

**ORGANİK KÖKENLİ ATIKLAR İLE  
BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA DENGE,  
KİNETİK VE TERMODİNAMİK  
PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

**ESRA KÖYLÜ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

**ORGANİK KÖKENLİ ATIKLAR İLE  
BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA DENGE,  
KİNETİK VE TERMODİNAMİK  
PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

**ESRA KÖYLÜ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

Esra KÖYLÜ tarafından Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN danışmanlığında hazırlanan “Organik Kökenli Atıklar İle Boyarmadde Adsorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN



Yrd. Doç. Dr. Rükân GENÇ

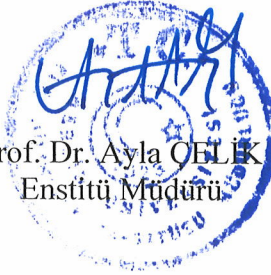


Yrd. Doç. Dr. Feridun DEMİR



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31./7./2015 tarih ve 2015-20/811 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü



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

## ORGANİK KÖKENLİ ATIKLAR İLE BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA DENGE, KİNETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Esra KÖYLÜ

### ÖZ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularından kaynaklanan Telon Blue AGLF boyarmaddesi (TB AGLF) ve Reactive Black 5 boyarmaddesi (RB 5)'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelenmiştir. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 3.0, sıcaklık 50°C, başlangıç TB AGLF derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimi 1 g/L olarak, hayvan gübresine adsorpsiyonunda ise optimum ortam koşulları başlangıç pH'ı 3.0, sıcaklık 30°C, başlangıç TB AGLF derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 50°C, başlangıç RB 5 derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda dengenin modellenmesi amacıyla verilere Langmuir ve Freundlich, izoterm modelleri uygulanmış; TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait denge ve hata analiz metodu verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edileceği sonucuna varılmıştır.

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu proseslerinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline çok iyi uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki veriler değerlendirilerek;  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Herbir boyarmadde-adsorbent sistemi için adsorpsiyonun istemli ( $\Delta G < 0$ ), TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi üzerine adsorpsiyonun endotermik ( $\Delta H > 0$ ), TB AGLF'nin hayvan gübresi üzerine adsorpsiyonunun ise ekzotermik ( $\Delta H < 0$ ) olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Ayçiçeği Küspesi, Haşhaş Küspesi, Hayvan Gübresi, Telon Blue AGLF, Reactive Black 5

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

## **DETERMINATION OF EQUILIBRIUM, KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DYE ADSORPTION ONTO ORGANIC WASTES**

**Esra KÖYLÜ**

### **ABSTRACT**

In this study, the adsorption of Telon Blue AGLF (TB AGLF) and Reactive Black 5 (RB 5) dye solutions from textile industry wastewater, onto sunflower pulp, poppy pulp and livestock manure were investigated in a batch system. The optimum adsorption conditions for TB AGLF adsorption onto sunflower pulp and poppy pulp were determined as 3.0 initial pH, 50°C temperature, 100 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration and for livestock manure was determined as 3.0 initial pH, 30°C temperature, 100 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration. For RB 5 adsorption onto sunflower pulp and poppy pulp optimum adsorption conditions were determined as 2.0 initial pH, 50°C temperature, 100 mg/L initial dye concentration and 1.0 g/L adsorbent concentration

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental data in order to express the equilibrium. It was concluded that Langmuir isotherm model best represented the adsorption data for TB AGLF and RB 5 adsorption onto sunflower pulp, poppy pulp and livestock manure.

It was determined that the processes of TB AGLF and RB 5 adsorption onto sunflower pulp, poppy pulp and livestock manure well fitted to pseudo second order kinetic model. Also, the internal and external diffusions were effective in the adsorption of TB AGLF and RB 5 adsorption onto each adsorbent.

The thermodynamic parameters such as  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  were determined by evaluating data at different temperatures for TB AGLF and RB 5 adsorption onto each adsorbent. It was concluded that each of dye-adsorbent system were spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), TB AGLF adsorption onto sunflower pulp, poppy pulp were endothermic ( $\Delta H > 0$ ), TB AGLF adsorption onto livestock manure were exothermic ( $\Delta H < 0$ ).

**Keywords:** Adsorption, Sunflower Pulp, Poppy Pulp, Livestock Manure, Telon Blue AGLF, Reactive Black 5

**Advisor:** Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımda; bilgi, öneri ve yardımlarının yanı sıra manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca örnek alacağım değerli tez danışmanım Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN'e,

Destek ve yardımlarını esirgemeyen tüm Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma, jürimde yer alma davetini kabul eden Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Öğretim Üyesi Sn. Yrd. Doç. Dr. Feridun Demir'e,

Çalışmalarımda gerekli olan adsorbentlerin temin edilmesini sağlayan Üresin Haşhaş Ürn. firma müdürü Sayın Abdulkadir ÜRESİN'e, Aves A.Ş. firmasında çalışan hem lisans hem yüksek lisans arkadaşım Kezban Meltem TURAN'a ve firmamız olan Sirkenli Tarım Ürn. Tic.ve San. A.Ş.'ye

Destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım ve dostum Nur GÜREL'e,

Lisans ve yüksek lisans dönemim boyunca destek ve yardımlarıyla yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU'na, Arş. Gör. Didem DEMİR'e, Arş. Gör. İsmail K. AKBAY'a,

Burada olmamı sağlayan ve benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili babam Ali KÖYLÜ ve sevgili kardeşim, arkadaşım, dostum İhsan KÖYLÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	<b>3</b>
2.1. ATIKSULAR .....	<b>3</b>
2.1.1. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri .....	<b>3</b>
2.2. BOYARMADDE .....	<b>10</b>
2.2.1. Boyarmadde Kimyası .....	<b>10</b>
2.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	<b>12</b>
2.2.3. Boyarmaddelerin Çevreye Etkisi .....	<b>15</b>
2.2.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri .....	<b>16</b>
2.3. ADSORPSİYON .....	<b>16</b>
2.3.1. Adsorpsiyonun Tanımı .....	<b>16</b>
2.3.2. Adsorpsiyon Türleri .....	<b>17</b>
2.3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	<b>17</b>
2.3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) .....	<b>18</b>
2.3.2.3. İyonik adsorpsiyon .....	<b>18</b>
2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	<b>19</b>
2.3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi .....	<b>20</b>
2.3.4.1. Langmuir izoterm modeli .....	<b>21</b>
2.3.4.2. Freundlich izoterm modeli .....	<b>23</b>
2.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....	<b>24</b>
2.3.5.1. Kütle aktarım modelleri .....	<b>25</b>
<i>Tanecik içi difüzyon modeli</i> .....	<b>25</b>
<i>Sınır tabaka difüzyon modeli (dış kütle aktarımı)</i> .....	<b>26</b>
2.3.5.2. Kinetik modeller .....	<b>26</b>

<i>Yalancı birinci mertebe kinetik model</i> .....	26
<i>Yalancı ikinci mertebe kinetik model</i> .....	27
2.3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	28
2.4. ADSORBENT .....	29
2.4.1. Adsorbent Tanımı ve Adsorbentlerin Özellikleri.....	29
2.4.1.1. Doğal adsorbentler .....	30
2.4.1.2. Yapay adsorbentler.....	31
<i>Endüstriyel atıklar</i> .....	31
<i>Tarımsal atıklar</i> .....	33
2.5. LİTERATÜRDE ADSORPSİYON İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	36
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>39</b>
3.1. KESİKLİ SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMASI.....	39
3.1.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbent Çözeltisinin Hazırlanması .....	39
3.1.2. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması .....	39
3.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleleri .....	40
3.1.4. Analiz Yöntemi .....	41
3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	41
3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	41
3.2.2. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi.....	42
3.2.3. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi .....	42
3.2.4. Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Oluşturulması ve Hata Analiz Modellerinin Uygulanması .....	42
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>44</b>
4.1. TB AGLF VE RB 5 BOYARMADDELERİNİN AYÇİÇEĞİ KÜSPESİ, HAŞHAŞ KÜSPESİ VE HAYVAN GÜBRESİNE ADSORPSİYONU.....	44
4.1.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi.....	44
4.1.1.1. Başlangıç pH'nın etkisi .....	44
4.1.1.2. Sıcaklığın etkisi .....	48
4.1.1.3. Adsorbent derişiminin etkisi .....	52
4.1.1.4. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi .....	54
4.1.2. İzoterm Modelleri.....	58



4.1.2.1. Langmuir izoterm modeli.....	58
4.1.2.2. Freundlich izoterm modeli .....	63
4.1.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	69
4.1.3.1. Yalancı birinci mertebe kinetik modeli.....	69
4.1.3.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli .....	73
4.1.3.3. Weber - Morris modeli.....	77
4.1.3.4. Sınır tabaka difüzyon modeli .....	81
4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi .....	85
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>89</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>92</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>100</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>101</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

<b>Çizelge 2. 1.</b> Sektör: Kimya sanayi (boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri) .....	6
<b>Çizelge 2. 2.</b> Sektör: Kimya sanayii (boya üretimi ve benzerleri) .....	6
<b>Çizelge 2. 3.</b> Sektör: Tekstil sanayii (açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye) .....	7
<b>Çizelge 2. 4.</b> Sektör: Tekstil sanayii (dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri) .....	7
<b>Çizelge 2. 5.</b> Sektör: Tekstil sanayii (pamuklu tekstil ve benzerleri) .....	8
<b>Çizelge 2. 6.</b> Sektör: Tekstil sanayii (yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri) .....	8
<b>Çizelge 2. 7.</b> Sektör: Tekstil sanayii (örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri) .....	9
<b>Çizelge 2. 8.</b> Sektör: Tekstil sanayii (halı terbiyesi ve benzerleri) .....	9
<b>Çizelge 2. 9.</b> Sektör: Tekstil sanayii (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri) .....	10
<b>Çizelge 2. 10.</b> Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar [15,16] .....	12
<b>Çizelge 2. 11.</b> Kullanım şekline göre boyarmaddelerin sınıflandırılması [17] .....	13
<b>Çizelge 2. 12.</b> Organik kökenli adsorbentler kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları .....	34
<b>Çizelge 2. 13.</b> Ayçiçeği küspesi kimyasal yapısı .....	35
<b>Çizelge 2. 14.</b> Bazı hayvansal gübrelerin kimyasal yapısı .....	36
<b>Çizelge 4. 1.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	46
<b>Çizelge 4. 2.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	47
<b>Çizelge 4. 3.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	50
<b>Çizelge 4. 4.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	50
<b>Çizelge 4. 5.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	53

<b>Çizelge 4. 6.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	53
<b>Çizelge 4. 7.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri.....	56
<b>Çizelge 4. 8.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri .....	57
<b>Çizelge 4. 9.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri .....	61
<b>Çizelge 4. 10.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri .....	62
<b>Çizelge 4. 11.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri .....	66
<b>Çizelge 4. 12.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri .....	67
<b>Çizelge 4. 13.</b> Ayçiçeği küspesinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları .....	68
<b>Çizelge 4. 14.</b> Ayçiçeği küspesinin RB 5'e adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları .....	68
<b>Çizelge 4. 15.</b> Haşhaş küspesinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları .....	68
<b>Çizelge 4. 16.</b> Haşhaş küspesinin RB 5'e adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları .....	68
<b>Çizelge 4. 17.</b> Hayvan gübresinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları .....	69
<b>Çizelge 4. 18.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri .....	72
<b>Çizelge 4. 19.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri .....	73

<b>Çizelge 4. 20.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri.....	76
<b>Çizelge 4. 21.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri .....	77
<b>Çizelge 4. 22.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri .....	80
<b>Çizelge 4. 23.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon modeli hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri.....	81
<b>Çizelge 4. 24.</b> TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda).....	84
<b>Çizelge 4. 25.</b> RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda).....	85
<b>Çizelge 4. 26.</b> TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler .....	87
<b>Çizelge 4. 27.</b> TB AGLF ve RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler .....	87
<b>Çizelge 4. 28.</b> TB AGLF hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	87

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

<b>Şekil 2. 1.</b> Sıcaklığın fiziksel ve aktifleştirilmiş adsorpsiyona etkisi .....	19
<b>Şekil 2. 2.</b> Bir çözeltide bulunan moleküllerin adsorbent tarafından adsorplanması işleminde gerçekleşen aşamalar .....	25
<b>Şekil 2. 3.</b> Atıksu arıtımında kullanılan adsorbentlerin pazar fiyatları (ABD\$/ton)..	32
<b>Şekil 3. 1.</b> Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyarmaddesinin molekül yapısı [63].....	40
<b>Şekil 3. 2.</b> Reactive Black 5 (RB 5) boyarmaddesinin molekül yapısı [63] .....	40
<b>Şekil 4. 1.</b> Başlangıç pH değerinin TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi ( $C_0$ : 100 mg/L; T: 25°C; $X_0$ : 1g/L).....	45
<b>Şekil 4. 2.</b> Başlangıç pH değerinin RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi ( $C_0$ : 100 mg/L; T: 25°C; $X_0$ : 1g/L).....	46
<b>Şekil 4. 3.</b> Sıcaklığının TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1g/L) .....	49
<b>Şekil 4. 4.</b> Sıcaklığının RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1g/L) .....	50
<b>Şekil 4. 5.</b> Adsorbent derişiminin TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C) .....	52
<b>Şekil 4. 6.</b> Adsorbent derişiminin RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C) .....	53
<b>Şekil 4. 7.</b> Başlangıç boyarmadde derişimlerinin TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1g/L) .....	55

**Şekil 4. 8.** Başlangıç boyarmadde derişimlerinin RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1g/L)..... 56

**Şekil 4. 9.** TB AGLF'nin, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)..... 59

**Şekil 4. 10.** TB AGLF'nin, haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)..... 59

**Şekil 4. 11.** TB AGLF'nin, hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)..... 60

**Şekil 4. 12.** RB 5'in, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)..... 60

**Şekil 4. 13.** RB 5'in, haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 61

**Şekil 4. 14.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)..... 64

**Şekil 4. 15.** TB AGLF'nin haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)..... 64

**Şekil 4. 16.** TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)..... 65

**Şekil 4. 17.** RB 5'in ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)..... 65

**Şekil 4. 18.** RB 5'in haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 66

**Şekil 4. 19.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 70

**Şekil 4. 20.** TB AGLF'nin haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 70

- Şekil 4. 21.** TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min) ..... 71
- Şekil 4. 22.** RB 5'in ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 71
- Şekil 4. 23.** RB 5'in haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 72
- Şekil 4. 24.** TB AGLF'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 74
- Şekil 4. 25.** TB AGLF'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 74
- Şekil 4. 26.** TB AGLF'in hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min) ..... 75
- Şekil 4. 27.** RB 5'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 75
- Şekil 4. 28.** RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 76
- Şekil 4. 29.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 78
- Şekil 4. 30.** TB AGLF'nin haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min) ..... 78

- Şekil 4. 31.** TB AGLF'nin hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min) ..... 79
- Şekil 4. 32.** RB 5'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 79
- Şekil 4. 33.** RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min) ..... 80
- Şekil 4. 34.** Ayçiçeği küspesinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli ..... 82
- Şekil 4. 35.** Haşhaş küspesinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli ..... 82
- Şekil 4. 36.** Hayvan gübresinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli ..... 83
- Şekil 4. 37.** Ayçiçeği küspesinin farklı RB 5 boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli ..... 83
- Şekil 4. 38.** Haşhaş küspesinin farklı RB 5 boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli ..... 84
- Şekil 4. 39.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliği ile elde edilen doğrular (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L) ..... 86
- Şekil 4. 40.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliği ile elde edilen doğrular (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L) . 86
- Şekil EK 1. 1.** TB AGLF boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği ..... 100
- Şekil EK 1. 2.** RB 5 boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği ..... 100



## SİMGELER ve KISALTMALAR

- $q_d$  : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- $q_t$  : t anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
- $C_d$  : Çözeltide adsorplanmadan dengede kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
- $b$  : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
- $Q^o$  : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
- $R_L$  : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü
- $C_o$  : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
- $K_f$  : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>)
- $n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
- $q_{max}$  : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
- $t$  : Zaman (min)
- $K_i$  : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min<sup>0.5</sup>)
- $C$  : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren sabit
- $k_1$  : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (min<sup>-1</sup>)
- $k_2$  : Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.min)
- $R$  : ideal gaz sabiti (J/mol.K)
- $T$  : sıcaklık (K, °C)
- $K_c$  : Adsorpsiyon denge sabiti
- $\Delta G$  : Serbest Gibbs enerji değişimi (J/mol)
- $\Delta H$  : Entalpi değişimi (J/mol)
- $\Delta S$  : Entropi değişimi (J/mol.K)
- $X_o$  : Adsorbent derişimi (g/L)

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri çeşitli organik maddeler, ağır metal iyonları, çözünmüş tuzlar ve özellikle de boyarmaddelerden kaynaklı arıtılması zor olan atıksulardır. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapılar, birden fazla çift bağlar ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi, boyarmaddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamaktadır ve biyolojik ayrışabilirliklerini daha da zorlaştırmaktadır. Meydana gelen kirlilik alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozmakta, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkilemekte bundan dolayı sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilemekte ve toksik olabilmektedir. Yapılan çalışmalar reaktif boyarmaddelerin yaklaşık % 90'ının biyolojik arıtım tesislerinden değişime uğramadan geçtiğini ve bir kısmının da anaerobik arıtımla yıkıma uğradığı fakat yıkım ürünlerinin toksik özellik taşıdığı belirlenmiştir. Bu nedenle atıksulardaki bu boyarmadde ve ağır metallerin alıcı ortama verilmeden önce çeşitli standartlara göre belirtilen düzeye indirilmesi gerekmektedir. Boyarmaddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan en etkin yöntemlerden birinin adsorpsiyon olduğu birçok çalışmada ifade edilmiştir [1-3].

Adsorpsiyon prosesleri, atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkinliğinin yanı sıra ucuz ve kolay uygulanabilir olması açısından tercih sebebidir [4]. Aktif karbon, atıksulardaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan adsorbent olmasına rağmen ekonomik değildir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda ucuz ve doğrudan kullanılacak adsorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla lignin, selüloz ve protein içerikli tarımsal yan ürün ve atıkların düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilceği belirtilmiştir. Bu amaçla şeker pancarı küspesi [5], buğday kepeği [6] ve artık tahıl [7] gibi tarımsal yan ürünlerin adsorbent olarak tekstil atıksularından boyarmadde gideriminde iyi birer adsorplayıcı oldukları yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde oldukça sık kullanılan Telon Blue AGLF ve Reactive Black 5 boyarmaddelerinin tarımsal yan ürün olan ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi ile adsorpsiyonu kesikli bir sistemde

gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon verimi üzerine, başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi ve adsorbent derişimi etkisi incelenmiş; her bir çalışmaya ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Literatürde günümüze kadar yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde, organik kökenli adsorbentler kullanılarak yapılan atıksulardan renk giderim çalışmalarında düşük derişimlerde çalışıldığı görülmektedir. Gerçek atıksularda farklı tür, sayı ve yüksek derişimlerde boyarmaddeler yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında literatürde rastlanmayan farklı türde boyarmaddeler kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylece literatürde gözlemlenen önemli boşluk, yapılan deneysel çalışmalar neticesinde ulaşılan verilerin yayımlanması ile doldurulacaktır böylelikle dünya literatürüne önemli bir katkı sağlanmış olacaktır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. ATIKSULAR

#### 2.1.1. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde, su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ya da dolaylı yollarla biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozunmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması şeklinde tanımlanmıştır [8].

Atıksu ise, 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 alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak ifade edilmiştir [8].

Atıksular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe sebep olur. Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atıksu, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak artırır. Bu nedenle oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa, nikel, bakır gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atıksuda kimyasal kirliliğe sebep olan unsurlardır. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Endüstriyel atıksulardaki bazı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma genellikle geri dönüşü olmayan bir nitelik

taşımaktadır. Atıksulardaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atıksular olmak üzere iki tür atıksu kaynağı vardır [9].

Yüzeysel suların kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı ortam olarak kullanılması ile doğal dengele getirebilecek kirlilik türleri, bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlıların sebep olduğu hijyenik kirlenme, boyarmaddelerin de içinde bulunduğu endüstri atıkları, organik maddelerden kaynaklanan kirlenme, yağlar, petrol ve türevlerinden kaynaklanan kirlenme, radyoaktif kirlilik, zirai kimya endüstrileri ve atık ısıdan kaynaklanan kirlenme olarak sınıflandırılabilir [9,10].

Su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olan bu kirleticileri içeren atıksuların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını geri kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel (mekanik), kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada uygulanabilir [9, 10].

Fiziksel yöntemler: Genel olarak fiziksel işlemler sayıca fazladır. Atıksuyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak için hazırlanan yöntemlerdir. Bu yöntemler çöktürme (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon), nötralleştirme, eleme, öğütme gibi fiziksel işlemleri içermektedir.

Biyolojik yöntemler: Biyolojik arıtım, atıksu içindeki çözülmüş ya da asılı organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Organik kirleticilerin parçalanarak zararsız maddelere dönüştürülmesi genellikle inaktif (ölü) mikroorganizmalar sayesinde gerçekleştirilmektedir. Biyosorpsiyon bu amaçla atıksu arıtımında kullanılan en önemli yöntemdir.

Kimyasal yöntemler: Kimyasal arıtım atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Bu yöntemde mekanik arıtma ile çöktürülmesi ve giderilmesi mümkün olmayan maddelerin çeşitli kimyasal maddeler yardımıyla çökmeleri sağlanır. Kimyasal çöktürme, klorlama, adsorpsiyon ve ozonlama başlıca kullanılan kimyasal yöntemlerdir [11, 12].

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan bir diğer yöntemlerdir [12].

Endüstriyel faaliyetlerin sebep olduğu kirliliklerin önemli kısmını zehirli ağır metaller ve boyarmaddeler oluşturmaktadır. Boyarmaddelerin, çeşitli endüstrilerde (tekstil, plastik, deri, kozmetik vb.) kullanım alanlarının artması, oluşan atıksuların renk yükünün artmasına sebep olmaktadır. Bu atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozmakta ve sucul yaşamda tahribata neden olmaktadır. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atıksuların insan sağlığı üzerinde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır [13].

Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel bir atıksuda 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 atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarjı, ilgili su kütlelerinde ışık geçirgenliğinin azalmasına bağlı olarak fotosentetik aktiviteleri olumsuz etkilemekte ve zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen derişimini azaltmaktadır. Aynı zamanda boyarmaddelerin ve yan ürünlerinin doğaya zehirli etkileri ve insanlar üzerindeki mutajenik ve kanserojenik etkilerinden dolayı arıtılmaları zorunludur. Bu sebeple, çözünmüş organik katı madde (ÇOK), askıda katı madde (AKM) gibi kirletici parametrelerin yanı sıra renk parametresinin de kirletici 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 yaşayanlara çok olumsuz etki yaratmaktadır.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından uzun yıllardır sürdürülen çalışmalar neticesinde 2011 yılı içerisinde renk parametresine yönelik olarak Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde düzenleme yapılarak deşarj standardı getirilmiştir. İlgili yönetmeliğin tekstil endüstrisi ile ilgili olan son hali Çizelge 2.1 - 2.9'da verilmiştir [14].

**Çizelge 2. 1.** Sektör: Kimya sanayi (boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	150
Krom (Cr <sup>+6</sup> )	(mg/L)	0.5	0.3
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0.2
Çinko (Zn)	(mg/L)	4	3
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	1
Demir (Fe)	(mg/L)	30	
Toplam siyanür (CN <sup>-</sup> )	(mg/L)	2	1
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	6	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 2.** Sektör: Kimya sanayii (boya üretimi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	150
Askıda Katı Madde (Akm)	(mg/L)	60	40
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	3	-
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 3.** Sektör: Tekstil sanayii (açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	350	240
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	
Serbest klor	(mg/L)	0.3	
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 4.** Sektör: Tekstil sanayii (dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	140	100
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			



**Çizelge 2. 5.** Sektör: Tekstil sanayii (pamuklu tekstil ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	200
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 6.** Sektör: Tekstil sanayii (yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	400	300
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Yağ ve gres	(mg/L)	200	100
Balık biyodeneyi (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 7.**Sektör: Tekstil sanayii (örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 8.** Sektör: Tekstil sanayii (halı terbiyesi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Askıda katı madde (AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

**Çizelge 2. 9.** Sektör: Tekstil sanayii (sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Çinko (Zn)	(mg/L)	12	10
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9
<b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)</b>	(Pt-Co)	280	260
Renk			

## 2.2. BOYARMADDE

### 2.2.1. Boyarmadde Kimyası

Cisimlerin renklendirilmesi "boyamak" kelimesiyle ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denir. Konuşma dilinde çoğu zaman boya ve boyarmadde kelimeleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük aynı anlamalı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça ya da boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın ve yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır (örn. sülyen, ultramin vb.). Ancak organik yapıda da olabilirler (örn. ftalosiyanınlar vb.), ve uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

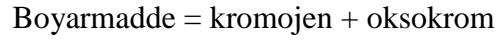
Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirilmesinde uygulanan maddelere ise 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren ya da renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme işlemi boya ile yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde,

cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz halini alamaz.

Organik boyarmadde endüstrisi, ürünler için gerekli hammaddelerin çokluğu nedeniyle, kimya endüstrisinin her bölümü ile yakından ilişkilidir. Bunun yanısıra boyarmadde endüstrisi genel olarak aşağıdaki kimyasal maddeleri fazla miktarda kullanır:

- Asidler: Nitrik, sülfürik, hidroklorik, hidrosiyanik, asetik, formik vb.
- Alkaliler: Sud kostik, soda, amonyak, kireç, potasyum hidroksit, alkilaminler.
- Tuzlar: Sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum siyanür, bakır sülfat, potasyum klorür, alüminyum klorür, sodyum hidrosülfid vb.
- Diğer kimyasallar: Klor, brom, iyot, hidrojen, alkol, metanol, formaldehit, asetilen, demir, kükürt vb.

Organik boyarmadde molekülünde, belirli bir miktar doymamışlık bulunur ve bunun bir kısmı aromatik halka şeklindedir. Kimyasal yapı ile renk arasında çok sayıda bağıntı kurulmuştur. Genel olarak:



Şeklinde yazılabilir. Kromojen, kromofor olarak adlandırılan bir grup bulunduran aromatik bir yapıdır. Kromofor renk veren anlamındadır ve aşağıdaki kimyasal gruplar tarafından gösterilir:

1. Nitroso grubu:  $-\text{NO}$  (veya  $=\text{N}-\text{OH}$ )
2. Nitro grubu:  $-\text{NO}_2$  (veya  $=\text{NO}-\text{OH}$ )
3. Azo grubu:  $-\text{N}=\text{N}-$
4. Etilen grubu:  $\text{C}=\text{C}$
5. Karbonil grubu:  $\text{C}=\text{O}$
6. Karbon-azot grubu:  $\text{C}=\text{NH}$  ve  $-\text{CH}=\text{N}-$

## 7. Kükürt grubu: C=S ve C-S-S-C

Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır. Bu kromofor gruplar indirgenme özelliğine sahiptir ve eğer bu gerçekleşirse, elektron rezonansının ortadan kaldırılması sebebiyle renk çok kez kaybolur [15].

### 2.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Çizelge 2.10 ve 2.11'de kimyasal yapısına göre ve kullanış yerlerine göre boyarmaddeler yer almaktadır.

