

**ANYONİK ve KATYONİK YAPILI BOYAR
MADDELERİN ANANAS MEYVESİ YAPRAĞINA
ADSORPSİYONU**

NUR GÜREL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2015**

**ANYONİK ve KATYONİK YAPILI BOYAR
MADDELERİN ANANAS MEYVESİ YAPRAĞINA
ADSORPSİYONU**

NUR GÜREL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN
TEMMUZ – 2015**

ANYONİK VE KATYONİK YAPILI BOYAR MADDELERİN ANANAS MEYVESİ YAPRAĞINA ADSORPSİYONU

NUR GÜREL

ÖZ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan anyonik yapılı Acid Blue 121 boyarmaddesi (AB 121)'nin ve katyonik yapılı Basic Blue 9 (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağı (AY)'a adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda optimum ortam koşullar sırasıyla; başlangıç pH'ı 2.0 ve 7.0, sıcaklık 50°C ve 35 °C, başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L ve 300 mg/L, adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda dengenin modellenmesi amacıyla verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış; AB 121 ve BB 9'un 'in AY'a adsorpsiyonuna ait denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edileceğı sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modelinden AY'in AB 121 ve BB 9'u maksimum tek tabaka adsorplama kapasiteleri sırasıyla 526.32 ve 217.4 mg/g olarak belirlenmiştir.

BB 9'un AY'a adsorpsiyonu proseslerinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline çok iyi uyduğı belirlenmiştir. Ayrıca, AB 121 ve BB 9'un 'in AY'a adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyonun etkili olduğı sonucuna varılmıştır.

BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki veriler değerlendirilerek; ΔH , ΔG ve ΔS gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. BB 9'un AY'a adsorpsiyonu ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değışim olmaksızın yürüyen ($\Delta S < 0$) bir sistem olduğı sonucuna varılmıştır.

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu için SEM, FT - IR, ve EDX analizleri yapılmış ve bulgular karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorbent Karakterizasyonu, Acid Blue 121, Basic Blue 9, Ananas meyvesi yaprağı

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

THE ADSORPTION OF ANIONIC AND CATIONIC DYESTUFF ONTO PINEAPPLE LEAF POWDER

NUR GÜREL

ABSTRACT

In this study, the adsorption of anionic Acid Blue 121 dyestuff (AB 121) and cationic dyestuff Basic Blue 9 (BB 9), given into receiving waters with textile industry, onto Pineapple leaf powder (AY), were investigated in a batch mode. The optimum environmental conditions in AB 121 and BB 9 adsorption onto AY were determined as 2.0 and 7.0 initial pH, 50°C and 35°C temperature, 100 mg/L and 300 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration, respectively.

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied to data in order to be correlated the equilibrium, it was concluded that the experimental data of AB 121 and BB 9 adsorption onto AY could be best represented with Langmuir isotherm model. From Langmuir isotherm model; the maximum monolayer coverage adsorption capacities of AY for AB 121 and BB 9 were determined as 526.32 mg/g ve 217.4 mg/g, respectively.

It was determined that the processes of AB 121 and BB 9 adsorption onto AY well fitted to pseudo second order kinetic model. Also, the internal and external diffusions were effective in the adsorption of AB 121 and BB 9 onto AY.

The thermodynamic parameters were determined by evaluating of data at different temperatures of BB 9 adsorption onto AY.

It was concluded that BB 9 adsorption process onto AY was exothermic ($\Delta H < 0$), spontaneous ($\Delta G < 0$) and system occurring without any structural changes on solid/solution interface ($\Delta S < 0$).

SEM, FT-IR and EDX analysis were carried out for the characterization of the used adsorbent before and after adsorption and the findings were compared.

Keywords: Adsorption, Adsorbent Characterization, Acid Blue 121, Basic Blue 9, Pineapple leaf powder

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

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımda; bilimsel katkıları, titizliği, sabrı ve anlayışı ile her zaman yanımda olan değerli tez danışmanım Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER’e,

Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm hocalarıma,

Tez çalışmalarımda, analiz yapmama yardımcı olan başta Uzm. Cihan GEÇGEL olmak üzere Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına,

Destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU, Arş. Gör. Didem DEMİR KARAKUŞ, Arş. Gör. İsmail K. AKBAY ve Esra KÖYLÜ’ye,

Eğitim hayatım boyunca hiçbir konuda beni yalnız bırakmayan hem maddi hem manevi büyük katkıları olan sevgili annem Nevin GÜREL ve sevgili babam İhsan GÜREL’e; ayrıca bana her konuda destek olan ablalarım sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

İçindekiler

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. SU ve SU KİRLİLİĞİ	3
2.2. ATIK SULAR	4
2.2.1. Atık Su Arıtım Yöntemleri	4
2.2.1.1. Fiziksel Arıtım Prosesleri	5
2.2.1.2. Biyolojik Arıtım Prosesleri	5
2.2.1.3. Kimyasal Arıtım Prosesleri.....	5
2.2.2. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları	6
2.2.3. Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	10
2.2. BOYAR MADDELER.....	10
2.2.1. Boya ve Boyar Maddenin Tanımı.....	10
2.2.2. Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri	11
2.2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	12
2.2.3.1. Katyonik Yapılı Boyar Maddeler	13
2.2.3.1.1. Bazik boyar maddeler	13
2.2.3.1.2. Anyonik Yapılı Boyar Maddeler	13
2.2.3.2.1 Asid boyar maddeler	13
2.2.3.3. İyonik Olmayan Boyar Maddeler	14
2.2.3.3.1. Dispers boyar maddeler.	14

2.3. BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULAR ve ÖZELLİKLERİ.....	15
2.4. BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ.....	16
2.4.1. Boyar Madde İçeren Atık Suların Kimyasal Arıtım Yöntemleri.....	16
2.4.1.1. Oksidatif Prosesler.....	16
2.4.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi.....	18
2.4.2. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	18
2.4.2.1. Membran filtrasyon.....	18
2.4.2.2. İyon değişimi.....	18
2.4.2.3. Radyasyon.....	19
2.4.2.4. Adsorpsiyon.....	19
2.5. ADSORPSİYON.....	19
2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	20
2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	21
2.5.3. İyonik Adsorpsiyon.....	21
2.6. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	21
2.7. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER.....	23
2.7.1. Langmuir İzotermi.....	26
2.7.2. Freundlich İzotermi.....	28
2.7.3. Temkin İzoterm Modeli.....	29
2.8. ADSORPSİYON MEKANİZMASI.....	30
2.8.1. Weber-Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	31
2.8.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli.....	32
2.8.3. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli.....	33
2.8.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli.....	34
2.9. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ.....	35
2.10. BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	37
3. MATERYAL-METOD.....	41
3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI.....	41
3.1.1. Adsorbent.....	41
3.1.2. Adsorbentin İzoelektrik Noktasının Belirlenmesi.....	41
3.1.3. Adsorbentin Karakterizasyonu.....	42

3.1.4. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	42
3.1.5. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri	43
3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi	43
3.2.2. İzotermlerin Oluşturulması	44
3.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	44
3.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi	46
4.1.1. Temas Süresinin Etkisi	46
4.1.2. Başlangıç pH'ı ve İzoelektrik Noktanın Etkisi	47
4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi	51
4.1.3. Sıcaklığın Etkisi.....	53
4.1.4. Adsorbent Derişimin Etkisi	56
4.2. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonu Dengesinin Modellenmesi.....	58
4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli.....	58
4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli	61
4.2.3. Temkin İzotermi Modeli.....	63
4.3. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonu Kinetiğinin Modellenmesi.....	65
4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli	65
4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli.....	69
4.4. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi.....	73
4.4.1. Weber - Morris Modeli	73
4.4.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli.....	76
4.5. Termodinamik Çalışmalar	78
4.6 Karakterizasyon Çalışmaları	80
4.6.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FT - IR Analizi	80
4.6.2 Adsorpsiyon Öncesinde ve Sonrasında SEM Analizleri	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. Sektör: Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)	8
Çizelge 2. 2. Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	8
Çizelge 2. 3. Sektör: Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)	8
Çizelge 2. 4. Sektör:Tekstil Sanayi(Yün Yıkama, Terbiye,Dokuma ve Benzerleri)....	9
Çizelge 2. 5. Sektör: Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	9
Çizelge 2. 6. Sektör: Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri).....	9
Çizelge 2. 7. Sektör: Tekstil Sanayi (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)	10
Çizelge 2. 8. Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar	11
Çizelge 2. 9. Başlıca antioksochrom grupları.....	12
Çizelge 2. 10. Başlıca oksokrom grupları;.....	12
Çizelge 2. 11. R_L değerleri ve izoterm tipleri	28
Çizelge 4. 1. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (Başlangıç boyar madde derişimi: 100 ± 10 mg/L; sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in temas süresi: 120 min; BB 9'un temas süresi: 240min).....	49
Çizelge 4. 2. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (Sıcaklık: 25°C ; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, temas süresi: 240 min).....	52
Çizelge 4. 3. AB 121 ve BB 9' un AY'a adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (X_o : 1g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, $C_o=100$ mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, $C_o=300$ mg/L, temas süresi: 240 min)	54
Çizelge 4. 4. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları (katı derişimi) ve % giderim değerleri.....	57
Çizelge 4. 5. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri	59
Çizelge 4. 6. Çeşitli adsorbentlerin AB 121 ve BB 9 için Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri	60

Çizelge 4. 7. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri	61
Çizelge 4. 8. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin İzoterm Sabitleri.....	64
Çizelge 4. 9. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Mertebe Hız Sabiti ve Regresyon Katsayısı Değerleri.....	66
Çizelge 4. 10. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti ve Regresyon katsayısı Değerleri.....	70
Çizelge 4. 11. AB 121 ve BB 9'un 'in AY'a Adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabiti ve Regresyon katsayısı Değerleri.....	75
Çizelge 4. 12. BB 9'un AY'a Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler	78
Çizelge 4. 13. AY'ın FT - IR piklerinin detaylı gösterimi.....	81
Çizelge 4. 14. AY'ın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR pikleri arasındaki farkların detaylı gösterimi.....	82
Çizelge 4. 15. AY'ın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki yuzeyindeki elementel yuzde bileşimi	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA NO

Şekil 2. 1. Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi.....	22
Şekil 2. 2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	25
Şekil 2. 3. Çözültide çözünenin adsorpsiyon ile ayrılması aşamaları	30
Şekil 3. 1. Ananas meyvesi yaprağı (AY)	41
Şekil 3. 2. Telon Blue AGLF (AB 121) boyar maddesinin molekül yapısı	43
Şekil 3. 3. Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddesinin molekül yapısı (Doğan, 2003) ...	43
Şekil 4. 1. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (AB 121 için başlangıç pH: 2; BB 9 için başlangıç pH: 9; başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1g/L).....	46
Şekil 4. 2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim AY kütlesinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının değişimleri (Başlangıç boyar madde derişimleri: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in temas süresi 120 min, BB 9'un temas süresi 240 min).....	48
Şekil 4. 3. Katı ekleme metodu ile AY'ın izoelektrik noktasının belirleme grafiği ..	50
Şekil 4. 4. Başlangıç boyar madde derişimlerinin AB 121 ve BB 9' un AY'a adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, temas süresi: 240 min).....	52
Şekil 4. 5. Farklı sıcaklık değerlerinde AY kütlesinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının sıcaklıkla değişimleri (AB 121'in başlangıç pH: 2, Co=100 mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, Co=300 mg/L, temas süresi: 240 min, Xo: 1g/L).....	54
Şekil 4. 6. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25°C; AB 121'in başlangıç pH: 2, Co=100 mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, Co=300 mg/L, temas süresi: 240 min).....	56
Şekil 4. 7. AB 121'in AY'a adsorpsiyonundaki Langmuir izoterm model grafiği (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)	58
Şekil 4. 8. BB 9'un AY'a adsorpsiyonundaki Langmuir izoterm model grafiği (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)	59
Şekil 4. 9. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 180 min)	61
Şekil 4. 10. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm doğruları (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)	62
Şekil 4. 11. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)	63

- Şekil 4. 12.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min) 64
- Şekil 4. 13.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)..... 65
- Şekil 4. 14.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min) 66
- Şekil 4. 15.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)..... 67
- Şekil 4. 16.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan BB 9 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)..... 68
- Şekil 4. 17.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min) 69
- Şekil 4. 18.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min) 70
- Şekil 4. 19.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)..... 71
- Şekil 4. 20.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlesinde adsorplanan BB 9 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)..... 72
- Şekil 4. 21.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)..... 74
- Şekil 4. 22.** BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)..... 75
- Şekil 4. 23.** AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiğı (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min).76

Şekil 4. 24. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min).77

Şekil 4. 25. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait $1/T'$ ye karşı $\ln Kc$ grafiği (BB 9 için başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)..... 78

Şekil 4. 26. Ananas meyvesi yaprağı (AY) 'in adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu80

Şekil 4. 27. AB 121'in AY'a adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumu..... 81

Şekil 4. 28. BB 9'un AY'a adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumu..... 82

Şekil 4. 29. Adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b, c) sırasıyla AB 121 ve BB9'un, SEM görüntüleri 84



SİMGELER ve KISALTMALAR

- q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (katı derişimi) (mg/g)
- q_t : t anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
- C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)
- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
- Q^o : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
- R_L : Boyutsuz ayırma faktörü
- C_o : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
- K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)^{1/n}
- n : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
- B : Adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin sabiti (J/mol)
- K_t : Temkin izoterm sabiti (L/g)
- q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
- t : Zaman (min)
- K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^{0.5})
- I : Dış kütle aktarım sabiti
- k_1 : Yalancı birinci mertebeye hız sabiti (min⁻¹)
- k_2 : Yalancı ikinci mertebeye hız sabiti (g/mg.min)
- Bt : F'nin matematiksel fonksiyonu
- R : ideal gaz sabiti (J/mol.K)
- T : sıcaklık (K, °C)
- K_c : Adsorpsiyon denge sabiti
- ΔG : Serbest Gibbs enerji değişimi (J/mol)
- ΔH : Entalpi değişimi (J/mol)
- ΔS : Entropi değişimi (J/mol.K)

X_0 : Adsorbent derişimi (g/L)

AB 121: Acid Blue 121 boyar maddesi

BB 9 :Basic Blue 9 boyar maddesi

pH_i : Başlangıç pH değeri

pH_f : Son pH değeri

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

FT- IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi



1.GİRİŞ

Çevre kirlenmesi endüstriyel gelişmeyle birlikte gün geçtikçe artmaktadır. Tekstil sektörü dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörlerden birisi olup gün geçtikçe gelişmekte ve dolayısıyla yüksek miktarda boyar madde içeren atık sular ciddi problemler oluşturmaktadır. Ülkemizde tekstil endüstrisinde boyama yapılan proses atık sularının en karakteristik parametrelerinden biri renktir. Bu tür atık sularda çözülmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı, kullanılan boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin çok az bir miktarı bile alıcı ortamlarda istenmeyen durumlara yol açmaktadır. Bunun nedeni aromatik yapılarından dolayı toksik etkilere neden olmalarının yanı sıra alıcı ortam eğer su ekosistemi ise burada güneş ışığının geçişini önleyerek suda yaşayan canlılara zarar vermeleridir.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılması prensibini içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesine rağmen atık sulardan boyarmadde giderimi için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reaktifi; UV/ H_2O_2 , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmektedir. Özellikle su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip boyaların olması koagülasyon ve aktif çamur yöntemleri ile arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Düşük bakım maliyeti, yüksek verim ve işletme kolaylığı adsorpsiyonu, atık sulardan renk giderimi için uygulanan en etkili tekniklerden birisi haline getirmiştir. Ayrıca renk gidermede adsorpsiyonun kullanılması klasik fizikokimyasal koagülasyon/flokülasyon metodunun uygulanmasındaki yetersizliği de giderebilmektedir.

Endüstriyel atık sulardaki renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesinde uygun adsorbentlerin kullanılması adsorpsiyon prosesinin önemli bir uygulaması olarak dikkat çekmektedir. Aktif karbon ve reçineler, derişik atık sulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorbent olarak bilinmesine

rağmen pahalı ve rejenerasyonun güçlüğü gibi dezavantajları da mevcuttur. Literatürde boyar madde adsorpsiyonunda kullanılanlabilecek doğada bol ve ucuz bulunan maddeler, atıklar vb. adsorbentler ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur.

Bu çalışmada, atık suların neden olduğu boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, adsorpsiyon işleminde ananas meyvesi yaprağı (AY) adsorbent olarak kullanılmış ve ananas meyvesi yaprağının anyonik ve katyonik yapılu boyar maddeleri adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Ananas yaprağının adsorbent olarak değerlendirilebilirliği araştırıldığı bu çalışmada model boyar madde olarak anyonik yapılu Acid Blue 121 (AB 121) ve katyonik yapılu Basic Blue 9 (BB 9) seçilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, anyonik yapılu Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin ve katyonik yapılu Basic Blue 9 boyar maddesi (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağı (AY) 'a adsorpsiyonuna başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişimi gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmış; her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. AY'ın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında SEM, EDX, ve FT - IR analizleri yapılarak adsorbentlerin yapılarının ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. SU ve SU KİRLİLİĞİ

Suyun çevresel döngüsü (hidrolojik döngü) sırasında antropojenik kullanımdan kaynaklanan çok çeşitli yabancı madde ile karışması veya doğal olarak bulunabilen maddelerin çeşitli nedenler ile sularda zenginleşmesi, sularda önemli kirlenme sorunları meydana getirir. Ayrıca insanlar baraj, kapalı su iletim sistemleri, kanallar ve göletler gibi su yapıları oluşturarak hidrolojik döngüye yapay etkiler oluştururlar.

Yerleşim bölgelerinde ve endüstri bölgelerinde su kullanımı sonucunda önemli miktarlarda atık yük taşıyan kirli sular ortaya çıkar. Bu suların belirli düzeylerde artılmaması, diğer bir deyimle atık yük miktarları azaltılmadığı takdirde doğal sulara bırakılması durumunda, bu sistemlerin kendilerini yenileme kapasitesinin üzerinde atık maddeler ile teması sonucu su kalitesi şiddetle bu değişimden etkilendiği gibi sucul da zarar görür (Gong, 2009).

Su kirliliği; fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir:

Fiziksel kirlilik; renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıda maddeler ve köpüklenmeyle kendini gösterir.

Kimyasal kirlilik; atık suyun kimyasal özelliklerini içerdiği çözünmüş organik maddeler belirler. Bu anlamda kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklarla gazlar neden olur. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, zehirli boyutlara ulaşabilir.

Biyolojik kirlilik; hayvansal ve bitkisel atıklarla organik atıkların etkisiyle üreyen bakteriler, algler ve virüsler biyolojik kirliliğe neden olur (Bassin, 2009).

Suları kirlenme potansiyeli bakımından kirlenici kaynakları şöyle sıralayabiliriz:

- Endüstriyel organik atıklar,

- Endüstriyel inorganik atıklar,
- Endüstriyel atık ısı,
- Kanalizasyon atıkları,
- Tarımsal atıklar,
- Erozyon sonucu oluşan sedimentler,
- Asit maden suları,
- Petrol ve yağ kirlenmeleri (Gadd, 2009).

2.2. ATIK SULAR

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları tanımlamaktadır.

Atık su kaynağı olarak; faaliyet ve üretimleri nedeniyle atık suların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler ve alanlar gösterilir (Zeng, 2013).

2.2.1. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Atık su arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucu atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya bir kaçı olarak tanımlanabilir. Atık su arıtımı ile ilgili birçok yöntem geliştirilmiştir (Forgacs, 2004). Genel olarak atık su arıtımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayrılır.

2.2.1.1. Fiziksel Arıtım Prosesleri

Fiziksel arıtım, atık su içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilen katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Bu amaçla kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Genel olarak biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında da fiziksel arıtma tesisleri kullanılır. Bu şekilde atık su içerisinde bulunan kirleticilerin bir kısmının giderilmesi mümkün olacaktır. Kimyasal veya biyolojik arıtma tesislerin başında kurulan fiziksel arıtma tesisleri, hem ana arıtma sistemine gelecek kirlilik yükünü azaltacak hem de ana arıtma içerisindeki boru, vana vb. ekipmanların zarar görmesini engelleyecek aynı zamanda ana arıtma tesisinin işletme maliyetini düşürecektir (Milmile, 2011).

2.2.1.2. Biyolojik Arıtım Prosesleri

Biyolojik arıtma prosesleri aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılabilir. Aerobik arıtma havanın bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Aerobik arıtma uygulamaları; aktif çamur, stabilizasyon havuzları, havalandırmalı lagünlerdir. Anaerobik arıtma ise havasız ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları ise sürekli karışimli tank tipi, reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir. En yaygın aerobik biyolojik arıtma uygulaması, aktif çamur prosesidir. Aktif çamur prosesleri; ön çöktürme havuzları, havalandırma havuzları, son çöktürme havuzları ve dezenfeksiyon ünitesinden oluşur. Dezenfeksiyon işlemi ise; atık su arıtma tesisi çıkış suyunun alıcı ortama verilmeden önce içerisindeki bakteri ve virüslerin bertaraf edilmesi işlemidir (Bassin, 2012).

2.2.1.3. Kimyasal Arıtım Prosesleri

Suda çözülmüş halde ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesini ve bu şekilde sudan uzaklaştırılmasını sağlayan kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atık suya kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kimyasal arıtım proseslerinde çökeltme işlemi sağlayan bu kimyasal maddeler koagülant madde adıyla anılır. Kimyasal arıtım prosesinin üniteleri; atık suyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon bölümü, atık suya çökeltimi sağlayacak kimyasal maddelerin ilave edildiği koagülasyon bölümü ve koagülant ilave edilmiş atık suyun uygun hızda

kariştirilmesi ile flokların oluşmasını ve çökeltimi sağlayan flokülasyon bölümüdür (Yan, 2010).

2.2.2. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları

Toplumun içme ve kullanma (yemek, temizlik v.b.) ihtiyaçları için kullandığı hijyenik sulara içme suları denir. Doğadaki bütün suların ve su rezervlerinin kaynağı havanın su buharı ve bulutlardır. Su bulut halinde iken saf su niteliğinde ve temizdir. Fakat yağmur halinde yere düşerken havanın çeşitli gazlarını, tozlarını v.b. maddeleri bünyesine alarak safiyetini kaybeder ve yeryüzü ile temasa geçtiğinde yeryüzünün çeşitli maddelerini eritip bünyesine alarak sürüklenir, yeraltına geçer. İnsan ve hayvanlar için gerekli içme suyunun kalitesinde bozukluğa yol açar.

Yeryüzünde ve yeraltında bulunan sular çeşitli amaçlar için kullanılmakta; sulamada ve endüstride yararlanılmaktadır. Çeşitli amaçlar için kullanılan bu sulara doğada üç şekilde rastlanır;

- 1) Meteor Suları: Yağmur, kar v.b.
- 2) Yeraltı Suları: Kaynak, kuyu, artezyen.
- 3) Yeryüzü Suları: Nehir, göl, baraj, deniz suları.

Doğada bulunan suların kullanım yerlerine göre;

- a) Fiziksel
- b) Kimyasal
- c) Bakteriyolojik

özelliklerinin bilinmesi ve kullanımı için bu özelliklerin belirli sınırları aşmaması gerekir. Bundan dolayı suların kullanılacakları yerlere göre standartları yapılmış veya yapılmaktadır. Bu özellikler uygun görüldükten sonra, miktar, maliyet ve diğer faktörlerin analizleri yapılır.

Suların içinde bulunan çözünmüş maddeler, kimyasal bileşikler ve bakteriler, bunların geldikleri yerler, bölgenin genel jeolojisi, hareket ve akış yönleri, geçtikleri yollar ve çevrenin nitelikleri hakkında bilgi verir. Suların kalitesi, çeşitli

açılardan önemlidir. Her suyun ayrı önemi ve her kullanımında ayrı spesifikasyonları vardır. İçme, sulama ve endüstrinin çeşitlerine göre istenilen su kalitesi farklıdır. Bundan dolayı, su teknolojisinde amaca göre çalışma ve analizler yapılarak kullanım alanlarına göre (içme suyu, sulama suyu ve endüstri suyu) standartlar hazırlanmıştır.

Endüstriyel faaliyetlerin sebep olduğu su kirliliklerin önemli bir kısmını zehirli ağır metaller ve boyar maddeler oluşturmaktadır. Boyar maddelerin, çeşitli endüstrilerde (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) kullanım alanlarının artması, oluşan atık suların renk yükünün artmasına neden olmaktadır.

