

**PROCION RED MX-5B (Reactive Red 2) BOYAR
MADDESİNİN SARDALYA BALIĞI
(*Sardina pilchardus*) PULUNA ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

ONUR ÜNLÜ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2016**

**PROCION RED MX-5B (Reactive Red 2) BOYAR
MADDESİNİN SARDALYA BALIĞI
(*Sardina pilchardus*) PULUNA ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

ONUR ÜNLÜ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2016**

Onur ÜNLÜ tarafından Prof. Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan “ Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) Boyar Maddesinin Sardalya Balığı (*Sardina pilchardus*) Puluna Adsorbsiyonunun 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

Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN

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

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/08/2016 tarih ve 2016-31/865 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

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

**PROCION RED MX-5B (Reactive Red 2) BOYAR MADDESİNİN
SARDALYA BALIĞI (*Sardina pilchardus*)
PULUNA ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

ONUR ÜNLÜ

ÖZ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sular ile alıcı ortama verilen ticari ismi Procion Red MX-5B olan Reactive Red 2 boyar maddesinin (RR2) Sardalya Balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 25°C, başlangıç boyar madde derişimi 400 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 mg/L olarak belirlenmiştir.

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich (D – R) izoterm modelleri uygulanmış; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu dengesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Sardalya balığı pulunun Reactive Red 2 boyar maddesini maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi Langmuir izoterm modelinden 303 mg/g olarak belirlenmiştir. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda denge verilerinin D – R modeline uygulanması ile adsorpsiyon serbest enerji değerinin 8 kJ/mol'den düşük olduğu; dolayısıyla RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiği verilerine yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmış; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, RR2'nin SBP ile gideriminde adsorpsiyona iç ve dış kütle aktarımının etkili olduğu belirlenmiştir. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler değerlendirilmiş; adsorpsiyona ait ΔH , ΔG ve ΔS gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonun ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişim olmaksızın yürüyen ($\Delta S < 0$) bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentın adsorpsiyon öncesi ve sonrasında karakterizasyonu için SEM, FT – IR, XRD ve EDX analizleri yapılmış ve bulgular karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorbent Karakterizasyonu, Atık Değerlendirilmesi, Sardalya Balığı (*Sardina pilchardus*) Pulu, Balık Pulu, Procion Red MX-5B, Reactive Red 2

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

INVESTIGATION OF ADSORPTION ONTO EUROPEAN PILCHARD SCALE (*Sardina pilchardus*) OF PROCION RED MX-5B DYESTUFF

ONUR ÜNLÜ

ABSTRACT

In this study, the adsorption of commercially name as Procion Red MX-5B Reactive Red 2 (RR2) dyestuff used to textile industry and given into receiving environment with wastewater onto European Pilchard (*Sardina pilchardus*) scales (SBP) was investigated in a batch system. The optimum environmental conditions in RR2 adsorption onto SBP were determined as 2.0 initial pH, 25°C temperature, 400 mg/L initial dye concentration and 1.0 g/L adsorbent concentration.

Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich (D – R) isotherm models were applied in order to be correlated the equilibrium data of RR2 adsorption onto SBP, it was observed that the experimental data of RR2 adsorption onto SBP been in accordance with Langmuir isotherm model. The maximum monolayer adsorption capacity from Langmuir isotherm model determined as 303 mg/g of RR2 adsorption onto SBP. The adsorption rest energy was found smaller than 8 kJ/mol with equilibrium data applying D – R isotherm model in RR2 adsorption onto SBP, because of that RR2 adsorption onto SBP was determined as physically.

Pseudo first order and pseudo second order kinetic models were applied to kinetic data of RR2 adsorption onto SBP; it was concluded that the kinetic of RR2 adsorption onto SBP fitted better than pseudo second order kinetic model and also the interparticle and external diffusion were effective in the actual adsorption of RR2 removal onto SBP. The thermodynamic parameters such as ΔH , ΔG and ΔS were determined by evaluating of data at different temperature in RR2 adsorption onto SBP process were exothermic ($\Delta H < 0$), spontaneous ($\Delta G < 0$) and systems occurring without any structural changes on solid/solution interface ($\Delta S < 0$).

SEM, FT – IR, XRD and EDX analyses were carried out of the characterization of the used adsorbent before and after adsorption and the findings were compared.

Keywords: Adsorption, Characterization of Adsorbent, Waste Utilization, European Pilchard (*Sardina pilchardus*) Scale, Fish Scale, Procion Red MX-5B, Reactive Red 2

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim hayatımda; bilgi, öneri ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman örnek alacağım, saygı değer 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 başta Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU olmak üzere değerli Araştırma Görevlisi ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

Burada olmamı sağlayan ve benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili annem Hülya ÜNLÜ, babam Turgay ÜNLÜ ve kardeşim Pelin ÜNLÜ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. SU VE SU KİRLİLİĞİ	2
2.2. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN SEBEP OLDUĞU KİRLİLİKLER	3
2.2.1. Fiziksel kirlilik	3
2.2.2. Kimyasal kirlilik	3
2.2.3. Biyolojik kirlilik	4
2.2.4. Radyoaktif kirlilik	4
2.3. ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ	4
2.3.1. Fiziksel arıtım	5
2.3.2. Kimyasal arıtım	6
2.3.3. Biyolojik arıtım	7
2.4. SUYUN KALİTE ÖLÇÜTLERİ VE ATIK SU STANDARTLARI	8
2.5. BOYAR MADDELER, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ	14
2.5.1. Boya ve Boyar Maddenin Tanımı	14
2.5.2. Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri	15
2.5.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	16
2.5.3.1. Katyonik yapılu boyar maddeler	17
2.5.3.2. Anyonik yapılu boyar maddeler	17
2.5.3.3. İyonik olmayan boyar maddeler	18
2.5.4. Boyar Madde İçeren Atık suların Arıtım Yöntemleri	18
2.5.4.1. Fiziksel yöntemler	19
2.5.4.2. Kimyasal yöntemler	20
2.5.4.3. Biyolojik yöntemler	21
2.4. ADSORPSİYON	22
2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon	25
2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon	26

2.4.2.1. İyonik adsorpsiyon	27
2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	27
2.4.3.1. Sıcaklık.....	27
2.4.3.2. Çözücü – çözünen.....	28
2.4.3.3. Adsorbent özellikleri	28
2.4.3.4. Karıştırma hızı	28
2.4.3.5. Ortam pH'ı	28
2.4.3.6. Adsorbent molekülünün büyüklüğü.....	29
2.4.3.7. Temas süresi	29
2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi	29
2.4.4.1. Langmuir izoterm modeli	31
2.4.4.2. Freundlich izoterm modeli	34
2.4.4.3. Temkin izoterm modeli	35
2.4.4.4. Dubinin – Raduskevich izoterm modeli	37
2.4.4. Adsorpsiyon Mekanizması	38
2.4.4.1. Yalancı birinci mertebeli kinetik model.....	39
2.4.4.2. Yalancı ikinci mertebeli kinetik model.....	40
2.4.4.3. Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli	41
2.4.4.4. Boyd tanecik dışı difüzyon modeli	42
2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	43
2.4.6. Boyar Madde Adsorpsiyonu ile ilgili Yapılan Çalışmalar.....	44
3. MATERYAL – METOT	51
3.1. KESİKLİ SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	51
3.1.1. Adsorbent Seçimi	51
3.1.2. Adsorbentin Hazırlanması	52
3.1.3. Adsorbentin İzoelektrik Noktasının Belirlenmesi.....	52
3.1.4. Adsorbentin Karakterizasyonu	53
3.1.5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	54
3.1.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri	55
3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	55
3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	55
3.2.2. İzotermilerin Oluşturulması.....	56
3.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	56
3.2.4. Adsorpsiyona Kütle Aktarımının Etkisinin Belirlenmesi	56
3.2.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi	57
3.2.5. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Denge Parametrelerinin Belirlenmesi.....	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1. OPTIMUM ADSORPSİYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ	58
4.1.1. Temas Süresi.....	58

4.1.2. Başlangıç pH'sı ve İzoelektrik Noktanın tayini	60
4.1.3. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi	63
4.1.4. Sıcaklığın Etkisi	66
4.1.5. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	69
4.2. ADSORPSİYON DENGESİNİN MODELLENMESİ	72
4.2.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	72
4.2.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	75
4.2.3. Temkin İzoterm Modeli.....	76
4.2.4. Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli.....	78
4.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ	80
4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli.....	80
4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli.....	82
4.4. ADSORPSİYONA KÜTLE TRANSFERİNİN ETKİSİ	84
4.4.1. Weber – Morris Modeli	85
4.4.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli	88
4.5. TERMODİNAMİK ÇALIŞMALAR.....	89
4.6. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALAR.....	91
4.6.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Elementel Analizi	92
4.6.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında FT – IR Analizleri	93
4.6.3. Adsorpsiyon Öncesi XRD Analizi	95
4.6.4. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında SEM Analizleri	96
4.6.5. Sardalya balığı (<i>Sardina pilchardus</i>) Pulunun Adsorpsiyon / Desorpsiyon Dengesinin Araştırılması.....	98
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR.....	103
ÖZ GEÇMİŞ.....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu	25
Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	31
Şekil 2.3. Maksimum doyma noktasında yüzeyde adsorplanan madde miktarı	32
Şekil 2.4. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli grafiği	33
Şekil 3.1. Sardalya balığı (<i>Sardina pilchardus</i>) ve pulları.....	51
Şekil 3.2. Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesi molekül yapısı	54
Şekil 4.1. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	59
Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç RR2 derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	61
Şekil 4.3. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç RR2 derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0g/L; temas süresi: 240 min)	61
Şekil 4.4. Katı ekleme metodu ile SBP'nin izoelektrik noktasının belirlenmesi	62
Şekil 4.5. Farklı boyar madde derişimlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L).....	64
Şekil 4.6. Başlangıç boyar madde derişiminin RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda etkisi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	64
Şekil 4.7. Farklı sıcaklık değerlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L).....	66
Şekil 4.8. Sıcaklığın RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	67
Şekil 4.9. Farklı adsorbent derişimlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C).....	70

Şekil 4.10. Adsorbent derişiminin SBP'ye adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 240 min)	70
Şekil 4.11. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm doğruları (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	72
Şekil 4.12. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	75
Şekil 4.13. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Temkin izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	76
Şekil 4.14. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	78
Şekil 4.15. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	80
Şekil 4.16. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L).....	81
Şekil 4.17. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L).....	82
Şekil 4.18. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	83
Şekil 4.19. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	86

Şekil 4.20. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli iç kütle aktarım doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	87
Şekil 4.21. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	88
Şekil 4.22. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı ln(Kc) doğrusu (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	89
Şekil 4.23. Sardalya balığı (<i>Sardina pilchardus</i>) pulunun adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) görünümü	91
Şekil 4.24. SBP'nin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu	92
Şekil 4.25. SBP'nin adsorpsiyon sonrası elementel analiz spektrumu	92
Şekil 4.26. SBP için (a) adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası (b) FT – IR spektrumları.....	94
Şekil 4.27. SBP'nin adsorpsiyon öncesi XRD spektrumları.....	95
Şekil 4.28. SBP'nin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) SEM görüntüleri. 96	
Şekil 4.29. SBP'nin adsorpsiyon öncesinde (c) ve sonrasında (d) SEM görüntüleri. 97	
Şekil 4.30. Başlangıç pH'sı ile desorpsiyon veriminin değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	99
Şekil 4.31. SBP'nin tekrar kullanım ile adsorpsiyon/desorpsiyon verimlerinin değişimi ($pH_{\text{desorpsiyon}}: 12$; $pH_{\text{adsorpsiyon}}: 2.0$; sıcaklık: 25°C; başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L)	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Atık su arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler ve avantaj/dezavantajları.....	7
Çizelge 2.2. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye).....	10
Çizelge 2.3. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)....	11
Çizelge 2.4. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).....	11
Çizelge 2.5. Sektör: Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)12	
Çizelge 2.6. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	12
Çizelge 2.7. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	13
Çizelge 2.8. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri).....	13
Çizelge 2.9. Boyar maddelerde bulunan kromofor gruplar.....	15
Çizelge 2.10. Başlıca antioksochrom grupları	16
Çizelge 2.11. Başlıca oksokrom grupları	16
Çizelge 2.12. Bazı ticari adsorbent türleri ve kullanım alanları.....	23
Çizelge 2.13. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması	27
Çizelge 2.14. R_L değerleri ve izoterm tipleri	34
Çizelge 3.1. Sardalya balığının (<i>Sardina pilchardus</i>) taksonomik sınıflandırması ...	52
Çizelge 3.2. Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	54
Çizelge 4.1. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	62
Çizelge 4.2. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	65
Çizelge 4.3. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	68

Çizelge 4.4. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 240 min).....	70
Çizelge 4.5. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	73
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 kapasitelerinin karşılaştırılması	74
Çizelge 4.7. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	76
Çizelge 4.8. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	77
Çizelge 4.9. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Dubinin – Raduskevich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	78
Çizelge 4.10. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	81
Çizelge 4.11. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min).....	83
Çizelge 4.12. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	86
Çizelge 4.13. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Termodinamik parametreler (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)	90
Çizelge 4.14. SBP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analiz sonuçları	93
Çizelge 4.15. SBP'nin FT – IR piklerinin detaylı gösterimi.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

- 1/n : Adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
AKM : Askıda katı madde
b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
B : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
BOİ : Biyolojik oksijen ihtiyacı
B_t : F'nin matematiksel fonksiyonu
C : Karbon
Ca : Kalsiyum
C_d : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)
Cl : Klor
C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)
ÇO : Çözünmüş oksijen
E : Adsorpsiyon enerjisi (J/mol)
EC : Elektriksel iletkenlik
EDX : Energy dispersive X-ray
FT – IR : Fourier transform infrared spektrofotometresi
I : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren sabit
k₁ : Yalancı birinci mertebeli hız sabiti (min⁻¹)
k₂ : Yalancı ikinci mertebeli hız sabiti (g/mg.min)
K_c : Adsorpsiyon denge sabiti
K_f : Adsorbent adsorplama kapasitesi ((mg/g)(L/mg)^{1/n})
K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^{0.5})
KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı
K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)
N : Azot
n : Adsorpsiyon yoğunluğu,
Na : Sodyum
O : Oksijen
pH_f : Son pH değeri
pH_i : Başlangıç pH değeri

- q_d : Dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
- q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
- Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
- q_t : Herhangi bir t anında birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
- R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
- R_L : Langmuir izoterminden hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü
- RR2 : Reactive Red 2
- S : Sülfid
- SBP : Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulu
- SEM : Tramalı Elektron Mikroskobu
- T : Sıcaklık (K, °C)
- t : Zaman (min)
- TOC : Toplam organik karbon
- X_o : Adsorbent derişimi (g/L)
- XRD : X ışını difraktometresi
- β : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit (mol^2/J^2)
- ΔG : Serbest Gibbs enerji değişimi (J/mol)
- ΔH : Entalpi değişimi (J/mol)
- ΔpH : Başlangıç pH değeri ile son pH değeri arasındaki fark
- ΔS : Entropi değişimi (J/mol.K)
- ϵ : Polanyi potansiyeli (J/mol)

1. GİRİŞ

Günümüzde kentler içinde veya yakın çevrelerinde kurulmuş 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 önemli kaynaklar haline gelmiştir. Su kirliliği, su kaynaklarının kullanılmasını etkileyecek ve bozacak ölçüde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışması ile yararlanılamayacak ölçüde su kalitesinin bozulması ve dolayısıyla ekolojik dengenin değişmesi olarak tanımlanabilir (Kule, 2014).

Alıcı sulara verilen boyar maddeler sucul canlılar için toksik olup, çevre kirliliği sorunlarına neden olmaktadır. Alıcı sulardaki olumsuz etkileri azaltmak amacıyla boyar madde içeren atık suların alıcı ortamlara verilmeden önce etkin ve verimli yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Boyar madde içeren atık suların arıtımı için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli metotlar da uygulanmaktadır. Ozonlama, klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemler ile çok yüksek renk giderim verimleri elde edilse de bu yöntemler maliyetli yöntemler olup, mevcut yöntemler içerisinde yüksek verim, düşük işletme maliyeti ve işletme kolaylığı sebebiyle adsorpsiyon prosesi, atık sulardan renk giderimi için etkili bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, anyonik yapıları Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişimi gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmış; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca, Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun (SBP) adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında EDX, FT – IR, XRD ve SEM analizleri yapılarak adsorbentin yapısı ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. SU ve SU KİRLİLİĞİ

Su, yaşamın temel öğelerinden biridir. Su, bir besin maddesi olmasının yanında, içerdiği mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin korunmasından başlayarak, hücrelerdeki moleküllere ve organellere dağılma ortamı oluşturmaya; besinlerin, atık maddelerin ilgili yerlere taşınmasına kadar pek çok görev alırlar (Şencan, 2011).

Yeryüzünün 3/4'ünün sular ile kaplı olmasına karşın, içilebilir nitelikteki su oranı %0.74 civarındadır. Dünya nüfusunun hızla artması, sanayi ve teknolojinin gelişmesi, çevre bilincinin yeterince yaygınlaşmaması gibi nedenler dünyada içilebilir nitelikteki su miktarının giderek azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, içilebilir nitelikteki su kaynaklarının kirletilmesi, bu kaynakların geri dönüşümü konusunda büyük sorunları da beraberinde getirmektedir (Sarıkçı, 2013).

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içerisinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı su döngüsü içerisine bırakırlar. Bu süreç içinde insan kaynaklı kirleticiler ya da doğal aşırı koşullar nedeniyle suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "su kirliliği" olarak ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi olarak tanımlanabilir (Aytan, 2010).

Su kirliliğinin temel nedenleri; tarımsal faaliyetler, sanayileşme ve yerleşim yerleri olarak belirtilebilir. Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu su kirliliği;

- a) Toprak aşınmasından kaynaklanan kirlilik,
- b) Gübrelemenin yol açtığı kirlilik,
- c) Hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik,
- d) Tarımsal mücadele ilaçlarından kaynaklanan kirlilik olarak sınıflandırılabilir.

2.2. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN SEBEP OLDUĞU KİRLİLİKLER

2.2.1. Fiziksel kirlilik

Derişim, sıcaklık, pH, tat, koku, renk ve bulanıklık gibi parametreler atık sular için fiziksel kirlilik parametreleri olarak tanımlanmaktadır. Atık su içerisindeki koloidal katılar, kaba kirleticiler yerçekimi etkisi ile membran filtrelerde tutulurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtresinden geçirilmesiyle suda kalan maddeleri oluşturmaktadır. Bununla birlikte, termal enerji üreten istasyonlardan çıkan sular, göllerin ve akarsuların ortam sıcaklıklarını yükseltmekte, çevre koşullarını değiştirmekte, su, bitki ve hayvan yaşamını olumsuz etkilemektedir. Suyun tadını ve kokusunu etkileyen fizyolojik kirlilik, gıda sanayi atıkları ve şehir kullanım suyu atıkları, azotlu maddelerce zengin son derece kötü kokuya sahip olabilmektedirler. Demir, mangan, fenoller vb. kimyasal maddeler ihtiva eden endüstriyel atık sular suya hoş olmayan tat ve koku vermektedirler. Suyun bulanıklık derecesi de, suyun içerdiği katı maddenin derişimine bağlı olarak değişmektedir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir ve koloidal katıların suya verdiği renge de "zahiri renk" adı verilir. Bu renk genellikle gridir ve atık sularda görülen diğer renklerle birlikte suya endüstriyel atıkların deşarj edildiğinin bir göstergesidir (Bayraktar, 2012).

2.2.2. Kimyasal kirlilik

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler gibi bileşenler belirlemektedir. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik yapıları kirlilikler; proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler), karbonhidratlar (şeker, nişasta, sülüz) ve lipitler (sıvı ve katı yağlar) olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Atık suyun organik kirlilik yükü BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOİ (Toplam Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon) cinsinden ifade edilmektedir (Uzunoglu, 2014).

2.2.3. Biyolojik kirlilik

Hayvansal ve bitkisel atıklarla organik atıkların etkisiyle üreyen bakteriler, alg ve virüsler atık sularda biyolojik kirliliğe neden olmaktadır. Endüstri atık maddelerinin ve kanalizasyon sularının herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesiyle hastalık yapan bakteriler çoğalmakta ve bu ortamlarla temas halinde bulunan canlılarda da hastalıklara sebep olmaktadır.

2.2.4. Radyoaktif kirlilik

Atmosferdeki atom patlamalarının ve nükleer enerji santrallerinin sebep olduğu kirlilikler olarak düşünülebilir. Atmosferdeki radyoaktif maddeler, yağışlar ile yeryüzüne inmekte, yer üstü ve yer altı su kaynaklarına karışmakta, bitkiler, hayvanlar tarafından absorbe edilerek besin zinciri yoluya insanlara kadar ulaşmaktadır (Nas, 2006).

2.3. ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ

Atık su arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucu kaybettikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyel özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya deşarj edildikleri alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya bir kaçı olarak tanımlanabilir (Forgacs, 2004).

Tekstil endüstrisi büyük hacimde toksik ve biyolojik olarak giderilmesi zor, renkli boya ve ağır metal atıkları içeren atık sular üretmekte; bu atık sular alıcı ortama deşarj edildiklerinde çevresel sorunlara neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi üretim prosesinde çok miktarda su tüketmektedir. Su, özellikle ürüne son halinin verildiği boyama ve sonlanma işlemlerinde kullanılmaktadır. Boyama ve sonlanma işlemlerindeki kirlenmiş su, atık su niteliği kazanır ve alıcı ortama deşarjından önce mutlaka bir arıtım işlemine tabi tutulması gerekir. Boyama işleminde kullanılmış boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi özellikle pH, renk ve atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri gibi atık su özelliklerinde oldukça büyük değişimlere neden olurlar.

Boyama işleminde çok farklı türlerde boyalar kullanılmakta, oluşan atık suların pH değeri de 2.0 - 12 arasında bir aralığa sahip olmaktadır (Alioğlu, 2013). Atık suların biyolojik ve kimyasal arıtımında pH oldukça önemli olup; bu yöntemlerle arıtımda pH değerinin ayarlanması gerekmektedir.

Kullanılan boyar maddenin türüne bağlı olarak suyun rengi, şiddet ve koyuluğu; kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah renkli olabilir. Tekstil atık suyunun rengi günlük ve hatta günde birkaç kez de değişebilmektedir. Bu durum, tüketici ihtiyaçlarına göre sıkça boyama prosesinde kullanılan boyar maddenin değişmesine ve sonuç olarak kimyasal oksijen ihtiyacı değerinin değişmesine neden olmaktadır. Tekstil atık suyu diğer endüstriyel atık sularla karşılaştırıldığında sıcaklığı yüksektir. Boyama esnasında çeşitli basamaklarda suyun sıcaklığı 90°C'nin üzerine çıkabilmektedir. Tekstil atık sularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri ile bu yöntemlerin çeşitli kombinasyonları uygulanmaktadır.

2.3.1. Fiziksel arıtım

Fiziksel arıtım, atık su içerisinde bulunan yüzer haldeki maddeler ile kendiliğinden çökebilen veya askıda kalan maddelerin giderilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu amaçla kullanılan belli başlı ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Genel olarak biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinin ön işlemlerinde fiziksel arıtım işlemleri uygulanır. Bu şekilde atık su içerisindeki fiziksel kirleticilerin bir kısmının giderilmesi mümkün olmaktadır. Kimyasal veya biyolojik arıtma tesislerinin ön kısmında kurulan fiziksel arıtma ekipmanları, hem ana arıtma işlemine gelebilecek kirlilik yükünü azaltır hem de ekipmanların zarar görmesini engelleyerek verimliliğin artmasını sağlar. Fiziksel arıtım yöntemleri; ızgara ve elekler, kum tutucular, yüzdürme ve çöktürme işlemlerini içermektedir (Bayraktar, 2012).

- Izgara ve elekler; atık su içerisindeki katı maddelerin pompa vb. tesisat ekipmanlarına zarar vermemesi için atık sudan uzaklaştırılarak diğer arıtım ünitelerindeki yükü hafifletmek amacıyla kullanılır.

- Kum tutucular; atık suda bulunan kum, çakıl gibi kolayca çökebilen maddelerin, pompaların aşınmasında, kanallar, borular ve çöktürme havuzlarında tıkanmalara neden olabileceğinden, tesis girişlerinde kullanılan önemli ekipmanlardır.

- Yüzdürme; sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin (yağ, sabun, gres, ahşap gibi) suyun yüzeyinde yüzdürülmesi ile atık sudan uzaklaştırılması işlemidir. Atık suda bulunabilecek yağlar ve sabunsu maddeler su yüzeyini kaplayarak havadan suya oksijen difüzyonunu yavaşlatır, atık su içerisindeki çözülmüş oksijenin tükenmesine neden olarak biyolojik arıtım sürecinin etkinliğini düşürür. Ayrıca, arıtım sistemlerinin borularına yapışarak kesitlerde daralma ve tıkanmalara neden olur.

- Çöktürme; sudan daha fazla yoğunluğa sahip, ızgara, elek ve kum tutuculardan kaçabilen katı maddelerin durağan koşullarda yerçekimi etkisi ile çöktürülerek arıtım sisteminden uzaklaştırılmasıdır.

2.3.2. Kimyasal arıtım

Suda çözülmüş ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesi ve bu şekilde sudan uzaklaştırılmasını sağlayan kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atık suya kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kimyasal arıtım süreçlerinde çökeltme işlemini sağlayan bu maddeler, koagülant maddeler olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal arıtım prosesinin üniteleri; atık suyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon bölümü, kimyasal maddelerin ilave edildiği koagülasyon bölümü ve koagülant ilave edilmiş atık suyun uygun hızda karıştırılması ve flokların oluşmasıyla çökeltimi sağlayan flokülasyon ünitesinden oluşur. Bu işlemlerin tamamı, mekanik arıtımda çökmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddelerle ortam uzaklaştırılmasını sağlar. Tekstil endüstrisinde atık suların arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntem; oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir (Yan, 2010).

Atık suların arıtımında fiziksel ve kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1.'de sunulmuştur (Uzunoglu, 2014).

Çizelge 2.1. Atık su arıtımında kullanılan kimyasal yöntemler ve avantaj/dezavantajları

Fiziksel/Kimyasal Metot	Avantaj	Dezavantaj
Fotokimyasal	Çamur oluşumu yok	Yan ürün oluşumu var
Elektrokimyasal	Metali geri kazanabilme	Yüksek derişim için etkin Elektrik enerjisinin fazla kullanımı
Membran filtrasyonu	Bütün boyar madde giderimleri	Atık çamur oluşumu
Ters ozmoz	Saf atık (geri dönüşüm için)	Yüksek bacinç Membran boyutu önemli Maliyetli
İyon değişimi	Verimli Saf atığın geri dönüşümünün mümkün olması	Taneciklere duyarlı olması Reçinelerin pahalı olması Küçük ölçekli uygulama
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	Basit Ekonomik	Yüksek derişim için zor ayrılma Atık çamur oluşması

2.3.3. Biyolojik arıtım

Biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökemeyen, asılı ya da kolloidal taneciklerle çözünmüş organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını enerjiye dönüştürürken, diğer kısmını da yeni hücrelerin biosentezinde kullanırlar. Biyolojik arıtma süreçleri aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılabilir. Aerobik arıtma, havanın bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesidir. Aerobik arıtma uygulamaları; aktif çamur, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalı lagünlerdir. Anaerobik arıtma ise havasız ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. En yaygın aerobik biyolojik arıtma uygulaması aktif çamur prosesidir. Aktif çamur prosesleri; ön çöktürme havuzları, havalandırma havuzları, son çöktürme havuzları ve dezenfeksiyon ünitesinden oluşur (Xiao, 2014).

2.4. SUYUN KALİTE ÖLÇÜTLERİ ve ATIK SU STANDARTLARI

İçme suyu, insanlar tarafından içilmesi güvenli su anlamını taşımaktadır. Tüketilen suyun kalitesi, hemen hemen bütün canlılar için önem taşımaktadır. Suların içerisinde bulunan çözünmüş maddeler, kimyasal bileşikler ve bakteriler, suyun geldiği yerler, bölgenin genel jeolojisi, hareket ve akış yönleri, geçtikleri yollar ve çevrenin nitelikleri hakkında bilgi verir. Her suyun ayrı kullanım alanı ve özellikleri vardır. İçme, sulama, endüstrinin çeşitli dalları için istenilen su kalitesi farklıdır. Bundan dolayı, su teknolojisinde amaca göre çalışma ve analizler yapılarak kullanım alanlarına göre standartlar hazırlanmıştır.

