretimi
Ters osmoz	<ul style="list-style-type: none">▪ Saf atık (Geri dönüşüm için)	<ul style="list-style-type: none">▪ Yüksek basınç▪ Membran boyutu önemli▪ Pahalı
İyon değişimi	<ul style="list-style-type: none">▪ Verimli▪ Saf atığın geri dönüşümünün mümkün olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Taneciklere duyarlı olması▪ Reçinelerin pahalı olması▪ Küçük ölçekli uygulama
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	<ul style="list-style-type: none">▪ Basit▪ Ekonomik	<ul style="list-style-type: none">▪ Yüksek derişim için zor ayrılma▪ Atık çamur oluşması
Biyolojik indirgenme	<ul style="list-style-type: none">▪ Ekonomik yönden cazip olması, genel kabul edilebilir bir arıtım yöntemi olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Yöntemin yavaşlığı, optimum yaşanabilir bir çevre ile onarım ve beslenme gereksinimleri
Ozonlama	<ul style="list-style-type: none">▪ Atık hacmin aynı olması	<ul style="list-style-type: none">▪ Yarı ömrünün kısalığı (20dk)
Biyokütle	<ul style="list-style-type: none">▪ Düşük işletme maliyeti▪ Mikroorganizmalar üzerinde toksik etki göstermemesi	<ul style="list-style-type: none">▪ Yöntemin yavaşlığı▪ Elde edilen performansın dış faktörlere bağlı olması(pH, tuz)

2.5. ADSORPSİYON

Bir katı ile bir atom, iyon ya da molekül teması getirildiğinde atom, iyon yada moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Atom, iyon ya da moleküllerin tutulduğu katıya adsorbent, katının yüzeyine tutunan maddelere ise adsorplanan denir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olgusudur ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan maddelerin derişimlerinin ölçülmesiyle belirlenir.[Uzunoğlu(a), 2014]

Adsorplanan madde katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorbent ile adsorplanan arasında zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Ayrıca iyonik adsorpsiyon da bir adsorpsiyon çeşitidir [Abak, 2008].

Adsorpsiyon, yüksek hacimlerdeki atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olmasından dolayı tercih edilmektedir [Akkaya vd., 2012].

Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır:

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 3) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- 4) Endüstriyel atık sularda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- 5) Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır.

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon bulunmaktadır.

2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür ($EA < 1$

kcal/mol). Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyonun miktarı sıcaklık artışıyla hızla azalır, adsorplananın kritik sıcaklığının üstüne çıkıldığında ise genellikle çok küçüktür. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek-boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önem taşır. Sıcaklık biraz yükselince adsorplanan madde geri alınır [Yıldız, 2004].

2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorbent ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir [Yıldırım, 2003].

2.5.3. İyonik Adsorpsiyon

Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. İyon değişimi kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ile adsorpsiyon arasındaki temel fark şudur: adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark

oldukça açık olmasına rağmen pratikte bunu uygulamak zordur. Çünkü hemen her iyon değişim işlemine elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder [Dağdelen, 2012].

Çizelge2.11. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

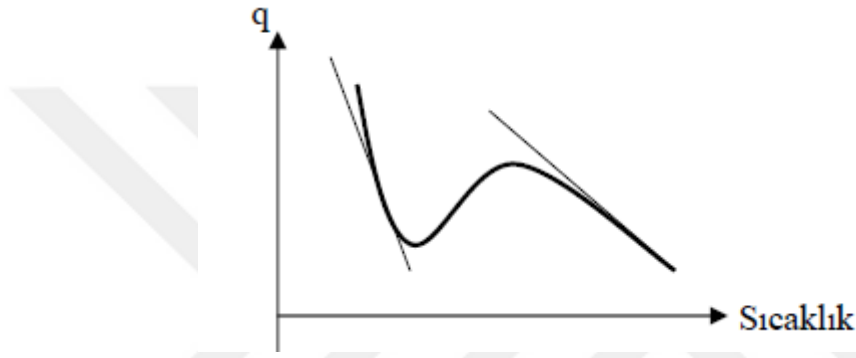
Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey – reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.6. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent derişimi, adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir.

i. Ortam sıcaklığının etkisi: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Şekil 2.1'de adsorplanan miktar (fiziksel ve kimyasal) ile sıcaklık arasındaki nicel ilişki gösterilmektedir. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel asorpsiyon çok düşük bir denge

değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktifleştirilmiş adsorpsiyon miktarı önem kazanır çünkü belirli zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla çalışılan bir adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon eğrisi bir minimuma ulaştıktan sonra sıcaklık artışıyla yükselir (Şekil 2.4'deki kalın çizgi). Sıcaklık daha da arttırılırsa, aktifleştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri prosesi yavaşlatır ve adsorplanan miktar bir minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktifleştirilmiş prosesin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir.



Şekil 2.4. Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi

ii. pH: Ortam pH'ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkileyebilir; $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Çeşitli adsorbentler tarafından boyarmadde adsorpsiyonunun genelde asidik pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna neden olarak artan hidronyum iyonu derişimi ile adsorbent yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Diğer taraftan adsorbentin izoelektrik pH'sı da ortamın pH değişimiyle yakından ilgilidir.

iii. Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır [Erkut, 2006].

iv. Adsorplayıcının özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey

alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih sebebidir.

2.7. ADSORBENT ÖZELLİKLERİ

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler [Türk ve Tay, 2005].

Adsorbentlerin performans özellikleri büyük ölçüde iç partiküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur [Walter, 1985].

Adsorbentler; zehirsiz, çevre için zararsız, ucuz, kolay elde edilebilir ve geri kazanılabilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip ve bilimsel olarak kabul görmüş olmalıdır. "Doğal adsorbentler" ve "yapay/sentetik adsorbentler" olmak üzere iki tür adsorbent bulunmaktadır [Demir ve Yalçın, 2014].

Doğal adsorbentler kökenlerine göre "inorganik adsorbentler" ve "organik adsorbentler" olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik adsorbentler doğadaki bolluk ve/veya kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit ile temsil edilirler. Organik adsorbentler; canlılık ilkesine göre "canlı organik adsorbentler" ve "cansız organik adsorbentler" olarak sınıflandırılabilir.

Doğal adsorbentler; doğadan kolayca elde edilebilmeleri, ön işlem gerektirmeden üretilebilmeleri, maliyetlerinin düşüklüğü ve atıklarının azlığı ile çevre dostu olmaları bakımından yapay adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir. Tek olumsuzluğu ise her malzemeye uygulanamayışıdır.

Yapay adsorbentler; fabrikalarda üretilmeleri zor, maliyetleri yüksek, zehirli olabilen ve çevre sağlığını olumsuz etkileyebilen maddelerdir. Tek olumlu yanı ise istenilen özellikte tasarlanabilmeleridir [Mohan, 2014]. Yapay adsorbentlerin en önemli ürünlerini aktif karbondur.

Yapay adsorbentlerin maliyet ve diğer olumsuz özelliklerinden dolayı doğal adsorbentlerle birlikte çeşitli tipte fonksiyonel grup içeren hidrojeller sentezlenerek

boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanımını konusundaki çalışmalar ise son yıllarda ivme kazanmıştır.

2.7.1.Hidrojeller

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir [Gupta, 2002]. Su içeriği kendi kütlelerinin %100'ünden fazla olan hidrojellere de süper absorbent denir [Mahdavinia, 2004]. Su dışında çözücülerde en az %20 ve daha fazla miktarlarda şişebilen jeller ise kserojel olarak adlandırılır [Akçakaya, 2005]. Yapılarında çok fazla miktarda su bulundurma, yumuşak ve esnek olma gibi birçok fiziksel özelliklerden dolayı hidrojeller, canlı dokularla karşılaştırıldıklarında büyük bir benzerlik gösterirler. [Taşdelen, 2005].

Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapısındaki bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincirinde ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.

Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip hidrojeller gerek yüksek su tutma özellikleri, gerekse yüksek oranda fonksiyonel grup içerebilmeleri nedeniyle doğal esaslı sorbentlere nazaran daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yüksek oranda fonksiyonel grup içeren hidrojellerin su tutma özellikleri iyileşmekte, ancak mekanik özelliklerinde düşme görülmekte dolayısıyla jellerin kullanım alanı sınırlanmaktadır. Yapı içerisine kil bileşiklerinin ilavesi ile yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip hidrojel sorbentlerin eldesi hedeflenmektedir [Kasgoz, 2006].

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme, sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda tekstil atık sularının arıtım yöntemlerinde kullanılması amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışmada da hidrojel özellikteki kompozit malzeme sentezi için aktif karbon, kil ve aljinat kullanılmıştır.

2.7.1.1. Aktif Karbon

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentleri tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, poröz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır [Hayashi vd., 2002; Gomez vd., 1996].

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve yeterli gözenek dağılımına sahip olduklarından bir çok uygulamada adsorbent olarak sıkça kullanılmaktadır [Lua vd., 2001]. Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler.

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir.

Fiziksel veya kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar üç türde hazırlanır. Bunlar ; toz, granüler ve pellettir [Kim vd., 2001; Yue vd., 2002].

Toz aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde sıkça kullanılırlar. Toz aktif karbonlar muamele edilmesi istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar.



Şekil 2.5. Aktif Karbon görünümü

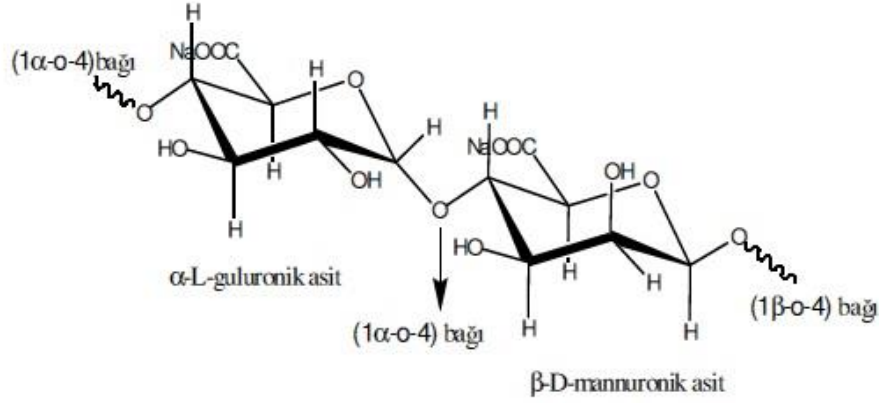
2.7.1.2. Kil

Doğal kil mineralleri, medeniyetin ilk günlerinden itibaren insanoğlu tarafından bilinen malzemelerdir. Düşük maliyeti, bol bulunması, yüksek adsorpsiyon özelliği ve iyon değişim kapasitesine sahip olmasından dolayı kil mineralleri adsorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kil mineralleri tabakalı yapılarındaki farklılıklara göre sınıflandırılırlar. Smektit (montmorilonit, saponit), mika (illit), kaolonit, serpenit, pilofilit (talk), vermikulit ve sepoilit gibi birkaç sınıf kil vardır [Shichi ve Takagi, 2000]. Killerin adsorpsiyon yeteneği, mineralin yapısındaki net negatif yüke önemli ölçüde bağlıdır. Bu negatif yük nedeniyle, kil mineralleri pozitif yüklü türleri adsorplama yeteneği kazanmaktadır. Bunun dışında adsorpsiyonun iyi olması yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır [Alkan, 2004]. Montmorilonit, en yüksek yüzey alanına ve en yüksek kation değiştirme kapasitesine sahip kildir.

Son yıllarda; bentonit, kaolinit, diatomit gibi yararlı kil mineralleri, yalnızca anorganik değil aynı zamanda organik molekülleri de adsorplamasından dolayı, giderek artan bir ilgiye sahip olmuştur. Özellikle kil tanecikleri ve boya molekülleri arasındaki etkileşimler üzerine birçok çalışma yapılmıştır [Atun, 2003].

2.7.1.3. Aljinat

Aljinat, su yosunlarından ekstarksiyonla elde edilen bir polisakkarittir. İstenen zincir yapılarına ve istenen özelliklere sahip aljinatlar çeşitli mikroorganizmaların fermantasyonu ile de üretilebilirler. Kimyasal olarak modifiye edilmiş formları da sentezlenmiştir. Şekil 2.6'da aljinatın yapısı verilmiştir [Bozkan, 2012].



Şekil 2.6. Sodyum Aljinat'ın Bağ Yapısı

Aljinatlar, jel oluşturan, film oluşturan, su tutan ve stabilize edici ajanlar olarak çeşitli endüstriyel kullanım alanlarına sahiptirler. Aljinat jeller, matriksin içinde inert sulu bir çevre içerirler, makromoleküllerin diffüzyonuna izin veren yüksek jel geçirgenliği gösterirler ve normal koşullarda biyolojik olarak parçalanabilirler. Bu özelliklerinden dolayı proteinlerin, ilaçların, hücrelerin salımı, tutuklanması, doku ve organların onarımı için matriks olarak kullanılırlar. Aljinatlar, kendi başlarına birçok kimyasal kompozisyona ve molekül kütlesine sahiptir. Bunun sonucunda biyolojik sistemlerde farklı etkileri sulu fazda farklı teknolojik özellikler vermektedir [Kurşun, 2008].

Aljinat bir aljinik asit tuzudur ve aljinik asit türevlerinin tümüne aljinat denilmektedir. Hidrofilik yapıda, 1,4 bağlı beta-D-mannuronik(M) ve alpha-L gluronik(G) olmak üzere iki üronik asit grubu içeren, doğal bir lineerpolisakkarit olan aljinik asit $[(C_6H_8O_6)_n]$ ve aljinik asidin tuzu aljinat doğal bir biyopolimerdir [Gök, 2010].

Aljinatin fizikokimyasal özellikleri, M/G oranına ve ayrıca kopolimer içindeki monomer dağılımına ve sırasına da bağlıdır. Yosun türüne, polisakkaritin ekstrakte edildiği yosun doku tipine ve yosunun toplandığı mevsime bağlı olarak mannuronik asit biriminin oranı ve sırası değişmektedir. Guluronik asit miktarı arttıkça jel mekanik olarak daha dayanıklı olur ve jel oluşumunu bozan asitlere ve şelat yapıcı bileşiklere karşı daha kararlı hale gelir. Ayrıca yüksek guluronik asit içeren jellerin gözenekliliği daha yüksektir. Mannuronik asit içeriği arttıkça ise jel daha yumuşak ve elastik olur [Akkaya, 2014].

2.7.2. Kompozit Maddeler

Kompozit malzeme, iki ya da daha fazla sayıdaki, az ya da çok farklı yapıdaki malzemenin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla bir araya getirilmesi ile oluşmuş malzemelerdir. Bu tür malzemeler, malzemeyi oluşturan öğelerin özelliklerinden daha üstün özellik göstermektedir ve belirli bir amaca yönelik tasarlanırlar. Bir kompozit malzeme bir matris ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan takviye elemanından oluşmaktadır.

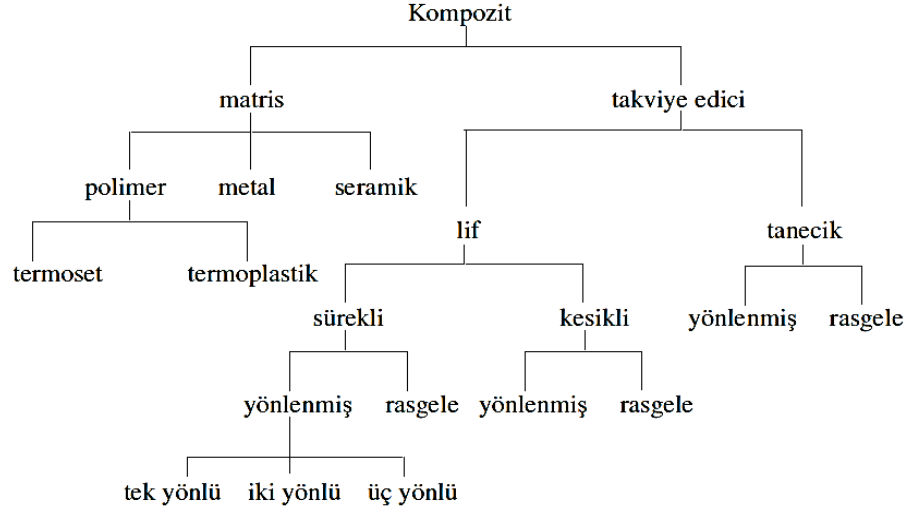
Kompozit malzemeler nispeten yeni bir alan olup II. Dünya Savaşı esnasında mevcut bazı konvansiyonel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri de bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmiştir. Uçak sanayi, uzay ve roket sanayi ve otomotiv sanayi gibi gelişmekte olan önemli sanayi dallarında kullanımı gün geçtikçe artmaktadır ve üretim maliyetini düşürücü yöntemlerle birlikte gün geçtikçe üretim potansiyeli artmaktadır [Eserci, 2007].

Kompozit malzemeler:

- Yüksek dayanıklılık
- Düşük ağırlık
- Yüksek yorulma dayanıklılığı
- Yüksek korozyon direnci
- Estetik görünüm
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılık
- Kalıcı renklendirme
- Yüksek aşınma direnci

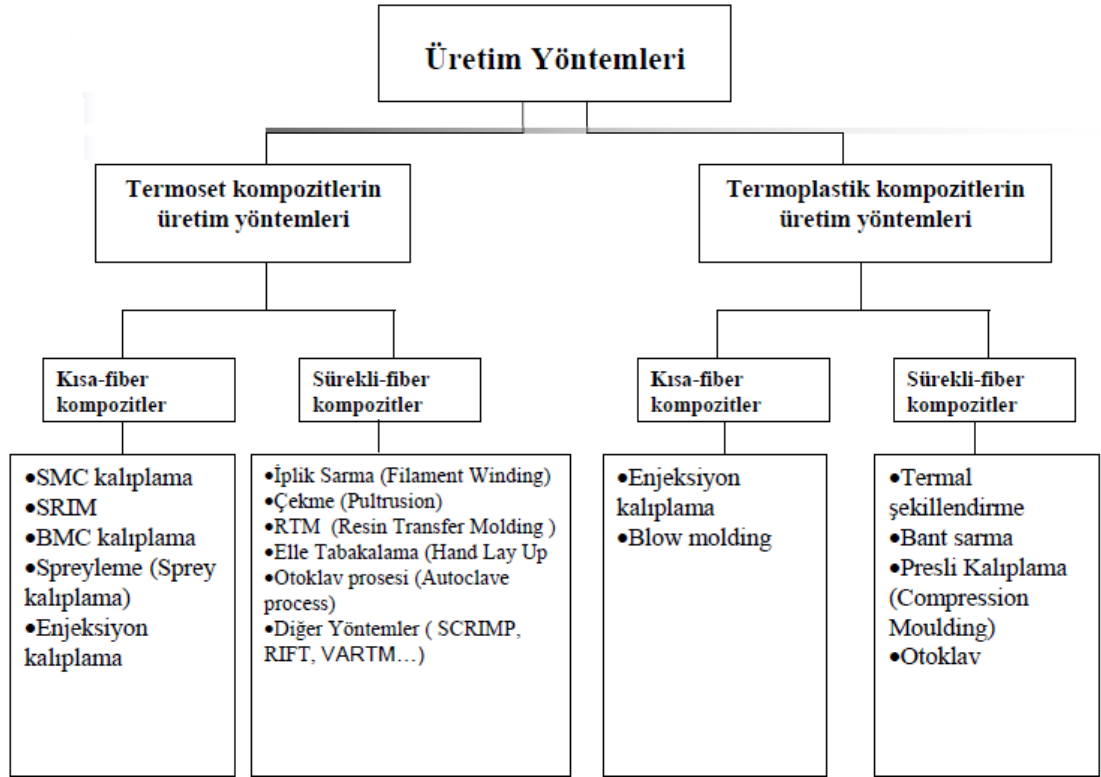
gibi avantajlara sahiptir.

Kompozit malzemeler için birçok farklı gruplandırma yöntemi vardır. Bunlardan en sık kullanılanı, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılıdır. Şekil 2.7'de gruplandırmanın tablosu verilmiştir.



Şekil 2.7. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması[Şahin, 2006]

Günümüzde kompozit malzemelerin sentezinde birçok yöntem mevcuttur. Seçilecek sentez yönteminde; takviye malzemesine, matris malzemeye, parça şekline, istenen mekanik ve fiziksel özelliklere bağlı olarak değişim gösterir. Kompozit malzemelerin genel üretim yöntemleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

- 1. Elle Yatırma (Hand Lay-up) Yöntemi:** Genellikle keçe veya dokuma biçimli elyaf, daha önceden hazırlanan kalıp içerisine yerleştirilerek, matriksi oluşturan reçine fırça gibi basit el aletleriyle elyafın üzerine sürülür. İstenilen kalınlık elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir, böylece tabakalı kompozit üretilmiş olur. Bu yöntem en uygun reçineler; polyester ve epoksidir. Tutuşmayı engellemek, hafiflik elde etmek, görünümü güzelleştirmek gibi nedenlerden dolayı reçineye değişik dolgu maddeleri katılmaktadır, reçinelerin kalıp yüzeyine yapışmaması için polivinil alkol (PVA), silikon, madeni yağlar ve vaks gibi kalıp ayırıcılar kullanılır. En basit üretim yöntemidir [Gomez, 2014].
- 2. Püskürtme (Spray Up) Yöntemi:** Bir püskürtme tabancası ile kırılmış elyaf ve reçine karışımı kalıba püskürtülerek kalıbın şeklini alması sağlanır. Püskürtme işlemi yüzeye dik olarak yapılmalı ve böylece malzeme israfı önlenmelidir. Püskürtme sonrası reçine içindeki havayı çıkarmak ve yüzeyi düzleştirme amacıyla rulolama uygulanır. El yatırma yönteminin makineleşmiş halidir. Daha fazla ürün elde etmek için kullanılır. Oto kaportası, kayık, küvet, yüzme havuzlarının iç yüzeyi bu yöntemle kaplanır.
- 3. Elyaf Sarma Yöntemi:** Elyaf reçine banyosuna daldırıldıktan sonra iki punta arasında dönmekte olan ve üzerine ayırıcı sürülmüş kalıp üzerine sarılmasından ibarettir. Üretim bir mandrel üzerine elyaf sarılması şeklinde olduğundan iç yüzeyi pürüzsüz parçalar imal edilebilir. Polyester, epoksi ve silikon gibi reçineler kullanılabilir. Kuru sarma ve yaş sarma gibi iki çeşit imalat çeşidi vardır. Genellikle; silindirik kaplar, silolar, basınçlı kaplar, güç iletim şaftları ve roket motor kasaları bu yöntemle üretilirler. Bu metotla daha yüksek kalite ve mukavemette ürün elde etmek mümkündür.
- 4. Döküm Yöntemi:** Özellikle aşınmaya dayanıklı kompozit malzemeler bu yöntemle üretilirler. Genellikle partikül şeklindeki takviye fazı, sıvı reçine veya metalle birlikte hidrostatik veya pres basıncı altında dökülebilir. Soğukta ve sıcakta katılaşabilen reçineler ile alüminyum ve magnezyum gibi metaller bu amaçla kullanılmaktadır. Basınç altında çalışan malzemelerin bu yöntemle üretilmesi mümkündür. Piston gibi aşınmaya müsait malzemeler taneli döküm malzemelerdir.