Renk, içme ve kullanmaya her zaman engel olmasada istenen bir özellik değildir. Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel bir atık suda renk kontrolünün ulusal ve uluslararası önemi her geçen gün artmakta olup, renk parametresi ve limit değeri Avrupa Birliği (AB), İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde uzun zamandır uygulanmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarjı, ilgili su kütlesinde ışık geçirgenliğinin azalmasına bağlı olarak fotosentetik aktiviteleri olumsuz etkilemekte ve zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen derişimini azaltmaktadır. Endüstriyel atıklardan oluşan renkler istenmemelerinin yanısıra zararlı etkiler de yapabilir (Xie, 2013). Bu sebeple, çözünmüş organik katı madde (ÇOK), askıda katı madde (AKM) gibi kirlenici parametrelerin yanı sıra renk parametresinin de kirlenici bir parametre olarak kabul edilmesi kaçınılmazdır.

Özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde renk parametresi olmadığı için sanayi kuruluşlarının arıtma tesisleri çalıştırılıyor olsa bile deşarj yapılan alıcı ortamlar renkli akmakta bu da yörede yaşayanlarda çok olumsuz etki bırakmaktadır.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 2011 yılında düzenlenen Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre tekstil sanayisinde atık su deşarj standartları Çizelge 2.1-7'de sunulmuştur.

Çizelge 2. 1. 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)		280	260
Renk AB 121	(Pt-Co)	35.84 mg/L	33.28 mg/L
BB 9		39.07 mg/L	36.28 mg/L

Çizelge 2. 2. 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. 3. 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. 4.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. 5. 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. 6. 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			

Çizelge 2. 7. 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			

2.2.3. Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Yeryüzünde kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ait olanlardır. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır. İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri önem derecesine göre; mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Bu nedenlerin ilk ikisi daha çok bulaşıcı veya mikroplara bağlı hastalıklar olduğu gibi toksik maddeler de canlılarda hastalık nedeni olabilir. İçme sularındaki iyonik maddelerin de insan sağlığı üzerinde önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sularda bulunan iyonların türlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki etkileri değişmektedir. Sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir. Ayrıca, ağır metallerin ve eser elementlerin içme sularındaki miktarları önemli seviyelere ulaşabilmekte ve bazı hallerde insan yaşamında tehlike oluşturabilmektedir (Shen, 2009).

2.2. BOYAR MADDELER

2.2.1. Boya ve Boyar Maddenin Tanımı

Cisimlerin yüzeylerini dış etkenlere karşı korumak için ya da cisimlere güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıya organik bileşiklere denir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar. Başta tekstil ve dokuma olmak

üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birden fazla türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Ancak binlerce yıllık geçmişi olan boyama işlerinde (19.Yüzyılın ortalarında) ilk sentetik boyar maddelerin üretiminden önce sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddeler kullanılırdı. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır (Kayranlı, 2011).

2.2.2. Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri

Boyar maddeler; başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar, kullanma esnasında herhangi bir çözeltide kristalleri çözünerek hazırlanan boyar maddelerdir. Bunların çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundurulur. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır. Organik boyar maddeler, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Bunlara kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyar maddenin rengine katkıda bulunan ve tekstil ürününe bağlanmayı sağlayan gruplardır. Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu şekilde etki gösteren gruplara "kromofor grup", kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere ise "kromojen grup" denir (Çizelge 2.8-10). Kromojen gruplara oksokrom ya da antiokskrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur (Aksu, 2000).

Çizelge 2. 8. Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitrosa grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	-NO ₂ (veya = NO·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. 9. Başlıca antioksochrom grupları

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri Bağlar
Karbonmonoksit	-CO
Azormonoksit	-NO

Çizelge 2. 10. Başlıca oksokrom grupları;

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri Bağlar
Hidroksil grubu	-OH
Amin grupları	-NH ₂ veya -NHR

2.2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler, boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır. Boyar maddeler; tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüdüğü bir sıvı içinde uygulanır. Boyar maddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir. Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki dört özelliğe sahip olması gerekir;

I) Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.

II) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.

III) Elyaf ile boyarmadde arasında affinite (substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyar madde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.

IV) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır (Ali, 2010).

Boyar maddelerin elyaf üzerine bağlanması Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler sonucunda gerçekleşmektedir. Boyar maddenin elyafta tutunması, boyanın yapısına ve boyanın kimyasal bileşenlerine bağlıdır. En güçlü boyar madde-elyaf bağlanması, boya ve elyafın zıt yüklere sahip

olduğu elektrostatik etkileşimler ile kovalent bağ oluşturması sonucunda gerçekleşmektedir (Teh, 2011).

Boyar maddeler; çözünürlük, kimyasal yapı, kullanım alanları, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri dikkate alınarak sınıflandırılır. Genel olarak boyar maddeler üç grupta incelenebilir;

1. Katyonik yapıli boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
2. Anyonik yapıli boyar maddeler: Asid, direkt ve reaktif boyar maddeler
3. İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler.

2.2.3.1. Katyonik Yapılı Boyar Maddeler

2.2.3.1.1. Bazik boyar maddeler

Bu boyar maddeler; organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N (azot) veya S (kükürt) atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olduklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80 - 90 °C'de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar. Bu sebeple başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer, 1990).

2.2.3.2. Anyonik Yapılı Boyar Maddeler

2.2.3.2.1 Asid boyar maddeler

Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarıdır. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıli boyar maddelerdir. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir (Hosseini Koupaie, 2012).

2.2.3.2.2.Direkt Boyar Maddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Direkt boyar maddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler (Bafana, 2011).

2.2.3.2.3. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler, selüloz liflerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Boyalar ilk olarak selüloz üzerinde adsorbe olur ve daha sonra liflerle reaksiyona girerler. Reaksiyon, boya molekülü ile lif arasında dayanıklı bir kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşir. Reaktif boyaların en önemli özelliği yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulunmasıdır. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs vd., 2000). Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca yaygın olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadırlar.

2.2.3.3. İyonik Olmayan Boyar Maddeler

2.2.3.3.1. Dispers boyar maddeler.

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispersiyon boyarmaddeleri, başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır.

2.3. BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULAR VE ÖZELLİKLERİ

Sentetik boya içeren atık sular tekstil, kağıt, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi boya kullanımında ilk sırada olup, üretilen boyanın %60'ı ipliklerin renklendirilmesinde kullanılır ve kullanılan boyanın yaklaşık %10-15'i atık sularla çevreye verilir (Aksu, 2000). Colour Index'de kayıtlı 9000 boya bulunmasına karşılık günümüzde 100 000'den fazla boyanın ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini güçleştirmektedir. Boya içeren atık sular BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri yüksek, oldukça renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır (Garg vd., 2003). Boya atıkları, alıcı suyun renginin değişmesine, boyalı hale gelmesine neden olurlar. Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü, karsinojenik ve mutagenik olan bazı katyonik boyalar (özellikle trifenil-metan tipleri) ile benzidin dışındaki boya ve pigmentlerin tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmayacağını bildirmiştir. Burada asıl tehlike boya renginin sudaki ışık geçirgenliğini ve sudaki gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesidir (Verma, 2011). Ayrıca tekstil atıkları ile renklendirilmiş atık sular diğer sanayiler için (kağıt, bira gibi) su temininde kullanılamazlar.

Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerinin yanısıra, estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Allen vd., 2003). Boyalar, sentetik kaynaklı ve kompleks aromatik moleküler yapıdan oluşmuş renklendiricileri içermesi ve özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretildiklerinden çok kalıcıdır ve bozunmaları zordur. Boyaların düşük derişimleri bile sucul yaşamı, dolayısı ile besin zinciri yoluyla insan sağlığını etkilediğinden, atık sulardan giderimi gerekmektedir (Gong vd., 2005).

2.4. BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir yöntem yoktur. Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir.

2.4.1. Boyar Madde İçeren Atık Suların Kimyasal Arıtım Yöntemleri

2.4.1.1. Oksidatif Prosesler

Bu işlem, kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı bir metottur. Kullanımın kolaylığı nedeniyle çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemde kullanılan temel oksitleyici ajan hidrojen peroksit (H_2O_2)'dir. Bu ajanın aktive olabilmesi için bazı şartlar gereklidir. Kimyasal renk gideriminde kullanılan birçok metot H_2O_2 'nin aktive olmasına bağlıdır (Slokar vd., 1997). Kimyasal oksidasyon, boya molekülünün aromatik halka kırılmasıyla sonuçlanan oksidasyonuyla boyar madde içeren atık sularda boyayı gidermektedir.

a) *Fenton ayıracağı ($H_2O_2/Fe(II)$ tuzları)*: Fenton ayıracağı biyolojik arıtmaya dirençli veya canlıya zararlı olan atık suların arıtımında kullanılmaktadır. Bu işlemde atık suda bulunan, suda çözünmeyen veya çözünemeyen boyar maddeleri birbirine bağlar ve çökmesine neden olur (Slokar vd., 1997). Bu yöntemin temel dezavantajlarından birisi, sistemde oluşan çamurdur. Konsantre kimyasal ve boyar madde içeren bu çamurun gideriminde de yeni işlemler gerekmektedir. Bunun yanında sistemin performansı flok oluşumuna ve çökebilme kalitesine bağlıdır. Asit, direkt, vat, mordan ve reaktif boyar madde içeren atık sulara uygulandıklarında boyar maddeler çökebilmektedir, ancak oluşan floklar zayıftır ve iyi bir çökme sağlanamamaktadır (Raghavacharya, 1997). $Fe(II)/H_2O_2$ uygulamasında U.V. kullanıldığında boyar madde giderim verimi artmaktadır (Balcioglu vd., 2001).

b) *Ozonlama*: Ozonlama aromatik hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller ve klorlu hidrokarbonların gideriminde (Lin vd., 1993), boyar madde ve KO_2 gideriminde kullanılmaktadır (Xu vd., 1999). Boyar madde içeren atık suya uygulanacak olan ozon dozajı toplam renge ve KO_2 'ye bağlıdır. Bu uygulamada çamur oluşumu gözlenmemektedir ve toksik metabolitler oluşmamaktadır. Bu metot özellikle çift

bağlı boyar madde gideriminde etkilidir (Slokar vd., 1997). Boyar maddedeki kromofor gruplar genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bunların kırılmasıyla daha küçük moleküller oluşur ve boyar madde renksiz hale gelmektedir (Peralto-Zamora vd., 1999). Temel dezavantajı gaz halde uygulanması ve uygulamada atık suyun hacminin artırılmamasıdır. Ayrıca yarılanma ömrünün kısa olması (20 dakika), ortamın pH'sından, sıcaklığından, tuz derişiminin etkilenmesi ve maliyetinin yüksek olması diğer dezavantajlarıdır (Xu vd., 1999). Alkali ortamlarda ozon hızla parçalandığından, ortam pH'sının sürekli izlenmesi gerekmektedir. (Slokar vd., 1997).

c) *Fotokimyasal işlemler*: Bu metotla boyar madde H₂O₂ varlığında U.V. ile birlikte karbondioksit ve suya parçalanmaktadır (Peralto-Zamora vd., 1999, Yang vd., 1998). Parçalanma sonucu yüksek derişimlerde hidroksil radikalleri üretilmektedir. U.V. H₂O₂ gibi aktif molekülleri kullanır ve boyar madde giderim hızı U.V. ışınının yoğunluğuna, ortamın pH'sına ve boyar maddenin yapısına bağlıdır (Slokar vd., 1997). Renk giderimi işleminin süresi ortamda bulunan metallere, inorganik asitlere, organik aldehitlere ve organik asitlere bağlıdır (Yang vd., 1998).

d) *Sodyum hipoklorit (NaOCl)*: Bu metotta; kullanılan kimyasaldaki klor boyar maddedeki amino gruplarına saldırılmaktadır. Reaksiyon başladığında azo bağlarının kırılması hızlanmaktadır. Bu metot dispers boyar maddeler için uygun değildir. Renk giderimindeki artış ortamdaki klor derişimine bağlıdır. Yöntemde klorun kullanılmasından ve fazla klorun atık suda kalmasından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir (Slokar vd., 1997). Ayrıca reaksiyon sonucu karsinojenik ve toksik aromatik aminlerin oluşumu, yöntemin kullanışını sınırlamaktadır.

e) *Elektrokimyasal işlemler*: Boyar madde gideriminde alternatif bir yöntem olarak gelişmektedir. Yapılan çalışmalar, kimyasal maddenin çok az ya da hiç harcanmadığını ve çamurun oluşmadığını göstermektedir. Parçalanma sonrasında herhangi bir toksik madde oluşmamaktadır. Bu metodun kullanılması ile ekonomik olarak boyar madde giderimi yanında rekalsitrant kirleticilerin parçalanabildiği bildirilmiştir (Pelegriini vd., 1999).

2.4.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme, kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Memon vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada asidik boya içeren bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde uygun kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Memon vd. 2012).

2.4.2. Boyar Maddeler İçeren Atık Suların Fiziksel Arıtım Yöntemleri

2.4.2.1. Membran filtrasyon

Bu metot atıkların arıtımında, en önemlisi sürekli şekilde boyar maddeleri atık sudan ayırabilmesi ile karakterizedir. En büyük dezavantajı oldukça yüksek yatırım maliyetinin olmasıdır. Sistemde atık suyun membrandan dışarı çıkabilmesi için kimyasal potansiyel, basınç, elektrik gibi zorlayıcı kuvvetler uygulanmaktadır (Lopez vd., 2002). Ayrıca sistemin atıksudan KOİ gideriminde de etkili olduğu rapor edilmiştir (Ckhakraborty vd., 2002).

2.4.2.2. İyon değişimi

Boyar madde içeren atık suların arıtımında, boyar maddelerin çok farklı kimyasal yapıya sahip olmaları nedeniyle bu teknik yaygın olarak kullanılamamaktadır (Slokar vd., 1997). Hem katyonik hem de anyonik boyar maddeleri içeren atık sularda kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajı rejenerasyon ve geri kazanımda adsorban kaybının olmamasıdır. Temel dezavantajı ise maliyetidir. Rejenerasyonda kullanılan organik solventlerin pahalı oluşu ve dispers boyar maddelerin gideriminde etkisiz oluşu bu metodun kullanımını sınırlamaktadır.

2.4.2.3. Radyasyon

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

2.4.2.4. Adsorpsiyon

Literatür bilgilerine göre, uygun tasarlanmış adsorpsiyon prosesi yüksek kalitede arıtım sağladığından, sıvı faz adsorpsiyonu atıksulardan kirletici gideriminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olduğu; özellikle adsorbent maliyeti düşükse ve ön işlem uygulamaya gerek olmadığı zaman atıksu arıtımında kullanılabilecek önemli bir alternatif olduğu belirtilmektedir (Crini, 2006). Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma prosesi olup, atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Özellikle geleneksel biyolojik arıtım proseslerine karşı dirençli kimyasal kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında katı adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon tekniklerinin yaygın olarak uygulandığı belirtilmektedir (Crini, 2006).

2.5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon akışkan fazdaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir (Auta, 2013).

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş gaz veya çözünen maddenin teması ile gerçekleşir. Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözücüde çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek bu kuvvetleri dengelemiş olur. Böylece çözücüde çözünmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Çözünmüş maddenin katı yüzeye tutunabilmesi için:

- i. Çözünmüş maddenin çözücüden alınması,
- ii. Çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması,
- iii. Çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir.

Plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Metivier-Pignan, 2003).

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorplanacak maddenin çözücüden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Jesus, 2011).

2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküllerarası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Adsorpsiyon sonucu, yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar ve aktivasyon enerjisi düşüktür ($EA < 1$ kcal/mol). Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyonun miktarı sıcaklık artışıyla hızla azalır, adsorplananın kritik sıcaklığının üstüne çıktığında ise genellikle çok küçüktür. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Sıcaklık biraz yükselince adsorplanan madde geri alınır. Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek-boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek açısından önem taşır (Dabrowski, 2001).

2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı tepkime ısısından daha büyüktür (EA, 4-100 kcal/mol (20-400 kJ/mol) aralığında). Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve de genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplanan-adsorplayan ikilisinin türüne bağlı olan kimyasal adsorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artar (Robinson, 2001).

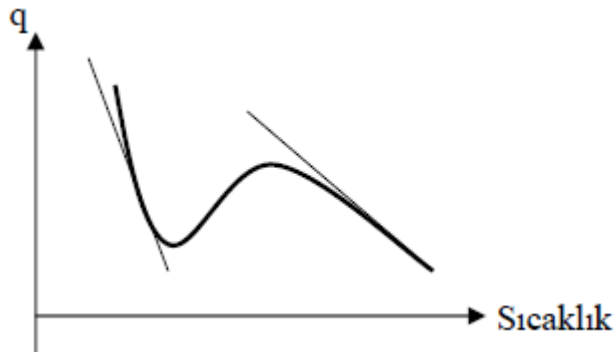
2.5.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. İyon değişimi kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ile adsorpsiyon arasındaki temel fark şudur: adsorpsiyonun tersine iyon değişimi stokiometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına rağmen pratikte bunu uygulamak zordur. Çünkü hemen her iyon değişim işlemine elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eşlik eder (Zhao, 2015).

2.6. ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent derişimi, adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir (Travlou, 2013).

i. Ortam sıcaklığının etkisi: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Şekil 2.1'de adsorplanan miktar (fiziksel ve kimyasal) ile sıcaklık arasındaki nicel ilişki gösterilmektedir. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel adsorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktif adsorpsiyon miktarı önem kazanır çünkü belirli zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla çalışılan bir adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon eğrisi bir minimuma ulaştıktan sonra sıcaklık artışıyla yükselir (şekildeki kalın çizgi). Sıcaklık daha da arttırılırsa, aktifleştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri süreci yavaşlatır ve adsorplanan miktar bir minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktifleştirilmiş sürecin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir (Treybol, 1980).



Şekil 2. 1. Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi

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

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

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

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

2.7. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçları denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbent molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltilerin derişimine veya gazın basıncına bağı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da derişimle yüzey örtülmesinin değışimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyine adsorplanan bir adsorbent için denge şartlarını tanımlar. Düşük derişimlerde ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır.

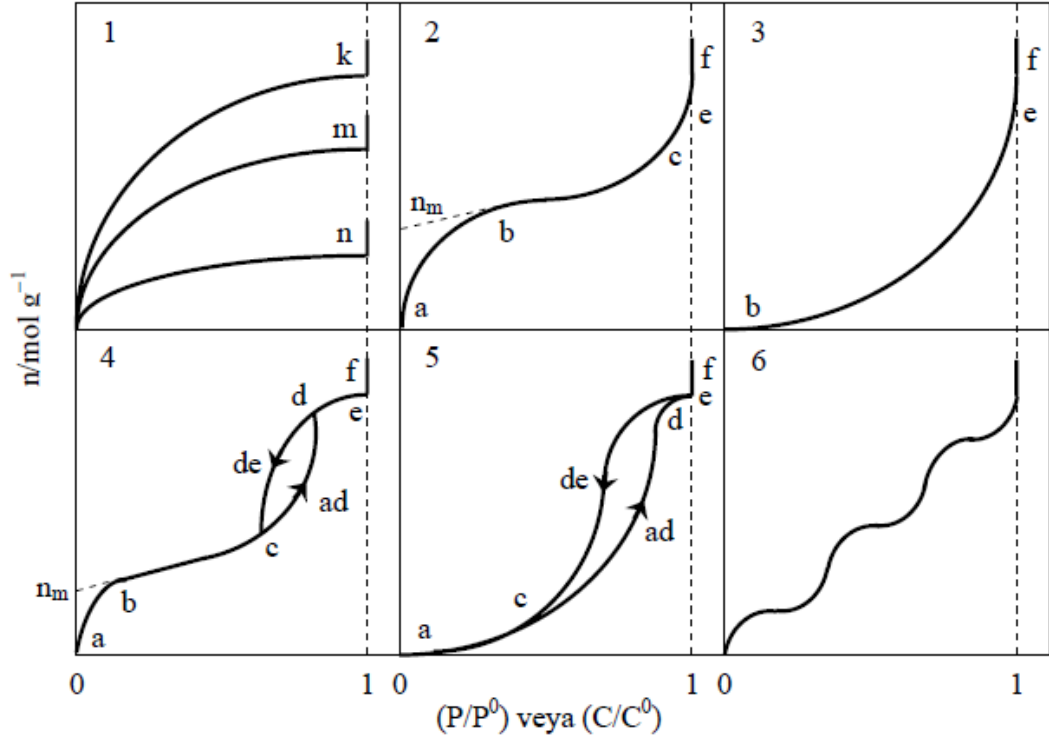
Genel olarak denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.2’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekil 2.2’de verilen p/p_0 bağı denge basıncını, c/c_0 ise bağı denge derişimini göstermektedir. Buradaki p_0 doyun buhar basıncını c_0 ise doyun çözeltilerin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p_0 yerine p denge basıncı ve c/c_0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekil 2.2’de $p/p_0 = 1$ ya da $c/c_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

Şekil 2.2’deki 1 eğrisi; monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi 1 eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında

gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, m, n eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından "Q_m" tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı "ef" boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

4 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine **adsorpsiyon histerezisi** denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, “cd” parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler “de” boyunca dolmakta ve “ef” boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. “ Q_m ” tek tabaka kapasitesi, izotermin b noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir. Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin “ac” parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı

olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. adsorplanma gücü olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6 eğrisi; basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Çözültiden adsorpsiyonla elde edilen deneysel verileri yorumlamak için sıklıkla kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi'dir.

2.7.1. Langmuir İzotermi

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir (Langmuir, 1916):

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

Bu varsayımlara göre Langmuir İzoterm Modeli, Eşitlik 2.7.1 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.7.1)$$

Burada,

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

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

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

Q^0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)'dir.

Langmuir izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.7.1'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.7.2 kullanılmaktadır:

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} \frac{1}{C_d} + \frac{1}{Q^0} \quad (2.7.2)$$

$1/C_d$ 'e karşı $1/q_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasında Q^0 ve b değerleri belirlenir.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti Eşitlik 2.7.3 yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003). R_L faktörünün değerine göre değişen izoterm tipleri detaylı olarak Çizelge 2.11'de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.7.3)$$

Burada,

R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz ayırma faktörü,

C_0 : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L),

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

Çizelge 2. 11. 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

2.7.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli, adsorplanan derişimindeki artışla adsorbent yüzeyinde adsorplanmış madde derişiminin arttığı varsayımına dayanır. Teorik olarak bu ifade kullanılırsa sonsuz miktarda adsorpsiyona ulaşılabilir. Freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon heterojendir (Mc Kay, 1983; Freundlich, 1906).

Freundlich izotermi, çözeltilerden adsorpsiyonu açıklamak için eşitlik 2.7.4 ile ifade edilmiştir;

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (2.7.4)$$

Burada,

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

n : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise heterojenlik faktörü'dür.

Eşitlik 2.7.4'ün doğrusallaştırılmış formu kullanılarak izoterm sabitleri hesaplanabilir:

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln(C_d) \quad (2.7.5)$$

Eşitlik 2.7.5'e göre; $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_f ve n sabitleri belirlenir.

1/n heterojenite faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değerler alır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey heterojense, 1/n değeri sıfıra yaklaşır (Chiou, 2004).

K_f değeri, adsorpsiyon kuvveti ile ilişkilidir. C_d ve 1/n değerlerinin sabit olması halinde K_f değerinin yüksek olması ile adsorplanan miktar (q_d) da yüksek olmaktadır. K_f ve C_d 'nin sabit olması halinde ise, 1/n değerinin küçük olması, daha güçlü adsorpsiyon bağlarının olduğunu göstermektedir (Ghareishi, 2003).

2.7.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbent - adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir ve aşağıdaki varsayımları içermektedir:

- Adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir.
- Adsorbent yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşımaktadır. Ancak, Temkin modelinde adsorbent her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir.

Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortaldaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır (Temkin, 1940).

Bu varsayımlara göre Temkin İzoterm Model Eşitliği Eşitlik 2.7.6 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = B \cdot \ln(K_t \cdot C_d) \quad (2.7.6)$$

Burada,

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

K_t : Temkin izoterm sabiti (L/mg)'dir.

Temkin izoterm modelinin doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.7.7 kullanılmaktadır:

$$q_d = B \cdot \ln(K_t) + B \cdot \ln(C_d) \quad (2.7.7)$$

Eşitlik 2.7.7'ye göre; $\ln C_d$ 'ye karşı q_d 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_t ve B sabitleri belirlenir (Tvardovski, 2003).