Su kalitesi ile ilgili parametreleri; Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Toplam Organik Karbon (TOK), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Çözünmüş Oksijen (ÇO), Askıda Katı Madde (AKM), Elektriksel İletkenlik (EC), pH, bulanıklık, renk, tat ve koku gibi duyuşal, fiziksel ve kimyasal özellikler şeklinde ifade edilebilir (Gürel, 2015).

- Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ); organik maddenin biyokimyasal oksidasyonu sırasında mikroorganizmalar tarafından tüketilen oksijen miktarıdır. Bir başka ifade ile bir litre sudaki organik maddelerin aerobik bakteriler tarafından biyokimyasal olarak parçalanması sırasında bakteriler tarafından ihtiyaç duyulan oksijen miktarıdır. Organik maddelerin ölçüsü olarak, biyokimyasal oksidasyon (karbonlu maddelerin oksitlenmesi) sırasında harcanan oksijen miktarı esas alınır ve bu değer BOİ olarak adlandırılır. Biyokimyasal oksidasyon, su içinde bir yanma olayı olup, bu yanma esnasında suda çözünmüş oksijen kullanılır. Ne kadar fazla oksijen sarf edilirse, sudaki organik madde miktarı da o kadar fazladır.

- Toplam Organik Karbon (TOC); su sistemindeki organik yabancı maddelerin ölçümünü tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Toplam organik karbon miktarı, sudaki organik maddeleri katalitik olarak yüksek sıcaklıklarda yakarak elde edilen karbondioksit gazının ölçümü ile belirlenmektedir.

- Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ); belirli bir miktardaki organik maddenin kimyasal madde ile ayrıştırılması sırasında tüketilen oksijen miktarı olarak ifade edilir. KOİ asit ortamında kuvvetli bir kimyasal oksitleyici vasıtasıyla ölçülür. Kimyasal olarak oksitlenebilecek bileşikler, biyolojik olarak oksitlenebilecek bileşiklerden daha fazla olduğundan, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacından daha büyüktür.

- Çözünmüş Oksijen (ÇO); canlı yaşamı için kritik öneme sahip olan çözünmüş oksijen azlığı, yüzeysel sularda kirliliğin önemli bir göstergesidir. Su içerisindeki çözünmüş halde bulunan oksijen derişimidir. Sudaki çözünmüş oksijen miktarı, basınca, sıcaklığa, minerallere ve su içindeki canlı türüne bağlıdır. Çözünmüş oksijen miktarının tayininde Winkler modifikasyonları ve iyodometrik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

- Askıda Katı Madde (AKM); su numunesi içerisindeki çökebilen ve çökemeyen katı maddelerin toplamıdır. Genellikle sediment maddeleri, çamur ve kil mineralleri, kolloidal organik madde parçalarından ibarettir. Askıda katı madde belli bir miktardan sonra genellikle suyun fiziksel olarak kirlenmesine sebep olur, dolayısıyla suyun bulanıklaşmasına, ışık geçirgenliğini ve oksijen miktarının azalmasına sebep olur.

- Elektriksel İletkenlik (EC); sudaki iyonların toplam ve bağlı konsantrasyonlarına, hareketliliğine, değerliklerine ve ölçüm sıcaklığına bağlı olarak, sulu bir çözeltinin elektriği iletme kabiliyeti olarak ifade edilmektedir. Suyun elektriksel iletkenliği ölçülerek, sudaki iyon miktarı yaklaşık olarak tayin edilebilir.

- Renk; içilebilir veya deşarj edilebilir suların rengi, içinde çözünmüş halde bulunan maddelerden oluşan "Hakiki Renk" veya su içindeki çökebilen veya asılı halde bulunan maddelerden ileri gelen "Görünür Renk" olarak nitelendirilir. Yüksek renk, içme ve kullanmaya her zaman engel olmasa da istenilen bir durum değildir. Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel bir atık suda renk kontrolünün ulusal ve uluslararası önemi her geçen gün artmakta olup, renk parametresi ve limit değerleri Avrupa Birliği (AB), İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde uzun zamandır uygulanmaktadır.

• Bulanıklık; su içerisinde çözünmemiş olarak süspansiyon ve kolloidal halde bulunan katı taneciklerin oluşturduğu görüntü olarak ifade edilebilir. Bulanıklık, su kalitesi ve görünümü açısından istenmeyen bir parametredir. Özellikle güneş ışınlarının geçişini engellediğinden su altı bitki ve organizmalarının yaşamını güçleştirmektedir. Suyun bulanıklık miktarı, NTU (Nephelometric Turbidity Unit) veya JTU (Jackson Turbidity Unit) birimi cinsinden verilmektedir.

• pH; çözeltinin asit veya baz olma durumunun şiddetini gösteren bir terimdir.

• Tat ve koku; su içerisinde çözülmüş halde bulunan gazlar, organik ve inorganik maddelerden kaynaklanan duyuşsal özelliklerdir. Genellikle, amonyak, sülfürler, fenoller, petrol ve türevleri, bitkisel ve hayvansal atıklar ve bazı mikroorganizmalar suda hoş olmayan kokuların oluşmasına sebep olurlar.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 2011 yılında düzenlenen Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil sanayisinde atık su deşarj standartları Çizelge 2.2. den 2.8'e kadar sunulmuştur.

Çizelge 2.2. 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) Renk	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.3. 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			

Çizelge 2.4. 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			

Çizelge 2.5. 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			

Çizelge 2.6. 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			

Çizelge 2.7. 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			

Çizelge 2.8. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(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	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
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			

2.5. BOYAR MADDELER, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

2.5.1. Boya ve Boyar Maddenin Tanımı

Cisimlerin yüzeylerini dış etkenlere karşı korumak için ya da cisimlere güzel bir görünüm sağlamak amacıyla renklendirilmesinde kullanılan maddelere boya adı verilir. Konuşma dilinde çoğu kez "boya" ve "boyar madde" sözcükleri birbirini yerine kullanılmaktadır ki bu kullanım yanlıştır. Boyalar genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar ki kazıma işlemi ile de yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilmektedirler (Yagub, 2014).

Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıya sahip organik bileşiklere denir. Ancak, her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar. Boyar maddeler organik bileşiklerdir ve boyamak istenilen materyal, boyar madde ile kimyasal veya fotokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemler ile başlangıçtaki renksiz halini alamaz (Erkan, 2013).

Başta tekstil endüstrisi olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) olmak üzere birden fazla türü mevcuttur. İlk sentetik boya, 1856 yılında keşfedilmiş, o günden bu yana dünya çapında yaklaşık 100.000,00 üzerinde boyar madde türü üretilmekte, yıllık kapasite yaklaşık 7×10^5 ton olarak bilinmektedir (Chen vd., 2003). Gerek iplik gerekse kumaşlara renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen doğal boyalar kullanılırken, günümüzde daha ucuza, daha fazla boyama kapasiteli, kimyasal yapıları değiştirilerek, renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı boyar maddeler elde edilmekte ve tekstil endüstrisi ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Weng, 2009).

2.5.2. Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri

Boyar maddeler, uygun reaksiyon maddeleriyle veya kendiliğinden, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400 – 750 nm dalga boyu) adsorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunmasını sağlayan kromojen grupları içerirler. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıli bileşiklerdir. Bunlar renkli bileşiklerdir ve renk verici anlamındadır. Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, oksazin, akridin, formazan, ftalosiyanın, tiyazin, trifenilmetan, triarilmetan, nitrozo ve nitro gibi sınıflandırılırken, kimyasal yapısı anlamında asidik, direkt, vat, disperse, katyonik, çözücü ve sülfür boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır (Malakootian, 2015).

Boyar madde molekülünde, moleküle elektrolitik çözünme özelliği kazandıran ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan, oksokrom adı verilen kimyasal grup da mevcuttur. Oksokrom grupları boyar maddenin rengine katkıda bulunan ve özellikle tekstil ürününe bağlanmayı sağlayan gruplardır. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlamaz. Kromojen gruplara oksokrom ya da antioksochrom grupların bağlanmasıyla boyar madde oluşur (Özcan, 2012). Boyar maddelerde bulunan oksokrom, antioksochrom ve kromofor gruplar Çizelge 2.9, 2.10 ve 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.9. Boyar maddelerde bulunan kromofor gruplar

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Nitrosa grubu	-NO (veya ON-OH)
Nitro grubu	-NO ₂ (veya ONO-OH)
Azo grubu	-N=N
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbon-Azot grubu	=C=NH ve -CH=N
Kükürt grubu	=C=S ve C-S-S-

Çizelge 2.10. Başlıca antioksochrom grupları

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Karbonmonoksit	-CO
Azormonoksit	-NO

Çizelge 2.11. Başlıca oksokrom grupları

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Hidroksil grubu	-OH
Amin grupları	-NH ₂ VEYA -NHR

Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için temel olarak dört özelliğe sahip olması gerekir. Bu özellikler;

- a) Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli,
- b) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı,
- c) Elyaf ile boyar madde arasındaki çekim gücü olmalı,
- d) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir.

2.5.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılmasında; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım alanları gibi çeşitli karakteristik noktalar göz önüne alınabilir. Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınabilir. Buna göre boyar maddeler genel olarak üç grupta incelenebilir (Yagub, 2014).

- a) Katyonik yapılu boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- b) Anyonik yapılu boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
- c) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

2.5.3.1. Katyonik yapıli boyar maddeler

Katyonik yapıli boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları olarak bulunurlar ki renkli kısımları katyonik grup (pozitif yük olarak azot ve/veya kükürt) içermektedir. Bazik etkilerinden dolayı sulu çözeltide boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf – boyar madde tuzunu meydana getirir, bazik yapıda olduklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80 – 90°C’de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyalar ve kumaştan ayrılmazlar. Bu sebeple başlıca poliakrinonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Salleh, 2011).

2.5.3.2. Anyonik yapıli boyar maddeler

Anyonik yapıli boyar maddeler sınıfından asidik boyar maddelerin molekül formülleri, $B_m - SO_3 - Na$ (B_m : boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülünde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal – kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıli boyar maddelerdir. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir (Salleh, 2011). Direkt boyar maddeler olarak adlandırılan anyonik yapıli boyar maddeler de genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları olarak kendilerini gösterirler. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyoniktir. Bir ön işlem olmaksızın doğrudan boyama yapılabilmesinden dolayı bu ismi almışlardır. Pek çoğu yapı bakımından azo boyar maddeleri grubuna girer. Direkt boyar maddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinin dolayı tercih edilirler (Akın, 2006).

Anyonik yapılı boyar maddelerden bir diğeri olan reaktif boyar maddeler, selüloz liflerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Birçok hallerde soğuk çözeltide boyanabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Boyar madde ilk olarak selüloz üzerinde adsorbe olur ve daha sonra liflerle reaksiyona girer, boya molekülü ile lif arasında dayanıklı bir kovalent bağ oluşumu ile gözlenir. Reaktif boyaların en önemli özelliği yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulunmasıdır. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlı bulunur. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor yapı taşıyan renkli grup yanında, moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kimyasal tepkime sonucu kovalent bağ oluşturduklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek, oluşan renkler de parlaktır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılmaktadır (Kuyucu, 2013).

2.5.3.3. İyonik olmayan boyar maddeler

İyonik olmayan boyar maddelerden dispers boyar maddeler, amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bir başka deyişle, su içerisinde eser miktarda çözünebilen, sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilir fakat yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleşeceğinden boyama işlemi pratik değildir. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi oldukça iyidir. Dispersiyon boyar maddeleri, başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır (Şahin, 2014).

2.5.4. Boyar Madde İçeren Atık suların Arıtım Yöntemleri

Boyar maddeler için uluslararası bir sınıflandırma ve veri tabanı sistemi kullanılmakta, bu konuda bilinen en yaygın sistem Colour Index (Renk İndeksi)'tir. Bu sistem "Society of Dyers and Colourists" tarafından 1924 yılında kurulmuş olup, Colour Index'de kayıtlı 9000'nin üzerinde boyar madde bulunmasına karşılık günümüzde 100.000,00'den fazla boyar maddenin ticari olarak kullanılıyor olması, atık sulardan renk giderimini daha da önemli kılmaktadır (Garg, 2002).

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyama işleminde gerekse diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Boyar madde içeren atık sular, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH değerine sahip sulardır. Alıcı sulara verilen renkli atık sular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltarak, fotosentetik aktiviteyi (ışık enerjisi kullanımı ile organik bileşiklerin üretilmesi) olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan büyük önem taşımaktadır (Yıldız, 2008). Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan belirli bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik temelli birçok yöntem kullanılmaktadır (Ferro, 2006).

2.5.4.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler; membran filtrasyonu, iyon değişimi, radyasyon ve adsorpsiyon prosesi olarak sıralanabilir.

a) Membran filtrasyonu: Bu yöntemle boyar madde yüklü atık sularda sürekli bir arıtımın sağlanması ve konsantre edilmesi mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre önemli bir üstünlüğü, sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal değişimine, çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözülmüş katı madde içeriğini düşürmemekte, atık suyun membrandan dışarı çıkabilmesi için kimyasal, basınç, elektrik gibi zorlayıcı kuvvetler uygulanmasını gerektirmektedir (Loper vd., 2002). Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, yatırım ve işletme giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Yıldız, 2013).

b) İyon değişimi: Atık sulardan boyar maddelerin arıtımında boyar madde bileşenlerinin çok farklı kimyasal yapıya sahip olmaları (Hem katyonik hem de anyonik) nedeniyle bu teknik yaygın olarak kullanılamamaktadır. Bu yöntemin avantajı rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmaması, temel dezavantajı ise maliyetidir. Rejenerasyon için kullanılan organik çözücülerin pahalı oluşu ve dispers boyar maddelerin gideriminde etkisiz oluşu bu metodun kullanımını sınırlandırmaktadır (Slokar, 1997).

c) Adsorpsiyon: Adsorpsiyon son zamanlarda önemli bir metot olarak, aktif karbon veya iyon değiştirici reçinelerde, içme suyu arıtımı veya atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon süreci, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Renk giderimin de en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde adsorbent olarak genellikle aktif karbon ve türevleri kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asidik boyalar için daha etkilidir. Kullanılan karbonun cinsine ve atık suyun karakteristiğine bağlı olarak, tekrar kullanım performansında azalma olurken bu durum, yüksek miktarda karbon kullanımıyla giderilebilse de maliyet açısından uygun değildir (Kocaer, 2002). Bu sebeple, daha kolay temin edilebilen ve maliyeti düşük adsorbentlerin kullanımına yönelik çalışmalara olan ilgi artmıştır.

2.5.4.2. Kimyasal yöntemler

Bu yöntemde mekanik arıtım ile giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddeler yardımıyla ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemlerin bazıları aşağıda verilmiştir.

a) Oksidasyon: Bu işlem, kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı bir metottür. Kullanımının kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Bu işlemde kullanılan temel oksitleyici ajan hidrojen peroksit (H_2O_2)'dir. Bu ajanın aktive olabilmesi için bazı şartlar gereklidir. Kimyasal renk gideriminin de kullanılan birçok metot hidrojen peroksidin aktive olmasına bağlıdır. Kimyasal oksidasyon, boya molekülünün aromatik halka kırılmasıyla sonuçlanan oksidasyon işlemiyle, boya madde içeren atık suların arıtımında kullanılmaktadır (Gürel, 2015).

b) Kimyasal flokleştirme ve çöktürme: Bu yöntemde kimyasal maddeler yardımıyla (koagülantlar) çökelme özellikleri iyi olmayan madde veya kolloidlerin daha etkin çökmesini sağlamakta, meydana gelen flokleştirme ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilmektedir. Koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı da verilmektedir (Karaoğlu, 2007). Flokleştirme ise stabilitesi bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak oluşumu ve yumakların büyütülmesi işlemidir. Son yıllarda boya maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler sonucu, kimyasal koagülantlar ile boya maddelerin uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler, inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır.

2.5.4.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel süreçlerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için önemli bir arıtım sistemidir. Doğal ve yapay biyolojik tesislerde, kendi ağırlığı ile çökmeyen, asılı ya da kolloidal taneciklerle çözülmüş organik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması mikroorganizmalar tarafından sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını da yeni hücrelerin biyosentezinde kullanırlar. Biyolojik arıtım sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetlerinin düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstri atık sularının arıtımı için ideal çözümlerden biridir. Aerobik, anaerobik yöntemlerle biyosorpsiyon prosesleri biyolojik arıtım yöntemlerine birer örnektir (Akkaya, 2005).

2.4. ADSORPSİYON

Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı yöntemlerin arasında adsorpsiyon, bir denge ayırma prosesi ve su arıtım uygulamaları için etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon süreçlerinin diğerlerine göre bazı avantajları vardır. Bu avantajlar maddeler halinde sıralanmıştır:

- Derişim değışikliklerinden daha az etkilenme
- Zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme
- Tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik
- Organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması
- Düşük maliyet
- Kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması
- Başlangıç maliyeti açısından uygunluk ve adsorbentin yeniden kullanılabilmesi

Bir katı ile atom, iyon ya da molekül teması getirildiğinde atom, iyon ya da moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Atom, iyon ya da moleküllerin tutulduğu katıya adsorbent, katının yüzeyine tutunan maddelere ise adsorplanan, gerçekleşen olaya da adsorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olayıdır ve çözeltide adsorplanmadan kalan maddelerin derişimlerinin ölçülmesiyle belirlenir. Gaz veya sıvı çözeltileri oluşturan bileşenler adsorpsiyon prosesi ile birbirinden ayrılabilir. Gaz karışımının bileşenlerine ayrılmasına örnek olarak; hava ve diğer gazlardan nem giderimi, koku giderimi, karbondioksit gibi safsızlıkların endüstriyel gazlardan uzaklaştırılması, metan, etilen, etan, propan, propilen gibi maddeleri içeren karışımların ayrılması verilebilir.

Sıvı çözeltilerini oluşturan bileşenlerin ayırımına örnek olarak; benzindeki çözünmüş nemin giderilmesi, petrol ürünlerinden ve sulu şeker çözeltilerinden renk giderimi, bitkisel ve hayvansal yağlar ile atık sulardan renk, ağır metal ve koku giderimi, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının fraksiyonlanması işlemleri verilebilir. Adsorpsiyon prosesi, endüstriyel atık suların arıtımında, düşük maliyeti, yüksek giderim kapasitesi, basit dizaynı, ucuz adsorbent kullanımı ve adsorbentlerin kolay rejenerasyonu sebebiyle oldukça geniş kullanıma sahiptir (Vanaamudan, 2015). Adsorbentler genellikle granül şeklinde olup, büyüklükleri 50 µm kadar küçük olabildiği gibi 12 mm büyüklüğe sahip olanları da mevcuttur. Adsorbentlerin boyut ve yapısı kullanılacak işlem prosesine göre değişiklik göstermektedir. Bazı ticari adsorbent türleri ve kullanıldığı alanlar Çizelge 2.12.'de verilmiştir.

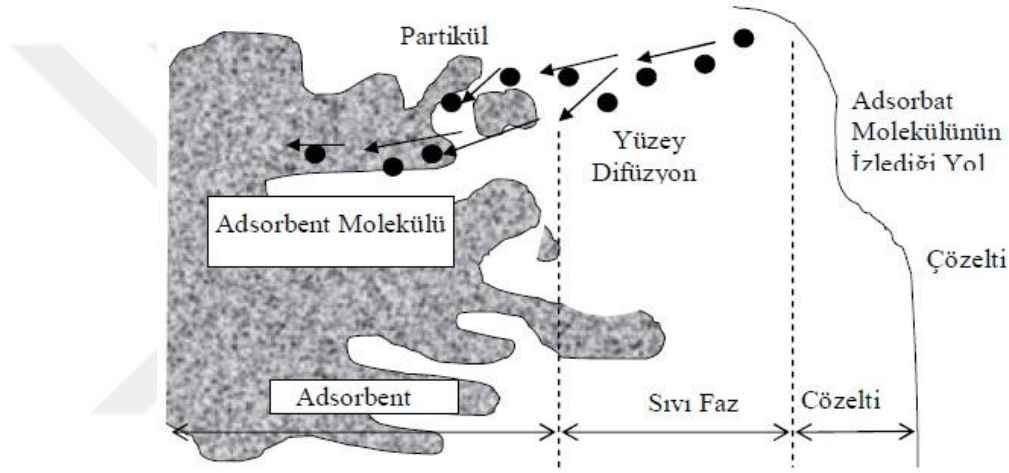
Çizelge 2.12. Bazı ticari adsorbent türleri ve kullanım alanları

Adsorbent Türü	Kullanım Alanları
Füller toprağı	Petrol fraksiyonlarının, bitkisel ve hayvansal yağların arıtılmasında kullanılır. Kil maddesinin ısıtılması ve kurutulması sırasında gözenekli bir yapıya sahip olur.
Hidratlanmış Al ₂ O ₃ , boksit	Petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formudur. Sıcaklığın 230C° den 815C° ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artar. Ayrıca, petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk giderimin de kullanılır.
Aktifleştirilmiş killer	Bunlar bentonit ve diğer killer olarak ifade edilebilir. Asitle (H ₂ SO ₄ veya HCl) ile aktifleştirilmediklerinde adsorpsiyon özellikleri yoktur. H ₂ SO ₄ veya HCl ile aktifleştirildiklerinden sonra yıkanır, kurutulur, ince toz halinde bir yapı kazanır. Özellikle petrol ürünlerinde ve bitkisel yağ üretimi sırasında renk ve ağır metal giderimin de kullanılırlar.
Alümina	Sert bir yapıya sahiptirler. Yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile aktifleştirilen hidrate alüminyum halidir. Gözenekli yapılı ürün, granüllü veya toz halinde kullanılır. Gaz ve sıvılarda nem çekici olarak kullanılır.
Kemik kömürü	Şekerin arıtılmasında, çözeltiden külün giderilmesinde kullanılır. 600 ile 900C° sıcaklıkta kurutulmuş kömürden elde edilir.
Renk gidericiler adsorbentler	Organik veya inorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, suyun arıtılmasında, şekerin, bitkisel veya hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılır.

Karbon, gaz adsorbent	Hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür ve odunun karbonizasyonu ile elde edilen sıcak hava veya akımı ile işleme tabii tutulmakta, kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmektedir. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların gideriminin de, karbondioksit ve diğer endüstriyel gazların arındırılması ve saflaştırılmasında ve gaz maskelerinde kullanılır.
Moleküler aktif karbon	Bu tür adsorbentler özel yapıdadırlar ve gözenek yapıları 5 ile 5.5 Å'lık gözenek boyutlarına sahiptirler. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirir. Fakat büyük molekül yapıları izoparafınleri geçirmez. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehitler gibi değerli bileşikler ayırmada kullanılırlar.
Sentetik polimerik adsorbentler, reçineler	Bunlar 0.5mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10^{-4} mm. Çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşur. Sulu çözeltilerden polar olmayan organik madde adsorplamaktadırlar.
Silikajel	Sodyum silikat çözeltisinden asitle işlenmesi ile çöktürülen, jelden elde edilen, çok gözenekli, sert ve granüllü maddelerdir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılırlar.
Aktifleştirilmiş karbon	Odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristal yapıdaki maddelerdir. Hazırlama işlemi sırasında organik maddelerin çeşitli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilir. Hazırlama işlemi sırasında organik madde yaklaşık olarak 2000F° a kadar ısıtılır ve maddeye yüksek basınç uygulanır. Böylece karbon gözenekli yapıya sahip olur, yüzey alanı artar. Öyle ki 1 gramında 200 ile 1500m ² arasında bir yüzey alanı elde edilir. Gaz halindeki maddelerin adsorpsiyonu için mümkün olduğunca Hindistan cevizi gibi küçük gözenekli karbonlar tercih edilir. Eriyik haldeki maddeler için ise daha çok torf ve bitümlü kömür kullanılır.

Adsorpsiyon prosesinde, sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan adsorbantın, adsorbent tarafından tutulması sırasında öncelikle, sıvı içerisindeki büyük molekül yapıları adsorbantlar, adsorbent gözeneklerinin yüzeylerinde tutulurlar. Bu moleküllerin az bir kısmında yüzeyin dış kısmında adsorbe olurken, çözeltiden adsorbent üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözeltide kalan çözülmüş maddenin adsorplanmış madde derişimi ile denge haline gelinceye kadar devame der. Adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaşması ile çözülmüş madde transferi durur ve kararlı hal söz konusu olur. Adsorpsiyon prosesi aşağıdaki durumların oluşmasıyla meydana gelmektedir:

- Adsorbentin yüzeyine tutunacak adsorbantın öncelikle, adsorbentin etrafını çevreleyen, film difüzyonu olarak adlandırılan çözücü-sıvı filmi içerinden geçmesi gerekmektedir.
- Adsorbentin yüzeyine gelen adsorbantın, adsorbentin iç gözeneklerine girebilmesi için ilerlemesi gerekir ki bu geçiş de partikül difüzyonu olarak ifade edilmektedir.
- Adsorbentin iç gözeneklerine ilerleyen adsorbant, fiziksel kuvvetler ile adsorbente bağlanarak, gözeneklerde tutunur.



Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu

2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzeyi ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki zayıf Van Der Waals kuvvetleri ile oluşan çekim kuvvetleri olayıdır ve iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içerisine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır yani adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinden desorpsiyonu söz konusudur. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorplanan moleküller adsorplayıcı yüzeyin belli bir noktasına bağlanmazken yüzeyin tamamında hareket edebilirler. Adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon gerçekleşirken sıcaklık artışı ile adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon prensipleri aşağıda ifade edilmiştir:

- Adsorplananın kritik sıcaklığı altında gerçekleşir.
- Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe azalır.
- Adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5 – 10 kcal/gmol).
- Ayırma işlemi hızlı olup, sifıra yakın bir aktifleşme enerjisi ısı eşliğinde yürür.
- Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
- Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fiziksel olarak adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.

2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzeyi arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon prensipleri aşağıda sıralanmıştır:

- Adsorbent ile adsorplanan arasında bir kimyasal bağ oluşumu gerektirir.
- Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon artar.
- Adsorpsiyon ısısı, kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10 – 100 kcal/gmol).
- Kemisorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
- Tersinmez, desorpsiyonu zordur.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 2.4.1'de verilmiştir (Özdemir, 2011).

Çizelge 2.13. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki bütün gazlar	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar
Sıcaklık aralığı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Reaksiyon ısısı yüksek
Hız, aktivasyon enerjisi	Çok hızlı, düşük eşik enerjisi	Aktifleştirilmemiş, yüksek eşik enerjisi
Yüzeyi örtme	Çok tabakalı	Tek tabakalı
Tersinirlik	Çok tabakalı	Tek tabakalı
Tersinirlik	Rejenere edilip yeniden kullanılabilir	Rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbanta göre değişir
Önemi	Gözenek boyutu ve yüzey alanı tayini	Aktif merkez alanı tayini ve yüzey reaksiyon kinetiklerinin tanımlanması

2.4.2.1. İyonik adsorpsiyon

Çözelti içerisindeki iyonların elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile katı yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması sonucunda meydana gelen adsorpsiyon türüdür. Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin iyonik güçlerine ve molekül büyüklüklerine göre adsorpsiyon işlemi seçimli olarak gerçekleşir.

2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinin verimini etkileyen başlıca faktörler, ortam sıcaklığı, pH, adsorbent derşimi, adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentın özellikleridir.

2.4.3.1. Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi, adsorpsiyon türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda düşük sıcaklıklarda yüksek giderimler sağlanırken; kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi artmaktadır.

2.4.3.2. Çözücü – çözünen

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür ve genel olarak çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü – çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon hızı azalır.

2.4.3.3. Adsorbent özellikleri

Adsorpsiyonun miktarı, aktif yüzey alanı ile ilgilidir. Adsorbent tanecik büyüklüğünün küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması seçiciliğe bağlı olarak adsorpsiyonu verimini artırır.