5. Sol-Jel Yöntemi: Bu proseste, sürekli karıştırma altında, modifiye olmamış kilin içerisine yüzey aktif madde ilavesi yapılır. Monomer, başlatıcı ile beraber karışımın içerisine beslenir. Emülsiyon polimerizasyonu, şiddetli karıştırma altında gerçekleşir ve tamamlandıktan sonra ürün, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ardından filtrasyon işlemi gerçekleşir ve birkaç kez yıkandıktan sonra düşük basınç altında kurutulur.

Adsorpsiyon konusundaki endüstriyel ve laboratuvar araştırmaları; kirlilik yaratan türlerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılan materyallerin istenen özellikleri tam olarak sağlayamamasından dolayı kompozit ve hibrit malzemelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Kompozit adsorbentler, ayırma ve deriştirme proseslerinde, çözeltiden iyonların uzaklaştırılmasını arttırmak için geliştirilmiş özel sınıf adsorbentlerdir. Bazı sınırlamaları olmasına rağmen pek çok organik ve anorganik adsorbentler endüstriyel ve radyoaktif atıkların işlenmesi için kullanılmaktadır.

2.8. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, artan derişim ile artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Başka bir deyişle, sabit sıcaklıkta adsorplanmadan kalan madde derişiminin, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarıyla derişimini veren grafiklerdir [Erkut, 2008].

Gaz adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre altı sınıfa ayrılır. Şekil 2.9.'da verilen izotermelerde x eksenini p/p^0 veya c/c^0 ve y eksenini n , g/mol dır. Burada p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygun buhar basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$

değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir [Karaçetin, 2011].

1. izoterm, monomoleküler yani tek tabaklı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise ne eğrisine yakındır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

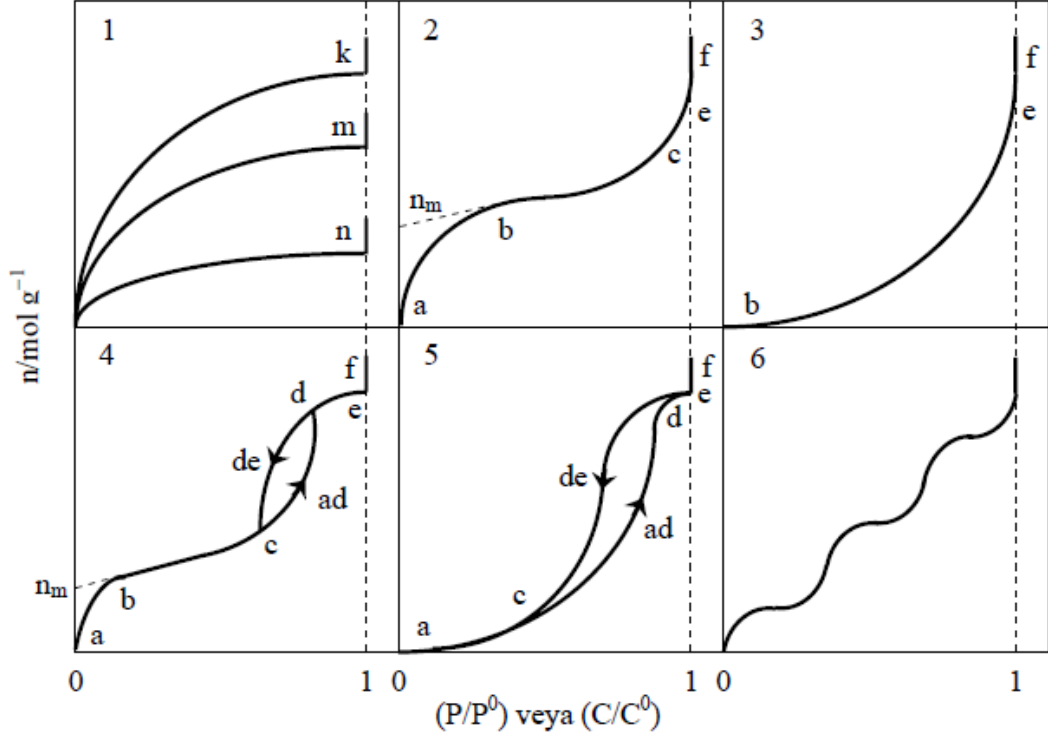
2. izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılır.

3. izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir.

4. izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresi denir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

5. izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer.

6. izoterm mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi gösterir [Dağdelen, 2012].



Şekil 2.9. Adsorpsiyon izotermi tipinin 6 karakteristik tipi

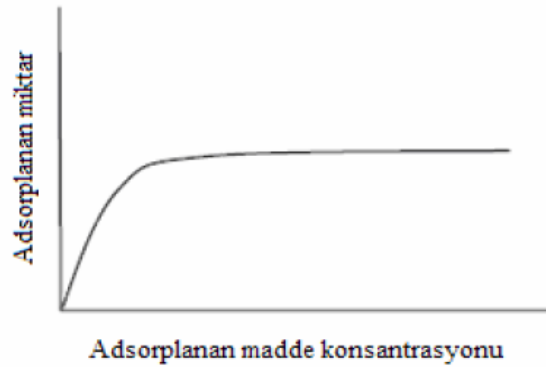
2.8.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyasındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülüne layık görülen Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881 – 1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm modeli türetilmiş, türetilen bu izoterm modelinde; adsorbent yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul edilmiştir. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekülü adsorplayacağı kabul edilerek, meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olduğu ifade edilmiştir. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbent moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uyguladığı ve adsorbe olan bir molekül ile bitişik alandaki bir başka molekül arasında herhangi bir etkileşim olmadığı vurgulanmıştır. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır [Beyhan, 2003].

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model Langmuir izoterm modelidir ve aşağıdaki varsayımları içermektedir.

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka olduğu andaki adsorpsiyondur.
- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermekte ve yüzey homojen enerjiye sahip olmaktadır.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile doğrusal bir artış gösterir. Yüzey, maksimum doyma noktasında tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu durum Şekil 2.10'da verilmiştir. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve yüzeydeki boş adsorpsiyon alanlarıyla; desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [Uysal, 2010].



Şekil 2.10. Maksimum doyma noktasında yüzeyde adsorplanan madde miktarı

Bu varsayımlara göre Langmuir İzoterm Modeli, Eşitlik 2.8.1. ile ifade edilmektedir.

$$q_d = \frac{Q^o \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.8.1.)$$

q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

Q^o : Adsorbent yüzeyinde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

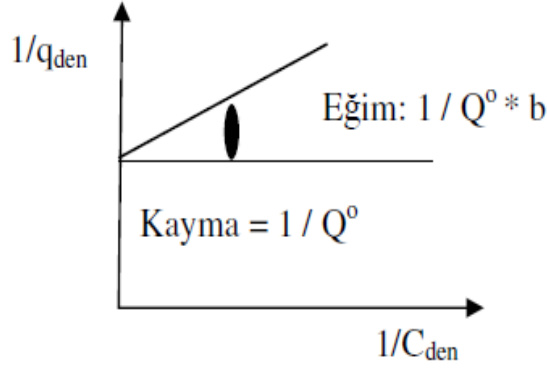
b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbent ilgisini ve boyar madde ile aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

Langmuir izoterm sabitlerini belirleyebilmek için Eşitlik 2.8.1' in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.2 kullanılmaktadır.

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^o \cdot b} \frac{1}{C_d} + \frac{1}{Q^o} \quad (2.8.2)$$

Eşitlik 2.8.2'ye göre; $1/C_d$ 'e karşı $1/q_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından Q^o ve b değerleri belirlenir, Q^o ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli için grafik Şekil 2.11'de verilmiştir [Gürbüz, 2006].



Şekil 2.11. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli grafiği

Langmuir izoterm modelinin uygulanabilirliği boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti Eşitlik 2.8.3 yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyon sisteminin elverişlilik sağlandığına işaret eder ki bu durum detaylı olarak Çizelge 2.12’de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.8.3)$$

R_L : Langmuir izoterm modelinin boyutsuz ayırma faktörü sabiti

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbente ilgisini ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg)

Çizelge 2.12. R_L değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.8.2. Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiş, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan adsorpsiyon sistemi için tanımlanan en eski bağıntılardan biri olarak bilinmiştir. Freundlich izoterm modeline göre bir adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Bu deneysel bağlantı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir.

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. [Moon,1983; Al-Duri,1988; McKay,1980].

Freundlich izoterm eşitliği;

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (2.8.4)$$

ile verilmektedir. Eşitlikde;

q_d : Dengede adsorbent birim kütlede adsorplanan boyar madde miktarı(mg/g)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

K_f : Adsorbent adsorplama kapasitesi ((mg/g)(L/mg)^{1/n})

n : Adsorpsiyon yoğunluğu,

1/n : Adsorpsiyon kuvveti (heterojenlik faktörü)

Freundlich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.4'ün doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.5 kullanılmaktadır.

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_d) \quad (2.8.5)$$

Eşitlik 2.8.5'e göre; $\ln(C_d)$ değerlerine karşı $\ln(q_d)$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_f ve n sabitleri elde edilir ki $1/n$ heterojenlik faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değerler almaktadır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey heterojense, $1/n$ değeri sıfıra yaklaşır.

K_f değeri, adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_d ve $1/n$ değerlerinin sabit olması halinde K_f değerinin yüksek olması ile adsorplanan miktar (q_d) da yüksek olmaktadır. K_f ve C_d değerlerinin sabit olması halinde ise, $1/n$ değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [Uzunoglu(a), 2014].

2.8.3. Dubinin – Radoskevich İzoterm Modeli

Dubinin – Radoskevich izotermi, aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Diğer izotermiler ile elde edilen sabitler adsorplama işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Ancak, Dubinin – Radoskevich izoterminden hesaplanan ortalama enerji ile adsorplanmanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu izoterm, matematiksel olarak Eşitlik 2.8.6 ile ifade edilmektedir [Erduran, 2010].

$$q_d = q_m \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon^2} \quad (2.8.6)$$

Eşitlikde;

q_d : Dengede adsorbentin birim kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g),

β : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/J^2),

ε : Polanyi potansiyeli (J/mol)

Eşitlik 2.8.6'da yer alan ε değerini hesaplamak için Eşitlik 2.8.7 kullanılır.

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (2.8.7)$$

Eşitlikde;

R : İdeal gaz sabiti, 8.31434 j/mol.K

T : Mutlak sıcaklık, Kelvin

dir.

Dubinin – Raduskevich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.8.7'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.8.8 kullanılır.

$$\ln(q_d) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.8.8)$$

Eşitlik 2.8.8'e göre $\ln(q_d)$ değerlerini ε^2 değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından q_m ve β sabitleri belirlenir ki burada β , adsorplanan maddenin 1 molünün kütlelerinde adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E(kj/mol) ile ilgilidir. β ve E arasındaki ilişki ise Eşitlik 2.8.9'da verilmiştir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (2.8.9)$$

Eşitlik 2.8.9’da ifade edilen E (kJ/mol) değerinin 8 – 16 kJ/mol arasında yer alması, adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi üzerinden yürüdüğünü, değer 8 kJ/mol’den küçük olması durumunda fiziksel etkileşimler üzerinden yürüdüğünü ve 8 kJ/mol’den büyük olması ile de kimyasal etkileşim mekanizmaları üzerinden yürüdüğünü ifade etmektedir [Aksoy, 2012].

2.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi, adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesi ve endüstriyel tasarımı için gerekli bilgiler olan; adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hız sabiti gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile çözeltilerde çözünenin gideriminde aşağıdaki basamaklar yer almaktadır:

1. Yığın çözeltili aktarımı: Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak madde, adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olması ile çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film kütle aktarımı/sınır tabaka difüzyonu: Film tabakasından gelen adsorplanacak madde buradaki durgun film kısmından geçerek adsorbentin gözeneklerine (yüzey sınır tabakası) doğru ilerler.
3. Tanecik içi difüzyon: Adsorplanacak madde adsorbentin gözeneklerine hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler ve adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında gerçekleşmektedir.
4. Adsorpsiyon: Adsorplanacak maddenin adsorbentin gözenek içindeki aktif merkeze tutunması olayıdır.

Eğer; adsorplanacak maddenin fazı hareketsiz ise 1. aşama en yavaş ve hızı belirleyen basamak konumunu alır. Fakat akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar. Bu durumda, hızı tayin eden basamaklar 2. ve 3. aşamalar olarak gerçekleşir. 2. aşama adsorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında, 3. aşama ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan kısmında gerçekleşmesi sebebiyle adsorpsiyon hızını doğrudan etkilemektedir [Karakuş, 2011].

Adsorpsiyon sistemi üzerine etkin mekanizmayı araştırmak, iç ve dış kütle aktarım etkileri ile kinetik etkileri belirlemek amacıyla bazı modeller geliştirilmiştir.

Bu modeller aşağıdaki başlıklar ile ifade edilmiştir.

1. Kütle Aktarım Modelleri
 - a. Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli
 - b. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli
2. Kinetik Modeller
 - a. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli
 - b. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

2.9.1. Kütle Aktarım Modelleri

2.9.1.1. Weber – Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Tanecik içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve Eşitlik 2.9.1. deki gibi ifade edilmiştir [Weber,1972; Doğan ve Alkan, 2003].

$$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C \quad (2.9.1)$$

Burada;

t: Zaman (min)

K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)

C: Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren bir sabittir.

Adsorpsiyon işleminde tanecik içi difüzyonun etkisinin belirlenmesi amacıyla, $t^{0.5}$ değerine karşı q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış kütle aktarım sabiti C belirlenir. Tanecik içi difüzyon, yatışkın olmayan bir prosestir ve K_i değerleri, çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır. Sulu çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için, iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir. Adsorpsiyonla giderimde Weber-Morris eşitliğine göre zamanın kareköküne karşı birim adsorbent kütlesinde adsorplanan (q_t) miktarları grafiğe geçirildiğinde üç kısımdan oluşan bir eğri elde edilir ki bunlar; başlangıçta dış kütle aktarımını gösteren eğilimli kısım, ilerleyen zamanda tanecik içi

difüzyona ait lineer kısım, adsorbentin doygunluğa ulaştığı sürelerde gözlenen ve adsorpsiyonu gösteren sabit kısımlar olarak ifade edilebilir [Özer vd, 2005].

2.9.1.2 Boyd tanecik dışı difüzyon modeli

Boyd tanecik dışı difüzyon modeli, adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkisini tespit etmeye yardımcı olmaktadır [Boyd vd, 1947] ve Eşitlik 2.9.2 ile ifade edilmektedir.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.9.2)$$

$$F = \frac{q_t}{q_d} \quad (2.9.3)$$

q_d : Denge anında birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (min)

F : Farklı t anlarında adsorbe edilmiş çözünen maddenin fraksiyonu

B_t : F 'nin matematiksel bir fonksiyonu

Eşitlik 2.9.3'deki F değeri Eşitlik 2.9.2'da yerine yazılır, her iki tarafının logaritması alınarak düzenlenirse Eşitlik 2.9.4 ele edilir.

$$1 - F = \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.9.4)$$

$$\left(\frac{\pi^2}{6}\right) \cdot (1 - F) = e^{(-B_t)} \quad (2.9.5)$$

$$\ln(\pi^2/6) + \ln((1 - F) = -B_t \quad (2.9.6)$$

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (2.9.7)$$

Eşitlik 2.9.7'e göre; zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde tanecik içi difüzyonu mevcut olduğu; eğer elde edilen grafikler doğrusal değilse ya da doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmiyorsa sistemde tanecik içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonu da var olduğunu ifade edilebilir [Özer, 2003].

2.9.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

Lagergren (1898), katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden bir eşitlik önermiştir. Eşitlik 2.9.8 ile verilen Lagergren eşitliği, sıvı faz adsorpsiyonu kinetiğinde yaygın olarak kullanılan hız eşitliğidir [Özer vd., 2005].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (2.9.8)$$

Eşitliğin 2.9.8'de eşitliğin her iki tarafı için integral alınıp, $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q_t$ sınır koşulları uygulandığında Eşitlik 2.9.9 elde edilir.

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303 \quad (2.9.9)$$

Burada,

q_d : Denge anında birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

k_1 : Hız sabiti (min^{-1}),

t : Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.9.9'e göre; hız sabiti k_1 , $\log(q_d - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_d değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

2.9.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci mertebeden hız denklemi hızın adsorbent konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağlı olduğu temeline dayanır [Ho, 2004].

Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli Eşitlik 2.9.7 ile gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (2.9.10)$$

Eşitlik 2.9.10'un integrali alınıp, doğrusal formu alınırsa Eşitlik 2.9.11 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.9.11)$$

Burada,

k_2 : Hız sabiti (g/mg.min),

t: Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.9.11'e göre; hız sabiti k_2 ve teorik q_d değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

2.10. LİTERATÜRDE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Benhouria ve ark. (2015), Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin kalsiyum aljinat-bentonit-aktif karbon ile sentezlenmiş olan kompozit küreler üzerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. MM'nin kompozit kürelere adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı(3-11), başlangıç boyar madde derişimi(25-500 mg/L), sıcaklık(30-40-50°C) ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve adsorbentlerin karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaya göre, optimum pH 8.97, optimum sıcaklık 30°C olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar tek tabaka adsorplama kapasitesinin maksimum miktarının 756.97mg/L olduğunu ve 30°C'de elde edildiğini göstermiştir. MM'nin kompozit kürelere adsorpsiyonunda denge modellenmesi amacıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; adsorpsiyona ait denge verilerinin en iyi Freundlich izoterm modeli ile temsil edileceği sonucuna varılmıştır. MM'nin kompozit kürelere adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Kumar ve ark. (2013), Viktorya Mavisi (VM) boyar maddesinin Karbon/Baryum/Aljinat ile sentezleniş olan kompozit küreler üzerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. VM'nin kompozit kürelere adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı(3-10), başlangıç adsorbent miktarı(0.5g - 2.5 g), sıcaklık(30 - 70°C)'de incelenmiş ve 10.dk'dan sonra 90.dk'ya kadar her 10 dakikada bir örnek alınmıştır. Adsorpsiyonun denge, kinetik ve termodinamik parametreleri belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve adsorbentlerin karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaya göre, optimum pH=4 olarak tespit edilmiştir. VM'nin kompozit kürelere adsorpsiyonunda denge modellenmesi amacıyla Langmuir1, Langmuir2, Langmuir3, Langmuir4 ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış; adsorpsiyonuna ait denge verilerinin en iyi Langmuir1 izoterm modeline uyduğu görülmüştür. VM'nin kompozit kürelere adsorsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecinin endotermik ve doğada kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Li ve ark. (2011), Mezogözenekli karbon malzemeler, sert bir şablon olarak mezogözenekli silika kullanılarak nano-dökme yöntemiyle sentezlenmiştir. Gözenek çapı 3,08'den 6,43 nm'ye, gözenek hacmi 0,59'dan 1,02 cm³/g'a ve yüzey alanı 832'den 579 m²/g'a değişen sert şablonlu mezogözenekli silika örnekleri silika kaynağı olarak tertaetilortosilikat kullanılarak ve 550 °C'de kalsinasyon işleminin ardından değişik sıcaklıklarda (110 – 150°C) hidrotermal işlem sayesinde yapı yönlendirici ajan olarak iyonik sıvı 1-bütül-3-metilimidazolyum bromürle hazırlanmıştır. Daha sonra büyük gözenek çaplı (2,76 – 6,70 nm) ve gözenek hacimli (0,74 – 2,10 cm³/g) ve geniş yüzey alanlı (1074 - 1276 m²/g) karbon malzemeler, şablon olarak değişik hidrotermal sıcaklıklarda sentezlenmiş çeşitli mezogözenekli silikalarla sentezlenmiştir. 150°C hidrotermal sıcaklıkta elde edilen karbon malzemelerin amarant ve Metilen Mavisi boyları için üstün bir adsorplama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür.

Bakandritsos ve ark. (2005), Kil-karbon kompozitleri ve kil şablon demineralizasyonundan türetilen karbonların, CO₂, CH₄ ve N₂ gazlarına ilişkin gaz adsorpsiyon-ayırma yetenekleri ve sulu adsorpsiyon özellikleri (2-4-6-triklorofenol ve Metilen Mavisi) incelenmiştir. Sorpsiyon sonuçları onların yapısal özellikleriyle açıklanmaktadır (yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacmi ve yüzey kimyası). Adsorbentın özelliklerinin sentezleme yoluna son derece bağlı olduğu bulunmuştur, örneğin, yapı aracı ve aktif ajanlar olarak, sırasıyla kil ya da H₂SO₄ kullanılması gibi. Özellikle kil ve H₂SO₄'ün eş zamanlı kullanılması, CH₄ ve N₂ gaz karışımından CO₂'in ayrılması için en yüksek sorpsiyon kapasitesine ve en iyi potansiyele sahip olacak şekilde sinerjik bir etkiye yol açmıştır.

Liu ve ark (2015), manyetik demir(Fe)/Nikel(Ni) nanopartikülü ile anyonik methyl orange (MO) ve katyonik Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin adsorpsiyonunu adsorbent derişiminin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve başlangıç boyar madde derişiminin bir fonksiyonu olarak incelemişler ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini belirlemişlerdir. Denge verilerinin Langmuir izotermine çok iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. MO ve MM boyar maddelerinin manyetik Fe/Ni

nanopartikül adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla 959.5 mg/g and 849.3 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyum gözlemlenmiştir.