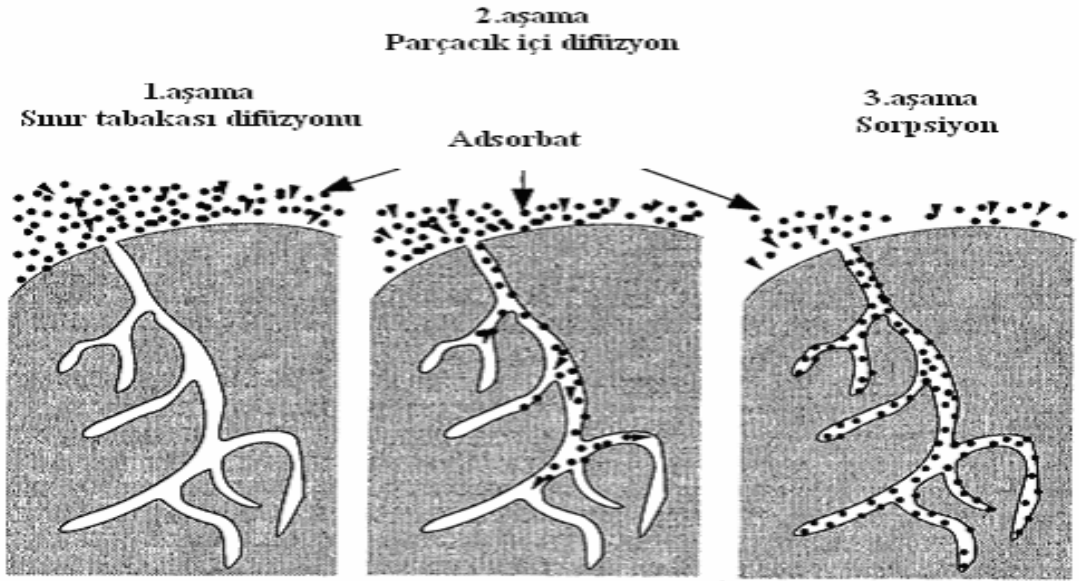
2.8. ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Herhangi bir çözünenin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu prosesinde sırasıyla şu basamaklar gözlenebilir: Çözünenin, adsorbenti çevreleyen film tabakasından adsorbentin dış yüzeyine taşınımı; çözünenin yüzeyden adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelere taşınımı ve adsorpsiyonudur (Şekil 2.3). Bunlar;

1. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorplanacak madde buradaki durgun film kısmından geçerek adsorbentin gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

2. Tanecik içi difüzyon: Adsorplanacak madde adsorbentin gözeneklerine hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler ve adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında gerçekleşmektedir.

3. Adsorpsiyon: Adsorplanacak maddenin adsorbentin gözenek içindeki aktif merkezlere tutunmasıdır.



Şekil 2. 3. Çözeltide çözünenin adsorpsiyon ile ayrılması aşamaları

Adsorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek amacıyla geliştirilen kütle aktarım ve kinetik modeller dört bölüm halinde incelenmiş ve sunulmuştur.

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

2.8.1. Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Tanecik içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiş Eşitlik 2.8.1 ile ifade edilmiştir (Weber, 1963):

$$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + I \quad (2.8.1)$$

Eşitlikde;

t: Zaman (min)

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

I: Dış kütle aktarımının etkisini gösteren bir sabittir.

Tanecik içi difüzyon yatışkın olmayan bir prosestir ve K_i değerleri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalır (Özer vd, 2003). 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 adsorblanan (q_t) miktarlar grafiğe geçirildiğinde üç kısımdan oluşan bir eğri elde edilir. Bunlar; başlangıçta dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısım, ilerleyen zamanda tanecik içi difüzyona ait lineer kısım, adsorbentin doyumluğa ulaştığı sürelerde gözlenen ve adsorpsiyonu gösteren sabit kısımdır (Özer vd, 2005).

2.8.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

Boyd tanecik dışı difüzyon modeli, adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkisini tespit etmeye yardımcı olmaktadır (Boyd vd, 1947) ve Eşitlik 2.8.2 ile ifade edilmektedir:

$$F = 1 - (6/\pi^2).e^{(-B^*t)} \quad (2.8.2)$$

$$F=q_t/q_d \quad (2.8.3)$$

Burada;

F: Farklı t anlarında adsorplanan boyar madde fraksiyonu

B: Boyd sabiti (min^{-1}).

Eşitlik 2.8.2'de gerekli düzenlemeler yapıp, eşitliğin her iki tarafının ln'i alınarak yeniden düzenlenen formu Eşitlik 2.8.7 ile gösterilmektedir:

$$(1-F) = (6/\pi^2).e^{(-B^*t)} \quad (2.8.4)$$

$$(\pi^2/6). (1-F) = e^{(-B^*t)} \quad (2.8.5)$$

$$\ln (\pi^2/6) + \ln(1 - F) = - B^*t \quad (2.8.6)$$

$$B^*t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (2.8.7)$$

Eşitlik 2.8.7'ye göre; zamana karşı B^*t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde sadece tanecik içi difüzyonu mevcuttur; eğer elde edilen grafik doğrusal değilse ya da doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmiyorsa sistemde tanecik içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonu da mevcut demektir (Maiyalagan,2013).

2.8.3. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

Yalancı birinci mertebeden kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (2.8.5)$$

Eşitlikte,

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_1 : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (min^{-1}),

t: Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.8.5' in integrali alındığında $t=0$ 'da $q=0$ ve $t = t'$ de $q = q_t$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 2.8.6 bulunur.

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303 \quad (2.8.6)$$

Eşitlik 2.8.6'ya göre; hız sabiti k_1 , t' 'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ 'nin çizilen doğrunun eğiminden, teorik q_d değeri ise kesim noktasından hesaplanır.

2.8.4. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

1995 yılında Ho tarafından geliştirilen ve ilk kez adsorpsiyona uygulanan yalancı ikinci mertebe hız eşitliği hızın adsorbent derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağılı olduğu temeline dayanır (Ho ve Mc Kay, 1999).

Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli Eşitlik 2.8.7 ile gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (2.8.7)$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon hız sabitidir (g / mg.dak).

$t=0$ 'da $q=0$ ve $t = t'$ de $q = q_t$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 2.8.7' nin integrali alındığında Eşitlik 2.8.8 bulunur.

$$\frac{1}{q_d - q_t} = \frac{1}{q_d} + k_2 \cdot t \quad (2.8.8)$$

Eşitlik 2.8.8 yeniden düzenlenirse, Eşitlik 2.8.9' da verilen doğrusallaştırılmış eşitlik elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.8.9)$$

Hız sabiti k_2 ; t' ye karşı çizilen t/q_t grafiklerinden bulunabilir, bu doğrunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_d ve k_2 değerleri hesaplanabilir.

2.9. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklar (Ghorai, 2014). Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya entalpi değişimi (ΔH) denir. Entalpi değişimi, adsorpsiyon prosesinde girenlerin ve ürünlerin belli koşullardaki entalpilerine bağlıdır. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi ısı alan (endotermik) bir prosestir. Entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ısı veren (ekzotermik) bir prosestir.

Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemekte kullanılır. ΔG değeri negatif olarak ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden yani dışarıdan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır ve buna bağlı olarak prosesin uygulanabilirliği artmaktadır.

Entropi değişimi (ΔS) adsorplanacak maddenin adsorbente olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ΔS değeri katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif ΔS değeri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın stabil olduğunu gösterir.

Sabit koşullar altında, bir adsorpsiyon prosesinde molar Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) Eşitlik 2.9.1 ile belirlenmektedir:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_c) \quad (2.9.1)$$

$$K_c = C_{a_d}/C_d = q_d/C_d \quad (2.9.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.9.3)$$

Burada;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti,

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

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

Eşitlik 2.9.1 ve eşitlik 2.9.3 birleştirilirse; ΔH ve ΔS değerleri Eşitlik 2.9.4 ile gösterilen eşitlik ile belirlenmektedir:

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.9.4)$$

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde; $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri belirlenir.

2.10. BOYAR MADDE ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ghaedi vd. (2015), Malahite Green boyar maddesini (MG)'nin bakır-nano tel-aktif karbon (Cu-NWs-AC) kompozit malzemesinde adsorpsiyonuna ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sağladığını ve maksimum tek tabaka adsorplama kapasitelerinin 434.8 mg/g olduğunu belirlemişlerdir. Kinetik analiz sonuçlarına göre ise, bu adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modele uyduğu saptanmıştır.

Liu vd. (2015), manyetik Fe/Ni nanopartikül ile anyonik yapılı Methyl Orange (MO) ve kationik yapılı Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddesinin adsorpsiyonunu adsorbent derişiminin, başlangıç pH'ının, sıcaklığın ve başlangıç boyar madde derişiminin bir fonksiyonu olarak incelemişler; yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlemlemişlerdir. Çalışılan adsorpsiyon proseslerinin denge verilerinin Langmuir izotermine çok iyi uyum sağladığını ve MO ile BB 9 boyar maddelerinin manyetik Fe/Ni nanopartikül adsorpsiyonunda maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla 959.5 mg/g and 849.3 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline çok iyi uyum sağlamaktadır. Termodinamik çalışmalar ile anyonik yapılı MO ve kationik yapılı BB 9'un adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

Akar vd. (2009), Reactive Blue 49 boyarmaddesinin biyosorbisyonu için makrofungilerden *Agaricus bisporus* ve *Thuja orientalis* karışımını yeni bir biyosorbent olarak kullanmışlardır. Biyosorbent sistemini kesikli ve sürekli biyosorbisyon sistemleri için denemişlerdir. Denge zamanı, biyosorbent derişimi, pH gibi biyosorbisyon koşullarını belirlemek için bir seri kesikli çalışmalar yapmışlardır. Bu biyosorbisyon prosesi için farklı sıcaklıklarda yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modellerini, Freundlich, Langmuir ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modellerini uygulamışlardır. Biyokütle karışımı sistemi maksimum biyosorbisyon kapasitesi 45 °C'de 1.85×10^{-4} mol/g; negatif ΔG değeri ve pozitif ΔH değeri biyosorbisyon prosesinin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermişlerdir. FT-IR ve SEM analizlerini biyosorbisyon mekanizması ve biyosorbenti karakterize etmek için kullanmışlardır. Biyosorbent yüzeyindeki

hidroksil, amin, amit, karboksil gibi fonksiyonel gruplar RB 49 biyosorpsiyonu için yanıt oluşturmuştur.

Jiang ve ark. (2014), Reactive Blue 19 boyar maddesi (RB 19)'nin aşılınmış gözenekli kitosan parçacıkları (CTS) üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında, denge verileri Langmuir izotermine çok iyi uyum sağlamaktadır ve 30 °C sıcaklıkta ve başlangıç pH'ı 3.0 değerinde adsorbentin tek tabaka adsorplama kapasitesi 1498 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, RB 19'un CTS üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğü ve baskın elektrostatik etkileşimin mekanizmasının olduğu belirlenmiştir

Daneshvar vd. (2012), Acid Black 1 (AB1) boyar maddesinin kahverengi alglerden *Sargassum glaucescens* ve *Stoechospermum marginatum* 'ya adsorpsiyonunu çalışmışlar; denge verilerinin Freundlich izoterm modeline daha iyi uyum sağladığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin her iki adsorbent için yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu gösterilmiştir. 283 – 313 °K sıcaklıklarında termodinamik parametreler her iki adsorbent için adsorpsiyonun endotermik ve uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Adsorbentlerin partikül boyutları düştükçe asidik boya giderim kapasitesinin arttığı belirtilmiştir. FT-IR analizi amin, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar biyosorpsiyonun oluşumunu açıklamaktadır.

Liu ve Zhang (2015), sulu çözeltilerdeki forfor iyonunun zirkonyum ile modifiye edilmiş kitosan taneciklerine adsorpsiyonu çalışmalarında; optimum başlangıç pH değerini 4.0 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 Langmuir >Temkin >Dubinin - Radushkevich >Freundlich şeklindedir. Buna göre forfor iyonlarının modifiye edilmiş kitosan tanecikleri üzerine adsorpsiyonu tek tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleşmektedir.

El - Bindary vd. (2014), Acid Red 57 boyar maddesi (AR 57)'nin poliakrilonitril/aktif karbon (PAN/AC) kompozit malzemesine adsorpsiyonu

çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon verimini 1.0 gibi oldukça asidik bir başlangıç pH değerinde elde etmişlerdir. Bu adsorpsiyona ait denge verileri en iyi Freundlich izotermine uymakla beraber en yüksek n değeri 1.121 belirlendiğinden AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonu fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik veriler ise en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile temsil edilmektedir. Termodinamik çalışmalar ile AR 57'nin PAN/AC'e adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G < 0$), ekzotermik ve fiziksel ($\Delta H < 0$) olduğu belirlenmiştir. SEM analizi ile adsorbentın gözenekli olduğu ve bu gözeneklerin boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonuna olanak sağladığı tespit edilmiştir. Adsorbentın rejenerasyonu çalışmaları ile desorpsiyondan önce %98.63 olan adsorpsiyon veriminin desorpsiyondan sonra %98.42'ye azaldığını belirlemişlerdir.

Jain ve Jayaram (2010), Basic Blue (BB 9) ve Menekşe Kristali (CV)'nin Hindistan'a özgü bir tür elma ağacı kabuğundan yaptıkları adsorbente adsorpsiyonu çalışmalarında, ortam koşullarının etkisini araştırmak için; başlangıç pH'ı, sıcaklık, adsorbent derişimini ve başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisini incelemişler; çalışılan adsorpsiyon proseslerinin denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu, adsorbentın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin CV için 130 mg/g, BB 9 için 95,2 mg/g olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik model prensibine göre yürüdüğü ve adsorpsiyon endotermik olup sıcaklık arttıkça entropi arttığı belirlenmiştir.

Elmoubarki ve ark (2015), sulu çözeltilerdeki katyonik yapılı Basic Blue 9 (BB 9) ile Malachite Green (MG) ve anyonik yapılı Methyl Orange (MO) pahalı olmayan ve kolayca elde edilebilen 4 farklı çeşit kil ile adsorpsiyonu çalışmalarında; pH kontrollü olup katyonik yapılı BB 9 ve MG optimum pH değeri 7.5, anyonik yapılı MO'nun optimum pH değeri ise 6.5 olarak belirtmişlerdir. Kinetik analiz sonuçlarına göre ise, bu adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. BB 9, MG ve MO boyar maddelerinin kile adsorpsiyonu proses için denge verilerinin izoterm modelleri sırası Langmuir Dubinin – Radushkevich ve Freundlich şeklindedir. Termodinamik çalışmalar ile BB 9, MG ve MO'nun kil'e adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G < 0$), katyonik

yapılı boyar maddeler ekzotermik, anyonik yapılı boyar madde endotermik ve fiziksel ($\Delta H < 0$) olduğu vurgulanmıştır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI

3.1.1. Adsorbent

Acid Blue 121 (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddelerinin ananas meyvesi yapağına adsorpsiyonu çalışmalarında Mersin Kipa Alışveriş Merkezinden temin edilen ananas meyvesi yapağı adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Şekil 3.1'de gösterilen ananas meyvesi yapağı (AY), öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak toz ve diğer safsızlıklardan arındırılmıştır. Daha sonra, safsızlıklarından arındırılan ananas meyvesi yapağı 24 saat süre ile açık havada bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Kurutulan AY 70 °C'de çalıştırılan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Son olarak ticari blenderda parçalanarak homojen stok AY hazırlanmıştır. Hazırlanan AY'ları, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda +4°C'de çalışan buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 3. 1. Ananas meyvesi yapağı (AY)

3.1.2. Adsorbentin İzoelektrik Noktasının Belirlenmesi

Ananas meyvesi yapağı (AY) izoelektrik noktası, katı ekleme metodu ile belirlenmiştir. Bu yöntemle göre öncelikle, 45 mL 0.1 M KNO₃ çözeltileri 100 mL'lik erlenlere alınmış, daha sonra bu çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ya da NaOH çözeltisi kullanılarak 2'den 12'ye kadar ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan çözeltilerin hacimleri, üzerlerine 0.1 M KNO₃ çözeltisi 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 g adsorbent eklenerek ağızları sıkıca kapatılmış, ağızları kapalı erlenlerde olan çözeltiler belli aralıklarla el ile çalkalanmıştır. 48 saat boyunca dengeye gelmeleri beklendikten sonra, üst fazın pH

değerleri (pH_f) kaydedilmiştir. İlk pH değerlerine karşı başlangıç ile son pH değerleri arasındaki farkı grafiğe geçirilmiş; x eksenini kesen nokta adsorbentın izoelektrik noktası olarak kaydedilmiştir (Srivastava, 2006).

3.1.3. Adsorbentın Karakterizasyonu

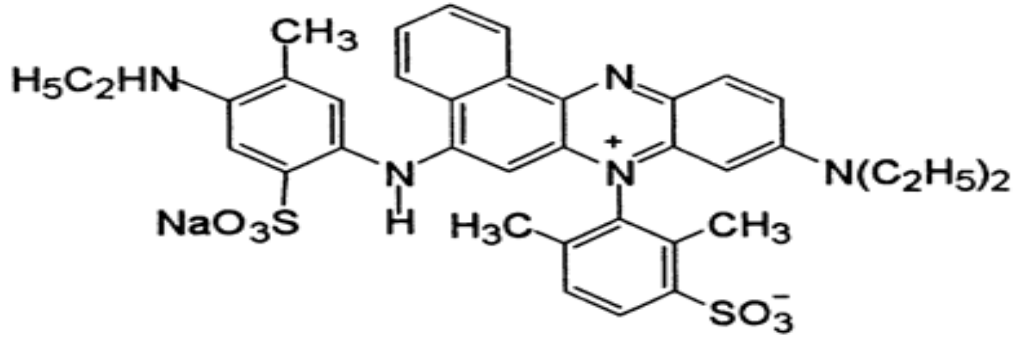
Acid Blue 121 ve Basic Blue 9 boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon çalışmaları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

Adsorpsiyondan önceki ve sonraki fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla, Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT - IR) kullanılmıştır.

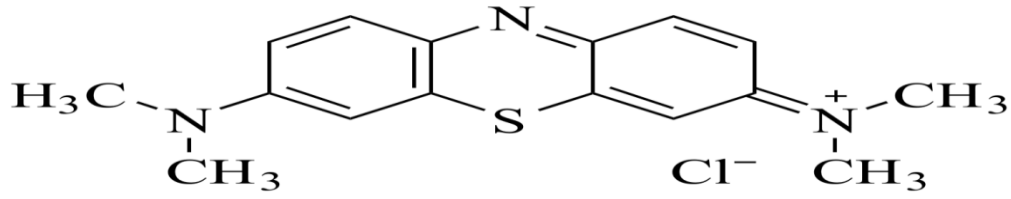
Adsorbentlerin morfolojileri, Zeiss/Supra 55 marka Scanning Electron Microscopy (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

3.1.4. Boyar Maddeler ve Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan, ticari isimleri Telon Blue AGLF olan Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121), (Color Index [CI]: 50310; molekül kütlesi [MW]: 735.85; molekül formülü [MF]: $C_{37}H_{38}N_5NaO_6S_2$; λ_{max} : 610 nm), ve Methylene Blue olan Basic Blue 9 boyar maddesi (BB 9), (Color Index [CI]: 52015; molekül kütlesi [MW]: 319.85; molekül formülü [MF]: $C_{16}H_{18}ClN_3S$; λ_{max} : 665 nm), ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok boyarmadde çözeltileri, Acid Blue 121 ve Basic Blue 9 boyarmaddelerinden 1 g tartılıp 1 L saf suda çözülmesi ile 1 g/L (1000 ppm) olarak hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyar madde derişimindeki boyar madde çözeltileri stok boyar madde çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. Her bir boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH değeri derişik ya da seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 3. 2. Telon Blue AGLF (AB 121) boyar maddesinin molekül yapısı (Salleh, 2012)



Şekil 3. 3. Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddesinin molekül yapısı (Doğan, 2003)

3.1.5. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon DeneYeri

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiş, bunun için 100 mL çalışma hacimli 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Çalışılmak istenilen derişimde AB 121 ve BB 9 boyar madde çözeltileri hazırlanarak; her bir çözeltilerin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH ile istenilen değere ayrı ayrı ayarlanmıştır. Daha sonra t=0 anında ananas meyvesi yaprağı, AB 121 ve BB 9 boyar madde çözeltileri içeren erlenlere aktarılarak sabit hızda ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcı da sırasıyla 2 ve 4 saat süre ile çalkalanmıştır. Daha sonra belli zaman aralıklarında örnekler alınarak; sıvı kısım ortamda adsorplanmadan kalan boyar madde tayini için, Rotofix 32 marka santrifüj ile 4000 rpm'de 2 dakika santrifüjlenerek ayrılmıştır. DeneYer başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde ve biyosorbent derişimi gibi farklı parametrelerin etkisini araştırmak için tekrarlanarak; ortamda adsorplanmadan kalan boyar madde derişimlerinin zamanla değışimi belirlenmiştir.

3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve adsorbent derişimlerinden elde edilen veriler değerlendirilerek, AY'ın boya giderim %' leri ve

birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boya miktarları hesaplanmış, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = [(C_o - C_d)/C_o] * 100 \quad (3.1)$$

$$q_d = (C_o - C_d)/X_o \quad (3.2)$$

Burada;

C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L),

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

X_o : Adsorbent derişimi (g/L)

q_d : Denge de birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı (katı derişimi) (mg/g)

3.2.2. İzotermelerin Oluşturulması

Farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi oluşturularak, Acid Blue 121 ve Basic Blue 9 boyar maddelerinin ananas meyvesi yaprağına ait adsorpsiyon izotermine uygunluğu test edilmiştir. Her bir denge izotermine ait katsayılar Microsoft Excel programı yardımı ile hesaplanmıştır. Her bir denge izotermine ait regresyon katsayısı değerlerinin 1'e yakın olup olmaması ve izoterm sabitleri değerleri yardımıyla izotermi uygunluğu değerlendirilmiştir.

3.2.3. Kinetik ve Kütle Aktarım Sabitlerinin Belirlenmesi

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda mekanizmanın aydınlatılabilmesi için kinetik ve kütle aktarım sabitleri hesaplanmıştır. Kinetik modeller için yalancı birinci mertebe kinetik model ve yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu araştırılmış, kinetik parametreler hesaplanmıştır.

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda kütle aktarım dirençlerinin etkisi, verilere Weber- Morris tanecik içi difüzyon modeli ve Boyd tanecik dışı difüzyon modellerine uygulanarak test edilmiştir.

3.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

AB 121 ve BB 9 boyaalarının AY'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki K_c değerleri kullanılarak adsorpsiyon prosesine ait entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



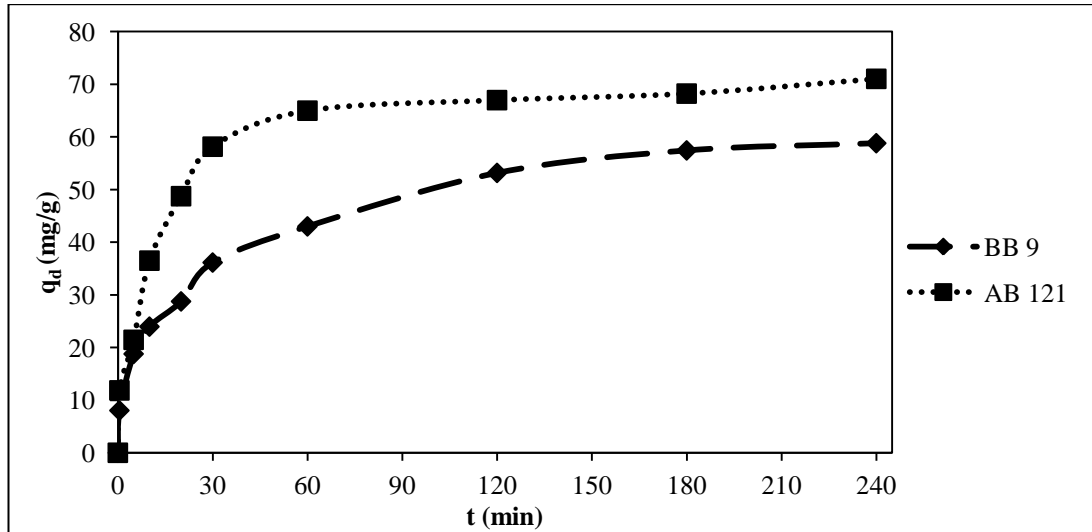
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Acid Blue 121 (AB 121) ve Basic Blue (BB 9) boyar maddesinin ananas meyvesi yaprağı (AY)'na adsorpsiyonuna temas süresi, başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişimi gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. AB 121 ve BB 9 boyar maddesinin AY'a adsorpsiyonunda denge modellenmesi, kinetik parametrelerin belirlenmesi, termodinamik parametrelerin belirlenmesi ve adsorbentin karakterizasyon çalışmaları yapılarak bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

4.1.1. Temas Süresinin Etkisi

Ananas meyvesi yaprağının adsorbent olarak kullanıldığı bu çalışmada, Acid Blue 121 (AB 121)'in ve Basic Blue (BB 9)'un adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi sabit başlangıç pH'sı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişimi değerlerinde (Şekil 4.1), kesikli sistemde 240 dakika süre ile deney yapılarak araştırılmıştır. Deneyler sırasında farklı zamanlarda örnekler alınmış; adsorblanmadan kalan boyar madde derişimleri belirlendikten sonra birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan boyar madde miktarları belirlenerek temas süresi ile değişimi Şekil 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4. 1. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (AB 121 için başlangıç pH: 2; BB 9 için başlangıç pH: 9; başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1 g/L)

Şekil 4.1' den, çalışılan boyar maddeler için temas süresi artışı ile adsorbent yüzeyinin boyar madde iyonlarınca doyunluğa ulaşmaması ve ortamda bulunan çözünen derişimi ile yüzey üzerindeki çözünen derişimi arasındaki derişim farkı, ΔC , 'nin fazla olması nedenleri ile giderimlerin temas süresi ile doğrusal arttığı; belli bir temas süresinden sonra yüzeyin doyunluğa ulaşması ve sürücü gücün azalması sonucu giderimlerin yaklaşık sabitleştiği gözlenmiştir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda denge temas sürelerinin sırasıyla 60 dakika ve 180 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 miktarı 66,96 mg/g ve BB 9 miktarı ise 58,78 mg/g olarak belirlenmiştir.