2.4.3.4. Karıştırma hızı

Adsorplama sırasında çözelti içerisinde hareket eden ya da yayılan moleküllerin hızı, adsorplama hızını etkilemektedir. Adsorbent ve adsorplanacak maddenin çözelti içerisinde sabit durması çökmeye sebep olabilir. Buna bağlı olarak adsorplama hızı ve adsorplama kapasitesi azalır. Yüksek hızda ve sürekli karıştırma ile boyar maddenin adsorbent yüzeyine temas etme oranı ve adsorbent gözeneklerine girme olasılığı artar.

2.4.3.5. Ortam pH'ı

Ortam pH'sı, çözelti bileşimine ve adsorbent özelliklerine bağlı olarak adsorpsiyon sistemini etkileyen önemli bir parametredir. Ortamda bulunan $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ iyonları adsorbente kuvvetle adsorplandıklarından, bu iyonlar ile adsorplanacak madde iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon ortamı oluşturur, adsorpsiyon çözeltinin başlangıç pH'sından önemli ölçüde etkilenir. Ayrıca adsorplanacak boyarmaddelerin iyonizasyon derecesi ile adsorbent izoelektrik noktası da adsorpsiyonu etkileyen bir parametredir. Adsorpsiyon ortamının başlangıç pH'sının adsorbent izoelektrik noktasının altında oluşu ile adsorbent yüzeyi pozitif yük ile yüklenmektedir. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasındaki elektrostatik çekime bağlı olarak düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderimler gözlenmektedir. Adsorbent izoelektrik noktasından

daha yüksek başlangıç pH değerlerinde negatif yük ile yüklenen adsorbent yüzeyi ile boyar madde katyonları arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak yüksek başlangıç pH değerlerinde düşük giderimler gözlenmektedir (Uzunoglu, 2014).

2.4.3.6. Adsorbent molekülünün büyüklüğü

Adsorbent molekülünün büyüklüğü, adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Yapılan araştırmalarda, adsorbent taneciğinin büyüklüğü küçüldükçe adsorpsiyonun da arttığı gözlenmiştir. Adsorbent tanecik büyüklüğü küçüldükçe yüzey alanında artış gözlenerek, katının adsorplama kapasitesinde artış gözlemlenecektir.

2.4.3.7. Temas süresi

Adsorpsiyon işleminde başlangıçta yüksek yüzey alanıyla birlikte adsorplama miktarında artış beklenilmektedir. Belirli bir temas süresi sonrasında azalan adsorbent yüzeyi ile birlikte adsorplama oranı düşmeye başlamaktadır. Temas süresi arttıkça boyar madde molekülleri adsorbent gözeneklerine doğru ilerlemeye devam eder fakat belli bir andan sonra giderim durur ve denge anına ulaşılır.

2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltilde kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişim arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltilde kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbent birim kütlesinde adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbent birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, artan derişim ile artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Başka bir deyişle, izoterm sabit sıcaklıkta adsorplanmadan kalan madde derişiminin, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarıyla derişimini veren grafiklerdir (Erkut, 2008). IUPAC sınıflandırmasına göre; gaz adsorpsiyonu için elde edilen 6 farklı tip izoterm tanımlanmış ve bu izoterm Şekil 2.2'de sunulmuştur. İzoterm kısmi basınç veya derişim oranlarına karşı adsorplanan gaz hacmi veya mol sayıları derişimleri olarak verilmiştir.

Tip 1 izoterm; Monomoleküler yani tek tabaklı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Mikro gözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi "n" eğrisine benzerdir. Adsorpsiyonda izotermler k, n ve m eğrilerinden birine benzerlik göstermektedir.

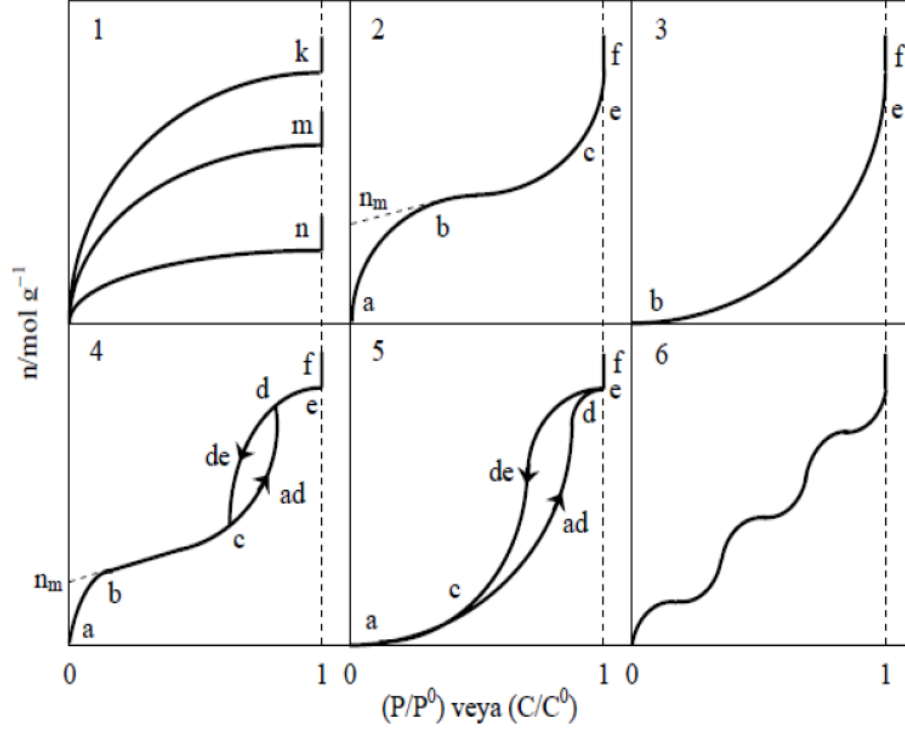
Tip 2 izoterm; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermlerini gösterir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin "b" noktasından uzatılan doğrunun y eksenini kestiği "nm" noktasından adsorbentin tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak belirlenebilir. Doymuluk noktasına gelindiğinde ($p/p_0 \approx 1$) "ef boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılır.

Tip 3 izoterm; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermlerini gösterir.

Tip 4 izoterm; Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermlerini gösterir. Şekil 2.2, Tip 4'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır.

Tip 5 izoterm; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından kılcal yoğunlaşma ısısından küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermlerini gösterir. İzotermin "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 izotermleri bu tipe benzerdir.

Tip 6 izoterm; Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermelerini gösterir (Dağdelen, 2012).



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

2.4.3.1. Langmuir izoterm modeli

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; adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğu kabul edilmiştir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır (Beyhan, 2003).

Tek tabaka adsorpsiyonu için en temel 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.

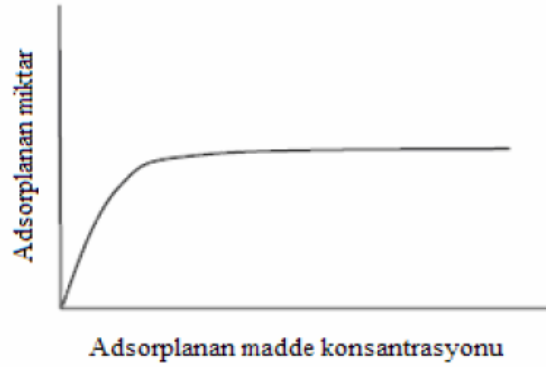
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

- 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 derişimi ile doğrusal bir artış gösterir. Yüzey, maksimum doyma noktasında tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu durum Şekil 2.3’de verilmiştir. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin derişimi ve yüzeydeki boş adsorpsiyon alanlarıyla; desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Uysal, 2010).



Şekil 2.3. Maksimum doyma noktasında yüzeyde adsorplanan madde miktarı

Bu varsayımlara göre Langmuir İzoterm Modeli, Eşitlik 2.4.1 ile ifade edilmektedir.

$$q_d = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.4.1)$$

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

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

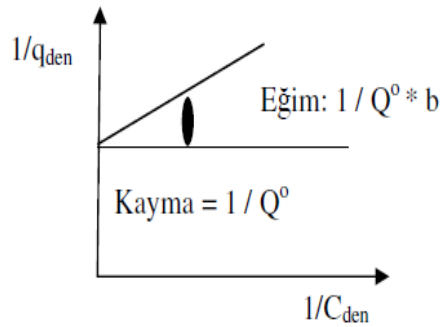
b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbente ilgisini ve boyar madde ile aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg)

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

Langmuir izoterm sabitlerini belirleyebilmek için Eşitlik 2.4.1' in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.4.2 kullanılmaktadır.

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} \frac{1}{C_d} + \frac{1}{Q^0} \quad (2.4.2)$$

Eşitlik 2.4.2'ye göre; $1/C_d$ 'e karşı $1/q_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından Q^0 ve b değerleri belirlenir, Q^0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli Şekil 2.4'de verilmiştir (Gürbüz, 2006).



Şekil 2.4. 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 2.4.3 yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu ifade eder. R_L değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 2.14'de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad (2.4.3)$$

R_L : Langmuir izoterm modelinin boyutsuz ayırma faktörü

C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

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

Çizelge 2.14. 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

2.4.3.2. Freundlich izoterm modeli

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 adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich izoterm modeli eşitliği;

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (2.4.4)$$

ile verilmektedir. Eşitlikte;

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

C_d : Denge de çözeltilerde adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi ile ilgili bir sabit ((mg/g)(L/mg)^{1/n})

n : Adsorpsiyon şiddeti

$1/n$: Adsorpsiyon kuvveti (heterojenlik faktörü)

olarak tanımlanmaktadır. Freundlich izoterm sabitlerini Eşitlik 2.4.4'ün doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.4.5 kullanılmaktadır.

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_d) \quad (2.4.5)$$

Eşitlik 2.4.5'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 şiddeti 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 izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Uzunoğlu, 2014).

2.4.3.3. Temkin izoterm modeli

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbent – adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermi modelidir. Temkin izoterm modeli aşağıdaki varsayımlarla türetilmiştir:

- Adsorbentin yüzeyindeki aktif merkezler adsorplanan maddece doygunluğa ulaştıkça, adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalmaktadır.

• Adsorbent yüzeyi birbiriyle etkileşim halinde bulunan bir çok parçadan oluşmakta ve her bir parça kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşımaktadır. Ancak, adsorbentin her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir.

Bu izoterm modeli, adsorpsiyon enerjisindeki azalışın Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Bu varsayımlara göre Temkin İzoterm Modeli Eşitlik 2.4.6 ile ifade edilmektedir.

$$q_d = B \cdot \ln(K_t \cdot C_d) \quad (2.4.6)$$

Eşitlik 2.4.6'da;

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

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

B : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)

K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)

olarak ifade edilmektedir. Temkin izoterm modelinin doğrusallaştırılmış formu Eşitlik 2.4.7 ile verilmiştir.

$$q_d = B \cdot \ln(K_t) + B \cdot \ln(C_d) \quad (2.4.7)$$

Eşitlik 2.4.7'ye göre; $\ln C_d$ değerlerine karşı q_d değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_t ve B sabitleri belirlenir.

2.4.3.4. Dubinin – Raduskevich izoterm modeli

Dubinin – Raduskevich izoterm modeli, aynı tip gözenekli katılarda gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamada kullanılır. Diğer izotermeler ile elde edilen sabitler adsorplama işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezlerken, Dubinin – Raduskevich izoterminden hesaplanan ortalama enerji ile adsorplanmanın fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi vermektedir. Bu izoterm, matematiksel olarak Eşitlik 2.4.8 ile ifade edilmektedir (Erduran, 2010).

$$q_d = q_m \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon^2} \quad (2.4.8)$$

Eşitlikte;

q_d : Denge de adsorbent birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

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

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

ε : Polanyi potansiyeli (J/mol)

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.4.8’de yer alan ε değerini hesaplamak için Eşitlik 2.4.9 kullanılır.

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_d) \quad (2.4.9)$$

R : İdeal gaz sabiti (8.31434 j/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Dubinin – Raduskevich izoterm sabitlerini belirleyebilmek için Eşitlik 2.4.8’in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.4.10 kullanılır.

$$\ln(q_d) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.4.10)$$

Eşitlik 2.4.10'a göre $\ln(q_d)$ değerlerinin ε^2 değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından q_m ve β sabitleri belirlenir. β ve adsorpsiyonun serbest enerjisi E, arasında Eşitlik 2.4.11 ile verilen bir bağıntı vardır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (2.4.11)$$

Eşitlik 2.4.11 kullanılarak hesaplanan E değerinin 8 – 16 kJ/mol arasında olması, adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi, 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda fiziksel ve 8 kJ/mol'den büyük olması durumunda ise kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Aksoy, 2012).

2.4.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında, adsorpsiyon prosesinde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve prosese etkin parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu süreye dek geçen zaman, adsorpsiyon hızı ile orantılıdır. Katı – çözelti ara yüzeyindeki adsorplanan maddenin alıkonma süresini kontrol eden hızı belirlemek, adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması açısından önemlidir. Bir çözültide bulunan moleküllerin kesikli bir adsorpsiyon sisteminde adsorbent tarafından adsorplanması 4 ana aşamada gerçekleşmektedir.

1. Yığın çözelti aktarımı: Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak madde, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olması ile de 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.

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. Kinetik Modeller

- a. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli
- b. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

2. Kütle Aktarım Modelleri

- a. Weber – Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli
- b. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

2.4.4.1. Yalancı birinci mertebe kinetik model

Lagergren (1898), katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden bir eşitlik önermiştir. Eşitlik 2.4.12’de verilen Lagergren eşitliği, sıvı faz adsorpsiyonu kinetiğinde yaygın olarak kullanılan hız eşitliğidir (Özer, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_d - q_t) \quad (2.4.12)$$

Eşitlik 2.4.12’nin integrali alınıp, $t=0$ ’da $q=0$ ve $t=t$ ’de $q=q_t$ sınır koşulları uygulandığında Eşitlik 2.4.13 elde edilir.

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (2.4.13)$$

Eşitlikte;

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

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

k_1 : Hız sabiti (min^{-1})

t : Temas süresi (min)

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.4.13'e göre çizilen doğrunun eğiminden hız sabiti k_1 ve kaymasından teorik q_d değeri hesaplanır (Özacar, 2004).

2.4.4.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik model

Yalancı ikinci mertebe kinetik model, hızın adsorbent derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağı olduğu ifade edilmiştir. (Ho ve Mc Kay, 1999). Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli Eşitlik 2.4.14 ve 2.4.15 ile gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \quad (2.4.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{1}{q_d} \quad (2.4.15)$$

Eşitliklerde;

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

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

k_2 : Hız sabiti (g/mg.min)

t : Temas süresi (min)

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.4.15'e göre; t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q_d değeri ve k_2 hız sabiti değeri belirlenir (Özer, 2006).

2.4.4.3. Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli Weber – Morris tarafından geliştirilerek, Eşitlik 2.4.16'da görüldüğü gibi ifade edilmiştir.

$$q_t = K_i \cdot t^{0,5} + I \quad (2.4.16)$$

Eşitlikte;

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

K_i : Tanecik içi difüzyon sabiti (mg/g.min^{0.5})

t : Zaman (min)

I : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren bir sabit

olarak tanımlanmaktadır. 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 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 kütlelerinde adsorplanan (q_t) miktarlar 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 doyunluğa ulaştığı sürelerde gözlenen ve adsorpsiyonu gösteren sabit kısımlar olarak gözlemlenir (Özer vd, 2005).

2.4.4.4. Boyd tanecik dışı difüzyon modeli

Boyd tanecik dışı difüzyon modeli, adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkisini belirlemeye yardımcı olmakta (Boyd vd, 1947), Eşitlik 2.4.17 ile Eşitlik 2.4.18'de ifade edilmiştir.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.4.17)$$

$$F = \frac{q_t}{q_d} \quad (2.4.18)$$

Eşitliklerde;

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

q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlede 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

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.4.18'deki F değeri Eşitlik 2.4.17'de yerine yazılır, her iki tarafının logaritması alınarak düzenlenirse Eşitlik 2.4.22 ele edilir.

$$1 - F = \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.4.19)$$

$$\left(\frac{\pi^2}{6}\right) \cdot (1 - F) = e^{(-B_t)} \quad (2.4.20)$$

$$\ln\left(\frac{\pi^2}{6}\right) + \ln(1 - F) = -B_t \quad (2.4.21)$$

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (2.4.22)$$

Eşitlik 2.4.22'ye göre; zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde tanecik içi difüzyonun mevcut olduğu; eğer elde edilen grafikler doğrusal değil ya da doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmiyor ise sistemde tanecik içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonu etkisinin olduğu ifade edilmektedir (Özer, 2003).

2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklamaktadır. Sabit basınç altında gerçekleştiren bir prosesin ısı değişimine entalpi değişimi (ΔH) denir. Entalpi değişimi, adsorpsiyon prosesinde giren ve çıkan ürünlerin belirli koşullardaki entalpi değerlerine bağlıdır. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi ısı alan (endotermik) bir prostir. Entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ısı veren (ekzotermik) bir proses olarak nitelendirilir (Akkaya, 2012).

Adsorpsiyon molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG), bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemede kullanılır. ΔG değeri (negatif olarak) ne kadar yüksek ise prosesin kendiliğinden (dışarıdan enerji gereksinimi duymadan) gerçekleşme ihtimalinin o kadar fazla olduğu ifade edilmektedir.

Entropi değişimi (ΔS) ise, adsorplanacak maddenin adsorbente olan ilgisi hakkında bilgi verir. Pozitif entropi (ΔS) katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif entropi (ΔS) ise adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın durağan olduğunu gösterir. Sabit koşullar altında, bir adsorpsiyon prosesinde molar Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) Eşitlik 2.4.23 ve 2.4.24 ile, adsorpsiyon denge sabiti (K_C) Eşitlik 2.25 ile ifade edilmektedir.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_C) \quad (2.4.23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.4.24)$$

$$K_C = q_d/C_d \quad (2.4.25)$$

Yukarıdaki Eşitlikler kullanılarak, ΔH ve ΔS değerleri Eşitlik 2.4.26'da gösterilen Van't Hoff eşitliği ile elde edilmiştir.

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.4.26)$$

Eşitliklerde;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

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

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

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.4.26'ya göre, $1/T$ değerlerine karşı $\ln(K_c)$ değerleri grafiğe geçirilirdiğinde, doğrunun eğimin ve kaymasından ΔH ve ΔS değerleri hesaplanır (Şahan, 2007).

2.4.6. Boyar Madde Adsorpsiyonu ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Akkaya (2005), Supranol Red 3BW (C.I. Acid Red 274)'ün sulu çözeltilerinden *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık, biyosorbent derişimi ve karıştırma hızının etkisi kesikli bir sistemde incelenmiştir. Optimum biyosorpsiyon koşulları; başlangıç pH'sı 3.0, başlangıç boyar madde derişimi 700 mg/L, biyosorbent derişimi 0.5 g/L ve sıcaklık 30°C olarak belirlenmiş, karıştırma hızının biyosorpsiyonda etkin olmadığı saptanmıştır. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Redlich – Peterson izoterm modelleri uygulanmış ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Buna göre, denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. *Dicranella varia*'nın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 2000 mg/g olarak bulunmuştur.

Uzunoğlu (2014), Acid Blue 121 boyar maddesinin Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ve ticari hidroksiapatit'e adsorpsiyonu çalışmalarını kesikli sistemde incelemiştir. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ve ticari hidroksiapatit'e adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiş ve adsorbentlerin karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaya göre, Acid Blue 121 boyar maddesinin Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ve ticari hidroksiapatit'e adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 30°C, başlangıç boyar madde derişimi 300 mg/L ve adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ve ticari hidroksiapatit'e adsorpsiyonunda denge modellenmesi amacıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmış; Levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulları ve ticari hidroksiapatit'e adsorpsiyonuna ait denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edileceği sonucuna varılmış, maksimum tek tabaka adsorplama kapasiteleri sırasıyla 300.7 ve 291.5 mg/g olarak belirlenmiştir.

Mutlu, (1998), tekstil fabrikasında kullanılan bir boyar maddenin adsorpsiyon yöntemiyle giderimin incelenmesi çalışmasında, değişik adsorban maddelerle sulu çözeltilerden adsorpsiyonla boyar madde giderimi incelenmiştir. Adsorban madde olarak sepiolit, iki farklı bentonit, odun talaşı ve toz aktif karbon kullanılmıştır. Boyar madde içeren çözelti, tekstil endüstrisinde kullanılan bazik reaktif boyar maddenin suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Yapılan deneyler toz aktif karbonun bazik reaktif kahverengi boyar maddenin giderimi için en iyi adsorban, odun talaşının en kötü adsorban olduğunu, sepiolit ve bentonitlerin odun talaşına göre daha iyi birer adsorban olduklarını göstermiştir. Kahverengi boya çözeltisiyle 200 – 270 mesh arasındaki tüm adsorbanlarla yapılan deneylerde, sıcaklığın adsorpsiyona önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Adsorban boyutunun etkisinin incelenmesine yönelik çalışmalarda ise boyut büyüdükçe adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmiştir.

Chagas vd. (2014), Metilen Blue boyar maddesinin kil/kalay kompozitine adsorpsiyonunda; en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 8.0 başlangıç pH değerinde ve 40°C sıcaklıkta 228.15 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Han vd. (2014), Acid Blue 25 boyar maddesi (AB 25)'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında optimum başlangıç pH değerini 3.0 olarak belirlemiş; adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını ve adsorpsiyona ait entalpi değişimi değerinin pozitif olduğunu tespit etmeleri nedeniyle bu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Bu proses için denge verilerinin izoterm modellerine uyum sağlama sırası Freundlich>Langmuir> Dubinin - Radushkevich şeklindedir. Buna göre AB 25'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çok tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleşmektedir

Sarıkcı (2013), Acid Red 97 ve Nikel(II) iyonlarının *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*'a biyosorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Acid Red 97 boyar maddesinin tekli biyosorpsiyonunda optimum başlangıç pH değerleri; *Padina pavonia* için 2.0, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum* için ise 3.0, optimum çalışma sıcaklıkları; *Padina pavonia* ve *Sargassum acinarum* için 25°C, *Dictyota dichotoma* için ise 30°C, Acid Red 97 optimum başlangıç derişimleri; *Padina pavonia* için 200 mg/L, *Dictyota dichotoma* için 200 mg/L, *Sargassum acinarum* için ise 800 mg/L, optimum biyosorbent derişimleri ise; *Padina pavonia* için 0,5 g/L, *Dictyota dichotoma* için 0,25 g/L, *Sargassum acinarum* için de 1 g/L olarak belirlenmiştir. Nikel(II) iyonlarının tekli biyosorpsiyonu çalışmalarında optimum pH değerleri üç alg türü için 4.5 – 5.0 aralığında, optimum sıcaklık 25°C ve biyosorbent derişimi 0.25 g/L, başlangıç Nikel(II) derişimi 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Acid Red 97 ve Nikel(II) iyonlarının çalışılan alglere tekli biyosorpsiyon verilerininin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine çok iyi uyduğu saptanmıştır. *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*' un tek tabaka Acid Red 97 ve Nikel(II) iyonlarının giderim kapasiteleri sırasıyla *Padina pavonia* için 192.30 mg/g ve 40.98 g/mg, *Dictyota dichotoma* için 169.49 mg/g ve 41.32 mg/g, *Sargassum acinarum* için ise 277.77 mg/g ve 45.24 mg/g olarak bulunmuştur.

Abak, (2008), Metilen Mavisinin Fındık kabuğu tozu üzerine adsorpsiyonunda; farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde, başlangıç pH değerlerinde (3.0 – 9.0), tane boyutlarında (0.0 – 200.0 mesh) ve sıcaklıklarda (25.0 – 55.0 °C) deneyler yürütülmüş, adsorpsiyon kinetiği deneyleri ise farklı karıştırma hızlarında (200 – 400 rpm), başlangıç boyar madde derişimlerinde (1×10^{-4} – 3×10^{-4} mol/L), pH'larda (3.0 – 9.0), tane boyutlarında (0.0 – 200.0 mesh) ve sıcaklıklarda (30.0 – 60.0 °C) gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik denge süresinin sonunda, adsorpsiyon verimi, başlangıç pH'ı, sıcaklık artışı ile tane boyutundaki azalma neticesinde artış gösterdiği ifade edilmiştir. Adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermi denge verileri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca; 25, 35, 45 ve 55°C'deki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 2.14×10^{-4} , 2.17×10^{-4} , 2.20×10^{-4} ve 2.31×10^{-4} mol/g olduğu belirtilmiştir.

Daneshvar vd. (2012), Acid Black 1 (AB1) boyar maddesinin kahverengi alglerden *Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* 'ya adsorpsiyonu çalışmasında; denge verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiş, kinetik verilerin her iki adsorbent için de yalancı ikinci mertebe kinetik model ile temsil edilebileceği, 283 – 313 °K sıcaklık aralığında termodinamik parametreler adsorpsiyonun endotermik olduğu ifade edilmiştir. Adsorbentlerin tane büyüklüğü azaldıkça boyar madde giderim kapasitesinin arttığını belirtilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon analizi ile (FT – IR); Amin, Karboksil ve Hidroksil gibi fonksiyonel gruplar tespit edilmiş, böylelikle biyosorbisyonun oluşumu desteklenmiştir.

Jiang vd. (2014), Reactive Blue 19 boyar maddesinin gözenekli kitosan tanecikleri (CTS) üzerine adsorpsiyonunda; elde edilen denge verilerinin Langmuir izotermine iyi uyum sağladığı, 30°C sıcaklıkta ve 3.0 başlangıç pH değerinde adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesinin 1498 mg/g olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, Reactive Blue 19 boyar maddesinin CTS üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğü ve elektrostatik etkileşimin baskın mekanizma olduğu belirtilmiştir.

Geçgel, (2009), Reactive Blue 4 ve Bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunun araştırıldığı çalışmada da, Reactive Blue 4 (Procion MX-R, RB4) boyar maddesi ve Bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarından Reactive Blue 4 ve Bakır(II) iyonlarının yeşil alglerden *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonuna başlangıç pH'sı, biyosorbent derişimi, başlangıç çözünen derişimleri ve sıcaklık gibi çevresel koşulların etkileri araştırılmıştır. Tekli ve ikili karışımlardan Reactive Blue 4 (Procion MX-R, RB4) boyar maddesi ve Bakır(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH'sı sırasıyla 2.0 ve 5.0, başlangıç çözünen derişimi 200 ve 100 mg/L, biyosorbent derişimi 1.0 g/L, sıcaklık 30°C ve 40°C olarak belirlenmiştir. Bakır(II) ve Reactive Blue 4'ün *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda biyosorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyduğu saptanmıştır. Bakır(II) ve Reactive Blue 4'ün tek bileşenli biyosorpsiyonunda algin Bakır(II) ve Reactive Blue 4'ü biyosorplama kapasitesi sırasıyla 48.54 mg Cu(II)/g alg ve 128.20 mg Reactive Blue 4/g alg olarak belirlenirken ikili bileşen içeren ortamda *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonda algin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 28.33 mg Cu(II)/g alg ve 131.58 mg Reactive Blue 4/g alg olarak hesaplanmıştır. Reactive Blue 4 ve Bakır(II) iyonlarının ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunda, Reactive Blue 4 derişimi artışı ile Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu azalmış, Cu(II) derişiminin artışı ile Reactive blue 4 biyosorpsiyonu artmıştır.

Luk vd. (2014), Acid Blue 24 boyar maddesi (AB 24)'nin çapraz bağlanmış ve bağlanmamış Kitosan taneciklerine adsorpsiyonu çalışmalarında; çapraz bağlanmamış Kitosan taneciklerine adsorpsiyonunun dengeye ulaşması 5 saat alırken, çapraz bağlanmış kitosan tanecikleri ile 1 saat içinde adsorpsiyon dengesi sağlanmıştır. Başlangıç pH'ının 2.0 ve sıcaklığın 37°C olduğu durumda %98 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Ayrıca; AB 24'nin kitosan taneciklerine adsorpsiyonunun da denge verileri en iyi Freundlich izotermi ile temsil edilmekte ve adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe kinetik modele çok iyi uyum sağlamaktadır.