**Çizelge 2. 10.** Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar [15,16]

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya = N-OH)
Nitro grubu	-NO <sub>2</sub> (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-C

**Çizelge 2. 11.** Kullanım şekline göre boyarmaddelerin sınıflandırılması [17]

Sınıf	Başlıca Uygulanan Maddeler	Uygulama Metodları
Asit	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep ve deri	Genelde nötrden asidik boya banyoları ile
Azoik içerikte ve düzende	Pamuk, yapay ipek, selüloz asetat ve polyester	
Bazik	Kağıt, modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Asidik boya banyosundan uygulanır
Direkt	Pamuk, yapay ipek, kağıt, deri ve naylon	Nötr veya çok az alkali banyosundan (eklenmiş elektrolit içeren) uygulanır
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı yayılımı veya düşük ısıda taşıma yöntemi: desteklenerek pişirilir veya ısıyla sabitlenir.
Flüoresan parlaklık verici	Sabunlar ve deterjanlar, tüm lifler, yağlar, boyalar ve plastikler	Solüsyon, yayılım veya bir kütle içerisinde askıda halde
Yiyecek, içki ve kozmetik	Yiyecekler, içecekler ve kozmetikler	
Mordant	Yün, deri, oksitlenmeyen alüminyum	Krom tuzları ile birleşme
Oksidasyon bazlı	Saç, kürk ve pamuk	Aromatik aminler ve fenollerin madde üzerinde okside olması
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Isı ve pH etkisi altında lif üzerindeki fonksiyonel grubun boyanın aktif tarafıyla kovalent bağ oluşturması.
Çözünen	Plastik, benzin, vernik ve cilalar, cam boyaları, mürekkep, hayvansal ve fosil kaynaklı yağlar	Substrat içerisinde çözülme
Sülfür	Pamuk ve yapay ipek	Bir tank içerisinde aromatik maddeye sodyum sülfid eklenir ve çözülmez sülfüre oksitlenir.
Vat	Pamuk, yapay ipek, yün	Suda çözülmeyen bu boyalar sodyum hidrojen sülfür ile çözülebilir hale gelir, lif üzerinde biter ve yeniden oksitlenir.

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir [18]. Buna göre boyarmaddeler:

1) Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

a) Suda Çözünen Boyarmaddeler

- i. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- ii. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
- iii. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

b) Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

- i. Substratta çözünen boyarmaddeler
- ii. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- iii. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- iv. Polikondensasyon boyarmaddeleri
- v. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- vi. Pigmentler

2) Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

a) Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

b) Asit Boyarmaddeleri

c) Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)

d) Mordan Boyarmaddeler

e) Reaktif Boyarmaddeler

f) Küpe Boyarmaddeler

g) İnkışaf Boyarmaddeler

h) Metal kompleks Boyarmaddeler

i) Dispersiyon Boyarmaddeler

j) Pigment Boyarmaddeler

3) Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

a) Azo Boyarmaddeleri

b) Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri

c) Polimetin Boyarmaddeleri

d) Arilmetin Boyarmaddeleri

e) Azo Annulen Boyarmaddeleri

f) Karbonil Boyarmaddeleri

g) Kükürt Boyarmaddeleri [19, 20, 21].

### 2.2.3. Boyarmaddelerin Çevreye Etkisi

Günümüz spesifik kirleticilerinden biri de sentetik boyarmaddelerdir. Boyarmaddeler, tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük miktarlarda kullanımı bile renkli atıksu oluşturmaktadır.

Tekstil endüstrisi ülkemizde en hızlı gelişen önemli sanayi dallarından biridir. Bu endüstri çok çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözülmüş ve değişik yapıda boyarmaddeleri içerdiğinden KOİ, toplam organik karbon ve renk değerleri oldukça yüksektir.

Aşırı miktarda renk ve toksidite özelliği gösteren bu atıksular uygun metotlarla arıtılmadığı takdirde deşarjı ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyarmaddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bununla birlikte atıksudan nehirlere geçen rengin günışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır [22].



#### 2.2.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Atıksulardan renk giderimi için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı çok sayıda proses geliştirilmiştir: Fizikokimyasal flokülasyon, elektroyüzdürme,  $Fe^{2+}/Ca(OH)_2$  ile flokülasyon, membran filtrasyonu, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal yıkım, iyon değişimi, irradiasyon, çöktürme, ozonlama ve adsorpsiyon bunların başlıcalarıdır [23, 24, 25]. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır.

Boyarmaddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olarak üretilmeleri nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde tek başına yetersiz olarak bilinmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının BOİ/KOİ oranının düşük olması, klasik biyolojik yöntemlerle atıksuyun bileşenlerinin bozundurulmasının oldukça güç olduğunun bir göstergesidir [26, 27]. Bu durumda biyolojik ve fizikokimyasal işlemlerin birlikte uygulanması daha iyi giderim sağlayabilir fakat yöntemin işlem maliyeti ve zararlı atık çamurların oluşumu artar.

Adsorpsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorbent madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit, odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbentler de adsorpsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyetinin yüksek olması adsorbentin periyodik olarak yenilenmesini gerektirmektedir. Bu da işletim maliyetini artırır [29]. İşlem maliyetini azaltmak ve verimli renk giderimi sağlamak amacıyla birçok araştırmacı aktif karbon yerine geçebilecek ucuz adsorbentlerle boya giderimi ile ilgili çalışmalar yapmıştır [30, 31, 32, 33, 34].

### 2.3. ADSORPSİYON

#### 2.3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorplayıcı yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükselirse, adsorplayıcı daha fazla miktarda madde adsorplayabilir. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de benzer durum geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, sıcaklık, adsorplanacak maddenin doğasına ve çözeltideki derişimine bağlıdır.

Gazların ve sıvıların (çözeltideki) adsorpsiyonunda, üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi, adsorplanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (Film difüzyonu), ikincisi ise adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır (Gözenek difüzyonu). Son basamakta ise, adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle son basamak çok hızlıdır.

Sıvıların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekiminden, Van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır [35].

### 2.3.2. Adsorpsiyon Türleri

Dikkatle cilalanmış yüzeyler bile mikroskopla bakıldığında düz değildir; yüzey boyunca değişen bölgelerde çukur ve tümsekler içerirler. Bu düzensizlikten yüzeyde tek başına kalan kuvvet alanları sorumludur. Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelir. İlgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir [36].

#### 2.3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

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

### 2.3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katıarasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyondaki adesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondakinden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir (EA, 5-100 kcal/mol aralığında) ve aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyonunkinden büyük, gaz-faz molekülleri içeren bir reaksiyonunkinden düşüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. İki çeşit kemisorpsiyon tanımlanır. 'Aktifleştirilmiş' kemisorpsiyonda hız sıcaklıkla Arrhenius eşitliğine benzer bir şekilde değişir. 'Aktifleştirilmemiş' kemisorpsiyonise o kadar hızlı oluşur ki, EA  $\approx 0$  olarak düşünülebilir. Herhangi bir gaz ile katıarasında önceleri aktifleştirilmemiş, prosesin ilerleyen basamaklarında ise aktifleştirilmiş kemisorpsiyonun görülmesi sık karşılaşılan bir durumdur. Kemisorpsiyon yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında önem kazanır. Kemisorpsiyonun bir önemli özelliği de tek tabakadan sonra etkisini yitirmesidir. Bu kısıtlamanın nedeni molekülleri yüzeyde tutan değerk kuvvetlerinin uzaklıkla azalmasıdır.

### 2.3.2.3. İyonik adsorpsiyon

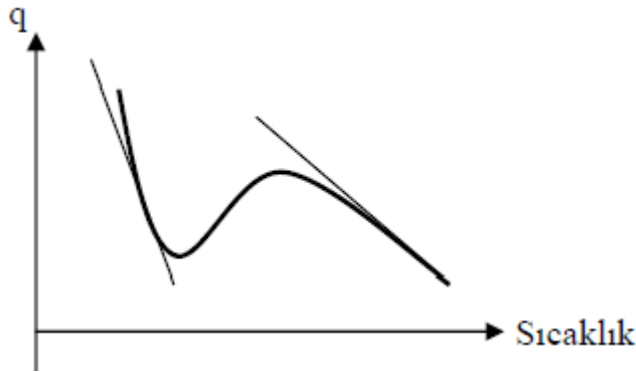
Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve 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 stokiyometrik 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 [37].

### 2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler ortam sıcaklığı ve pH'sı, adsorbent ve adsorplananın başlangıç derişimi, karıştırma hızı, adsorplanan ve adsorbentin özellikleridir [37].

**i) Ortam sıcaklığının etkisi:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Şekil 5.3.1'de adsorplanan miktar (fiziksel ve kimyasal) ile sıcaklık arasındaki nicel ilişki gösterilmektedir. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel asorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşır. Sıcaklık arttığında, aktiveştirilmiş 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, aktiveştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri prosesi yavaşlatır ve adsorplanan miktar bir minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktiveştirilmiş prosesin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir [38].



Şekil 2. 1. Sıcaklığın fiziksel ve aktiveştirilmiş adsorpsiyona etkisi

**ii) pH:** Ortam pH'ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Mikroorganizmalar tarafından boyarmadde adsorpsiyonunun genelde asidik pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna neden olarak artan hidronyum iyonu derişimi ile mikroorganizma yüzeyi üzerindeki negatif yüklerin nötralizasyonu gösterilebilir. Diğer taraftan mikroorganizma hücre duvarındaki proteinlerin izoelektrik pH'ları 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:** Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihl olarak adsorplanırlar.

**v) Polarite:** Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Yani polar bir çözünen polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

#### 2.3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünenin adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin relatif veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir. Çözünenin seçici adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sıvının çözünen derişimi başlangıç değerinden belli bir derişimine kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [39].

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözültide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine ( $C_d$ ) karşı birim adsorplayıcı ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı ( $q_d$ ) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Hazırlanan izoterm eğrileri sayesinde etkin ayırma sağlanıp sağlanmadığı; hangi adsorbentin daha verimli olduğu anlaşılır. Adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için birçok matematiksel ifade geliştirilmiştir.

#### 2.3.4.1. Langmuir izoterm modeli

Tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

- 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.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre Langmuir İzoterm Modeli, Eşitlik 2.3.4.1 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.3.4.1)$$

Burada,

$q_d$  : Denge de adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

$C_d$  : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

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

$Q^0$  : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)'dır.

Langmuir izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.3.4.1'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.3.4.2 kullanılmaktadır:

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0 * b * C_d} + \frac{1}{Q^0} \quad (2.3.4.2)$$

$1/C_d$ 'e karşı  $1/q_d$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasında  $Q^0$  ve  $b$  değerleri belirlenir.  $Q^0$  ve  $b$ 'nin büyüklüğü yüksek adsorbsiyon kapasitesine işaret eder.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü ( $R_L$ ) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $R_L$  sabiti Eşitlik 2.3.4.3 yardımıyla belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [40].

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0} \quad (2.3.4.3)$$

Burada,

$R_L$  : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü,

$C_0$  : En büyük başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L),

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

#### 2.3.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan adsorpsiyon için tanımlanan en eski bağıntılardan biridir. Freundlich izoterm modeline göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir.

Bu varsayımlara göre Freundlich İzoterm Modeli, Eşitlik 2.3.4.4 ile ifade edilmektedir:

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (2.3.4.4)$$

Burada,

$K_f$  : Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>,

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu,

$1/n$  : Adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)'dür.

Freundlich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.3.4.4'ün doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.3.4.5 kullanılmaktadır:

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_d) \quad (2.3.4.5)$$

Eşitlik 2.3.4.5'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.

$K_f$  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 [41].

Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [42].



### 2.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Çözültiden adsorpsiyon sisteminde adsorbent-adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve bu süre, adsorbent-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorbentin adsorplanan ile doygunluğa eriştiği ana kadar geçen süre yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözültiden adsorpsiyon yönteminde etkin adsorbent seçilirken adsorbentin doygunluğa ulaşma süresi önemli bir parametredir .

Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi öncelikle bu işlemin modellenmesi ve endüstriyel tasarımlar için gerekli bilgiler olan; adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hız sabiti gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır.

Bir çözeltide bulunan moleküllerin kesikli sistemde adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana aşama vardır. Bunlar;

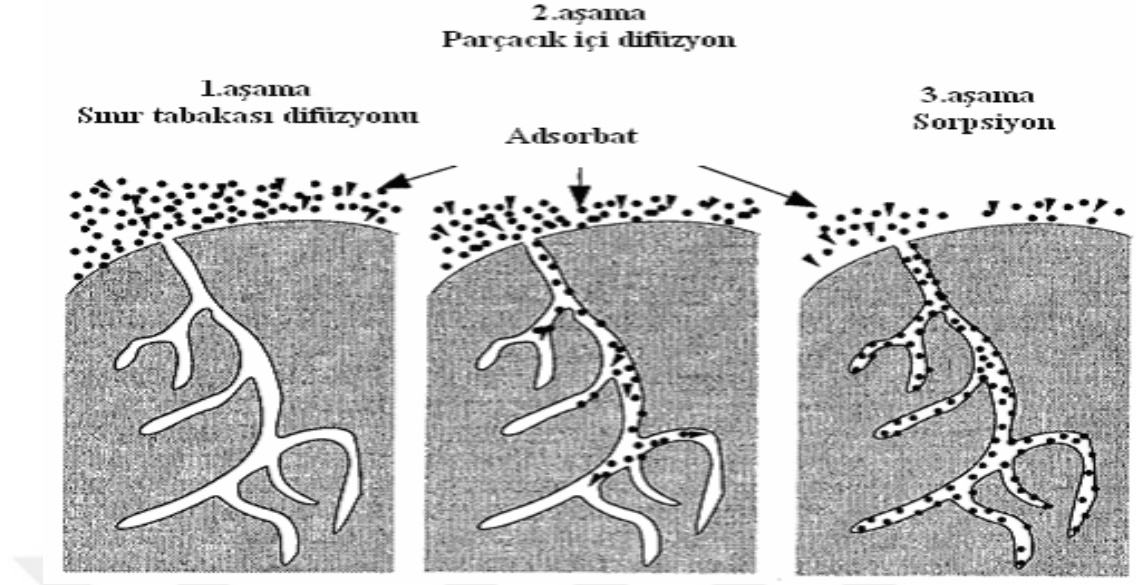
**1. Yığın çözelti aktarımı:** Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak madde adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

**2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu:** Film tabakasına gelen adsorplanacak madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

**3. Tanecik içi difüzyon:** Adsorplanacak madde adsorbentin gözeneklerine hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

**4. Adsorpsiyon:** Adsorplanacak maddenin adsorbentin gözenek içine tutunmasıdır.

Eğer; adsorplanacak maddenin fazı hareketsizse 1. aşama en yavaş ve hızı belirleyen basamaktır. Fakat akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar. Bu durumda, hızı tayin eden basamaklar 2. ve 3. aşamalar olmaktadır. 2. Aşama adsorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında ve 3. aşamaysa adsorpsiyon prosesinin geri kalan kısmında olması nedeniyle 3. aşama hızı doğrudan etkiler [43].



**Şekil 2. 2.** Bir çözeltide bulunan moleküllerin adsorbent tarafından adsorplanması işleminde gerçekleşen aşamalar

Adsorpsiyon üzerinde etkin mekanizmayı araştırmak ve dış ve iç kütle aktarım etkilerini belirlemek amacıyla kütle aktarım ve kinetik modeller için eşitlikler geliştirilmiştir. Bunlar:

- 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

şeklinde sıralanmaktadır.

#### 2.3.5.1. Kütle aktarım modelleri

##### *Tanecik içi difüzyon modeli*

Tanecik içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve Eşitlik 2.3.5.1 ile ifade edilmektedir:

$$q_t = K_i * t^{0.5} + C \quad (2.3.5.1)$$

Burada;

t : Zaman (min)

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

C : Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren bir sabittir.

Adsorpsiyon işlemine tanecik içi difüzyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla,  $t^{0.5}$ 'e karşı  $q_t$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış kütle aktarımının olduğunu gösteren C sabiti belirlenir [44].

#### *Sınır tabaka difüzyon modeli(dış kütle aktarımı)*

Adsorpsiyon prosesinin başlangıcında ( $t=0$  anında), boyarmadde veya ağır metal iyonlarının yüzey derişimini ifade eden  $C_s$ 'nin ihmal edilmesi prensibine dayanan model, Sınır Tabaka Difüzyon Modeli olarak ifade edilmektedir. Çözünen madde derişiminin zamanla değişimi, sıvı-katı kütle aktarım katsayısı  $\beta_L(\text{cm/min})$ 'ye bağlı olduğunu ifade eden Eşitlik 2.3.5.2'de verilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L * S * (C - C_s) \quad (2.3.5.2)$$

C : t anında biyosorbent yüzeyindeki çözünen derişimi (mg/L)

$C_0$ :  $t=0$  anında biyosorbent yüzeyindeki çözünen derişimi (mg/L)

$C_s$ : Biyosorbent yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi(mg/L)

S : Kütle aktarımı spesifik yüzey alanı( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$t=0$  anında,  $C=C_0$  ve  $C_s=0$  olduğu kabulüyle Eşitlik 2.3.5.2 ifadesi, Eşitlik 2.3.5.3 şeklinde sadeleştirilmiştir.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L * S \quad (2.3.5.3)$$

#### 2.3.5.2. Kinetik modeller

##### *Yalancı birinci mertebe kinetik model*

Lagergren (1898), katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden bir eşitlik önermiştir. Lagergren eşitliği,

(Eşitlik 2.3.5.4), sıvı faz adsorpsiyonu kinetiğinde yaygın olarak kullanılan hız eşitliğidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (2.3.5.4)$$

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303 \quad (2.3.5.5)$$

Burada,

$q_d$  : Denge anında birim adsorbent kütlede adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

$q_t$  : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlede adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

$k_1$  : Hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ ),

$t$  : Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.3.5.5'e göre  $t$ 'ye karşı  $\log(q_d - q_t)$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik  $q_d$  değeri ve  $k_1$ , hız sabiti belirlenir [45].

#### *Yalancı ikinci mertebe kinetik model*

Yalancı ikinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin etmektedir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli Eşitlik 2.3.5.6 ile gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \quad (2.3.5.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.3.5.7)$$

Burada,

$k_2$  : Hız sabiti (g/mg.min),

$t$  : Temas süresidir (min)'dir.

Eşitlik 2.3.5.7'e göre; t'ye karşı t/q<sub>t</sub> grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q<sub>d</sub> değeri ve k<sub>2</sub>, hız sabiti değeri belirlenir [45].

### 2.3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklar [33]. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) denir. Entalpi değişimi, adsorpsiyon prosesinde girenlerin ve ürünlerin belli koşullardaki entalpilerine bağlıdır. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi ısı alan (endotermik) bir procestir. Entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ısı veren (ekzotermik) bir procestir.

Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemekte kullanılır.  $\Delta G$  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 ( $\Delta S$ ) adsorplanacak maddenin adsorbente olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif  $\Delta S$  değeri katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir. Negatif  $\Delta S$  değeri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın stabil olduğunu gösterir.

Sabit koşullar altında, bir adsorpsiyon prosesinde molar Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) Eşitlik 2.3.6.1 ile belirlenmektedir:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (2.3.6.1)$$

$$K_c = q_d / C_d \quad (2.3.6.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.3.6.3)$$

Burada;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

K<sub>c</sub> : Adsorpsiyon denge sabiti,

$q_d$  : Denge de birim adsorbent üzerine adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g),

$C_d$  : Denge de çözültide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)'dir.

Yukarıdaki Eşitlikler kullanılarak,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri Eşitlik 2.3.6.4 ile gösterilen Van't Hoff eşitliği ile belirlenmektedir:

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (2.3.6.4)$$

Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde; denge sabiti değerleri  $1/T$  değerlerine karşı  $\ln K_c$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden sırasıyla  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri belirlenir [46].

## 2.4. ADSORBENT

### 2.4.1. Adsorbent Tanımı ve Adsorbentlerin Özellikleri

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbentin seçilmesi gereklidir. Uygun adsorbent, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek; yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbenttir. Adsorbentin kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbata ve adsorpsiyonu ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbentin temel özelliğibirim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını arttırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu nedenlere bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal

bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Bir adsorplayıcının endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için;

- Kolay bulunabilmesi
- Ucuz olması
- Tekrar kullanılabilir olması
- Kimyasal tepkimelere girmemesi
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması
- Adsorpsiyonu istenen sıvılara ve gazlara karşı adsorpsiyon

kapasitesinin yüksek olması

- Ayrılması istenen maddeye karşı seçicilik göstermesi gerekmektedir

Endüstride farklı kullanım amaçlarına hizmet eden çok sayıda adsorbent çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak adsorbentler iki gruba ayrılabilir.

1. Doğal adsorbentler (kömür, kitosan, moleküler elek (zeolit), kil, selüloz v.b)
2. Yapay adsorbentler (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler v.b)

#### 2.4.1.1. Doğal adsorbentler

Doğal adsorbentler;

- Kolay elde edilebilen maddelerdir.
- Önişlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorbent türüdür
- Maliyeti azdır
- Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararları azdır
- Dezavantajı ise her materyale uygulanamayışıdır

Doğal adsorbentlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

*Kömür:* Kömür, yeraltındaki bitki artıklarının, çok uzun bir süre içinde, sıcaklık ve basıncın etkisiyle çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucunda oluşan kompleks ve heterojen bir katıdır. Yapısındaki fonksiyonel

grupların çeşitliliği sebebiyle çeşitli adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı söz konusudur.

*Kitosan*: Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir.

*Zeolit*: Doğal kristal aminosilikatlardır. Stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir.

*Selüloz*: Yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır.

*Kil*: Doğada bol miktarda bulunan minerallerdir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlarıdır [47].

#### 2.4.1.2. Yapay adsorbentler

Yapay adsorbentler, maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilen maddelerdir. Bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar (kül, atık çamur, talaş v.b.) dışında belli başlı birkaç yapay adsorbent şu şekilde sıralanabilir:

*Aktif karbon*: Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında en önemlisidir.

*Silika jel*: Endüstride genelde kurutma proseslerinde kullanılır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, düşük rejenerasyon enerjisi ihtiyacı en önemli avantajlarıdır.

*Aktif alümina*: Bir cins alüminyum oksit olup, hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.

*Reçine*: İçme suyu arıtma, su yumuşatma, demineralizasyon proseslerinde kullanılacak olan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerdir.

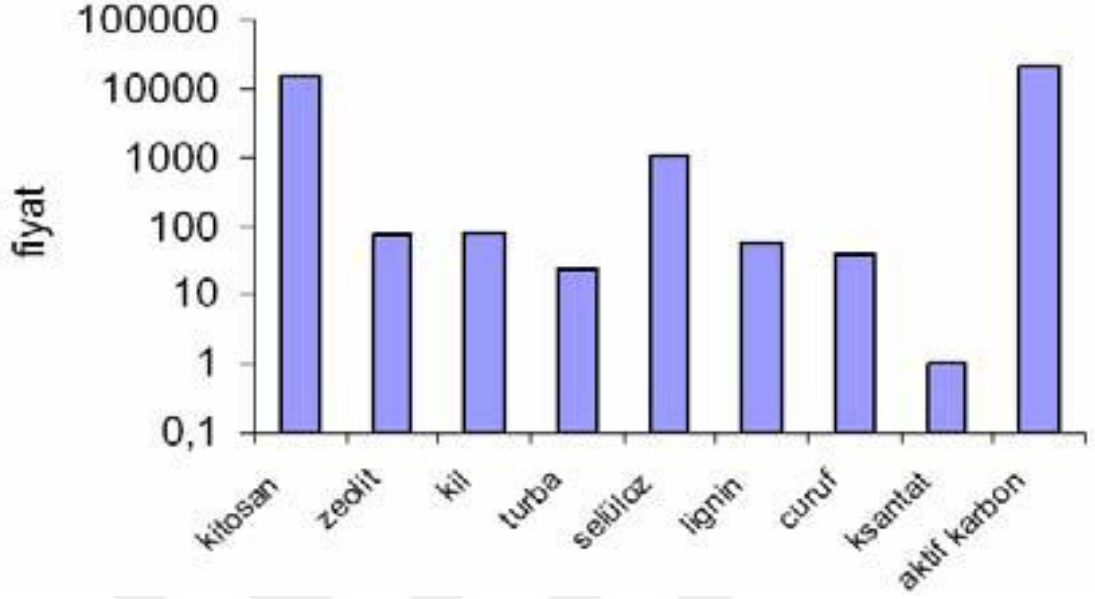
#### *Endüstriyel atıklar*

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilir özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Şekil 2.3'de de görüldüğü gibi diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır.

*Kül*, Hindistan'da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim kapasiteli en ucuz adsorbentlerden



biridir[48]. Kül pH=8.0'de 1.39 mg Cu<sup>2+</sup>/g adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Sıcaklığın yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



**Şekil 2. 3.** Atıksu arıtımında kullanılan adsorbentlerin pazar fiyatları (ABD\$/ton)

*Uçucu küller*, termik santrallerin katı atığı olup, ağır metallerin gideriminde etkin sonuçlar sunan en ucuz adsorbentlerden biridir. Eren ve arkadaşları, termal güç tesisinin katı atığı olan uçucu külleri kullanarak sulu çözeltilerdeki reaktif Chemactive D Black N giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi ortamın doğal başlangıç pH'inde (pH = 5.40)  $Q_0 = 6.75$  mg/g olarak bulunmuştur[28].

*Atık çamur*, gübre endüstrisinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür. Yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerden Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Cr<sup>2+</sup> giderildiği gözlenmiştir. Yine deniz ürünleri üretiminde oluşan atık çamur ile Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> ile giderilmiş, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 20,97 ve 15,73 mg/g olarak bulunmuştur.

*Lignin*, kağıt endüstrisi atıksuyunda ekstraksiyon işlemi ile elde edilir. Ligninin Pb<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur.

*Ocak cürufu*, çelik üretiminde yan üründür ve ağır metalleri adsorplamada kullanılan ucuz adsorbentlerden biridir. 1996'da ocak cürufu kullanılarak Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri

şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentın iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

*Talaş*, marangoz atölyelerinden elde edilir. Taty-Costodes ve arkadaşları, talaş ile  $Cd^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada giderim verimleri  $Cd^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  için sırasıyla % 96 ve % 98 olarak belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada talaşın, bakır gideriminde iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesi 13,80 mg/g olarak bulunmuştur [47].

### *Tarımsal atıklar*

Son yıllardaki çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin/atıkların alternatif bir adsorbent veya aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde olabileceği yönündeki eğilimi artırmıştır. Bu ise, bu atıkların yüksek karbon içeriğine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Bitkilerin hücre duvarı 4:3:3 oranında selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır. Bu yapı birimlerinde özellikle selüloz yeryüzü bitki örtüsünün temel organik yapısının yaklaşık 1/3'ünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde, her yıl yaklaşık 33.124,1010 ton  $CO_2$ 'in % 6'si selüloza dönüşmektedir. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan selülozlu tarımsal atıkların doğada parçalanabilirlikleri çok düşük olduğu için selülozlu atıklar çoğu kez bir kirlilik kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Oysa büyük miktarlarda ortaya çıkan ve çoğu zaman giderilmesi problem olan bu tür atıklar, kullanılabilir bir hammadde olarak değerlendirmek gerekir. Bu tür tarımsal atıkların karbon adsorbent üretiminde kullanılması bu tür yaklaşımlardan biridir.

Tarımsal yan ürünler iki şekilde adsorbent olarak hizmet vermektedir: İlki tarımsal atıkları herhangi bir işleme maruz bırakılmadan kullanımı, ikincisi ise karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinden geçirildikten sonra kullanımıdır. En çok kullanılan atıklar: pirinç, buğday, hindistan cevizi, narenciye vb. kabukları, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, avlanan deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar ile gıda sanayinden atılan yumurta kabuklarıdır. Çizelge 2.12'de bazı organik kökenli adsorbentlerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları verilmiştir.

**Çizelge 2. 12.** Organik kökenli adsorbentler kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Adsorbent/Adsorbent	Qmax(mg/g)	Kaynak
Basic Red Boyarmaddesi/ Ağaç kabuğu, Pirinç kabuğu, Atık pamuk	1119; 838; 875	McKay ve ark. (1999)
Cu+2 iyonu/ Mercimek kabuğu, Buğday kabuğu, Pirinç Kbuğu	86.96; 15.62; 11	Fujii ve ark. (2009)
Methylene Orange, Basic Blue 9 ve Basic Vioyolet/ Muz kabuğu	21; 20.8; 20.6	Annadurai ve ark. (2002)
Ni+2 iyonu/ Narenciye kabuğu	158	Ajmal ve ark. (2000)
Basic Blue/ Mısır koçanı	160	M.S.EL-Geundi, (1991)
Cu+2 iyonu/ Çay atığı	48	Wang ve ark. (2007)
Cr+3, Cu+2, Zn+2/Havuç atıkları	45.09; 32.74; 29.61	Nasernejad ve ark. (2004)
Dispers Blue 124, Dispers Blue 106/ Fındık kabuğu, Ceviz kabuğu	8.52; 75.06	Kaya ve ark. (2011)

Bu çalışmada adsorbent olarak tarımsal yan ürünler olan ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi kullanılmıştır. Günümüzde karma yem sanayiinde kullanılan hammaddeler içerisinde en önde gelenlerden birisi de yağ sanayi yan ürünleri ya da diğer bir deyişle küspelerdir. Küspeler karma yem yapımının vazgeçilmez unsurlarından olup karmaları hem miktar hem de kalite yönünden zenginleştirmek amacıyla kullanılmaktadır [49].