Xue ve ark. (2014), Acid Red 97 boyar maddesinin sentezledikleri $Zn_2Al - NO_3$ LDH'a adsorpsiyonu çalışmalarında, 50 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesine ulaşıldığını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 299.5 mg/g olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, su ile yıkanan ve aseton ile yıkanan $Zn_2Al - NO_3$ LDH'ları karşılaştırdıklarında; aseton ile yıkanan $Zn_2Al - NO_3$ LDH'nın su ile yıkanana göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra, bu adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre yürüdüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca, $Zn_2Al - NO_3$ LDH çamurlarını polipropilen (PP) çözeltisi içene ekleyerek PP/ $Zn_2Al - NO_3$ LDH nanokompozit malzeme elde etmişler ve bu nanokompozit malzemenin gravimetrik analizi sonucu, $Zn_2Al - NO_3$ LDH'ın polipropilenin termal dayanıklılığını ve UV ışınlarından koruma kabiliyetini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Chagas ve ark. (2014), Metilen Mavisi boyar maddesinin kil/kalay kompozitine adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 8.0 başlangıç pH değerinde ve 40°C sıcaklıkta 228.15 mg/g olarak belirlemişlerdir. Elde edilen kompozit malzeme ile yapılan adsorpsiyonun, kalay ile yapılan adsorpsiyona göre daha yüksek adsorpsiyon verimi sağlandığı gözlemlenmiştir. En etkin kil/kalay kompoziti 50°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Lago ve ark. (2014), sudaki Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için kil ve demir oksitten oluşan manyetik kompozit malzeme sentezlemiş ve etkinliğini araştırmışlardır. Ayrıca kil yerine aktif karbon kullanarak yeni bir manyetik kompozit sentezlemişler; drimaren red boyar maddesi organik kirliliğinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH 5, boyar madde adsorsiyonu için pH 7 olarak belirlemişlerdir. Oda sıcaklığında, adsorpsiyon dengesine ulaşmak için 24 saat bekletildikten sonra kompozit malzeme manyetik özelliği sayesinde mıknatis yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Metallerle ait adsorpsiyon kapasiteleri büyükten küçüğe $Cd^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$ şeklinde sıralanmıştır.

El - Bindary ve ark. (2014), Acid Red 57 boyar maddesi (AR 57)'nin poliakrilonitril/aktif karbon (PAN/AC) kompozit malzemesine adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon verimini 1.0 gibi oldukça asidik bir başlangıç pH değerinde elde etmişlerdir. Bu adsorpsiyona ait denge verileri en iyi Freundlich izotermine uymakla beraber en yüksek n değeri 1.121 belirlendiğinden AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonun fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonunu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar ile AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G < 0$), ekzotermik ve fiziksel ($\Delta H < 0$) olduğu belirlenmiştir. SEM analizi ile adsorbentin gözenekli olduğu ve bu gözeneklerin boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonuna olanak sağladığı tespit edilmiştir.

3.MATERYAL-METOD

3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.1.1. Adsorbent Seçimi

Bu çalışmada, metilen mavisi bazik boyar maddesinin sulu ortamlardan adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılmak üzere aktif karbon-kil-aljinatın bir araya getirilmesi ile sentezlenen kompozit küre ve filmler adsorbent olarak seçilmiştir.

3.1.2. Aktif Karbon-Kil-Aljinat Kompozit Malzemesinin Sentezi

Aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerinin sentezlenmesi için 0.3 g kil ve 0.2 g aktif karbon 100 ml saf suda çözünmesi için 1200 rpm hızla çalışan manyetik karıştırıcıda karışım 15 dakika süre ile ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacı ile bu döngü birkaç kez tekrarlanmıştır. Elde edilen kil-aktif karbon homojen karışımına 0.3 g aljinat eklenerek 2 saat ile 1200 rpm'de çalışan manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son karışım peristatik pompa yardımı ile, düşük hızlarda manyetik karıştırıcıda karıştırılmakta olan 100 ml hacmindeki 0.1 M CaCl₂ çözeltisi içerisine damlatılarak kürelere oluşturulmuştur. Oluşan küreler saf su ile yıkanmış, 60°C'de çalışan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (24 h) bekletilmiştir. Kurutulmuş aktif karbon-kil-aljinat küresel malzeme (AC-C-Alg) çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

AC-C-Alg kompozit filmleri hazırlamak için küresel malzeme sentezinde uygulanan çözelti hazırlandıktan sonra belli boyuttaki filtre kağıtları çözeltiliye daldırılmış; filtre kağıtlarına çözeltilinin adsorbe olması sağlanmıştır. Kompozit malzemeyi bünyesine alan filtre kağıtları 0,1 mol/L CaCl₂ çözeltisi içerisinde 10 dakika süre ile bekletilmiştir. Kuruyan kompozit filmler filtre kağıdından ayrılarak çalışma süresi boyunca kullanılmak üzere kapalı kaplarda ve buzdolabında saklanmıştır.

3.1.3. Adsorbentin Karakterizasyonu

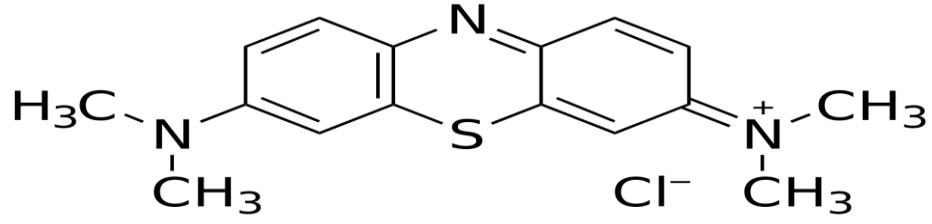
MM boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon çalışmaları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'da gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda verilmiştir.

- Adsorpsiyondan önceki ve sonraki fonksiyonel gruplar; Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT-IR) cihazında, 400 – 4000 cm^{-1} frekans aralığı kullanılarak belirlenmiştir.
- Adsorbentin morfolojik yapısı; Zeiss/Supra 55 marka Scanning Electron Microscopy (SEM) cihazında, dAlga boyu 7.8 mm, voltaj değeri 10 kw çalışma koşulları kullanılarak belirlenmiştir.
- Adsorbentin mikro ve kristal yapısı; Philips XPert marka X - Ray Diffraction (XRD) cihazında, 2θ ve 10 - 80° aralığında, 40 kV ve 30 mA çalışma koşulları kullanılarak belirlenmiştir.
- Adsorbentin elementel bileşimi; Zeiss/Supra 55 marka Energy Dispersive X-Ray Analyzer cihazında, dAlga boyu 11.1 mm, voltaj değeri 10 kw çalışma koşulları kullanılarak belirlenmiştir.

3.1.4. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ve ticari ismi Methylene Blue olan Metilen Mavisi boyar maddesi (Color Index [CI]: 52015; molekül kütlesi [MW]: 319.85 g/mol; molekül formülü [MF]: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$; λ_{max} : 665 nm), ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok boyar madde çözeltisi (1 g/L), 1 g Metilen Mavisi tartılıp 1 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. İstenilen derişimdeki deneysel boyar madde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri derişik yada seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

Metilen Mavisinin moleküler yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Metilen Mavisi boyar maddesinin moleküler yapısı (Molekül formülü: $C_{16}H_{18}ClN_3S$. (Disodium 5-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-4-hydroxy-3-(phenylazo)naphthalene-2,7 disulphonate), Mol kütlesi: 615.33).

3.1.5. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyi Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. 250 mL'lik erlenler kullanılmış olup, çalışılan hacim 100 mL olarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle istenilen miktarda hazırlanmış kompozit küreleri Ohaus marka analitik terazide tartılmış daha sonra seyreltik veya derişik HCl ya da NaOH çözeltileri ile başlangıç pH değeri ayarlanan belli derişim değerindeki 100 mL boyar madde çözeltileri ile karıştırılmıştır. Bu karışım, sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda 5 saat süre ile çalkalanmıştır. Deney sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 0.5, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 210, 240 ve 300 min) örnekler alınarak adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları Chebios marka spektrofotometre ile 665 nm'de absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir. Deneyler, farklı başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimlerinin adsorpsiyona etkisini incelemek için tekrarlanmıştır.

$$C_{ad}=C_0-C_t \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi}=[(C_0 - C_d)/C_0]*100 \quad (3.2)$$

$$q_t=(C_0 - C_t)/X_0=C_{ad}/X_0 \quad (3.3)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

C_t : Herhangi bir anda çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

X_0 : Adsorbent derişimi (g/L)

q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

3.1.6. Analiz Yöntemi

Adsorplanmadan kalan Metilen Mavisi boyasının derişimi tayini spektrofotometrik yöntemle Chebious UV-VIS marka spektrofotometre ile 665 nm dalga boyunda absorbans değeri okunarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun belirlenmesi amacıyla bilinen derişimlerde standart Metilen Mavisi çözeltileri hazırlanmış, hazırlanan çözeltilerin UV spektrofotometresi ile gerçekleştirilen analizi sonucu elde edilen adsorbent değerleriyle kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denklemde derişimi bilinmeyen örneğin spektrofotometrede 665 nm dalga boyunda absorbansı okunup, absorbans değeri yerine konularak sıvı fazda adsorplanmadan kalan metilen mavisi derişimi mg/L olarak hesaplanmıştır.

3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve adsorbent derişiminde elde edilen veriler değerlendirilerek, AC-C-Alg kompozit kürelerine boya giderim yüzdeleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon için en optimum ortam koşulları Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3 yardımıyla belirlenmiş ve belirlenen optimum koşullarda AC-C-Alg kompozit filmleri için deneyler yapılarak MM'nin kompozit küreler ve kompozit filmlere adsorpsiyonu karşılaştırılmıştır.

3.2.2. İzotermelerin Oluşturulması

Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde elde edilen verilerle Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; çalışılan adsorpsiyon dengesini en iyi tanımlayan izoterm modeli belirlenmiştir.

3.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi amacı ile deneysel verilere yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik model uygulanmış, modellerin uygunluğu test edilerek kinetik parametreler belirlenmiştir.

3.2.4. Adsorpsiyona Kütle Aktarımın Etkisinin Belirlenmesi

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna kütle aktarımının etkisini belirlemek amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile Boyd (tanecik dışı) modeli uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, metilen mavisi (MM) boyar maddesinin, aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerine (AC-C-Alg) adsorpsiyonu kesikli bir sistemde araştırılmıştır. Deneysel verilerden elde edilen bulgulara göre, bu bölüm adsorpsiyonda optimum ortam koşullarının belirlenmesi, denge modellenmesi, kinetik modelleme, kütle aktarımının adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi ve adsorbentin karakterizasyonu başlıkları altında tartışmalı olarak sunulurken, değerlendirilmiştir.

4.1. OPTİMUM ORTAM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

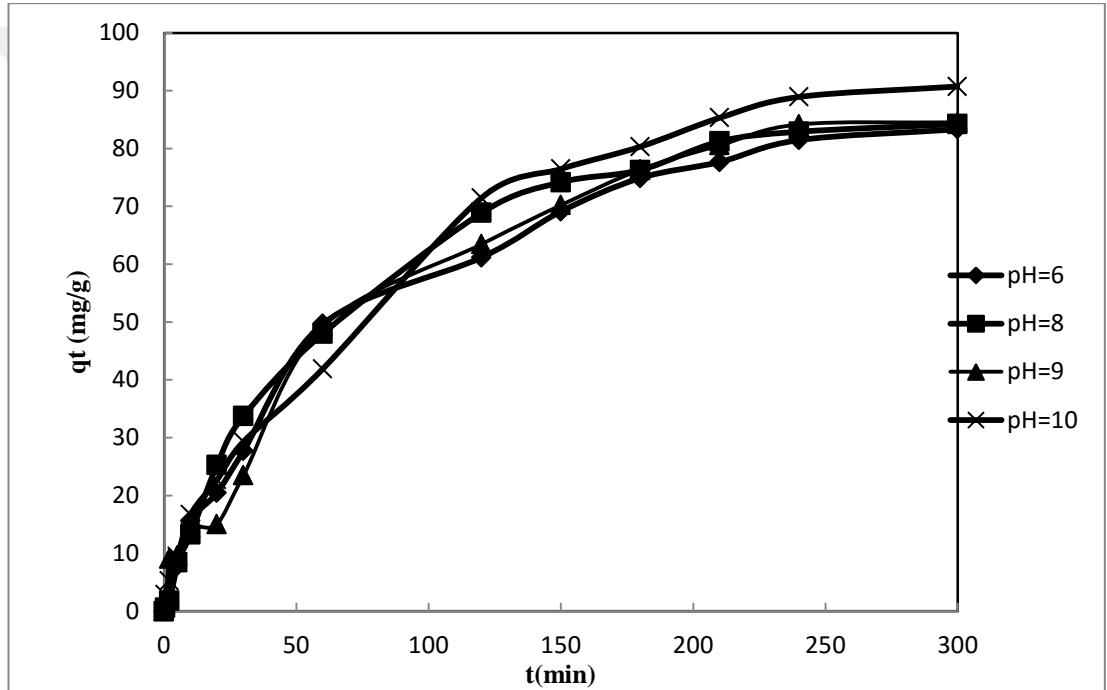
4.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Başlangıç pH değeri, atık suların boyar madde giderimini etkileyen önemli bir parametredir. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi, başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25°C), adsorbent derişimi (1g/L) ve temas süresi (300 dakika) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 6.0, 8.0, 9.0, 10.0 değerleri için araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere 250 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı, zamanın arttırılması ile adsorplanan MM miktarlarının yaklaşık sabitleştiği gözlemlenmiştir.

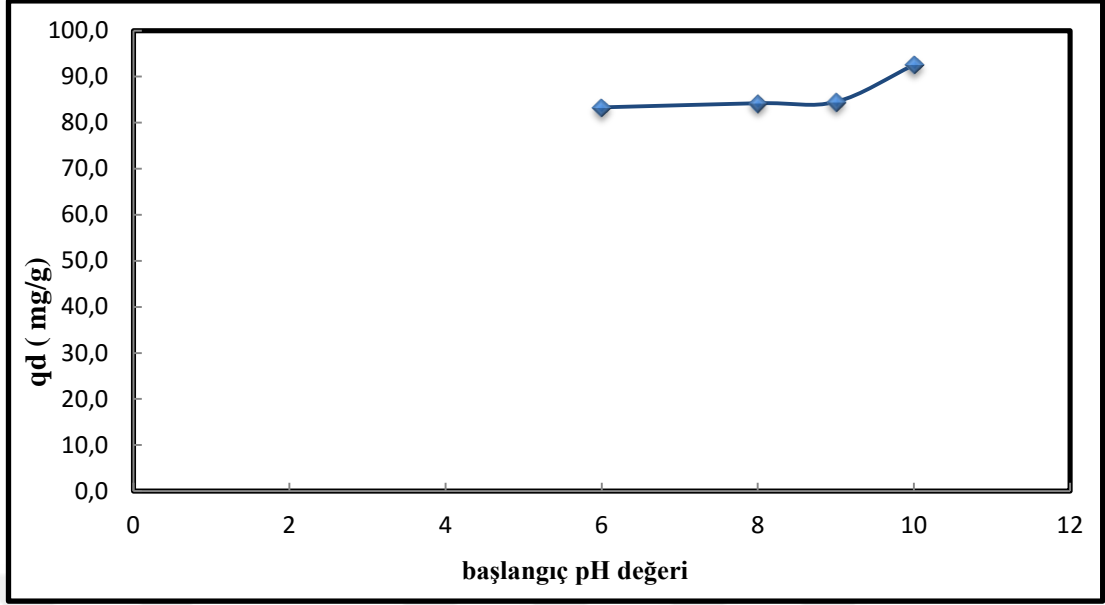
MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının başlangıç pH değerleri ile değişimi ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH değerinin 10.0 olduğu, azalan pH değerlerinde adsorplanan miktarlarda az miktarda da olsa azalma olduğu belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde yüzeyin negatif olması katyonik bir boya olan MM'nin adsorpsiyonunda artışa neden olmuştur. Düşük pH'larda adsorpsiyon değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni ise düşük pH'larda

yüzeyin katyonik özelliği ve çözeltideki artan H^+ derişimi ile adsorplanan tür arasındaki yarışma ile açıklanabilir.

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde dengedeki % giderim ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Çizelge 4.1'den, katyonik yapıllı MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin 6'dan 10'a arttırılması ile giderim verimlerinin % 82.38'den % 91.10'a, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarlarının ise 83.38 mg/g'dan 92.53 mg/g'a arttığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim AC-C-Alg kütlelerinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç MM derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)



Şekil 4.2. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç MM derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.1. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min)

Başlangıç pH'ı	q _d /mg/g)	% Giderim
6.0	83.32331	82.38095
8.0	84.22633	83.77245
9.0	84.52739	85.09091
10.0	92.5346	91.1847

Optimum pH=10'da, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM boyarmaddesinin miktarı 92.5346 mg/g, giderim yüzdesi %91,1847 olarak belirlenmiştir. Çalışılan bütün başlangıç pH değerlerinde de yüksek giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Bu da çalışma pH aralığının geniş olduğunu göstermektedir. Bu durum, bir atık su arıtım prosesi için önemli bir avantajdır çünkü adsorpsiyon prosesi genellikle pH kontrollü olduğundan, istenilen giderim değerine ulaşabilmek için arıtmadan önce atık suyun proses verimi için gerekli optimum pH değerine ayarlanması gerekmektedir. Ancak MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine

adsorpsiyonu proseslerinde pH değerleri için herhangi bir pH kontrolü yapılmayarak işletim maliyeti büyük ölçüde azaltılabilir.

Benhouria vd. (2015), çözeltilerden Metilen Mavisi boyar maddelerinin kalsiyum aljinat/bentonit/aktif karbon kompozit küreleri üzerine adsorpsiyon çalışmalarında; 30°C sıcaklık, 540 dakika temas süresi, 100 mg/L adsorbent derişimi için en düşük giderimin pH 3'de en yüksek verimi ise pH 11'de elde ettiklerini belirtmişlerdir.

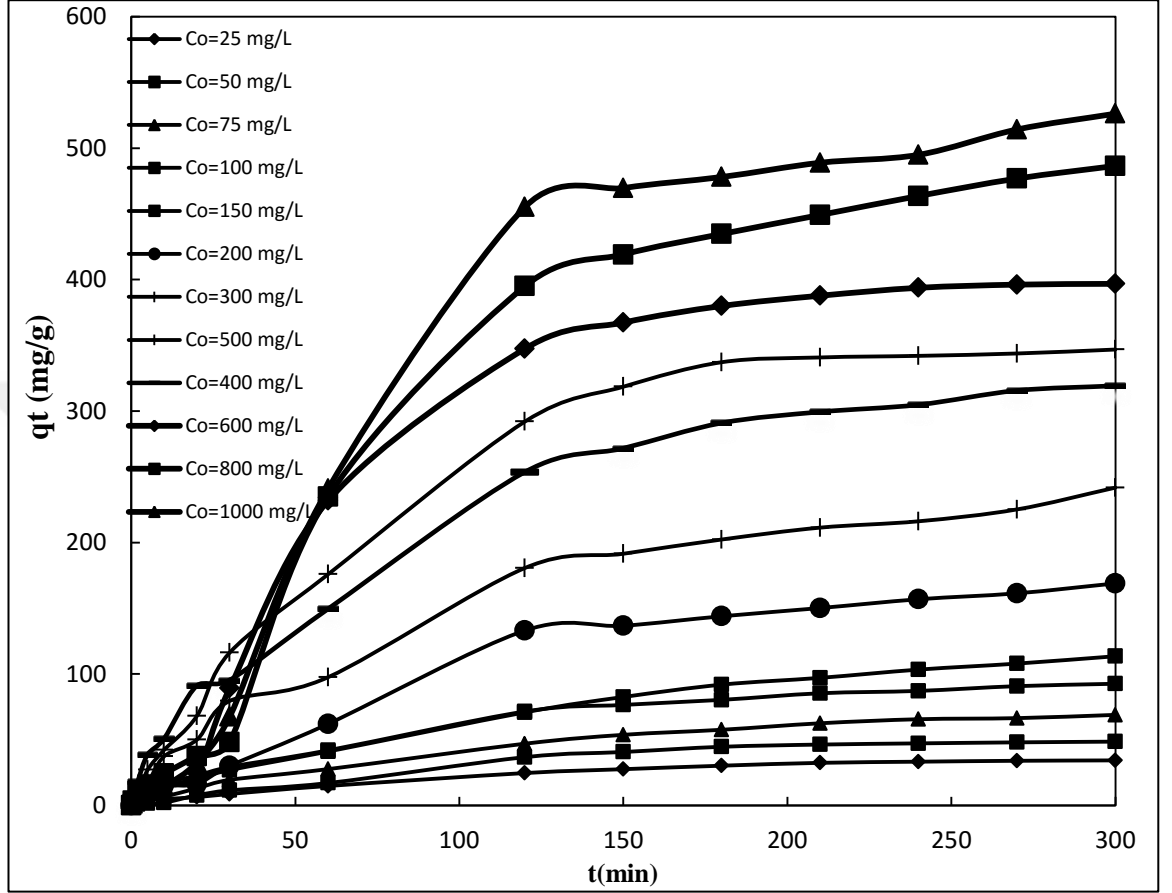
Han vd. (2007), çözeltilerden Metilen Mavisi boyar maddelerinin yer fıstığı kabuğundan yapılmış aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmalarında; 25°C sıcaklık, 270 dakika temas süresi, 8,5 ppm adsorbent derişimi için 3.5, 5, 6.5, 8 ve 9.5 pH değerlerinde çalışılmış ve en yüksek giderimin 6.5 pH'da elde edildiği gözlenmiştir. Düşük pH'larda adsorplama kapasitesinin düşük olması adsorbent yüzeyinin hidrojen ile sarılı olması ve bunun sonucunda Metilen Mavisi iyonlarının adsorbentteki aktif bölgelere tutanamaması ile açıklanabilir.