Jain vd. (2003), çelik ve gübre endüstrisi atıkları ile hazırlanan düşük maliyetli adsorbente (karbonlu adsorbent) Etil Orange, Metanil Yellow ve Acid Blue 113 anyonik boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu çalışmalarda temas süresi etkisinde üç boyanın da adsorpsiyon dengesine ulaşması için yaklaşık 45 dakika gerektiğini tespit etmişlerdir.

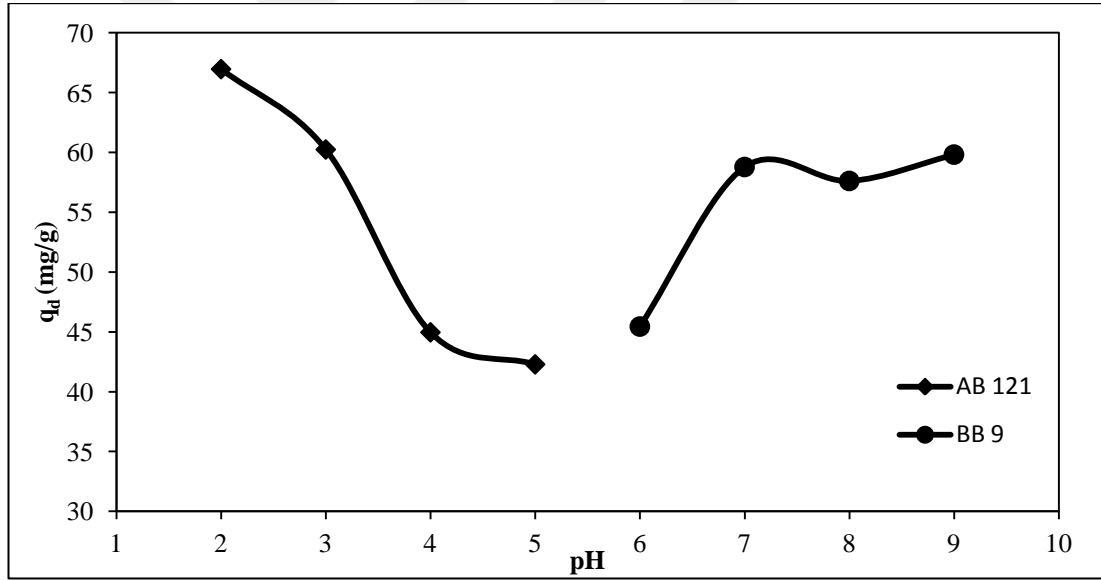
4.1.2. Başlangıç pH'ı ve İzoelektrik Noktanın Etkisi

Başlangıç pH'sı sadece adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini değil, bazı boyaların çözünebilirliğini ve yapısını da etkileyen önemli bir faktördür. AB 121 ve BB 9 'un AY'a adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi, AB 121 için; başlangıç AB 121 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (120 min) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 1'er artırılıp 2.0 - 5.0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. BB 9 için ise; başlangıç BB 9 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1 g/L) ve temas süresi (240 min) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 6.0 - 9.0 arasında 1'er artırılarak araştırılmıştır.

AB 121'in AY'a adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde, BB 9'un ise 240 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının (katı derişimi) başlangıç pH değerleri ile değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği gibi, AB 121'in AY'a adsorpsiyonunda 120 dakikalık temas süresinde optimum başlangıç pH değerinin 2.0 olduğu, daha yüksek pH değerlerinde ise önemli ölçüde giderimlerin azaldığı gözlenmiştir. BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda 240 dakikalık temas süresinde optimum başlangıç pH değerinin 7.0

olduğu, daha yüksek pH değerlerinde giderimlerin yaklaşık sabitleştiği gözlenmiştir. AB 121 ve BB 9' un AY'a adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 'de anyonik yapıları AB 121 boyar maddesi için, başlangıç pH değerinin 2.0'den 5.0'e artırılması ile % giderim değerlerinde ve dengedeki katı derişiminde azalma gözlenmiştir. Başlangıç pH'sının 2.0 'den 5.0 'e artırılması ile giderim yüzdeleri % 69.16 'dan % 42.88 'e; birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarı (katı derişimi) 66.96 mg/g'dan 42.28 mg/g'a azalmıştır. Katyonik yapıları BB 9 boyar maddesi için, başlangıç pH değerinin 6.0'dan 9.0'e yükselmesi ile % giderim değerleri %53.76'dan % 58.62'ye; ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BB 9 miktarı (katı derişimi) 45.44 mg/g'dan 59.81 mg/g'a artmıştır.



Şekil 4. 2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim AY kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının değişimleri (Başlangıç boyar madde derişimleri: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in temas süresi 120 min, BB 9'un temas süresi 240 min)

Çizelge 4. 1. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (Başlangıç boyar madde derişimi: 100±10 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1g/L; AB 121'in temas süresi: 120 min; BB 9'un temas süresi: 240 min)

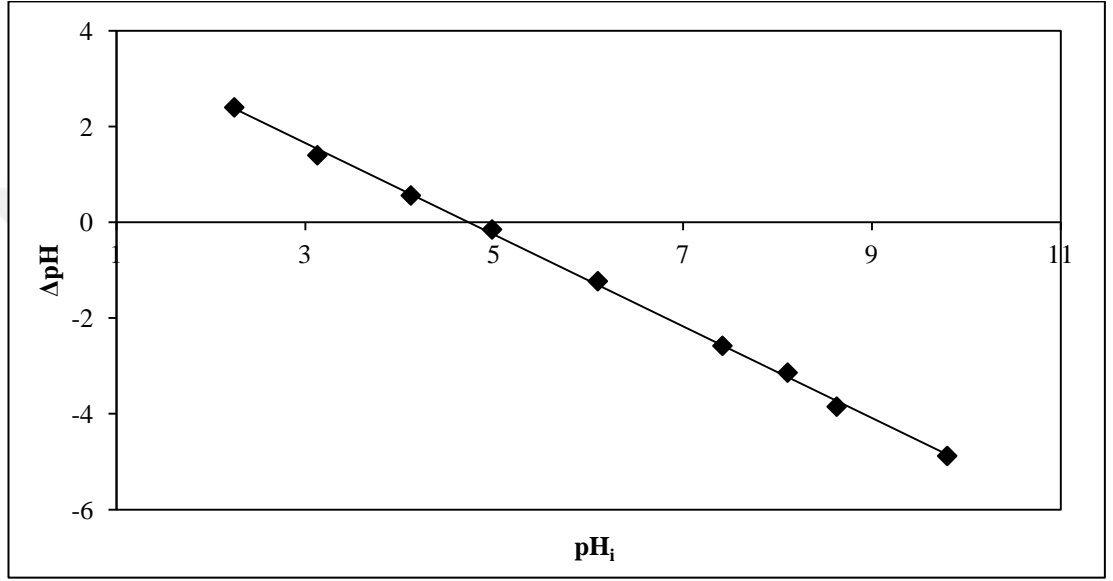
Başlangıç pH'sı	AB 121		Başlangıç pH'sı	BB 9	
	q _a (mg/g)	% Giderim		q _a (mg/g)	% Giderim
2	66.96	69.16	6	45.44	53.76
3	60.24	62.23	7	58.78	63.39
4	44.96	43.57	8	57.61	60.06
5	42.28	42.88	9	59.81	58.62

AB 121 için düşük pH değerlerinde, BB 9 için yüksek pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmesi adsorbentın izoelektrik noktası ile açıklanmaktadır. AB 121 ve BB 9 adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentın izoelektrik noktalarının belirlenmesinde kullanılan ve Bölüm 3.2 'de ayrıntıları verilen katı ekleme yöntemi ile elde edilen doğrular Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3 'ten görüldüğü gibi, elde edilen doğruların x eksenini kestiği nokta adsorbentın izoelektrik noktasını vermektedir ve AY'ın izoelektrik nokta değeri 4.73 olarak belirlenmiştir.

Buna göre; adsorbentlerin izoelektrik noktalarından daha düşük pH değerlerinde, adsorbent yüzeyi pozitif yükü yüklenmiş; böylece pozitif yüklü adsorbent ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik etkileşimlerin artması sonucu çalışılan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri de artmıştır. Başlangıç pH değeri arttıkça adsorbent yüzeyi daha çok negatif yükü yüklenmeye başlar ve adsorbentlerin izoelektrik noktalarından daha yüksek pH değerlerinde ise adsorbent yüzeyi tamamen negatif yükü yüklenir. Bu durumda; OH⁻ iyonlarının fazlalığı, negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyar madde anyonları arasında elektrostatik itme yaratarak boyar madde giderimini azaltmıştır (Banerjee, 2013).

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda, AB 121 boyar maddesi için düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmiş olması, artılacak atık suyun kullanılan adsorbentın izoelektrik noktasının altındaki bir pH değerine sahip olması durumunda (AB 121 için pH<4.73) ilgili proses için pH kontrolsüz yüksek arıtım veriminin elde edilmesine olanak sağlayacaktır. Bu durum, bir atık su

arıtım prosesi için önemli bir avantajdır çünkü adsorpsiyon prosesi genellikle pH kontrollü olduğundan, istenilen giderim değerine ulaşabilmek için arıtmadan önce atık suyun proses verimi için gerekli optimum pH değerine ayarlanması gerekmektedir. Ancak AB 121'in AY'a adsorpsiyonu prosesinde kullanılacak adsorbentın izoelektrik noktasından düşük pH değerleri için herhangi bir pH kontrolü yapılmayarak işletim maliyeti büyük ölçüde azaltılabilir.



Şekil 4. 3. Katı ekleme metodu ile AY'ın izoelektrik noktasının belirleme grafiği

Karagöz vd. (2008), katyonik yapıları Basic Blue 9 boyar maddesinin ayçiçeğinden elde ettikleri aktif karbona adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorbentın izoelektrik noktasını $pH_{pzc} \approx 5.5$ iken optimum pH değerini 6, ($pH > pH_{pzc}$) olarak belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü boyar madde katyonları arasında elektrostatik etkileşimin artmasıyla katyonik yapıları BB 9 boyar maddesi adsorbentın yüzeyine adsorplanmıştır.

Vieira vd. (2009), anyonik yapıları Remazol Blue boyar maddesinin hindistan cevizine adsorpsiyonu çalışmalarında adsorbentın izoelektrik noktasını $pH_{pzc} \approx 6.7$ belirlemişler; düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif yüklendiğinden, negatif yüklü boyar madde anyonları ile teması sonucu bu pH değerlerinde adsorplanmış ve optimum pH değeri 1, ($pH < pH_{pzc}$) olarak belirlenmiştir.

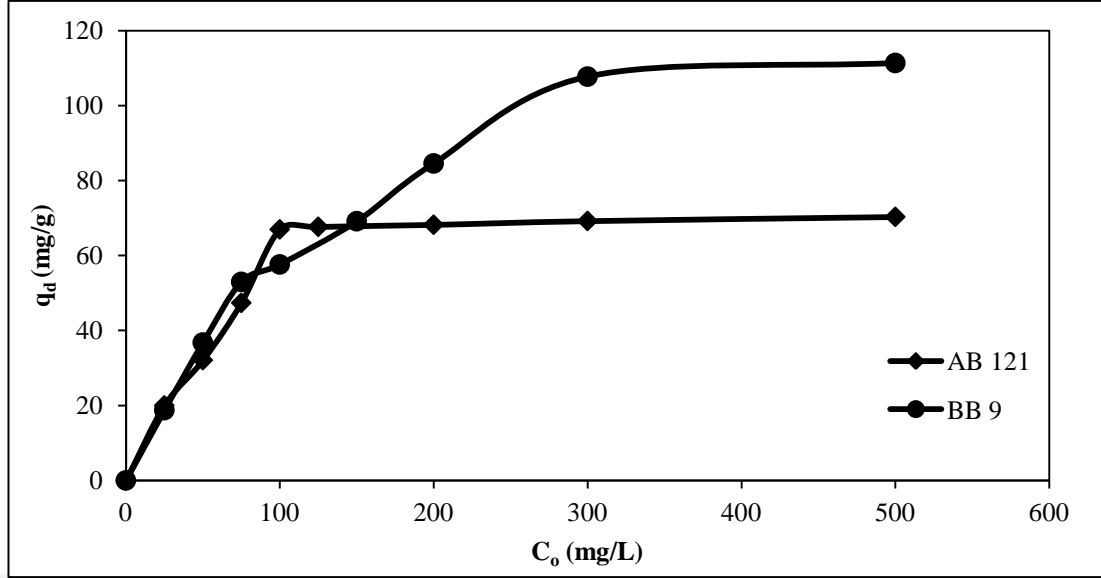
4.1.2. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, AB 121 için; başlangıç pH değeri (2.0), temas süresi (120 min), BB 9 için; başlangıç pH değeri (7.0), temas süresi (240 min) olup sıcaklık (25°C) ve adsorbent derişimleri (1 g/L) ile sabit tutulup başlangıç çözünen derişimi 25 - 500 mg/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır.

Farklı başlangıç boyar madde derişiminde AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan boyar madde miktarlarının (katı derişimi) başlangıç boyar madde derişimi ile değışimi Şekil 4.4 'te, farklı başlangıç boyar madde derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorblanan AB 121 ve BB 9 miktarları ise Çizelge 4.2 'de verilmiş, optimum başlangıç boyar madde derişimi AB 121 için 100 mg/L, BB 9 için 300 mg/L olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon hızı, başlangıç boyar madde derişiminin bir fonksiyonudur. Başlangıç derişimi, boyanın sulu ve katı fazlar arasındaki tüm kütle aktarım dirençlerini yenmesi için gerekli olan sürücü gücü sağlar (Al – Amr, 2014). Bu durumda başlangıç boyar madde derişimi arttıkça birim adsorbent kütlelerindeki adsorblanan miktarı da (katı derişimi) artmalıdır. Gerçekten başlangıç çözünen derişimi 25 mg/L' den 500 mg/L' ye artışında AB 121 için katı derişimi 20' den 70.3 mg/g değerine, BB 9 için katı derişimi 18.75 'ten 111.34 mg/g değerine yükselmiştir. Düşük derişimlerden başlayarak başlangıç AB 121 ve BB 9 derişiminin artırılması ile kütle transferi için gerekli sürücü gücün artırılması sonucu adsorblanan miktarlarda artış gözlenmiştir. Optimum AB 121 ve BB 9 derişiminden daha yüksek derişimlerde ortamda bulunan adsorbent yüzeyi AB 121 ve BB 9 iyonlarınca doygunluğa ulaştığından giderimler yaklaşık sabit kalmıştır.

Salleh vd. (2012), BB 9 boyar maddesinin asitle muamele edilmiş kömüre adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç boyar madde derişimleri 50 mg/L'den 200 mg/L'ye arttıkça adsorbent adsorblama kapasitesinin %94.989'dan %44.262'ye düştüğünü ve tüm boyar madde derişimleri için 1440 dakikada adsorpsiyon dengesinin sağlandığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4. 4. Başlangıç boyar madde derişimlerinin AB 121 ve BB 9' un AY'a adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 2. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (Sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, temas süresi: 240 min)

Başlangıç boyar madde derişimi C ₀ (mg/L)	AB 121		BB 9	
	q _d (mg/g)	% Giderim	q _d (mg/g)	% Giderim
25	20	88.61	18.75	81.02
50	32.08	79.88	36.77	82.46
75	47.36	78.93	52.92	75.55
100	66.96	69.16	57.61	60.51
150	67.65	45.44	69.14	62.85
200	68.2	37.89	84.54	45.69
300	69.2	24.30	107.72	38.79
500	70.3	15.26	111.34	25.74

Kumar ve ark. (2010), Congo Red boyar maddesinin kaju fıstığı kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç boyar madde derişimleri 20 mg/L'den 100 mg/L'ye arttıkça adsorbent adsorplama kapasitesinin %98'den %85'e düştüğünü ve tüm boyar madde derişimleri için 90 dakikada adsorpsiyon dengesinin sağlandığını tespit etmişlerdir.

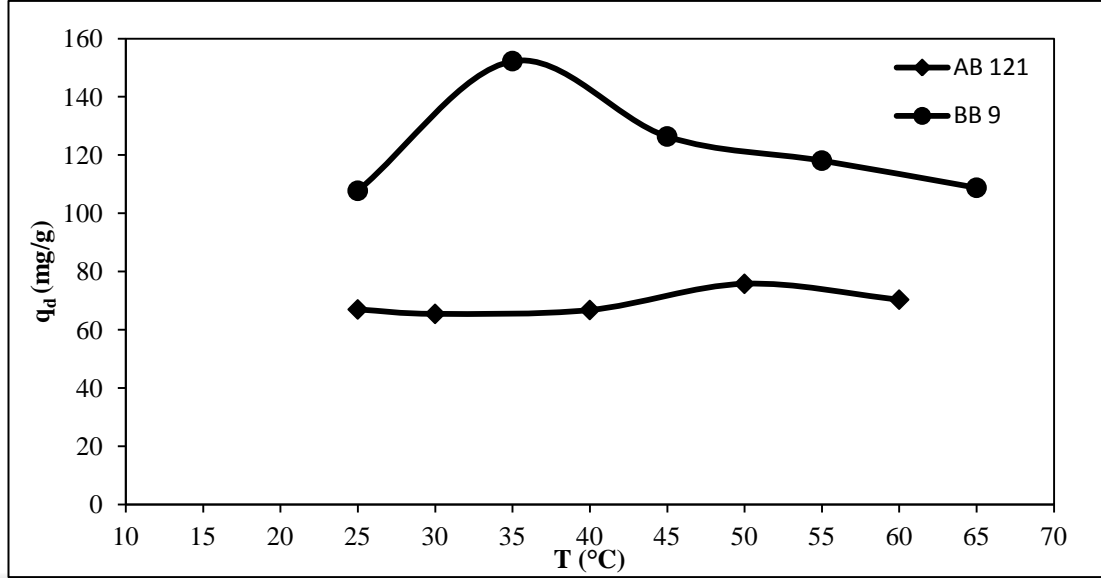
4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, anyonik yapılı AB 121 boyar maddesi için; başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), temas süresi (120 min), katyonik yapılı BB 9 boyar maddesi için; başlangıç pH değeri (7.0), başlangıç boyar madde derişimi (300 mg/L), temas süresi (240 min) ve adsorbent derişimi (1 g/L) ile sabit tutulup sıcaklık değerleri 25-65°C arasında değiştirilerek araştırılmıştır. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının (katı derişimleri) sıcaklık ile değişimi Şekil 4.5 'te, farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve katı derişimleri Çizelge 4.3 'te verilmiştir. BB 9'un AY'ye adsorpsiyonunda optimum sıcaklık 35 °C olarak belirlenmiş; AB 121'in AY 'ye adsorpsiyonunda ise sıcaklığın geniş bir aralığında giderimlerin değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge 4.3 'ten, sıcaklığın 25°C 'den 50°C 'e artışı ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının 66.96 mg 'dan 75.76 mg 'a arttığı; sıcaklığın 25°C'den 35°C'ye artırılması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BB 9 miktarlarının 107.72 mg'dan 152.25 mg'a arttığı görülmektedir.

Bu durum adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerin değişimi ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının artması, adsorbentin yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyondan sorumlu olan merkezlerin aktifliğinin sıcaklıkla artmasına ya da sıcaklıkla birlikte adsorbenti çevreleyen sınır tabakanın kalınlığının azalması sonucu adsorplanan madde için kütle transfer dirençlerinin azalmasına bağlıdır.

Sıcaklık, adsorpsiyon doğasının endotermik ya da ekzotermik olup olmadığını göstermektedir. Bu etki ise her boya sınıfının boya moleküllerinin hareketine bağlıdır. Sonuç olarak; yüksek sıcaklıkta yüksek giderimlerin elde edilmesi AB 121'in AY'a adsorpsiyonu prosesin endotermik, düşük sıcaklıklarda yüksek giderimlerin elde edilmesi BB 9'un AY'a adsorpsiyon prosesin ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır (Izanloo, 2005).



Şekil 4. 5. Farklı sıcaklık değerlerinde AY kütlesinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının sıcaklıkla değişimleri (AB 121'in başlangıç pH: 2, $C_o=100$ mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, $C_o=300$ mg/L, temas süresi: 240 min, $X_o: 1$ g/L)

Çizelge 4. 3. AB 121 ve BB 9' un AY'a adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri ($X_o: 1$ g/L; AB 121'in başlangıç pH: 2, $C_o=100$ mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, $C_o=300$ mg/L, temas süresi: 240 min)

Sıcaklık (°C)	AB 121		Sıcaklık (°C)	BB 9	
	q_d (mg/g)	% Giderim		q_d (mg/g)	% Giderim
25	66.96	69.16	25	107.72	36.62
30	65.44	66.77	35	152.25	51.22
40	66,76	66.52	45	126.36	42.22
50	75.76	76.45	55	118.07	39.44
60	70.32	69.48	65	108.75	36.21

Sureshkumar vd. (2008), anyonik Direct Red 128 ve katyonik yapılı Rhodamine B boyar maddelerinin hindistan cevizi lifine adsorpsiyonu çalışmalarında, anyonik yapılı boyar madde için prosesin endotermik, katyonik yapılı boyar madde için gideriminin ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Reddy vd. (2012), tarımsal atık olan çiğde kabuğu üzerine anyonik yapılı Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında, sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisini 30-60 °C aralığında araştırdığında, sıcaklık artışıyla dengede birim

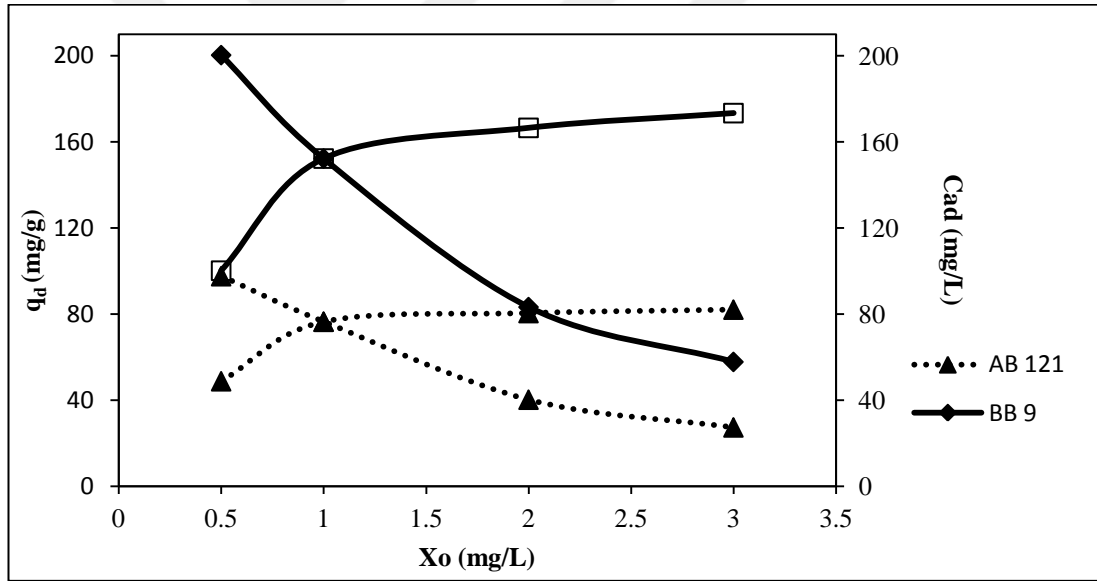
adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının artması ve bu nedenle bu prosesin endotermik olduğunu tespit etmiştir.

Amin (2009), sulu çözeltilerdeki Direct Blue 106 boyar maddesini tarımsal atık olan nar kabuğuna adsorpsiyonunda, sıcaklık artışıyla dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının azaldığını ve bunun sebebinin yüksek sıcaklıklarda aktif yüzey bölgesiyle boyar madde arasındaki bağların zayıfladığından dolayı bu prosesin ekzotermik olduğunu belirtmiştir.