*Ayçiçeği küspesi:* Ülkemizde en fazla üretimi olan küspelerden birisi de ayçiçeği küspesidir. Ayçiçeği küspesi, ayçiçeği yağlı tohumlarından yağın alınmasından sonra geriye kalan kısımlarıdır. Piyasada iki tip ayçiçeği küspesi

bulunmaktadır. Bunlardan birisi, % 2-3 yağ içeren düşük ham proteinli buna karşılık fazla kabuklu olmaları sebebiyle ham selüloz içeriği yüksek olan kabuk karıştırılmış küspelerdir, bu küspeler gerçek ekstraksiyon küspelerinden pek ayırt edilememektedir. Dikkatli bakıldığında küçük topaklar oluşturmaları ve yapılarının bozulmamış kabuk içermeleri ile kolayca tanınabilmektedir [50]. Diğer küspe türü ise, kabuk oranı düşük olan küspelerdir. Bu tip küspelerde yağ oranı %1.5' i geçmemektedir ayrıca protein oranı da kabuk içerene göre daha fazladır. Bu tip küspelerde en önemli özellik, besleyici değerinin yüksek olmasıdır [51].

**Çizelge 2. 13.** Ayçiçeği küspesi kimyasal yapısı

İçeriği	Kısmen Kabuklu	Kabuklu	Kabuksuz
Su	12	15.7	10.8
Ham yağ	1.4	1.1	4.9
Ham protein	31 - 35	49.5	19.6
Hazmolabilir protein	28 - 32	45	16.3
N'siz öz maddeler	28	28.6	27
Toplam sindirilebilir besin maddeleri	60	70.8	35.6
Ham selüloz	19.6	5.4	35.9
Ham kül	5.7	5.9	5.6
Kalsiyum	-	0.26	-
Fosfor	-	1.22	-

*Haşhaş küspesi:* Haşhaşın en önemli iki ürünü vardır, bunlar tohumu ve kapsül kabuğudur. Haşhaş kapsül kabuklarından üretilen morfin, diğer alkaloid türevlerine de dönüştürülerek tıbbın hizmetine sunulmaktadır. Kapsül kabuklarının morfini alındıktan sonra geriye kalan küspe tam olarak değerlendirilememektedir. Yapılan analizler sonunda küспенin organik maddece zengin olduğu (%78,5) tespit edilmiştir. Haşhaş tohumları %45-54 arasında yağ ihtiva etmektedir. Tohumların yağ oranları renklerine göre farklılık göstermektedir. Tohumlardan yağın alınmasıyla geriye kalan küспенin üreticilerimiz için ayrı bir önemi vardır. Presleme suretiyle

yağı alınan haşhaş küspesi ortalama %36 ham protein ve %12 civarında ham yağ içermektedir. Bu çalışmada kullanılan haşhaş küspesi ise % 85 oranında haşhaş % 15 oranında çörek otu içermektedir [52].

*Hayvan gübresi:* Ahır hayvanlarının sıvı ve katı dışkıları ile yataklıklarının karışımından oluşan atıklar olarak adlandırılır. Hayvanlar yedikleri yemlerdeki besin maddelerinin yarısından fazlası dışkı ile ahır gübresine geçer [53]. Hayvan gübresinde ortalama % 75 su, % 17 organik madde ve % 6 inorganik madde bulunur [54].

**Çizelge 2. 14.** Bazı hayvansal gübrelerin kimyasal yapısı

Cinsi	H <sub>2</sub> O (%)	Kuru Madde (%)	N (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO
Sığır	83.2	16.2	0.29	0.17	0.10	0.34
At	75.7	24.3	0.44	0.35	0.35	0.15
Koyun	65.5	34.8	0.55	0.31	0.15	0.46
Kaz, Ördek	75	25	0.80	1	0.80	1.30
Güvercin, Tavuk	62	38	1.70	1.60	0.90	2

## 2.5. LİTERATÜRDE ADSORPSİYON İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

McKay ve arkadaşlarının 1999 yılında Bazık Kırmızı boyarmaddesinin adsorpsiyonu için denedikleri adsorbentler ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömürdür. Elde ettikleri maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1119 mg/g, 838 mg/g, 875 mg/g, 190 mg/g ve 120 mg/g dır [55].

2001'de Sivaraj ve arkadaşları portakal kabuklarının sulu çözeltiden Acid violet 17 boyasını gidermedeki etkinliğini araştırmışlar, adsorpsiyon dengesinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi pH 6.3'de 19.88 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri 10, 20, 30 and 40 mg/L derişim değerleri için elde

edilmiş, adsorpsiyon dengesinin 80 dakika içinde kurulduğu bildirilmiştir. 10 mg/L boya konsantrasyonu için maksimum giderim verimi olan 87% değerinin pH 2'de, 600 mg/50mL biyosorbent miktarı ile sağlandığı, boya adsorpsiyonunun pH arttıkça arttığı belirtilmiştir [56].

Namasivayam ve arkadaşları 2001 yılında atık Hindistan cevizi lifi kullanarak yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Asit Viyolet için 7,34 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir [57].

Robinson ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan çalışmada, mısır koçanı ve arpa kabuğu boya gideriminde alternatif bir adsorbent olarak ele alınmıştır. İki farklı parçacık boyutunun ( $\leq 600 \mu\text{m}$  ve (1x4) mm) adsorpsiyon etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmada  $\leq 600 \mu\text{m}$  parçacık boyutu ile ilk 5 saat içinde hızlı bir boya giderim oranı elde edilmiştir. Bu durum adsorbentlerin öğütülmesi ile elde edilen, ilave bağlanma yerlerinden kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. (1x4)mm partikül boyutunda ise daha yavaş bir hızda giderim görülmüştür. Bu durum ise boya moleküllerinin büyük boyutlu partiküllere daha uzun zamanda bağlandığı şeklinde açıklanmıştır. 100 mg/L boya çözeltisi 1 g adsorbent ile 48 saat alıkonma süresi sonunda,  $\leq 600 \mu\text{m}$  parçacık boyutlu mısır koçanı ve (1x4)mm parçacık boyutlu arpa kabuğu ile % 92 boya giderimi sağlanmıştır [58].

2002 yılında Annadurai ve arkadaşları muz kabuğu kullanarak Metil Turuncu, Bazik Mavi 9 ve Bazik Vioyoleet için sırasıyla 21 mg/g, 20,8 mg/g ve 20,6 mg/g adsorpsiyon kapasite değerlerini elde etmişlerdir [59].

2005 yılında Genç tarafından badem, fındık ve çeşitli türdeki ceviz kabuklarının aktivasyonu ile meydana gelen aktif karbon ile Cu(II) ve organik madde (aseton, asetonitril, 1,4 - dioxan, benzen ve toluen) giderimi incelenmiştir. % 50'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile 1:1 ağırlık oranında karıştırılan kabuklar 170  $^{\circ}\text{C}$ 'de 0,5–1 saat, ardından 450  $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat aktivasyon şartlarına maruz bırakılmıştır. 350  $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat yapılan ilave oksidasyon adımının karbonun adsorplama yeteneğini veya yüzey alanını önemli derecede değiştirmedeği saptanmıştır. Ayrıca üretilen deneysel karbonların bakır gideriminde, ticari aktif karbonlardan daha iyi performans gösterdiği saptanmıştır [60].

2009 yılında Özdeş ve arkadaşları katyonik bir boyarmadde olan Rodamin 6G (R6G)'nin atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında doğal pirinç

kabuklarının adsorbent olarak kullanılabilirliğini araştırmış, adsorpsiyon üzerine pH, denge süresi, başlangıç R6G konsantrasyonu, adsorbent miktarı, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini incelenmişlerdir. Adsorpsiyon hızının ikinci mertebeden hız ifadesine uyduğunu ve R6G'nin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür [61]

2009'da Nemr ve arkadaşları portakal kabuğundan hazırladıkları aktif karbon ile sentetik olarak hazırlanmış atıksudan Direct blue-86 boyasının giderimini araştırmışlardır. Çalışmada, adsorbent miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi, pH, temas süresi gibi farklı sistem parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, adsorbent miktarı arttıkça boya giderim yüzdesinin arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele, adsorpsiyon dengesinin ise en iyi Langmuir, Tempkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellerine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum boya giderimi, 6 g L<sup>-1</sup> adsorbent miktarı ile 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için pH 2'de 92% olarak tespit edilmiştir. Çalışmalarda, portakal kabuğundan hazırlanmış aktif karbonun atıksulardan Direct blue-86 boyasının gideriminde etkin bir biyosorbent olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [62].

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. KESİKLİ SİSTEMDE ADSORPSİYON ÇALIŞMASI

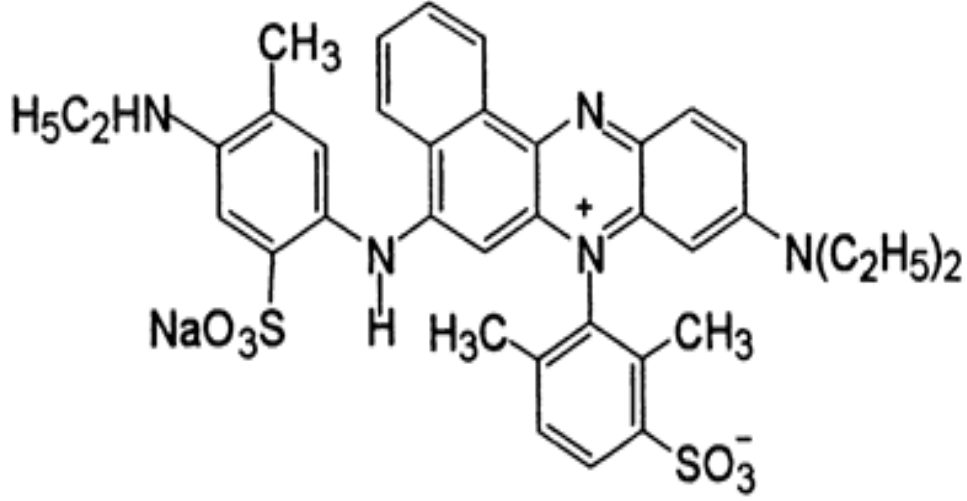
##### 3.1.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbent Çözeltisinin Hazırlanması

Telon Blue AGLF (TB AGLF) ve Reactive Black 5 (RB 5) boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonu çalışmalarında Sirkenli Tarım Ürn. Tic. Ve San. A.Ş.'den temin edilen hayvan gübresi, AVES A.Ş.'den temin edilen ayçiçeği küspesi ve Üresin Haşhaş Ürn.'den temin edilen haşhaş küspesi adsorbent olarak kullanılmıştır. Temin edilen her üç adsorbent öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak toz ve diğer safsızlıklardan arındırılmıştır. Safsızlıklarından arındırılan gübre ve küspeler 100 °C'de çalıştırılan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Daha sonra, ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi öğütülüp eleklerden geçirilerek <500µm partikül boyutunda adsorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbentler, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda ve oda sıcaklığında saklanmıştır.

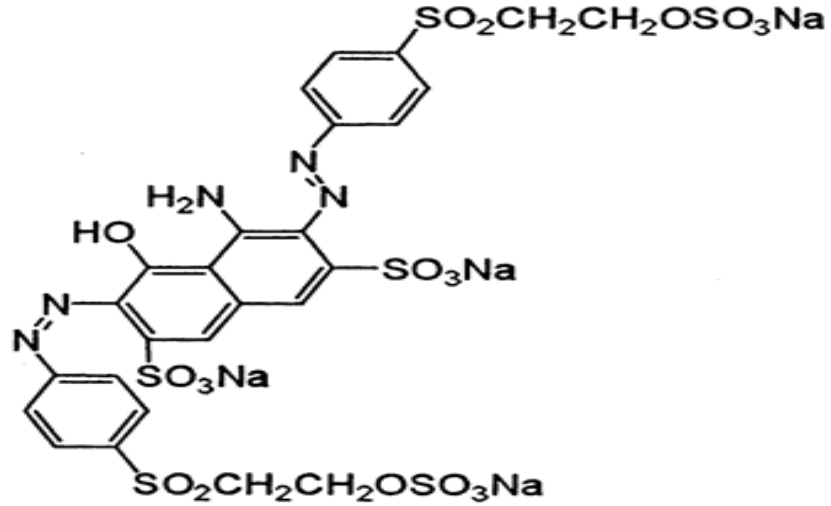
##### 3.1.2. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Dystar firmasından temin edilen Telon Blue AGLF boyarmaddesi (TB AGLF), (Molekül kütlesi [MW]: 735.85; molekül formülü [MF]:  $C_{37}H_{38}N_5NaO_6S_2$   $\lambda_{max}$ : 610 nm) ve Sigma-Aldrich firmasından temin edilen Reactive Black 5 boyarmaddesi (RB 5), (Molekül kütlesi [MW]: 991.82; molekül formülü [MF]:  $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$   $\lambda_{max}$ : 595 nm) ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Şekil 3.1 ve 3.2'de deneyde kullanılan boyarmaddelerin molekül yapıları gösterilmiştir. Stok boyarmadde çözeltisi, 1 g boyarmadde tartılıp 1L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır (1000 mg/L). İstenilen derişimdeki deneysel boyarmadde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir boyarmadde çözeltisinin başlangıç pH değeri derişik ya da seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.





Şekil 3. 1. Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyarmaddesinin molekül yapısı [63]



Şekil 3. 2. Reactive Black 5 (RB 5) boyarmaddesinin molekül yapısı [63]

### 3.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri

TB AGLF ve RB 5 boyarmaddeleri ile adsorpsiyon deneyleri, 100 mL çalışma kapasiteli 250 mL'lik erlenlerde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle istenilen miktarda ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi hassas terazide tartılmış daha sonra seyreltik ya da derişik HCl ya da NaOH çözeltileri ile başlangıç pH değeri ayarlanan belli derişim değerindeki boyarmadde çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bu karışım, çalkalayıcıda 4-6 saat arası süre ile çalkalanmıştır. Deney sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (2, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360

min) örnekler alınarak Hettich Universal 320 R marka santrifüj ile 3000 rpm'de 3 dakika santrifüjlenerek katı kısım sıvı kısımdan ayrıştırılmıştır. Sıvı kısımda adsorplanmadan kalan boyarmadde miktarları Chebios marka spektrofotometre ile TB AGLF için 610 nm'de, RB 5 için 595 nm'de absorbans okunarak belirlenmiştir. Deneyle, farklı başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi ve adsorbent derişimin TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisini araştırmak amacıyla tekrarlanmıştır. Veriler, % giderim ve birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları olarak hesaplanmıştır.

#### 3.1.4. Analiz Yöntemi

Ortamdaki Telon Blue AGLF ve Reactive Black 5 boyarmaddeleri Spektrofotometrik yöntemle TB AGLF için 610 nm, RB 5 için 595 nm dalga boyunda absorbans okunarak tayin edilmiş ve boyarmadde derişimleri Ek 1'de verilen kalibrasyon doğrusu yardımıyla hesaplanmıştır.

### 3.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

#### 3.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boya derişimi, başlangıç adsorbent derişimi ve karıştırma hızlarında elde edilen veriler değerlendirilerek, başlangıç boya adsorplama hızı, giderim %'leri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon prosesi çok hızlı geliştiğinden hız ölçümlerinde t=0 anı referans olarak kabul edilmiştir. Birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları Eşitlik 3.2, yüzdegiderimlere Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_d}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

$$q_d = \frac{C_0 - C_d}{X_0} \quad (3.2)$$

Burada;

$C_0$  : Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L),

$C_d$  : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

$X_o$  : Adsorbent derişimi (g/L)

$q_d$  : Denge de birim adsorbent kütle sinde adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)

### 3.2.2. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine TB AGLF ve RB 5 boyasının adsorpsiyonu mekanizmasının 'Sınır Tabaka Difüzyon Modeli', 'Weber-Morris Modeli', 'Yalancı-birinci mertebe kinetik model' ve 'Yalancı-ikinci mertebe kinetik model'lerine uygunluğu araştırılarak, her bir model için kinetik parametreler belirlenmiştir.

### 3.2.3. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

TB AGLF ve RB 5 boyasının ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 3.2.4. Langmuir ve Freundlich İzotermlerinin Oluşturulması ve Hata Analiz Modellerinin Uygulanması

TB AGLF ve RB 5 boyasının ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak üzere geliştirilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait Eşitlik 2.3.4.3 ve Eşitlik 2.3.4.5 kullanılarak her bir modele ait sabitler bulunmuştur.

TB AGLF ve RB 5 boyasının ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen veriler değerlendirilerek hataların farkları karelerinin toplamı (ERRSQ), Hibrid hata fonksiyonu (HYBRID), Marquardt yüzde standart sapma (MPSD), ortalama bağıl hata (ARE) ve mutlak hataların toplamı (EABS) hata analiz metodları kullanılarak her bir izoterm modeline ait hata ifadeleri bulunmuştur.

Hataların farkları karelerinin toplamı (ERRSQ) Eşitlik 3.3'de, Hibrid hata fonksiyonu (HYBRID) Eşitlik 3.4'de, Marquardt yüzde standart sapma (MPSD)

Eşitlik 3.5’de, Ortalama bağıl hata (ARE) Eşitlik 3.6’da ve Mutlak hataların toplamı (EABS) Eşitlik 3.7’de sunulmuştur [64].

$$\sum_{i=1}^p (q_{e, calc} - q_{e, meas})^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{100}{p-n} \cdot \sum_{i=1}^p \left[ \frac{(q_{e, meas} - q_{e, calc})^2}{q_{e, meas}} \right] i \quad (3.4)$$

$$100 \cdot \sqrt{\frac{1}{p-n} \sum_{i=1}^p \left( \frac{q_{e, meas} - q_{e, calc}}{q_{e, meas}} \right)^2} \quad (3.5)$$

$$\frac{100}{p} \cdot \sum_{i=1}^p \left[ \frac{q_{e, calc} - q_{e, meas}}{q_{e, meas}} \right] i \quad (3.6)$$

$$\sum_{i=1}^p [q_{e, calc} - q_{e, meas}] i \quad (3.7)$$

Burada;

$q_{e, calc}$ = Hesaplama sonucunda dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyarmaddemiktarı (mg/g)

$q_{e, meas}$ = Deneysel verilere göre dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyarmaddemiktarı (mg/g)

p= Deneysel veri noktası sayısı

n= İzoterm eşitliğindeki parametre sayısı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Telon Blue AGLF (TB AGLF) ve Reactive Black 5 (RB5) boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları bulgular sunularak tartışılacaktır.

### 4.1. TB AGLF VE RB 5 BOYARMADDELERİNİN AYÇİÇEĞİ KÜSPESİ, HAŞHAŞ KÜSPESİ VE HAYVAN GÜBRESİNE ADSORPSİYONU

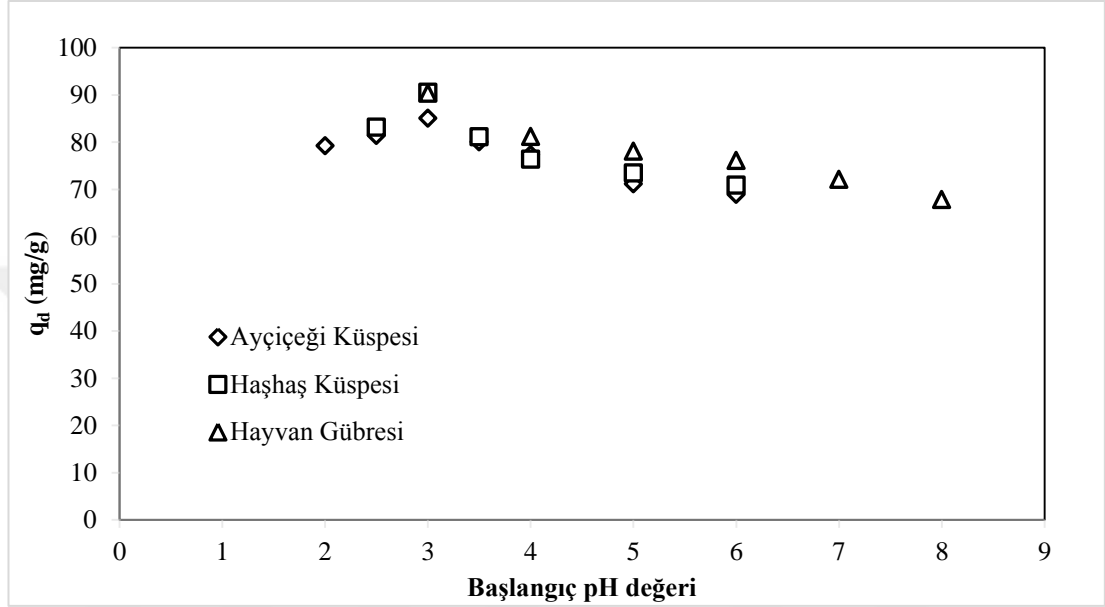
TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda başlangıç pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişimi gibi çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin üç farklı adsorbente adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin belirlenmesi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış ve bu modellere ait model sabitleri hesaplanmıştır. Bir sonraki aşamada adsorpsiyon verilerinin farklı kinetik modellere uyumu araştırılmış ve modellere ait kinetik sabitler her bir boyarmadde-adsorbent sistemi için belirlenmiştir. Son olarak herbir boyarmadde-adsorbent sistemine ait termodinamik parametrelerin belirlenmesi çalışmaları yapılarak bulgular aşağıda sunulmuştur.

#### 4.1.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

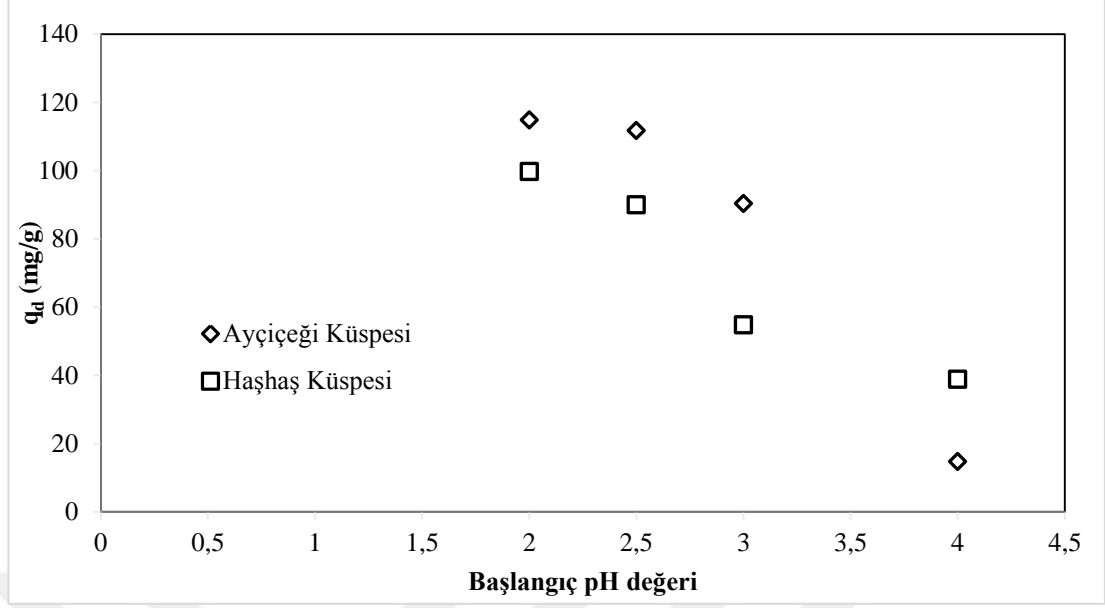
##### 4.1.1.1. Başlangıç pH'nın etkisi

Çözelti pH'sı adsorpsiyonu etkileyen en önemli çevresel etmenlerdendir [65, 66, 67]. TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi, başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, adsorbent derişimi 1 g/L'de sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 2.0 – 8.0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde TB AGLF ve RB 5'in her üç adsorbente adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının başlangıç pH değerleri ile derişimi Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'den görüleceği gibi, TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH değerinin 3.0, RB 5'in ayçiçeği küspesi ve

haşhaş küspesine adsorpsiyonunda ise optimum başlangıç pH değerinin 2.0 olduğu, daha yüksek pH değerlerinde ise giderimlerin azaldığı gözlenmiştir. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları Çizelge 4.1 ve 4.2'de sunulmuştur.



**Şekil 4. 1.** Başlangıç pH değerinin TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi ( $C_0$ : 100 mg/L; T: 25°C;  $X_0$ : 1g/L)



**Şekil 4. 2.** Başlangıç pH değerinin RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (C<sub>0</sub>: 100 mg/L; T: 25°C; X<sub>0</sub>: 1g/L)

**Çizelge 4. 1.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Başlangıç pH'sı	Ayçiçeği Küspesi	Haşhaş Küspesi	Hayvan Gübresi			
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
2	79.26	82.80	-	-	-	-
2,5	81.40	83.99	83.16	85.81	-	-
3	85.07	86.09	90.58	90.85	90.36	88.03
3,5	80.07	82.25	81.1	82.06	-	-
4	77.35	79.10	76.39	75.95	81.17	80.34
5	71.18	72.78	73.45	73.34	78.08	78.78
6	68.90	70.35	70.88	70.57	76.1	75.99
7	-	-	-	-	72.13	72.34
8	-	-	-	-	67.86	67.37

**Çizelge 4. 2.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı başlangıç pH değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Başlangıç pH'sı	Ayçiçeği	Küspesi	Haşhaş	Küspesi
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
2	114.87	96.91	99.70	82.31
2,5	111.72	94.60	89.91	75.85
3	90.30	74.03	54.74	45.19
4	14.66	11.85	38.79	31.46

Çizelge 4.1'den başlangıç pH değerinin 3.0'dan 8.0 değerine arttırılması ile % giderim değerlerinde ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarlarında azalma gözlenmiştir. Buna göre; pH değerinin 3.0'dan 8.0 değerine arttırılması ile giderim yüzdeleri ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi için sırasıyla % 86.09'dan % 70.35'e, % 90.85'den % 70.57'e, %88.03'den % 67.37'ye düşmüştür. Birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarları ise ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi için sırasıyla 85.07 mg/g'dan 68.90 mg/g'a, 90.58 mg/g'dan 70.88 mg/g'a, 90.36 mg/g'dan 67.86 mg/g'a azalmıştır.

Çizelge 4.2'den başlangıç pH değerinin 2.0'dan 4.0 değerine arttırılması ile Çizelge 4.'de sunulan verilere benzer olarak % giderim değerlerinde ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RB 5 miktarlarında azalma gözlenmiştir. Buna göre; pH değerinin 2.0'dan 4.0 değerine arttırılması ile giderim yüzdeleri ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi için sırasıyla % 96.91'den % 11.85'e ve % 82.31'den % 31.46'ya azalmıştır. Birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RB 5 miktarları ise ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi için sırasıyla 114.87 mg/g'dan 14.66 mg/g değerine, 99.70 mg/g'dan 38.79 mg/g değerine düşmüştür.

Çizelge 4.1'e göre TB AGLF boyarmaddesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında en yüksek verimin % 90.85 ile haşhaş küspesinde, Çizelge 4.2'ye göre ise RB 5 boyarmaddesi için en yüksek verimin % 96.91 ile ayçiçeği küspesinde gerçekleştiği görülmektedir.