Sayılı vd. (2011), çözeltilerden Metilen Mavisi boyar maddelerinin sentezlenen Mu/APMS/Si- γ -Fe₂O₃ kompoziti ile adsorpsiyonu çalışmalarında pH'ın etkisi araştırılmak üzere (4, 5.3, 7, 8.4 ve 9 pH'da) oda sıcaklığında 0.1 g Mu/APMS/Si- γ -Fe₂O₃ üzerine eklenerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde metilen mavisinin Mu/APMS/Si- γ -Fe₂O₃ kompozitine adsorpsiyonunda pH'ın artırılmasıyla birlikte adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

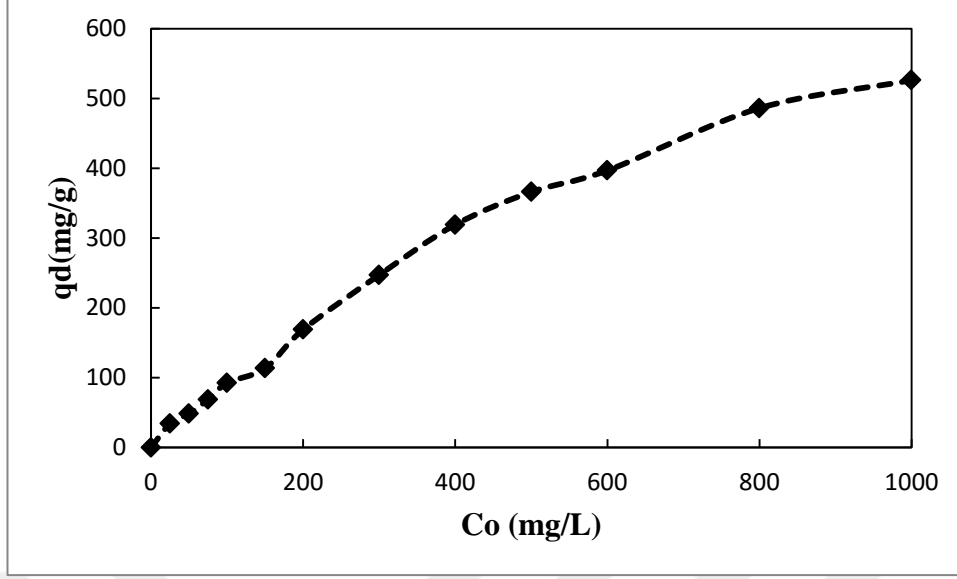
MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (10.0), sıcaklık (25°C), adsorbent derişimi (1g/L) ve temas süresi (300 dakika) sabit tutulup; başlangıç boyar madde derişimlerinin 25 – 1000 mg/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı başlangıç boyar madde derişimleri için MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla derişimi Şekil 4.3'de verilmiştir.

Şekil 4.3'den, MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin 120 dakikalık temas süresinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. Farklı boyar madde derişimlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda 300 dakikalık temas süresi sonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi Şekil 4.4'de, farklı başlangıç boyar madde derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarları ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Başlangıç boyar madde derişiminin MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç pH: 10.0, sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.2. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 10.0, sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Deneysel başlangıç boyar madde derişimi Co (mg/L)	qa (mg/g)	% Giderim
24.25	26.21	92.85
52.25	48.52	92.85
76.58	68.87	89.93
101.56	92.53	91.10
131.84	113.48	87.20
193.85	168.87	87.11
298.01	241.72	81.11
400.36	319.38	79.69
473.20	346.77	73.28
547.26	396.74	72.49
691.15	486.45	70.38
904.45	526.18	54.89

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişimi 25 mg/L'den 1000 mg/L'e artırıldığında, dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı 26.21 mg/g'dan 526.18 mg/g'a artmıştır.

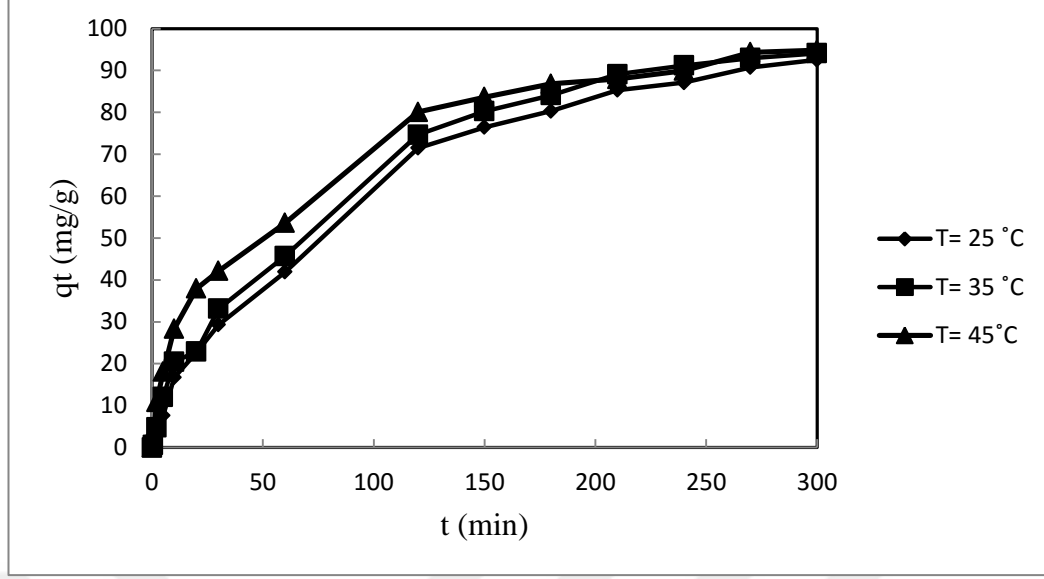
Düşük başlangıç MM derişimlerinden başlayarak derişimin arttırılması ile adsorplanan miktarların sürekli olarak arttığı ve yaklaşık olarak 800 mg/L başlangıç MM derişiminden sonra yavaş yavaş dengeye geldiği Şekil 4.6'da gözlenmektedir. Bu durum prosesin yüksek derişim aralığında çalışabileceğini ve yüksek derişimli boyarmadde içeren atık suların gideriminde kullanılabileceğini göstermektedir.

Mohammed vd. (2015), nanokristal selüloz ve aljinat ile sentezlenmiş hidrojel küreleri ile Metilen Mavisinin adsorpsiyonunda, başlangıç boyar madde derişiminin etkisini araştırmak amacıyla sürekli karıştırıcı tankta 25 °C'de, 50, 150 ve 250 mg/L'de 90 dakika boyunca sürdürülmüş; adsorpsiyon dengesinin her 3 koşulda da 20. Dakikada dengeye ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

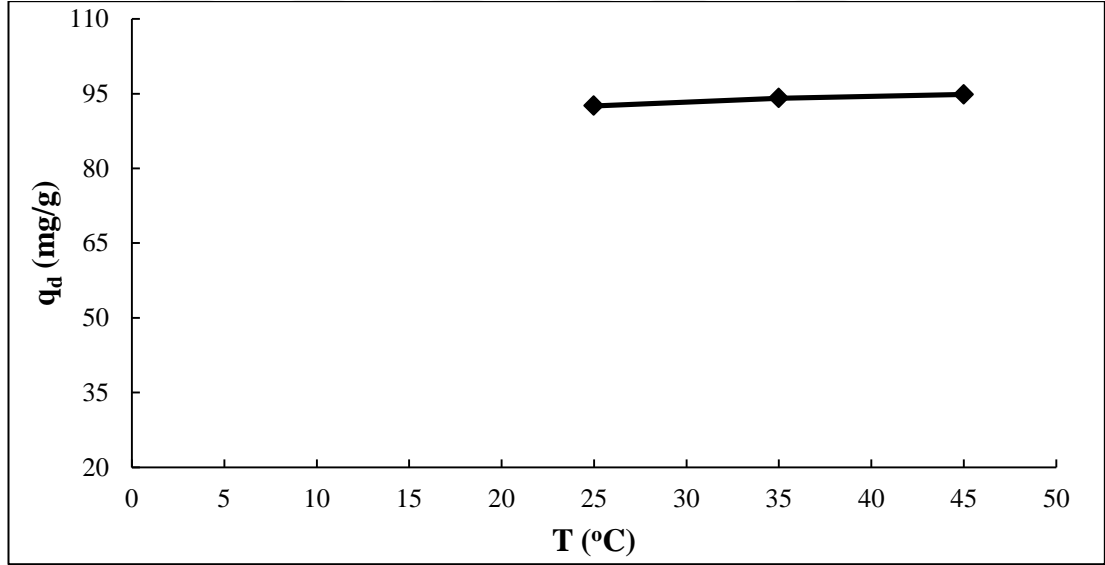
Vimones vd. (2009), Avusturalya'dan elde edilen saf kil ile Congo Red boyasının adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin etkisini araştırmak amacıyla 25 °C'de, 25mg/L-250 mg/L arasında çalışmalarını yapmışlar; boyar madde derişiminin arttırılmasıyla adsorplanan boyar madde miktarı ve adsorplama veriminin gözlemlenmiştir.

4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi, başlangıç pH değeri (10.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (300 dakika) sabit tutulup; sıcaklık değerleri 25, 35 ve 45 °C'de incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.5'de, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.6'da, farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarları ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklık değerlerinde birim AC-C-Alg kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)



Şekil 4.6. Sıcaklığın MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH: 10.0 adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılığının incelenmesi, adsorpsiyon sırasındaki entalpi ve entropi değişimleri hakkında faydalı bilgiler verir. Şekil 4.6'da sıcaklık artışıyla adsorbent adsorplama kapasitesinde belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu da MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunun sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenen prosesler olmadığını göstermiştir.

Sıcaklık arttıkça giderimdeki artış oldukça düşüktür. Bu da sistemin düşük sıcaklıklarda da AC-C-Alg'a yüksek MM boyar maddesi giderimi sağlandığını göstermiştir. Sistemin sıcaklık artışıyla birlikte adsorplanan boyarmadde miktarındaki artış çok az olduğundan sıcaklık artışından kaynaklanan enerji harcaması da göz önüne alınarak optimum sıcaklık olarak en düşük sıcaklık olan 25°C olarak belirlenmiştir.

Bunun yanı sıra sıcaklığın artışıyla Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere adsorplanan madde miktarında çok az da olsa bir artış vardır. Bu artış, boyarmadde moleküllerinin kinetik enerjisinin ve yüzey aktivesinin artması nedeniyle olabilir.

Çizelge 4.3. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; pH:10; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 300 min)

Sıcaklık (°C)	q _a (mg/g)	% Giderim
25	92,53	92,10
35	94,10	94,78
45	94.82	95,12

Zou vd. (2012), modifiye edilmiş çam talaşı üzerine Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini görmek için 250 mg/L boyar madde derişiminde, 480 dakika alıkoyma süresi boyunca ve 2g/L adsorbent derişiminde ortam sıcaklığı 20 °C ile 40 °C arasında değiştirilmiş, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (156.6 mg/g) 40 °C'de elde edilmiş, sıcaklığın artması ile birlikte çözelti viskozitesinin azalması ve boya molekülleri hareketliliğinin artması nedeniyle sınır

tabakası boyunca Metilen Mavisi difüzyon oranının artması ile ilgili olabilir. Ayrıca sıcaklık artışıyla adsorplama kapasitesinin artması sistemin endotermik olduğunu göstermiştir.

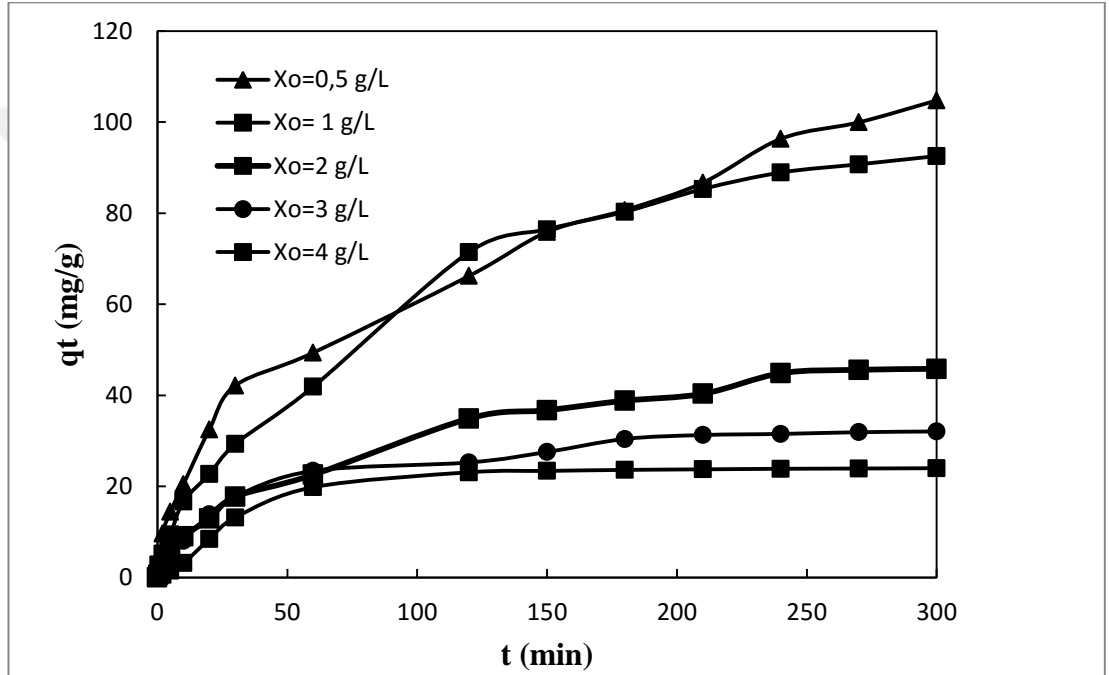
Gülen ve Zorbay (2011) tarafından, yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon yardımı ile Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla 8 ppm boyar madde derişiminde, 6.5 pH değerinde ve 50 saat alıkoyma süresi boyunca 25 °C ile 55 °C arasında çalışmalar yürütülmüştür. Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyonunun arttığı, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 55 °C'de (260.49 mg/L) elde edildiği belirtilmiştir.

4.1.4. Adsorbent Derişimin Etkisi

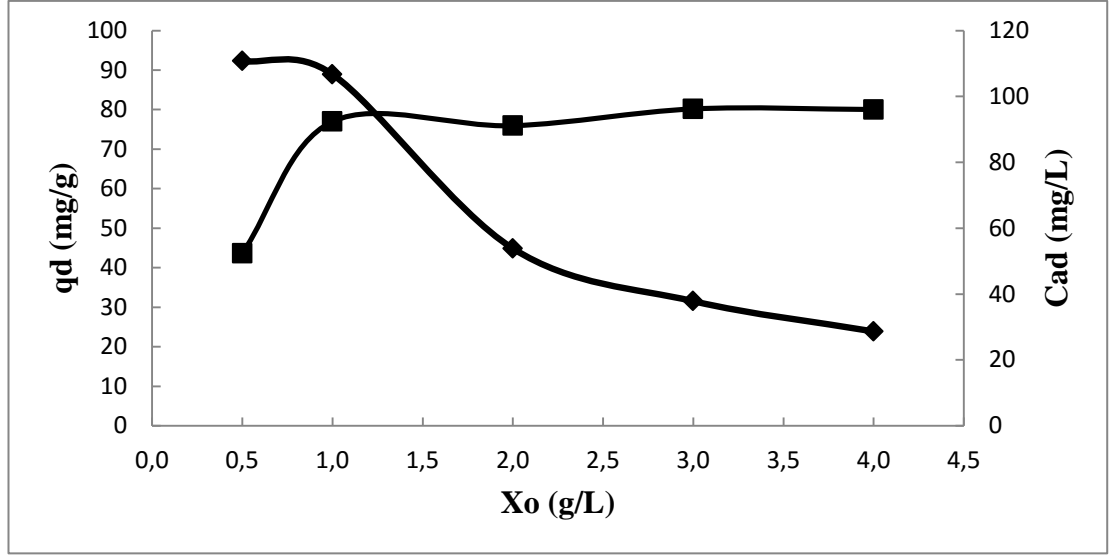
MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (10.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C) ve temas süresi (300 min) sabit tutulup; adsorbent derişiminin 0.5 – 4.0 g/L arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı adsorbent derişimi değerlerinde MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.7'de, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının adsorbent derişimleri ile değişimi ise Şekil 4.8'de, farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarları ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4'e göre; adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 4.0 g/L'ye arttırıldıkça, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarları 104,75 mg/g'dan 24.06 mg/g'a azalmış, % giderim miktarları ise % 52.29'dan % 97.25'e artmış; en yüksek adsorpsiyon verimi (%97.25) 4.0 g/L adsorbent derişiminde olduğu gözlenmiştir. 1.0 g/L adsorbent derişiminde %91.10 gibi yüksek bir verim elde edilmiş ve ondan sonraki adsorbent derişiminin arttırılması işlemlerinde çok fazla bir fark elde edilmemiştir. (3.0 g/L adsorbent derişimi için; %96.26). Ayrıca, adsorbent derişiminin artışı ile çözeltide adsorplanan boyar madde miktarlarının 1 g/L'ye kadar arttığı daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu sistemi için optimum adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.

Düşük adsorbent derişimlerinde, ortamda yeterince adsorbent bulunmadığından, her ne kadar birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları fazla olsa da adsorpsiyon verimi ve çözeltide adsorplanan boyar madde derişimi oldukça düşüktür. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorplanan madde miktarının azalmasının, yüksek adsorbent derişiminde topaklaşma gibi tanecik etkileşimlerinden kaynaklandığı, bu sebeple adsorbentin aktif yüzey alanının azaldığı, difüzyon yolu uzunluğunun arttığı ve bunun da adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olduğu bilinmektedir [Kumar, 2006].



Şekil 4.7. Farklı adsorbent derişimlerinde birim AC-C-Alg kütlelerinde adsorplanan MM boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 300 min)



Şekil 4.8. Adsorbent derişiminin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.4. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; başlangıç pH:10.0; sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 300 min)

Adsorbent derişimi X_0 (g/L)	q_a (mg/g)	% Giderim
0.5	104.75	52.09
1.0	92.53	91.10
2.0	45.81	95.12
3.0	32.06	96.26
4.0	24.06	97.25

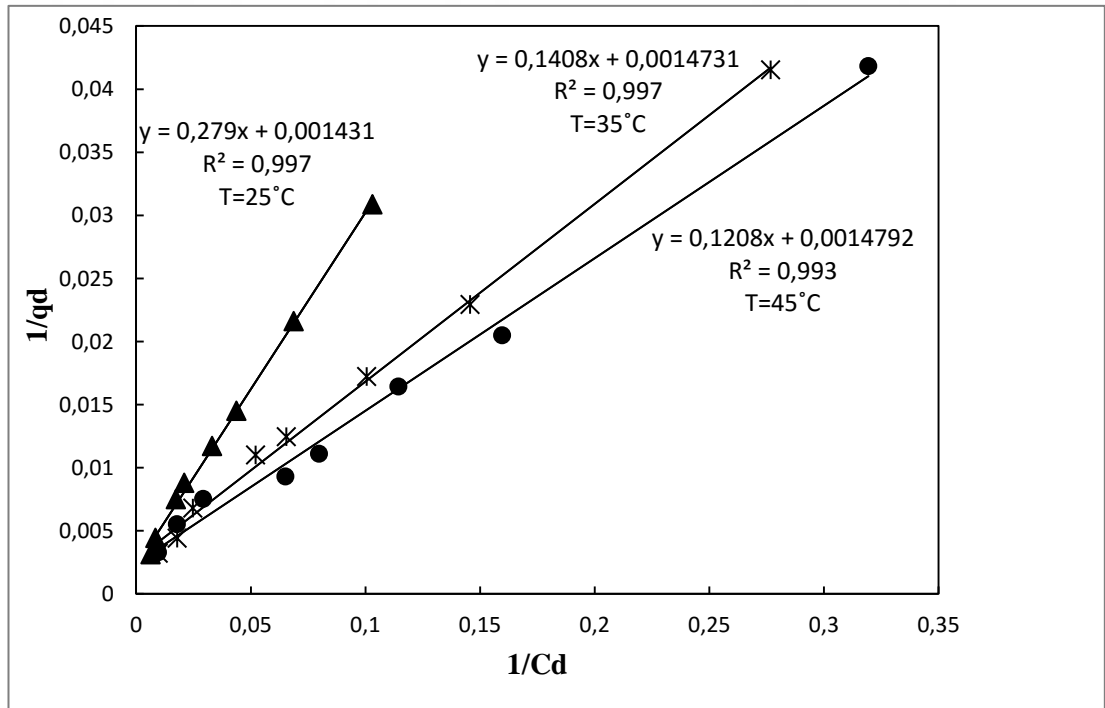
Tamilarasan vd. (2012) tarafından, Karbon-Kalsiyum-Aljinat polimer kompozit küreleri sentezleyerek Anilin Blue boyar maddesinin gideriminde adsorbent derişiminin etkisini araştırmak amacıyla: pH 6'da, 100 dakika alıkonma süresi boyunca 30 °C'de 0.5g/L ile 2.5 g/L adsorbent derişimi arasında deneyler yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlarda sistem 1.0 g/L adsorbent derişiminde maksimum adsorplama kapasitesine ulaştığı ve daha yüksek adsorbent derişimlerinde daha fazla boyar madde adsorplamadığı gözlemlenmiştir.

4.2. ADSORPSİYON DENGESİNİN MODELLENMESİ

Bu bölümde, Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin aktif karbon, kil ve aljinattan oluşan kompozit kürelerine (AC-C-Alg) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir, Freundlich, ve Dubinin – Radushkevich izoterm modellerine uygunluğu test edilmiş; sonuçlar aşağıda verilen bölümlerde tartışmalı olarak sunulmuştur.

4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.8.2'de verilen Langmuir izoterminin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Langmuir izotermi Şekil 4.9'da sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Langmuir izotermi eğim ve kaymalarından Langmuir izoterm model sabitleri (Q^0 ve b) hesaplanmış; sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.9. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm doğrusal grafikleri (başlangıç pH:10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.5. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH:10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

T (°C)	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
25	546.1496	0.0013531	0.18854	0.997
35	534.1595	0.008857	0.04502	0.997
45	532.1697	0.0090769	0.09096	0.993

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere, adsorbent için sıcaklık değişimi ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan maksimum boyar madde miktarlarında (Q°) değişiklikler gözlemlenmiştir. En yüksek değer ise 25°C'de (546.149 mg/g) görülmektedir.

Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit olan b değerlerinin 25°C'den 35°C'ye yükseldiğinde arttığını daha sonraki sıcaklık artışında ise hemen hemen aynı değerde kaldığı gözlemlenmiştir. Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere; adsorbent için hesaplanan boyutsuz ayırma faktörleri (R_L), 0 ile 1 aralığındadır. Buna göre; verilerin Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu görülmüştür ve MM'nin atık sulardan adsorpsiyonunda AC-C-Alg kompozit kürelerinin uygun birer adsorbent olduğu ve bu sistemler için adsorpsiyonun uygulanabilir bir proses olduğu sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere Langmuir modeli regrasyon katsayıları 0.99'dan büyüktür; bu durum, MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine adsorpsiyon proseslerinin tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdüğünü göstermektedir.