4.1.4. Adsorbent Derişiminin Etkisi

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, AB 121'in için; başlangıç pH değeri (2.0), başlangıç AB 121 derişimi (100 mg/L), temas süresi (120 min), BB 9 için; başlangıç pH değeri (7.0), başlangıç BB 9 derişimi (300 mg/L) ve temas süresi (240 min) ile sabit tutulup; adsorbent derişimi değerleri 0.5 - 3.0 g/L arasında değiştirilerek araştırılmıştır. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda sırasıyla 120 dakika ve 240 dakikalık temas süresinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarlarının adsorbent derişimleri ile değişimi Şekil 4.6'da, farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları ise Çizelge 4.4'te verilmiş; optimum adsorbent derişimi değeri her iki boyar madde adsorpsiyonu için 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 6. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25°C; AB 121'in başlangıç pH: 2, C_o=100 mg/L, temas süresi: 120 min; BB 9'un başlangıç pH: 7, C_o=300 mg/L, temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.4'e göre; adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 3 g/L'e arttıkça, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları AB 121 için 97.6 mg/g'dan 27.36 mg/g'a; BB 9 için 200.3 mg/g'dan 57.79 mg/g'a azalmış; % giderim miktarları ise AB 121 için % 44.85'ten % 76.56'e; BB 9 için % 33.27'den % 58.17'e artarken en yüksek adsorpsiyon verimi (AB 121 için % 76.56; BB 9 için % 58.17) her iki boyar madde için 3 g/L'de elde edilmiştir.

Şekil 4.6 'dan görüldüğü gibi, 1 g/L' den daha yüksek adsorbent derişiminde giderimler yaklaşık olarak sabitlenmiştir. Ayrıca, adsorbent derişiminin artışı ile çözeltide adsorplanan boyar madde derişimlerinin 1 g/L'ye kadar arttığı daha sonra adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşması ve adsorbente bağlanan boyar madde molekülleri ile adsorplanmadan kalan moleküller arasında kurulan dengenin bir sonucu olarak giderimde önemli bir artış gözlenememektedir. Bu nedenlerle, AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu sistemlerinde optimum adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.

Düşük adsorbent derişimlerinde, ortamda yeterince adsorbent bulunmadığından, her ne kadar birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı fazla olsa da adsorpsiyon verimi ve çözeltide adsorplanan boyar madde miktarı oldukça düşüktür. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorpsiyon veriminin düşmesi ise; yüksek adsorbent derişiminden dolayı topaklaşma gibi tanecik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Topaklaşma; adsorbentin toplam yüzey alanını azaltarak, difüzyon yolu uzunluğu artırarak adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olur (Kumar, 2006).

Çizelge 4. 4. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları (katı derişimi) ve % giderim değerleri

Adsorbent derişimi X_0 (g/L)	AB 121		BB 9	
	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim
0.5	97.6	44.85	200.30	33.27
1.0	75.74	76.49	152.25	51.78
2.0	40.24	74.52	83.25	56.25
3.0	27.36	76.56	57.79	58.17

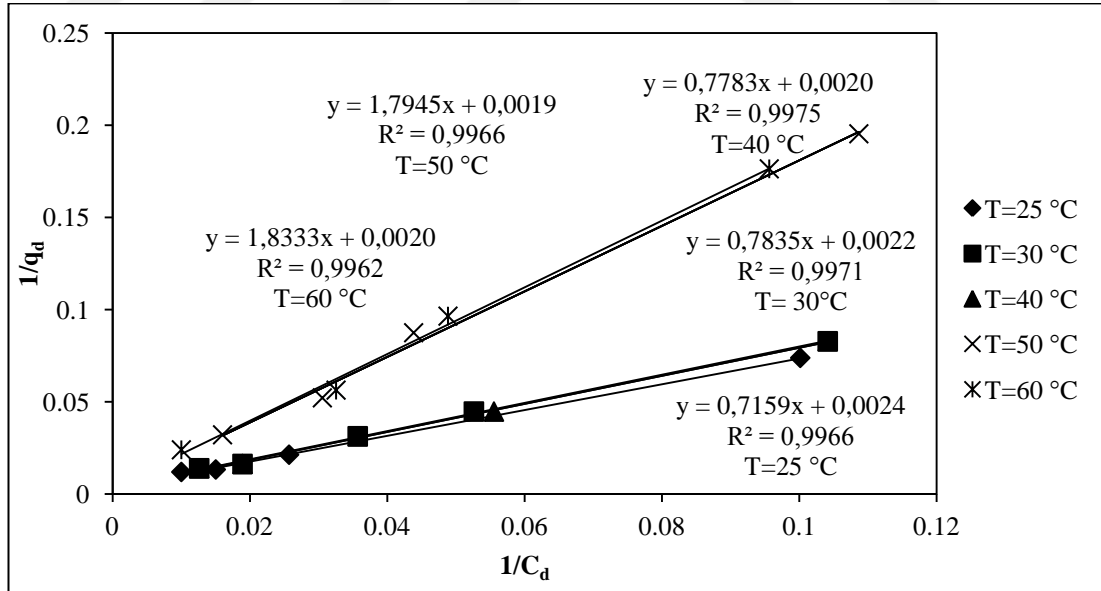
Vadivelan ve Kumar (2006); pirinç kabuğu üzerine katyonik yapıları Basic Blue 9 boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorbent miktarının 0.02 g 'dan 0.12 g'a arttırdıklarında dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarının 427.5 mg/g'dan 221.75 mg/g'a azaldığını belirlemişlerdir.

4.2. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonu Dengesinin Modellenmesi

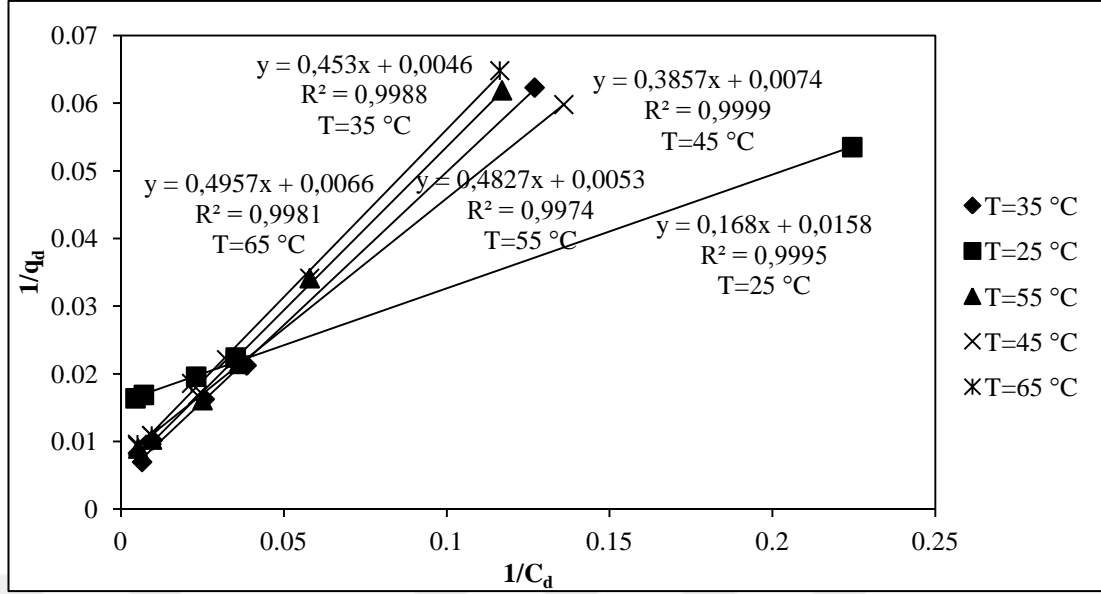
Bu bölümde, anyonik yapılı Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121)'nin ve katyonik yapılı Basic Blue (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağına (AY)'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve başlangıç pH değerlerinde elde edilen denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak, sonuçları aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyona uygunluğunun test edilmesi amacıyla Langmuir izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Langmuir izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.7.2 kullanılarak çizilen AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi Şekil 4.7 'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi ise Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla b ve Q^0 izoterm sabitleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4. 7. AB 121'in AY'a adsorpsiyonundaki Langmuir izoterm model grafiği (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4. 8. BB 9'un AY'a adsorpsiyonundaki Langmuir izoterm model grafiği (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 5. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri

T (°C)	AB 121				T (°C)	BB 9			
	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²		Q° (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
20	416.67	0.0034	0.7489	0.9966	25	63.30	0.0946	0.03403	0.9995
30	454.54	0.0028	0.7808	0.9971	35	217.4	0.0101	0.24714	0.9988
40	500	0.0026	0.7956	0.9975	45	135.1	0.0191	0.14802	0.9999
50	526.32	0.0011	0.9043	0.9966	55	188.7	0.0109	0.23289	0.9974
60	500	0.0010	0.9016	0.9968	65	151.5	0.0133	0.20023	0.9981

Çizelge 4.5 'ten görüldüğü üzere, sıcaklık değişimi ile birim adsorbent kütlesinde adsorblanan maksimum AB 121 ve BB 9 boyar madde miktarlarında (Q°) değişiklikler gözlenmiştir. AB 121 ve BB 9 boyar maddesinin AY'a adsorpsiyonunda çalışılan sıcaklıklarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 50°C'de 526.32 mg/g; 35°C'de 217.4 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum sıcaklık değerleri olan 50°C ve 35°C'de giderimin en yüksek değerde olması ve R² değerlerinin 1'e oldukça yakın olması verilerin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sağladığını göstermektedir.

AB 121 ve BB 9 boyar madde için hesaplanan boyutsuz ayırma faktörleri (R_L), 0 ile 1 aralığındadır (Çizelge 4.5). En düşük R_L değerine optimum sıcaklık

değerinde ulaşılmıştır. Buna göre; AB 121 ve BB 9'un atık sulardan adsorpsiyonunda AY'ın uygun birer adsorbent olduğu ve bu sistemler için adsorpsiyonun uygulanabilir bir proses olduğu sonucu çıkarılabilir.

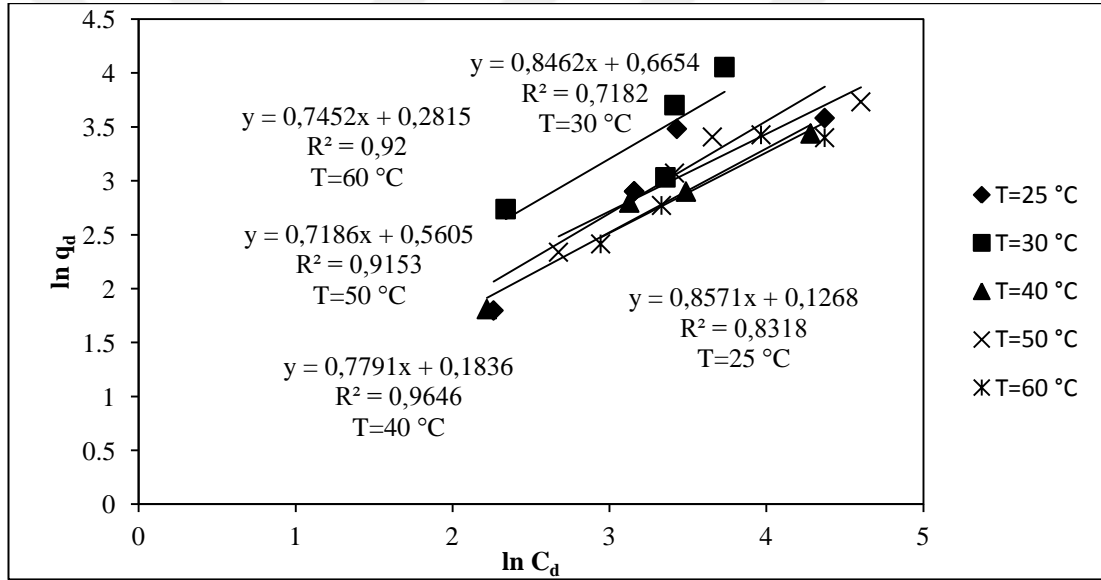
Literatürden elde edilebilen çeşitli adsorbentlerin Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.6 'da verilmiştir. Çizelge 4.6 'dan görüldüğü üzere, atık sulardan AB 121 ve BB 9 boyar madde giderimi çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin büyük bir kısmının adsorplama kapasiteleri ananas meyvesi yaprağının adsorpsiyon kapasitesinden oldukça düşüktür.

Çizelge 4. 6. Çeşitli adsorbentlerin AB 121 ve BB 9 için Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri

Adsorbent	Adsorplanan	Q° (mg/g)	Kaynak
Sarı çarkıfelek meyvesi	Basic Blue 9	44.70	Pavan (2008)
Fındık kabuğu	Basic Blue 9	76.30	Ferrero (2007)
Ananas meyvesi yaprağı	Acid Blue 121	526.32	Bu Çalışma
Ananas meyvesi yaprağı	Basic Blue 9	217.4	Bu Çalışma
<i>Dicentrarchus labrax</i> balığı pulları	Acid Blue 121	300.66	Uzunoğlu (2014)
Doğal kızıl ağaç talaşı	Basic Blue 9	68.03	Bayraktar (2012)
Portakal Kabuğu	Basic Blue 9	20.60	Annadurai (2002)

4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli

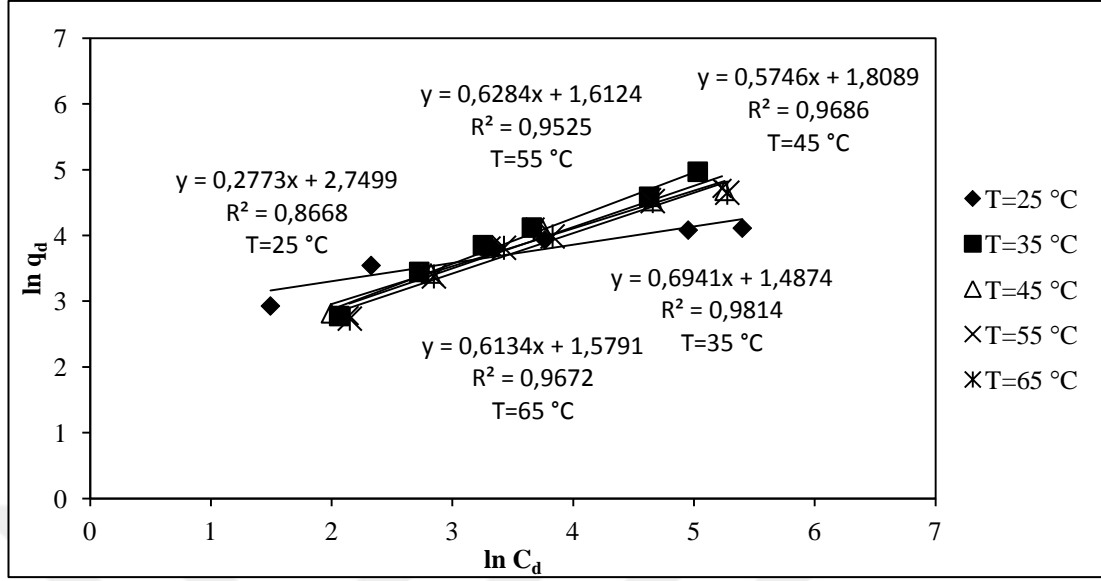
AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait denge verilerinin çok tabaka adsorpsiyona uygunluğunun test edilmesi amacıyla Freundlich izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Freundlich izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.7.6 kullanılarak çizilen AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi Şekil 4.9 'da; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi ise Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 'daki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve K_f izoterm sabitleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4. 9. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 180 min)

Çizelge 4. 7. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri

T (°C)	AB 121			T (°C)	BB 9		
	n	K_f [(mg/g)/(L/mg) ^{1/n}]	R ²		n	K_f [(mg/g)/(L/mg) ^{1/n}]	R ²
25	1.1667	1.1353	0.8318	25	3.6062	15.668	0.8668
30	1.1817	1.9461	0.7182	35	1.4407	4.4297	0.9814
40	1.2835	1.2017	0.9646	45	1.7403	6.1107	0.9686
50	1.3916	1.7522	0.9153	55	1.5913	5.0141	0.9525
60	1.3419	2.1079	0.9200	65	1.6302	4.8554	0.9672



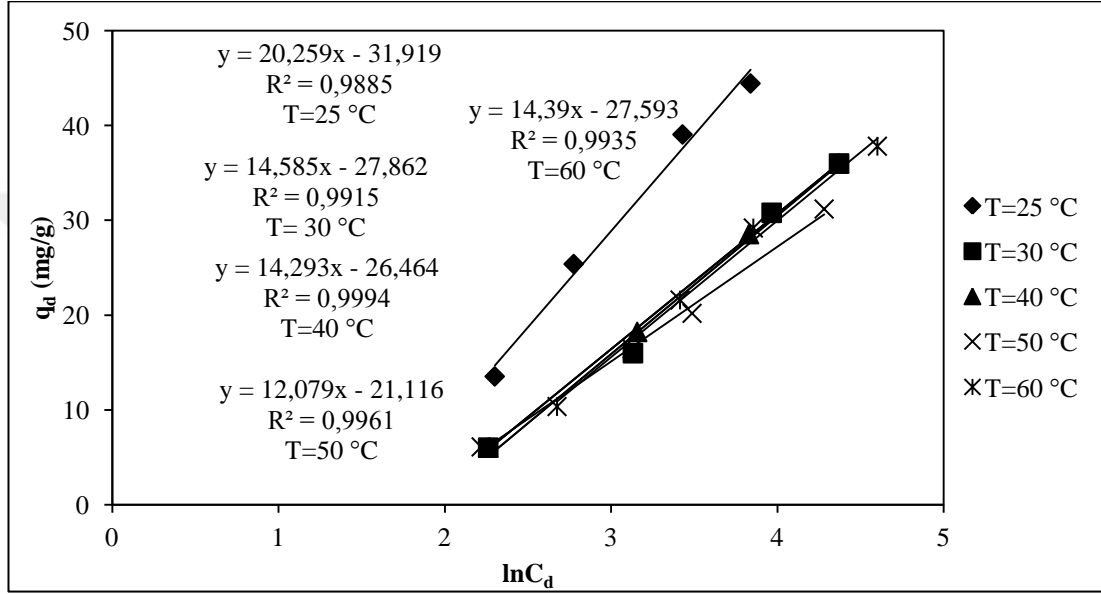
Şekil 4. 10. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm doğruları (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4.7 'den görüldüğü üzere, Freundlich izoterm modeli regresyon katsayıları Langmuir modeli regresyon katsayılarına göre daha düşüktür. Bu durum, AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyon proseslerinin çok tabakalı adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürümediğini göstermektedir (Zaheer,2014). Ayrıca, farklı sıcaklıklarda her iki boya için hesaplanan n değerlerinin tamamı 1'den büyük olması ($0 < (1/n) < 1$) AB 121 ve BB 9 moleküllerinin AY'a afinitesinin yüksek olduğunu gösterir. Bu durum, AB 121 ve BB 9'un adsorpsiyonunda kullanılan AY'ın adsorpsiyona uygun birer adsorbent olduklarını, bu sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses olduklarının bir diğer göstergesidir. Bu durum aynı zamanda, Bölüm 2.7.1'de yer alan ve Langmuir izoterminden hesaplanan b sabitine bağlı olan boyutsuz ayırma faktörü (R_L)'nün sonuçlarını da doğrular niteliktedir.

Franca vd. (2010), Malachite Green boyar maddesinin mango tohumu kabuğuna adsorpsiyonu çalışmalarında, denge verilerinin Langmuir izoterminin yanı sıra Freundlich izotermi ile de temsil edilebildiği sonucuna varmışlardır.

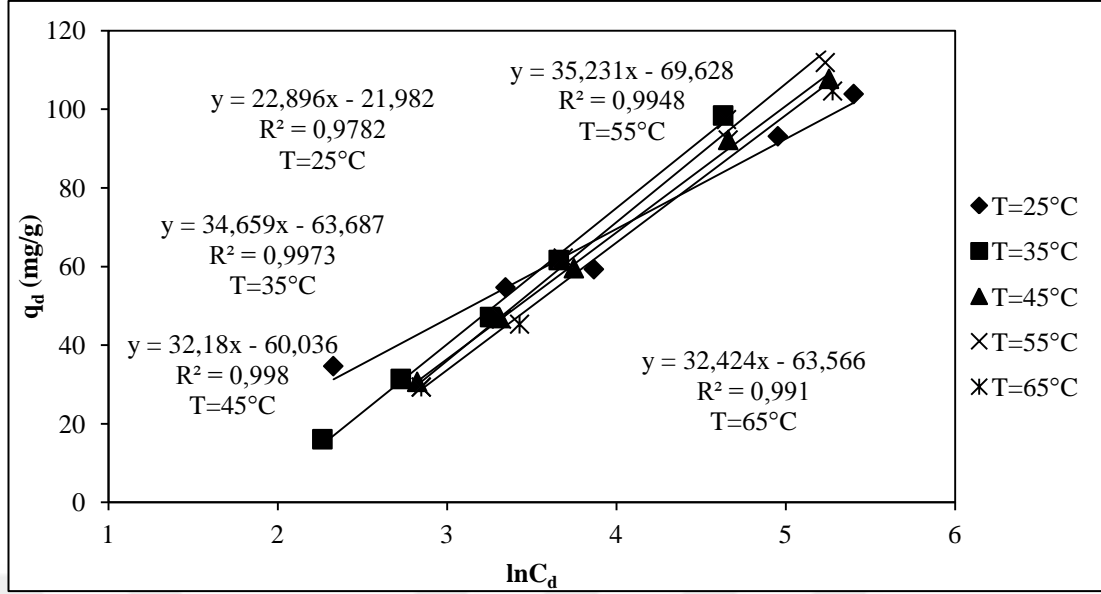
4.2.3. Temkin İzotermi Modeli

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Temkin izotermine uygunluğunun araştırılması amacıyla Temkin izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.7.7 kullanılarak çizilen AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları Şekil 4.11 'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları ise Şekil 4.12 'de verilmiştir.



Şekil 4. 11. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 2; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.8 'den görüldüğü üzere, Temkin izoterm modeli için elde edilen regresyon katsayıları Langmuir modeli regresyon katsayılarına göre bir miktar düşük olsa da, Freundlich modeli regresyon katsayılarından daha yüksektir. Bu durum, AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda deneysel denge verilerin Temkin izoterm modeli ile de temsil edilebileceğini göstermektedir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu proseslerinin Temkin izotermine uymaları; adsorbent yüzeyinin boyar madde ile kaplandığına ve kaplanma arttıkça adsorpsiyon ısısında bir azalmanın meydana geldiğine işaret etmektedir (Wahab, 2010).



Şekil 4. 12. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin izotermi doğruları (başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 8. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Temkin İzoterm Sabitleri

AB 121				BB 9			
T (°C)	K _t (L/g)	B (J/mol)	R ²	T (°C)	K _t (L/g)	B (J/mol)	R ²
25	0,5298	20.259	0.9885	25	0,3826	22,896	0.9782
30	0,5923	14.585	0.9915	35	0,1590	34,659	0.9973
40	0,5825	14.293	0.9994	45	0,1546	32,180	0.9980
50	0,5642	12.079	0.9961	55	0,1384	35,231	0.9948
60	0,5934	14.390	0.9935	65	0,1406	32,424	0.9910

Liu ve Zhang (2015), zirkonyum ile modifiye edilmiş kitosan ile fosfat iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında dengenin Langmuir izoterm modeline çok iyi uyum sağladıkları ve bu izoterm modeli yardımıyla hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında olması nedeni ile ilgili adsorpsiyon sistemlerinin elverişli birer proses oldukları sonucuna varmışlardır.

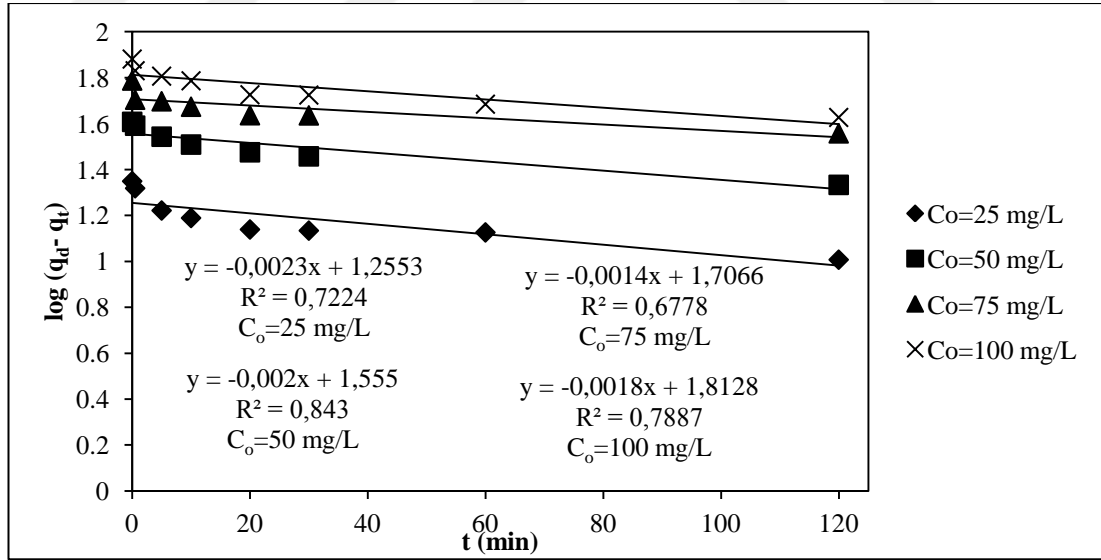
Gao vd. (2010), Acid Yellow 17 boyar maddesinin granüler çamura adsorpsiyonunun denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini kullanarak modellemiş ve elde edilen regresyon (R^2) değerlerinin karşılaştırılması sonucu denge verilerinin Temkin izotermi ile daha iyi temsil edilebileceğini saptamışlardır.