Serin (2010), Supranol Yellow 4GL boyar maddesi ve Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi çalışmasında, Türkiye tekstil endüstrisi atık sularında sıkça karşılaşılan reaktif boyar maddelerden Reactive Supranol 4GL ve Nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili bileşenlerinin portakal kabuğu adsorbentine adsorpsiyonu, kesikli sistemde başlangıç pH'sı, başlangıç çözünen derişimleri, sıcaklık ve adsorbent derişimlerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Reactive Supranol 4GL boyar maddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda, optimum pH 3.0, sıcaklık 25°C ve başlangıç boyar madde derişimi 200 mg/L olarak saptanmıştır. Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda ise başlangıç pH'sı 5.0, sıcaklık 25°C ve başlangıç nikel(II) iyon derşimi 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Nikel(II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, model sabitleri saptanmış, Nikel(II) iyonlarının her iki modelede iyi uyduğu saptanmıştır. Reactive Supranol 4GL boyar maddesinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda denge verilerinin izoterm modellerine uygulanması ile, sistemin Langmuir izoterm modeline uyduğu, Reactive Supranol 4GL boyar maddesi ve Nikel(II) iyonlarının ikili bileşenlerinin Portakal kabuğuna adsorpsiyonunda ise, Reactive Supranol 4GL derişiminin artışı ile Nikel(II) iyonlarının adsorpsiyon veriminde azalma, Nikel(II) derişiminin artışı ile de Reactive Supranol 4GL boyar maddesinin adsorpsiyon veriminde artış gözleendiği ifade edilmiştir.

Gönen vd (2016), Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyar maddesinin ayçiçeği küspesi ile adsorpsiyonunu kesikli sistemde araştırmışlardır; optimum ortam koşulları; başlangıç pH'sı 3.0, sıcaklık 50°C, başlangıç TB AGLF derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 g/L'de yanıt yüzey yöntemiyle %97.22 adsorpsiyon verimi ve 97.79 mg/g adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Kinetik verilerin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Küntaş vd. (2015), Acid Blue 324 (AB 324) boyar maddesinin Levrek balığı pulu (LBP) üzerine adsorpsiyonu kesikli sistemde araştırılmış; optimum ortam koşulları; başlangıç pH'sı 2.0, sıcaklık 25°C, başlangıç AB 324 derişimi 200 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir. Çalışılan balık pulunun izoelektrik pH'sı 7.25 olarak belirlenmiş; izoelektrik pH değerinden daha düşük pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmiştir. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline, kinetik verilerin ise yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modeline göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 192.3 mg/g olarak tespit edilmiştir. AB 324'ün LBP'na adsorpsiyonunda tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu, termodinamik çalışmalar neticesinde AB 324'ün LBP'na adsorpsiyonunun ekzotermik ve istemli olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL – METOT

3.1. KESİKLİ SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.1.1. Adsorbent Seçimi

Bu tez çalışmasında; Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin Akdeniz’de yetişen Sardalya (*Sardina pilchardus*), Granyöz/Kaya Levreği (*Argyrosomus regius*), İnci Kefali (*Chalcalburnus tarichi*) ve Sazan (*Cyprinus carpio*) balıklarının pullarına adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiş, en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği sardalya (*Sardina pilchardus*) balığı pulu (SBP) adsorbent olarak seçilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) ve pulları

Taksonomik olarak sınıflandırması Çizelge 3.1’de verilen sardalya (*Sardina pilchardus*) balığı, *Clupeidae* familyasından olup, ekonomik değeri düşük, her mevsim üreme yeteneğine sahip, yağlı ve sağlık bakımından önemli bir yağ asidi olan omega-3 açısından zengin bir balık türüdür. Vücut yapısı yuvarlak, yanlardan hafif basık, solungaç kapakları dalgalı görünümüne sahip, vücudun üst tarafta yeşilimsi, yanlardan gümüşü beyaz bir renge sahiptir. Sardalya balığının Akdeniz’de 10 – 20 cm arasında boy uzunlukları değişmekte olup, okyanus da 35 cm’ye kadar büyümektedir. Sürü halinde dolaşan Sardalya (*Sardina pilchardus*) balığı, İspanya’nın Atlas Okyanusu kıyıları, Sicilya, Malta ve Portekiz kıyılarında da yaşamaktadır. Sardalya (*Sardina pilchardus*) balığı, konserve sektöründe değerlendirilen oldukça önemli bir balık türüdür.

Çizelge 3.1. Sardalya balığının (*Sardina pilchardus*) taksonomik sınıflandırması

Alem	Animalia (Hayvanlar)
Şube	Chordata (Kordalılar)
Sınıf	Actinopterygii (Işınsal yüzgeçliler)
Takım	Clupeiformes
Familiya	Clupeidae
Cins	<i>Sardina</i>
Tür	<i>S. pilchardus</i>
Binominal adı	<i>Sardina pilchardus</i> , Walbaum, 1792

Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulu, yaklaşık %41 – 84 oranında organik yapıli kollajen, geri kalan kısmı ise inorganik yapıli hidroksiapatit'den oluşmaktadır (Uzunoğlu, 2014).

3.1.2. Adsorbentin Hazırlanması

Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulları öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak toz, deri kalıntıları gibi safsızlıklarından arındırılmıştır. Daha sonra, balık pulları 48 saat süre ile gölgede ve açık hava ortamında bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan balık pulları $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de çalıştırılan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Hazırlanan balık pulları, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere, steril kapalı kaplarda $+4^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır.

3.1.3. Adsorbentin İzoelektrik Noktasının Belirlenmesi

Adsorbentin izoelektrik noktası; katı ekleme ve zeta potansiyeli yöntemleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, Zeta potansiyeli ölçümleri için gerekli tanecik büyüklüğünün elde edilememesi nedeniyle sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun izoelektrik noktası katı ekleme metodu ile belirlenmiştir.

Katı ekleme metodu ile öncelikle bir seri; 45 ml'lik 0.1 M KNO_3 çözeltileri 100 mL'lik erlenlere alınmış, daha sonra bu çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ya da NaOH çözeltilisi kullanılarak 2'den 12'ye kadar ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan çözeltilerin hacimleri, üzerlerine 0.1 M KNO_3 çözeltilisi eklenerek 50 ml olacak şekilde tamamlanmış ve her bir 50 ml'lik çözeltinin başlangıç pH değeri (pH_i) kaydedilmiştir. Daha sonra, her bir erlene 1.0 gram adsorbent eklenerek ağızları

sıkıca kapatılmış, ağızları kapalı erlenlerde olan çözeltiler belli aralıklarla el ile çalkalanmıştır. 48 saat boyunca dengeye gelmeleri beklenildikten sonra, üst fazın pH değerleri (pH_f) kaydedilmiştir. Başlangıç ile son pH değerleri arasındaki farka karşı son pH değerleri grafiğe geçirilmiş; x eksenini kesen nokta adsorbentin izoelektrik noktası olarak kaydedilmiştir (Ezechi, 2015).

3.1.4. Adsorbentin Karakterizasyonu

RR2 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.

3.1.5. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

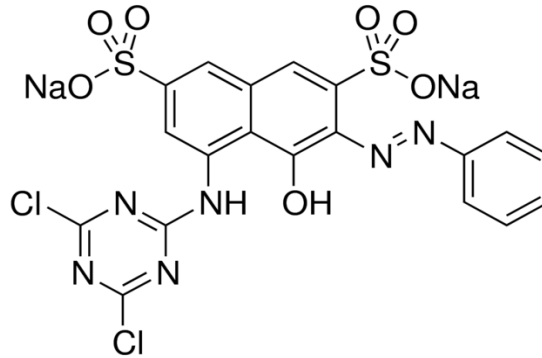
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2’de, molekül yapısı ise Şekil 3.2.’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yaygın ismi	Reactive Red 2
Ticari ismi	Procion Red MX – 5B
Kimyasal ismi	2,7-Naftalendisülfonik asit, 5-((4,6-dikloro-s-triazin-2-yl)amino)-4-hidroksi-3-(fenilazo)-, disodyum tuzu
Kısaltma	RR2
Molekül formülü	C ₁₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₆ Na ₂ O ₇ S ₂
Molekül ağırlığı, g/mol	615.33
λ_{max}, nm	538
CAS numarası *	17804-49-8
C.I. numarası **	18200
Ürün kategorisi	Organik
Fiziksel hali	Katı
Görünüm	Toz
Renk	Koyu kırmızı/kahverengi
Erime noktası, °C	>300
Üretici	Sigma Aldrich

* Kimyasal bileşikler, polimerler, biyolojik dizinler, karışımlar ve alaşımlar için kullanılan tek tanımlayıcı sayılardır. CAS numarası olarak da bilinirler. Amerikan Kimya Derneği’nin bir alt bölümü olan Chemical Abstracts Service (CAS), bu tanımlayıcı numaraları bilimsel literatürde tanımlanmış her bir kimyasal bileşik için vermektedir.

** Amerikan Tekstil Kimyacıları ve Renklendiricileri Birliği ile Renklendiriciler ve Boyacılar Derneği tarafından 1925 yılında ortaklaşa olarak kurulan, renklerin referans veri tabanıdır. Şu anda 13.000 türe özgü renk indeksinin altında tanımlanmış 27.000’in üzerinde bireysel boya ürünü listelenmiştir.



Şekil 3.2. Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesi molekül yapısı

Stok boyar madde çözeltileri, Procion Red MX-5B (Reactive Red 2) boyar maddesinden 1 gram tartılıp 1 litre saf su içerisinde çözülmesi ile 1 g/L (1000 ppm) derişimde hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyarmadde derişimindeki boyar madde çözeltileri stok boyar madde çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. Her bir boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH değeri, derişik veya seyreltik hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

3.1.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla istenilen miktarda SBP, Ohaus marka analitik terazide tartılmış daha sonra seyreltik ya da derişik Hidroklorik asit ve Sodyum hidroksit 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 4 saat süre ile çalkalanmıştır. Deneyler sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0.5, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 150, 180 ve 240 min) örnekler alınarak Rotofix 32 marka santrifüj ile 5000 rpm'de 3 dakika süre ile santrifüjlenerek katı kısım sıvı kısımdan ayrılmıştır. Sıvı kısımda adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri Chebios marka spektrofotometre ile 538 nm'de adsorbans okunarak belirlenmiştir. Deneyler, farklı başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi değerleri için tekrarlanmıştır.

3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerlendirilerek, SBP'nin boyar madde giderim yüzdeleri Eşitlik 3.1 ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları Eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanmış, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon verimi, \%} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (3.1)$$

$$q = (C_0 - C)/x_0 \quad (3.2)$$

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda çözültide adsorplanmadan kalan boyar madde sıvı derişimi (mg/L)

x_0 : Adsorbent derişimi (g/L)

q : Herhangi bir anda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (katı derişimi) (mg/g)

3.2.2. İzotermilerin Oluşturulması

Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen deneysel izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu test edilmiştir. Deneysel denge verilerinin izoterm modellerine uygunluğu Microsoft Excel programı yardımı ile gerçekleştirilerek, izoterm sabitleri belirlenmiştir.

3.2.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi amacı ile deneysel verilere yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik model uygulanmış, modellerin uygunluğu test edilerek kinetik parametreler belirlenmiştir.

3.2.4. Adsorpsiyona Kütle Aktarımın Etkisinin Belirlenmesi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna kütle aktarımının etkisinin belirlemek amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile Boyd (tanecik dışı) modeli uygulanmıştır.

3.2.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden yararlanılarak çalışılan adsorpsiyon prosesine ait entalpi değişimi (ΔH), Gibbs Serbest Enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

3.2.5. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Denge Parametrelerinin Belirlenmesi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için öncelikle RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu sistemin dengeye ulaşmasından sonra (240 min), adsorpsiyon çözeltisi santrifüjlenerek adsorbent sıvı kısımdan ayrıştırılmıştır. Sıvı kısımdan ayrılan adsorbent 60°C'de sabit sıcaklıkta çalışan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Elde edilen adsorbentin 0.1 gramı, HCl/NaOH ile pH'sı ayarlanan (8, 10 ve 12) 100 ml'lik su içerisine eklenmiş ve desorpsiyon dengesi kurulana dek (240 min) 25°C'de çalkalamalı su banyosunda işleme tabi tutulmuştur. Desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra, çözeltideki boyar madde derişimi spektrofotometrik yöntemle $\lambda_{\max}=538$ nm dalga boyunda adsorbans okuması yapılarak belirlenmiştir.

Bu adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü, sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pullarının desorpsiyon verimlerinin belirlenmesi amacıyla 7 kez tekrarlanmıştır. % desorpsiyon verimi, Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Desorpsiyon verimi, \%} = \frac{\text{Desorplanan boyar madde miktarı}}{\text{Adsorplanan boyar madde miktarı}} \times 100 \quad (3.3)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin, balık endüstrisi işleme atığı olarak nitelendirilen balık pullarından sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) 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, termodinamik parametrelerin belirlenmesi, adsorbent karakterizasyonu ve adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi başlıkları altında tartışmalı olarak sunulmuş, değerlendirilmiştir.

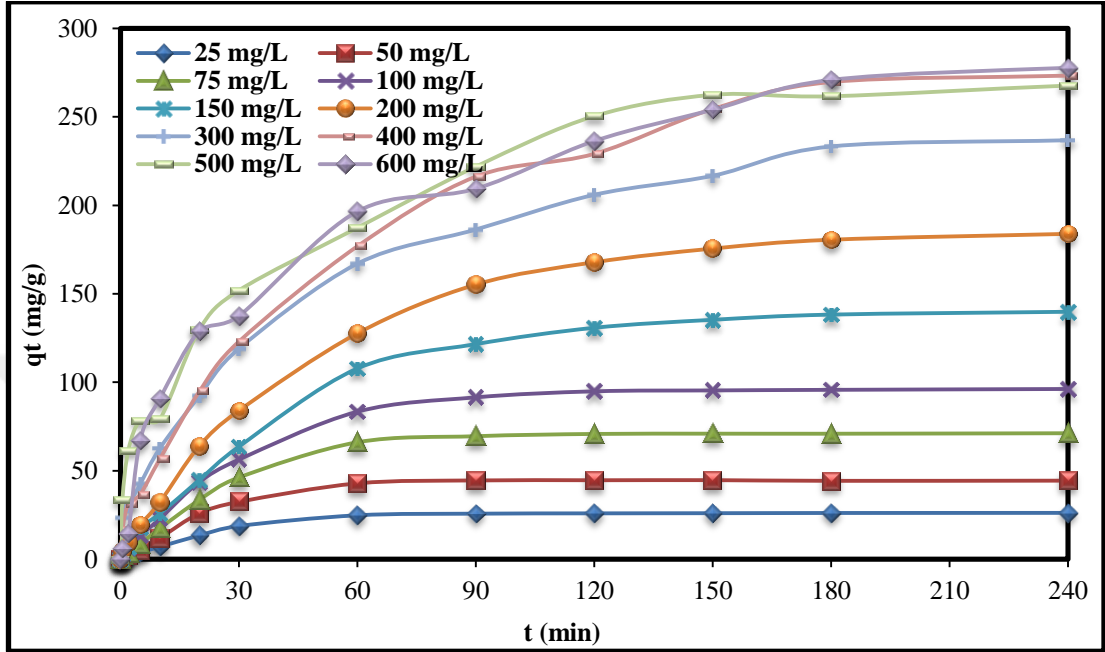
4.1. Optimum Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

RR2 boyar maddesinin sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyonuna temas süresi, başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişiminin etkisi araştırılmış; bulgular aşağıda verilen bölümlerde sunulmuştur.

4.1.1. Temas Süresi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, sabit başlangıç pH'sı (2.0), sıcaklık (25°C) ve adsorbent derişiminde (1 g/L) başlangıç RR2 boyar madde derişiminin 25 – 600 mg/L aralığında değiştirilmesiyle araştırılmıştır. Deneyler sırasında önceden belirlenen temas sürelerinde örnekler alınarak ortamda adsorplanmadan kalan RR2 boyar madde derişimleri belirlenmiş; birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarlarının temas süresi ile derişimi Şekil 4.1.'de sunulmuştur. Şekil 4.1.'den görüleceği üzere; başlangıç RR2 derişiminin arttırılması ile zamanla adsorplanan miktarların arttığı, düşük derişimlerde (25, 50, 75, 100 mg/L) 90 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesinin oluştuğu, artan boyar madde derişimlerinde ise adsorpsiyon sisteminin daha uzun temas sürelerinde dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

Farklı başlangıç RR2 boyar madde derişimlerinde RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu dengesi için 240 dakikalık temas süresi optimum çalışma süresi olarak belirlenmiş; diğer deneyler belirlenen bu temas süresi içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

Vadivelan vd. (2005), Metilen Mavisinin Pirinç kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında ilk 40 dakikalık temas süresi boyunca giderimin zamanla doğrusal olarak arttığını, daha sonraki temas sürelerinde giderimin yavaşlayarak 200 dakikalık temas süresi sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir.

Arami vd. (2005), Direct Red 23 ve Direct Red 80 boyar maddelerinin Portakal (*Citrus sinensis*) kabuğu üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında 15 dakikalık temas süresi sonunda adsorpsiyon dengesinin kurulduğunu belirlemişlerdir.

Pavan vd. (2008), katyonik yapılı Metilen Mavisi boyar maddesinin Çarkıfelek (*Passifloraceae*) meyvesi tozuna adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini 0.08 ile 72 saat zaman aralığında araştırmışlar; maksimum adsorpsiyon kapasitesini 48 saat süre sonunda elde edildiği, sonrasında sistemin dengeye geldiği belirlemişlerdir.

Isah vd. (2015), Reactive Blue 19 boyar maddesinin Hindistan cevizi kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç pH 6.20, adsorbent derişimi 1.0 g/L, başlangıç boyar madde derişimi 50 mg/L'de 50 dakikalık temas süresi sonunda sistemin dengeye geldiğini gözlemlemişlerdir.

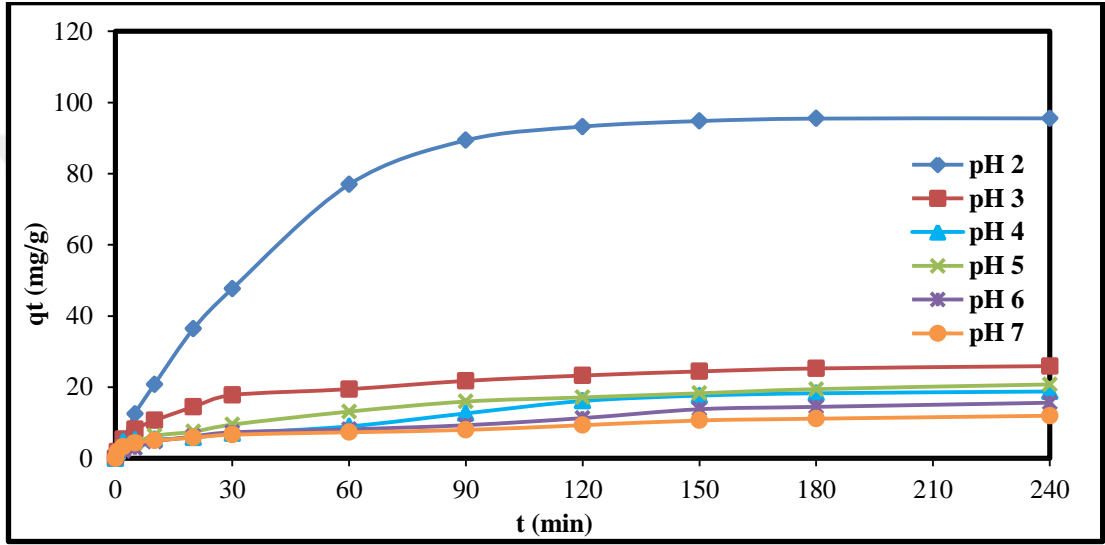
Gürel (2015), Ananas meyvesi yaprağını adsorbent olarak kullanıldığı çalışmasında, Acid Blue (AB 121) boyar maddesinin adsorpsiyonunda 60 dakikalık, Basic Blue 9 (BB9) boyar maddesinin adsorpsiyonunda ise 180 dakikalık temas süresi boyunca giderimlerin zamanla arttığını, bu sürelerden sonra adsorpsiyon dengesinin kurulduğunu gözlemlemiştir.

4.1.2. Başlangıç pH'sı ve İzoelektrik Noktanın tayini

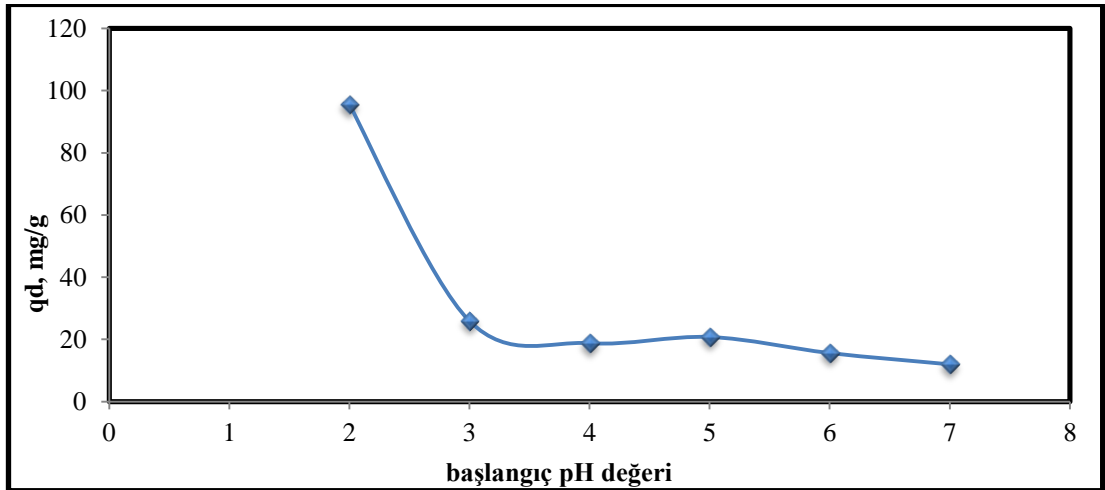
Başlangıç pH değeri, atık sulardan boyar madde giderimini etkileyen önemli bir parametredir. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi, başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25°C), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (240 dakika) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 2.0 – 7.0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere 120 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı, zamanın arttırılması ile adsorplanan RR2 miktarlarının yaklaşık sabitleştiği gözlemlenmiştir.

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının başlangıç pH değerleri ile değişimi ise Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3'den görüleceği üzere, RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH değerinin 2.0 olduğu, artan pH değerlerinde adsorplanan miktarlarda azalma olduğu belirlenmiştir.

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerlerinde dengedeki % giderim ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Çizelge 4.1'den, anyonik yapıllı RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda başlangıç pH değerinin 2.0'den 7.0'ye arttırılması ile giderim verimlerinin % 97.82'den % 12.06'ya, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarlarının ise 95.55 mg/g'dan 11.96 mg/g'a azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim SBP kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç RR2 derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

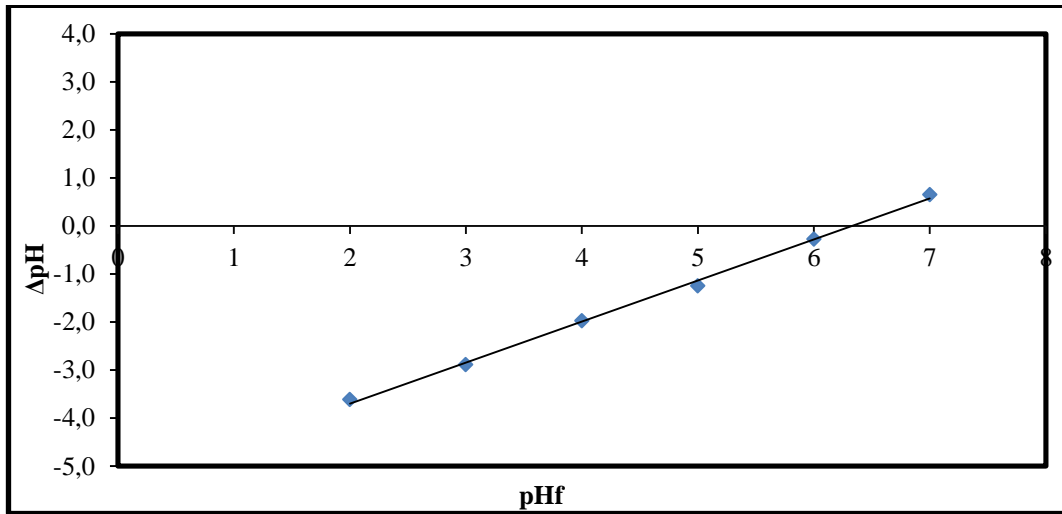


Şekil 4.3. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç RR2 derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.1. RR2 boyar maddesinin SBP'ye 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: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Başlangıç pH'ı	q_d /mg/g	Giderim (%)
2.0	95.55	97.82
3.0	25.91	25.52
4.0	18.77	17.91
5.0	20.76	19.87
6.0	15.61	14.73
7.0	11.96	12.06

Düşük pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmesi adsorbentin izoelektrik noktası ile açıklanabilir. RR2 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan SBP'nin izoelektrik noktası, Bölüm 3.1'de ayrıntıları verilen katı ekleme metodu ile belirlenmiş; verilerin grafiksel gösterimi Şekil 4.4'de sunulmuştur. Şekil 4.4'den sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun izoelektrik noktası değerinin 6.32 olduğu görülmektedir. Adsorbentin izoelektrik noktasından daha düşük pH değerlerinde (<6.32), adsorbent yüzeyi pozitif yükle yüklenir, pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik etkileşimlerin artması sonucu, adsorplanan miktarlarda artış gözlenir. Adsorbentin izoelektrik noktasından daha yüksek pH değerlerinde (>6.32) adsorbent yüzeyi negatif yükle yüklenir, negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik itmeler sonucu boyar madde gideriminde azalma gözlenir (Banerjee, 2013).



Şekil 4.4. Katı ekleme metodu ile SBP'nin izoelektrik noktasının belirlenmesi

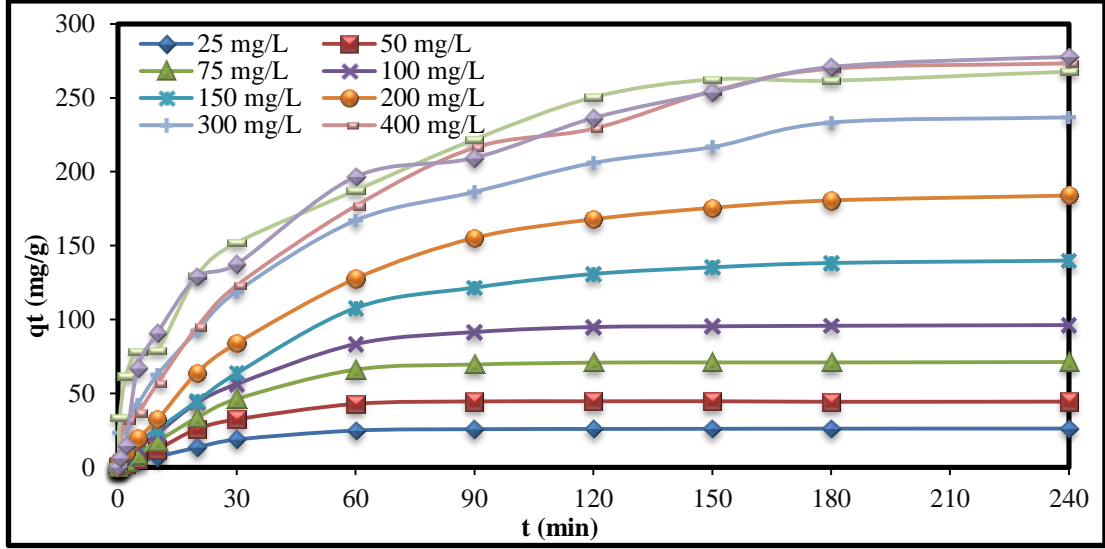
Malakootian vd. (2015), çözeltilerden azo Reactive Red 198 ve azo Reactive Blue 19 azo boyar maddelerinin alümina/karbon yapıli hibrit nanotüp üzerine adsorpsiyon çalışmalarında; 35°C sıcaklık, 60 dakika temas süresi, 0.1 g/L adsorbent derişimi ve 50 mg/L başlangıç boyar madde derişimi için en düşük giderimin pH 11'de elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Vieira vd. (2009), anyonik yapıli Remazol Blue boyar maddesinin Hindistan cevizine adsorpsiyonunda, adsorbentin izoelektrik noktasını $pH_{pzc} \approx 6.7$ olarak belirlemişler; düşük pH değerlerinde katyonik yapıli yüzey ile negatif yüklü boyar madde anyonları arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu optimum pH değerini 1.0 ($pH < pH_{pzc}$) olarak belirlemişlerdir.