Langmuir izoterm modeli yardımıyla elde edilen birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan maksimum boyar madde miktarı yardımıyla spesifik yüzey alanı tayini yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı tayininde Eşitlik 4.2.1 kullanılmıştır [Uzunoğlu(b), 2014].

$$S = [Q^0 \cdot N \cdot A] / M \quad (4.2.1.)$$

Burada;

S: Metilen mavisi adsorpsiyonu temeline göre hesaplanan spesifik yüzey alanı (m^2/g)

Q^0 : Adsorbent yüzeyinde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

A: Bir metilen mavisi molekülünün kapladığı alan. (130 \AA^2)

N: Avagadro Sayısı (6.02×10^{23})

M: Metilen mavisinin molekül ağırlığı (mg/g)

Eşitlik 4.2.1 yarılımıyla hesaplanan spesifik yüzey alanı $1709.93 \text{ m}^2/g$ olarak hesaplanmıştır.

Literatürde verilen çeşitli adsorbentler ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları verilerinin Langmuir izoterm modeline uygulanması ile hesaplanan maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Q^0) Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan doğal/sentetik adsorbentlerin tek tabaka boyar madde adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

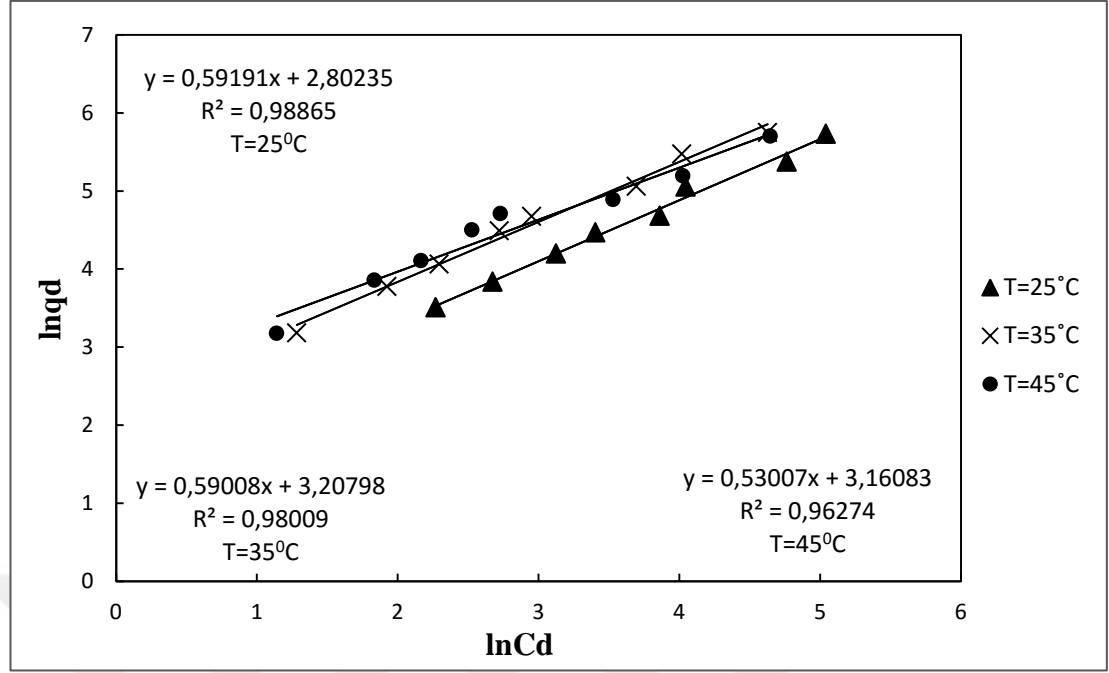
Adsorbent	Adsorplanan	Q^0 (mg/g)	Kaynak
Aktif karbon-kil-aljinat kompozit küreleri	Metilen Mavisi	546.149	Bu çalışma
Baryum-aljinat kompozit küreleri	Viktorya Mavisi	1.6526	Kumar vd, 2013
Aktif karbon-baryum-aljinat kompozit küreleri	Viktorya Mavisi	1,9463	Kumar vd, 2013
Gözenekli soya bazlı kompozit küreler	Metilen Mavisi	272.4	Liu vd, 2015
Sodyum aljinat-TiO ₂ kompozit küreleri	Direct Red 80	163.934	Mahmoodi vd, 2012
Sodyum aljinat-TiO ₂ kompozit küreleri	Acid Green 25	151.515	Mahmoodi vd, 2012
Modifiye edilmiş Silika-Demir oksit partikülleri	Metilen Mavisi	13.78	Sayılı, 2011
SA/N/CaFe kompozit küreleri	Congo Red	189	Lorenc vd., 2007
Gübrede elde edilen aktif karbon	Reactive Blue 114	233.09	Mall vd., 2006
Graphene oxide-kalsiyum aljinat	Metilen Mavisi	181.81	Li vd., 2013

4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.8.5'de verilen Freundlich izoterminin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Freundlich izotermi Şekil 4.10'da sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Freundlich izotermi eğim ve kaymasından Freundlich izoterm model sabitleri (n ve K_f) hesaplanmış; sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7'den görüldüğü üzere, Freundlich modeli regresyon katsayıları Langmuir modeli regresyon katsayılarına göre daha düşüktür. Bu durum, MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyon proseslerinin çok tabakalı adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürümediğini göstermektedir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda adsorbent için hesaplanan n değerlerinin tamamı 1'den büyüktür ($0 < (1/n) < 1$). Bu durum MM'in adsorpsiyonunda kullanılan AC-C-Alg'ın uygun adsorbent olduğunun ve bu sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses olduklarının bir diğer göstergesidir. Bu durum aynı zamanda, Bölüm 4.2.1'de verilen ve Langmuir izotermi sabiti olan boyutsuz ayırma faktörü (R_L)'nün sonuçlarını da doğrular niteliktedir.

MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğunu gösteren R^2 değerleri karşılaştırıldığında, verilerin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

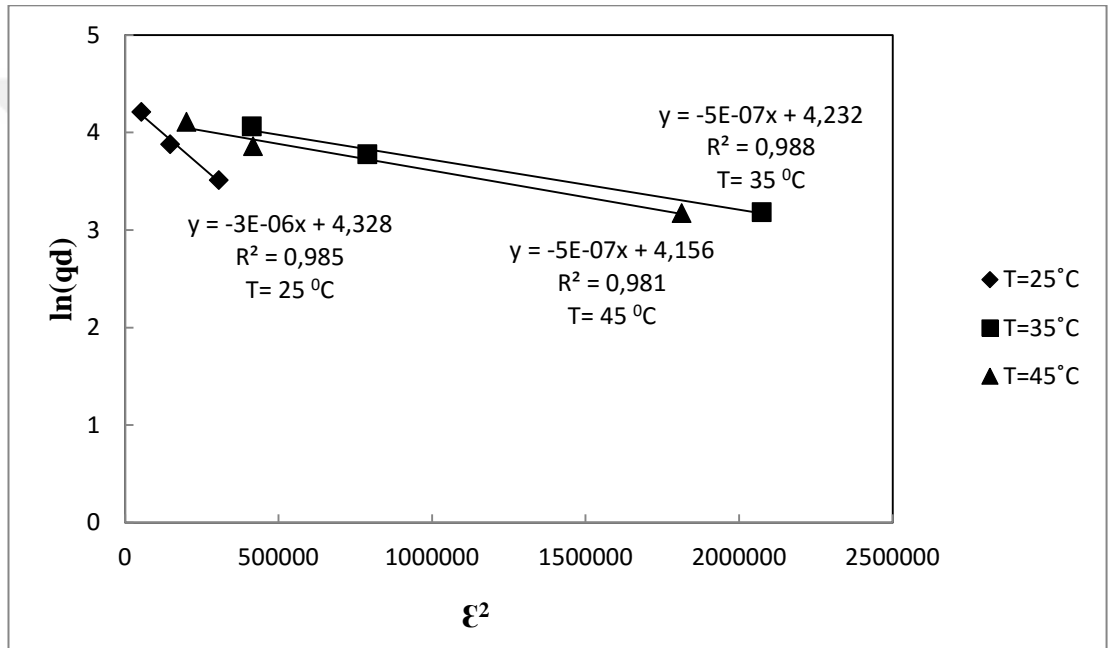
Çizelge 4.7. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

T (°C)	1/n	n	$K_f [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$	R^2
25	0.78123	1.28003	17.37713	0,989459
35	0.768972	1.30044	14.818516	0,989148
45	0.666594	1.50016	13.91411	0,961137

Zhuang vd (2016), Metilen Mavisi boyar maddesinin graphene-aljinat kompozit kürelerine adsorpsiyonu çalışmalarında farklı sıcaklıklardaki, Freundlich izotermi yardımıyla hesaplanan n değerlerinin tamamını 1'den büyük olarak belirlemiş; R^2 değerini 0.9975 olarak bulmuş ve adsorplama kapasitesini 50.0 (mg/g)(L/mg)^{1/n} olarak belirlenmiştir. Bu nedenle ilgili sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses oldukları sonucuna varmışlardır.

4.2.3. Dubinin – Radushkevich İzotermi Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait denge verilerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.8.6'da verilen Dubinin – Raduskevich izotermine doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermi Şekil 4.11'de sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermine eğim ve kaymasından Dubinin – Raduskevich izoterm model sabitleri (q_m ve E) hesaplanmış; sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.11. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusalDubinin – Raduskevich izotermi (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.8. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Dubinin – Raduskevich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

T (°C)	q_m (mg/g)	E (J/mol)	R^2
25	75.75847	890.8708	0.9859
35	68.82954	990.1475	0.9885
45	63.82954	953.4626	0.981

Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere; MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda deneysel veriler Dubinin – Radushkevich izoterm modeline iyi uyum sağlamaktadır ($R^2 > 0.98$). Bu izoterm modeline göre; Eşitlik 2.8.7 ile hesaplanan ortalama adsorpsiyon serbest enerji değerleri, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine yardımcı olan parametrelerden biridir.

Dubinin - Radushkevich izoterm modelinin prensibine göre; eğer hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon sistemi fiziksel olarak, eğer hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri 16 kJ/mol'den büyükse adsorpsiyon sistemi kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Bu prensibe göre; Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere, MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait ortalama adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin (E) 8 kJ/mol değerinden daha düşük olmaları nedeniyle MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu mekanizmalarında bağlanma fiziksel olarak gerçekleşmiştir.

Mittal vd. (2016), Metilen Mavisi boyar maddesinin gatti sakızı-TiO₂ kompozit hidrojellerine adsorpsiyonu çalışmalarında Dubinin – Radushkevich izoterm modeli ile adsorpsiyon enerjisini 401 J/mol olarak belirlemeleri nedeniyle bu prosesinin fiziksel adsorpsiyon temelinde yürüdüğü sonucuna varmışlardır.

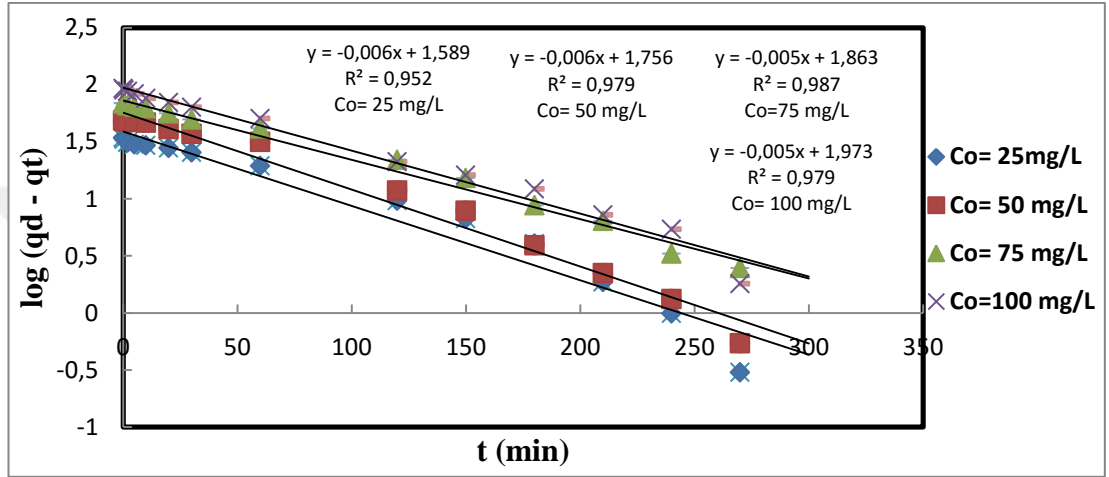
Vu vd. (2012), TiO₂ nanoliflerine Cu(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında Dubinin – Radushkevich izoterm modeli ile adsorpsiyon enerjisini 816±376 J/mol olarak belirlemeleri nedeniyle bu prosesin fiziksel adsorpsiyon temelinde yürüdüğü sonucuna varmışlardır.

4.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ

Metilen Mavisi boyar maddesinin aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerine adsorpsiyonu kinetiğinin modellenmesi için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen deneysel verilere yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeller uygulanmış; bulgular ve sonuçlar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebe kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı birinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.9.6 kullanılarak, farklı MM derişimleri için zamana karşı $\log(q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.9. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

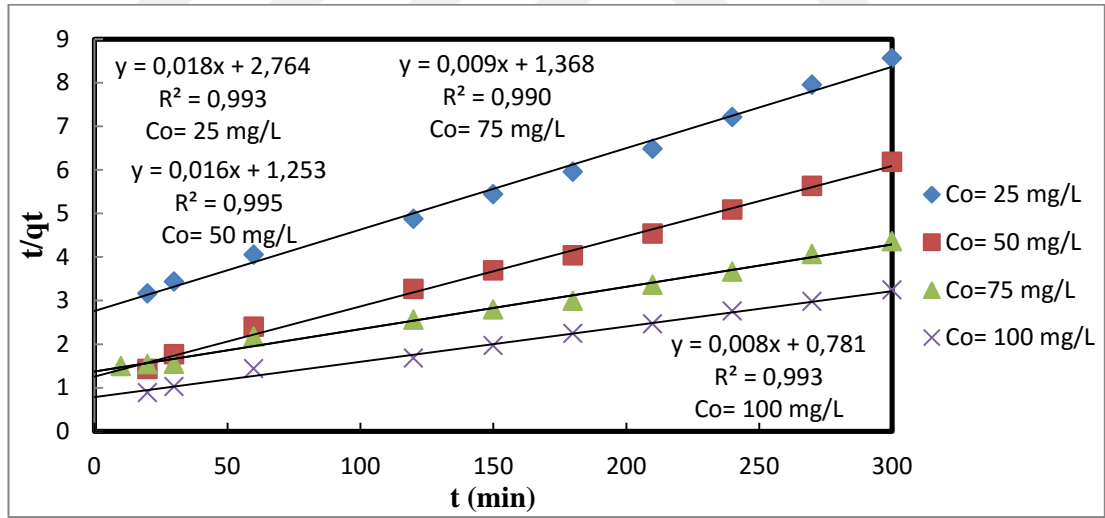
Co (mg/L)	Qd, deneysel	Qd, hesaplanan	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
25	34,25648	38,83292	0,01497	0,952
50	48,52499	57,0335	0,01555	0,979
75	68,87417	73,02978	0,012	0,987
100	92,5346	94,15643	0,01271	0,979

Farklı başlangıç MM derişimlerinde, MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda verilere yalancı birinci mertebe kinetik modelin uygulanması ile oluşturulan ve Şekil 4.12'de verilen doğruların eğimlerinden hesaplanan k₁ değerleri ile R² değerleri Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Çizelge 4.9'dan, modele uygunluğu gösteren R²

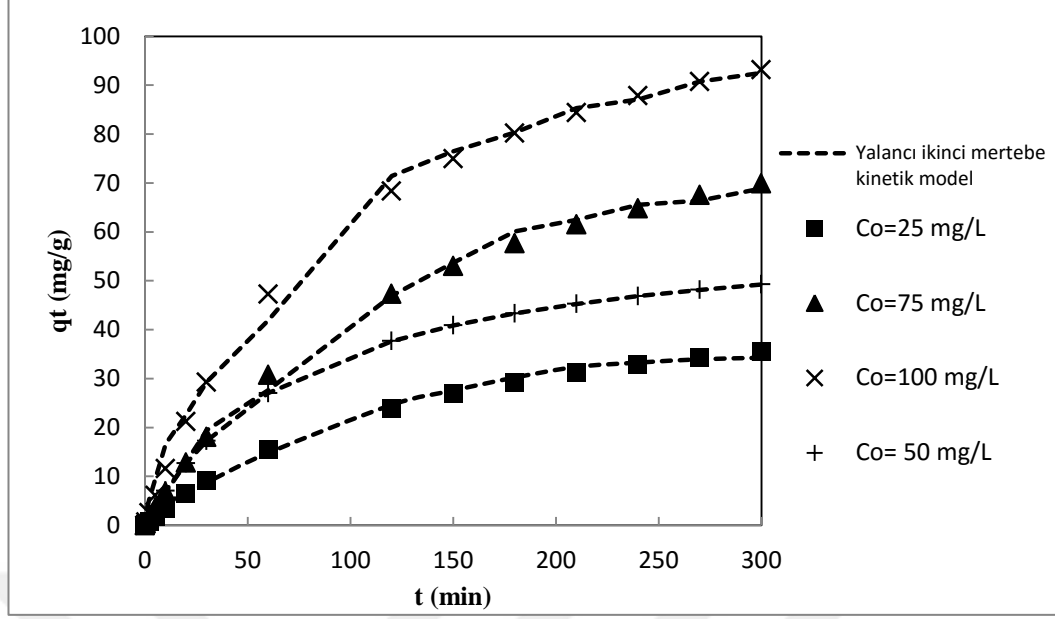
değerlerinin özellikle düşük derişimlerde düşük olduğu deneysel ve hesaplanan q_t değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci merteye kinetik model ile gösterilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

4.3.2. Yalancı İkinci Merteye Kinetik Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modeline uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci merteye kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.9.8 kullanılarak, farklı MM derişimleri için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiş, MM boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları Şekil 4.13'de, doğruların eğiminden yalancı ikinci merteye hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.10'de sunulmuştur. Ayrıca, MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda deneysel ve yalancı ikinci merteye kinetik modelden hesaplanan q_t değerlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.13. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan MM miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)



Şekil 4.14. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.10. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Co (mg/L)	Qd, deneysel	Qd, hesaplanan	k ₂ (g/mg.min)	R ²
25	34,25	34,48	0,000131578	0,991
50	48,52	49,382	0,00032	0,995
75	68,87417	69,11328	0,000153005	0,991
100	92,5346	93,89973	0,000145146	0,993

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, yalancı ikinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayıları yalancı birinci mertebe kinetik modeline ait regrasyon katsayılarına göre yüksektir. Bu durumdan beklendiği üzere, yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarlarının birbiri ile uyum içinde olduğu Şekil 4.14'de görülmektedir. Yüksek regrasyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik değerlerin de bu adsorpsiyon sisteminin tamamını temsil etmesi MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu işleminin yalancı ikinci

mertebeden olduğunu ve bu kinetik eşitliğin deneysel verilere uygulanabileceğini göstermektedir.

Hassan vd. (2013), kasiyum aljinat/aktif karbon kompozit kürelerinin metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunun da R^2 değerini 0.992 olarak belirlemişler; çalışılan adsorpsiyon prosesi kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline çok iyi uyum sağladığını belirlemişlerdir.

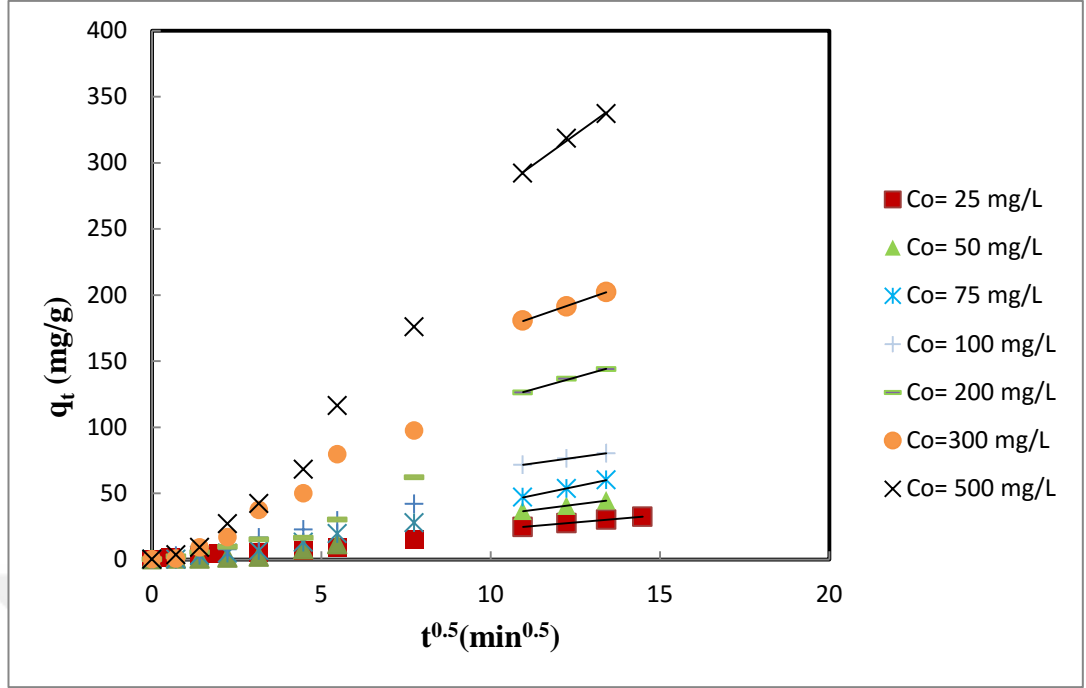
Wang vd. (2013), organo-kil/simektit kil ile geliştirilmiş aljinat bazlı nanokompozit hidrojel küreler ile metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda yalancı ikinci mertebeye kinetik modelinin regresyon katsayısını ($R^2=0.9997$) yalancı birinci kinetik model regresyon katsayısına ($R^2=0.3559$) göre oldukça yüksek bulmuşlardır. Ayrıca hesaplanan teorik değerlerin deneysel değerlerle yalancı ikinci mertebeye kinetik modelle daha iyi uyum sağladığını belirtmişlerdir.