4.3. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonu Kinetiğinin Modellenmesi

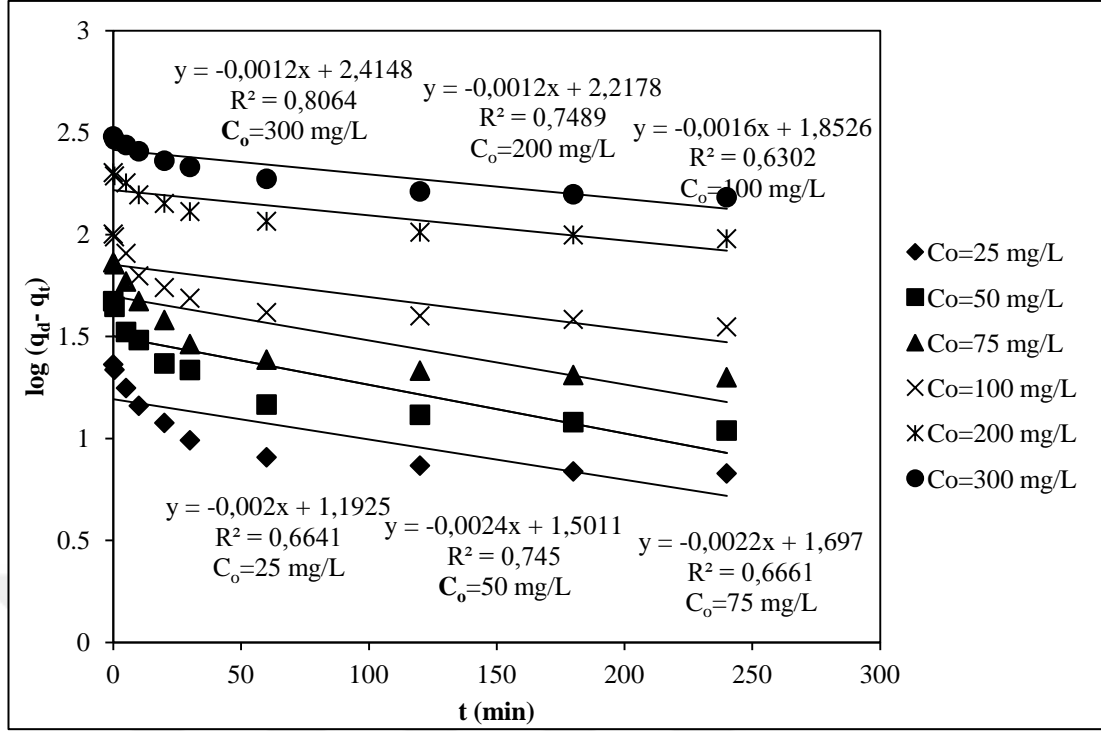
Farklı çevre şartlarında kesikli adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır (Plazinski, 2009). Çalışmada, anyonik ve katyonik yapılu boyar maddelerinin adsorpsiyon kinetikğini tanımlamak için literatürde yaygın olarak kullanılan yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerin deneysel verilere uygunluğu araştırılarak sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebe kinetik modeline uygunluğu araştırılması amacıyla, yalancı birinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.3 kullanılarak, farklı AB 121 ve BB 9 derişimi değerlerinde zamana karşı $\log(q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.13'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları ise Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4. 13. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



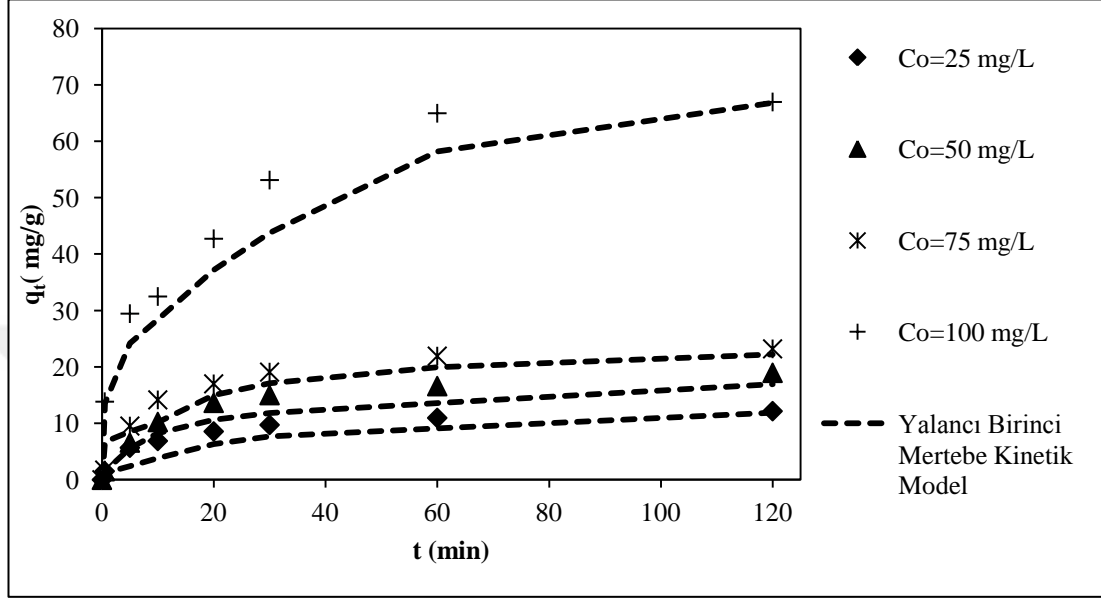
Şekil 4. 14. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Şekil 4.13 ve 4.14'deki doğruların eğiminden yalancı birinci merteye hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4. 9. AB 121 ve BB 9'un AY'a Adsorpsiyonuna Ait Yalancı Birinci Merteye Hız Sabiti ve Regresyon Katsayısı Değerleri

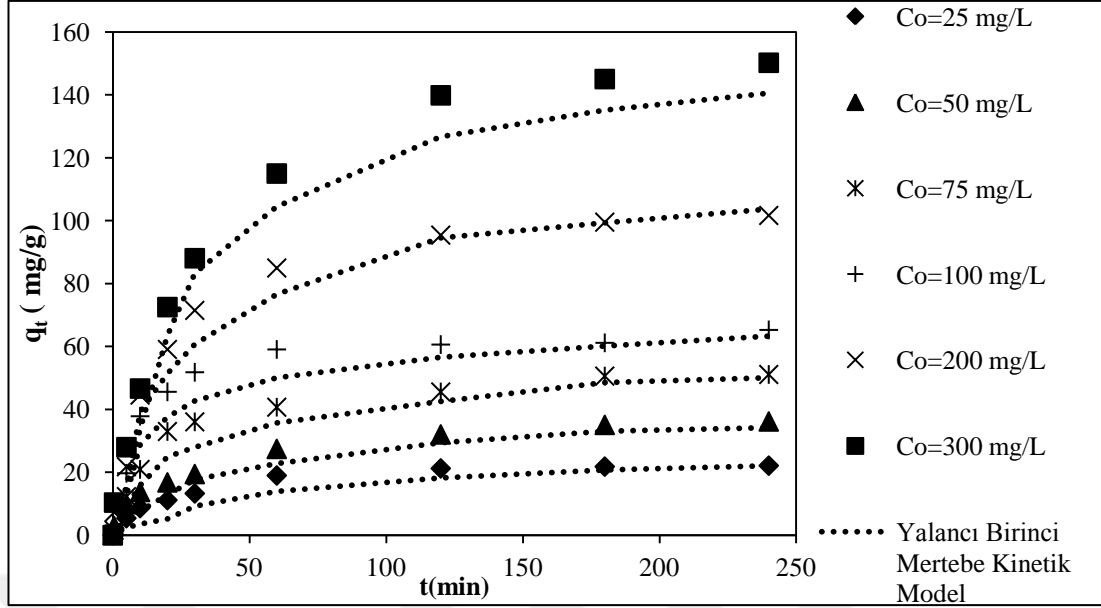
	C _o (mg/L)	Yalancı Birinci Merteye Hız Sabiti Değerleri	
		k ₁ (min ⁻¹)	R ²
AB 121	25	0.005297	0.7224
	50	0.004606	0.8430
	75	0.003224	0.6778
	100	0.004145	0.7887
BB 9	25	0.004606	0.6641
	50	0.004606	0.7450
	75	0.004606	0.6661
	100	0.002303	0.6302
	200	0.002303	0.7489
	300	0.002303	0.8064

Çizelge 4.9 'da k_1 değerleri ile Eşitlik 2.8.3 kullanılarak hesaplanan teorik birim adsorbent kütlede adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlede adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının karşılaştırılması sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sunulmuştur.



Şekil 4. 15. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlede adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)

Çizelge 4.9 'da görüldüğü üzere, Lagergren'in yalancı birinci mertebeye kinetik model eşitliğinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen doğruların regresyon katsayılarının düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durumdan beklendiği üzere, yalancı birinci mertebeye kinetik modeli ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlede adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları (katı derişimi) ile deneysel birim adsorbent kütlede adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının birbiri ile uyum içinde olmadığı Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu model kapsamında yapılan hesaplamalarda; denge anındaki teorik ve deneysel değerlerin uyumlu olmaması; AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebeye kinetik modele uygun olmadığını ve bu kinetik eşitliğinin deneysel verilere uygulanamayacağını göstermektedir.



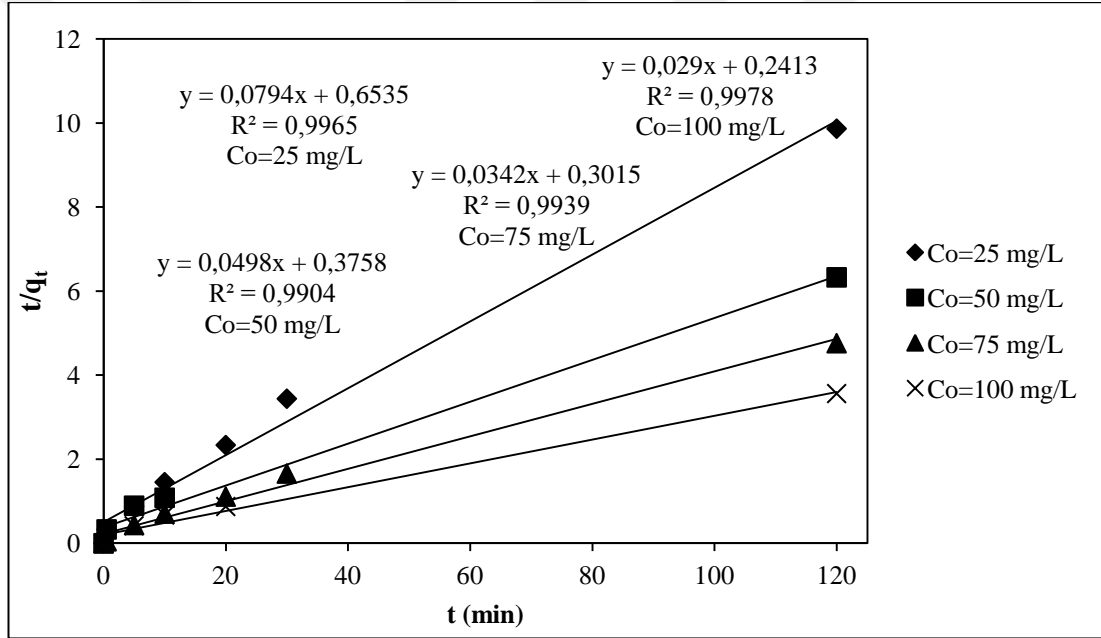
Şekil 4. 16. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BB 9 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Nadeem vd. (2008), *Labeo rohita* balığı puluna Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında verilerin yalancı birinci merteye kinetik modeline uygunluğunda regresyon katsayısını yüksek bulmuşlar ancak, hesaplanan teorik ve deneysel verilerin uyumsuz olduğunu belirlediklerinden; adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci merteye kinetik modeli ile gösterilemeyeceği sonucuna varmışlardır.

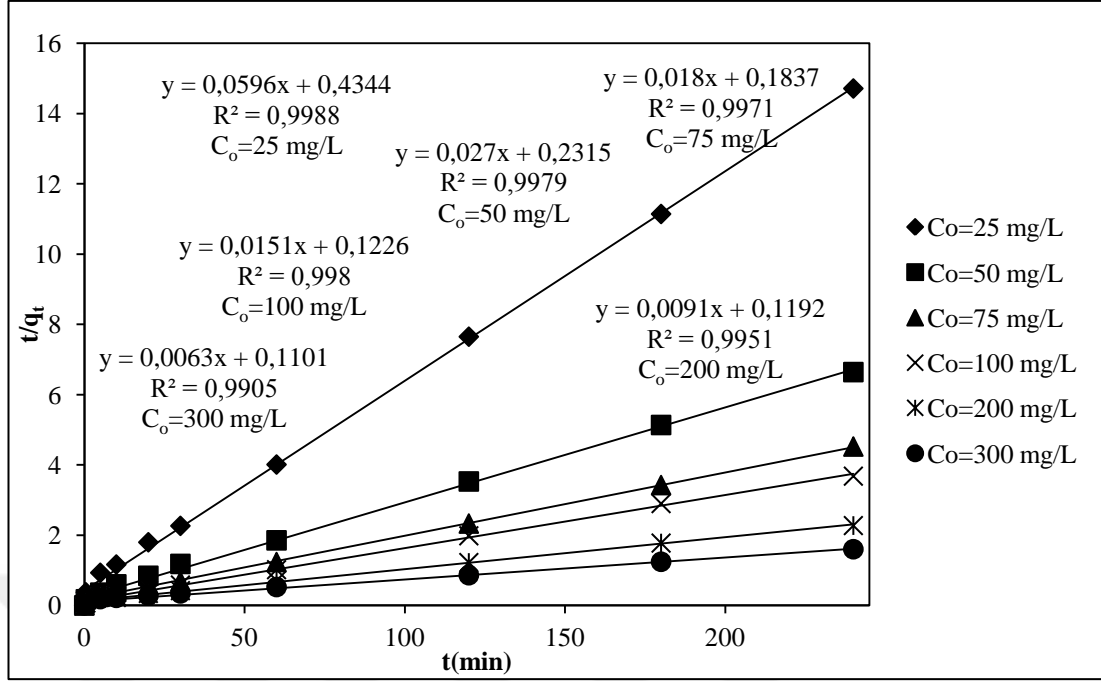
Bulut ve Aydın (2006), buğday kabuklarıyla MB adsorpsiyonu çalışmalarında, kinetik analizler sonucunda yalancı birinci merteye kinetik modelinin regresyon katsayılarının yalancı ikinci merteye kinetik modeli regresyon katsayılarına kıyasla çok düşük olmalarının yanı sıra yalancı birinci merteye kinetik modelinden hesaplanan teorik değerlerin deneysel değerlere uymamaları nedeni ile ilgili adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modeli prensibine uygunluğu belirlemişlerdir.

4.3.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.4 kullanılarak, farklı AB 121 ve BB 9 derişimleri için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.17'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları ise Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.17 ve 4.18'deki doğruların eğiminden yalancı ikinci mertebe hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4. 17. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



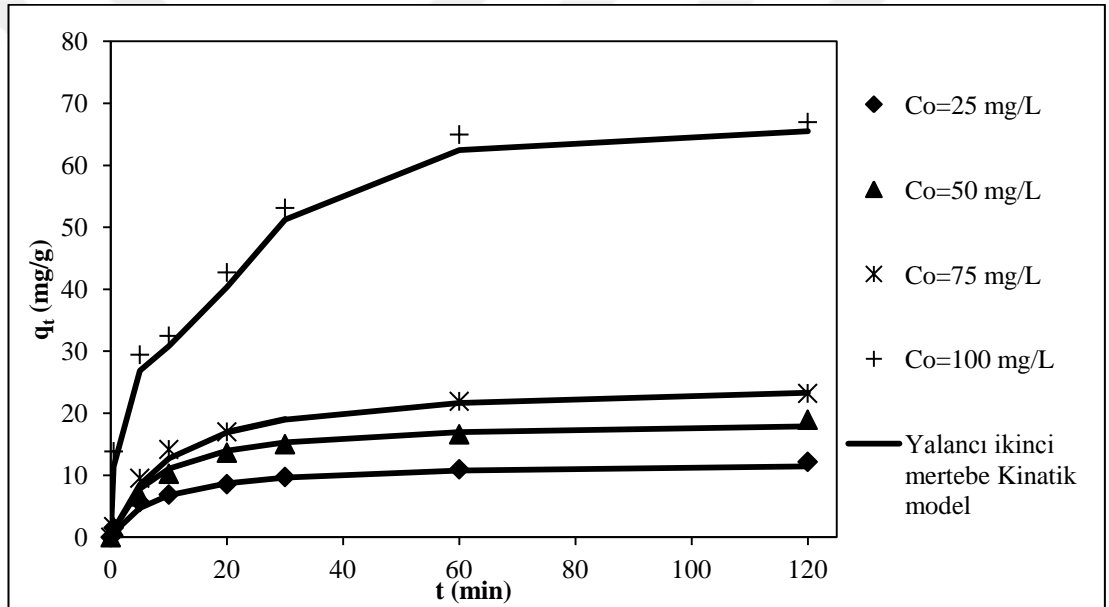
Şekil 4. 18. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 10. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti ve Regresyon katsayısı Değerleri

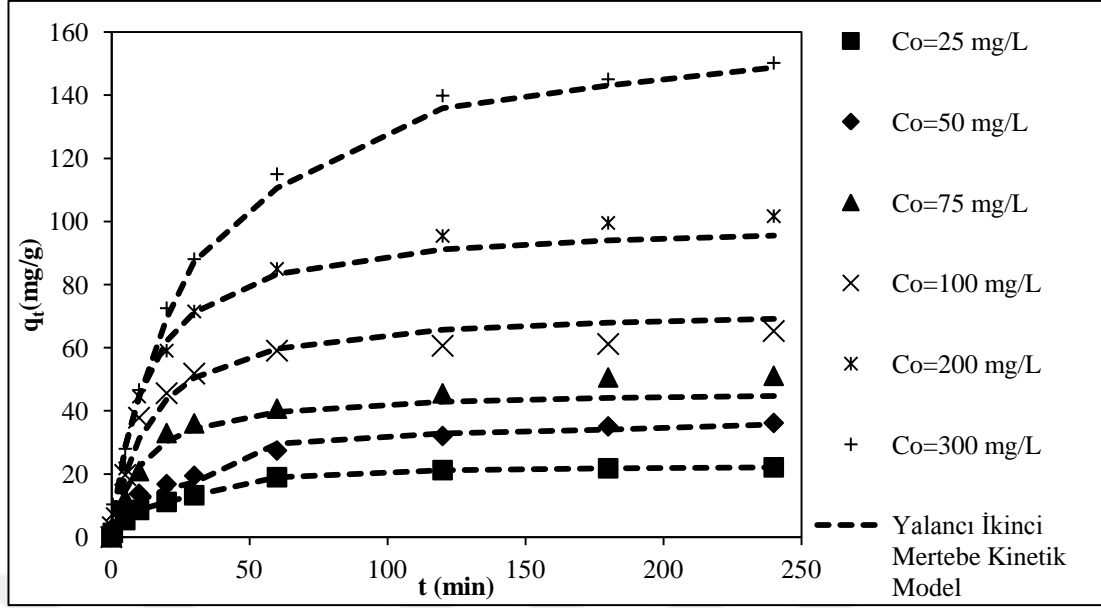
	C _o (mg/L)	Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti Değerleri	
		k ₂ (g/mg.min.)	R ²
AB 121	25	0.005297	0.9965
	50	0.004606	0.9904
	75	0.003224	0.9939
	100	0.004145	0.9978
BB 9	25	0.004186	0.9988
	50	0.001949	0.9979
	75	0.001021	0.9971
	100	0.000808	0.9980
	200	0.000208	0.9951
	300	0.000099	0.9905

Çizelge 4.10 'deki k₂ değerleri ile Eşitlik 2.8.4 kullanılarak hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının karşılaştırılması sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.10’da görüldüğü üzere, yalnızca ikinci mertebe kinetik modeline ait regresyon katsayıları yalnızca birinci mertebe kinetik modeline ait regresyon katsayılarına nazaran oldukça yüksektir. Bu durumdan beklendiği üzere, yalnızca ikinci mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarlarının birbiri ile uyum içinde olduğu Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de görülmektedir. Yüksek regresyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik değerlerin de bu adsorpsiyon sisteminin tamamını temsil etmesi AB 121 ve BB 9’un AY’a adsorpsiyon işleminin yalnızca ikinci mertebeden olduğunu ve bu kinetik eşitliğin deneysel verilere uygulanabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 19. AB 121’in AY’a adsorpsiyonuna ait yalnızca ikinci mertebe kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan AB 121 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 30°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



Şekil 4. 20. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre belirlenen deneysel ve teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan BB 9 miktarlarının karşılaştırılması (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Dulman vd. (2009), kayın ağacı talaşına anyonik Direct Brown 2 boyar maddesini ve katyonik Basic Blue 86 boyar maddesinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline çok iyi uyum sağladığını belirlemişlerdir.

Gong vd. (2005), fıstık kabuğu üzerine anyonik yapılı Sunset Yellow boyar maddesinin adsorpsiyonunun; Lakshmi vd. (2009), pirinç kabuğunun anyonik yapılı İndigo Carmine boyar maddesinin adsorpsiyonunun; Vadivelan vd. (2005), pirinç kabuğunun katyonik yapılı Basic Blue 9 boyar maddesinin adsorpsiyonunun, ve Kumar vd. (2007), portakal kabuğunun katyonik yapılı Malachite Green boyar maddesinin adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli prensibine göre yürüdüğünü belirlemişlerdir.