Ezechi vd. (2015), *Ageratum conyzoides* yaprağı tozu üzerine Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda, adsorbentin izoelektrik noktasını katı ekleme metodu ile $pH_{pzc} \approx 5.1$ olarak belirlemişler; bu pH değerinin altında ve üstünde sırasıyla adsorbentin yüzeyinin negatif ve pozitif yükle yükleneceğini, adsorbentin yüzeyinin negatif yük ile yüklenmesi boyar madde katyonları arasında güçlü bir elektrostatik çekim kuvvetine neden olacağını ifade etmişlerdir.

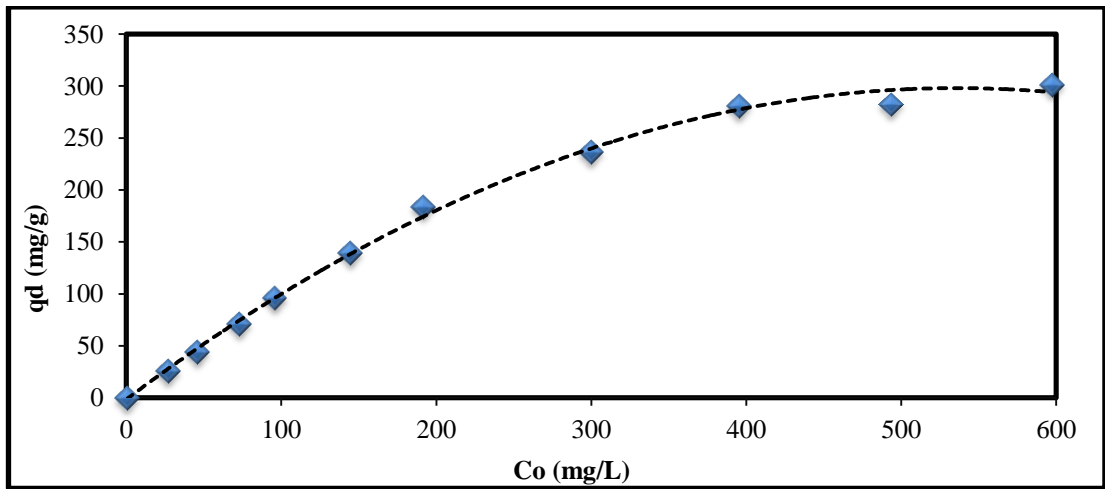
4.1.3. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), sıcaklık (25°C), adsorbent derişimi (1g/L) ve temas süresi (240 dakika) sabit tutulup; başlangıç boyar madde derişimlerinin 25 – 600 mg/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı başlangıç boyar madde derişimleri için RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.5'den, RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin 25 mg/L ile 100 mg/L aralığında 90 dakikalık temas süresinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı, başlangıç boyar madde derişiminin 300 mg/L ile 600 mg/L başlangıç boyar madde derişimi aralığında ise 180 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesinin kurulduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Farklı boyar madde derişimlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı başlangıç RR2 derişimleri için temas süresi 240 dakika olarak alınmış ve deneyler bu temas süresi için tekrarlanmıştır. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda 240 dakikalık temas süresi sonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi Şekil 4.6'da, farklı başlangıç boyar madde derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarları ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Başlangıç boyar madde derişiminin RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda etkisi (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.2. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Deneyisel başlangıç boyar madde derişimi C_o (mg/L)	q_d (mg/g)	Giderim (%)
26.69	26.21	98.19
45.68	44.42	97.23
72.76	71.21	97.98
95.50	96.23	97.69
144.52	139.85	96.77
191.18	183.99	96.19
299.52	236.82	79.06
395.10	280.95	71.10
493.17	282.65	55.17
596.86	301.42	49.65

Düşük başlangıç RR2 derişimlerinden başlayarak derişimin artırılması ile adsorplanan miktarların arttığı, 400 mg/L başlangıç RR2 derişiminden sonra derişimin artırılması ile adsorbent yüzeyinin RR2 anyonlarınca doygunluğa ulaşması sonucu adsorplanan miktarların yaklaşık sabitleştiği Şekil 4.6'dan görülmektedir.

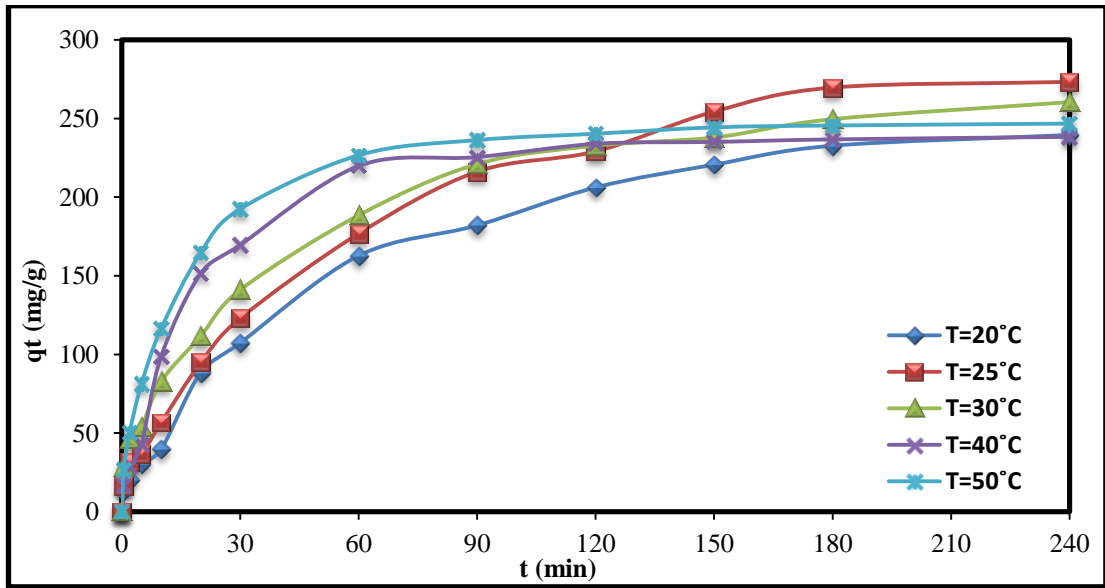
Vanaamudan vd. (2015), organik olarak modifiye edilmiş Kitosan ve nanokil üzerine Reactive Blue 21 ve Reactive Red 141 boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmasında, 100 ile 1000 mg/L aralığında değiştirilen başlangıç boyar madde derişiminde, sentetik kitosan-kil nanokompozit küreleri için optimum başlangıç boyar madde derişimini her iki boyar madde için de 100 mg/L olarak belirlemişlerdir.

Salleh vd. (2012), Basic Blue 9 boyar maddesinin asitle muamele edilmiş kömür üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç boyar madde derişimleri 50 mg/L'den 200 mg/L'ye arttıkça adsorbentin kapasitesinin % 94.99'dan % 44.26'ya azaldığını, 1440 dakikalık temas süresinde dengeye ulaştığını belirlemişlerdir.

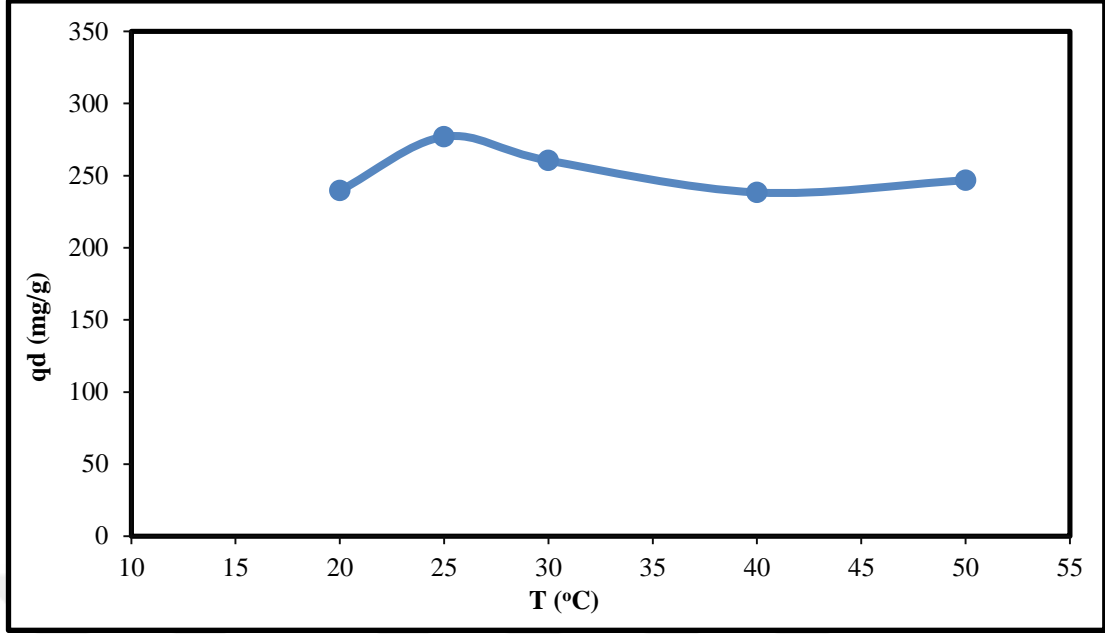
Kumar vd. (2010), Congo Red boyar maddesinin Kaju fıstığı kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç boyar madde derişimlerini 20 mg/L'den 100 mg/L'ye arttırıldığında adsorbent adsorplama kapasitesinin % 98'den % 85'e azaldığını ve tüm boyar madde derişimleri için 90 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesinin sağlandığını tespit etmişlerdir.

4.1.4. Sıcaklığın Etkisi

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (240 dakika) sabit tutulup; sıcaklık değerlerinin 20 ile 50°C arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.7'de, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının sıcaklık ile değişimi de Şekil 4.8'de, farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarları ise Çizelge 4.3'de verilmiş; buna göre birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının en yüksek olduğu sıcaklık değeri (25°C) optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklık değerlerinde birim SBP kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)



Şekil 4.8. Sıcaklığın RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.3'den, sıcaklığın 20°C'den 25°C'ye artışı ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarı 239.55 mg/g'dan 276.93 mg/g'a artmış; sıcaklığın 50°C'ye arttırılması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarının 246.78 mg/g'a azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının artması, adsorbentin yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyondan sorumlu olan aktif merkezlerin aktifliğinin sıcaklıkla artması yada sıcaklıkla birlikte adsorbenti çevreleyen sınır tabaka kalınlığının azalması sonucu kütle transfer dirençlerinin azalması olarak ifade edilebilir. Ayrıca sıcaklık değişimi, adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olup olmadığını da göstermektedir (Izanloo, 2005). Düşük sıcaklıkta yüksek giderimlerin elde edilmesi RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunun ekzotermik bir proses olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.3. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Sıcaklık (°C)	q _d (mg/g)	Giderim (%)
20	239.55	60.69
25	276.93	70.09
30	260.45	66.39
40	258.51	60.44
50	253.21	62.46

Kumar vd. (2010), tarımsal atık olarak değerlendirdikleri Kaju fıstığı kabuğu üzerine Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonunda, başlangıç boyar madde derişimi (20 – 100 mg/L arasında) ile optimum ortam sıcaklığı (30°C ile 60°C aralığında) değiştirilerek, % 98.52 (20 mg/L başlangıç boyar madde derişimi) ile % 85.44 (100 mg/L başlangıç boyar madde) aralığında değişen giderim oranlarını gözlemlemişler, en yüksek adsorpsiyon giderimini 30°C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Bu durum araştırmacılar tarafından, sıcaklık arttıkça (30°C'den 60°C'ye), adsorbentin yüzey aktivitesinin azaldığı, prosesin ekzotermik olduğu ve dışarıdan önemli ölçüde bir ısı enerjisine ihtiyaç duyulmadığı şeklinde açıklanmıştır.

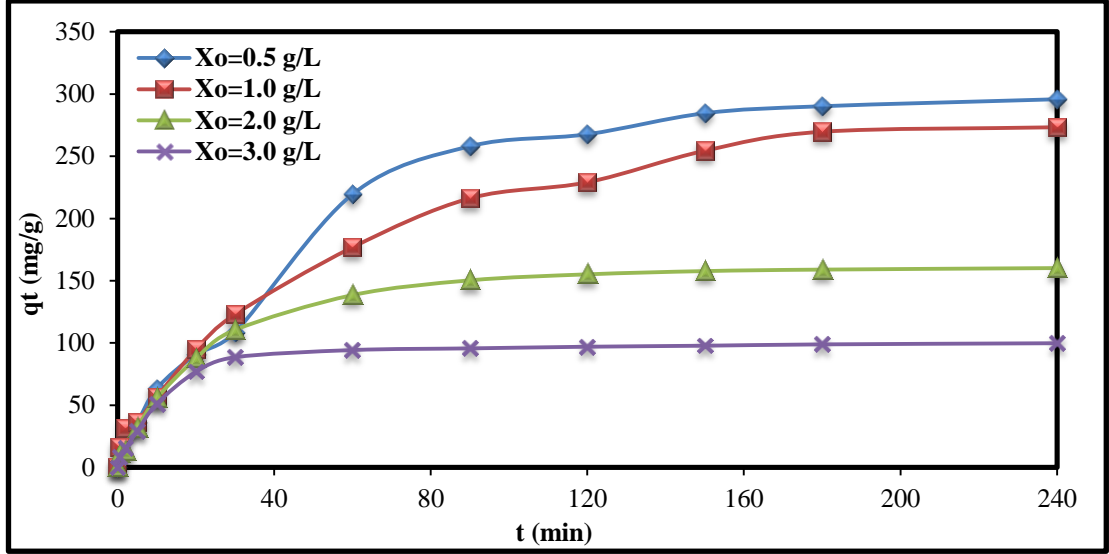
Hameed vd. (2007), aktifleştirilmiş Palmiye ağacı kabuğu üzerine Acid Green 25 boyar maddesinin adsorpsiyonunda, ortam sıcaklığı 30°C ile 50°C arasında değiştirilmiş, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (181.8 mg/g) 50°C'de elde edilmiş; sıcaklığın artması ile boyar madde moleküllerinin hareketliliğinin artması sonucu giderimin arttığı, artan bu hareketlilik ile boyar madde ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin etkileşiminin arttığı, ayrıca daha iç kısımlara doğru boyar madde nüfuzuna olanak sağladığını belirtmişlerdir.

4.1.5. Adsorbent Derişiminin Etkisi

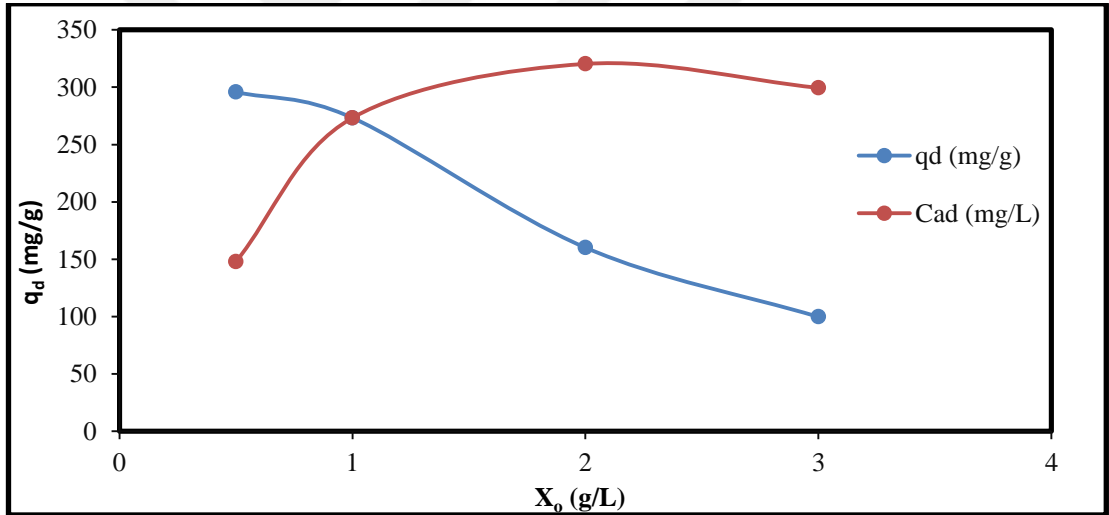
RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç boyar madde derişimi (400 mg/L), sıcaklık (25°C) ve temas süresi (240 min) sabit tutulup; adsorbent derişiminin 0.5 – 3.0 g/L arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı adsorbent derişimi değerlerinde RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının adsorbent derişimleri ile değişimi ise Şekil 4.10'da, farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarları ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4'e göre; adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 3.0 g/L'ye arttırıldıkça, dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarları 295.81 mg/g'dan 70.12 mg/g'a azalmış, % giderim miktarları ise % 36.83'den % 76.51'e artmış; en yüksek adsorpsiyon verimi (% 82.07) 2.0 g/L adsorbent derişiminde olduğu gözlenmiştir. 1.0 g/L adsorbent derişiminden sonra verim de önemli bir artış gözlenmemiş (2.0 g/L adsorbent derişimi için; % 82.07), adsorbent derişiminin arttırılmasıyla (3.0 g/L adsorbent derişimi için; %76.51) verim azalmış; dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarları ve % giderimler göz önüne alındığında her iki parametre için de (277.37 mg/g) uygun adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.

Düşük adsorbent derişimlerinde, ortamda yeterince adsorbent bulunmadığından, her ne kadar birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarları fazla olsa da adsorpsiyon verimi ve çözeltide adsorplanan boyar madde derişimi oldukça düşüktür. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorpsiyon veriminin azalması ise, 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, 2005).



Şekil 4.9. Farklı adsorbent derişimlerinde birim SBP kütleğinde adsorplanan RR2 boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.10. Adsorbent derişiminin SBP'ye adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.4. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 400 mg/L; başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 240 min)

X_o (g/L)	q_d (mg/g)	Giderim (%)
0.5	295.81	36.83
1.0	277.37	70.12
2.0	160.17	82.07
3.0	99.81	76.51

Arami vd. (2006), Soya küspesi kabuğu üzerine Direct Red 80, Direct Red 81, Acid Blue 92 ve Acid Red 14 boyar maddelerinin adsorpsiyonunda, 20°C sıcaklıkta, 50 mg/L başlangıç boyar madde derişiminde; Direct Red 80 için 0.2 – 0.36 g/L, Direct Red 81 için 0.04 – 0.6 g/L, Acid Blue 92 için 0.2 – 0.6 g/L ve Acid Red 14 için 0.2 – 0.7 g/L aralığında değişen adsorbent derişimleri denenmiş, en yüksek % giderim; Direct Red 80 için 0.36 g/L, Direct Red 81 için 0.6 g/L, Acid Blue 92 için 0.6 g/L ve Acid Red 14 için de 0.6 g/L adsorbent derişiminde olduğu belirlemiştir.

Mahmoodi vd. (2011), Çam kozalağı üzerine tekstil boyar maddelerinin (Acid Black 26, Acid Green 25, Acid Blue 7) adsorpsiyonunda, 25°C’de, başlangıç pH değeri 2.0 ve başlangıç boyar madde derişimi 50 mg/L’de, adsorbent derişimi; Acid Black 26 için 0.5 – 1.5 g/L, Acid Green 25 ve Acid Blue 7 için de 1.0 – 3.0 g/L aralığında değiştirilmiş, en yüksek % giderimin Acid Black 26 için 1.5 g/L’de, Acid Green 25 ve Acid Blue 7 için de 3.0 g/L adsorbent derişiminde elde edildiğini belirlemiştir.

Kumar vd. (2010), Kaju fıstığı kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmasında, adsorbent derişimi 5 g/L’den 30 g/L’ye arttırıldığında % adsorpsiyon veriminin 56.33’den 99.34’e arttığı gözlenmiş, optimum adsorbent derişimi 30 g/L olarak belirlenmiştir.

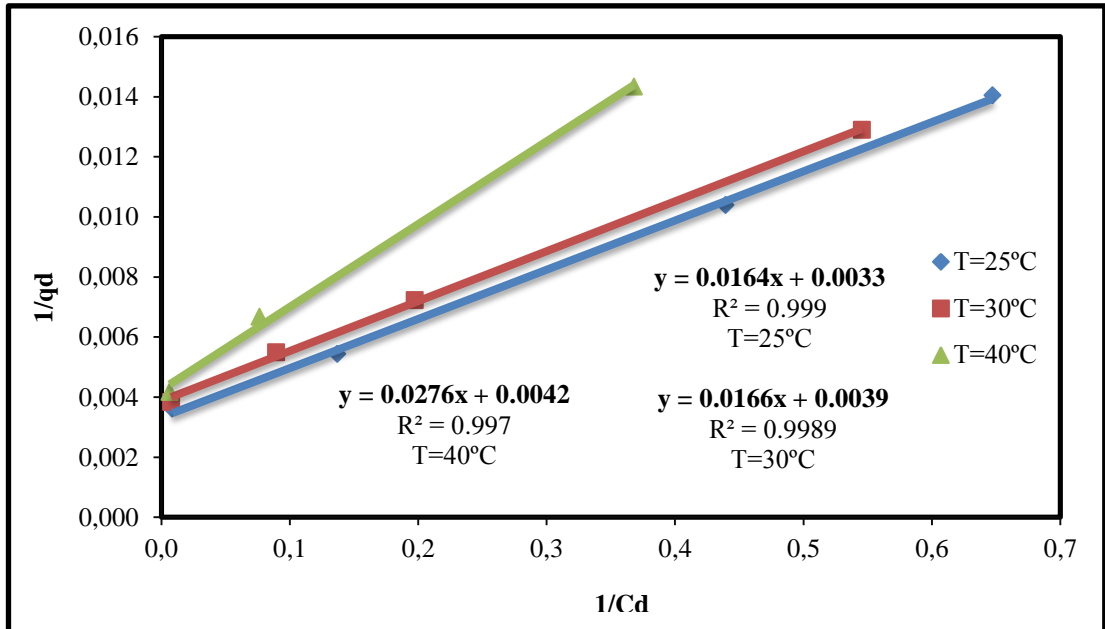
Vadivelan ve Kumar (2006), Pirinç kabuğu üzerine Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda, adsorbent derişimi 0.02 g/L’den 0.12 g/L’ye arttırıldığında dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarının 427.5 mg/g’dan 221.75 mg/g’a azaldığını belirlemiştir.

4.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Bu bölümde, Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich izoterm modellerine uygunluğu test edilmiş; sonuçlar aşağıda verilen bölümlerde tartışmalı olarak sunulmuştur.

4.2.1. Langmuir İzoterm Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.4.2'de verilen Langmuir izoterm modelinin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Langmuir izotermi Şekil 4.11'de sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Langmuir izoterm modelinin eğim ve kaymalarından Langmuir izoterm model sabitleri (Q^0 ve b) hesaplanmış; sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.11. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm doğrusal grafik (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.5. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

T (°C)	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
25	303.0303	0.2012	0.0122	0.9990
30	256.4103	0.2349	0.0105	0.9989
40	238.0952	0.1463	0.0168	0.9970

Çizelge 4.5'den, sıcaklığın 25°C'den 40°C'ye arttırılması ile SBP'nin RR2'yi tek tabaka adsorplama kapasitesinde azalma gözlenmiş; en yüksek tek tabaka adsorplama kapasitesi 25°C sıcaklıkta 303 mg/g olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile Q° ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit olan b değerinin azalması RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu prosesinin ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Langmuir izoterm modelinin deneysel verilerle uyumluluğu için Eşitlik 2.4.3 ile hesaplanan boyutsuz ayırma faktörleri (R_L) Çizelge 4.5'de sunulmuş; verilerin Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu ve bu sistemler için adsorpsiyonun uygulanabilir bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.

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

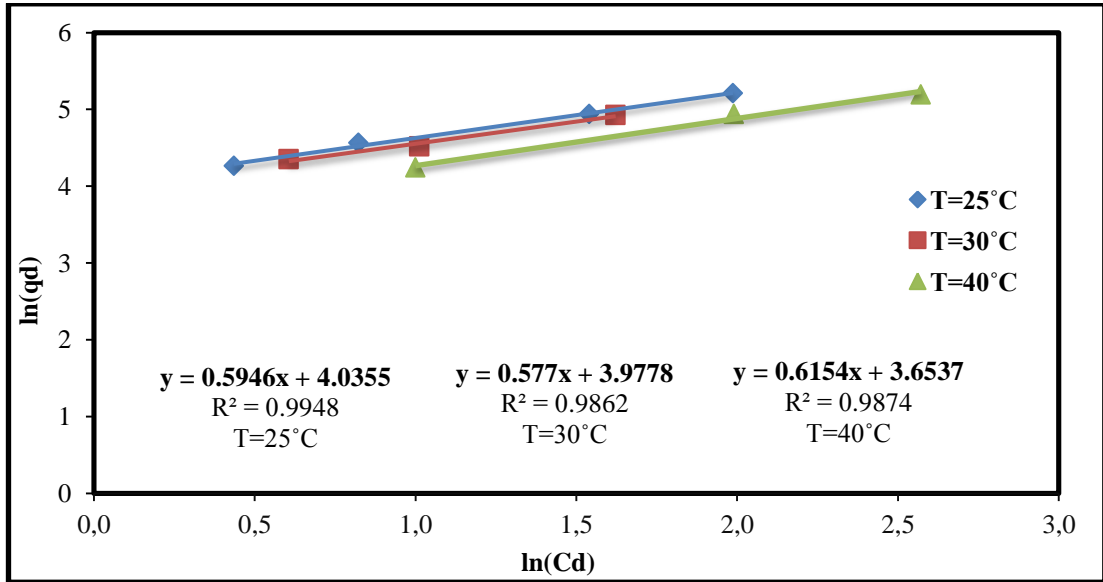
Çizelge 4.6. Farklı boyar madde ve metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan farklı balık pullarının tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri ile farklı doğal/sentetik adsorbentlerin tek tabaka boyar madde adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorplanan	Q° (mg/g)	Kaynak
<i>Sardina pilchardus</i> balığı pulu	Reactive Red 2	303.03	Bu çalışma
<i>Dicentrarchus labrax</i> balığı pulu	Acid Blue 121	300.66	Uzunoğlu, 2014
<i>Labeo rohita</i> balığı pulu	Pb(II)	196.80	Nadeem vd., 2008
<i>Catla catla</i> balığı pulu	Cr(VI)	6.48	Srividya ve Mohanty, 2009
<i>Tilapia nilotica</i> balığı pulu	Selenit	1.02	Kongsri vd., 2013
<i>Labeo rohita</i> balığı pulu	Malachite Green	38.46	Chowdhury vd., 2012
<i>Gadur morhua</i> balığı pulları	Pb(II)	80.00	Basu vd., 2006
<i>Oreochromis niloticus</i> balığı pulları	Cu(II)	58.00	Villanueva vd., 2001
Pancar posası	Fenol	90.61	Dursun vd., 2005
Doğal fosfat	Reactive Yellow 125	1034.04	Barka vd., 2009
	Basic Yellow 28	16.78	
	Methylene Blue	7.23	
Greyfurt kabuğu	Reactive Blue 114	16.30	Argun vd., 2014
Portakal kabuğu	Direct Red 23	10.72	Arami vd., 2005
	Direct Red 80	21.05	
Ananas meyvesi yaprağı	Acid Blue 121	526.32	Gürel, 2015
Jujuba tohumları (<i>Zizyphus maruritiana</i>)	Congo Red	55.56	Reddy vd., 2012
Pirinç kabuğu	Methylene Blue	40.6	Vadivelan ve Kumar, 2005
Kahve kabuğu		90.1	Oliveria ve Franca, 2007
Buğday kabuğu		21.50	Bulut ve Aydın, 2006
Yeşil alg (<i>Spirogyra rhizopus</i>)	Acid Blue 324	367.00	Özer ve Akkaya, 2006
Aktif karbon	Reactive Orange 16	340 mg/g	Kim vd. 2015
Hidroksiapatit	Reactive Yellow 84	50.3 mg/g	Sonai vd. 2016

4.2.2. Freundlich İzoterm Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait denge verilerinin çok tabakalı adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.4.5'de verilen Freundlich izoterminin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Freundlich izotermi Şekil 4.12'de sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Freundlich izotermine 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, farklı sıcaklıklarda elde edilen K_f değerleri karşılaştırıldığında adsorbent kapasitesinin 25°C 'de en yüksek olduğu, sıcaklık artışı ile kapasitenin azaldığı görülmektedir. Ayrıca Freundlich izoterm modelinden hesaplanan ve adsorpsiyonun şiddetini gösteren $1/n$ değerlerinin çalışılan sıcaklıklarda 1'den küçük olduğu Çizelge 4.7'den görülmektedir. $1/n$ değerlerinin 1'den küçük olması RR2 boyar maddesinin SBP ile gideriminin adsorpsiyonla olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.12. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

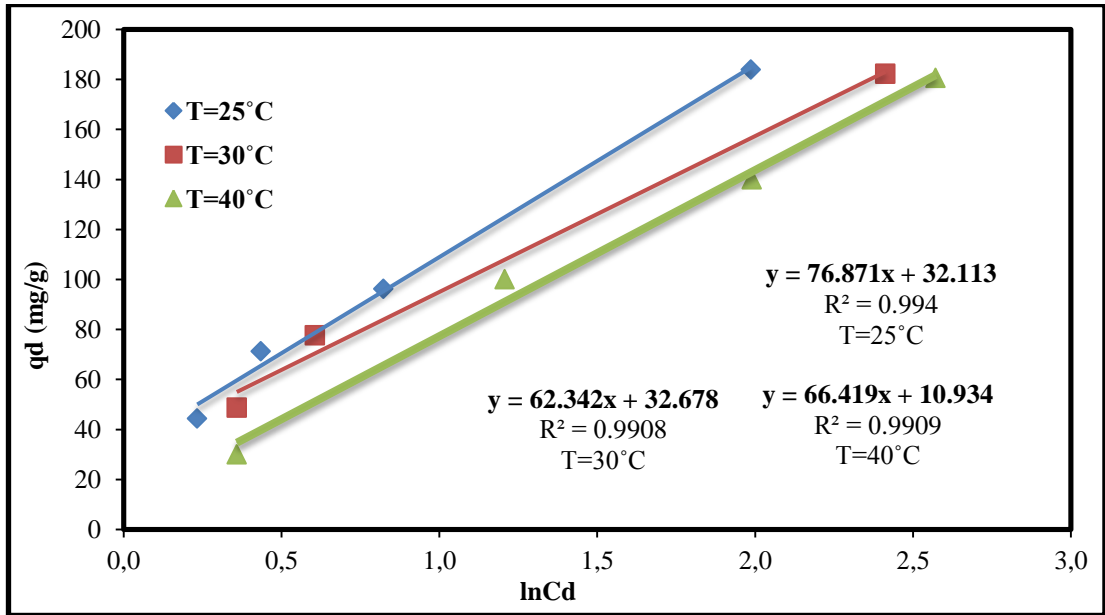
Çizelge 4.7. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

T (°C)	1/n	n	$K_f [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$	R ²
25	0.5946	1.6818	56.7156	0.9948
30	0.5770	1.7331	53.5338	0.9862
40	0.6154	1.6250	38.7065	0.9874

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğunu gösteren R² değerleri karşılaştırıldığında, verilerin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu görülmektedir.