4.3.3. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerine (AC-C-Alg) adsorpsiyonu prosesine kütle aktarımının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile Boyd (tanecik dışı) modeli uygulanmış; elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde tartışılmalı olarak sunulmuştur.

4.3.3.1. Weber - Morris Modeli

Weber – Morris modeli, adsorpsiyon prosesine tanecik içi difüzyon etkisinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilere uygulanmaktadır. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon etkisini belirlemek amacıyla farklı başlangıç derişimlerinde Eşitlik 2.9.1'e göre $t^{1/2}$ değerlerine karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan MM miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.15'de sunulmuştur. Şekil 4.15'de verilen ve Weber – Morris modelinin uygulanması ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış difüzyon etkisini belirleyen C sabiti değerleri ile regresyon katsayıları Çizelge 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.15. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.11. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

C ₀ (mg/L)	K _i (mg/g.min ^{0.5})	Kayma	R ²
25	2.205	0.527	0.999
50	3.2	1.594	0.998
75	3.344	11.64	0.999
100	3.599	32.14	0.997
200	7.182	47.93	0.994
300	8.796	84.08	0.999
500	18.37	91.54	0.995

Weber - Morris modeline göre; bir adsorpsiyon prosesinde sadece tanecik içi difüzyonu gerçekleştiriyorsa, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda, orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren kısmın yanı sıra kayması olan bir doğrunun da elde edildiği görülmektedir. Bu durum, bu adsorpsiyon prosesinde tanecik içi difüzyonun

yanı sıra dış kütle aktarımının da olduğunu belirtmektedir. $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde sadece orijinden geçen bir doğru ve denge anını temsil eden doğrusal bir kısım elde ediliyorsa bu durum dış kütle aktarımı (film difüzyonu) etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonunun etkin olduğunu gösterir. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonu basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise orijinden geçen yüksek eğime sahip bir doğrunun yanı sıra kayma değerine ve daha düşük eğime sahip başka bir doğrunun da var olduğu görülür. Bu kayma değeri de film difüzyonu etkisini gösterir.

Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere, Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli için bulunan regrasyon katsayıları oldukça yüksektir ($R^2 > 0.99$) ve sürücü güç (C_0) arttıkça dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_d), tanecik içi difüzyonu hız sabitleri ve kayma değerleri artmıştır. Sürücü güç arttıkça kayma değerlerinin ve q_t miktarlarının artması dış kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını; sürücü güç arttıkça hız sabiti değerlerinin ve q_t miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir. Buna göre; MM’nin AC-C-Alg’a adsorpsiyonunda iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımının da etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

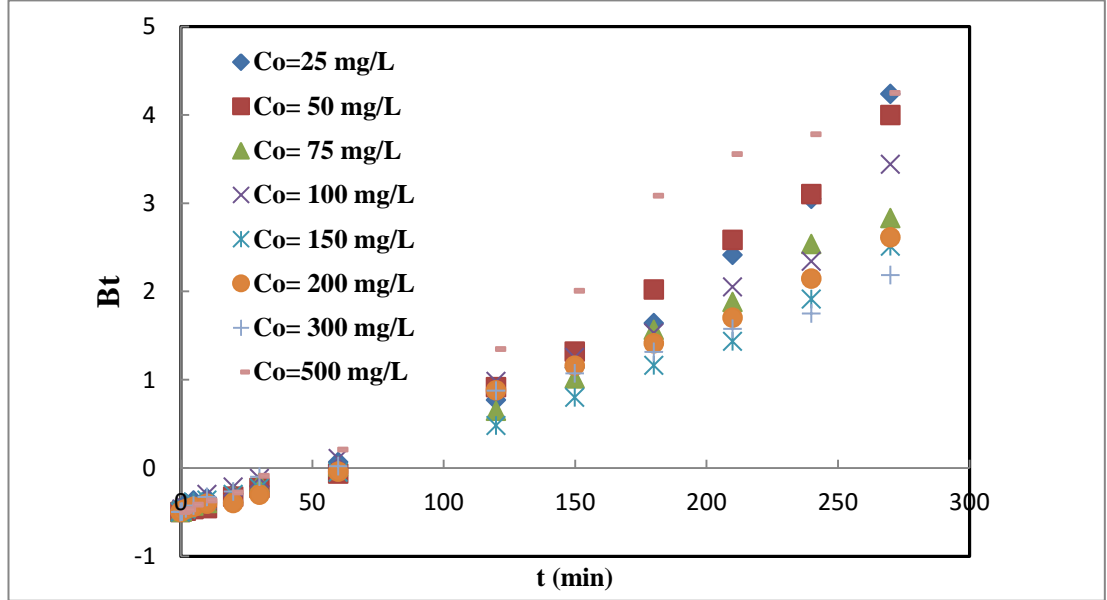
Deniz vd. (2011), Basic Red 46 boyar maddesinin çam ağacı kabuğundan elde edilen adsorbent üzerine adsorpsiyonunda, Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli için elde edilen kinetik verilerin ışığında, eğrinin orijinden geçmediği yani adsorpsiyona iç kütle aktarımının etkin olmadığını, bunun yanında dış kütle aktarımında söz konusu olabileceği ifade edilmiştir.

Eren vd. (2010), modifiye edilmiş lüle taşı üzerine kristal viyolet boyar maddesinin adsorpsiyonunda, elde edilen grafikte, başlangıçta adsorbentın dış yüzeyinde yüksek adsorpsiyon hızının söz konusu olduğu, dış yüzeyin doygunluğa ulaşması ile grafiğin ikinci kısmında boyar madde taneciklerinin adsorbentın iç gözeneklerine difüze olduğu fakat iç difüzyon direnci sebebiyle hızın oldukça düşük olduğu ifade edilmiştir.

4.3.3.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyonu ile film difüzyonu etkilerini belirlemek amacıyla Eşitlik 2.9.4 kullanılarak zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirilmiş ve MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Boyd modeli grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere; farklı MM derişimleri için elde edilen grafikler doğrusal olmayıp orjinden de geçmemektedir. Boyd tanecik dışı difüzyon modeline göre, zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmediği için MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu sistemlerinde film difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir.

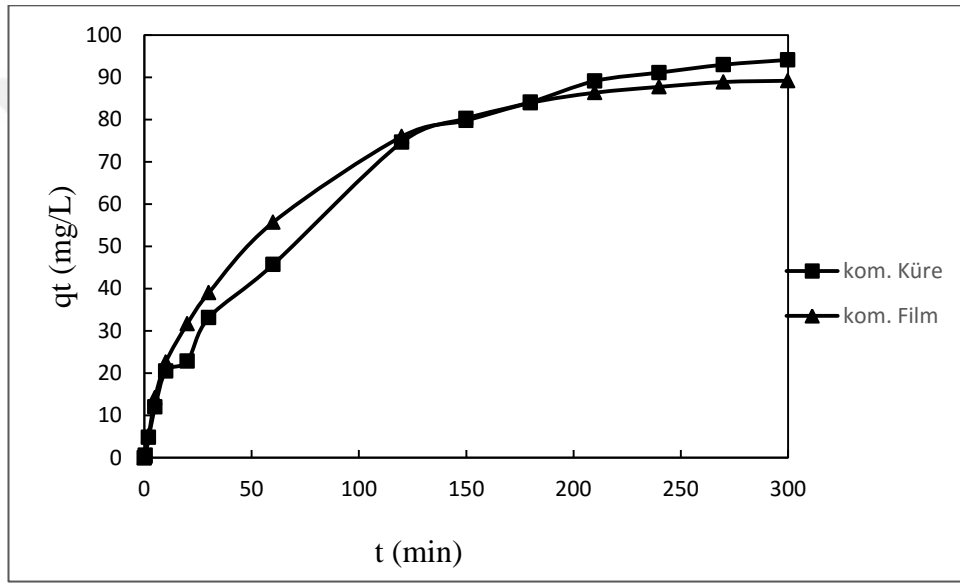


Şekil 4.16. MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonuna ait Boyd modeli grafiği (başlangıç pH: 10.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 300 min)

Wang vd. (2007), yanmamış karbon üzerine acid black 1'in adsorpsiyonunda, Boyd modelinden elde edilen grafiğin doğrusal olmamakla birlikte orijinden de geçmemesi bu adsorpsiyon prosesinde sadece dış kütle aktarım dirençlerinin varolduğu sonucunu ortaya koymuştur.

4.4. KOMPOZİT KÜRELERİN VE FİLMLEİN ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine adsorpsiyon çalışmalarında optimum koşullar; başlangıç pH:10.0, sıcaklık:25°C, adsorbent derişimi:1 g/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda MM'nin AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonu çalışılmış; sonuçlar karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.12'de, zamana karşı adsorplanan boyar madde miktarlarının karşılaştırılması ise Şekil 4.17'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Optimum koşullarda MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine ve AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 300 min)

Çizelge 4.12. MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine ve AC-C-Alg kompozit filmlerine adsorpsiyonu için optimum koşullarda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı ve % giderim değerleri (başlangıç pH: 10.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 300 min)

	Co (mg/L)	qt (mg/g)	% Giderim
Kompozit Küre	99.3375	92.5346	91.10
Kompozit Film	99.09693	86.3353	87.12

Şekil 4.17'den MM'nin kompozit film adsorpsiyonunda yaklaşık 150. dakikadan itibaren adsorpsiyon dengesinin kurulduğu; kompozit kürelerde ise 210. dakikada adsorpsiyon dengesi kurulduğu gözlemlenmektedir. Denge temas sürelerindeki farklılık, gözenek yapısı ve gözeneklilikle ilgili olabilir. Çizelge 4.12'den, kompozit kürelerin birim kütlelerinde adsorpladığı boyar madde miktarı ve % giderimleri daha yüksek yüzey alanları ve gözenek sayısı nedeniyle kompozit filmlere göre daha yüksek olduğu görölmektedir.

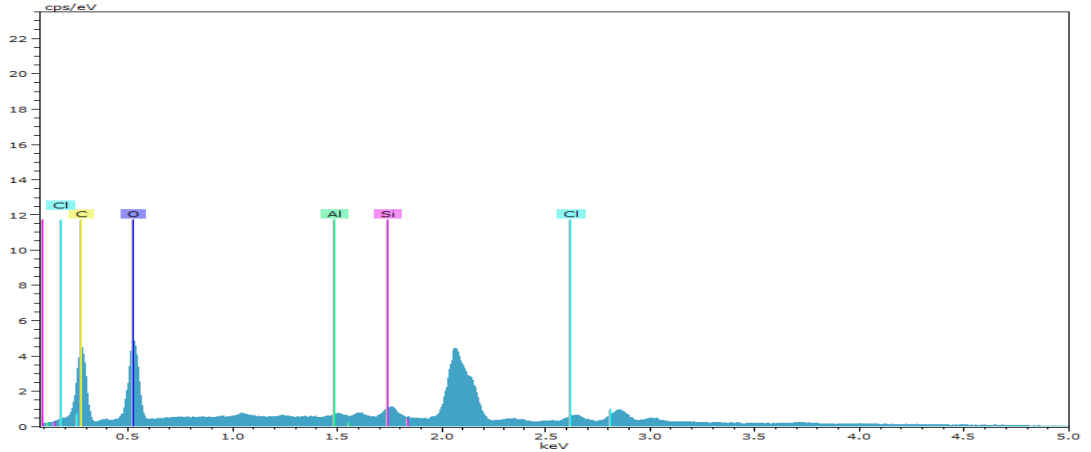


4.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

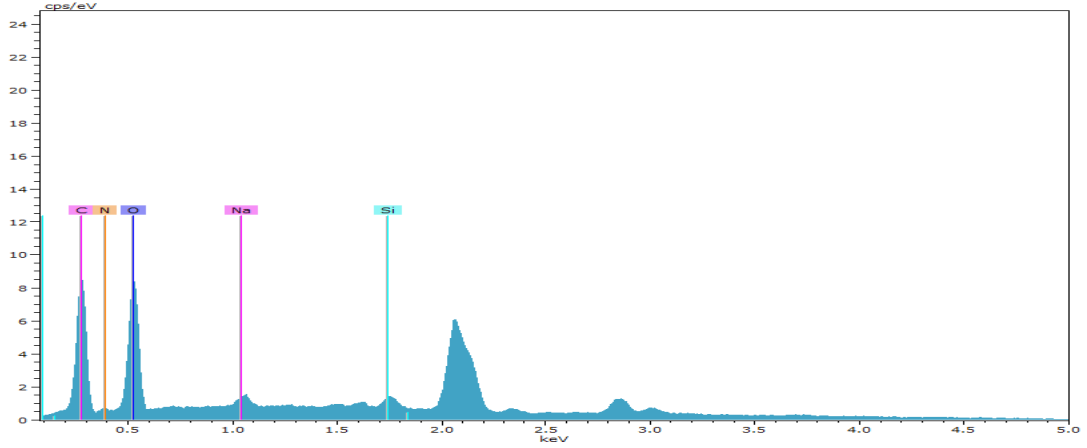
Bu bölümde, Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin aktif karbon-kil aljinat kompozit kürelerine ve aktif karbon-kil-aljinat kompozit filmlerine adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin karakterizasyonu adsorpsiyon öncesi ve sonrası için; EDX(Energy Dispersive X-ray), FT – IR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi), XRD (X Işını Difraktometresi), SEM (Tramalı Elektron Mikroskobu) analizleri ile belirlenmiş; bulgular aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.5.1. Adsorbentin Elementel Analizi

MM boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde adsorbent olarak kullanılan AC-C-Alg kompozit kürelerinin ve AC-C-Alg kompozit filmlerinin yapısında bulunan elementlerin belirlenmesi amacıyla EDX (Energy Dispersive X-ray) analizleri yapılmış; küre ve filmlere ait elementel analiz spektrumları adsorpsiyon öncesi ve sonrası olmak üzere sırası ile küreler için Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da, filmler için Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de sunulmuştur. Ayrıca, kompozit kürelerin ve filmlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.18. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu

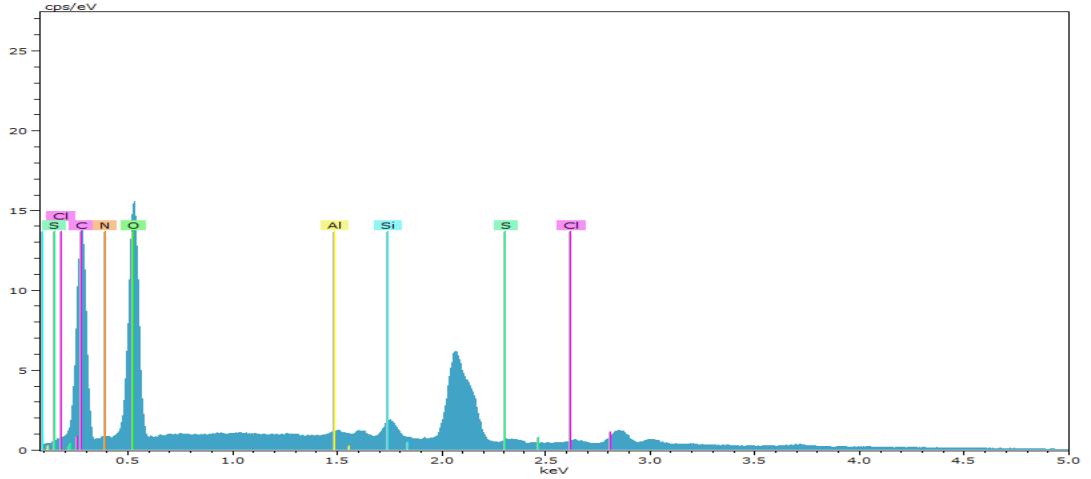


Şekil 4.19. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon sonrası elementel analiz spektrumu

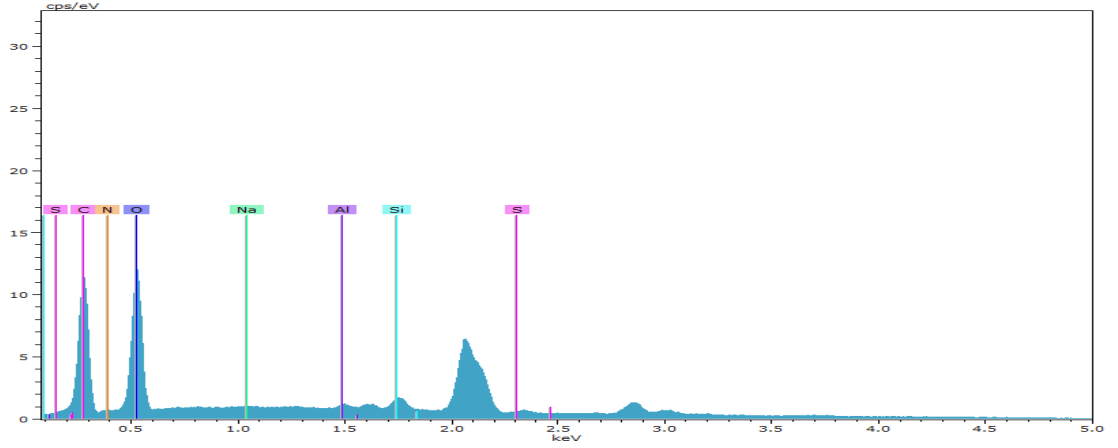
Çizelge 4.13. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon öncesi	Adsorpsiyon sonrası
	% Mol	
O	51.07	56.84
C	22,2	25,5
Si	15.68	10.21
Cl	9.84	-
Al	1.21	-
Na	-	5.1
N	-	2.35

Aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerinde adsorpsiyon öncesi elementel analizi sonuçları AC-C-Alg'ın yapısında O, C, Si, Cl ve Al olduğunu, adsorpsiyon sonrasında MM boyar maddesi yapısında bulunan N ve boya çözeltilisinde bulunan Na bileşenlerinin adsorbentin elementel analizi ile belirlendiği Çizelge 4.13'de görülmektedir. MM boyar maddesinin molekül yapısında bulunan bazı bileşenlerin adsorpsiyon sonrası AC-C-Alg'da gözlenmesi, MM'nin AC-C-Alg'a adsorplandığının bir göstergesidir.



Şekil 4.20. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu



Şekil 4.21. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon sonrası elementel analiz spektrumu

Çizelge 4.14. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon öncesi	Adsorpsiyon sonrası
	% Mol	
O	58.86	58.28
C	25.35	25.45
Si	9.67	12.87
Cl	3.62	-
N	0.98	1.24
Al	0.73	1.54
S	0.53	0.31
Na	-	0.73

Aktif karbon-kil-aljinat kompozit filmlerinde adsorpsiyon öncesi AC-C-Alg kompozit kürelerinde bulunan elementlere ek olarak S ve N elementlerinin bulunduğu, bu elementlerin filtre kağıdının yapısından kaynaklı olduğu belirlenmiştir [Maiyalagan, 2013]. Adsorpsiyon sonrası ise boya çözeltisinde bulunan Na bileşenlerinin adsorbent elementel analizi ile belirlendiği Çizelge 4.14'de görülmektedir.

4.5.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında FT – IR Analizleri

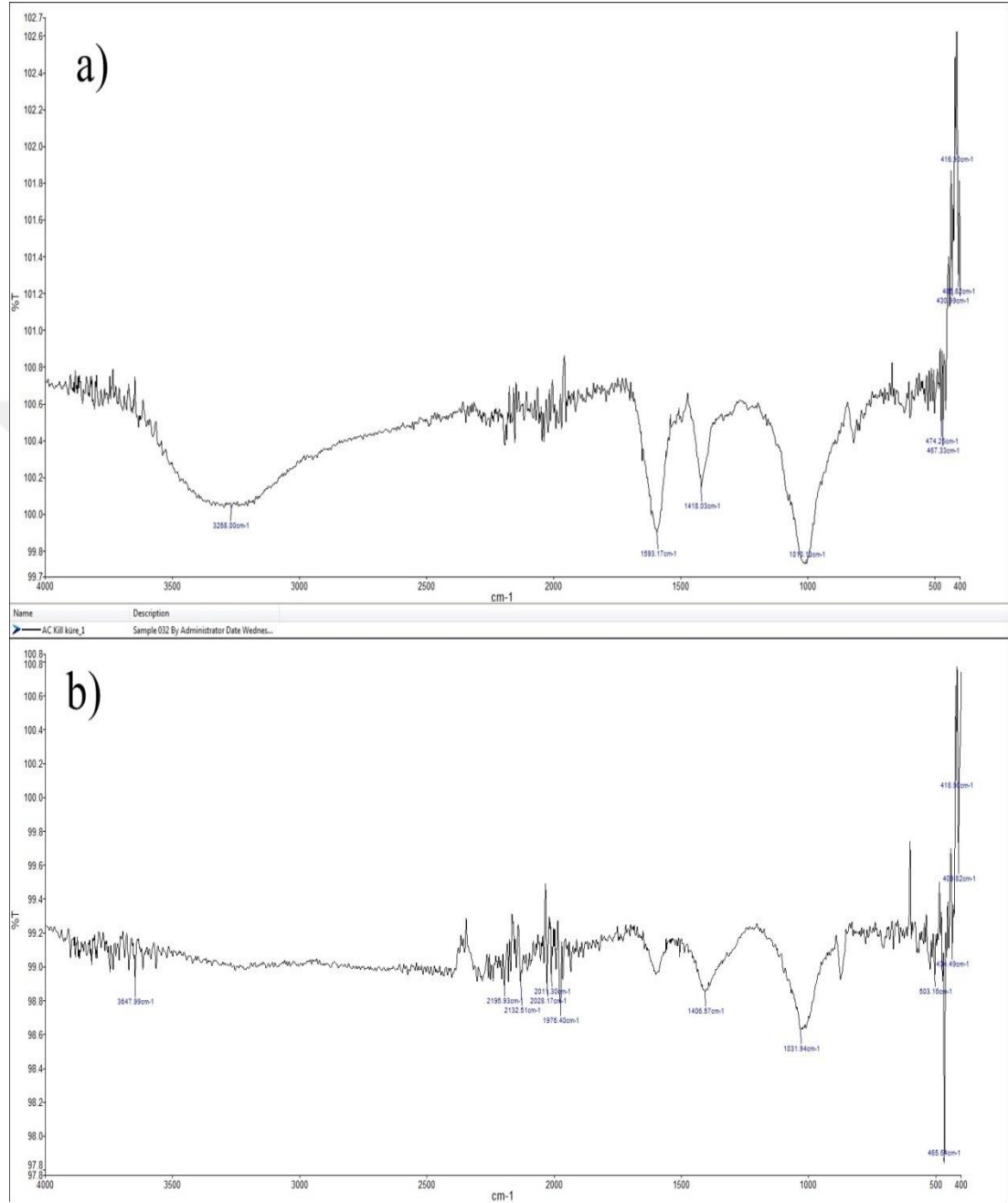
MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT – IR spektrumları Şekil 4.22'de, aktif karbon-kil-aljinat kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT – IR spektrumları da Şekil 4.23'de verilmiştir. Karakteristik FT – IR piklerinden belirlenen fonksiyonel gruplar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası piklerdeki farklılıklar Çizelge 4.15'de verilmiştir.