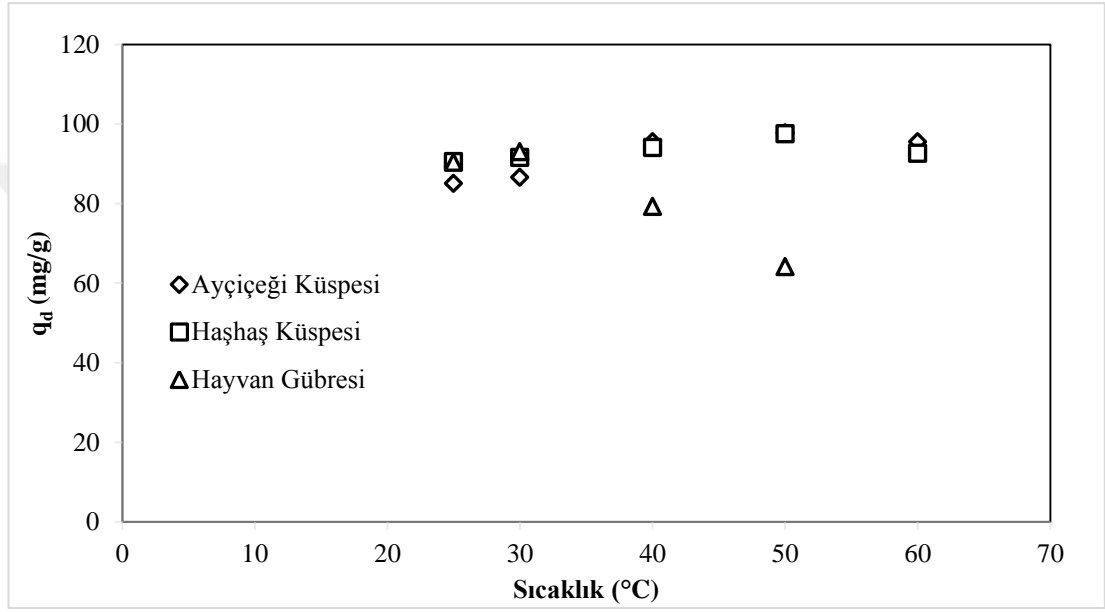
Genel formülleri  $B_m - SO_3 - Na$  ( $B_m$ : boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $-SO_3H$ ) veya karboksilik asit grubu ( $-COOH$ ) içeren anyonik karakterli boyalardır. Reaktif boyarmaddeler  $-SO_3$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-COOH$  gibi negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli boyalardır. Diğer taraftan fizyolojik durumda sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde pH'a bağlı olarak, ortamın iyonik yükü ve adsorbent yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri  $H_3O^+$  bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile anyonik yapı TB AGLF ve RB 5 boyaları ve arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük başlangıç pH değerlerinde yüksek giderim gözlenmiştir. Başlangıç pH değeri arttıkça adsorbent yüzeyi daha çok negatif yükü yüklenmeye başlar. Bu durumda;  $OH^-$  iyonlarının fazlalığı, negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile boyarmadde anyonları arasında elektrostatik itme yaratarak boyarmadde giderimini azaltmıştır [68]. Başlangıç pH'sının 3'ten daha düşük değerlerinde dengede birim biyosorbent kütlesi başına adsorplanan TB AGLF derişiminde gözlenen azalış adsorbent yüzeyinin  $[H_3O^+]$  iyonlarıyla çevrilmesi ve bu iyonların boyarmadde molekülü geçişine izin vermeyerek onlarla rekabete girmesiyle açıklanabilir. RB 5 boyarmaddesinde çözelti başlangıç pH değerinin 2.0'ın altında ayarlanması için kullanılan fazla asidin, adsorpsiyon sonrasında kalan çözeltilerin, doğal ortamı asidik yönden kirletmesinin önüne geçmek için bundan sonraki aşamalarda parametreler incelenirken başlangıç pH'ı 2.0 olarak seçilmiştir.

Farklı adsorbentlerle ve biyosorbentlerle anyonik karakterdeki tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden gideriminin incelendiği birçok çalışmada, optimum giderimin 3, 2 ve 2'den daha düşük pH değerlerinde gerçekleştiği belirtilmiştir [69,70].

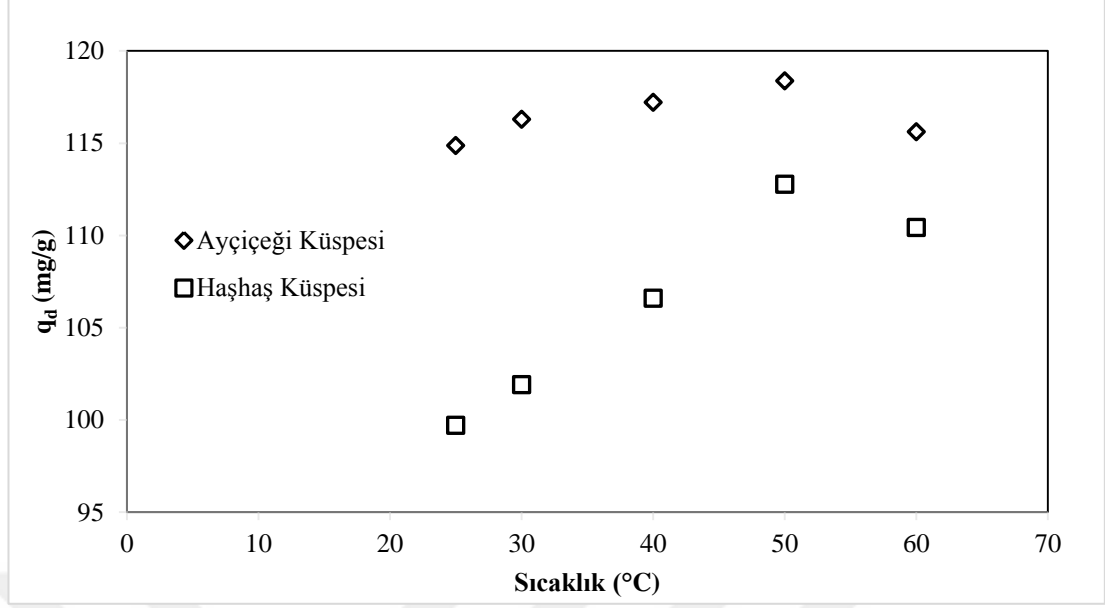
#### 4.1.1.2. Sıcaklığın etkisi

Atıksu sıcaklığı, adsorpsiyon kapasitesini olduğu kadar adsorpsiyon hızını da etkileyen bir faktördür [71]. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, başlangıç pH değeri TB AGLF için 3.0, RB 5 için 2.0, başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L, adsorbent derişimi 1 g/L'de sabit tutulup; sıcaklık değerleri 25–60°C arasında

değiştirilerek araştırılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ise Çizelge 4.3 ve 4.4'de verilmiş; optimum sıcaklık değeri adsorbent olarak kullanılan her iki küspe için 50°C, hayvan gübresi için 30°C olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4. 3.** Sıcaklığının TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1g/L)



**Şekil 4. 4.** Sıcaklığının RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1g/L)

**Çizelge 4. 3.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Sıcaklık (°C)	Ayçiçeği Küspesi	Haşhaş Küspesi	Hayvan Gübresi			
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
25	85.07	86.08	90.59	90.85	90.37	88.04
30	86.62	88.43	91.62	92.15	93.01	92.07
40	95.51	95.23	94.12	94.25	79.34	79.34
50	97.79	97.22	97.57	97.43	64.19	65.74
60	95.51	95.65	92.65	95.65	-	-

**Çizelge 4. 4.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Sıcaklık (°C)	Ayçiçeği Küspesi	Haşhaş Küspesi		
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
25	114.87	96.9	99.69	82.31
30	116.29	97.75	101.89	85.65
40	117.19	98.15	106.59	91.25
50	118.36	98.77	112.75	94.44
60	115.6	97.17	110.43	92.82

Çizelge 4.3'e göre, sıcaklığın 25°C'den 50°C'e artışı ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları ayçiçeği küspesi için 85.07 mg/g'dan 97.79 mg/g'a; haşhaş küspesi için 90.59 mg/g'dan 97.57 mg/g'a, sıcaklığın 25°C'den 30°C'e artışı ile hayvan gübresi için 90.37 mg/g'dan 93.01 mg/g'a artmıştır. Çizelge 4.4'e göre, sıcaklığın 25°C'den 50°C'e artışı ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları ayçiçeği küspesi için 114.87 mg/g'dan 118.36 mg/g'a; haşhaş küspesi için 99.69 mg/g'dan 112.75 mg/g'a artmıştır. Sıcaklığın daha da arttırılması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları azalmıştır.

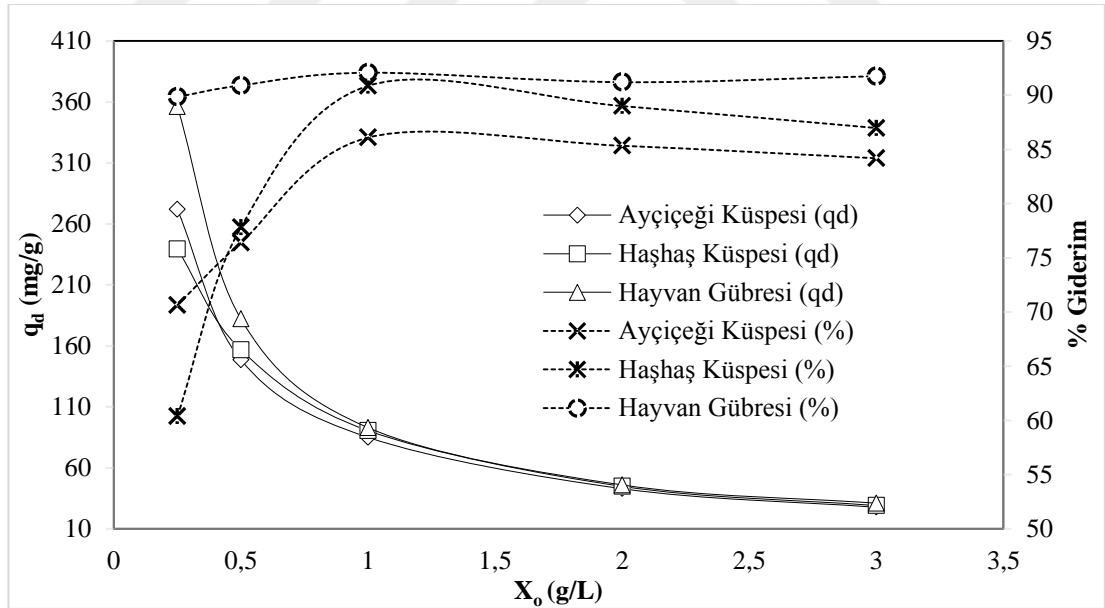
Sıcaklığın artmasına paralel olarak adsorpsiyon veriminin artması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonu da içerdiğini göstermektedir. Bu durum artan sıcaklık ile büyük boyarmadde moleküllerinin hareketliliğinin artmasıyla ve şişen ayçiçeği ve haşhaş küspesinin yüzeyinin genişlemesiyle açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde 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 düşmesine bağlıdır. Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzotermik olmakla birlikte difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olduğu durumlarda adsorpsiyon prosesinin endotermik olabileceği çeşitli çalışmalarda ifade edilmiştir [72, 73]. Sıcaklığın daha da arttırılması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının azalması ise adsorbentin iç yapısında daha fazla bağlanmaları engelleyecek bir takım değişikliklerin (adsorbent yüzeyinin aktifliğini kaybetmesi ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin sıcaklıkla bozunması) olmasına bağlıdır.

Sonuç olarak; yüksek sıcaklıkta yüksek giderimlerin elde edilmiş olması, TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu proseslerinin endotermik olduğunun, düşük sıcaklıkta yüksek giderimlerin elde edilmiş olması ise TB AGLF'nin hayvan gübresine adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduğunun bir kanıtıdır. Ayrıca TB AGLF boyarmaddesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında en yüksek verimin % 97.43 ile haşhaş küspesinde, RB 5

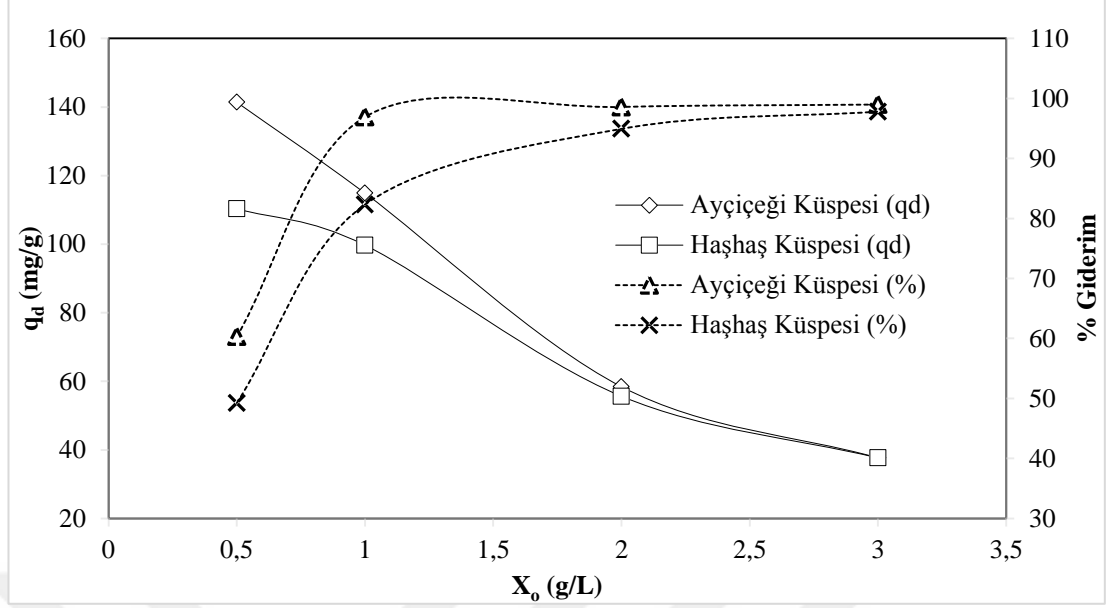
boyarmaddesi için ise en yüksek verimin % 98.77 ile ayçiçeği küspesinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.1.3. Adsorbent derişiminin etkisi

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri TB AGLF için 3.0, RB 5 için 2.0, başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L, sıcaklık 25°C'desabit tutulup; adsorbent derişimi değerleri 0.5 - 3.0 g/L arasında değiştirilerek araştırılmıştır. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütesinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının adsorbent derişimleri ile derişimi Şekil 4.5 ve 4.6'da, farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütesinde adsorplanan boyarmadde miktarları ise Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiş; optimum adsorbent derişimi değeri TB AGLF boyarmaddesi için 1.0 g/L olarak, RB 5 boyarmaddesi için 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4. 5.** Adsorbent derişiminin TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C)



**Şekil 4. 6.** Adsorbent derişiminin RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Başlangıç boyarmadde derişimi: 100 mg/L; Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C)

**Çizelge 4. 5.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Adsorbent Derişim X <sub>0</sub> (g/L)	Ayçiçek Küspesi		Haşhaş Küspesi		Hayvan Gübresi	
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
0,25	271.76	70.64	239.41	60.39	356.18	89.84
0,5	148.53	76.40	156.76	77.81	182.06	90.90
1	85.07	86.09	90.59	90.86	93.01	92.07
2	42.98	85.33	44.89	88.99	46.07	91.19
3	27.77	84.18	29.12	86.97	31.08	91.75

**Çizelge 4. 6.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Adsorbent Derişim X <sub>0</sub> (g/L)	Ayçiçeği Küspesi		Haşhaş Küspesi	
	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim	q <sub>d</sub> (mg/g)	% Giderim
0,5	141.38	60.29	110.34	49.23
1	114.87	96.91	99.70	82.31
2	58.43	98.58	55.65	94.93
3	37.69	98.98	37.66	97.80

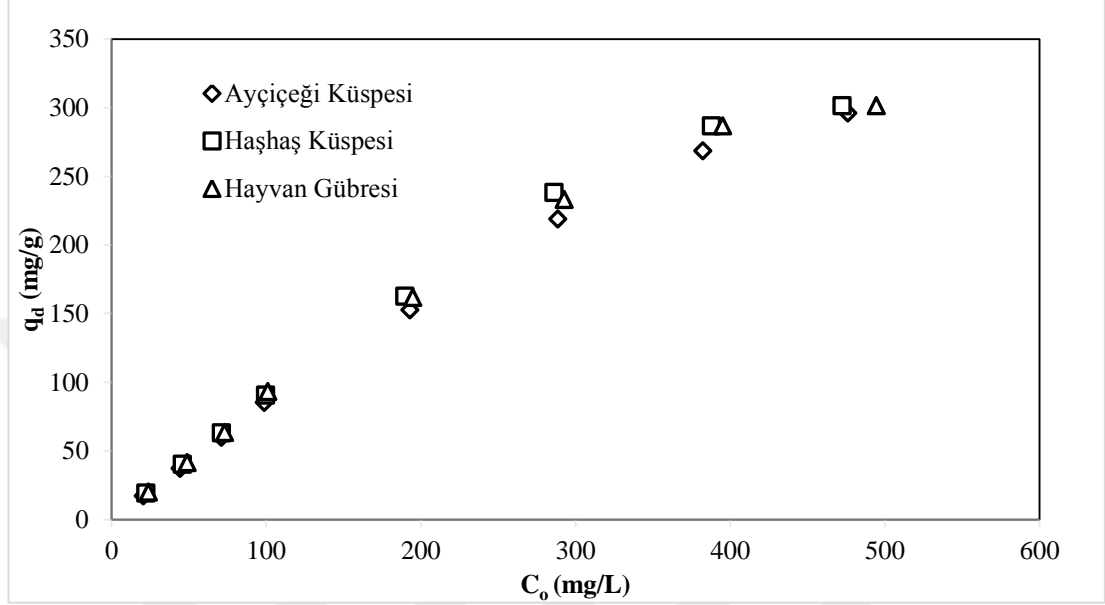
Çizelge 4.5'e göre; adsorbent derişimleri 0.25 g/L'den 3 g/L'e arttıkça, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları ayçiçeği küspesi için 271.76 mg/g'dan 27.77 mg/g'a haşhaş küspesi için 239.41 mg/g'dan 29.12 mg/g'a; hayvan gübresi için 356.18 mg/g'dan 31.08 mg/g'a azalmış; % giderim miktarları ise ayçiçeği küspesi için % 70.64'den % 84.18'e; haşhaş küspesi için % 60.39'den % 86.97'e; hayvan gübresi için % 89.84'den % 91.75'e artarken en yüksek adsorpsiyon verimi (ayçiçeği küspesi için % 86.09; haşhaş küspesi için % 90.86; hayvan gübresi için % 92,07) her üç adsorbent için de 1 g/L'de elde edilmiştir. Çizelge 4.6'ya göre; adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 3 g/L'e arttıkça, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan madde miktarları ayçiçeği küspesi için 141.38 mg/g'dan 37.69 mg/g'a; haşhaş küspesi için 110.34 mg/g'dan 37.66 mg/g'a azalmış; % giderim miktarları ise ayçiçeği küspesi için % 60.29'den % 98.98'e; haşhaş küspesi için % 49.23'den % 97.80'e artarken en yüksek adsorpsiyon verimi her iki adsorbent için de 0.5 g/L'de elde edilmiştir. Fakat 0.5 g/L'de ortamda yeteri kadar adsorbent olmayacağı için optimum adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak seçilmiştir.

Adsorbent dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin artması boyarmadde molekülleri ile adsorbent temas yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir [74]. Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı Şekil 4.5 ve 4.6'dan da görüldüğü gibi adsorbent dozunun artışı ile azalmaktadır. Bu durum, yüksek dozlarda adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalma ile difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir [75].

#### 4.1.1.4. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi

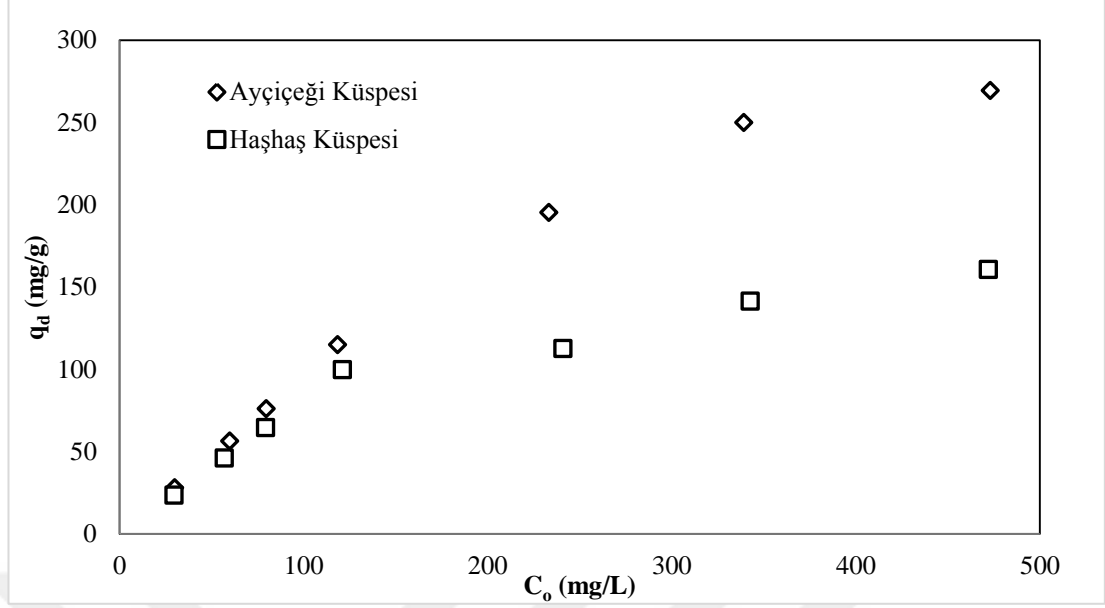
TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri TB AGLF için 3.0, RB 5 için 2.0, adsorbent derişimi 1 g/L, sıcaklık 25°C'desabit tutulup; başlangıç boyarmadde derişimleri 25 - 500 mg/L aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının başlangıç boyarmadde derişimleri ile değişimi Şekil 4.7 ve

4.8’de, farklı başlangıç boyarmadde derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ise Çizelge 4.7 ve 4.8’de verilmiş; optimum başlangıç boyarmadde derişimi her iki adsorbent için 100 mg/L olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4. 7.** Başlangıç boyarmadde derişimlerinin TB AGLF’nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1g/L)





**Şekil 4. 8.** Başlangıç boyarmadde derişimlerinin RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna etkisi (Sıcaklık: 25°C; Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1g/L)

**Çizelge 4. 7.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Ayçiçeği		Küspe		Haşhaş		Küspe		Hayvan		Gübre	
Başlangıç Boyar Madde Derişimi $C_0$ (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	% Giderim	Başlangıç Boyar Madde Derişimi $C_0$ (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	% Giderim	Başlangıç Boyar Madde Derişimi $C_0$ (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	% Giderim	$q_d$ (mg/g)	% Giderim	
20.6	17.1	82.9	22.3	19.2	86.8	23.9	19.9	83.4			
44.3	37.1	83.9	45.9	40.1	87.5	48.8	41.4	84.8			
71.0	59.7	84.1	71.1	63.0	89.5	73.2	63.2	86.4			
98.8	85.1	86.1	99.7	90.6	90.9	101.0	93.0	92.1			
193.0	152.6	79.0	189.7	162.5	85.7	194.9	161.8	83.0			
288.6	218.8	75.8	286.0	238.2	83.3	292.6	233.1	79.6			
382.4	268.4	70.2	387.9	286.8	73.9	395.2	286.8	72.6			
476.1	296.0	62.2	472.4	301.5	63.8	494.5	301.5	61.0			

**Çizelge 4.** 8.RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonu için farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Ayçiçeği Küspesi			Haşhaş Küspesi		
Başlangıç Boyar Madde Derişimi Co (mg/L)	q <sub>a</sub> (mg/g)	% Giderim	Başlangıç Boyar Madde Derişimi Co (mg/L)	q <sub>a</sub> (mg/g)	% Giderim
29.91	27.89	93.23	29.70	23.58	79.39
59.91	56.42	94.17	56.90	45.99	80.83
79.74	75.95	95.24	79.31	64.44	81.25
118.53	114.87	96.91	121.12	99.70	82.31
233.19	195.22	83.72	240.95	112.50	46.69
339.22	250.00	73.70	342.67	141.38	41.26
473.06	269.40	56.95	471.98	160.56	34.02

Şekil 4.7 ve 4.8'e göre, TB AGLF boyarmaddesinde her üç adsorbent için başlangıç boyarmadde derişiminin 400 mg/L'ye kadar artması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının arttığı daha sonra yaklaşık sabit kaldığı, RB 5 boyarmaddesinde ise her iki adsorbent için başlangıç boyarmadde derişiminin 300 mg/L'ye kadar artması ile dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının arttığı daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmektedir. Çizelge 4.7'e göre başlangıç boyarmadde derişimi 25 mg/L'den 500 mg/L'e artırıldığında, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarı ayçiçeği küspesi için 17.1 mg/g'dan 296.0 mg/g'a; haşhaş küspesi için 19.2 mg/g'dan 301.5 mg/g'a; hayvan gübresi için 19.9 mg/g'dan 301.5 mg/g'a artmıştır. 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ise dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarları ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi için sırasıyla 85.1 mg/g, 90.6 mg/g ve 93.0 mg/g'dır. Çizelge 4.8'e göre başlangıç boyarmadde derişimi 25 mg/L'den 400 mg/L'e artırıldığında, dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarı ayçiçeği küspesi için 27.89 mg/g'dan 269.40 mg/g'a; haşhaş küspesi için 23.58 mg/g'dan 160.56 mg/g'a artmıştır. 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ise dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan RB 5 miktarları ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi için sırasıyla 114.87 mg/g ve 99.70 mg/g'dır.

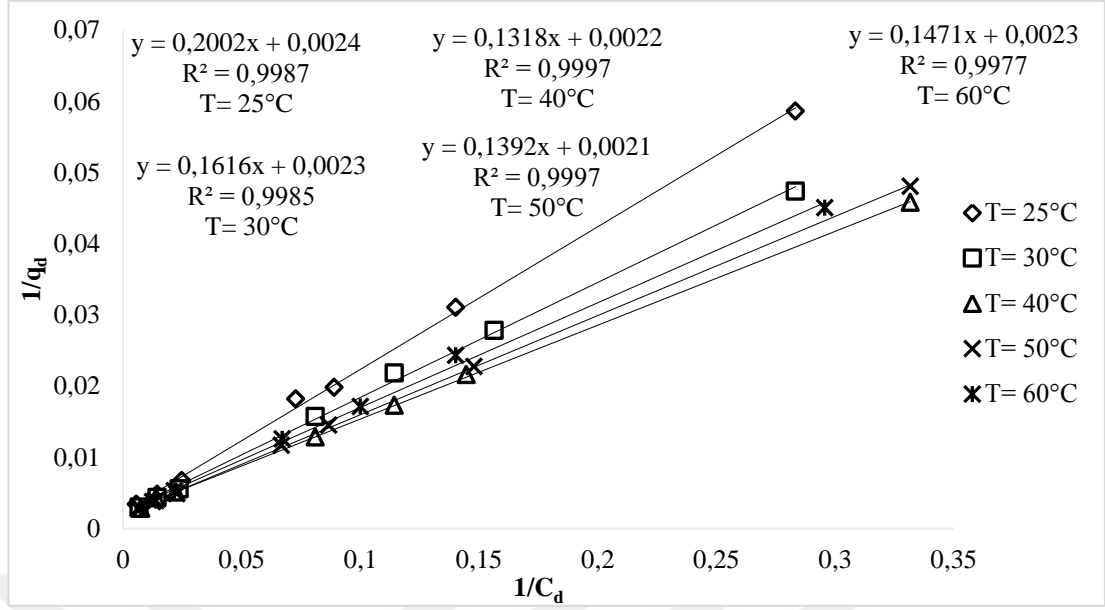
Adsorplanan boyarmadde miktarının başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile artışı sürücü güç olan konsantrasyon farkının artışıyla, yüksek konsantrasyonlardaki düşük adsorpsiyon verimi ise adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu ile açıklanabilir. Bu durum adsorbent yüzeyindeki bölgelerin adsorpsiyonu sınırlayan bir faktör olduğunu göstermektedir [75].