4.2.3. Temkin İzoterm Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait denge verilerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.4.7'de verilen Temkin izoterminin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Temkin izotermi Şekil 4.13'de sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Temkin izotermi eğim ve kaymasından Temkin izoterm model sabitleri (K_t ve B) hesaplanmış; sabitler ve R² değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.13. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Temkin izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda, farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerinin Temkin izoterm modeline uygunluğu (Şekil 4.13, Çizelge 4.8), SBP yüzeyinin RR2 anyonlarınca kaplandığını ve kaplanmanın artışı ile adsorpsiyon ısısının azaldığını göstermektedir (Wahab, 2010).

Çizelge 4.8. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda elde edilen Temkin izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

T (°C)	K_t (L/g)	B (J/mol)	R²
25	76.8710	32.1130	0.9940
30	62.3420	32.6780	0.9908
40	66.4190	10.9340	0.9909

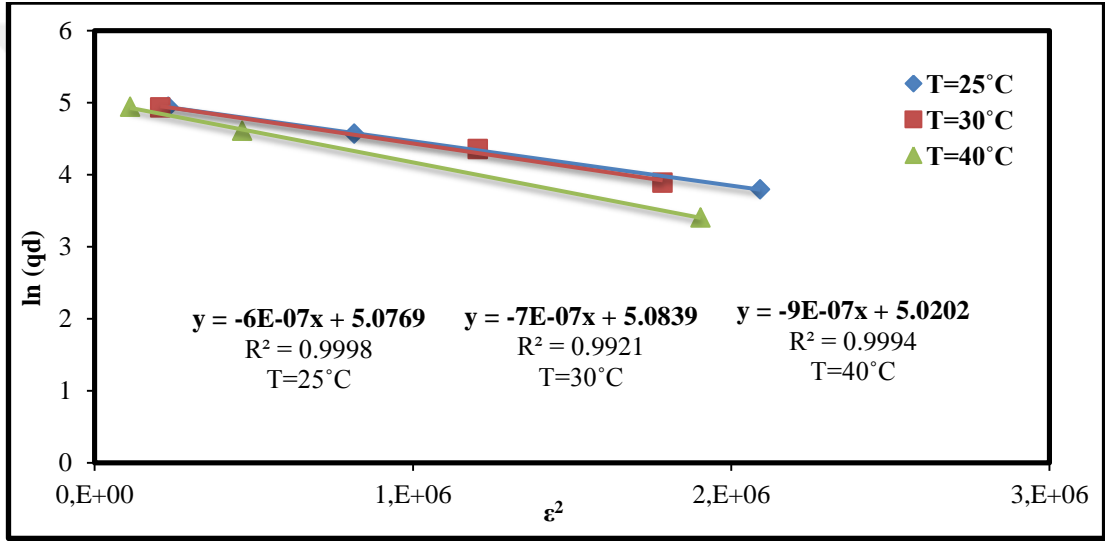
Gao vd. (2010), granüler çamur üzerine Acid Yellow 17 boyar maddesinin adsorpsiyonunda denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu test edilmiş, verilerin Temkin izoterm modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Gouamid vd. (2013), Hurma ağacı yaprakları tozu üzerine Metilen Mavisini boyar maddesinin adsorpsiyonunda, deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Raduskevich izoterm modelleri uygulanmış, verilerin Temkin izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir.

Esmaeli vd. (2013), Acid Black 1 boyar maddesinin *Nizamuddina zanardini* makroalgine adsorpsiyonunda, Temkin izotermine ait R² değerlerinin diğer izoterm modellerine kıyasla daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

4.2.4. Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait denge verilerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.4.10'da verilen Dubinin – Raduskevich izoterminin doğrusal formu yardımıyla değerlendirilmiş; elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermi Şekil 4.14'de sunulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermelerinin eğim ve kaymasından Dubinin – Raduskevich izoterm model sabitleri (q_m ve E) hesaplanmış; sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.14. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusal Dubinin – Raduskevich izotermi (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.9. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Dubinin – Raduskevich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

T (°C)	q_m (mg/g)	E (J/mol)	R^2
25	160.2764	901.7430	0.9998
30	161.3943	875.5104	0.9921
40	151.4412	766.3792	0.9994

Şekil 4.14 ve Çizelge 4.9'dan, RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu dengesinin Dubinin – Radoskevich izoterm modeline uyduğu görülmektedir. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda çalışılan sıcaklık aralığında Dubinin – Radoskevich izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin 750 – 950 J/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. Dubinin – Radoskevich izoterm modeline göre adsorpsiyon serbest enerji değerinin 8 kJ/mol'den düşük değerleri için giderimin fiziksel, 16 kJ/mol'den daha yüksek değerleri için giderimin kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiği varsayılmıştır. Dubinin – Radoskevich izoterm modeli varsayımına göre; RR2 boyar maddesinin SBP ile gideriminin fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiği söylenebilir.

Banerjee vd. (2013), talaş üzerine Acid Yellow 23 boyar maddesinin adsorpsiyonunda, 240 dakika temas süresi, başlangıç pH'ı 3.0 ve başlangıç boyar madde derişimi 15 mg/L'de, farklı çalışma sıcaklıklarında elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich ve Dubinin – Radoskevich izoterm modelleri uygulanmış, en yüksek regresyon katsayısı 318K sıcaklıkta Dubinin – Radoskevich izoterm modelinde (R^2 ; 0.997) elde edilmiştir. Ayrıca, 318 K'de E sabiti 3.86 kJ/mol ve q_m ise 1.48 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan enerji değeri ile, adsorpsiyon işleminin fiziksel etkilerle gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

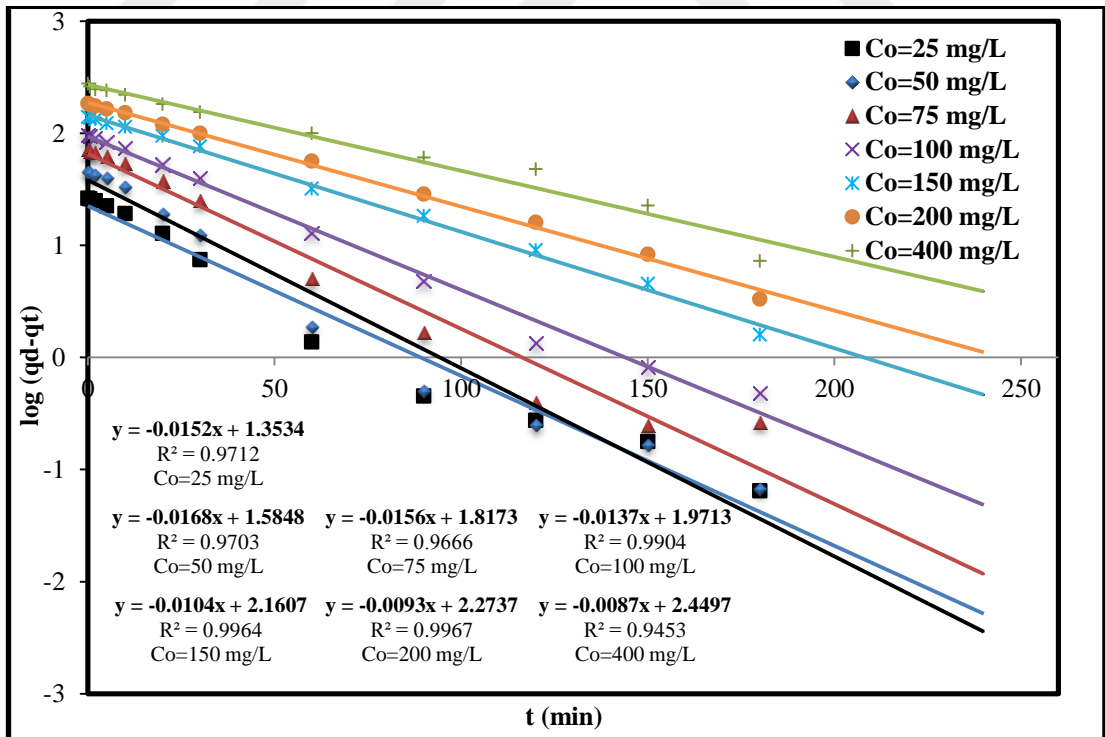
Elmoubarki vd. (2015), ham kil üzerine Basic Blue 9, Basic Green 4 ve Acid Orange 52 boyar maddelerinin adsorpsiyonunu çalışmışlar; denge verilerinin Dubinin – Radoskevich izoterm modeline uyduğu, adsorpsiyon serbest enerji değerinin 8 kJ/mol'den daha küçük olduğu ve çalışılan boyar maddelerinin ham kile fiziksel adsorpsiyonla bağlandığını belirlemişlerdir.

4.3. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Reaktif Red 2 boyar maddesinin sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna adsorpsiyonu kinetiğinin modellenmesi için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde elde edilen deneysel verilere yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modeller uygulanmış; bulgular ve sonuçlar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.3.1. Yalancı Birinci Mertebeye Kinetik Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebeye kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı birinci mertebeye kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.4.13 kullanılarak, farklı RR2 derişimleri için zamana karşı $\log(q_t - q_e)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.15'de sunulmuştur.

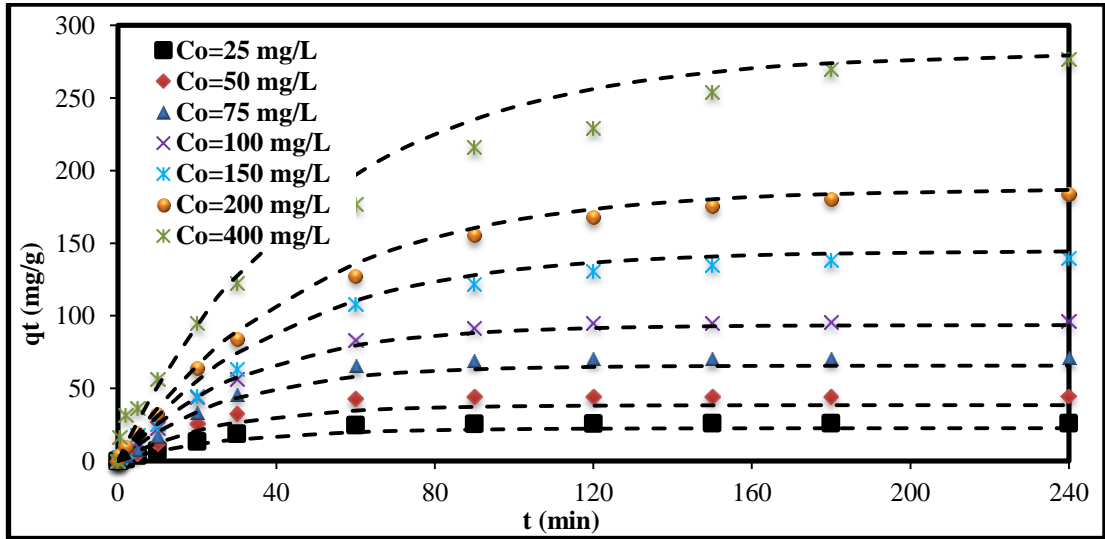


Şekil 4.15. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Farklı başlangıç RR2 derişimlerinde, RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda verilere yalancı birinci mertebeye kinetik modelin uygulanması ile oluşturulan ve Şekil 4.15'de verilen doğruların eğimlerinden hesaplanan k_1 değerleri ile R^2 değerleri Çizelge 4.10'da; deneysel ve yalancı birinci mertebeye kinetik model kullanılarak hesaplanan q_t değerlerinin zamanla değişimi ise Şekil 4.16'da sunulmuştur. Çizelge 4.10'dan, modele uygunluğu gösteren R^2 değerlerinin özellikle düşük derişimlerde düşük olduğu; Şekil 4.16'dan ise deneysel ve hesaplanan q_t değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebeye kinetik model ile gösterilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.10. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

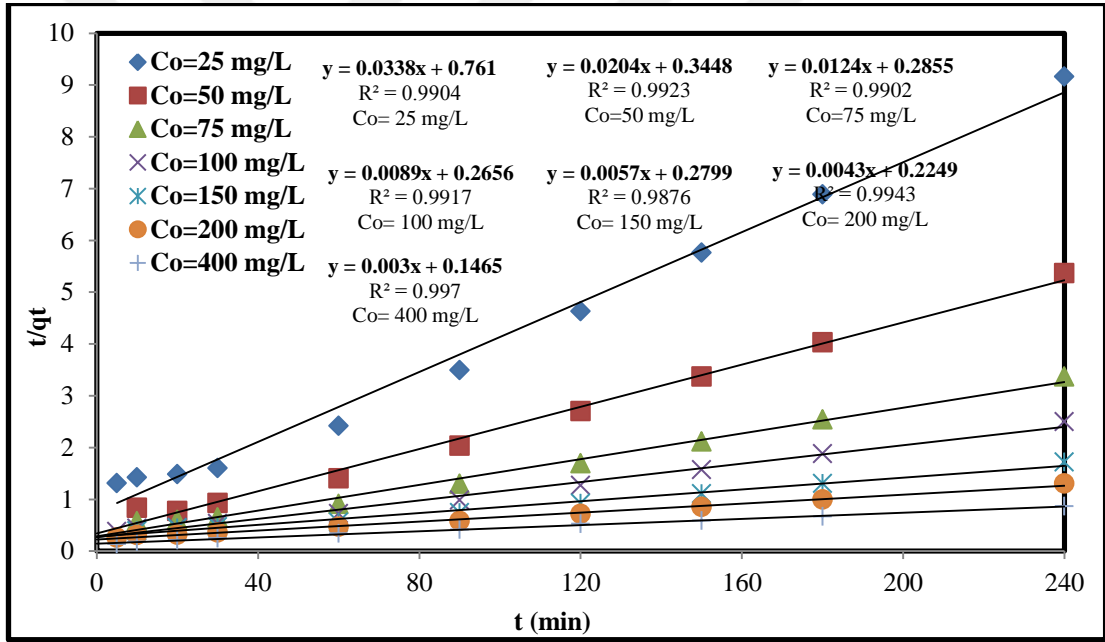
Co (mg/L)	qd, deneysel	qd, hesaplanan	k_1 (min ⁻¹)	R^2
25	26.20	22.56	0.0350056	0.9712
50	44.73	38.44	0.0386904	0.9703
75	71.21	65.65	0.0359268	0.9666
100	96.22	93.60	0.0315511	0.9904
150	139.85	144.77	0.0239512	0.9964
200	183.88	187.80	0.0214179	0.9967
400	276.92	281.64	0.0200361	0.9453



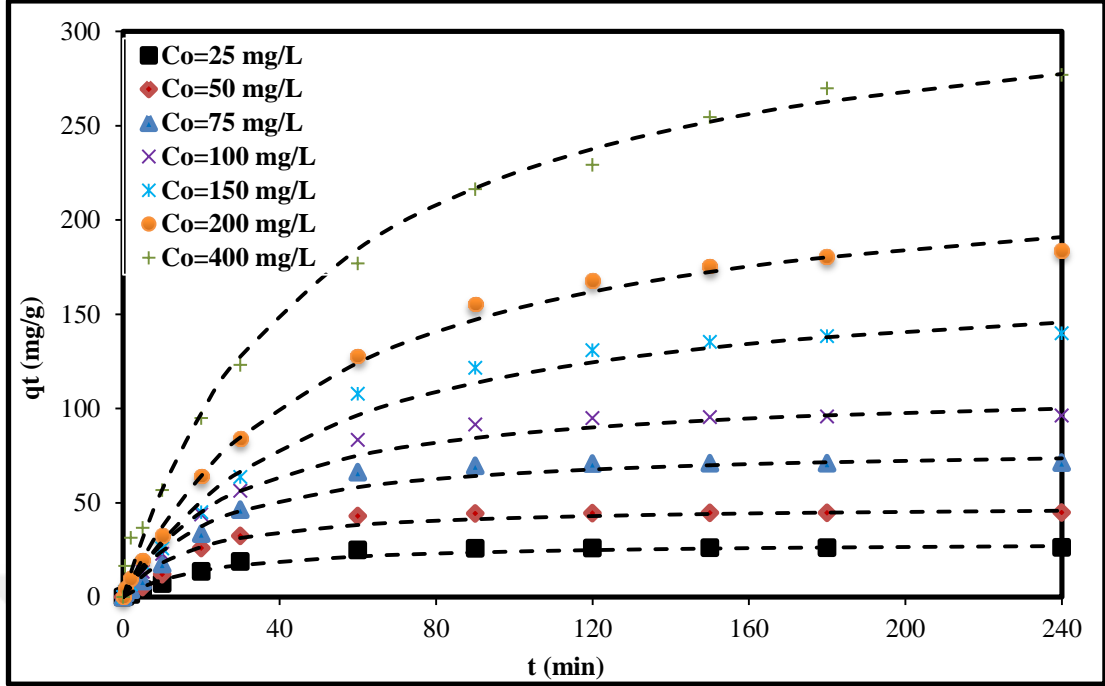
Şekil 4.16. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.4.15 kullanılarak, farklı RR2 derişimleri için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiş, RR2 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.17'de, doğruların eğiminden yalancı ikinci mertebe hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Ayrıca, RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda deneysel ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan q_t değerlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)



Şekil 4.18. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

Çizelge 4.11. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Co (mg/L)	qd, deneysel	qd, hesaplanan	k ₂ (g/mg.min)	R ²
25	26.20	27.04	0.001501	0.9904
50	44.73	45.79	0.001207	0.9923
75	71.21	73.58	0.000538	0.9902
100	96.22	99.93	0.000298	0.9917
150	139.85	145.63	0.000116	0.9876
200	183.88	190.94	0.000082	0.9943
400	276.92	277.45	0.000062	0.9970

Çizelge 4.11'den, modele uygunluğu gösteren R² değerlerinin yüksek olduğu, Şekil 4.18'den ise deneysel ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modelden hesaplanan q_t değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik model ile gösterilebileceği sonucuna varılmıştır.

Ferrero (2006), Fındık kabuğu ile ahşap talaşı tozu üzerine Metilen Blue ve Acid Blue 25 adsorpsiyonunun, yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiğini belirlemişlerdir.

Chowdhury vd. (2011), Ananas yaprağı tozu üzerine Basic Green 4 boyar maddesinin biyosorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Mahmoodi vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada, Acid Black 26, Acid Green 25 ve Acid Blue 7 boyar maddelerinin Çam kozalağı üzerine adsorpsiyonunda, yalancı birinci mertebe kinetik modelin regresyon katsayılarının yalancı ikinci mertebe kinetik modelin regrasyon katsayılarına kıyasla düşük olduğu, yalancı birinci mertebe kinetik model ile hesaplanan teorik ve deneysel değerlere uyum sağlamaması nedeniyle adsorpsiyon mekanizmalarının yalancı ikinci mertebe kinetik model ile açıklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Bulut vd. (2006), Buğday kabukları üzerine Metilen Mavisi boyar maddesi adsorpsiyonunda, yalancı birinci mertebe kinetik modelinin regresyon katsayısının yalancı ikinci mertebe kinetik modelin regresyon katsayısına oranla çok düşük olduğunu, yalancı birinci mertebe kinetik modelden hesaplanan teorik değerlerin deneysel değerlere uymamaları nedeni ile Buğday kabukları üzerine Metilen Mavisi boyar maddesi adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine uyum sağladığını ifade etmişlerdir.

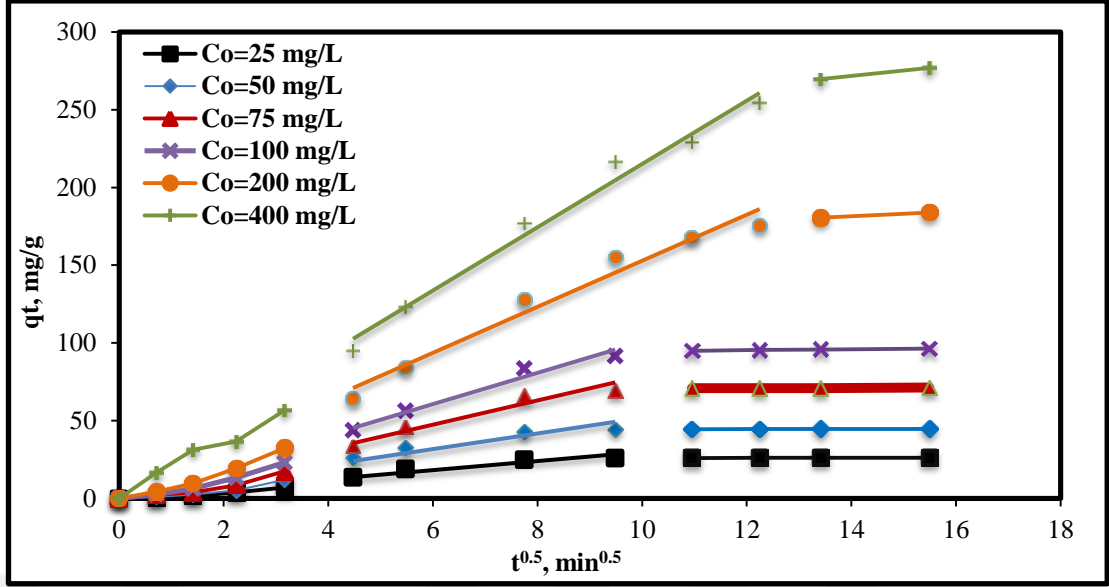
4.4. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyon prosesine kütle aktarımının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile Boyd (tanecik dışı) modeli uygulanmış; elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde tartışmalı olarak sunulmuştur.

4.4.1. Weber – Morris Modeli

Weber – Morris modeli, adsorpsiyon prosesine tanecik içi difüzyon etkisinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilere uygulanmaktadır. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna tanecik içi difüzyonun etkisini belirlemek için farklı başlangıç RR2 derişimlerinde bir seri deney yapılmış; Eşitlik 2.4.16'ya göre $t^{1/2}$ değerlerine karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RR2 miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.19'da sunulmuştur. Şekil 4.19'da verilen ve Weber – Morris modelinin uygulanması ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından tanecik içi difüzyon hız sabiti ile regresyon katsayıları Çizelge 4.12'de sunulmuştur.

Weber – Morris modeline göre; sadece tanecik içi difüzyonu adsorpsiyonda etkili ise $t^{1/2}$ değerlerine q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda olduğu gibi, iç difüzyonun orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren doğrunun yanı sıra kayması olan bir doğrunun elde edildiği Şekil 4.19'da görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon prosesinde tanecik içi difüzyonun yanı sıra dış kütle aktarımının (film difüzyonu) da etkili olduğunu göstermektedir. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda 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 ifade eder. Buna göre; Şekil 4.20'de farklı RR2 boyar madde derişimleri için elde edilen eğrilerde var olan üç ayrı doğrusal kısım sırasıyla; dış kütle aktarımı, tanecik içi kütle aktarımını ve denge anını temsil etmektedir (Ai, 2011).