AC-C-Alg kompozit kürelerinin FT – IR spektrumunda, 3268 cm^{-1} 'de –OH gerilme bandına ait pik; 1593.17 cm^{-1} 'de karbon kaynaklı malzemelerdeki C=C gerilme bandından kaynaklanan pik; 1418.03 cm^{-1} 'de aljinattan kaynaklı COO^- gerilme bandına ait pik [Vecino, 2015] ve 1010.13 cm^{-1} 'deki pikin C=O ve O-C-O halkasından kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Spektrumunda 470 cm^{-1} ve 416 cm^{-1} aralığındaki piklerin küredeki killerden kaynaklı olan Si-O gerilme bağından kaynaklanmaktadır [Oladipo, 2014]. Benzer pik aralıkları ve sonuçları kompozit filmler için yapılan FT – IR spektrumunda da görülmüştür.

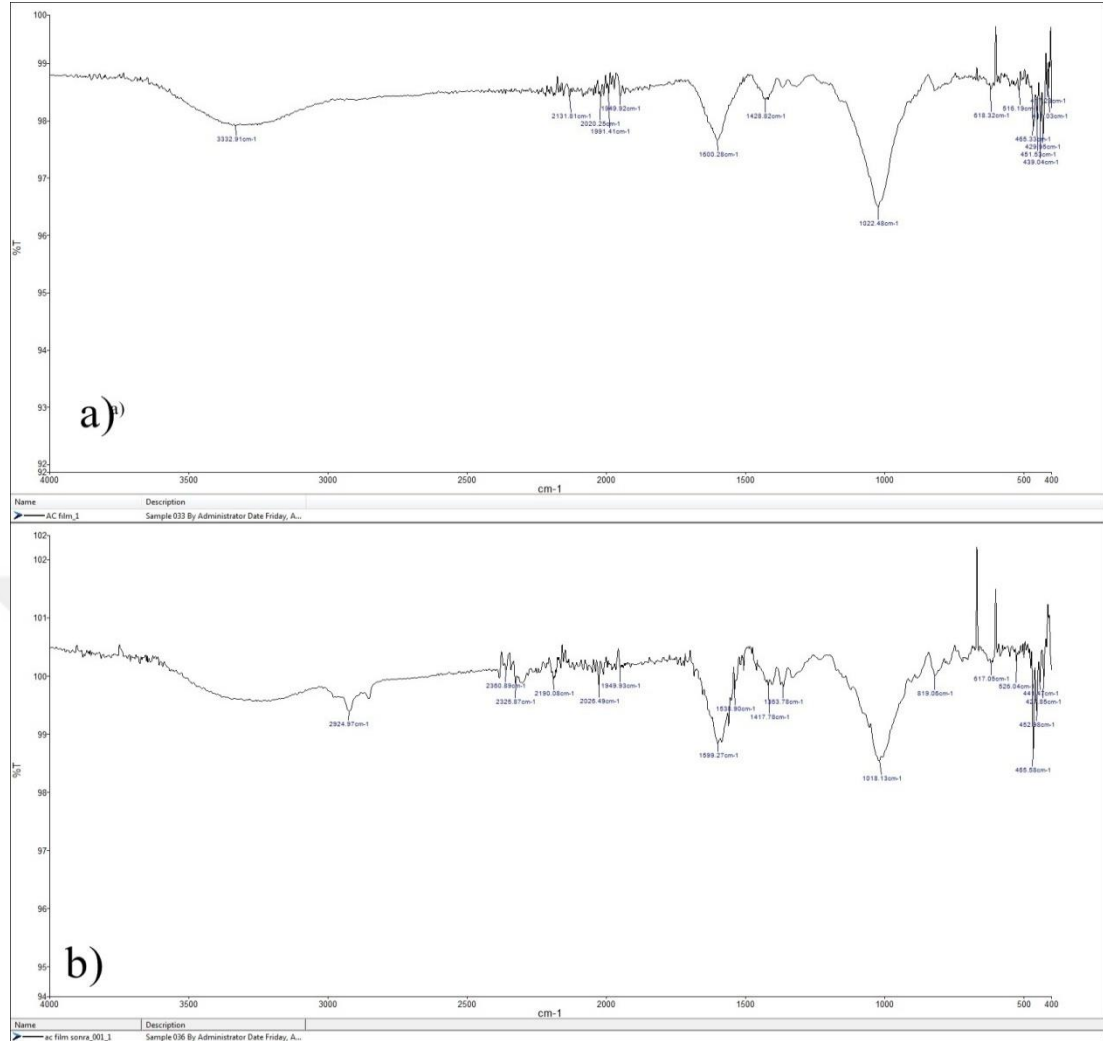
MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu sonrasında birçok fonksiyonel grup başka frekans aralığına kaymış ya da kaybolmuştur. Bu fark Çizelge 4.15'de gösterilmektedir. Fonksiyonel grupların kayması ya da kaybolması MM iyonlarının yüzey bölgeleriyle etkileşime girdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.15'e göre; adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen FT – IR spektrumlarında büyük bir değişim gözlenmemesi ve farklı pikler oluşmaması sonucu adsorpsiyon sonrası herhangi bir bağ kırılması ya da bağ oluşumu gözlenmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca bu durum, Dubinin – Radushkevich

izoterm modelinde elde edilen MM boyar maddesinin AC-C-Alg'a adsorpsiyonun fiziksel olduğunu doğrular niteliktedir.



Şekil 4.22. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi(a) ve adsorpsiyon sonrası(b) FT – IR spektrumları



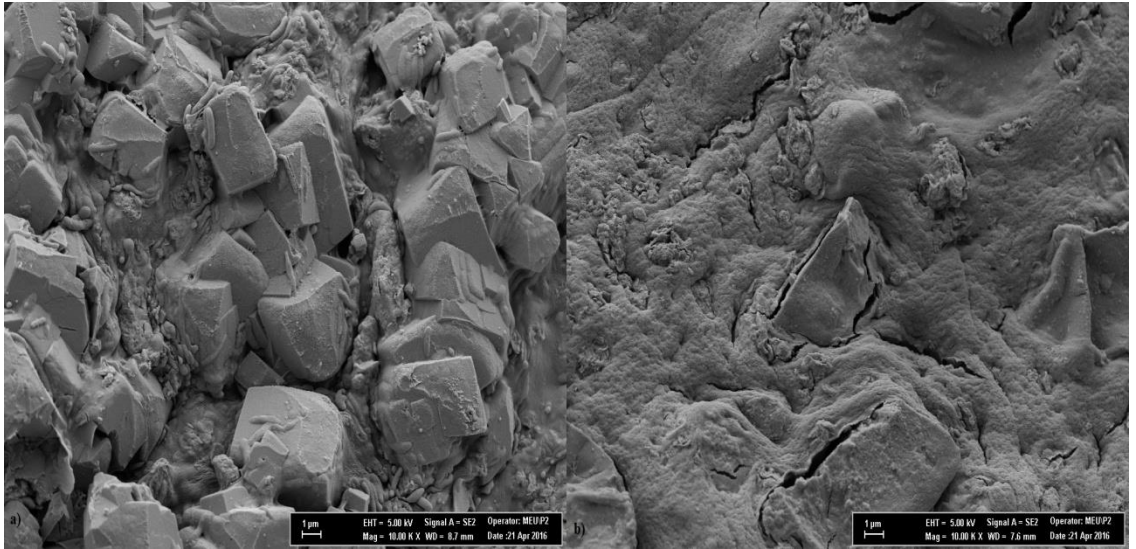
Şekil 4.23. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası(b) FT – IR spektrumları

Çizelge 4.15. AC-C-Alg kompozit kürelerinin FT – IR piklerinin detaylı gösterimi

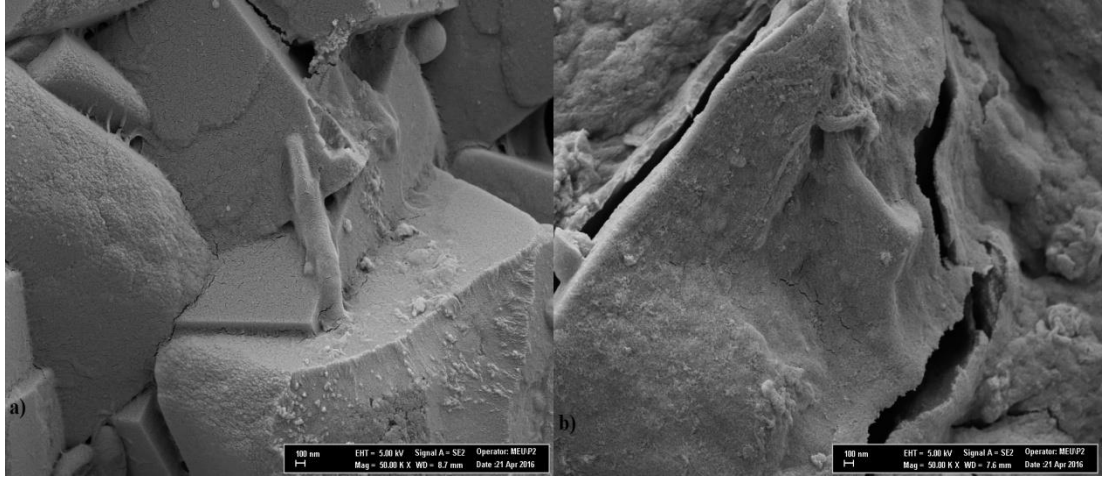
Frekans (cm ⁻¹)			Sorumlu Grup
Adsorpsiyon öncesi	Adsorpsiyon sonrası	Fark	
3268	-	-	-OH
1593.17	-	-	C=C
1418.03	1406.57	3.3	COO ⁻
1010.13	1031.94	0.9	C=O
474.25	503.16	28.83	Si-O
467.33	465.64	2.0	
430.99	434.49	0.81	
556.1	555.6	0.50	

4.5.3. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında SEM Analizleri

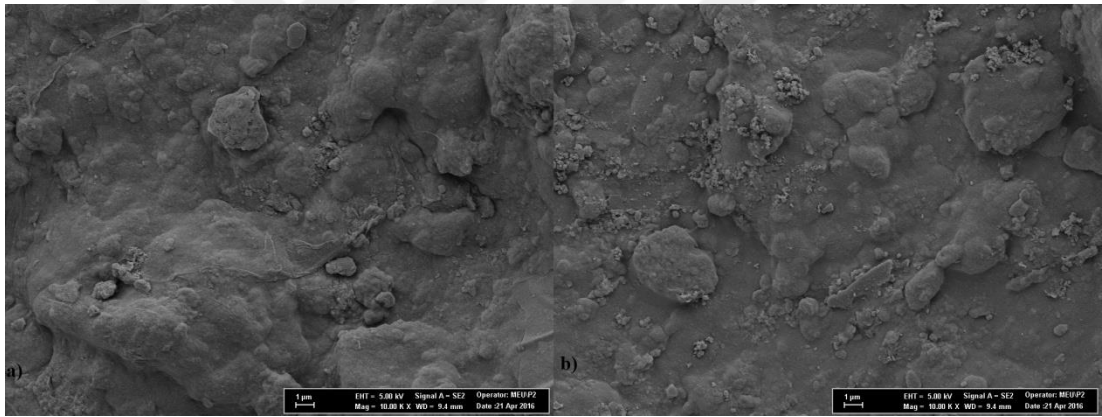
MM boyar maddesinin AC-C-Alg küreleri ve filmlerine adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Kürelerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında yapılan SEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.24 (10.000X) ve Şekil 4.25(50.000X)'de sunulmuştur. Filmlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında yapılan SEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.26 (10.000X) ve Şekil 4.27 (50.000X)'de sunulmuştur. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'den, adsorpsiyon öncesi gözenekli bir yapıya sahip olan kompozit kürelerin[Zhuang, 2016], adsorpsiyon sonrası gözeneklerinin boyar madde ile dolduğu görülmektedir. Gözeneklilik adsorbentin verimliliği açısından oldukça önemli bir özelliktir. Gözeneklilik, adsorbent içerisinde kütle transfer direncini azaltır ve düşük difüzyon direnciyle artan iç yüzey nedeni ile boya moleküllerinin gözeneklere difüzyonunu kolaylaştırır. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'den adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olan kompozit filmlerin, adsorpsiyon sonrası yüzeylerinin boyar madde ile dolduğu görülmektedir.



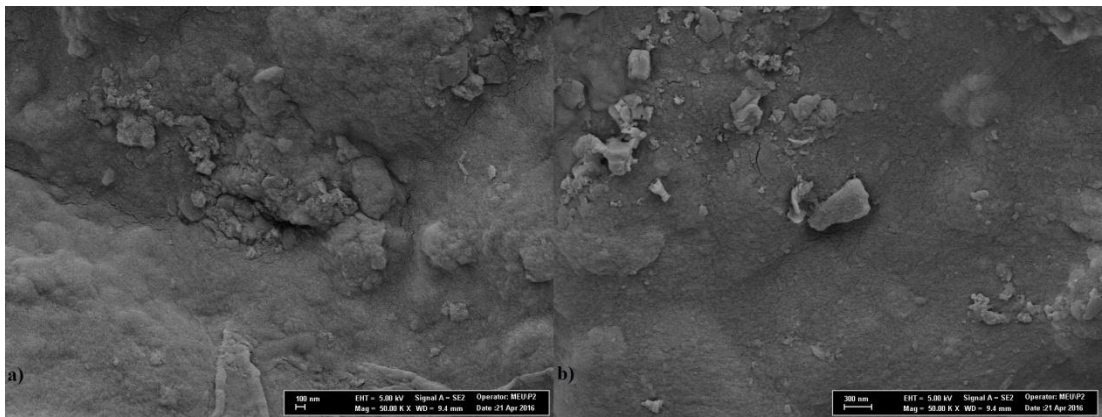
Şekil 4.24. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 10.000X SEM görüntüleri



Şekil 4.25. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 50.000X SEM görüntüleri



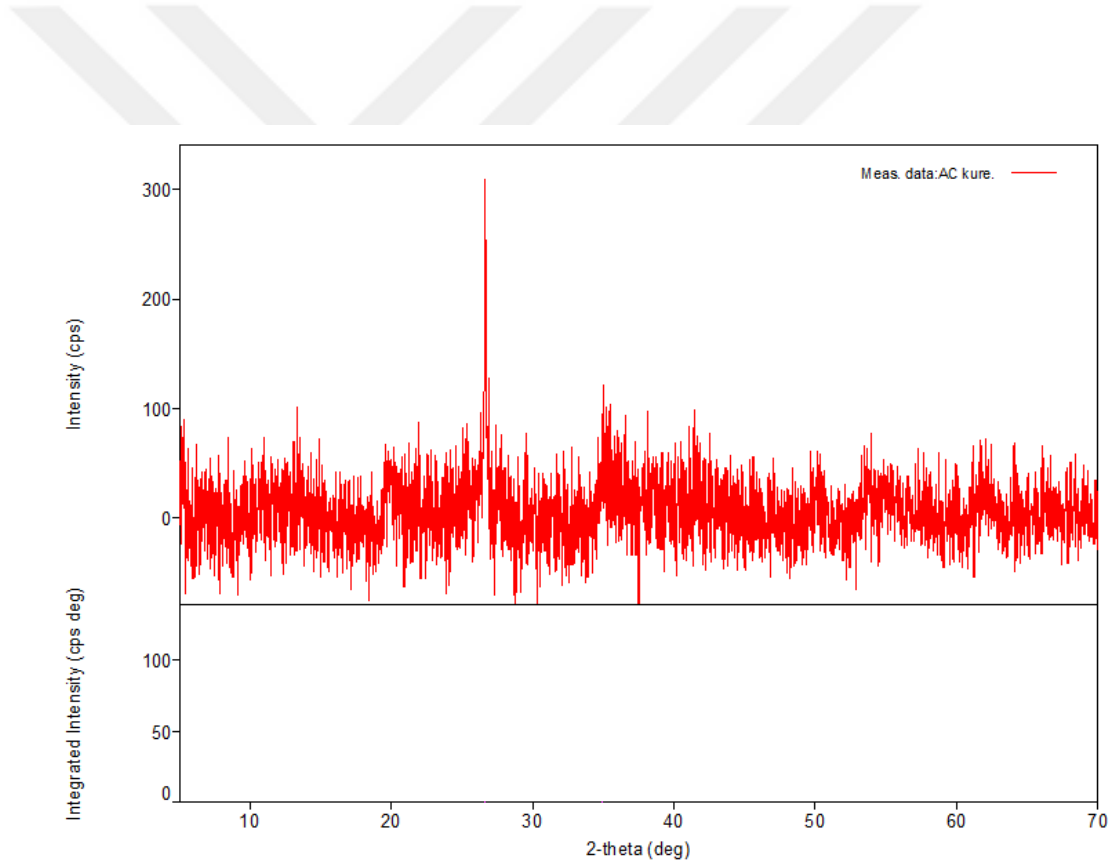
Şekil 4.26. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 10.000X SEM görüntüleri



Şekil 4.27. AC-C-Alg kompozit filmlerinin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) 50.000X SEM görüntüleri

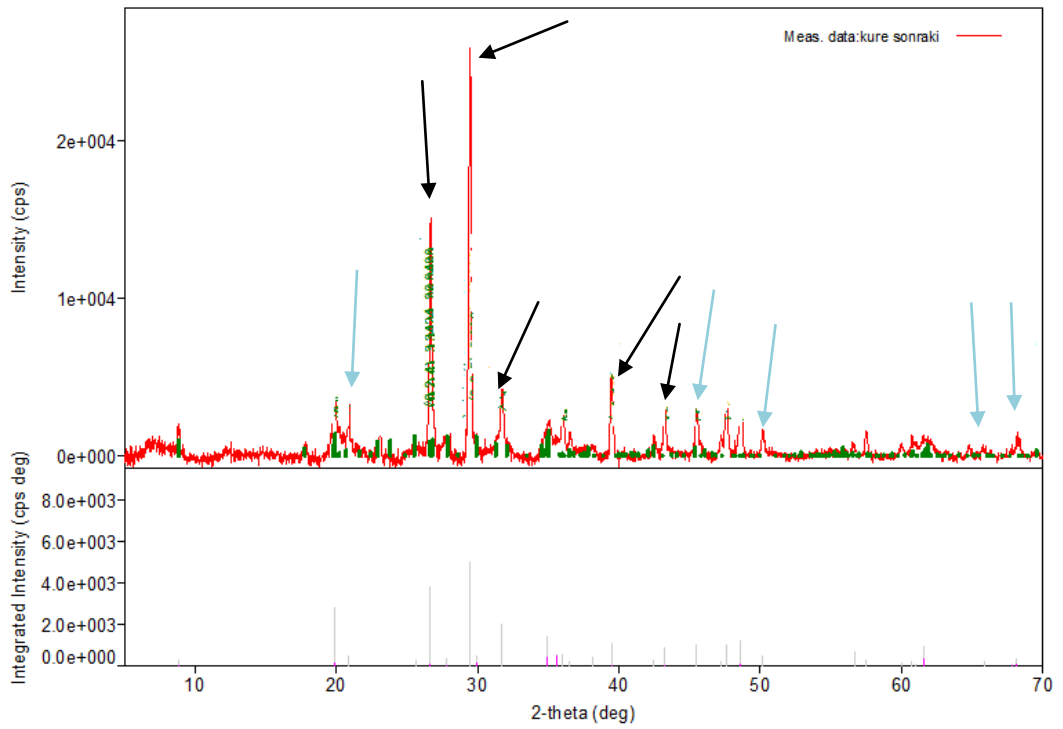
4.5.4. XRD Analizi

MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin fazlarının ve kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD (X Işını Difraktometresi) analizi spektrumları ait grafik Şekil 4.28’de verilmiştir. XRD analizinde tüm veriler 2θ değerinin $10 - 70^\circ$ aralığında elde edilmiştir. En yüksek karakteristik pik 2θ değerinin $26,632^\circ$ değerinde elde edilmiştir. Kompozit malzemenin yapısında bulunan geniş ölçüde elde edilen piklerin varoluşu, kristallerin küçük ya da yapısal olarak düzensiz olduğunu ya da her iki durumun geçerli olduğunu, kristal yapının dışında kompozit malzeme üzerinde amorf yapıdaki bölgelerin de söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon öncesi XRD analizleri

Adsorpsiyon sonrası AC-C-Alg kompozit kürelerinin fazlarının ve kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD (X Işını Difraktometresi) analizi spektrumları ait grafik Şekil 4.29’da verilmiştir. XRD analizinde tüm veriler 2θ değerinin $10 - 70^\circ$ aralığında elde edilmiştir. En yüksek karakteristik pik 2θ değerinin $29,477^\circ$ değerinde kuartz mineraline ait olan noktada elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası kompozit kürelerin kristal yapılarını koruduğu görülmektedir [Serezli, 2013].