#### 4.1.2. İzoterm Modelleri

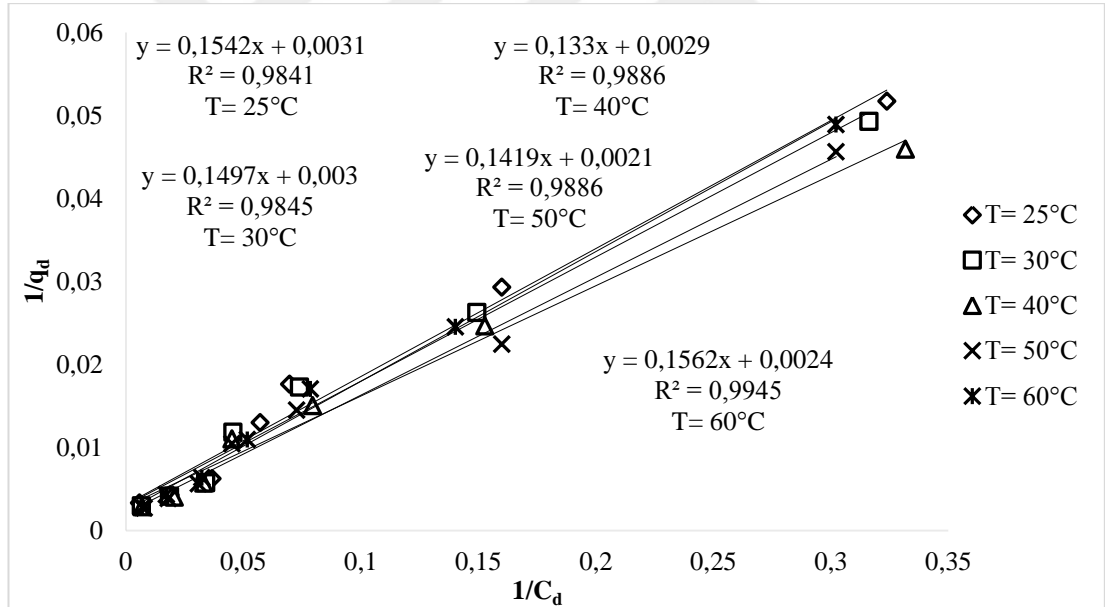
Bu bölümde, farklı sıcaklıklarda, TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH'larında adsorbent derişiminin 1 g/L olduğu koşullarda elde edilen  $q_d$  ve  $C_d$  değerleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır ve sonuçları aşağıda sunulmuştur.

##### 4.1.2.1. Langmuir izoterm modeli

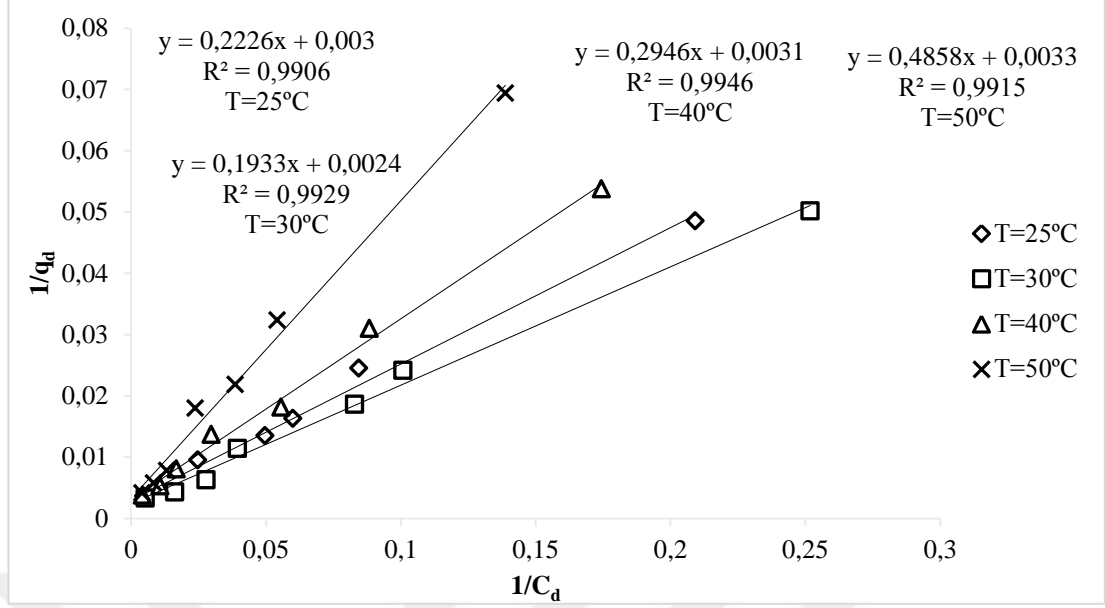
Adsorpsiyon izotermi, çözelti ortamındaki çözülmüş bileşen ile adsorbent arasındaki etkileşimin tanımlanmasında ve adsorpsiyon prosesinin dizaynında önemli bir rol oynar [76]. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyona uygunluğunun test edilmesi amacıyla Langmuir izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Langmuir izotermi modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.3.4.2 kullanılarak çizilen TB AGLF'nin, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları Şekil 4.9'da, haşhaş küspesi için Şekil 4.10'da, hayvan gübresi için Şekil 4.11'de; RB 5'in, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları Şekil 4.12'de ve haşhaş küspesi için Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla b ve  $Q^0$  izoterm sabitleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.9 ve 4.10'da sunulmuştur.



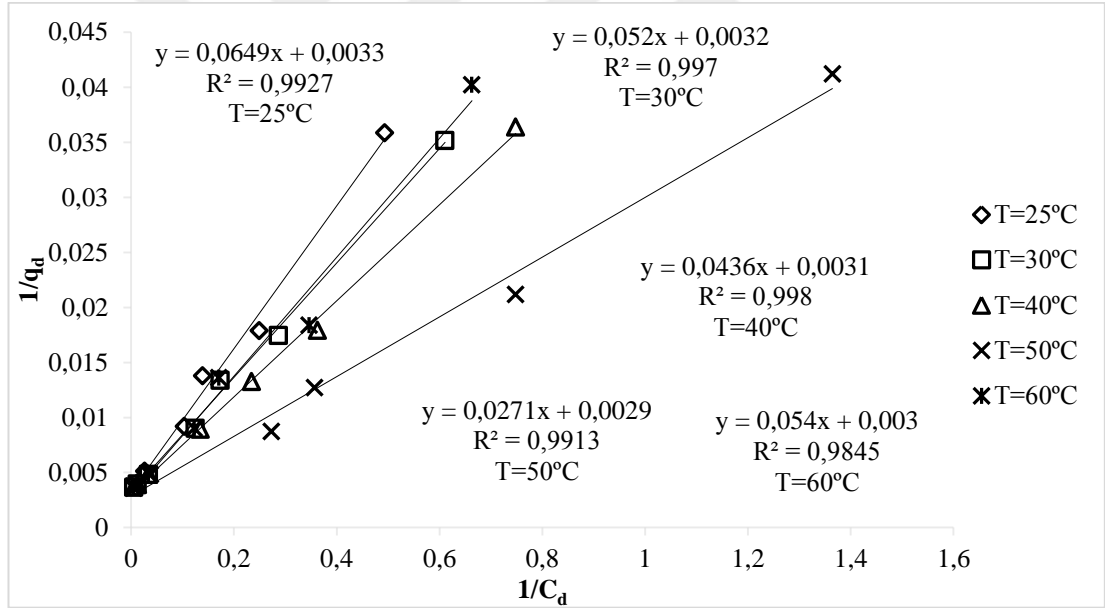
Şekil 4. 9. TB AGLF'nin, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



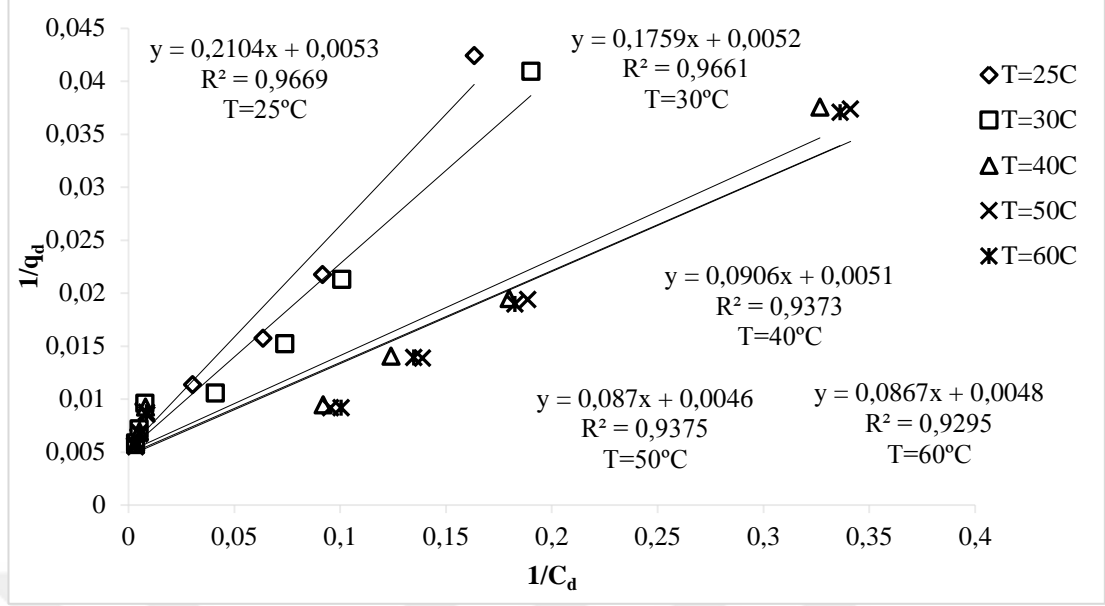
Şekil 4. 10. TB AGLF'nin, haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



Şekil 4. 11. TB AGLF'nin, hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)



Şekil 4. 12. RB 5'in, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)



Şekil 4. 13.RB 5'in, haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)

Çizelge 4. 9.TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri

	T (°C)	25	30	40	50	60
Ayçiçeği Küspesi	$Q^o$ (mg/g)	416.67	434.78	454.54	476.19	434.78
	$b$ (L/mg)	0.0120	0.0142	0.0167	0.0151	0.0156
	$R_L$	0.4548	0.4127	0.3746	0.3986	0.3901
	$R^2$	0.9987	0.9985	0.9997	0.9997	0.9977
Haşhaş Küspesi	$Q^o$ (mg/g)	322.58	333.33	344.83	476.19	416.67
	$b$ (L/mg)	0.0201	0.0200	0.0218	0.0148	0.0154
	$R_L$	0.3322	0.3329	0.3144	0.4032	0.3942
	$R^2$	0.9841	0.9845	0.9886	0.9886	0.9945
Hayvan Gübresi	$Q^o$ (mg/g)	333.33	416.67	322.58	303.03	-
	$b$ (L/mg)	0.0135	0.0124	0.0105	0.0068	-
	$R_L$	0.4259	0.4461	0.4873	0.5955	-
	$R^2$	0.9906	0.9929	0.9946	0.9915	-

**Çizelge 4. 10.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterm Sabitleri

	T (°C)	25	30	40	50	60
<b>Ayçiçeği Küspesi</b>	<b>Q° (mg/g)</b>	303.03	312.50	322.58	344.83	333.33
	<b>b (L/mg)</b>	0.0508	0.0615	0.0711	0.1070	0.0556
	<b>R<sub>L</sub></b>	0.1643	0.1398	0.1233	0.0855	0.1525
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9927	0.9970	0.9980	0.9913	0.9845
<b>Haşhaş Küspesi</b>	<b>Q° (mg/g)</b>	188.68	192.31	196.08	217.39	208.33
	<b>b (L/mg)</b>	0.0252	0.0296	0.0563	0.0529	0.0554
	<b>R<sub>L</sub></b>	0.2842	0.2528	0.1508	0.1590	0.1530
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9669	0.9661	0.9373	0.9375	0.9295

Çizelge 4.9 ve 4.10'da sunulan regresyon katsayılarından ( $R^2$ ) görüldüğü gibi ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi ile RB 5 ve TB AGLF boyarmaddelerinin adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermine adsorbent yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir ve bu izoterm tek tabakalı homojen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır [77]. Bu tanımdan TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi yüzeyinde homojen tek tabaka oluşturacak şekilde adsorplandığı sonucu çıkarılabilir. Adsorpsiyon prosesinin verimi açısından önemli bir parametre olarak kabul edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sıcaklıkla artmaktadır. Buna göre, optimum koşullarda, ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresinin birim kütlede tek tabakada adsorplanabilecek maksimum TB AGLF miktarları sırasıyla 476.19, 476.19 ve 416.67 mg/g olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda, ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesinin birim kütlede tek tabakada adsorplanabilecek maksimum RB 5 miktarları sırasıyla 344.83 ve 217.39 mg/g olarak belirlenmiştir.

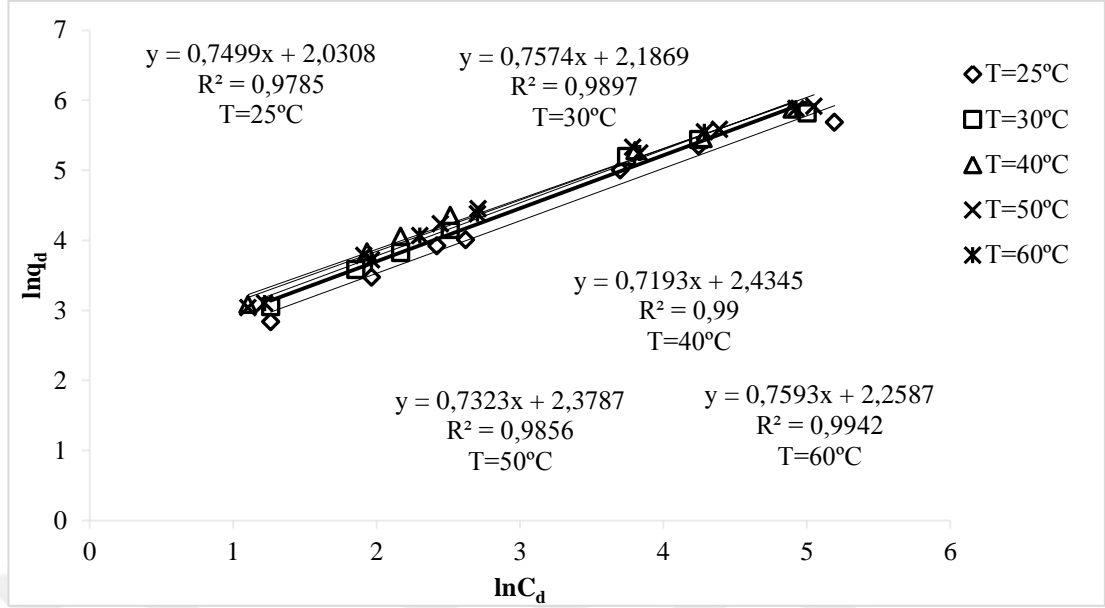
Çizelge 4.9 ve 4.10'a göre langmuir sabiti b'nin değerleri sıcaklıkla artmaktadır. b sabiti aynı zamanda prosesin denge sabiti olarak kabul edilebilir ve değerinin sıcaklıkla artması, sıcaklık artışı ile dengenin sağa kaydığını göstermektedir [78].

Langmuir izoterminin temel karakteristiği olan boyutsuz denge parametresi  $R_L$  değeri eğer;  $R_L > 1$  ise adsorpsiyon prosesi uygun değil,  $0 < R_L < 1$  ise adsorpsiyon prosesi uygun,  $R_L = 1$  ise adsorpsiyon lineer,  $R_L = 0$  ise adsorpsiyon prosesi tersinmezdir [79]. Çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlar için hesaplanan  $R_L$  değerleri Çizelge 4.9 ve 4.10'dan da görüldüğü gibi 0 ile 1 arasındadır.  $R_L$  değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olması ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi ile TB AGLF ve RB 5 boyarmaddeleri arasında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

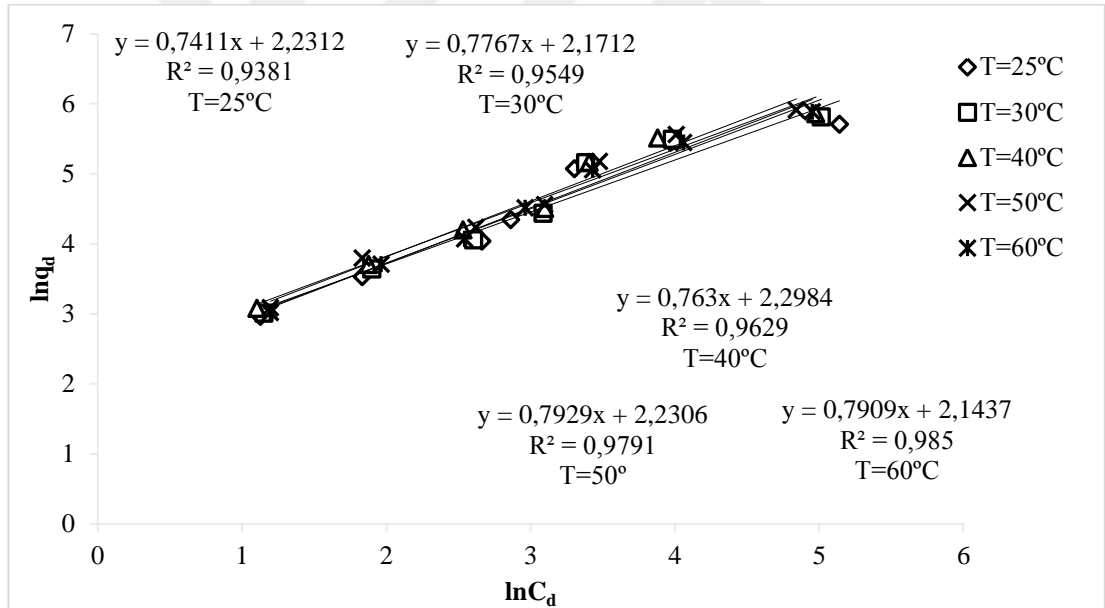
#### 4.1.2.2. Freundlich izoterm modeli

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu proseslerinde denge verilerinin çok tabaklı adsorpsiyon sistemine uygunluğunun test edilmesi amacıyla Freundlich izoterm modeli kullanılmıştır. Bu amaçla, Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu olan Eşitlik 2.3.4.5 kullanılarak çizilen TB AGLF'nin, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları Şekil 4.14'de, haşhaş küspesi için Şekil 4.15'de, hayvan gübresi için Şekil 4.16'da; RB 5'in, ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları Şekil 4.17'de ve haşhaş küspesi için Şekil 4.18'de, verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18'deki doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $K_f$  izoterm sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.11 ve 4.12'de sunulmuştur.

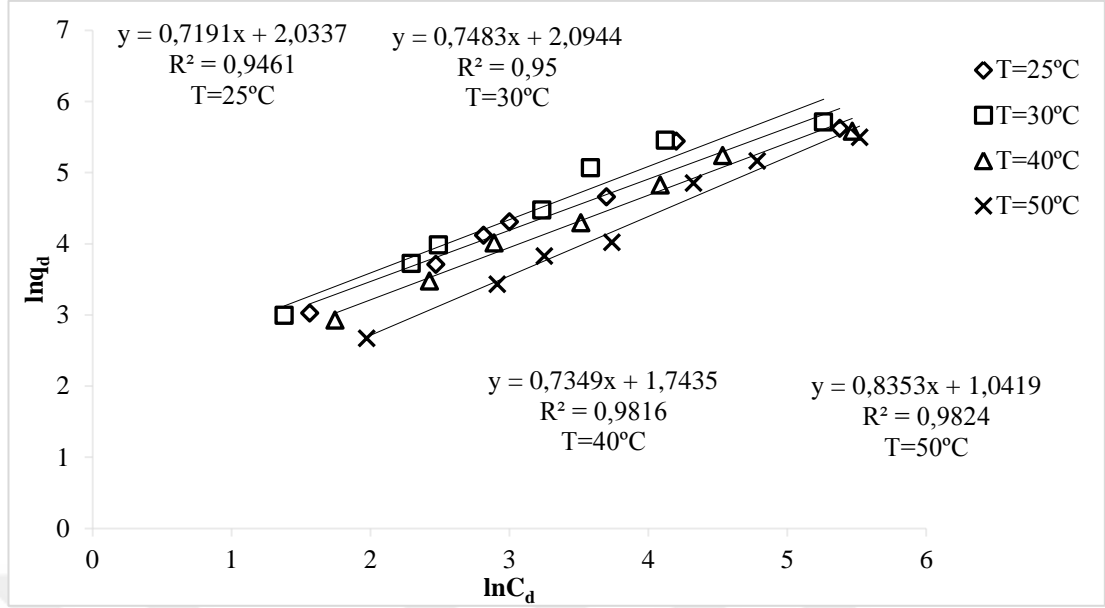




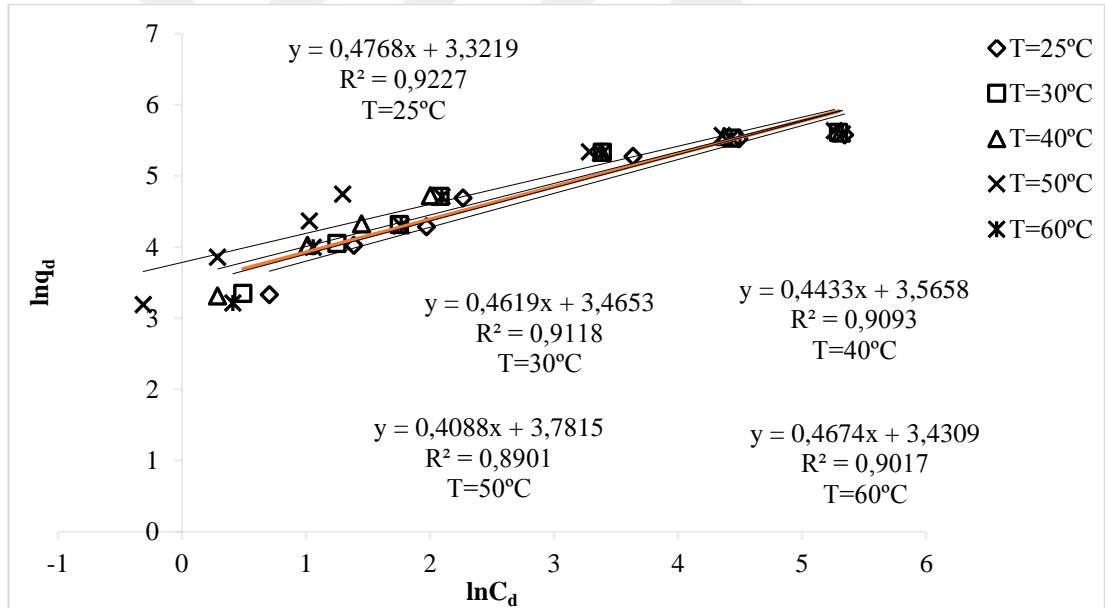
Şekil 4. 14. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



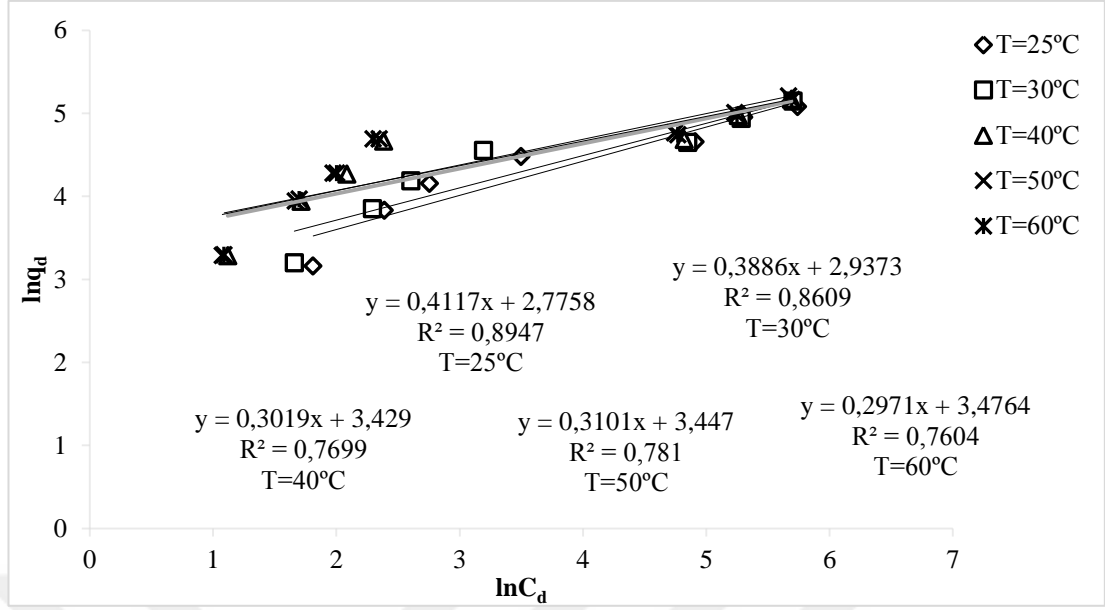
Şekil 4. 15. TB AGLF'nin haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



Şekil 4. 16.TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)



Şekil 4. 17.RB 5'in ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)



**Şekil 4.** 11.TB 5'in haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi doğruları (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)

**Çizelge 4.** 11.TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri

		T (°C)	25	30	40	50	60
Ayçiçeği Küspesi	1/n		0.7499	0.7574	0.7193	0.7323	0.7593
	n		1.3335	1.3203	1.3902	1.3656	1.3170
	$K_f [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$		7.6202	8.9076	11.4101	10.7909	9.5706
	$R^2$		0.9785	0.9897	0.9900	0.9856	0.9942
Haşhaş Küspesi	1/n		0.7411	0.7767	0.7630	0.7929	0.7909
	n		1.3493	1.2875	1.3106	1.2612	1.2644
	$K_f [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$		9.3110	8.7688	9.9582	9.3054	8.5309
	$R^2$		0.9381	0.9549	0.9629	0.9791	0.9850
Hayvan Gübreşi	1/n		0.7191	0.7483	0.7349	0.8353	-
	n		1.3906	1.3364	1.3607	1.1972	-
	$K_f [(mg/g)/(L/mg)^{1/n}]$		7.6423	8.1206	5.7173	2.8346	-
	$R^2$		0.9461	0.9500	0.9816	0.9824	-

**Çizelge 4. 12.RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Freundlich İzoterm Sabitleri**

	T (°C)	25	30	40	50	60
<b>Ayçiçeği Küspesi</b>	<b>1/n</b>	0.4768	0.4619	0.4433	0.4088	0.4674
	<b>n</b>	2.0973	2.1650	2.2558	2.4462	2.1395
	<b>K<sub>f</sub> [(mg/g)/(L/mg)<sup>1/n</sup>]</b>	27.7100	31.9900	35.3700	43.8800	30.9000
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9227	0.9118	0.9093	0.8901	0.9017
<b>Haşhaş Küspesi</b>	<b>1/n</b>	0.4117	0.3886	0.3019	0.3101	0.2971
	<b>n</b>	2.4290	2.5733	3.3124	3.2248	3.3659
	<b>K<sub>f</sub> [(mg/g)/(L/mg)<sup>1/n</sup>]</b>	16.0500	18.8600	30.8400	31.4100	32.3400
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.8947	0.8609	0.7699	0.7810	0.7604

Çizelge 4.11 ve 4.12'den görüldüğü üzere, Freundlich modeli regresyon katsayıları Langmuir modeli regresyon katsayılarına göre daha düşüktür. Bu durum, TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyon proseslerinin çok tabakalı adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürümediğini göstermektedir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda her iki adsorbent için hesaplanan n değerlerinin tamamı 1'den büyüktür ( $0 < (1/n) < 1$ ). Bu durum, TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyona uygun birer adsorbent olduklarının ve bu sistemlerin adsorpsiyona elverişli birer proses olduklarının bir diğer göstergesidir.

Farklı izoterm modellerinden hangisinin deneysel verilere en iyi uyumu sağladığını belirlemek amacıyla 'Doğrusal Regresyon Analizi' kullanılmıştır. Ancak doğrusal olmayan denklemlerin lineerleştirilmesi hataları da beraberinde getirir. Bu nedenle son yıllarda, hataların farkları karelerinin toplamı (ERRSQ), Hibrid hata fonksiyonu (HYBRID), Marquardt yüzde standart sapma (MPSD), ortalama bağıl hata (ARE), mutlak hataların toplamı (EABS) gibi çeşitli hata analiz metodları geliştirilmiştir. Bu bölümde yapılan ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin denge modellemesinde 2 farklı izoterm modeli için; farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen 2 farklı izoterme ait denge parametreleri sırasıyla Çizelge 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'de sunulmuş ve ERRSQ, HYBRID, MPSD, ARE ve EABS analizlerine göre TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresi adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.