4.4. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

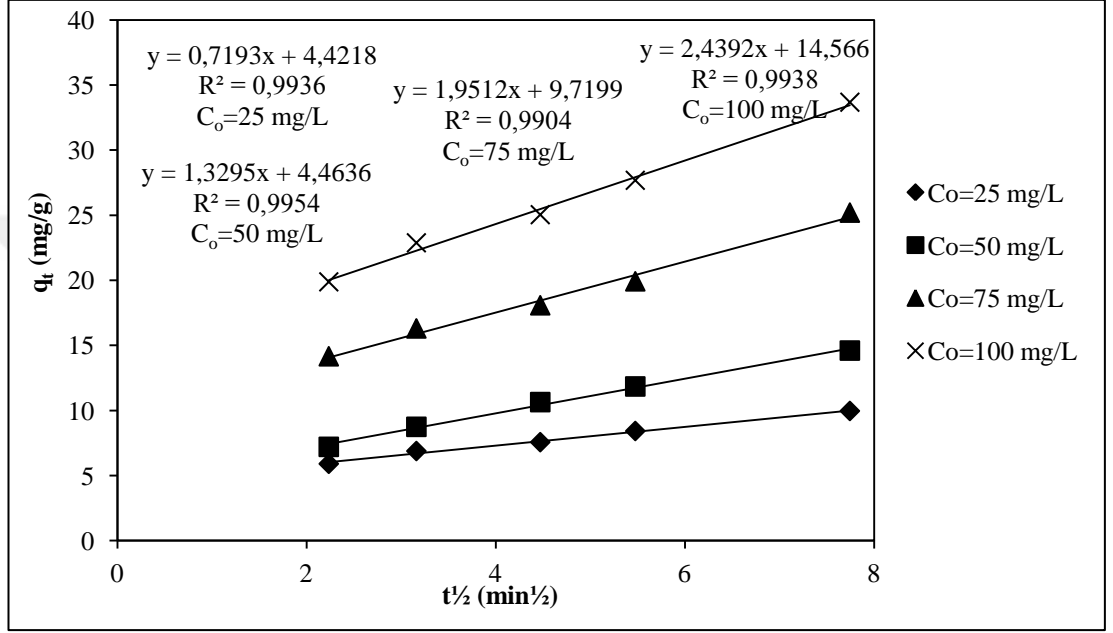
4.4.1. Weber - Morris Modeli

Acid Blue 121 (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddelerinin AY'a adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modelinin deneysel değerlere uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla optimum ortam koşullarındaki veriler kullanılarak farklı başlangıç AB 121 ve BB 9 boyar madde derişimlerinde Eşitlik 2.8.1'e göre $t^{1/2}$, ye karşı birim adsorbent kütlesinde adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları Şekil 4.21'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları ise Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'deki doğruların eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon sabiti ve dış difüzyonun etkisini olduğunu gösteren I sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

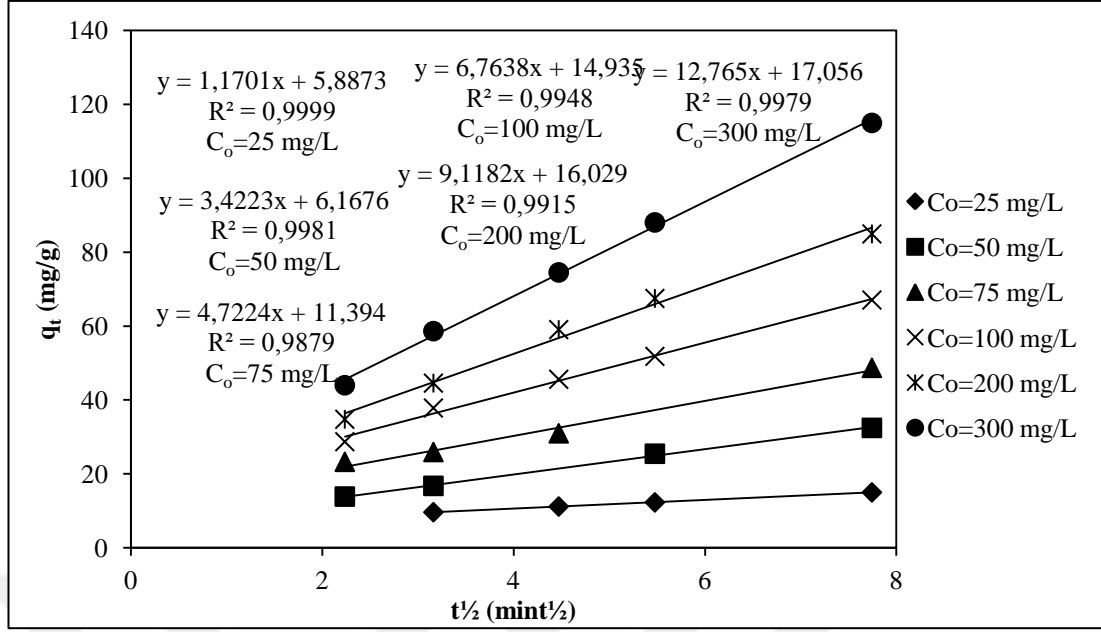
Weber - Morris modeline göre; bir adsorpsiyon prosesinde sadece tanecik içi difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren kısmın yanı sıra kayması olan bir doğrunun da elde edildiği Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de görülmektedir. Bu durum, bu adsorpsiyon proseslerinde tanecik içi difüzyonun yanı sıra dış kütle aktarımının da etkili olduğunu göstermektedir. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonu 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 gösterir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de farklı AB 121 ve BB 9 boyar madde derişimleri için elde edilen eğilerde sadece doğrusal olan kısım, tanecik içi aktarımın olduğu eğri çizilmiştir.

Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere, her iki boya için Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli için bulunan regresyon katsayıları oldukça yüksektir ($R^2 > 0.99$) ve sürücü güç (C_0) arttıkça dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_t), tanecik içi difüzyon sabitleri ve kayma değerleri artmıştır.

Sürücü güç arttıkça kayma değerlerinin ve q_d miktarlarının artması dış kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını; sürücü güç arttıkça hız sabiti değerlerinin ve q_t miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir. Buna göre; AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda, iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımının da etkin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 21. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)



Şekil 4. 22. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 11. AB 121 ve BB 9'un 'in AY'a Adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabiti ve Regresyon katsayısı Değerleri

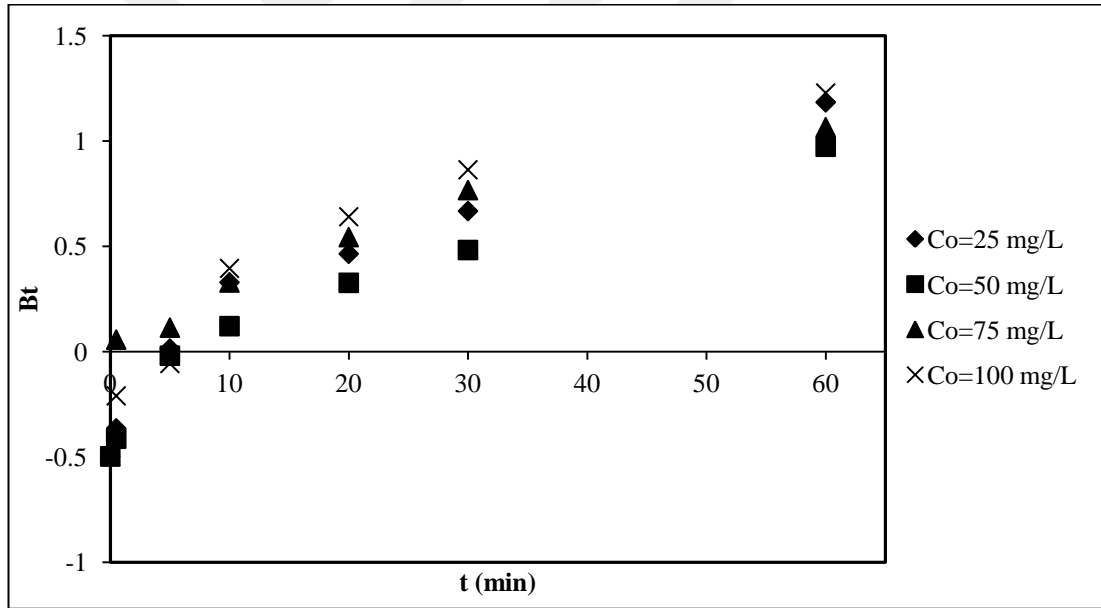
	C _o (mg/L)	Tanecik İçi Difüzyon Modeli Hız Sabitleri		
		K _i (mg/g.min ^{0.5})	I (Kayma)	R ²
AB 121	25	0.7193	4.4218	0.9936
	50	1.3295	4.4636	0.9954
	75	1.9512	9.7199	0.9904
	100	2.4392	14.566	0.9938
BB 9	25	1.1701	5.8873	0.9999
	50	3.4223	6.1676	0.9981
	75	4.7227	11.394	0.9879
	100	6.7638	14.935	0.9948
	200	9.1182	16.029	0.9915
	300	12.765	17.056	0.9979

Toor ve Jin (2012)'in, modifiye edilmiş doğal bentonit üzerine Congo Red boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında, Yang vd.nın (2011), cansız *Penicillium* YW 01 üzerine Acid Black 172 ve Congo Red boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyona iç kütle aktarımının ve aynı zamanda dış kütle aktarımının etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

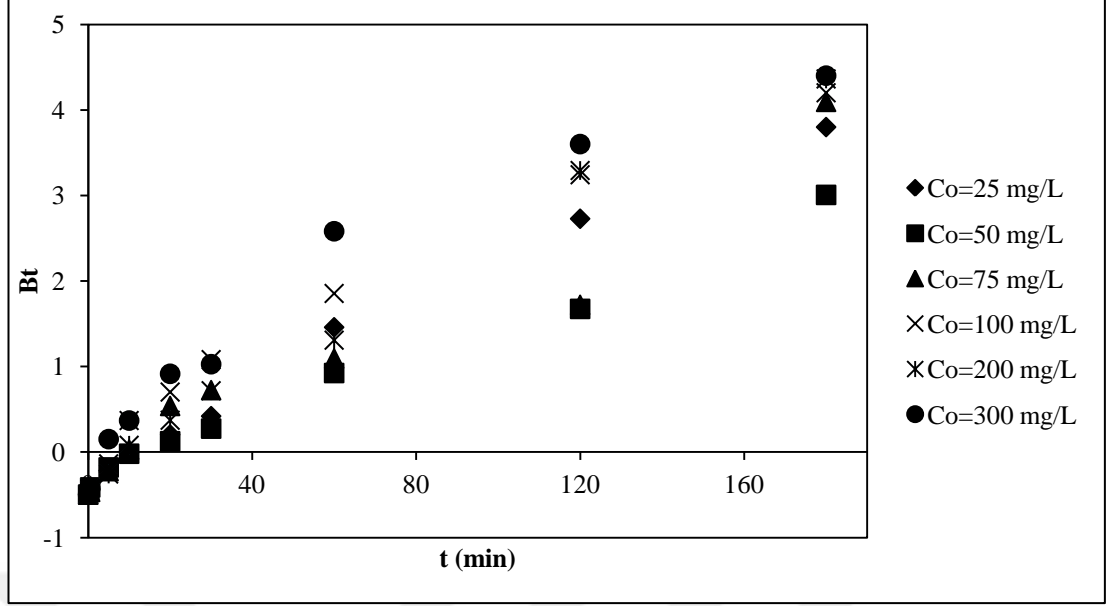
4.4.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağı (AY)'a adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyonu ile film difüzyonu etkilerini belirlemek amacıyla Eşitlik 2.8.4'e göre zamana karşı B_t değerleri grafiği geçirilmiş ve AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği Şekil 4.23'de; BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği ise Şekil 4.24'de verilmiştir.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'ten görüldüğü üzere; farklı AB 121 ve BB 9 derişimleri için elde edilen grafikler, orjinden geçmeyen ve doğrusal olmayan eğrileri göstermektedir.. Zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde edilmediği için, AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu sistemlerinde film difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4. 23. AB 121'in AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 2; sıcaklık: 50°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 120 min)



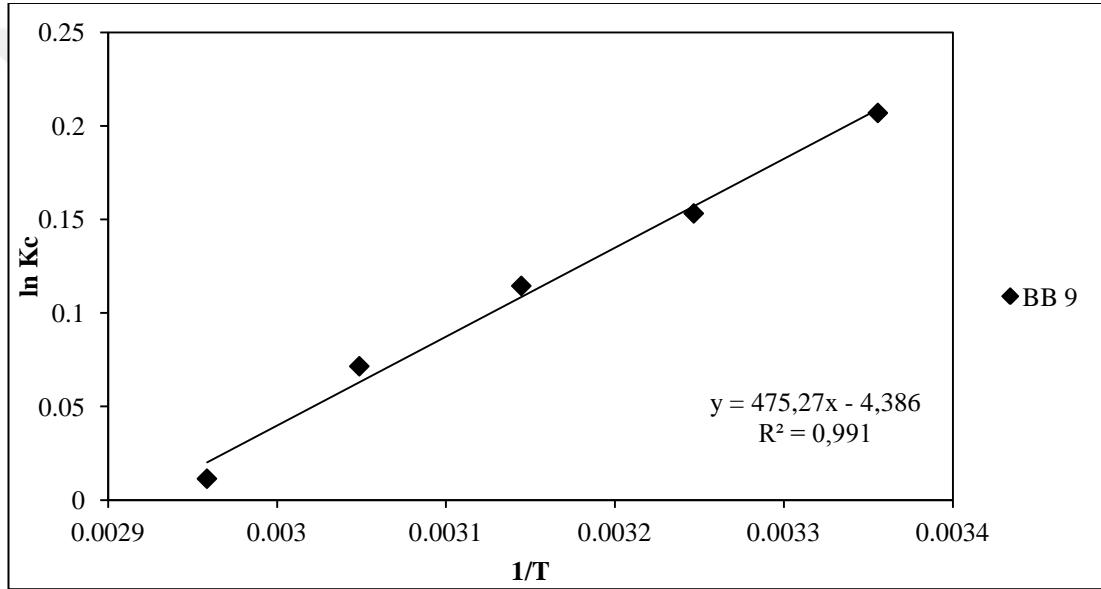
Şekil 4. 24. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait Boyd kinetik modeli grafiği (başlangıç pH: 7; sıcaklık: 35°C; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Karadağ (2006), Acid Orange 8 boyar maddesinin modifiye edilmiş klinoptilolit yüzey aktif maddesine adsorpsiyonu çalışmasında ve Tang vd. (2012) ise Malachite Green boyar maddesinin kitin hidrojellere adsorpsiyonu çalışmalarında, Boyd modeli grafiklerinin doğrusal olup orijinden geçmemesinin bir sonucu olarak çalışılan adsorpsiyon proseslerinde dış kütle aktarımının etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Sun vd. (2011), Acid Red 18 boyar maddesinin polietilamin içerikli granüler anaerobik çamur üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında; Kumar vd. (2014), Brilliant Green boyar maddesinin polianilin/çok duvarlı karbon nanotüp kompozit doplanmış yüzey aktif maddeye adsorpsiyonu çalışmalarında, iç/dış kütle aktarımı etkisinin belirlenmesi amacıyla verilerin Boyd modelini uygulamışlar; çizilen grafikler ile kayması olan doğrular elde edildiğinden, ilgili adsorpsiyon proseslerinde dış kütle aktarımı etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır.

4.5. Termodinamik Çalışmalar

Basic Blue 9 (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağı (AY)'a adsorpsiyonu proseslerinde sıcaklığın etkisini detaylı bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla, Eşitlik 2.9.4 göre, $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrular Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25'deki doğruların eğimi ve kaymasından sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri ise Eşitlik 2.9.3 kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4. 25. BB 9'un AY'a adsorpsiyonuna ait $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ doğrusu (BB 9'un başlangıç pH: 7; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 12. BB 9'un AY'a Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler

	T (°K)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
BB 9	298	-77.5080	-944.361	-8.715
	303	-779.475		
	313	-601.243		
	328	-387.404		
	338	-63.6122		

Çizelge 4.12'den görüldüğü üzere; BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda ise entalpi değişimi değerleri (ΔH), serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) ve entropi

değişimi değerleri (ΔS) negatif işaretlidir. Bu durum, BB 9'un AY'a adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ($\Delta S < 0$) sistemler olduğunu göstermektedir (Kluczka,2013).

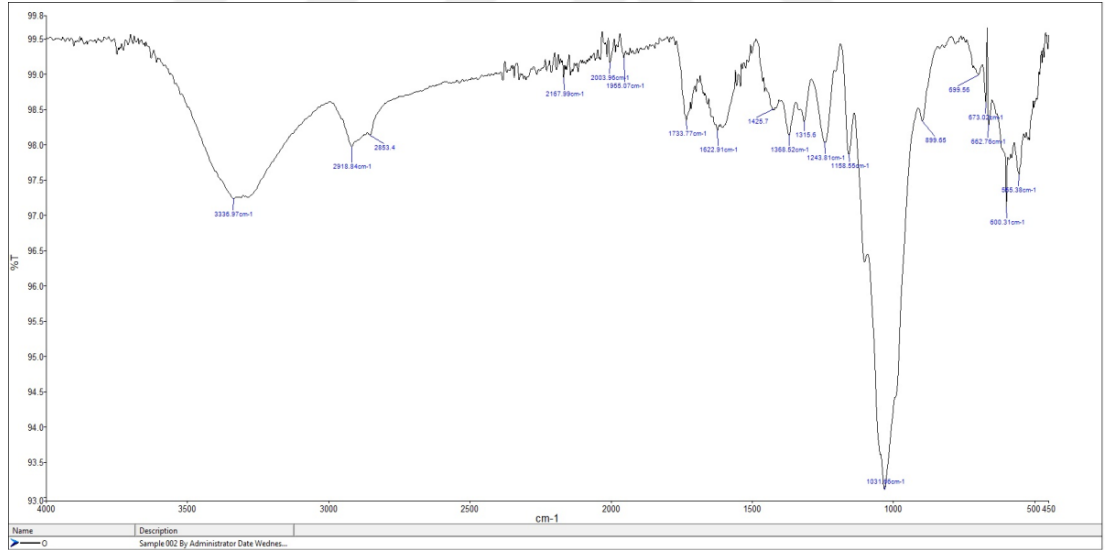


4.6. Karakterizasyon Çalışmaları

4.6.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FT - IR Analizi

Acid Blue 121 boyar maddesi ve Basic Blue 9 boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla ilgili adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde FT - IR analizi yapılmıştır. Ananas meyvesi yaprağına ait FT - IR spektrumu Şekil 4.26'da verilmiş; karakteristik FT - IR pikleri ise detaylı olarak Çizelge 4.13'te sunulmuştur. Adsorbentlerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT - IR çalışmaları $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında yürütülmüştür.

Şekil 4.26 ve Çizelge 4.13'ye göre; AY'nın; 3336.97 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarına ait (-OH) pikleri ile $2900- 2931 \text{ cm}^{-1}$ aralığında CH ve CH_2 bağına ait pikin var olduğu görülmektedir. Spekturunda görüldüğü gibi bu iki pikin bulunması organik maddelerin bir özelliğidir (Sena Neto, 2013).

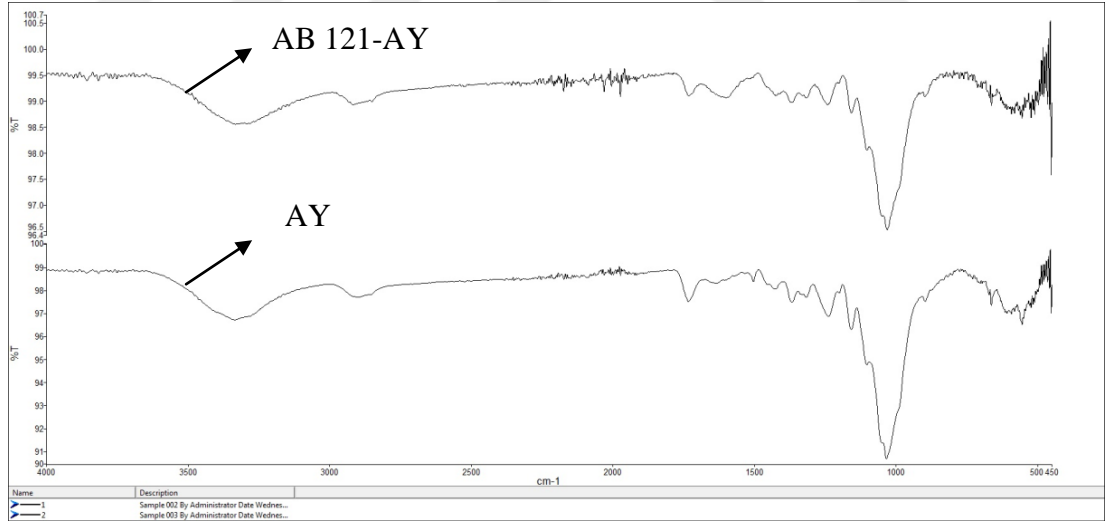


Şekil 4. 26. Ananas meyvesi yaprağı (AY) 'ın adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu

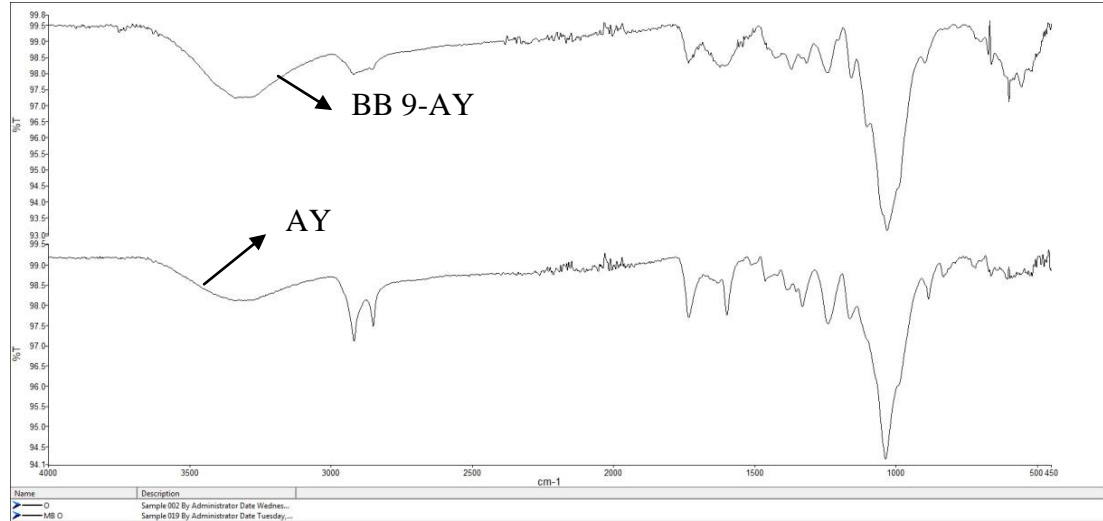
Çizelge 4. 13. AY'nın FT - IR piklerinin detaylı gösterimi

Gruplar	Frekans (cm ⁻¹)
	AY
-OH	3332.28
C-H	2918.6
C-O	1729.3
Lignin	1423
C-N	1369.35
Hemiselüloz	1241.70
C-O	1031.80

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9)'un ananas meyvesi yapağı (AY)'a adsorpsiyonu mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbentlerin FT - IR analizleri yapılmış ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında AB 121 (AY ve AB 121-AY) FT - IR spektrumları Şekil 4.27'de; BB 9 için (AY ve BB 9 -AY) FT - IR spektrumları ise Şekil 4.28'de verilmiş ve adsorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen piklerdeki farklılıklar detaylı olarak Çizelge 4.14'te sunulmuştur.



Şekil 4. 27. AB 121'in AY'a adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumu



Şekil 4. 28. BB 9'un AY'a adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasındaki FT - IR spektrumu

Çizelge 4. 14. AY'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki FT - IR pikleri arasındaki farkların detaylı gösterimi

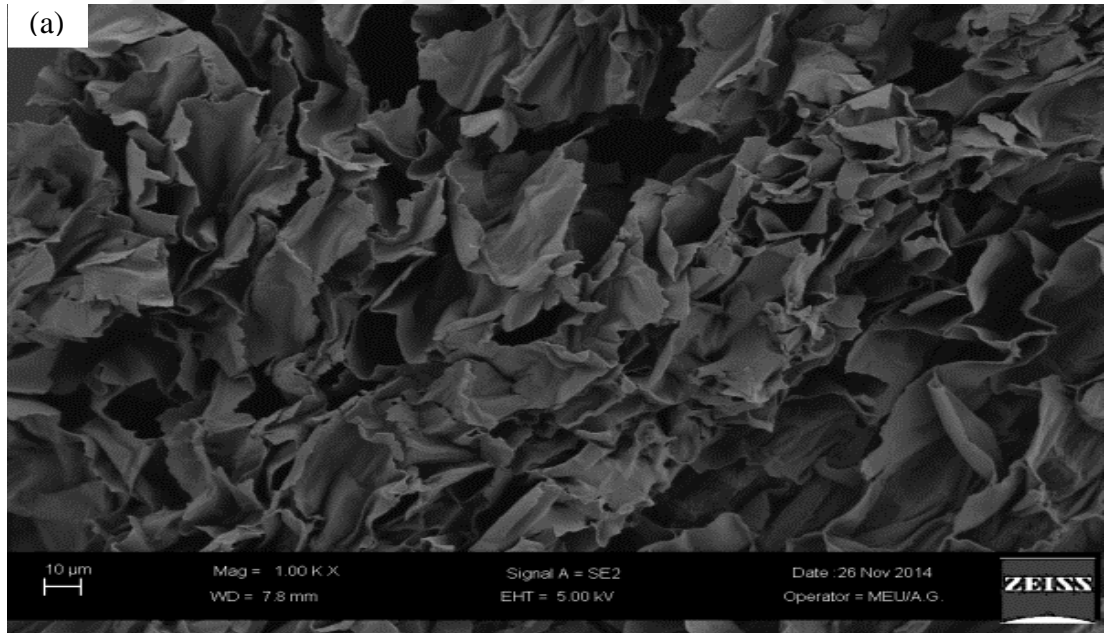
Ananas meyvesi yapağı (AY)			
Frekans (cm⁻¹)			
Adsorpsiyon Öncesi	AB 121'in Adsorpsiyonu Sonrası	Fark	Sorumlu Grup
3336.97	3332.12	4.85	-OH
2918.84	2918.23	0.61	C-H
1733.77	1733.67	0.10	C-O
1425.7	1423	2.7	Lignin
1368.52	1367.23	1.29	C-N
1243.81	1238.84	4.97	Hemiselüloz
1031.66	1027.94	3.72	C-O