Şekil 4.29. AC-C-Alg kompozit kürelerinin adsorpsiyon sonrası XRD analizleri

Şekil 4.29’da siyah oklar ile gösterilen pikler kompozit malzemedeki kalsiyum karbonat (CaCO_3) yapılarından kaynaklanan[Manjula, 2013], mavi ok ile gösterilen pikler ise kompozit malzemedeki kilde bulunan silisyum oksit (SiO_2) bileşiklerinden kaynaklanan pikleri göstermektedir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Metilen Mavisi (MM) boyar maddesinin aktif karbon-kil-aljinat kompozit kürelerine adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde incelenmiştir. AC-C-Alg kompozit kürelerine MM'nin adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge ve kinetik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve adsorbentin karakterizasyon çalışmaları yapılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- I. Literatürde, sentezde kullanılan aktif karbon, kil ve aljinat için daha önce boya adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Zorbay (2010), MM'nin aktif karbona adsorpsiyonunda yüzde giderimi % 97.52 olarak; Auta vd., (2012), MM'nin kil üzerine adsorpsiyonunda yüzde giderimi % 84 olarak; Hassan vd., (2010), MM'nin aljinata adsorpsiyonunda yüzde giderimi % 79 olarak verilmiştir.
- II. MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sı 10.0; başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L; 25°C sıcaklık; 1 g/L adsorbent derişimi ve 300 dakika temas süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan MM miktarı 92.53 mg/g, giderim yüzdesi ise %91.10 olarak bulunmuştur.
- III. MM'nin AC-C-Alg kompozit kürelerine adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin - Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; çalışılan adsorpsiyon sistemlerine ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir.
- IV. Langmuir izoterm modeline göre; AC-C-Alg kompozit kürelerinin 25°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesi 546.149 mg/g olarak belirlenmiştir.
- V. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda denge verilerinin Dubinin – Radushkevich izoterm modeline uygunluğu test edilmiş; MM'nin AC-

C-Alg'a adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den düşük olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol'den düşük olması, çalışılan adsorpsiyon sisteminde giderimin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

- VI. MM boyar maddesinin AC-C-Alg kompozit küreleri ile AC-C-Alg kompozit filmlerin adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılma sonucu kompozit kürelerin birim adsorbent kütlelerinde adsorpladığı boyar madde miktarının ve % giderim değerinin filmlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır.
- VII. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda kullanılan kompozit kürelerin karakterizasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT – IR; kristal yapı ve faz analizleri için XRD; yüzey analizleri için SEM; adsorbentlerin içeriklerinin belirlenmesi amacıyla da EDX analizleri yapılmıştır.
- VIII. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentin adsorpsiyon öncesinde FT – IR spektrumlarında oluşan piklerin sonrasında yapılan FT – IR spektrumlarında oluşan piklerden az da olsa kaymalar yaşandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, adsorbentin adsorpsiyon öncesi SEM görüntülerinde gözenekli bir yapıya sahip olduğu, adsorpsiyon sonucu gözeneklerde azalma gözlenmiştir. Bu durum MM'nin kompozit kürelere adsorbe olduğunu göstermektedir.
- IX. Adsorbentin elementel analiz (EDX) sonuçlarına göre; AC-C-Alg kompozit kürelerin yapısında C, O, Si, Cl, Al elementlerini içerirken; adsorpsiyon sonrasında boyar madde içeriğinde var olan elementler de (Na, N) adsorbentin EDX analizi ile görüntülenmiştir.
- X. Sulu ortamdan MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçların endüstriye uygulanabilmesi için öncelikle endüstriyel atık su ile denemelerin yapılması, ayrıca birden fazla bileşen içeren atık sular için verilerin yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir.

- XI. MM'nin AC-C-Alg'a adsorpsiyonunda daha iyi bir arıtım verimi sağlanabilmesi amacıyla, her biri bir denge kademesi olan art arda seri olarak bağlanmış birden fazla kesikli ünite içeren arıtım prosesi önerilebilir.
- XII. Doğal killerin, aktif karbon ve aljinat gibi diğer adsorbentlere göre ucuz olmaları ve bol bulunmaları bir avantajdır. Bu nedenle boyarmaddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda doğal kil yardımıyla sentezlenen adsorbent çalışmalarına ağırlık verilebilir.
- XIII. Yapay bir adsorbent olan aktif karbonun yüksek maliyeti ve diğer olumsuz özelliklerden dolayı bu çalışmada kullanılan aktif karbon-kil-aljinat kompozit küreleri birçok yapay adsorbente göre daha ucuz maliyetli olmasından dolayı seçilmiştir ve boyar madde gideriminde yüksek verim sağlanmıştır. Bu çalışma sonuçları kompozit adsorbent senteziyle ilgili çalışmalar yapılması gerektiğini göstermektedir.
- XIV. Tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok boyarmadde mevcuttur. Bu çalışmada katyonik boyarmadde olan metilen mavisi örneğine ait bulgular yer almaktadır. Sentezlenen kompozit kürelerin farklı kimyasal yapıdaki boyarmaddelerin adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılabilir.
- XV. Ülkemizde çevre kaynaklarının korunması için bu tip çalışmalara ağırlık verilmelidir. Atık su giderim tesislerinde maliyet düşürme çalışmalarının yanında, ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olmasına rağmen getirisi büyük önem arz eden üstün teknoloji ağırlıklı geri dönüşüm prosesleri geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Abak, H., “Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği”, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- Akçakaya, İ., “İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-5, 13-17, (2005).
- Akkaya, N.E., “Kurkuminin Sudaki Çözünürlüğünün Arttırılması Ultrases Ortamında Aljinat Kurkumin Kompleksleri Hazırlanması Ve Kürecik Eldesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2014).
- Akkaya, G., “Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi”, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 300 s., (2012).
- Aksoy Ö., “Sulu Çözeltiden Bazı Boyar maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi”, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Al-Duri, B., Mckay, G., “Basic dye adsorption on carbon using a solidphase diffusion model”, The Chemical Engineering Journal, 38: 23-31, (2008).
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., “The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth”, Journal of Environmental Management, 69, 229–238, (2003).
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. and Guan, C.T., “Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-A review”, Global Nest: the International Journal, 6, 3, 222-230, (2004).
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Celikçapa, S., Doğan, M., “ Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite”, J. Hazardous Mater., 116, 135-145, (2004).

- Alpaslan, M.N., Dölgen, D., İşgenç, M.F. ve Kınay, H.İ., "Atıksu arıtma tesislerinin tasarım ve proje kontrol esasları", TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayını, İzmir, (2004).
- Arslan G., "Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus Ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik Ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2013).
- Atun, G., Hisarlı, G., "Adsorption of carminic, a dye onto glass powder", Chem. Eng. J., 95, 241-249, (2003).
- Auta, M., and B. H. Hameed. "Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue." Chemical engineering journal 198: 219-227, (2012).
- Bakandritsos, A., Kouvelos, E., Steriotis, Th., and D. Petridis, "Aqueous and Gaseous Adsorption from Montmorillonite-Carbon Composites and from Derived Carbons", Langmuir, 21, 2349–2355, (2005).
- Banat, I., Nigam, P., Singh, D. And Marchant, R., "Microbial Decolorization Of Textile Dye-Containing Effluents: A Review", Biosource Technology, 58:217-227, (1996).
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi Yayınları, 482, 216 s, (1990).
- Benhouria, A., Islam, A., Boudiaf, H.Z., Boutahala, M., Hameed, B.H., "Calcium Alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue" Chemical Engineering Journal, 270: 621-630, (2015).
- Beyhan, M., "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141 s., (2003).
- Bilstad T., Membrane operations, Water Science and Technology, 36: 2-3, 17-24, (1997).

- Bozkan, H., "Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi", Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Brown, M.A., Ve Devito, S.C., "Predicting Azo Dye Toxicity", *Critical Reviews In Environmental Science And Technology*, 23: 249-324, (1993).
- Bulut, Emrah, Mahmut Özacar, and İ. Ayhan Şengil. "Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite." *Journal of Hazardous Materials* 154.1: 613-622, (2008).
- Chagas, N. V., Quinaia S. P., Anaissi F. J., Santos J. M., Felsner M. L., and Justi K. C., "Clay and charcoal composites: characterisation and application of factorial design analysis for dye adsorption.", *Chemical Papers*, 68.4: 553 - 563, (2014).
- Çınar, Ö., Çevre kirliliği ve kontrolü, Nobel yayın dağıtım A.Ş., 201 s. (2002).
- Çiçek, A., Çevre sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 266 s, (2002).
- Dadhaniya, P.V., Patel M.P., Patel R.G., "Removal of anionic dyes from aqueous solution using poly (Nvinyl pyrrolidone/2-(methacryloyloxyethyl) trimetyl ammonium chloride) superswelling hydrogels", *Polym. Bull.* 58, 359–369. (2007).
- Dağdelen, S., "Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması", Kilis 7Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., "Selective Adsorption Of Chromium In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abudantly Available Adsorbents", *Advances In Environ. Res.*, 6:533- 540, (2002).
- Demir, E., ve Yalçın, H., "Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım Ve Öngörüler." *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2): 70-79, (2014)
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon I. and Grulke, E., "Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L.R. (Ed.)", *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 27, 1–66, (2001).

- Doğan, M., Alkan, M., "Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32–41, (2003).
- El – Bindary, A., Diab M. A., Hussien M. A., El - Sonbati A. Z., and Eessa A., "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto polyacrylonitrile/activated carbon composite.", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2014).
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E. *Denel organik kimya*, 4.Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, 835 s., Ankara, (2001).
- Erduran, N., "Poli(2,5 - Dihidro - 2,5 - Dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu Ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi", Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, (2010).
- Erkut, E., "Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).
- Erkurt F. E., "Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- Erkut, E., "Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi", Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 139 s., (2008).
- Eserci, D. "Alümina, Zirkonya Ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu Ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması." Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara,(Danışman: Prof. Dr. H. Canan Cabbar). *Gardenfors U, Bignert A, Carell B, Forberg S, Mutvei H, Westermarck T.(1993). Biotechnology* 27.4: 367-379, (2007).
- Gezen, M.C., "Tekstil boyarmaddelerinin incelenmesi", *Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi*, 169; 32-33, (2007).

- Gomez- Serrano, V., J. Pastor- Villegas and A. Perez- Florindo, C.D. Vale, C.V. Calahorro, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon , J. Analytical and App. Pyrolysis 36 71-80, (1996).
- Gómez-Pastora, J., Bringas, E. and Inmaculada Ortiz, I., "Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications", *Chemical Engineering Journal*, 256, 187–204, (2014).
- Gök C., "Uranyum Ve Toryumun Adsorpsiyonu İçin Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması Ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi", Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., "Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery", *Drug Discovery Today*, 7: 569-578 (2002).
- Gülen, J., And Zorbay, F., "Boyar Madde Giderimi." Ukmk (2011).
- Gürbüz, G. M., "Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının *Enteromorpha prolifera*' ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 149 s., (2006).
- Güven, O., Şen, M., "Preparation of characterization of poly(N-vinyl-2-prolidone) hydrogels", *Polymer*, 7634-7652 (2001).
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J., "Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree's Leaves", *Journal of Hazardous Materials*, 141:156-162, (2007).
- Hassan, A. F., A. M. Abdel-Mohsen, and Moustafa MG Fouda. "Comparative study of calcium Alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption." *Carbohydrate polymers* 102: 192-198, (2014).
- Hayashi, J., T. Horikawa, K. Muroyama and V.G. Gomes, "Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization", *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 63-68, (2005).

- Ho, Y.S., Wang, C.C., "Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ions Onto Tree Fern". *Process Biochem.*, 39:759-763, (2004).
- Ho, Y.S. and McKay, G., "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*", 38, 1047–1061, (2003).
- Hosono M., Arai M., Yamamoto I., Shimizu K. and Sugiyama M., "Decoloration and Degradation of Azo Dye in Aqueous Solution of SuperSaturated with Oxygen by Irradiation of High-Energy Electron Beams", *Applied Radiation and Isotopes*,44: 1199-1203, (1993).
- Huglin, M.B., Zakarai, M.B., "Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gama irradiation", *Journal of Applied Polymer Science*, 31: 457-475 (1986).
- Huren, A., Yi, Q., Xiasheng, G. and Walter, Z.T., "Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic–oxic system", *Chemosphere*, 33, 2533–2542, (1996).
- Hu, Q., Qiao, H., Haghseresht, S. Z., Wilson F., M.A. and Lu, G. Q., "Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 733-738, (2006).
- İşbir, E.G. ve Açma, B., "Kentleşme ve çevre sorunları", *Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları*, 224 s., (2005).
- Jain, A.K. and Gupta, V.K., Bhatnagar and Suhas, A., "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes", *Journal of Hazardous Materials*, B101, 31–42, (2003).
- Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W. and Wang, Z., "Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes", *Water Research*, 33, 881–884, (1999).
- Kapdan, I., Kargı, F., "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi", *Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences*, 24:161-169, (1998).
- Karaçetin, G., "Fındık Çotanağından Çinkoklorür ile Hazırlanan Aktif Karbon ile Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu", *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 86 s., (2011).

- Karakuş, S., “Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi”, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 207 s., (2011).
- Karapınar, İ. ve Kargı, F., “Atıksulardan boyarmaddelerin adsorpsiyonla giderimi”, Çevre Bilimleri, 4, 1-7, (1996).
- Kasgoz, H., “New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions”, Polym. Bull. 56, 517–528, (2006).
- Kayacan, S., “Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s, (2007).
- Kertmen, M., “Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2006).
- Kim J.W., M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn and Y.S. Kwon, Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion, J. Hazardous Materials B85 301-315, (2001).
- Koca, Ö., “İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi”, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97s, (2005).
- Kocabıyık, B., “Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu”, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2013).
- Kocaer, F. O. , ve Alkan, U. , “Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, (2002).
- Kocataş, A., “Ekoloji ve çevre biyolojisi”, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, 51, 564 s, (1999).

- Kumar, K. V., Ramamurthi V. and Sivenesan S., "Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* a freshwater Algae", *Dyes and Pigments*, 69: 210 - 223, (2006).
- Kumar, M., Tamilarasan, R., Sivakumar, V., "Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/Alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies" *Carbohydrate Polymers*, 98: 505-513, (2013).
- Kurşun F., "Sodyum Aljinat Üzerine İtakonik Asit Aşılması Ve Aşı Kopolimerlerin İlaç Salım Sistemlerinde Kullanılması", Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- Lago, R., "Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves", *Chemical Engineering and Processing*, 46, 614-622, (2014).
- Li, J.T., Li, B.L., Wang, H.C., Bian, X.B., Wang, X.M., "A wormhole structured mesoporous carbon with superior adsorption for dyes", *Carbon*, 49, 1912 – 1918, (2011).
- Lin, Y. H., Liang H. F., Chung C. K., 'Physically crosslinked Alginate/N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs', *Biomaterials*, 26: 2105-2113, (2005).
- Liu, Feng, et al. "Fast removal of methylene blue from aqueous solution using porous soy protein isolate based composite beads." *Chemical Engineering Journal* 287: 410-418, (2016).
- Liu X and Zhang L. "Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies", *Powder Technology*, 277: 112-119, (2015).
- Lorenc-Grabowska, Ewa, and Grażyna Gryglewicz. "Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon." *Dyes and Pigments* 74.1: 34-40, (2007).
- Lua A.C. and J. Guo, "Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 179: 151-162, (2001).

- Mahdavinia, G.R., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., Zohuriaan, M.J., "Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co- acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties", *European Polymer Journal*, 40: 1399-1407 (2004).
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C., "Adsorption of textile dyes on *Pine Cone* from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Desalination*, 268(1), 117-125, (2011).
- Maiyalagan, T., Karthikeyan, S., "Film-pore diffusion modeling for sorption of azo dye on to exfoliated graphitic nanoplatelets", *Indian Journal of Chemical Technology*, 20(1), 7-14, (2013).
- Manjula, Bandla, et al. "Preparation and Characterization of Sodium Alginate–Based Hydrogels and Their In Vitro Release Studies." *Advances in Polymer Technology* 32.2 (2013).
- Mckay, G., "Waste Colour Removal From Textile Effluents". *Am. Dyes. Rep.* 68: 29-36, (1979).
- Mckay, G., Otterburn, Ms., Sweeney, Ag., "The Removal of Clour From Effluent Using Various Adsorbents – Silica Rate Processes". *Water Research*, 14: 15-20, (1980).
- McMullan, G., Banat, I.M., Meehan, C., Kirby, N., Nigam, P., Smyth, W.F., Marchant, R., Microbial decolorization of textile dyes present in textile industries effluent. In: *Proceedings of the Industrial Waste Technical Conference*, Indianapolis, USA, 1-16, (2001).
- Mittal, Hemant, and Suprakas Sinha Ray. "A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite." *International journal of biological macromolecules* 88: 66-80, (2016).
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Waeijena, A.H., Berry, R.M. and Tam K.C. "Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulosenanocrystal-Alginate hydrogel beads in fixed bed columns", *Carbohydrate polymers*, 136: 1194–1202, (2015).

- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. and Pittman, Jr.C.U., "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent", A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202, (2014).
- Moon, H., J.Lee, W.K., "Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber", *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume,96: 162-171, (1983).
- Montanher, S.F., Oliveira, E.A. and Rollemberg, M.C., "Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran", *Journal of Hazardous Materials*, B117, 207–211, (2005).
- Nas, M.Z., "Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi", Yüksek Lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 105 s, (2006).
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., "Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dyeadsorbed Agricultural Residues", *Bioresour. Technol.* 72: 219-226, (2000).
- Oladipo, Akeem Adeyemi, and Mustafa Gazi. "Enhanced removal of crystal violet by low cost Alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique." *Journal of Water Process Engineering* 2: 43-52, (2014).
- Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surfaces*" A: Physicochemical and Engineering Aspects, 277, 90-97, (2006).
- Özer A., Akkaya G., Turabik M., "The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*", *Dyes and Pigments*, 71 (2006) 83–89, (2005).
- Öztürk, İ., "Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları", *Su Vakfı Yayınları*, 320 s, (1999).
- Pearce et al., 2003; Pearce, C.I., Lloyd, J.R. and Guthrie, J.T., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58, 179- 196, (2003).

- Resmi Gazete, "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği", Sayı:25687, 31 Aralık 2004.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247- 255, (2001).
- Sayılı, G., "Modifiye edilmiş silica kaplı manyetik nanopartiküllerin hazırlanması ve adsorbent olarak kullanılması", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 87s, (2011).
- Serezli, Ramazan, and Ahmet Tabak. "Ünye Bentoniti Ile Sulu Ortamdan Amonyum (NH₄) Adsorpsiyonu." *Ekoloji* 22.87: 35-42, (2013).
- Shichi, T. Takagi, K. "Clay minerals as photochemical reaction fields", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1, 113–130, (2000).
- Sülkü, A.S., "Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi", *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 151 s., (2012).
- Şahin, Y., *Kompozit Malzemelere Giriş*, Seçkin Yayıncılık San. ve Tic. A.Ş., Ankara, 424s, (2006).
- Tamilarasan, R., Kumar, M., Sivakumar, V., "Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using Prosopis Juliflora carbon/Ca/Alginate polymer composite beads" *Carbohydrate Polymers*, 92: 2171-2180, (2012).
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B.M., "Anticancer drug release poli(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels", *Radiation Physics and Chemistry*, 73: 340-345 (2005).
- Tüfekçi, N., Sivri, N. and Toroz, İ., "Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge limits by water quality standards", *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7, 97-103, (2007).
- Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. and Orhon, D., "Color removal from textile wastewaters", *Water Science and Technology*, 34, 11, 9 -16, (1996).

- Türk, H. ve Tay, T., Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayrımında Kullanılmalarının Araştırılması, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye, (2005).
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Sayısı: 25687, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004.
- Uslu, O. ve Türkman, A., Su kirliliği ve kontrolü, T.C.Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, 364 s, (1987).
- Uysal, R., "Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyarmaddesinin Giderimi için Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması" Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 189 s., (2010).
- Uzunoğlu(a), D., "Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit İle Acid Blue 121 Boyar maddesinin Adsorpsiyonu", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 147s., (2014).
- Uzunoğlu(b), D., et al. "The single batch biosorption of copper (II) ions on *Sargassum acinarum*." *Desalination and Water Treatment* 52.7-9: 1514-1523, (2014).
- Üner, B., Su kirliliği, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 s, (1999).
- Vecino, X., et al. "Study of the physical properties of calcium alginate hydrogel beads containing vineyard pruning waste for dye removal." *Carbohydrate polymers* 115: 129-138, (2015).
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chris W.K and Saint C.C, "Adsorption of congo red by three Australian kaolins" *Applied Clay Science* 43, 465-472, (2009).
- Vu D.,Li Z., Zhang H., Wang W., Wang Z., Xu X., Dong B., Wang C., "Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO₂ nanofibers prepared via electrospinning", *Journal of colloid and interface science*, 367.1: 429 - 435, (2012).

- Walter J. Adsorption theory, concepts, and models; adsorption technology (Ed: Sle, ko, F), marcel Dekker, INC. , New York And Basel, 1-7, (1985).
- Wang, Yizhe, Wenbo Wang, and Ai Qin Wang. "Efficient adsorption of methylene blue on an Alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay." *Chemical engineering journal* 228: 132-139, (2013).
- Weber J. R. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley Interscience. 640p., USA, (1972).
- Weng, Chih-Huang, and Yi-Fong Pan. "Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay." *Journal of Hazardous Materials* 144.1: 355-362, (2007).
- Xue T., Gao Y., Zhang Z., Umar A., Yan X., Zhang X., and Wang Q., "Adsorption of acid red from dye wastewater by Zn₂Al - NO₃LDHs and the resource of adsorbent sludge as nanofiller for polypropylene.", *Journal of Alloys and Compounds*, 587: 99 - 104, (2014).
- Yıldırım, E., "Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2003).
- Yıldız, N., "Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu", A.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri, 20020745011, 95 s, (2004).
- Yılmaz, N., "Doğal kil minareli bentonit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tez,, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95s, (2007).
- Yue Z., C.L. Mangun and J. Economy, Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers, *Carbon* 40 1181-1191, (2002).

Zhuang, Yuan, et al. "Batch and column adsorption of methylene blue by graphene/Alginate nanocomposite: Comparison of single-network and double-network hydrogels." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4.1, 147-156, (2016).

Zou, W., Bai, H., Gao, S, and Li K., "Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode", *Korean J. Chem. Eng.*, 30(1), 111-122 (2013).



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: ONUR GÜRKAN ELBAĞLI

Doğum Tarihi:24/10/1988

Öğrenim Durumu:Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen	Fitnat Nuri Tekerekoğlu Anadolu Lisesi	2002-2006
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2010-2014
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2014-2016

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. USLU A. B., ELBAĞLI G. ve ŞEN Y.,UZUNOĞLU D. ve ÖZER A.,“Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Muz Kabuğuna Kesikli Sistemde Adsorpsiyonunun Araştırılması”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).
2. ELBAĞLI O.G, ve ÖZER A., “Aktif Karbon-Kil-Aljinat Kompozit Malzemesinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Adsorbent Özelliklerinin Belirlenmesi: Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunun Araştırılması”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir İleri teknoloji Üniversitesi/İzmir, (2016).