**Çizelge 4. 13.** Ayçiçeği küspesinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları

T (°C)	Langmuir				Freundlich			
	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
25	119.19	0.39	6.62	47.56	1018.93	2.51	16.78	140.42
30	248.73	0.50	7.37	75.21	500.08	1.14	10.69	100.06
40	98.63	0.17	3.38	43.04	366.27	1.21	12.66	96.69
50	156.01	0.27	4.88	58.70	627.17	1.60	13.37	118.56
60	311.09	0.57	7.75	84.86	408.06	0.87	10.39	93.17

**Çizelge 4. 14.** Ayçiçeği küspesinin RB 5'e adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları

T (°C)	Langmuir				Freundlich			
	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
25	97.48	0.52	7.57	41.85	1670.61	6.25	25.89	184.18
30	88.35	0.34	6.51	47.29	1967.63	7.03	26.53	195.39
40	181.20	0.39	6.30	63.40	2110.63	7.99	29.36	209.66
50	1030.65	2.45	17.35	166.74	2187.96	10.91	33.54	205.64
60	341.56	1.18	12.29	88.34	2323.12	9.20	31.16	214.67

**Çizelge 4. 15.** Haşhaş küspesinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları

T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	ERRSQ	HYBRID	EABS	ERRSQ	HYBRID	EABS
25	9482.41	1529.46	188.70	20189.64	2662.31	242.81
30	12419.60	1848.42	219.62	18206.93	2303.32	236.67
40	11963.52	1656.50	211.82	17458.23	2074.24	228.04
50	5019.14	778.80	148.79	8843.59	1040.96	171.59
60	6229.35	757.87	138.59	8828.54	964.08	145.03

**Çizelge 4. 16.** Haşhaş küspesinin RB 5'e adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları

T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	ERRSQ	HYBRID	EABS	ERRSQ	HYBRID	EABS
25	2112.97	678.99	83.24	1076.40	513.55	74.63
30	3236.43	1019.05	103.92	1648.77	724.50	85.35
40	6486.20	1925.56	156.62	2906.59	1190.06	107.69
50	8802.90	2371.07	189.79	2901.57	1176.96	105.96
60	8221.28	2277.62	185.46	2946.55	1211.06	104.88

**Çizelge 4. 17.** Hayvan gübresinin TB AGLF'ye adsorpsiyonunda 2 farklı izoterme ait hata analiz metodları

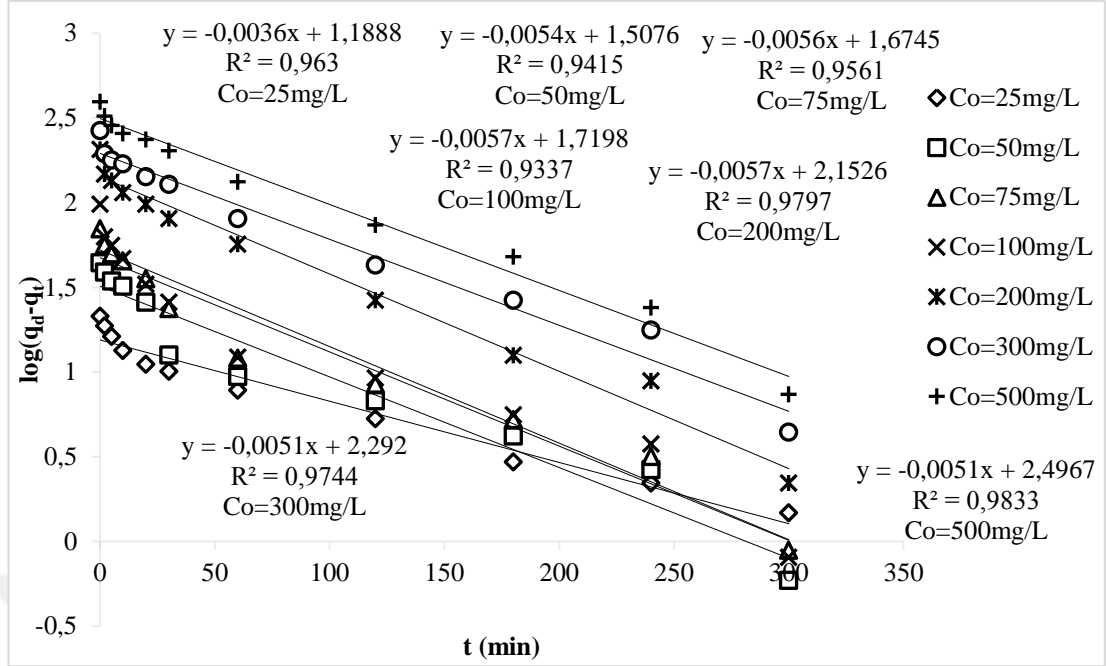
T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	MPSD	ARE	EABS	MPSD	ARE	EABS
25	2.35	14.39	121.22	4.29	22.01	186.86
30	1.96	14.23	107.32	4.97	23.55	222.69
40	1.21	11.63	80.23	1.69	15.12	104.13
50	2.78	18.25	116.53	2.56	17.23	120.30

#### 4.1.3. Adsorpsiyon Kinetiği

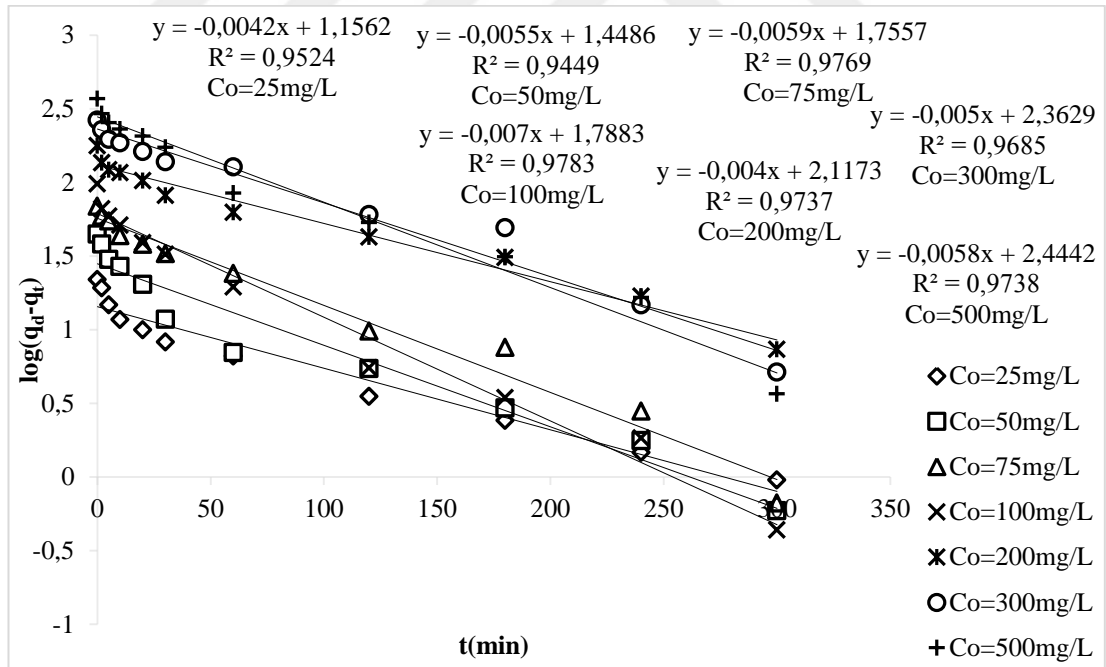
Bu bölümde adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modellerin deneysel verilere uygunluğu incelenmiştir. Bahsedilen kinetik modeller; adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasına yardımcı olmaktadır. Bu doğrultuda, TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyon proseslerinin kinetiği araştırılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

##### 4.1.3.1. Yalancı birinci mertebe kinetik modeli

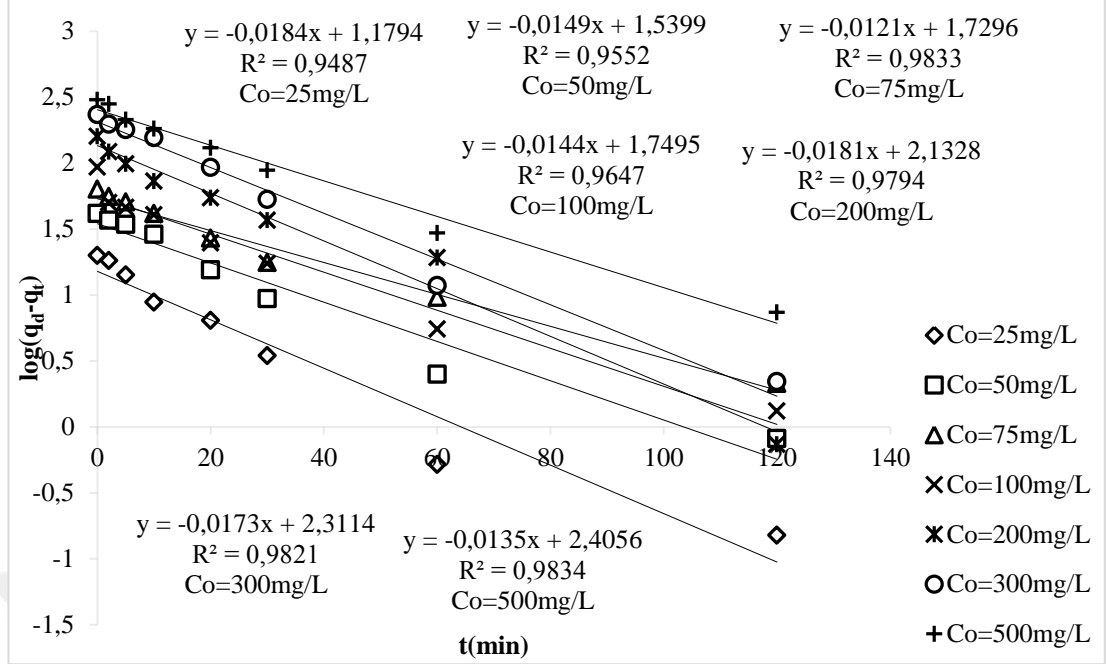
TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci mertebe kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı birinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.3.5.5 kullanılarak, farklı boyarmadde derişimleri için zamana karşı  $\log(q_d - q_t)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik modeli doğruları Şekil 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23'deki doğruların eğiminden yalancı birinci mertebe hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.18, ve 4.19'da sunulmuştur.



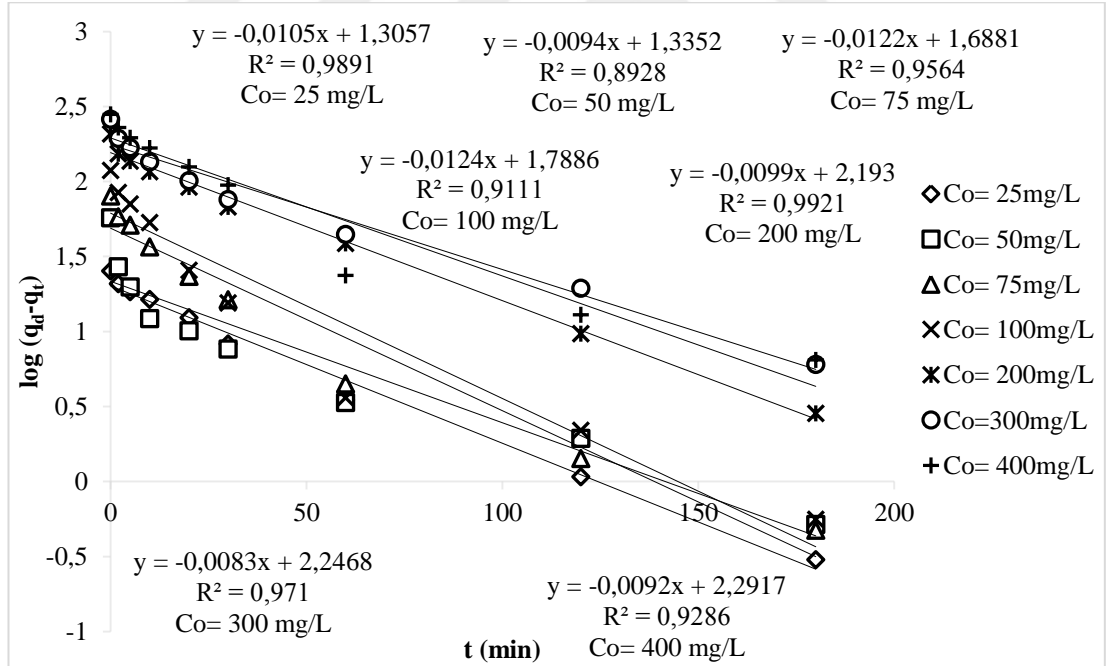
Şekil 4. 19. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



Şekil 4. 20. TB AGLF'nin haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)

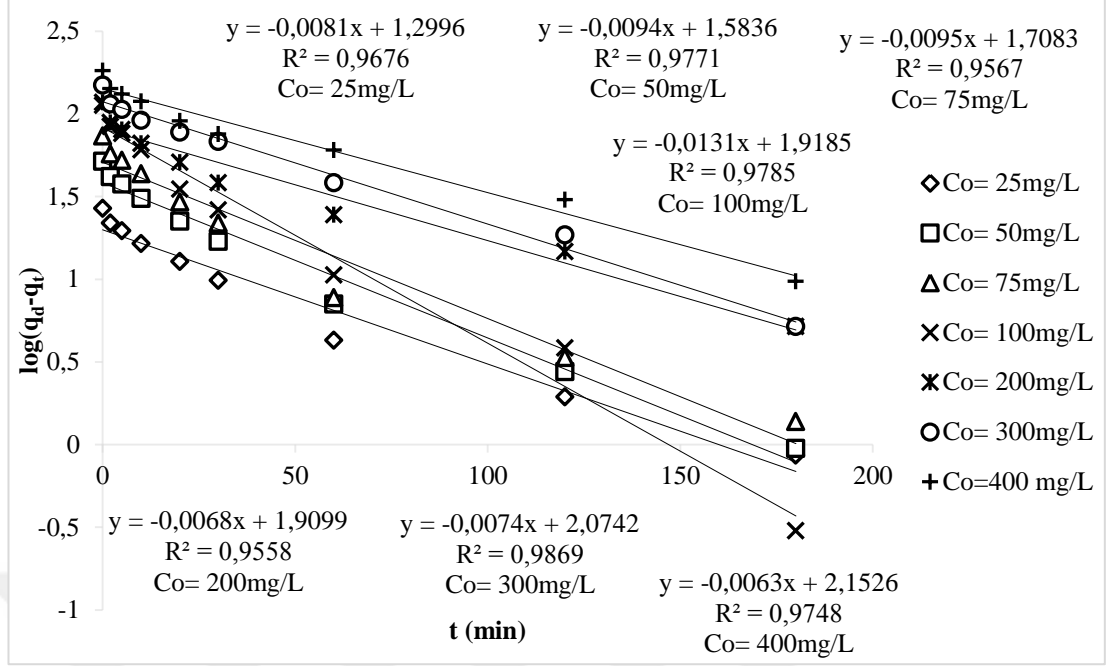


Şekil 4. 21. TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)



Şekil 4. 22. RB 5'in ayçiçeği küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)





**Şekil 4. 23.** RB 5'in haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)

**Çizelge 4. 18.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebeye hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri

Co (mg/L)	Ayçiçeği Küspesi		Haşhaş Küspesi		Hayvan Gübresi	
	K <sub>1</sub> (min)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min)	R <sup>2</sup>
25	0.0083	0.9630	0.0097	0.9524	0.0424	0.9487
50	0.0124	0.9415	0.0127	0.9449	0.0343	0.9552
75	0.0129	0.9561	0.0136	0.9769	0.0279	0.9833
100	0.0131	0.9337	0.0161	0.9783	0.0332	0.9647
200	0.0131	0.9797	0.0092	0.9737	0.0417	0.9794
300	0.0117	0.9744	0.0115	0.9685	0.0398	0.9821
500	0.0118	0.9833	0.0134	0.9738	0.0311	0.9834

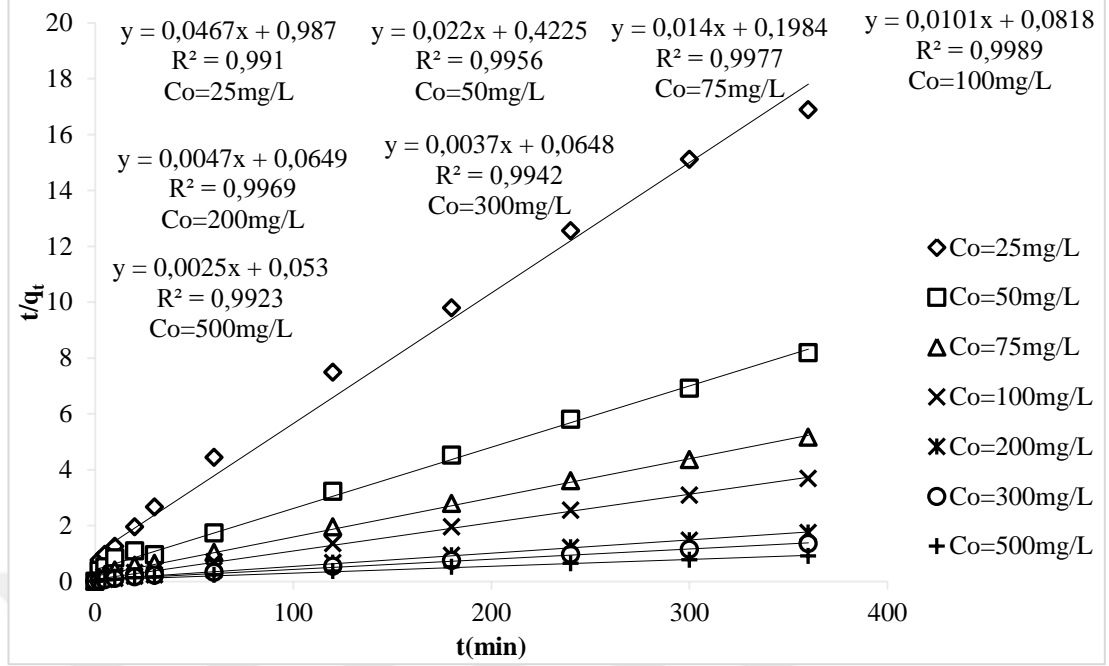
**Çizelge 4. 19.RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci merteye hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri**

Co (mg/L)	Ayçiçeği	Küspesi	Haşhaş	Küspesi
	K <sub>1</sub> (min)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min)	R <sup>2</sup>
25	0.0242	0.9891	0.0187	0.9676
50	0.0216	0.8928	0.0216	0.9771
75	0.0281	0.9564	0.0219	0.9567
100	0.0286	0.9111	0.0302	0.9785
200	0.0228	0.9921	0.0157	0.9558
300	0.0191	0.9710	0.0170	0.9869
400	0.0212	0.9286	0.0145	0.9748

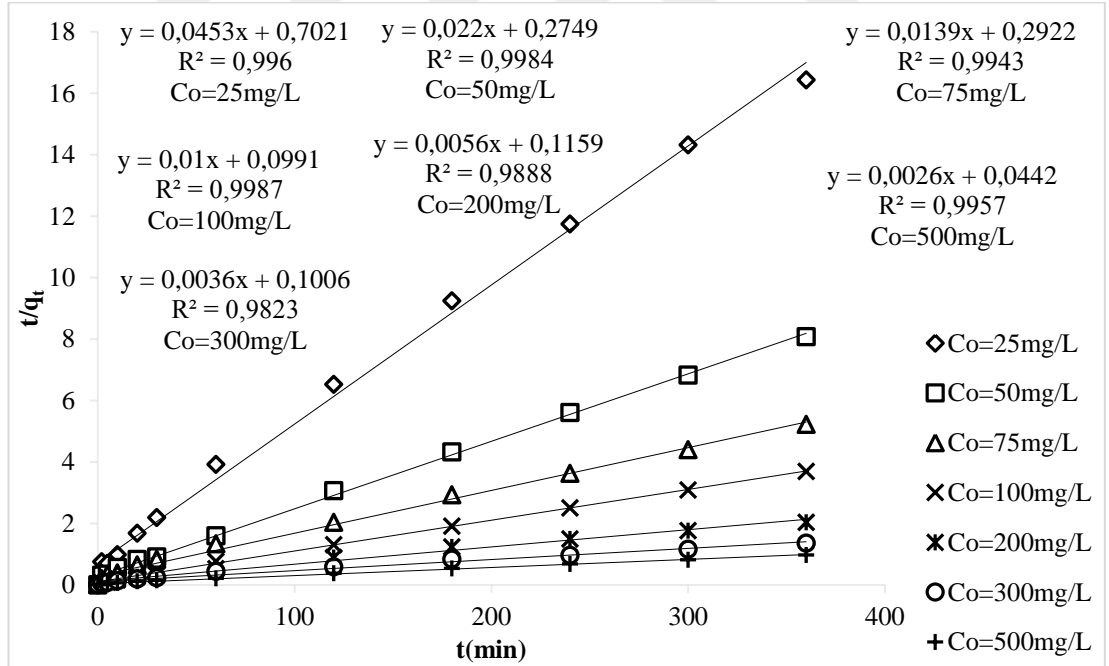
Çizelge 4.18 ve 4.19'da görüldüğü üzere, yalancı birinci merteye kinetik modeline ait regrasyon katsayıları düşüktür. Bu nedenle TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonu işleminin yalancı birinci merteye kinetik model prensibine göre yürümediğini ve bu kinetik eşitliğin deneysel verilere uygulanamayacağını göstermektedir.

#### 4.1.3.2. Yalancı ikinci merteye kinetik modeli

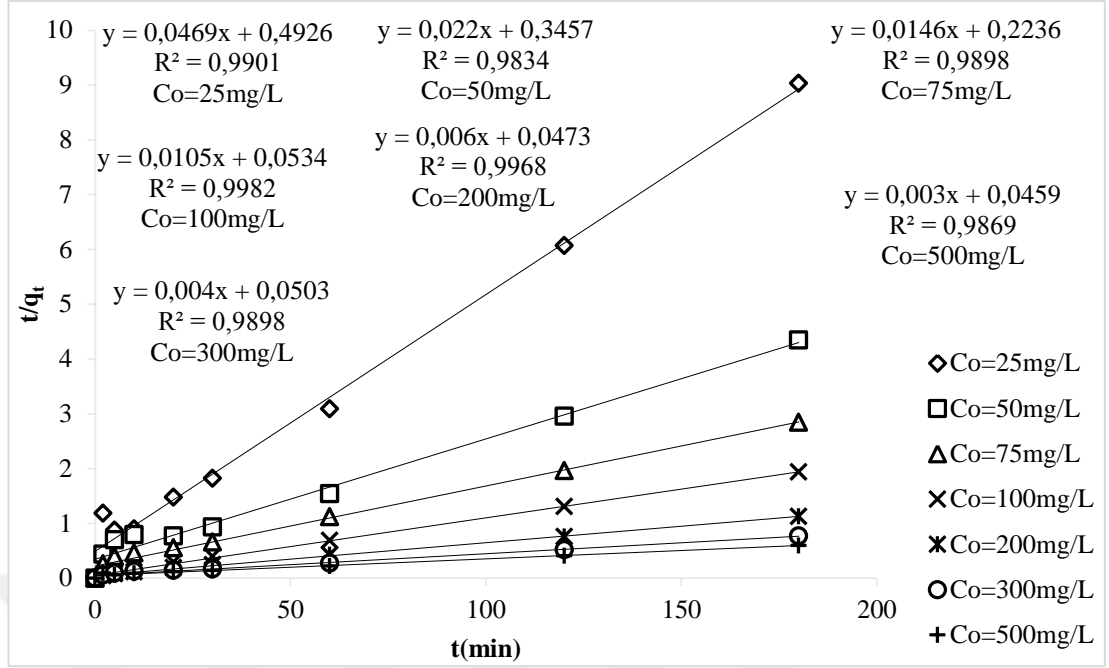
TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modele uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci merteye kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.3.5.7 kullanılarak, farklı boyarmadde derişimleri için zamana karşı  $t/q_t$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli doğruları Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28'deki doğruların eğiminden yalancı ikinci merteye hız sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.20 ve 4.21'de sunulmuştur.