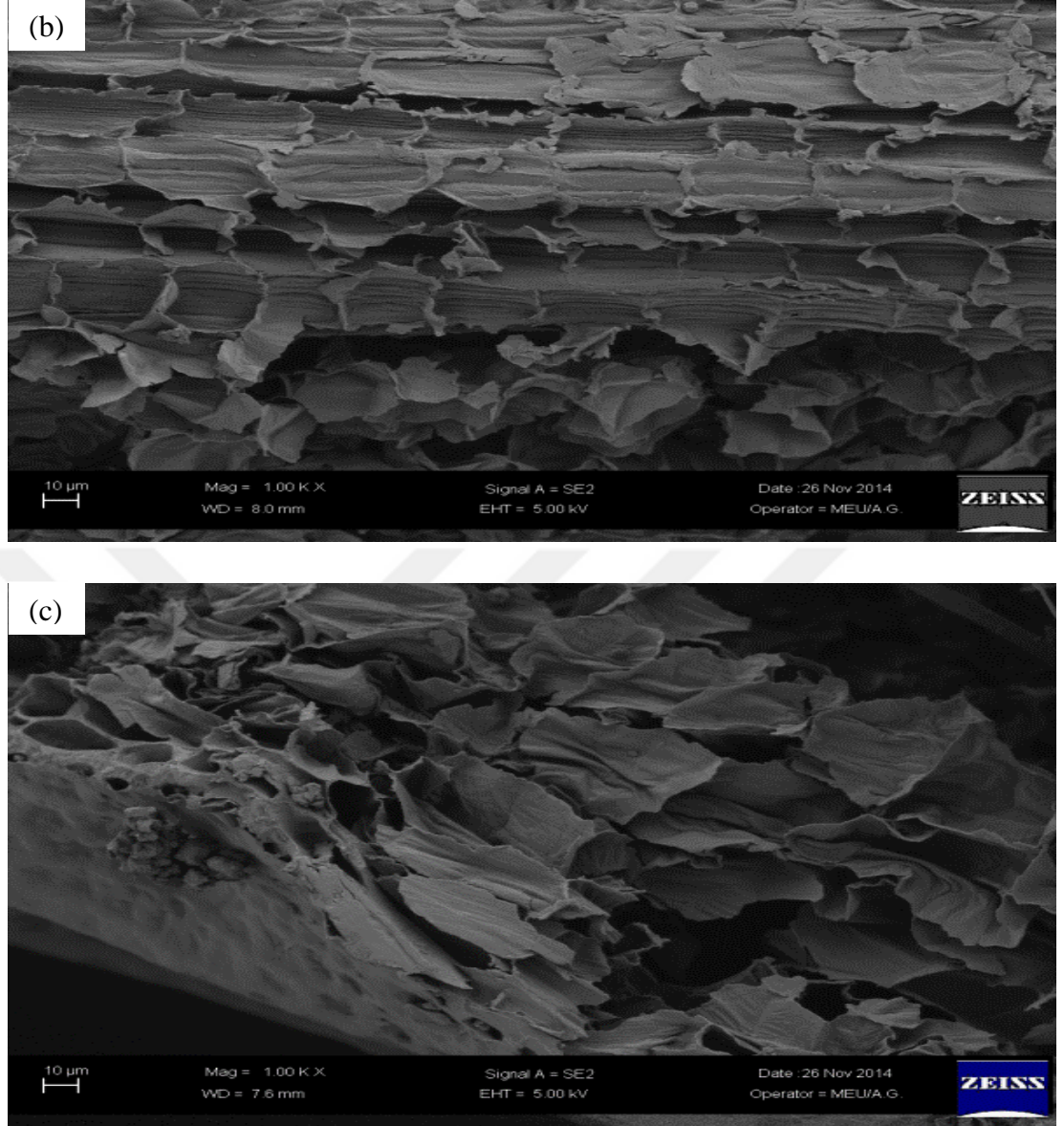
Ananas meyvesi yapağı (AY)			
Frekans (cm⁻¹)			
Adsorpsiyon Öncesi	BB 9'un Adsorpsiyonu Sonrası	Fark	Sorumlu Grup
3336.97	3309.60	27.37	-OH
2918.84	2918.11	0.73	C-H
1733.77	1733.05	0.72	C-O
1425.7	1420.21	5.49	Lignin
1368.52	1353.8	14.72	C-N
1243.81	1240.21	3.6	Hemiselüloz
1031.66	1026.95	4.7	C-O

Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Çizelge 4.14'e göre; her iki adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyondan sonra herhangi bir bağ kırılması ya da bağ oluşumu gözlenmemiş olup sadece adsorpsiyondan sonra AY'a ait karakteristik FT - IR piklerinin bir miktar sağa doğru kaydıkları gözlenmiştir. Absorbanslardaki değişim, AB 121 ve BB 9'un AY yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ile tutunduğunun bir göstergesidir.

4.6.2 Adsorpsiyon Öncesinde ve Sonrasında SEM Analizleri

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9)'un adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmış; SEM görüntüleri ve buna ek olarak EDX dedektörü ile elementel bileşimlerin kütlece yüzdeleri belirlenmiştir. Ananas meyvesi yaprağının (AY) AB 121 ve BB 9'a adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yapılan SEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.29'da sunulmuştur.





Şekil 4. 29. Adsorpsiyon öncesinde (a) ve sonrasında (b, c) sırasıyla AB 121 ve BB9'un, SEM görüntüleri

Şekil 4.29'dan, AY'ın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen SEM görüntülerinden; gözenekli bir yapıya sahip olduğu, gözenek çapının 10 µm ve düzensiz gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Adsorbentin bu yapısal özelliği adsorbentin toplam yüzey alanını arttırmaktadır. Adsorbentin yapısı, adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin azaldığını ve AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda adsorbentin gözenekli yapısının önemli etkisi olduğu söylenebilir.

Gözeneklilik, adsorbentte kütle transfer direncini azaltır ve düşük difüzyon direnciyle yüksek iç yüzey alanından dolayı boya moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırır (Arıca, 2007).

Acid Blue 121 boyar maddesi (AB 121) ve Basic Blue 9 (BB 9) boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbent yüzeyindeki elementlerin yüzde bileşimleri EDX dedektörü ile belirlenmiş; elementel analiz sonuçlarının detaylı gösterimleri Çizelge 4.15 sunulmuştur.

Çizelge 4.15'te AY'ın AB 121 adsorpsiyonu öncesi yüzeyinde S elementi yüzdesi sıfırken AB 121 adsorpsiyonu sonrasında yüzde bileşimi %1.36 olarak belirlenmiştir. AB 121 boyar madde molekül formülüne bakıldığında belirgin olarak C, O, N ve S elementlerinden oluştuğu, sonuçta adsorpsiyon sonrasında bu elementlerin yüzde bileşimlerinde artış olduğu gözlenmiştir.

AY'ın BB 9 adsorpsiyon öncesi adsorbent yüzeyinde S ve Cl içermediği, BB 9 adsorpsiyonu sonrasında adsorbent elementel analizine göre %1.09 S ve %0.16 Cl içerdiği belirlenmiştir. BB 9'un molekül formülünde bulunan S ve Cl iyonlarının adsorpsiyon sonrası yüzeyde gözlenmesi çalışılan boyar maddenin AY'ye adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Çizelge 4. 15. AY'ın adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yüzeyindeki elementel yüzde bileşimi

Element	Adsorpsiyon Öncesi	AB 121 ile Adsorpsiyon Sonrası	BB 9 ile adsorpsiyon sonrası
C	60.2	65.08	62.39
O	30.2	31.5	33.34
N	1.6	1.97	3.01
K	2.3	-	0.14
S	-	1.36	1.09
Cl	-	-	0.16

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Acid Blue 121 (AB 121) ve Basic Blue (BB 9) boyar maddelerinin ananas meyvesi yaprağına (AY)'a adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde incelenmiştir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin etkisi araştırılmış; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve adsorbentin karakterizasyon çalışmaları yapılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- I. AB 121 ve BB 9'un 'in AY'a adsorpsiyonunda, optimum koşullar olarak temas süreleri sırasıyla 120 ve 240 min, başlangıç pH'ları sırasıyla 2.0 ve 7.0; başlangıç boyar madde derişimleri sırasıyla 100 mg/L ve 300 mg/L, sıcaklık değerleri sırasıyla 50 ve 35 °C; adsorbent derişimi 1g/L olarak belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan AB 121 ve BB 9 miktarları sırasıyla 75.74 mg/g ve 152.25 mg/g olarak saptanmıştır.
- II. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmış; çalışılan adsorpsiyon sistemlerine ait denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir.
- III. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilere yalancı birinci ve ikinci mertbe kinetik modelleri uygulanmış; AB 121 ve BB 9'un AY'a 'in adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertbe ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.
- IV. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda kütle aktarım etkilerinin araştırılması amacıyla verilere Weber - Morris ve Boyd modelleri uygulanmış; AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyon etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır.
- V. Katyonik yapılı Basic Blue 9'un AY'a adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yardımıyla entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS), serbest Gibbs enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler

belirlenmiştir. BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda ΔH , ΔS , ΔG değerleri negatif bulunmuş; çalışılan adsorpsiyon sistemlerinin istemli, endotermik ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadan gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır. .

- VI. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda kullanılan AY'in karakterizasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT - IR; yüzey analizleri için SEM, adsorbentın yapısal kimyasal elementel bileşimi amacıyla EDX analizleri yapılmıştır.
- VII. Karakterizasyon çalışmalarına göre; adsorbentlerin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT - IR spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu veya kayboluşu gözlenmemiş olması ile AB 121 ve BB 9'un AY'a bağlanmasının fiziksel adsorpsiyon ile olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, adsorbentın öncesi ve sonrası SEM görüntülerinde boyar maddelerin adsorplandığı sonucuna varılmıştır.
- VIII. AB 121 ve BB 9'un gideriminde adsorbent olarak kullanılan AY'in etkin bir adsorbent olarak kullanılabilmesi ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte endüstriyel ölçekte bir tesis dizayn edilmeden önce pilot sistemlerin kurulması ve maliyet analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla kurulacak pilot sistemlerde, çalışmada elde edilen optimum ortam koşullarının kullanılması önerilmektedir. Bu sistemlerde sentetik boyar madde çözeltileri yerine tekstil endüstriyel atık su kullanılacağından ortamda bulunan diğer boyar maddelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri de araştırılmalıdır.
- IX. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda daha iyi bir arıtım verimi sağlanabilmesi amacıyla, herbiri bir denge kademesi olan ard arda seri olarak bağlanmış birden fazla kesikli kap içeren arıtım prosesi önerilebilir.
- X. AY'in üzerinde tutulan boyar maddenin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akar, S., Gorgulu, A., Kaynak Z., Anılan B. and Akar T., “ Biosorption of Reactive 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macrofungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones”, Chemical Engineering Journal, 148, 26–34, (2009).
- Aksu Z. and Tezer S.,”Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black-B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system:effect of temperature”, Process Biochemistry, 36: 431-439, (2000).
- Aksu Z.,”Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*”, Process Biochemistry, 38: 89-99, (2001).
- Al - Amri L. S. A. A., Subhi M. H. H. A. and Namdeti R., “Comparison Studies for the removal of Methylene Blue from aqueous solution using Tea and Coffee powder”, International Journal of Chemical Technology Research, 6: 619 - 627, (2014).
- Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. and Ahmad M.N., “Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent”, Water Research, 34(3): 927-935, (2000).
- Ali H., “Biodegradation of synthetic dyes” – a review, Water Air Soil Pollution, 213: 251–273, (2010).
- Allen S.J., Gan Q., Matthews R. and Johnson P.A., “Comparison of optimized isotherm models for basic dye biosorption by kudzu”, Bioresource Technology, 88: 143-152, (2003).
- Amin N. K., ” Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics”, Journal of Hazardous Materials, 165: 52-62, (2009).

- Annadurai G., Juang R.L. and Lee D.J., “Use of cellulose-based wastes for sorption of dyes from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 92: 263–274, (2002).
- Arıca Y. M. and 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*, 149:499–507, (2007).
- Auta M. and Hameed B.H., “Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes”, *Colloids and Surfaces B*, 105: 199–206, (2013).
- Bafana A., Devi S.S. and Chakrabarti T., “Azo dyes: past, present and the future”, *Environmental Reviews*, 19: 350–370, (2011).
- Balcıoğlu I.A., Arslan I. and Sacan M.T., “Homogenous and Heterogenous Advanced Oxidation of Two Commercial Reactive Dyes”, *Environmental Technology*, 22: 813-822, (2001).
- Banerjee S. and M. Chattopadhyaya 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).
- Basibuyuk M. and Foster C.F., “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye(Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”, *Process Biochemistry*. 38: 1311-1316 (2003).
- Bassin J., Kleerebezem R., Dezotti M. and Loosdrecht M V., “Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures”, *Water Research*, 46: 3805–3816, (2012).
- Başer İ. and İnanıcı Y., “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Yayın No:2, s.47-52: 103-115, İstanbul, (1990).

- Boyd G. E. , Adamson A. W., and Myers-Jr L. S. "The Exchange adsorption of ions from aqueous solutios by organic zeolits, II: Kinetics" Journal of the American Chemical Society, 69: 2836-2848, (1947).
- Bulut Y. and Aydın H., "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", Desalination 194: 259–267, (2006).
- Chiou M. S., Ho P. Y. and Li H. Y., "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross - linked chitosan beads", Dyes and Pigments, 60.1: 69 - 84, (2004).
- Ckhakraborty S., Purkait M.K., DasGupta S., De S. and Basu J.K., "Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD", Separation and Purification Technology, 1-11, (2002).
- Crini G., "Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review", Bioresource Technology, 97: 1061–1085, (2006).
- Dabrowski A., "Adsorption-from theory to practice". Advances in Colloid and Interface Science, 93:135-224, (2001).
- 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).
- Doğan M., Alkan M. and Onganer Y., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite", Water Air and Soil Pollution, 3-4:229-248, (2003).
- Dulman V. and Cucu-Man S.M., "Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust", Journal of Hazardous. Materials, 162: 1457–1464, (2009).
- El - Bindary A. A., Diab M. A., Hussien M. A., El - Sonbati A. Z., and Eessa A., "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto polyacrylonitrile/activated carbon composite.", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2014).

Elmoubarki R. Mahjoubi F.Z., Tounsadi H., Moustadraf J., Abdennouri M., Zouhri A., El Albani A. and Barka N. “Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics”, *Water Resources and Industry*, 9:16-29, (2015).

Ferrero F., “Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison With Wood Sawdust”, *Journal of Hazardous Materials*, 142: 144–152, (2007).

Forgacs E., Cserhati T. and Oros, G., “ Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review”, *Environment International*, 30: 953–971, (2004).

Franca A. S., Oliveira L. S., Saldanha S. A., Santos P. I. A. and Salum S. S., “Malachite green adsorption by mango (*Mangifera indica L.*) seed husks: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Desalination Water Treatment*, 19: 241–248, (2010).

Freundlich, H.M.F., “Über die adsorption in Lösungen”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57: 385–470, (1906).

Gadd G.M., “Biosorption critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84:13–28, (2009).

Gao J., Zhang Q., Su K., Chen R. and 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. and Kumar R.,”Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust,” *Bioresource Technology*, 89: 121-124, (2003).

Ghaedi M., Shojaeipour E., Ghaedi A.M. and Sahraei R., “Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142: 135–149, (2015).

Ghorai S., Sarkar A., Raoufi M., Panda A.B., Schönherr H. and Pal S., “Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica”, *ACS Applied Materials and Interfaces* 6: 4766–4777, (2014).

Ghoreishi S.M. and Haghghi R., “Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent”, *Chemical Engineering Journal*, 95: 163-169, (2003).

Gong J., Wang B., Zeng G., Yang C., Niu C., Niu Q., Zhou W. and Liang Y. “Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1517-1522, (2009).

Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H. and Sun Y., “Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution”, *Dyes and Pigments*, 64:187-192, (2005).

Ho Y.S. and Mc Kay G. “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, 34: 451–465, (1999).

Hosono M., Arai M., Yamamoto I., Shimizu K. and Sugiyama M., “Decoloration and Degradation of Azo Dye in Aqueous Solution of Super Saturated with Oxygen by Irradiation of High-Energy Electron Beams”, *Applied Radiation and Isotopes*, 44: 1199-1203, (1993).

- Hosseini Koupaie E., Alavi Moghaddam M.R. and Hashemi S.H., "Investigation of decolorization kinetics and biodegradation of azo dye acid red 18 using sequential process of anaerobic sequencing batch reactor/moving bed sequencing batch biofilm reactor", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 71:43-49, (2012).
- 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 A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A. and Suhas A., "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes", *Journal of Hazardous Materials*, 101: 31–42, (2003).
- Jain S. and Jayaram R. V., "Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*)", *Desalination*, 250: 921-927, (2010).
- Jesus A.M.D., Romão L.P.C., Araújo B.R., Costa A.S. and Marques J.J., "Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes", *Desalination*, 274: 13–21, (2011).
- 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, (2006).
- Karagöz S., Tay T., Ucar S. and Erdem M., "Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption", *Bioresource Technology*, 99: 6214–6222 (2008).

Kayranli B., “Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study”, Chemical Engineering Journal, 173:782–791, (2011).

Kluczka J., Korolewicz T., Zołotajkin M., Simka W. and Raczek M., “A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions”, Environmental Technology, 34: 1369 - 1376, (2013).

Knapp J.S. and Newby P.S., “The decolorization of a chemical industry effluent by white-rot fungi”, Water Research, 33(2): 575-577, (1999).

Kumar B. G. P., Miranda L.R. and Velan M., “Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubber wood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods”, Journal of Hazardous Materials, 126: 63–70, (2005).

Kumar K. V., Ramamurthi V. and Sivenesan S., “Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* a fresh water algae”, Dyes and Pigments, 69: 210 - 223, (2006).

Kumar K.V. and Porkodi K., “Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel”, Dyes Pigments. 74: 590–594, (2007).

Kumar S. P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P. and 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).

Lagergren S. “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe”, Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (4): 1-39, (1898).

Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D. and Lataye D.H., “Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo

Carmine dye", Journal of Environmental Management, 90: 710–720, (2009).

Langmuir I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids" Journal of the American Chemical Society, 38: 2221–2295, (1916).

Lin S.H. and Lin C.M., "Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation", Water Research, 27: 1743-1748, (1993).

Liu X and Zhang L."Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies", Powder Technology, 277: 112-119, (2015).

Lopez C., Mielgo I., Moreira M.T., Feijoo G. and Lema J.M., "Enzymatic Membrane Reactors for Biodegradation of Recalcitrant Compounds", Application to Dye Decolourisation, Journal biotechnology, 99: 249-257, (2002).

Maiyalagan T. and Karthikeyan S., "Film - pore diffusion modeling for sorption of azo dye on toexfoliated graphitic nanoplatelets", Indian Journal of Chemical Technology, 20: 7 - 14, (2013).

Mc Kay G., Blair H. S. and Gardner J., "Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin", Journal of Colloid and Interface Science, 95: 108-119, (1983).

Memon, F.N. and Memon, S., "Calixarenes: a versatile source for the recovery of Reactive Blue-19 dye from industrial wastewater", Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, 13: 148-158, (2012).

Metivier-Pignon H.,Faur-Brasquet C. and Le Cloirec P., "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters", Separation and Purification Technology, 31: 3-11, (2003).

Milmile S.N., Pande J.V., Karmakar S., Bansiwala A., Chakrabarti T. and Biniwale R.B., "Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin", Desalination, 276: 38–44, (2011).

- Nadeem R., Ansari T. M. and 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).
- Sena Neto A. R., Araujo M. A. M., F. V. D., Mattoso L. H. C., Marconcini J. M., "Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites", *Industrial Crops and Products*, 43: 529-537, (2013).
- 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: 219–229, (2003).
- Özer A., Akkaya G., "Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters" *Process Biochemistry*, 40: 3559–3568, (2005).
- Pavan F.A., Lima E.C., Dias S.L.P. and Mazzocato A.C., "Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 150:703–712, (2008).
- Pelegri R., Peralto-Zamora P., De Andrade A.R., Reyers J. and Duran N., "Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90, (1999).
- Peralto-Zamora P., Kunz A., Gomez de Morales S., Pelegri R., Capos M.P., Reyes J. and Duran, N., "Degradation of Reactive Dyes I. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes", *Chemosphere*, 38: 835-852, (1999).
- Plazinski W., Rudzinski W. and Plazinska A., "Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science*, 152: 2-13, (2009).

- Raghavacharya C., "Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available Technologies", *Chemical Engineering World*, 32: 53-54, (1997).
- Reddy M.C.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*, 203-204: 118-127, (2012).
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255, (2001).
- Salleh M. A. M., Mahmouda D. K., Karim W. A. W. A., Idris A. and Abidina Z. Z., "Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal* 181– 182: 449– 457, (2012).
- Salleh M. A. M., Mahmouda D. K., Karim W. A. W. A., Idris A. and Abidina Z. Z., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination*, 280: 1-13, (2011).
- Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q. and Kang Q., "Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems", *Journal of Hazardous Materials*, 172: 99–107, (2009).
- Slokar Y.M., and Le M., "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes Pigments*, 37: 335-356, (1997).
- Srivastava V. C., Mall I. D. and Mishra I. M., "Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA", *Journal of Hazardous Materials*, 134: 257 - 267, (2006).
- Sureshkumar M. V. and Namasivayam C., "Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith",

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317: 277-283, (2008).

Sun X. F., Wang S. G., Cheng W., Fan M., Tian B. H., Gao B. Y., and Li X. M., “Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly (ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge”, Journal of Hazardous Materials, 189.1: 27 - 33, (2011).

Tang H., Zhou W. and Zhang L., “Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels”, Journal of Hazardous Materials, 30: 209-210, (2012).

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Kanunu, Madde 2: Tanımlar.

Teh C. M. and Mohamed A. R., “Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review”, Journal of Alloys and Compounds, 509: 1648–1660, (2011).

Tempkin M.I. and Pyzhev V., “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst”, Acta Physico-Chimica Sinica, 12: 327–356, (1940).

Toor M. and Jin B., “Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye”, Chemical Engineering Journal, 187: 79 - 88, (2012).

Travlou N. A., Kyzas G. Z., Lazaridis N. K. and Deliyanni A. E., “Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent”, American Chemical Society, 29: 1657–1668, (2013).

Treybal, R. E. “Mass Transfer Operations” Mc Graw-Hill Che.Eng Series, 3rd ed. s. 36, 127-135, (1980).

Tvardovski A., Tondeur D. and Favre E., “Description of multicomponent adsorption and absorption phenomena from a single viewpoint”, Journal of Colloid and Interface Science, 265: 239-244, (2003).

- Vadivelan V. and 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: 90–100, (2005).
- Verma, Y., “Toxicity assessment of dye containing industrial effluents by acute toxicity test using *Daphnia magna*”, *Journal of Toxicology and Health*, 27: 41-49, (2011).
- Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves J.A.P., de Melo J.C.P., da Silva Filho E.C. and Airoidi C., “Kinetics and thermodynamics of textile dye sorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp”, *Journal of Hazardous Materials*, 166: 1272–1278, (2009).
- Volesky B., “Biosorption: Application Aspects-Process Simulation Tools”, *Process Biochemistry*, 42:31-39, (2001)
- Xie J., Li C., Chi L. and Wu D., “Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water”, *Fuel*, 103: 480–485, (2013).
- Xu Y. and Lebrun R.E., “Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane”, *Separation Science and Technology*, 34: 2501-2519, (1999).
- Wahab M. A., Jellali S. and Jedidi N., “Ammonium biosorption onto sawdust: FT-IR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling”, *Bioresource Technology*, 101: 5070–5075, (2010).
- Weber Jr. W. J. and J. C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*”, 89: 31–59, (1963).
- Yan L., Xu Y., Yu H., Xin X., Wei Q. and Du B., “Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, 179: 244–250, (2010).

- Yang Y., Wyatt D.T. and Bahorsky M., “Decolorization of Dyes Using UV/H₂O₂ Photochemical Oxidation”, Chemical Engineering World, 30: 27-35, (1998).
- Yang Y., Wang G., Wang B., Li Z., Jia X., Zhou Q. and Zhao Y., “Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable Penicillium YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling”, Bioresource technology, 102.2: 828 - 834, (2011).
- Zaheer S., Bhatti H. N., Sadaf S., Safa Y. and Zia - ur - Rehman M., “Biosorption Characteristics Of Sugarcane Bagasse For The Removal Of Foron Blue E - BID From Aqueous Solutions”, Journal of Animal and Plant Sciences, 24: 272 - 279, (2014).
- Zeng G., Chen M. and Zeng Z., “ Shale gas: Surface water also at risk”, Biochemistry and Biotechnology, 498: 415-416, (2013).
- Zhao W., Tang Y., Xi J. and Kong J., “ Functionalized graphene sheets with poly(ionic liquid)s and high adsorption capacity of anionic dyes”, Applied Surface Science, 326: 276-284, (2015).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı : NUR GÜREL

Doğum Tarihi : 01/01/1991

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen	Özel Sanko Okulları	2004-2008
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012-2015

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. UZUNOĞLU D., GÜREL N., ÖZKAYA N. ve ÖZER A., Bakır(II) İyonlarının *Sargassum acinarum*'a Biyosorpsiyonunda Denge ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi/İstanbul, (2012).
2. UZUNOĞLU D., GÜREL N., ÖZKAYA N., ÖZER A., “The single batch biosorption of copper(II) ions on *Sargassum acinarum*”, Desalination and Water Treatment, 52: 1514 - 1523, (2013).
3. GÜREL N. ve ÖZER A., “Acid Blue 121 Boyarmaddesinin Ananas Meyvesi Yaprağına Adsorpsiyonu”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).
4. GÜREL N. and ÖZER A., “Removal of Methylene Blue from aqueous solution by biosorption onto pineapple leaf powder”, 7st International Conference on Desalination for Clean Water and Energy, Palermo/İtaly, (2015).