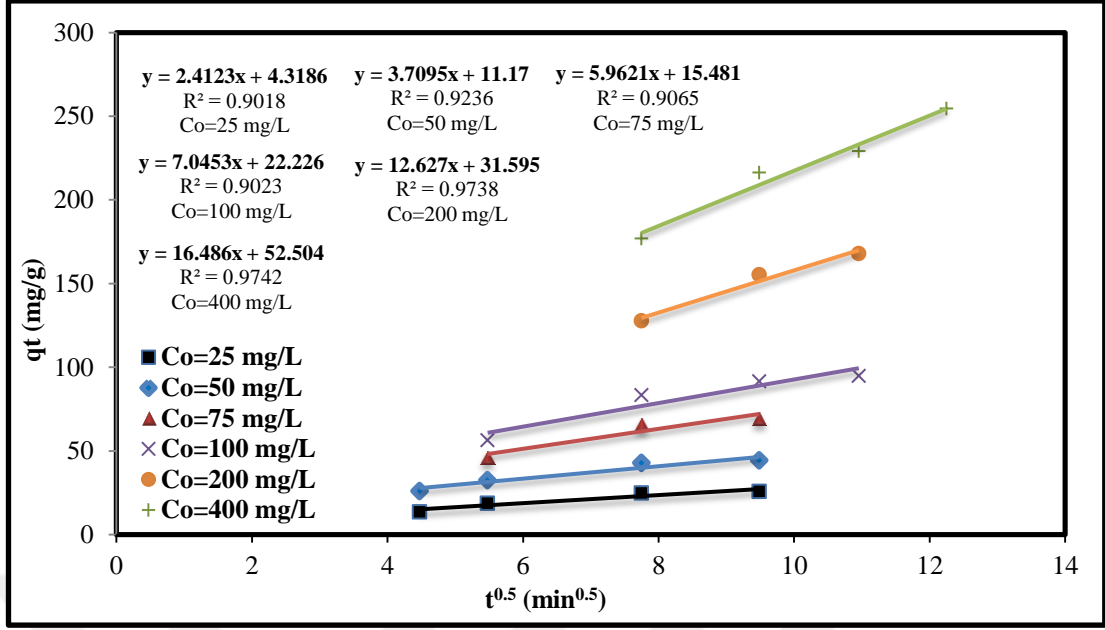


Şekil 4.19. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.12. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

C_0 (mg/L)	K_i (mg/g.min ^{0.5})	Kayma	R^2
25	2.4123	4.3186	0.9018
50	3.7095	11.1700	0.9236
75	5.9621	15.4810	0.9065
100	7.0453	22.2260	0.9023
200	12.6270	31.5950	0.9738
400	16.4860	52.5040	0.9742

Şekil 4.20 ve Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi, sürücü güç arttıkça (ΔC) 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_d miktarlarının artması dış kütle aktarım dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını; sürücü güç arttıkça hız sabiti değerlerinin ve q_d miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir. Buna göre; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımının da etkin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli iç kütle aktarım doğruları (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

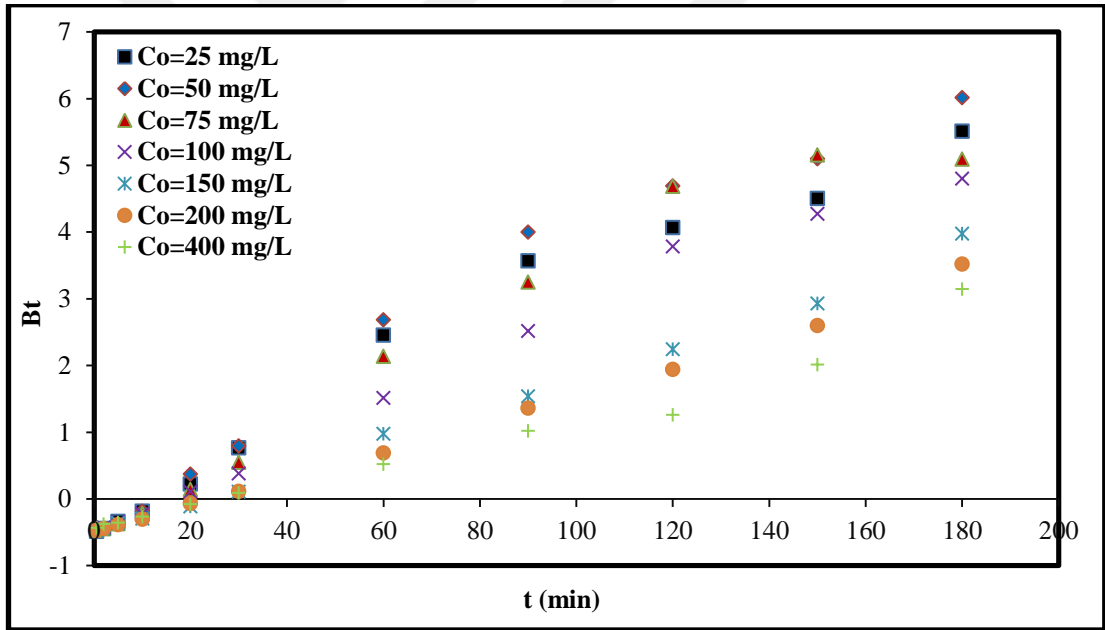
Deniz vd. (2011), Basic Red 46 boyar maddesinin Çam ağacı yaprağı üzerine adsorpsiyonunda deneysel verilere, Weber – Morris tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması, adsorpsiyona iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımında etkili olduğu belirtilmiştir.

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

4.4.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyonu ile film difüzyonu etkilerini belirlemek amacıyla Eşitlik 2.4.18 ile 2.4.22 kullanılarak zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirilmiş ve RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Boyd modeli grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir.

Şekil 4.21'de görüldüğü üzere; farklı RR2 derişimleri için elde edilen grafikler doğrusal ve orjinden geçmeyen verileri içermektedir. Boyd tanecik dışı difüzyon modeline göre, zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmediği için RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu sisteminde film difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir (Ai, 2011).



Şekil 4.21. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 2.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

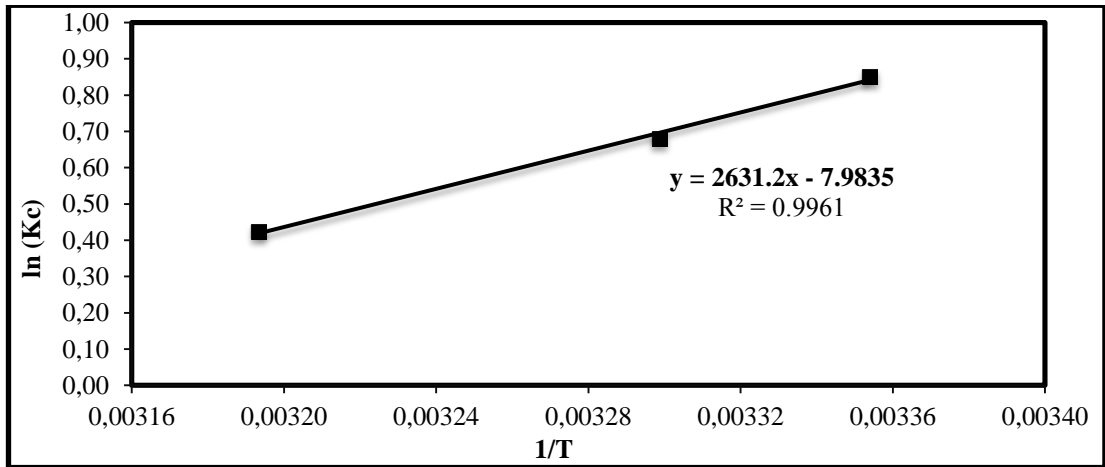
Kumar vd. (2005), Mango çekirdeği içi tozları üzerine Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonunda, Boyd tanecik dışı difüzyon modeli grafiği çizilerek tanecik içi veya tanecik dışı taşınım kontrolü belirlenmeye çalışılmış, doğruların orijinden geçmediği, adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkin olduğu ifade edilmiştir.

Wang vd. (2007), yanmamış karbon üzerine Acid Black 1'in adsorpsiyonunda, Boyd tanecik dışı difüzyon modelinden elde edilen grafiğin doğrusal olmamakla birlikte orijinden de geçmemesi bu adsorpsiyon prosesinde sadece dış kütle aktarım dirençlerinin var olduğu sonucunu ortaya koymuştur.

Karadağ (2007), Acid Orange 8 boyar maddesinin modifiye edilmiş Klinoptilolit yüzey aktif maddesine adsorpsiyonu çalışmasında, Tang vd. (2012) ise Malachite Green boyar maddesinin kitin hidrojenlerine adsorpsiyonunda Boyd tanecik dışı difüzyon modeli grafiklerinin orijinden geçmeyen doğrusal grafikler olduğunu gözlemlemişler; bu durumu ilgili adsorpsiyon proseslerinde dış kütle aktarımının etkili olduğunu vurgulamışlardır.

4.5. Termodinamik Çalışmalar

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu prosesinde sıcaklığın etkisini ayrıntılı değerlendirebilmek amacıyla, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla, Eşitlik 2.4.26'ya göre, $1/T$ değerlerine karşı $\ln(K_c)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrular Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.22'deki doğruların eğimi ($\Delta H/R$) ve kaymasından ($\Delta S/R$) sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri ise Eşitlik 2.4.25 kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.13'de sunulmuştur.



Şekil 4.22. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln(K_c)$ doğrusu (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.13. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonuna ait Termodinamik parametreler (başlangıç pH: 2.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)

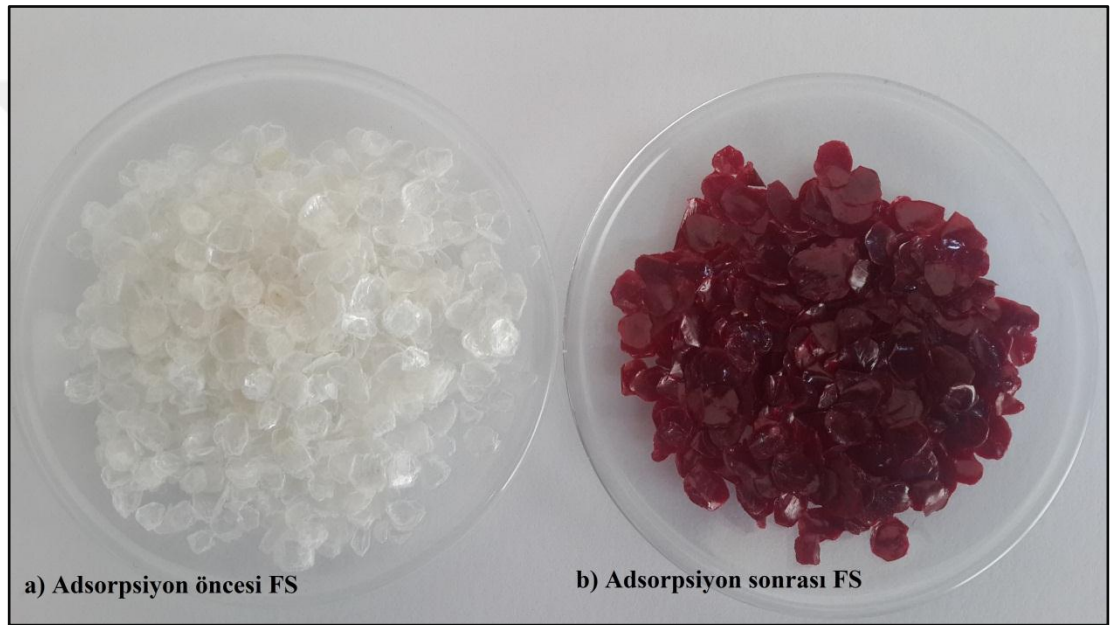
T (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
298.15	- 2086.2298	- 21876.6914	- 66.3775
303.15	- 1754.3422		
313.15	- 1090.5668		

Çizelge 4.12'den görüldüğü üzere; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda entalpi değişimi değerleri (ΔH), serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) ve entropi değişimi değerleri (ΔS) negatif işaretlidir. Bu durum, RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu prosesin ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ($\Delta S < 0$) bir sistem olduğunu göstermektedir (Kluczka, 2013).

Chowdhury vd. (2012), Malachite Green boyar maddesinin *Labeo rohita* balığı pullarına adsorpsiyonu prosesinin, kendiliğinden gerçekleşen (endotermik) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişikliğin olduğunu (ΔS° : 129.69 J/molK) belirlemişlerdir.

4.6. Karakterizasyon Çalışmaları

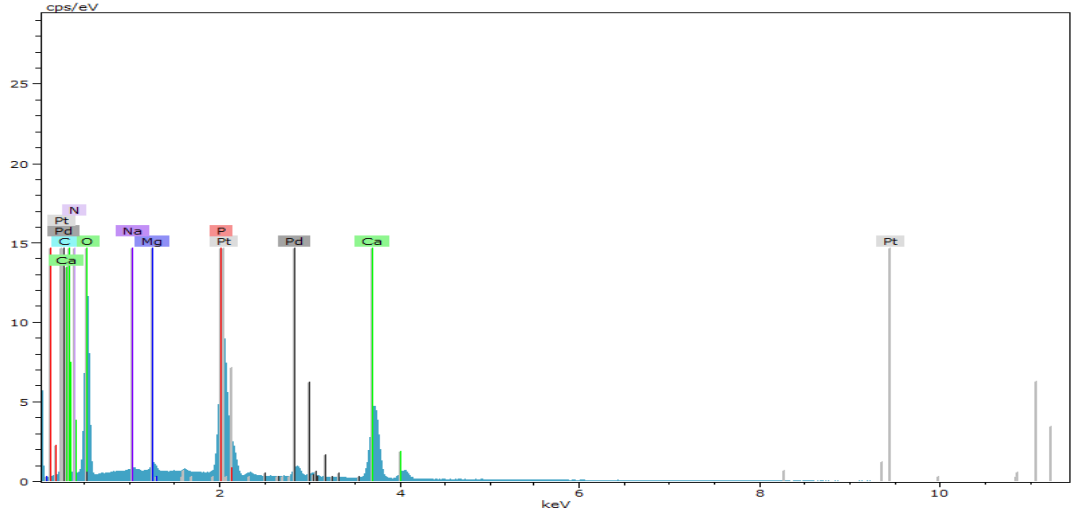
Bu bölümde, Reactive Red 2 (RR2) boyar maddesinin sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) puluna (SBP) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin karakterizasyonu adsorpsiyon öncesi ve sonrası için (Şekil 4.23’de gösterilen); EDX (Energy Dispersive X-ray), FT – IR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi), XRD (X Işını Difraktometresi), SEM (Tramalı Elektron Mikroskobu) analizleri ile belirlenmiş; bulgular aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.



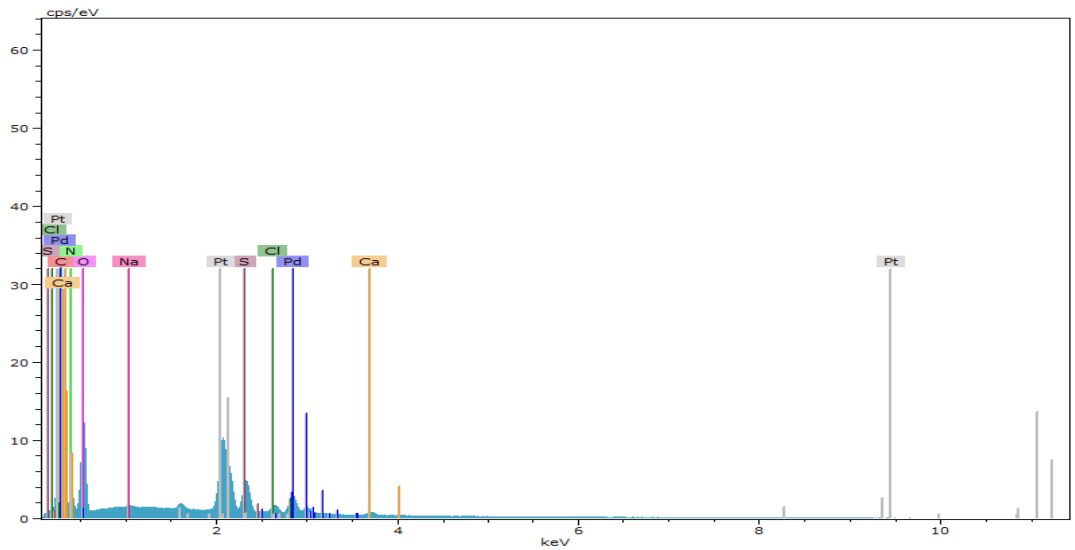
Şekil 4.23. Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) görünümü

4.6.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Elementel Analizi

RR2 boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde adsorbent olarak kullanılan sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun yapısında bulunan elementlerin belirlenmesi amacıyla EDX (Energy Dispersive X-ray) analizleri yapılmış; SBP'ye ait elementel analiz spektrumları adsorpsiyon öncesi ve sonrası olmak üzere sırası ile Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te sunulmuştur. Ayrıca, sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.24. SBP'nin adsorpsiyon öncesi elementel analiz spektrumu



Şekil 4.25. SBP'nin adsorpsiyon sonrası elementel analiz spektrumu

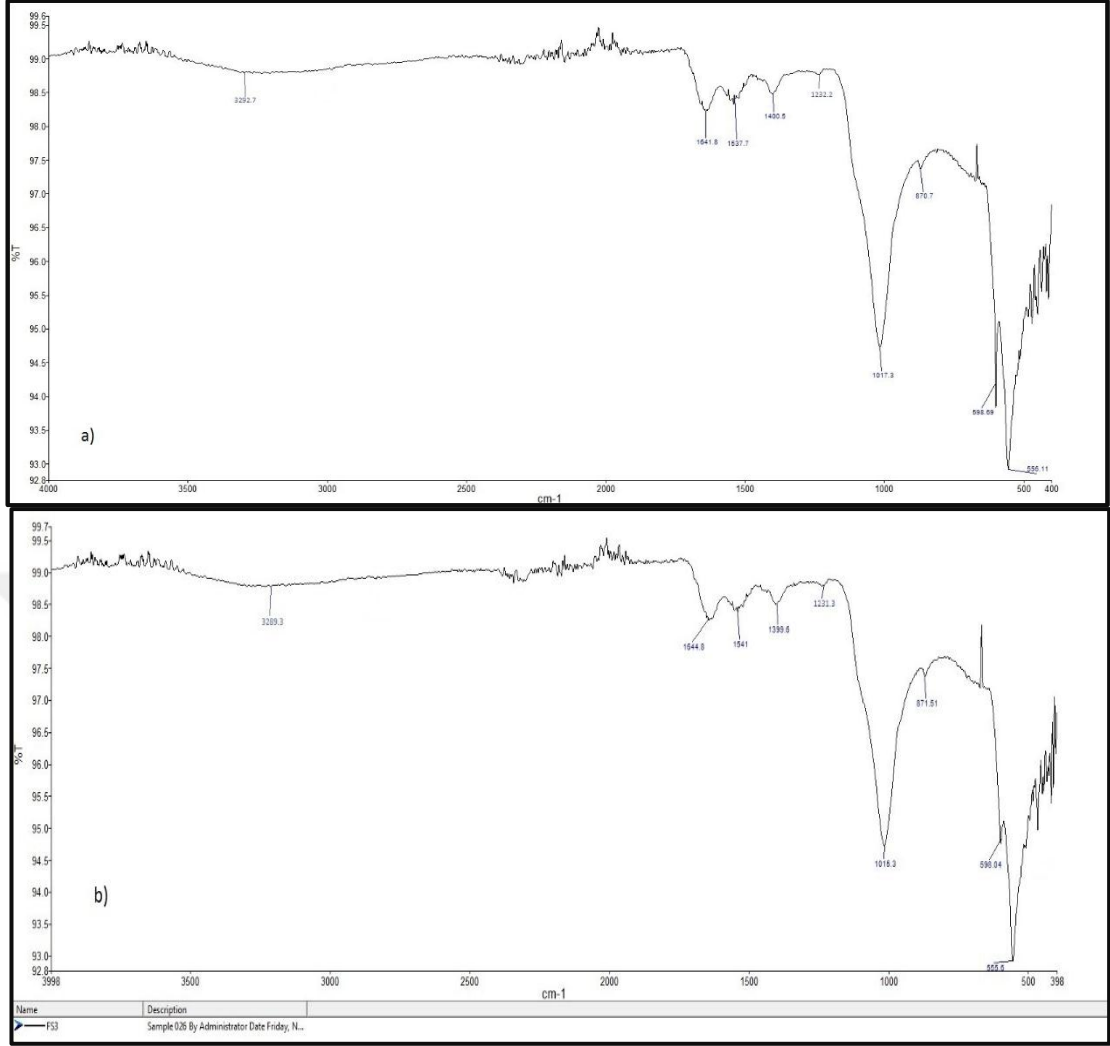
Çizelge 4.14. SBP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon öncesi	Adsorpsiyon sonrası
	% Mol	
Ca	16.69	0.75
P	5.31	-
C	11.79	55.13
O	55.05	22.27
Mg	0.32	-
Na	0.12	0.07
N	3.68	11.26
Cl	-	0.70
S	-	2.33

Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun adsorpsiyon öncesi elementel analizi ile SBP yapısında bulunan hidroksiapatit ve kollajenden kaynaklanan Ca, P ve N bileşenlerinin yanı sıra C ve O bileşenlerinin olduğu; adsorpsiyon sonrası boyar maddenin yüzeye adsorplanmasının bir sonucu olarak S, Cl v N bileşenlerinin % mol değerlerinde de artış olduğu Çizelge 4.14'de görülmektedir. RR2, boyar maddesinin molekül yapısında bulunan bazı bileşenlerin adsorpsiyon sonrası SBP'de gözlenmesi, RR2'nin SBP'ye adsorplandığının bir göstergesidir.

4.6.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında FT – IR Analizleri

RR2 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT – IR spektrumları Şekil 4.26'da, karakteristik FT – IR piklerinden belirlenen fonksiyonel gruplar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası piklerdeki farklılıklar Çizelge 4.15'de verilmiştir. Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun FT – IR spektrumunda, 3292.7 cm^{-1} 'de -OH gruplarına ait pikin, 1232.2 cm^{-1} 'de C – H bağına ait pikin, $1550 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (1537.7 cm^{-1}) amin gruplarını temsil eden N – H pikinin, 1641.8 cm^{-1} 'de C=O bağına ait pikin var olduğu Şekil 4.26 ve Çizelge 4.15'den görülmektedir. Ayrıca, SBP'nin FT – IR spektrumunda 1017.3 cm^{-1} ve 556.1 cm^{-1} aralığında fosfat gruplarını temsil eden P – O bağına ait piklerin varlığı da dikkat çekmektedir (Slosarczyka, 2005).



Şekil 4.26. SBP için (a) adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası (b) FT – IR spektrumları

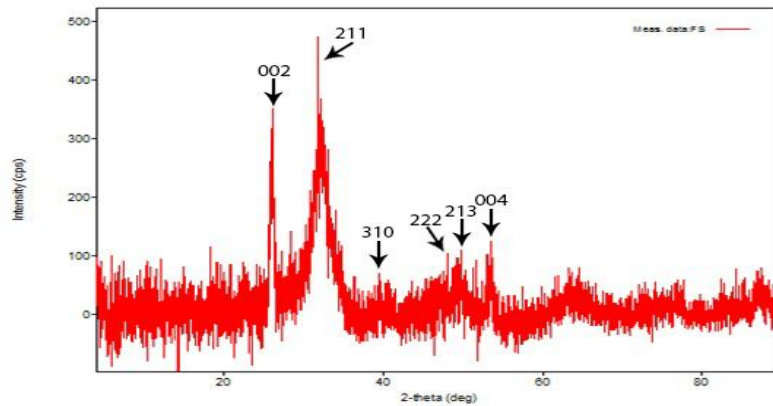
Çizelge 4.15. SBP'nin FT – IR piklerinin detaylı gösterimi

Sardalya balığı (<i>Sardina pilchardus</i>) pulu (SBP)	Frekans (cm ⁻¹)			Sorumlu Grup
	Adsorpsiyon öncesi	Adsorpsiyon sonrası	Fark	
3292.7	3292.7	3289.3	3.4	-OH
1641.8	1641.8	1644.8	3.0	C=O
1537.7	1537.7	1541.0	3.3	N – H
1232.2	1232.2	1231.3	0.9	C – H
1400.5	1400.5	1399.6	0.9	CO ₃ ⁻²
1017.3	1017.3	1015.3	2.0	PO ₄ ⁻³
870.7	870.7	871.51	0.81	
598.7	598.7	598.04	0.68	
556.1	556.1	555.6	0.50	

Şekil 4.26 ve Çizelge 4.15'e göre; adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen FT – IR spektrumlarında bir değişim gözlenmemesi sonucu adsorpsiyon sonrası herhangi bir bağ kırılması ya da bağ oluşumu gözlenmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca bu durum, Dubinin – Radushkevich izoterm modelinde de belirtildiği gibi RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonda fiziksel olduğunun bir göstergesidir.

4.6.3. Adsorpsiyon Öncesi XRD Analizi

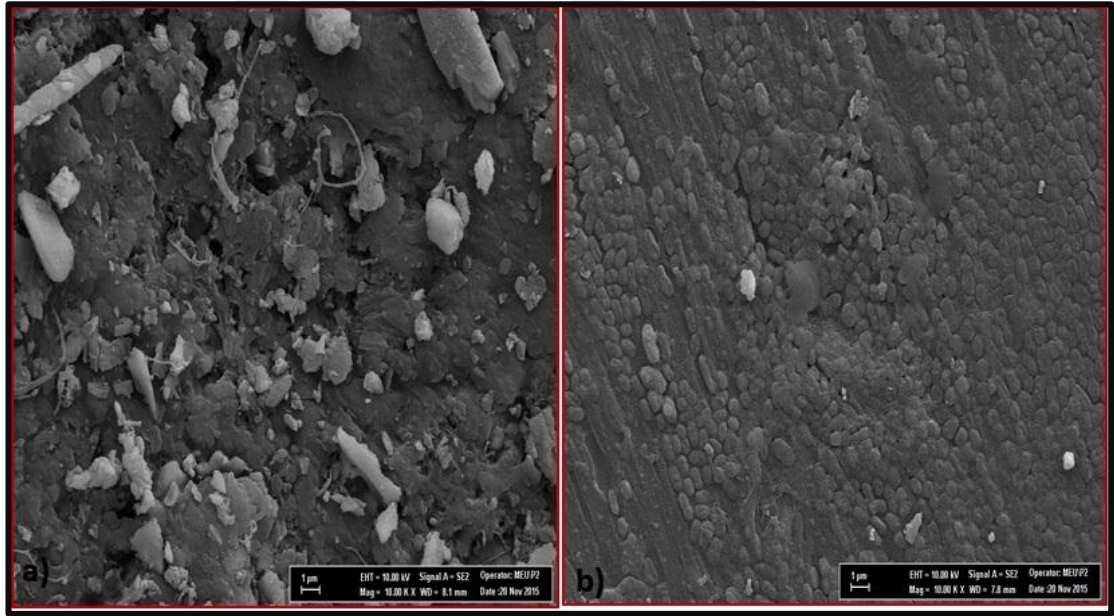
RR2 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin fazlarının ve kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD (X Işını Difraktometresi) analizi spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir. XRD analizinde tüm veriler 2θ değerinin $10 - 90^\circ$ aralığında, adsorbentin karakteristik pikleri ise 2θ değerinin $20 - 60^\circ$ aralığında elde edilmiştir. En yüksek karakteristik pik 211 düzlemini temsil eden 2θ değerinin $25,969^\circ$ değerinde elde edilmiştir. Balık pulunun yapısında bulunan hidroksiapatit için yapılan çalışmada geniş ölçüde piklerin yansması elde edilmiş ve sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pullarının içeriğinde ana bileşenlerinden olan hidroksiapatit olduğu doğrulanmıştır (Ikoma, 2003). Geniş ölçüde elde edilen piklerin varoluşu, kristallerin küçük ya da yapısal olarak düzensiz olduğunu ya da her iki durumun geçerli olduğunu, kristal yapının dışında balık pulu üzerinde amorf yapıdaki bölgelerin de söz konusu olduğunu göstermektedir (Kumari, 2014). Adsorpsiyon sonrası XRD analizleri, adsorbentin küçük boyutlara getirilmesi mümkün olmadığından gerçekleştirilememiştir.