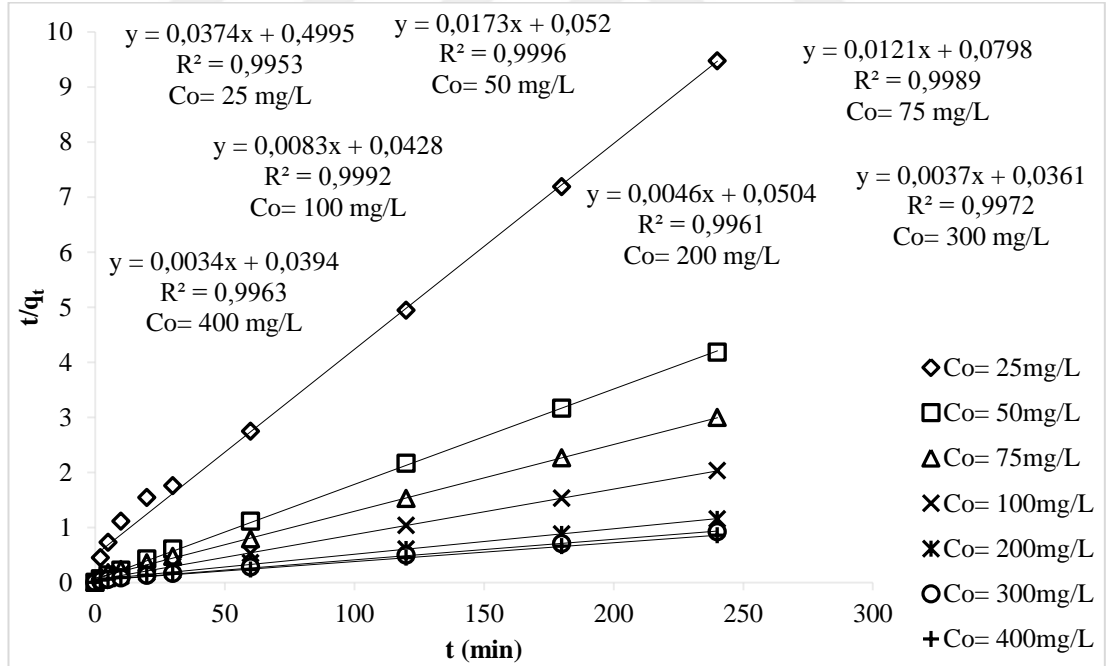
Şekil 4. 24.TB AGLF'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



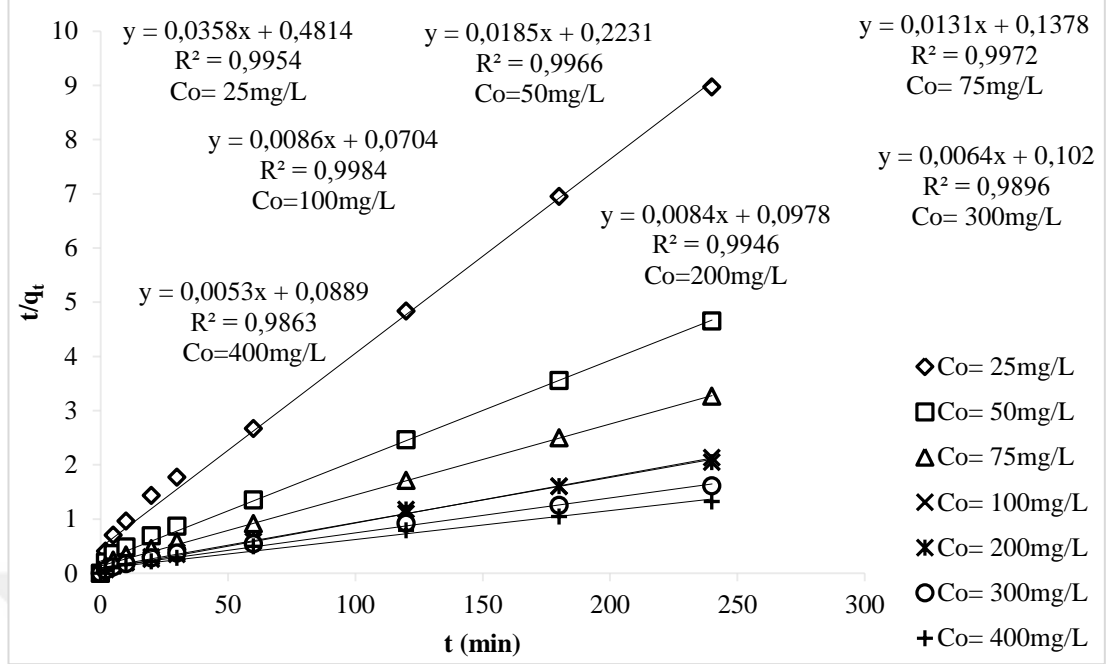
Şekil 4. 25. TB AGLF'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 360 min)



Şekil 4. 26.TB AGLF'in hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 180 min)



Şekil 4. 27.RB 5'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)



**Şekil 4. 28.** RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)

**Çizelge 4. 20.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri

Co (mg/L)	Ayçiçeği Küspesi		Haşhaş Küspesi		Hayvan Gübresi	
	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
25	0.0022	0.9910	0.0030	0.9960	0.0051	0.9901
50	0.0012	0.9956	0.0018	0.9984	0.0017	0.9834
75	0.0010	0.9977	0.0007	0.9943	0.0011	0.9898
100	0.0013	0.9989	0.0011	0.9987	0.0022	0.9982
200	0.0004	0.9969	0.0003	0.9888	0.0008	0.9968
300	0.0002	0.9942	0.0001	0.9823	0.0004	0.9898
500	0.0001	0.9923	0.0002	0.9957	0.0002	0.9869

**Çizelge 4. 21.RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hız sabiti ve regrasyon katsayısı değerleri**

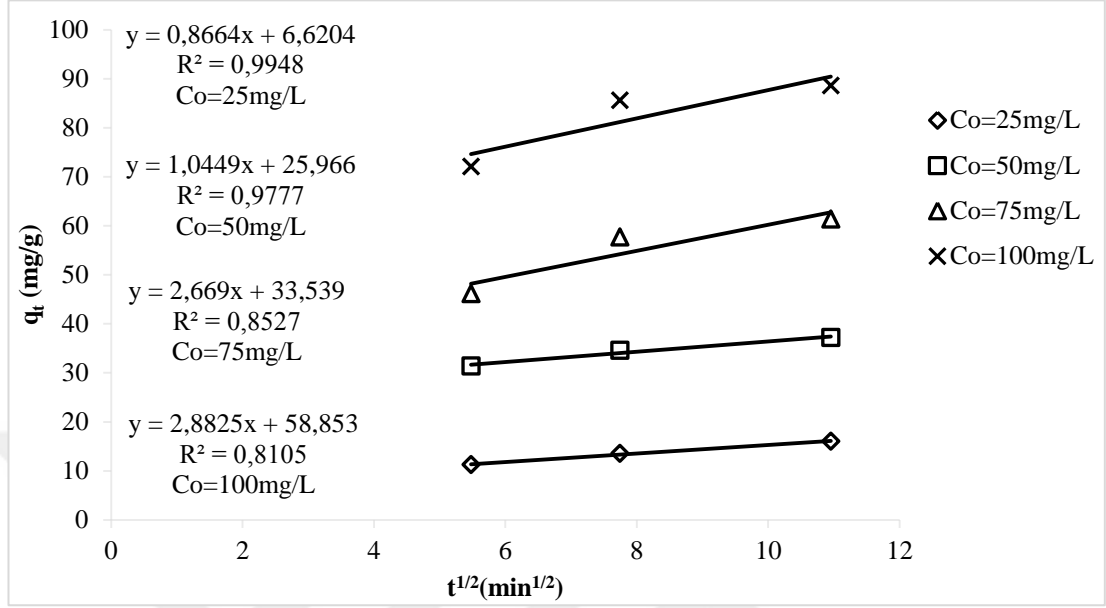
Co (mg/L)	Ayçiçeği	Küspesi	Haşhaş	Küspesi
	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
25	0.0031	0.9953	0.0029	0.9954
50	0.0058	0.9996	0.0017	0.9966
75	0.0020	0.9989	0.0013	0.9972
100	0.0017	0.9992	0.0011	0.9984
200	0.0005	0.9961	0.0007	0.9946
300	0.0004	0.9972	0.0004	0.9896
400	0.0003	0.9963	0.0003	0.9863

Çizelge 4.20 ve 4.21'den görüldüğü üzere TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyon prosesinin yalancı II. dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu hem denklemlere ilişkin regresyon katsayılarından hem de deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge verilerinin birbirlerine yakın değerler çıkmasından görülmektedir. Bu durum, boyarmadde anyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değişimi veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde ifade edilebilir [73, 78].

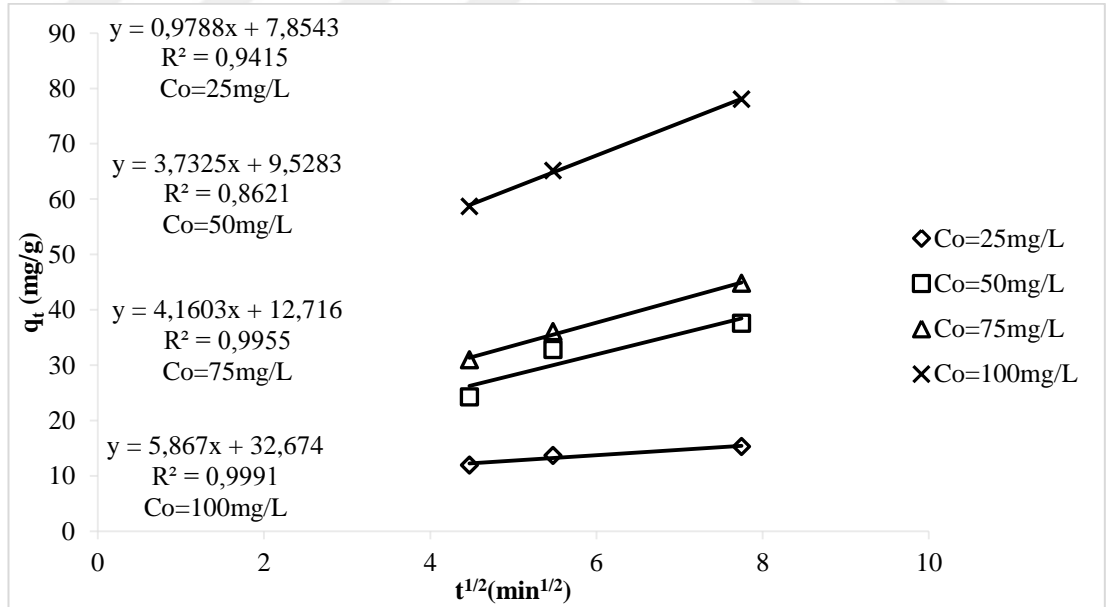
#### 4.1.3.3. Weber - Morris modeli

Weber - Morris modeli, adsorpsiyon prosesindeki tanecik içi difüzyonu etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modelinin deneysel değerlere uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla farklı boyarmadde derişimleri için Eşitlik 2.3.5.1'e göre  $t^{1/2}$  değerlerine karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarları ( $q_t$ ) grafiğe geçirilmiş ve TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'de verilmiştir. Elde edilen Şekil 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'deki doğruların eğim ve kaymasından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış difüzyonu etkisi olduğunu gösteren  $K_i$  sabiti değerleri belirlenmiş ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.22 ve 4.23'de sunulmuştur. Ve başlangıç

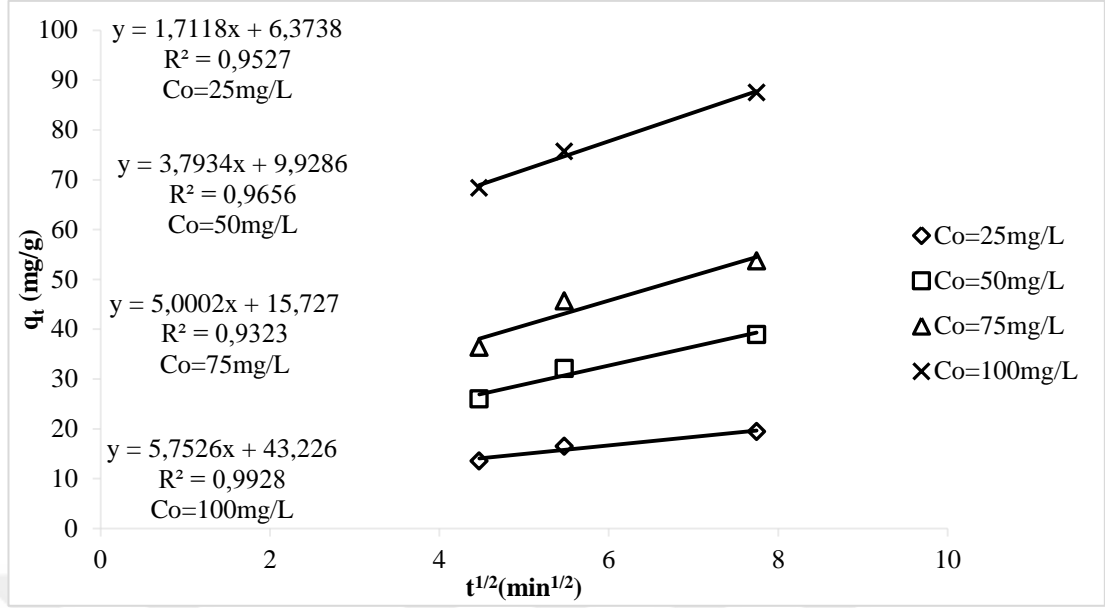
boyarmadde derişimlerinin artışı ile tanecik içi difüzyon katsayısı değerlerinin arttığı Çizelge 4.22 ve 4.23'den görülmektedir.



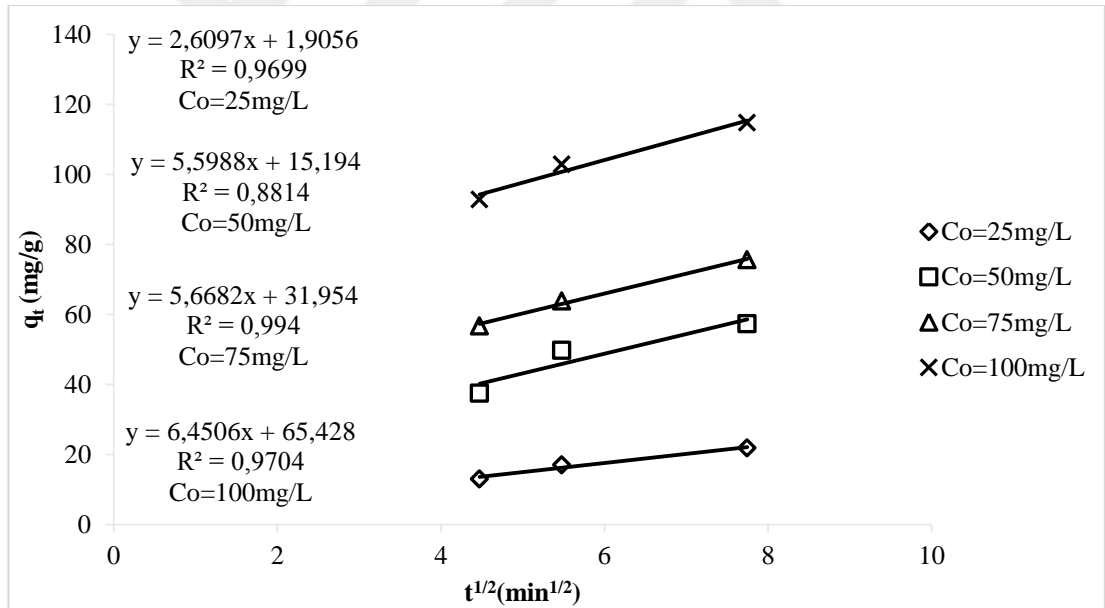
Şekil 4. 29. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi:1 g/L; Temas süresi: 360 min)



Şekil 4. 30. TB AGLF'nin haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi:1 g/L; Temas süresi: 360 min)

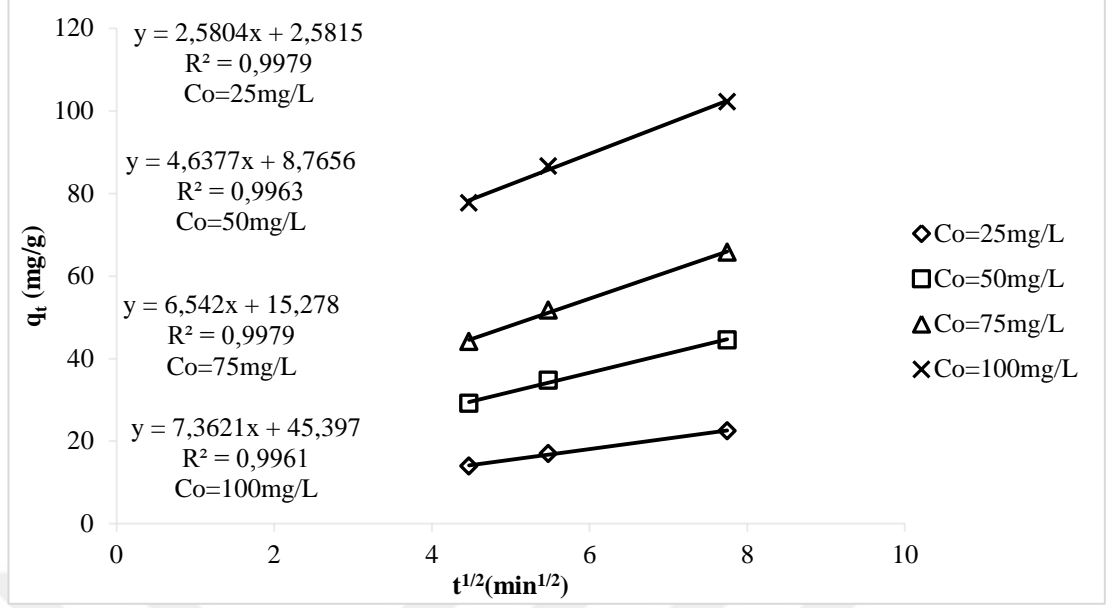


Şekil 4. 31. TB AGLF'nin hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 3; Sıcaklık: 30°C; Adsorbent derişimi:1 g/L; Temas süresi: 180 min)



Şekil 4. 32.RB 5'in ayçieği küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi:1 g/L; Temas süresi: 240 min)





**Şekil 4. 33.** RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (Başlangıç pH: 2; Sıcaklık: 25°C; Adsorbent derişimi: 1 g/L; Temas süresi: 240 min)

**Çizelge 4. 22.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon modeli hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri

	$C_0$ (mg/L)	25	50	75	100
Ayçiçeği Küspesi	$K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	0.8664	1.0449	2.6690	2.8825
	Kayma	6.6204	25.9660	33.5390	58.8530
	$R^2$	0.9948	0.9777	0.8527	0.8105
Haşhaş Küspesi	$K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	0.9788	3.7325	4.1603	5.8670
	Kayma	7.8543	9.5283	12.7160	32.6740
	$R^2$	0.9415	0.8621	0.9955	0.9991
Hayvan Gübresi	$K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	1.7118	3.7934	5.0002	5.7526
	Kayma	6.3738	9.9286	15.7270	43.2260
	$R^2$	0.9527	0.9656	0.9323	0.9928

**Çizelge 4. 23.RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait Weber - Morris Tanecik İçi Difüzyon modeli hız sabiti ve regradasyon katsayısı değerleri**

	Co (mg/L)	25	50	75	100
<b>Ayçiçeği Küspesi</b>	<b>K<sub>i</sub> (mg/g.min<sup>0.5</sup>)</b>	2.6097	5.5988	5.6682	6.4506
	<b>Kayma</b>	1.9056	15.1940	31.9540	65.4280
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9699	0.8814	0.9940	0.9704
<b>Haşhaş Küspesi</b>	<b>K<sub>i</sub> (mg/g.min<sup>0.5</sup>)</b>	2.5800	4.6400	6.5400	7.3600
	<b>Kayma</b>	2.5800	8.7600	15.2800	45.4000
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9979	0.9963	0.9979	0.9961

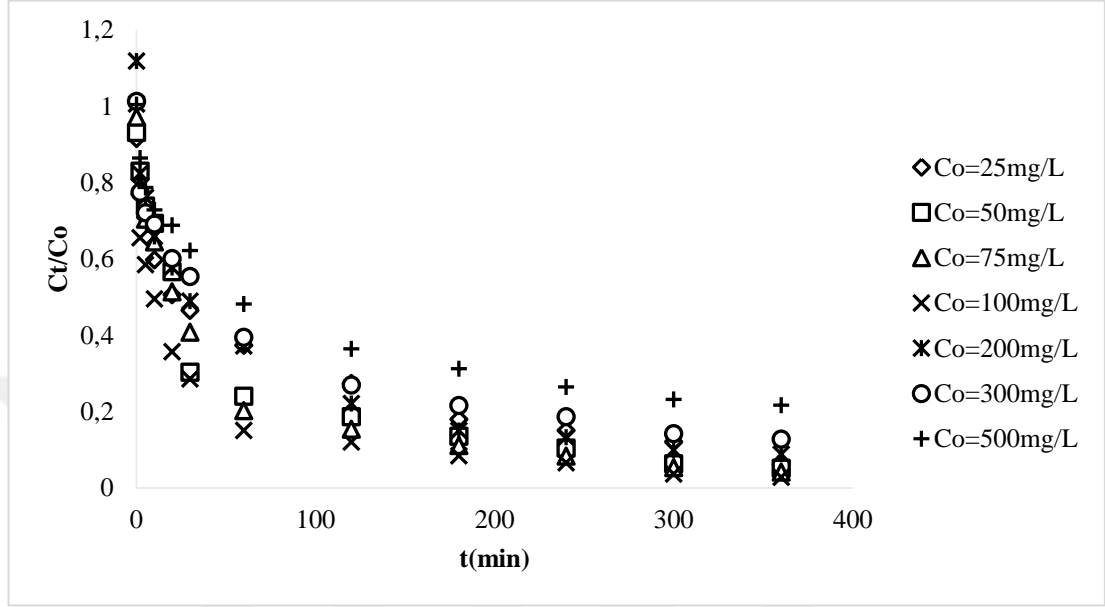
Çizelge 4.22 ve 4.23'de görüldüğü üzere, Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeli için bulunan regradasyon katsayıları oldukça yüksektir ( $R^2 > 0.90$ ) ve sürücü güç ( $C_o$ ) arttıkça dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ( $q_d$ ), tanecik içi difüzyonu hız sabitleri 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  $q_d$  miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir.

Weber - Morris modeline göre; bir adsorpsiyon prosesinde sadece tanecik içi difüzyonu gerçekleştiriyorsa,  $t^{1/2}$  değerlerine karşılık  $q_t$  değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru ve daha sonra denge anını gösteren doğrusal bir kısım elde edilir. Ancak hesaplanan verilere göre çizilen grafiklerden, orijinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren kısmın yanı sıra kayması olan bir doğrunun da elde edildiği görülmektedir. Bu durum, bu adsorpsiyon prosesinde tanecik içi difüzyonun yanı sıra dış kütle aktarımının da olduğunu belirtmektedir.

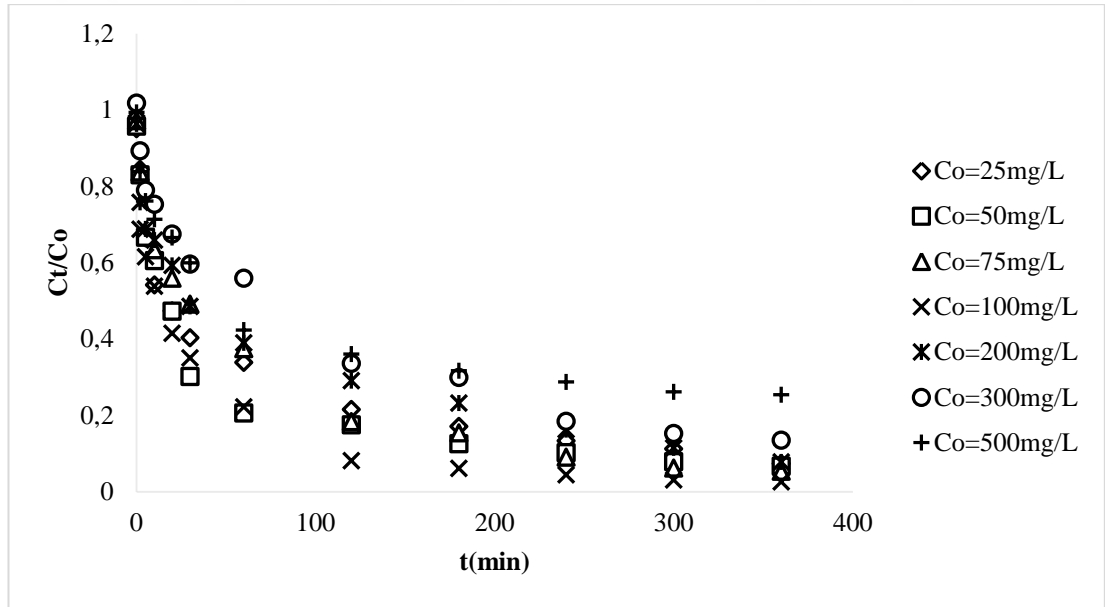
#### 4.1.3.4. Sınır tabaka difüzyon modeli

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimleri için zamana karşı  $C_t/C_o$  oranları çizilmiş ve sonuçlar Şekil 4.34, 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları sürücü gücün artışına bağlı olarak artan TB AGLF ve RB 5 derişimi ile azalmaktadır. Bu eğrilerin  $t=0$ 'da eğrilere çizilen

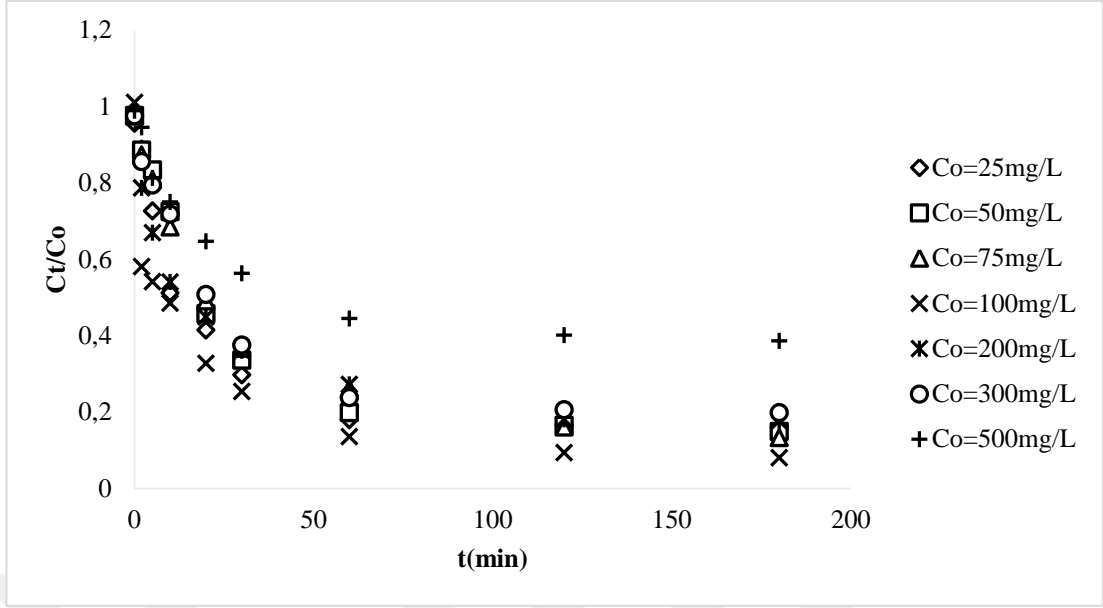
teğetlerin eğiminden dış kütle aktarım katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.24 ve 4.25'de sunulmuştur. TB AGLF ve RB 5 boyarmadde derişimlerinin artmasıyla genel olarak dış kütle aktarım katsayılarının azaldığı gözlenmiştir.



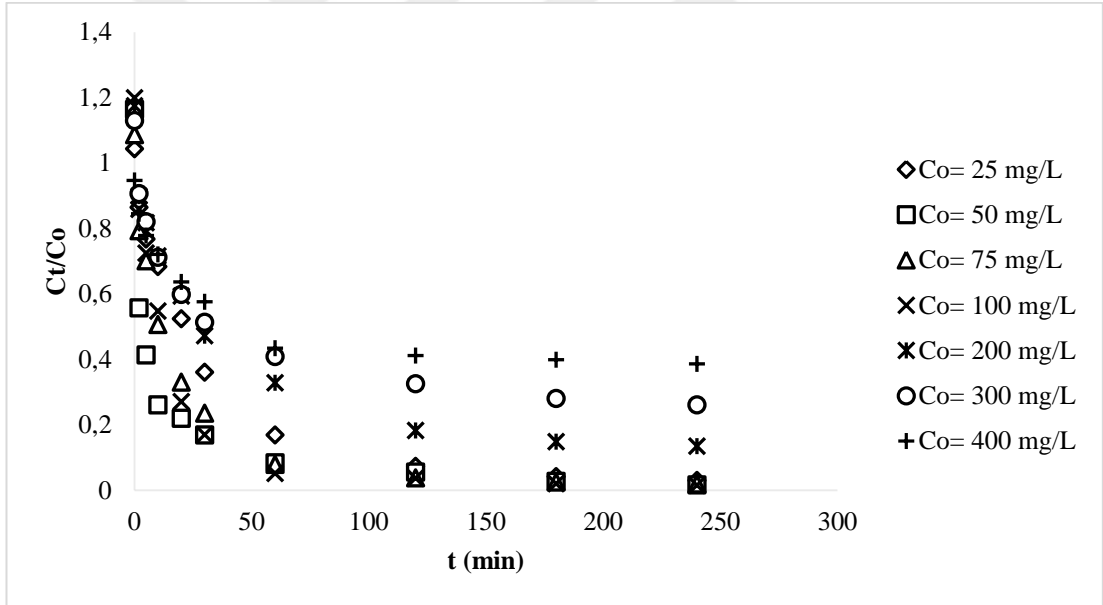
Şekil 4. 34. Ayçiçeği küspesinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli



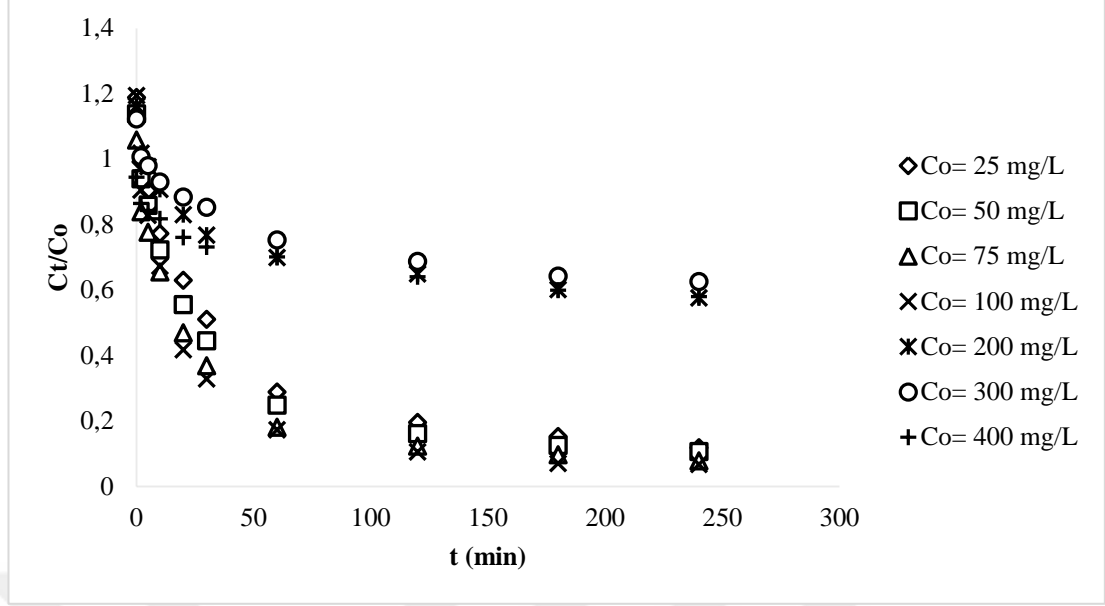
Şekil 4. 35. Haşhaş küspesinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli