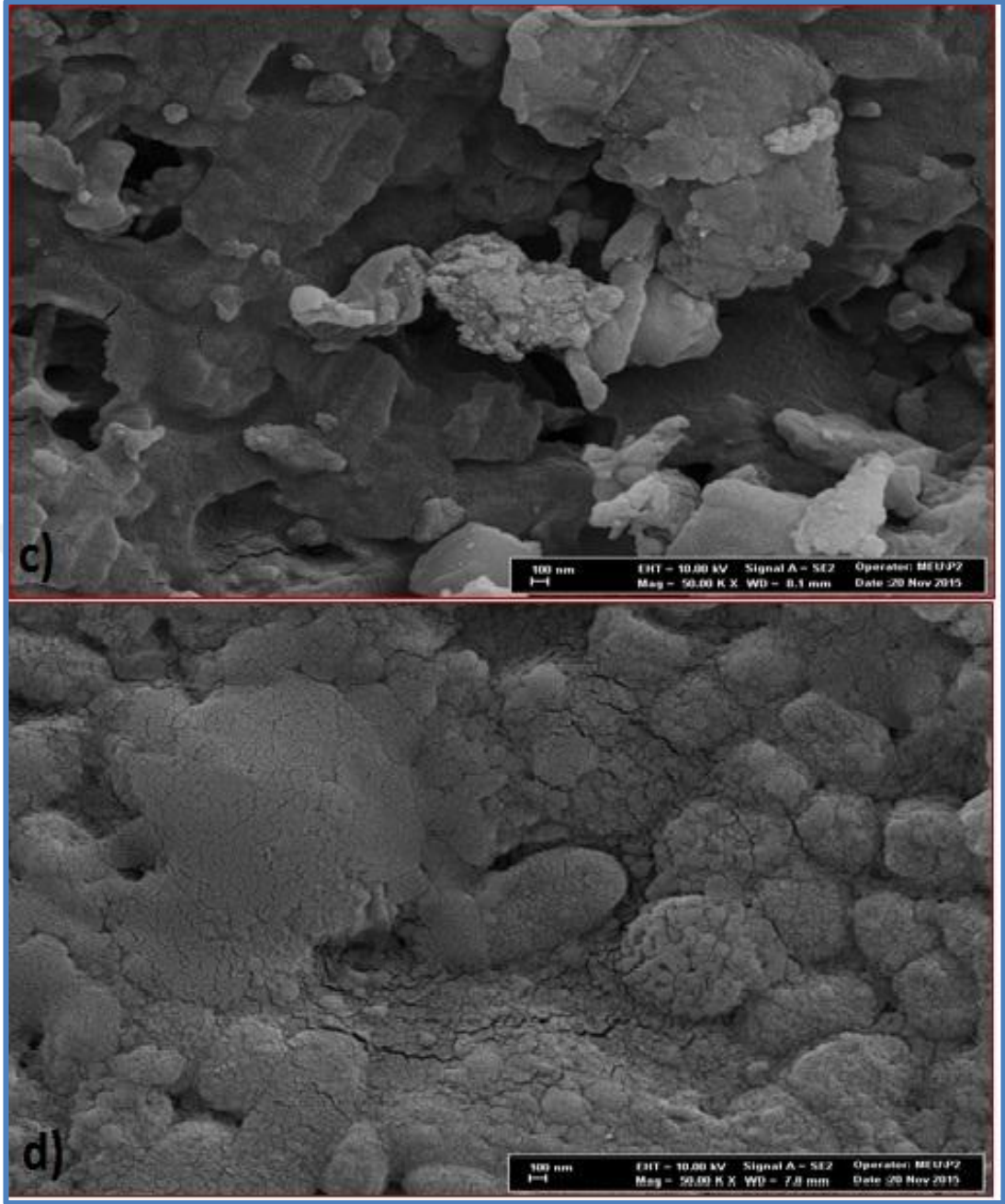
Şekil 4.27. SBP'nin adsorpsiyon öncesi XRD spektrumları

4.6.4. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrasında SEM Analizleri

RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu çalışmasında kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. SBP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında yapılan SEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.28 (10.000X) ve Şekil 4.29 (50.000X)'de sunulmuştur. Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'dan, adsorpsiyon öncesi gözenekli bir yapıya sahip olan SBP'nin, adsorpsiyon sonrası gözeneklerinin boyar madde ile dolu olduğu görülmektedir. Gözeneklilik adsorbentin verimliliği açısından oldukça önemli bir özelliktir. Gözeneklilik, adsorbent içerisinde kütle transfer direncini azaltır ve düşük difüzyon direnciyle artan iç yüzey alanından dolayı boya moleküllerinin gözeneklere difüzyonunu kolaylaştırır (Arıca, 2007).



Şekil 4.28. SBP'nin adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) SEM görüntüleri

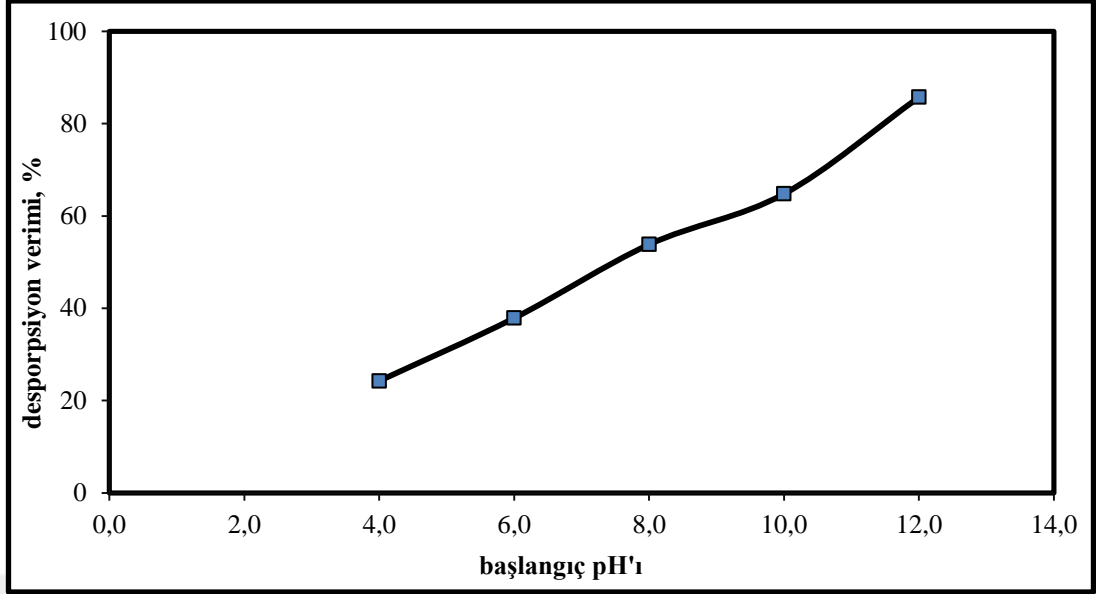


Şekil 4.29. SBP'nin adsorpsiyon öncesinde (c) ve sonrasında (d) SEM görüntüleri

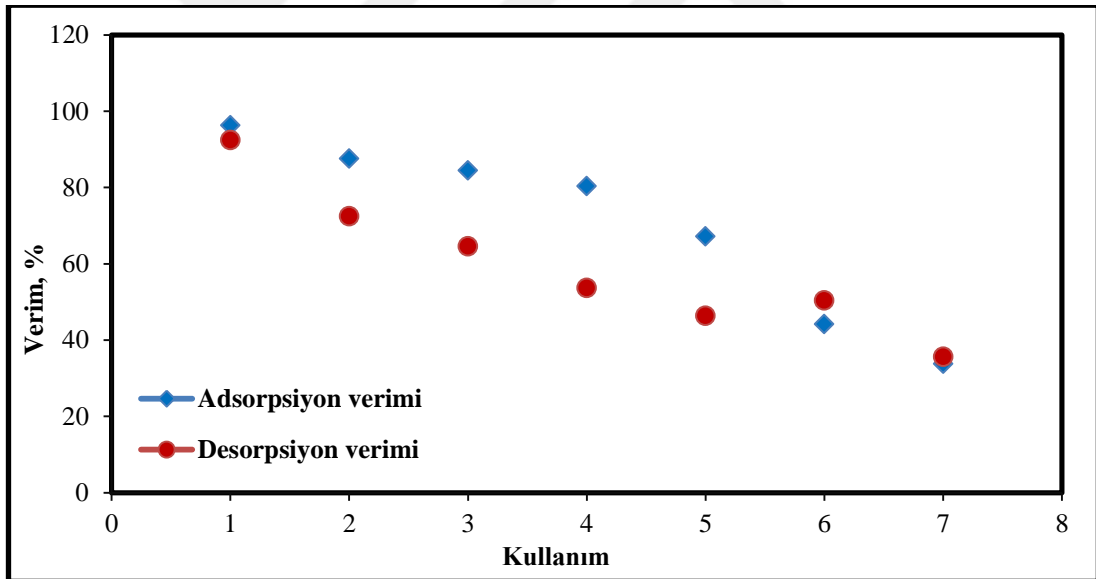
4.6.5. Sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) Pulunun Adsorpsiyon / Desorpsiyon Dengesinin Araştırılması

Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliği, adsorpsiyon sistemlerinin ekonomisi açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında adsorbent olarak kullanılan sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulunun tekrar kullanılabilirliği adsorpsiyon – desorpsiyon deneyleri ile test edilmiştir. Öncelikle maksimum desorpsiyon veriminin elde edildiği pH değeri belirlenmiş, daha sonra belirlenen pH değerinde (adsorpsiyon için; 2.0, desorpsiyon için; 12.0) adsorpsiyon - desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon veriminin başlangıç pH değerleri ile değişimi Şekil 4.30'de, adsorpsiyon - desorpsiyon döngüsü sayısı ile adsorpsiyon - desorpsiyon verimlerinin değişimi ise Şekil 4.31'de verilmiştir.

Şekil 4.30'e göre; başlangıç pH değerlerinin artışı ile desorpsiyon verimlerinin arttığı ve maksimum desorpsiyon veriminin pH 12'de elde edildiği görülmektedir. Anyonik yapıllı RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonu, düşük pH değerlerinde yüksek verimle gerçekleşirken, artan pH değerlerinde yüksek verimle desorpsiyon işlemi gerçekleşmiştir. RR2 boyar maddesinin SBP'ye adsorpsiyonunda, ilk kullanımda % 96.28 olan adsorpsiyon verimi ikinci kullanımda % 87.55'e, beşinci kullanımda % 67.14, yedinci kullanım sonunda ise % 33.79'a azaldığı gözlenmiştir. İlk desorpsiyon işleminde verim % 92.41 iken, ikinci işlemde % 72.47'ye, beşinci kullanımda % 46.33'e, yedinci kullanım sonunda %35.61'e azaldığı gözlenmiştir. İlk desorpsiyon işleminde adsorbent yüzeyine adsorplanan boyar maddenin (RR2) yaklaşık tamamının desorplanabilmesi, RR2 boyar maddesinin SBP'ye fiziksel olarak bağlanmasının bir sonucudur. Bu durum, sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pullarının adsorpsiyonda tekrar kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.30. Başlangıç pH'sı ile desorpsiyon veriminin değişimi (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 240 min)



Şekil 4.31. SBP'nin tekrar kullanım ile adsorpsiyon/desorpsiyon verimlerinin değişimi ($pH_{\text{desorpsiyon}}$: 12; $pH_{\text{adsorpsiyon}}$: 2.0; sıcaklık: 25°C; başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L)

Sonuç olarak; atık olarak nitelendirilebilecek ve endüstriyel amaçla değerlendirilemeyen sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pullarının, ucuz bir adsorbent olmasının yanı sıra, tekrar kullanılabilme özelliği mevcuttur ve adsorpsiyonda adsorbent olarak tercih edilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda, temas süresi 240 min; başlangıç pH'sı 2.0; izoelektrik noktası 6.32; başlangıç boyar madde derişimi 400 mg/L; 25°C sıcaklık ve 1.0 g/L adsorbent derişimi optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RR2 miktarı 280.95 mg/g, giderim yüzdesi ise % 71.10 olarak saptanmıştır.

2. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda izoelektrik noktası 6.32 olarak belirlenmiş; adsorbenin izoelektrik noktasından daha düşük pH değerlerinde (<6.32), adsorbent yüzeyi pozitif yükle yüklendiği, pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik etkileşimlerin artması sonucu da, adsorplanan miktarlarda artış gözlemlendiği belirlenmiştir.

3. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; çalışılan adsorpsiyon sistemlerine ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir.

4. Langmuir izoterm modeline göre; 25°C'de SBP'nin RR2'yi maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi 303.03 mg/g olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti değerinin sıcaklık artışı ile azalmış olması RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunun ekzotermik oluşu ile açıklanmaktadır.

5. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda denge verilerinin Dubinin – Radushkevich izoterm modeline uygunluğu test edilmiş; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den düşük olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol'den düşük olması sonucu, çalışılan adsorpsiyon sisteminde giderimin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

6. RR2'nin SBP'nin adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilere yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeller uygulanmış; RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

7. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda kütle aktarım etkilerinin araştırılması amacıyla verilere Weber – Morris ve Boyd modelleri uygulanmış; adsorpsiyona iç ve dış difüzyon etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

8. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yardımıyla entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), Gibbs Serbest Enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. RR2'nin SBP'na adsorpsiyonunda ΔH , ΔS , ΔG değerleri negatif bulunmuş; çalışılan adsorpsiyon sisteminin istemli, ekzotermik ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadan gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır.

9. RR2'nin SBP'ye adsorpsiyonunda kullanılan balık pulunun 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.

10. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT – IR ve XRD spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu gözlenmemiştir. Ayrıca, adsorbentin adsorpsiyon öncesi SEM görüntülerinde gözenekli bir yapıya sahip olduğu, adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin azaldığı görülmüştür.

11. Adsorbentin elementel analiz (EDX) sonuçlarına göre; SBP bileşiminde hidroksiapatiti oluşturan C, Ca, O, P elementlerini içermesinin yanı sıra kolajen yapısından kaynaklanan N elementini de içerdiği; adsorpsiyon sonrasında boyar madde içeriğinde var olan elementler de (Ca, C, O, Na, N, S, Cl) adsorbentin EDX analizi ile görüntülenmiştir.

12. Adsorpsiyonda kullanılan SBP'nin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş; SBP'nin 7 kullanımından sonra yaklaşık % 33.79 adsorplama kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

13. Sulu ortamdan RR2'nin SBP'ye 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.

14. RR2'nin SBP'ye 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.

15. Balık işleme endüstrisi atığı olan ve çalışmada adsorbent olarak kullanılan sardalya balığı (*Sardina pilchardus*) pulları ile membran üretimi gerçekleştirilip, RR2'yi içeren tekstil endüstrisi atık sularının sürekli bir membran prosesi ile arıtımı sağlanabilir.

16. Türkiye'de, TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) verilerine göre 2015 yılında balık ürünleri tüketimi 537.345 ton ve bu tüketime bağlı olarak oluşan balık pulu atığı miktarı ise 250.000 ton civarındadır. Bu açıdan bakıldığında balık pullarının adsorbent olarak değerlendirilmesi; balık işleme endüstrisi ile balık pazarlarının atığı olan ve başka herhangi bir alanda değerlendirilmeyen balık pullarının ekonomiye kazandırılması ve adsorpsiyon proseslerinde adsorbentten kaynaklanan maliyetin düşürülmesi açısından önemli bir yenilik ve imkandır. Ayrıca literatür ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada kullanılan SBP'nin RR2'yi içeren tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında etkin olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Literatürde balık pulu kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla mevcut çalışma kıyaslandığında, SBP'nin yüksek adsorplama kapasitesi olduğu gözlemlenmiş ve bu kapsamda RR2'nin adsorpsiyonu için çeşitli balık pulları ile deneyler yapıp, adsorpsiyona elverişli balık pulları ekonomiye kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abak, H., “Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, (2008).
- Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J., “Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis”, Journal of hazardous materials, 198, 282-290, (2011).
- Akın B. A., “Comparison of Adsorption Rates and Yields in the Removal of Reactive Dyes by Activated Sludge Biosorbents Prepared by Different Methods”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 180., (2006).
- 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, Diyarbakır, 300 s., (2012).
- Akkaya, G., “Supranol Red 3BW (Acid Red 274) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, (2005).
- Akkaya, G., Özer, A., “Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters”, Process Biochemistry 40 (2005) 3559–3568, (2005).
- Aksoy, Ö. “Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi”, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 142 s., (2012).
- Alioğlu E., “Katyonic Boyarmaddelerin Aktif Kömür Üzerine Adsorpsiyonu”, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 94 s., (2013).

- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., "Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull", *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 171-179, (2006).
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N. S., "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies", *Journal of Colloid and interface Science*, 288(2), 371-376, (2005).
- Argun, M. E., Güclü, D., Karatas, M., "Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 1079-1084, (2014).
- Arıca, M. Y., Bayramoğlu, G., "Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*", *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 499-507, (2007).
- Aytan N., "Atık Madde Olarak Patates Kabuğundan Biyosorban Üretimi ve Metilen Mavisi İçin Adsorpsiyon Karakteristikleri", İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, İstanbul, 77 s., (2010).
- Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., "Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product", *Arabian Journal of Chemistry*, (2013).
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Laanab, L., Ichou, Y. A., "Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent", *Desalination*, 235(1), 264-275, (2009).
- Basu, A., Mustafiz, S., Islam, M. R., Bjorndalen, N., Rahaman, M. S., Chahal, O., "A comprehensive approach for modeling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent", *Chemical Engineering Communications*, 193(5), 580-605, (2006).
- Bayraktar, K. A., "Doğal ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin uzaklaştırılması", Karadeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 86 s., (2012).

- Beyhan, M., "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 141 s., (2003).
- Bulut, Y., Aydın, H., "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", *Desalination*, 194(1), 259-267, (2006).
- 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).
- Chen, K. C., Wu, J. Y., Liou, D. J., Hwang, S. C. J. "Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains" *Journal of Biotechnology*, 101(1), 57-68, (2003).
- Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P., "Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder", *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 84(2), 520-527, (2011).
- Chowdhury, S., Das Saha, P., Ghosh, U., "Fish (*Labeo rohita*) scales as potential low-cost biosorbent for removal of malachite green from aqueous solutions", *Bioremediation Journal*, 16(4), 235-242, (2012).
- Çiçek F., Özer D., Özer A., Özer A., "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 408–416, (2006).
- Dağdelen, S., "Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu ÇözeltideN Uzaklaştırılması için Zeytin Posasının (Prina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması", Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Kilis, 61 s., (2012).
- Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M., S., Khatatee A. and Converti A., "Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 2997-306, (2012).
- Deniz, F., Karaman, S., "Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves", *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 67-74, (2011).

- Dursun, G., Cicek, H., Dursun, A. Y., “Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp”, *Journal of hazardous materials*, 125(1), 175-182, (2005).
- Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., Barka, N., “Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics”, *Water Resources and Industry*, 9, 16-29, (2015).
- 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).
- Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., Caglar, B., “Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study”, *Desalination*, 252(1), 88-96, (2010).
- Erkan M., Erzincan ve Ordu Bentonitleri Yüzeyine Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyonu”, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan, (2013).
- Erkut, E., “Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi”, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 139 s., (2008).
- Esmali, A., Jokar, M., Kousha, M., Daneshvar, E., Zilouei, H., Karimi, K., “Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: Ochrophyta), *Chemical engineering journal*, 217, 329-336, (2013).
- Ezechi, E. H., bin Mohamed Kutty, S. R., Malakahmad, A., Isa, M. H., “Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study”, *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 16-32, (2015).
- Ferrero, F., “Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust”, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 144–152, (2006).

- Forgacs, E., Cserhati, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971, (2004).
- Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., "Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge", *Journal of hazardous materials*, 174(1), 215-225, (2010).
- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89(2), 121-124, (2002).
- Geçgel, C., "Reactive Blue 4 ve Bakır(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının *Ulva rigida*'ya Biyosorpsiyonunun Araştırılması", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, (2009).
- Gouamid, M., Ouahrani, M. R., Bensaci, M. B., "Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves", *Energy Procedia*, 36, 898-907, (2013).
- Gönen F., Köylü E., "Environmental Application of Telon Blue AGLF Adsorption on Sunflower Pulp: A Response Surface Methodology Approach and Kinetic Study", *Journal of Chemistry*, Volume 2016, Article ID 9621523, 2016.
- 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, Mersin, 149 s., (2006).
- Gürel N., "Anyonik ve Katyonik Yapılı Boyar Maddelerin Ananas Meyvesi Yaprağına Adsorpsiyonu", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Mersin, 117 s., (2015).
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A., Aziz, N., "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash", *Chemical Engineering Journal*, 133(1), 195-203, (2007).
- Han Z. X., Zhu Z., Wu D. D., Wu J., and Liu Y. R., "Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue Dye Solutions on Natural Sepiolite.", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal - Organic, and Nano - Metal Chemistry*, 44.1: 140 - 147, (2014).

- Ikoma, T., Kobayashi, H., Tanaka, J., Walsh, D., Mann, S. "Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*", *Journal of Structural Biology*, 142(3), 327-333, (2003).
- Isah, U., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S., Abdullahi, M., "Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265-273, (2015).
- Izanloo H. and Nasser S., "Cadmium removal from aqueous solutions by ground pine cone", *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2: 33 - 42, (2005).
- Jain, S., Jayaram, R. V., "Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*)", *Desalination*, 250(3), 921-927, (2010).
- Jiang X., Sun Y., Liu L., Wang S. and Tian X., "Adsorption of CI Reactive Blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan.", *Chemical Engineering Journal*, 235: 151 - 157, (2014).
- Karadağ, D., "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis", *Dyes and pigments*, 74(3), 659-664, (2007).
- Karaoğlu H. M., "Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi", Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir, 268 s., (2007).
- Kim, T. Y., Lee, J. W., & Cho, S. Y., "Application of residual brewery yeast for adsorption removal of Reactive Orange 16 from aqueous solution", *Advanced Powder Technology*, 26(1), 267-274, (2015).
- Kluczka, J., Korolewicz, T., Zołotajkin, M., Simka, W., Raczek, M., "A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions", *Environmental technology*, 34(11), 1369-1376, (2013).
- Kocaer, F. O., Alkan, U., "Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55, (2002).

- Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., Chanthai, S., "Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 215, 522-532, (2013).
- Kule L., "Elma ve Portakal Kabuğu üzerine Mlaşit Yeşilinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu", Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 88s., (2014).
- Kumar, K. V., Kumaran, A., "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder", *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), 83-93, (2005).
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S., "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions", *Desalination*, 261(1), 52-60, (2010).
- Kumari, S., Rath, P. K., "Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (*Labeo rohita*) Fish Scales", *Procedia Materials Science*, 6, 482-489, (2014).
- Kuyucu, E. A., "Zivzik Narı (Siirt)'ndan Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu", Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 113., (2013).
- Küntaş, A., "Acid Blue 324 Boyar Maddesinin Levrek Balığı Puluna Adsorpsiyonu", *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, Cilt:16, Sayı:2, 283 – 292, 2015.
- Luk C. J., Yip J., Yuen C. M., Kan, C., and Lam K., "A Comprehensive Study on Adsorption Behaviour of Direct, Reactive and Acid Dyes on Crosslinked and Non - crosslinked Chitosan Beads.", *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 7.1: 35 - 52, (2014).
- 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).
- Malakootian, M., Mansoorian, H. J., Hosseini, A., Khanjani, N., “Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotubes hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions” *Process Safety and Environmental Protection*, 96 125–137, (2015).
- Mutlu, G., “Tekstil fabrikasında kullanılan bir boyar maddenin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin incelenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, (1998).
- Nadeem, R., Ansari, T. M., Khalid, A. M., “Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb (II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales”, *Journal of Hazardous Materials*, 156(1), 64-73, (2008).
- Nas Z. M., “Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi”, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 102 s., (2006).
- Özacar M., Şengil A. İ., “A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust”, *Process Biochemistry* 40 (2005) 565–572, (2004).
- Özcan, Ö., “Teksitl Atık Sularındaki Boyar Maddelerin Modifiye Killer ile Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 146 s., (2012).
- Özdemir Z. Z., “Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon ile Zeytin Atık sularında Kirlilik Parametrelerine Bakış”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 116 s., (2011).
- Özer A., “Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid- treated wheat bran”, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 753–761, (2006).
- Özer A., Akkaya G., Turabik M., “The biosorption of Acid Red 337 and Acid 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption”, *Chemical Engineering Journal*, 112 (2005) 181–190, (2005).

- 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).
- Özer A., Dursun G., "Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 262–269, (2006).
- Özer A., Özer D., "Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats", *Journal of Hazardous Materials*, B100 (2003) 219–229, (2003).
- Özer A., Özer D., Özer A., "The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters", *Process Biochemistry*, 39 (2004) 2183–2191, (2003).
- Özer A., Pirinççi H.H., "The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran", *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 849–855, (2006).
- Özer D., Dursun G., Özer A., "Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull", *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 171–179, (2006).
- Özer, A., Akkaya, G., "Turabik, M. Biosorption of acid blue 290 (AB 290) and acid blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*", *Journal of hazardous materials*, 135(1), 355-364, (2006).
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L., Mazzocato, A. C., "Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste", *Journal of hazardous materials*, 150(3), 703-712, (2008).
- Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L., Reddy, A. V., "The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium", *Journal of hazardous materials*, 203, 118-127, (2012).
- Salleh M. A. M., Mahmoud K. D., Karim A. W. A. W., Idris A., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination* 280 (2011) 1–13, (2011).

- Salleh M. A. M., Mahmouda D. K., Karim W. A. W. A., Idris A and Abidina Z. Z., “Batch adsorption of basic dyes using acid tread kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, Chemical Engineering Journal 181 – 182: 449 – 457, (2012).
- Sarıkcı, Ö., “Acid Red 97 ve Nikel(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* ve *Sargassum acinarum*’a Biyosorbsiyonu”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 177 s., (2013).
- Serin, S. D., “Supranol Yellow 4GL Boyar maddesi ve Nikel(II) İyonlarının Portakal Kabuğuna Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, (2010).
- Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*, 37(4), 335-356, (1997).
- Slosarczyka A., Paszkiewicz Z. and Paluszkiewicz C., “FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods”, Journal of Molecular Structure, 744: 657–661, (2005).
- So, C. M., Cheng, M. Y., Yu, J. C., Wong, P. K., “Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation”, Chemosphere, 46(6), 905-912, (2002).
- Sonai, G. G., de Souza, S. M. G. U., de Oliveira, D., de Souza, A. A. U., “The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye”, Journal of environmental management, 168, 149-156, (2016).
- Srividya, K., Mohanty, K., “Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies”, Chemical Engineering Journal, 155(3), 666-673, (2009).
- Şahan, A., “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, (2007).

- Şahin, Ş., “Teksitl Endüstrisinde Kullanılan Bazı Teksitl Boyalarının *Drosophila Melanogaster*'de Toksik ve Genotoksik Etkilerin Araştırılması”, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, 166 s., (2014).
- Şencan, A., “Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kurşun(II) Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, 157 s., (2011).
- Tang, H., Zhou, W., Zhang, L., “Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels”, Journal of hazardous materials, 209, 218-225, (2012).
- 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, Eskişehir, 189 s., (2010).
- Uzunoğlu, 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).
- Vadivelan, V., Kumar, K. V., “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, Journal of Colloid and Interface Science, 286(1), 90-100, (2005).
- Vanaamudan, A., P. P., Sudhakar., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 000 (2015) 1–7, (2015).
- Vanaamudan, A., Sudhakar, P. P., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2015).

- Vieira, E. F., Cestari, A. R., Carvalho, W. A., dos S. Oliveira, C., Chagas, R. A., "The use of freshwater fish scale of the species *Leporinus elongatus* as adsorbent for anionic dyes: An isothermal calorimetric study", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3), 1407-1412, (2011).
- Villanueva - Espinosa, J. F., Hernandez-Esparza, M., Ruiz-Trevino, F. A., "Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (*Mojarra Tilapia*) for metallic ion removal from waste water", *Industrial & engineering chemistry research*, 40(16), 3563-3569, (2001).
- Wahab, M. A., Jellali, S., & Jedidi, N., "Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling", *Bioresource technology*, 101(14), 5070-5075, (2010).
- Wang, S., Li, H., "Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon", *Dyes and pigments*, 72(3), 308-314, (2007).
- Weng, C-H., Lin, Y-T., Tzeng, T-W., "Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto pineapple leaf powder", *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 417–424, (2009).
- Xiao, Y., De Araujo, C., Sze, C. C., & Stuckey, D. C. (2015). Toxicity measurement in biological wastewater treatment processes: A review. *Journal of hazardous materials*, 286, 15-29, (2014).
- Yagub T. M., Sen T. K., "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172–184, (2014).
- Yıldız, A., "Reaktif Azo Boyaların Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi", Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 83 s., (2008).
- Yıldız, C., "Maxilon Yellow 4GL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu", Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 98 s., (2013).

ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı: ONUR ÜNLÜ

Doğum Tarihi: 15/10/1986

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen	T.C. Tevfik Sırrı Gür Lisesi	2001 – 2004
Ön Lisans	Rafineri ve Petrokimya	T.C. Kırıkkale Üniversitesi	2005 – 2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	T.C. İnönü Üniversitesi	2008 – 2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	T.C. Mersin Üniversitesi	2012 – 2016

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. ÜNLÜ O., UZUNOĞLU D., ÖZER A., “Reactive Red 2 (RR2) Boyar Maddesinin Sardalya Balığı (*Sardina pilchardus*) Puluna Adsorbsiyonunun Araştırılması”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Sözlü Sunum, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü/İzmir, (2016).