Şekil 4. 36. Hayvan gübresinin farklı TB AGLF boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli



Şekil 4. 37. Ayçiçeği küpsesinin farklı RB 5 boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli



Şekil 4. 38. Haşhaş küspesinin farklı RB 5 boyarmaddesi derişimleri için sınır tabaka difüzyon modeli

Çizelge 4. 24. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda)

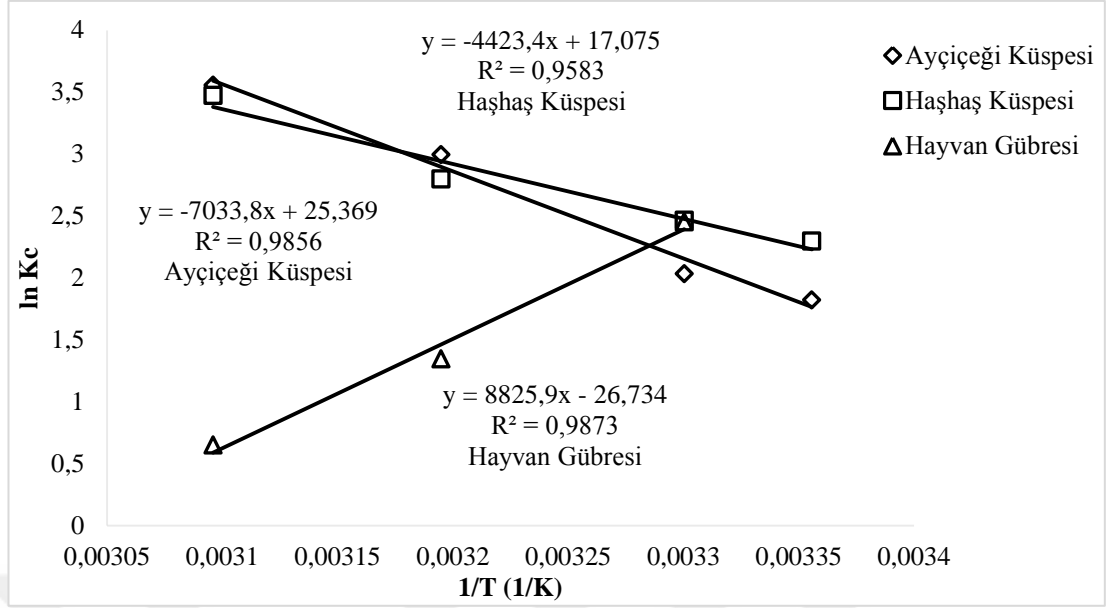
	Ayçiçeği Küspesi	Haşhaş Küspesi	Hayvan Gübresi
Co(mg/L)	$\beta_L.S(1/cm)$	$\beta_L.S(1/cm)$	$\beta_L.S(1/cm)$
25	0.0019	0.0019	0.0037
50	0.0021	0.0019	0.0042
75	0.0021	0.0022	0.0042
100	0.0018	0.0020	0.0035
200	0.0022	0.0020	0.0035
300	0.0020	0.0022	0.0039
500	0.0019	0.0017	0.0030

**Çizelge 4. 25.RB 5'in ayçiçeği küspesine ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde dış kütle aktarım katsayıları (optimum pH ve sıcaklıklarda)**

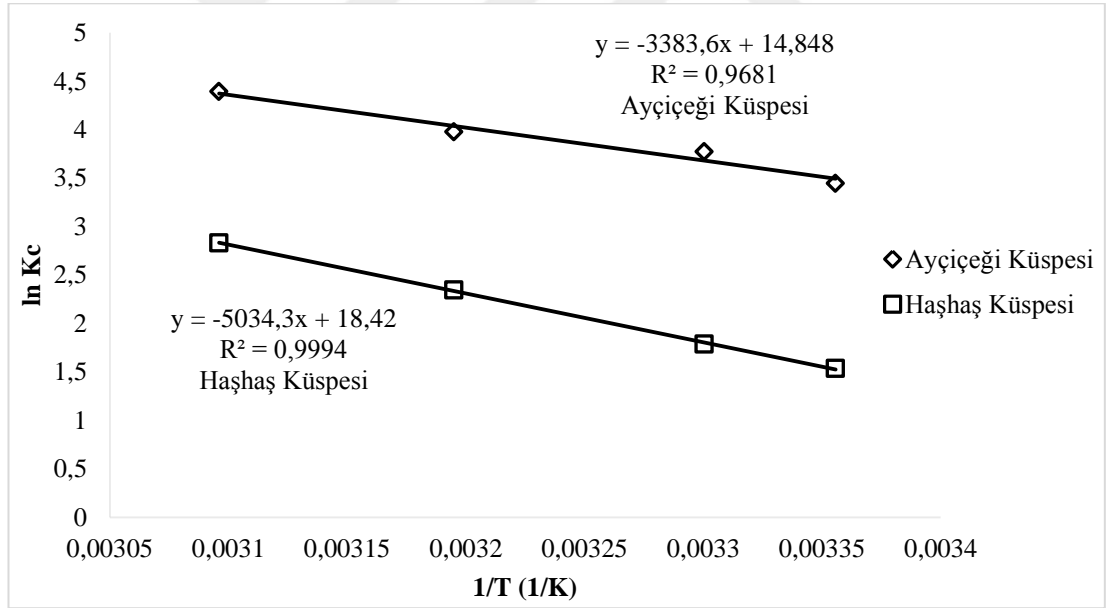
<b>Co(mg/L)</b>	<b>Ayçiçeği Küspesi</b>	<b>Haşhaş Küspesi</b>
	<b><math>\beta_{L,S}(1/cm)</math></b>	<b><math>\beta_{L,S}(1/cm)</math></b>
25	0.0036	0.0038
50	0.0025	0.0036
75	0.0033	0.0033
100	0.0034	0.0036
200	0.0035	0.0019
300	0.0028	0.0017
400	0.0019	0.0013

#### 4.1.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine, haşhaş küspesine ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda  $1/T$  'ye karşı çizilen  $\ln K_c$  doğrusunun eğim ve kaymasından entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) değerleri hesaplanmıştır ve Şekil 4.39 ve 4.40'da sunulmuştur.  $K_c$  değerleri farklı sıcaklıklardaki denge anında ortamdaki adsorplanan boyanın derişiminin ortamdaki adsorplanmadan kalan boyanın derişimine oranlanarak ( $C_{ad}/C_d$ ) hesaplanmaktadır. Termodinamik parametre değerleri ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) ise Çizelge 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin fizibilitesinin göstergesi elde edilen negatif  $\Delta G^\circ$  değerleridir.



**Şekil 4. 39.** TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliği ile elde edilen doğrular (Başlangıç pH: 3; Adsorbent derişimi: 1 g/L)



**Şekil 4. 40.** RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonuna ait Van't Hoff eşitliği ile elde edilen doğrular (Başlangıç pH: 2; Adsorbent derişimi: 1 g/L)

**Çizelge 4. 26.** TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	<b>T (K)</b>	<b><math>\Delta G</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J/mol.K)</b>
<b>TB AGLF</b>	298	-4515.22	58479.01	210.92
	303	-5125.50		
	313	-7793.74		
	323	-9551.73		
<b>RB 5</b>	298	-8536.00	28131.25	123.45
	303	-9505.05		
	313	-10347.18		
	323	-11793.14		

**Çizelge 4. 27.** TB AGLF ve RB 5'in haşhaş küspesine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	<b>T (K)</b>	<b><math>\Delta G</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J/mol.K)</b>
<b>TB AGLF</b>	298	-5688.78	36776.15	141.96
	303	-6207.81		
	313	-7280.94		
	323	-9325.32		
<b>RB 5</b>	298	-3809.79	41855.17	153.14
	303	-4500.94		
	313	-6102.68		
	323	-7606.32		

**Çizelge 4. 28.** TB AGLF hayvan gübresi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

<b>T (K)</b>	<b><math>\Delta G</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/mol)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J/mol.K)</b>
303	-6175.63	-73378.53	-222.27
313	-3501.20		
323	-1749.92		

TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresi adsorpsiyonunda  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. TB AGLF ve RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonu prosesleri için  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.26'dan görüldüğü üzere; TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonunun entalpi değişimi değerleri ( $\Delta H$ ), serbest



enerji değişimi değerleri ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi değerleri ( $\Delta S$ ) negatif işaretlidir. Bu durum, TB AGLF'nin hayvan gübresi adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik ( $\Delta H < 0$ ), istemli ( $\Delta G < 0$ ) ve katı/sıvı arayüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ( $\Delta S < 0$ ) sistemler olduğunu göstermektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Telon Blue AGLF (TB AGLF) ve Reactive Black 5 (RB 5) boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde çalışılmıştır. Her üç adsorbent TB AGLF'ye ve RB 5'e adsorpsiyonu; başlangıç pH'ı, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık ve adsorbent derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması çalışmaları yapılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

TB AGLF boyarmaddesinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH'ları sırasıyla 3.0, 3.0 ve 3.0; sıcaklık değerleri sırasıyla 50, 50 ve 30 °C; adsorbent derişimleri sırasıyla 1.0, 1.0 ve 1.0 g/L; başlangıç TB AGLF derişimleri sırasıyla 100, 100 ve 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

RB 5 boyarmaddesinin ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi adsorpsiyonunda optimum koşullar olarak başlangıç pH'ları sırasıyla 2.0 ve 2.0; sıcaklık değerleri sırasıyla 50 ve 50 °C; adsorbent derişimleri sırasıyla 1.0 ve 1.0 g/L; başlangıç TB AGLF derişimleri sırasıyla 100 ve 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

TB AGLF boyarmaddesinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine optimum pH, adsorbent ve boyarmadde derişiminde adsorplanan TB AGLF miktarları sırasıyla 85.07, 90.59 ve 90.37 mg/g olarak, optimum sıcaklıkta adsorplanan TB AGLF miktarları ise sırasıyla 97.79, 97.57 ve 93.01 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesi için, optimum pH ve boyarmadde derişiminde adsorplanan RB 5 miktarları sırasıyla 114.87 ve 99.69 mg/g olarak, optimum adsorbent derişiminde adsorplanan RB 5 miktarları sırasıyla 141.38 ve 110.34 mg/g olarak ve optimum sıcaklıkta adsorplanan RB 5 miktarları ise sırasıyla 118.36 ve 112.75 mg/g olarak saptanmıştır. TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin optimum koşullardaki adsorplanan miktarları karşılaştırıldığında, çalışılan üç adsorbent için seçici olarak ayçiçeği küspesinin daha iyi adsorpsiyon verimine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişimi deneylerinden elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, modellere ait izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen doğrusal regrasyon analizi ( $R^2$ ) ve ERRSQ, HYBRID, MPSD, ARE, EABS gibi çeşitli hata analiz metodları sonuçlarına göre TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonlarının Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı bulunmuş, hesaplanan izoterm sabitleri ile adsorpsiyonun karakteristiği ortaya konulmuş ve adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Ayçiçeği küspesinin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin TB AGLF boyarmaddesi için 476.19 mg/g, RB 5 boyarmaddesi için 344.83 mg/g olduğu belirlenmiştir. Haşhaş küspesinin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin TB AGLF boyarmaddesi için 476.19 mg/g, RB 5 boyarmaddesi için 217.39 mg/g olduğu belirlenmiştir. Hayvan gübresinin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin TB AGLF boyarmaddesi için 416.67 mg/g olduğu belirlenmiştir.

TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilere yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modelleri uygulanmış; çalışılan parametreler için korelasyon katsayılarının 0.99'dan büyük, deneysel ve hesaplanan qd değerleri birbirine yakın olmasından dolayı TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda kütle aktarım etkilerinin araştırılması amacıyla verilere Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli ve Boundary Layer sınır tabaka difüzyon modeli uygulanmış; TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda iç ve dış difüzyon etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır.

TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yardımıyla entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), entropi değişimi ( $\Delta S$ ), serbest Gibbs enerji değişimi ( $\Delta G$ ) gibi

termodinamik parametreler belirlenmiştir. TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesine adsorpsiyonunda  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  değerleri pozitif bulunmuş; çalışılan adsorpsiyon sistemlerinin endotermik gerçekleşen sistemler olduğu sonucuna varılmıştır. TB AGLF boyarmaddelerinin hayvan gübresine adsorpsiyonu için prosesin ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Asidik şartlarda gerçekleşmesi öngörülen bu çalışmanın endüstriyel ölçekteki uygulamalarında, çözelti ortamındaki TB AGLF ve RB 5 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu takiben arta kalan çözeltinin kısmen ya da tam bir nötrleştirilme sonrasında yüzey sularına verilmesi alıcı ortamların asidik yönden kirletilmemesi açısından önemlidir.

Atığın atıkla giderilmesi prensibi ekolojik ve ekonomik özelliklerinin yanı sıra sosyal açıdan da önemli yer tutmaktadır. Atıkların bilinçsiz bir şekilde yok edilmesi yerine kaynağında ayırma işlemleri yapılarak, tekrar kullanım özelliği olanların farklı faydalı amaçlar için kullanılabilmesi görülmüştür. Özellikle katı atıkların bertarafı ve atıksuların arıtılması işlemlerinin birbirine paralel şekilde yürütülerek çevre dostu sistemler kurulabileceği ya da mevcut sistemlerin daha verimli hale getirilebileceği ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak, ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresinin sulu çözeltilerden TB AGLF ve RB5 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan adsorbentlerin herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmaksızın kullanılması proses maliyeti açısından bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Nilsson, I., Moller, A., Mattiasson, B., Rubindamayugi, M.S.T., Welander, U., "Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 94-100, (2006).
- [2] Aksu, Z., Kılıç, N.K., Ertuğrul, S., Dönmez, G., "Inhibitory effects of chromium (VI) and Remazol Black B on chromium (VI) and dyestuff removals by *Trametes versicolor*", *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 1167-1174, (2007).
- [3] Aksu, Z., Isoglu, I.A., "Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418-430, (2006).
- [4] Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Dawodu, F.A., "Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, 157, 397-409, (2008).
- [5] Aksu, Z., Isoglu, I.A., "Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, B137, 418-430, (2006).
- [6] Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., "Low cost removal of reactive dyes using wheat bran", *Journal of Hazardous Materials*, 146, 408-416, (2007).
- [7] Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Gonçalves, I., Ferreira-Dias, S., "Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains", *Separation and Purification Technology*, 40, 309-315, (2004).
- [8] Liman, B. C., "Atıksulardan kaynaklanan çevre sorunları", *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı*, 1-4, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, (1998).
- [9] Easton, J.R., "The dye maker's view, in: *Colour in Dyehouse Effluent*, Cooper, P. (Ed.), Bradford, Society Of Dyers And Colourists, UK, 9-21 (1995).
- [10] Mittal, A. K., Gupta, S.K., "Biosorption of cationic dyes by dead macrofungus *Fomitopsis conrea*: batch studies", *Water Sci. Technol.* 34, 81-87 (1996).

- [11] Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order sorption model for sorption processes", *Process Biochemistry* 34 451–465 (1999).
- [12] McKay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., "The Removal Of Dye Colours From Aqueous Solutions By Adsorption On Low-Cost Materials", *Water Air Soil Pollut.* 114: 423–438 (1999).
- [13] Bozkan H., "Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi", Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [14] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- [15] Başer İ., İnanıcı Y., "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul, s.7,49-53,74, (1990).
- [16] Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., ve Ozcan, E., *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*. Selçuk Üni. Fen-Edeb. Fakültesi Yay. No:34, Konya, 264, (1998).
- [17] Hunger, K., *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications* (2003).
- [18] Johnson A., "The Theory of Coloration of Textiles", *Society of Dyers and Colourists, England*, s.107-119, 154, 255-275,(1989).
- [19] Carlhell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Burckley C.A., *Microbial Decolouration of a Reactive Azo Dye under Anaerobic Conditions*. *Water SA* 21, 1, 61-69 (1995).
- [20] Philips D., *Environmentally Friendly, Productive and Reliable: Prioritized for Cotton Dyes and Dyeing Processes*. *J. Soc. Dyers Color.*, 12, 183-186, (1996).
- [21] Swamy J., *The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100 (1998).
- [22] Eren H.A., Anış P., *Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi*, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1 (2006).
- [23] T.C. Dış Ticaret Müsteşarlığı, İthalat Genel Müdürlüğü, *Özel Görüşme Gümrük Tarife İstatistikleri* (1999).

- [24] Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., "Kinetic modelling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO<sub>2</sub>", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry process, 168: 39-45, (2004).
- [25] Kargı F., Ozmihçı S., "Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs", Enzyme and Microbial biotech., 35:267-271, (2004)
- [26] Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J., Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, Water Research, 37:2081-2089, (2003).
- [27] Wang C., Yediler A., Lienert D., Weang Z., Kettrup A., "Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile
- [28] Eren Z., Acar F.N., Uçucu Kül Adsorpsiyonu İle Reaktif Boya Giderimi. Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2, 253-258, (2004).
- [29] Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar R., "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust", Bioresource Technology, 89:121-124, (2003).
- [30] Selvam K., Swaminathan K., Chae K.S., "Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora* sp., Bioresource Technology, 88:115-119, (2003).
- [31] Ghoreishi S.M., Haghghi R., "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent", Chemical Engineering Journal, 95: 163-169, (2003).
- [32] Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H., Sun Y., "Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution", Dyes and Pigments, 64:187-192, (2005).
- [33] Calabro V., Drioli E., Matera F., "Membrane distillation in the textile wastewater treatment", Desalination, 83:209-224, (1991).
- [34] Bouzaida I., Rammah M.B., "Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system", Materials Science and Eng., C21:151-155, (2002).
- [35] Yener, J. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, 108 , (1997).

- [36] Turabik M."Atıksulardan bazı azo boyalarının bentonit kullanımı ile giderilmesi", Tez DR 0013, (2002).
- [37] Özer, A. "Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kült'ü'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, s4-7,17,28-31, (1994).
- [38] Treybal, R. E. "Mass Transfer Operations" McGraw-Hill Che.Eng Series, 3rd ed.,s. 36, 127-135, (1980).
- [39] Metivier-Pignon H.,Faur-Brasquet C.,Le Cloirec P., "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters", Sep.and Pur.Tech.,31: 3-11, (2003).
- [40] Kayacan S., "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyarmaddelerin Uzaklaştırılması", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [41] Fakı A., "Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2007).
- [42] Bütün M., "Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestanesi ile Adsorpsiyonu", Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [43] Karakuş S., "Farklı Boyarmaddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbentler Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi", İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, (2011).
- [44] 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).
- [45] Ho Y. S. and McKay G., "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", Process Safety and Environmental Protection, 76: 183 - 191, (1998).



- [46] 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).
- [47] Alyüz B., Veli S., "Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment", Journal of Engineering and Natural Science, 3, (2005).
- [48] Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., "Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash", Water Res., 19, 869-873, (1985).
- [49] Ergül M., "Yemler Bilgisi ve Teknolojisi", E.Ü. Basım Evi, I. Baskı, Yayın No:487,318, (1988)
- [50] Ergül M., "Karma Yemler ve Karma Yem Teknolojisi", E.Ü. Basım Evi, II. Baskı, Yayın No:384, (1994)
- [51] Baştürk, Z., "Ayçiçek küspesi", <http://www.zaferbasturk.com/aycicek-2/aycicek-kuspesi/> (27.06.2015)
- [52] T.C.Sivaslı Kaymakamlığı, "Haşhaş küspesi", [http://www.sivasli.gov.tr/?title=sivasli\\_hashasi&m=Sayfalar&id=347&ust=45&m\\_id=72](http://www.sivasli.gov.tr/?title=sivasli_hashasi&m=Sayfalar&id=347&ust=45&m_id=72) (27.06.2015)
- [53] Tarım Kütüphanesi, "Hayvan gübresi", [http://www.tarimkutuphanesi.com/ahir\\_gubresi\\_muhafazasi\\_ve\\_uygulanmasi\\_00562.html](http://www.tarimkutuphanesi.com/ahir_gubresi_muhafazasi_ve_uygulanmasi_00562.html) (27.06.2015)
- [54] Samsun İl Tarım Müdürlüğü, "Hayvan gübresi", [http://samsun.tarim.gov.tr/Belgeler/Yayinlar/Kitaplarimiz/organik\\_gubreler\\_ve\\_onemi.pdf](http://samsun.tarim.gov.tr/Belgeler/Yayinlar/Kitaplarimiz/organik_gubreler_ve_onemi.pdf) (27.06.2015)
- [55] MCKay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., The Removal Of Dye Colours From Aqueous Solutions By Adsorption On Low-Cost Materials. Water Air Soil Pollut. 114: 423-438, (1999).
- [56] Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. "Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions", Waste Management 21: 105-110, (2001).
- [57] Namasivayam, C., Dinesh Kumar, M., Selvi, K., Begum, R., Vanathi, T., Yamuna, R.T., Waste Coir Pith A Potential Biomass For The Treatment Of Dyeing Wastewaters. Biomass Bioenergy 21: 477-483, (2001).

- [58] Robinson T., Chandran B., Nigam P., "Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk" *Environment International*, 28, 29-33, (2002).
- [59] Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., Use Of Cellulose-Based Wastes For Adsorption Of Dyes From Aqueous Solutions. *J. Hazard.Mater. B92*: 263–274, (2002).
- [60] Genç, N., Tarımsal yan ürünlerin atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımı, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 106-108, (2005).
- [61] D.Özdeş, A.Gündoğdu, V.N.Bulut, C.Duran, H.B. Şentürk, Rodamin 6G Boyarmaddesinin Pirinç Kabukları Üzerine Adsorpsiyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı 20:19-30, (2009).
- [62] El-Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A. "Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel", *Journal of Hazardous Materials, J Hazard Mater*, 161(1):102-110 (2009).
- [63] World dye variety, "Reactive Black 5 ve Acid Blue 121", <http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-blue-121.html>(27.06.2015)
- [64] J.F. Porter et al. "The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory", *chemical engineering science* 54,5863-5885 (1999).
- [65] Kumari K., Abraham T. E., "Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast" *Bioresource Technology*, 98: 1704–1710, (2007).
- [66] Vilar V.J.P, Cidalia M.S.B., Boaventura A.R., "Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour" *Journal of Hazardous Materials*, 147: 120–132, (2007).
- [67] Kocaer O.F., Alkan, U., "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri" *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), (2002).

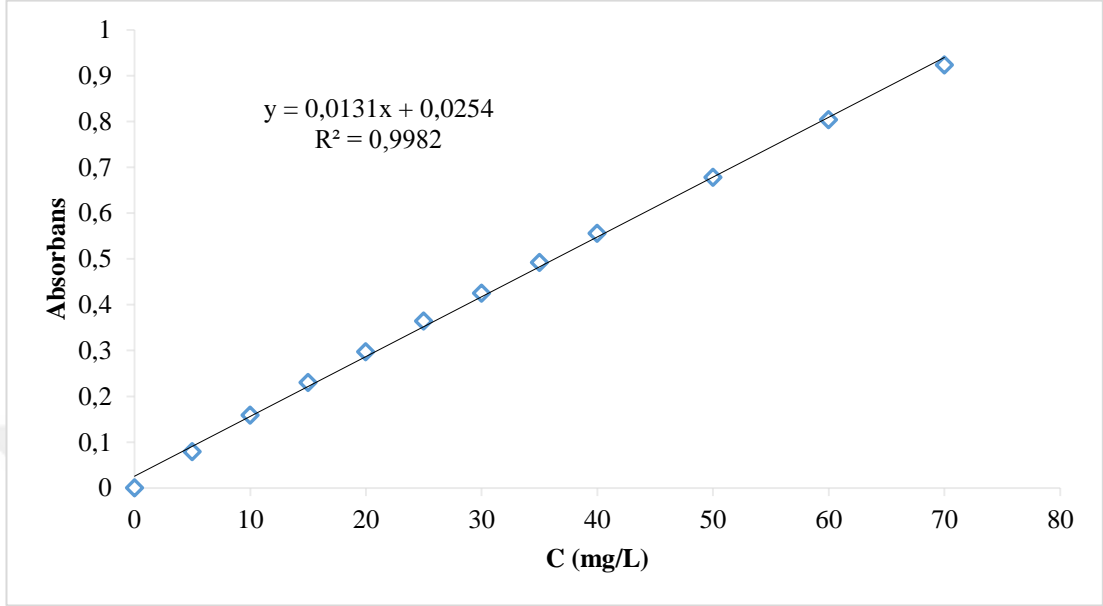
- [68] Banerjee S. and M. Chattopadhyaya C., "Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by - product", Arabian Journal of Chemistry, (2013).
- [69] Amin, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. Desalination, 223, 152-161, (2008).
- [70] Cicek, F., Ozer, D., Ozer, A. and Ozer, A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. J Hazard Mater, 146, 408-416, (2007).
- [71] Hsu Y.C., Chiang C.C., Yu M.F."Adsorption behavior of basic dyes on activated Clay", Sep. and Pur. Tech. 47, 2513-2534
- [72] Wang, S. B., Boyjoo, Y., Choueib, A. and Zhu, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Res, 39, 129-138, (2005).
- [73] Annadurai, G., Ling, L. Y. and Lee, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. J Hazard Mater, 152, 337-346, (2008).
- [74] Amin, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. Desalination, 223, 152-161, (2008).
- [75] Akkaya, G. and Ozer, A. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. Process Biochem, 40, 3559-3568, (2005).
- [76] Ozer, A., Akkaya, G. and Turabik, M. Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. J Hazard Mater, 135, 355-364, (2006).
- [77] Ho, Y. S., Chiu, W. T. and Wang, C. C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. Bioresource Technol, 96, 1285-1291, (2005).
- [78] Ozacar, M. and Sengil, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. J Hazard Mater, 98, 211-224, (2003).

- [79] Karagoz, 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 Technol*, 99, 6214-6222, (2008).

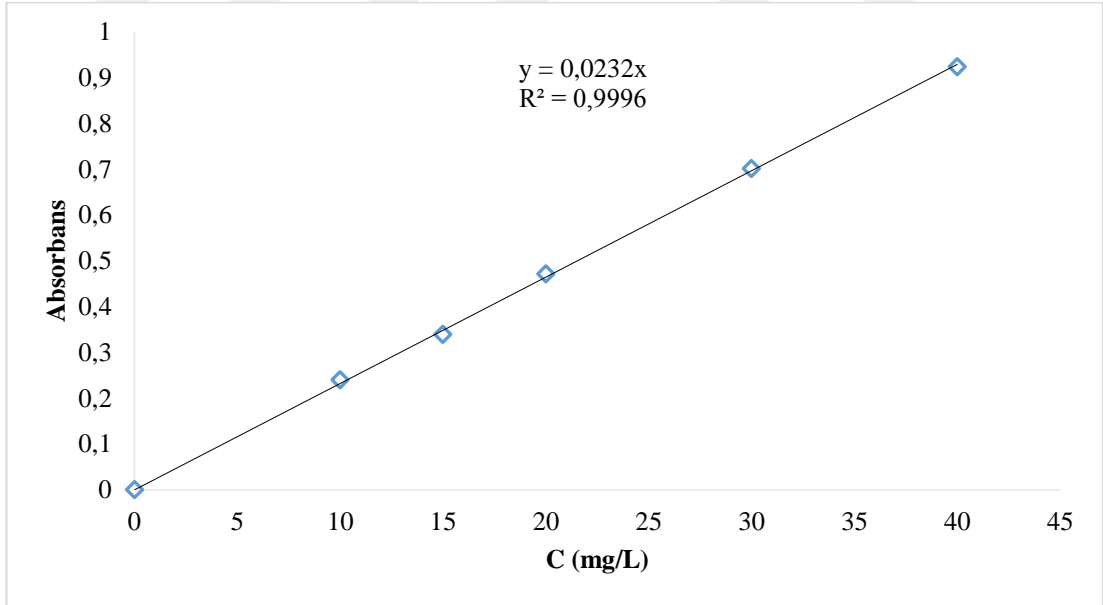


## EKLER

### EK 1



Şekil EK 1. 1. TB AGLF boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği



Şekil EK 1. 2. RB 5 boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon grafiği

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** ESRA KÖYLÜ

**Doğum Tarihi:** 02/08/1989

**Öğrenim Durumu:** Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen	Adana Danışman Gazi Anadolu Lisesi	2003-2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012-2015

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. KÖYLÜ E., GÖNEN F., ÖNALAN F., "Asidik Boyarmadde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Renk Giderilmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir, (2014).