

**DÜŞÜK MALİYETLİ BIOSORBENT İLE SABİT  
YATAKLI KOLONDA REAKTİF BLUE 21 ve REAKTİF  
RED 250 BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ ve ATILIM  
EĞRİLERİNİN MODELLEMESİ**

**Meral DALKILINÇ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı  
Prof. Dr. Ensar OĞUZ**

**2015**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DÜŞÜK MALİYETLİ BİOSORBENT İLE SABİT YATAKLI  
KOLONDA REAKTİF BLUE 21 ve REAKTİF RED 250 BOYAR  
MADDELERİN GİDERİMİ ve ATILIM EĞRİLERİNİN  
MODELLEMESİ**

**Meral DALKILINÇ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2015**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

DÜŞÜK MALİYETLİ BİOSORBENT İLE SABİT YATAKLI KOLONDA REAKTİF  
BLUE 21 ve REAKTİF RED 250 BOYARMADDELERİN  
GİDERİMİ ve ATILIM EĞRİLERİNİN MODELLEMESİ

Prof. Dr. Ensar OĞUZ danışmanlığında, Meral DALKILINÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 14/05/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Serkan BAYAR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu.../05/2015 tarih ve 20/208 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **DÜŞÜK MALİYETLİ BİOSORBENT İLE SABİT YATAKLI KOLONDA REAKTİF BLUE 21 ve REAKTİF RED 250 BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ ve ATILIM EĞRİLERİNİN MODELLEMESİ**

Meral DALKILINÇ

Atatürk Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ensar OĞUZ

Bu çalışmada balkabağı kabukları ile sürekli adsorpsiyon sisteminde Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyalarının giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda giriş çözeltisi pH değeri, giriş Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boya konsantrasyonları, yatak yüksekliği, çözelti debisi ve partikül boyutu parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyalarının sentetik atık sulardan adsorpsiyonunda gözlemlenen ve tahmin edilen atılım eğrileri arasındaki ilişkiyi tanımlamak için sürekli biyosorpsiyon çalışması yapılmıştır. Sabit yatak sisteminde adsorbent olarak balkabağı kabuğu kullanılmıştır. Giriş boya konsantrasyonu, akış hızı, yatak yüksekliği, başlangıç pH çözeltisi ve adsorbent partikül büyüklüğünün gözlemlenen ve tahmin edilen atılım eğrileri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Atılım eğrilerini tahmin etmek ve süreç tasarımı için faydalı olan kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson adlı üç model deneysel verilere uygulanmıştır. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 çözeltisi için yapılan model çalışmaları Reaktif Blue 21 için  $R^2$  (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değeri (17.10-1.22) ve Reaktif Red 250 için  $R^2$  (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değeri (9.60-0.29) dir. Yoon-Nelson modelinin Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğunu; fakat Thomas ve Adams-Bohart modellerinin düşük  $R^2$  ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerlerinden dolayı Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamakta yetersiz olduğunu göstermiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu balkabağı kabuklarının boya gideriminde etkili olduğu ve Reaktif Blue 21 boyasının Reaktif Red 250 boyasına göre daha iyi giderdiği görülmüştür. Adsorbent olarak kullanılan balkabağı kabuklarının ucuz ve kolay temin edilebilmesinin yanında, yüksek adsorbent kapasitesine sahip olmasından dolayı boya giderimi işleminde tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır.

**2015, 83 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Balkabağı, Adsorpsiyon, matematiksel modelleme, Reaktif Blue 21, Reaktif Red 250

## ABSTRACT

MS Thesis

### REMOVAL OF REACTIVE BLUE 21 AND REACTIVE RED 250 DYESTUFFS IN THE FIXED BED COLUMN WITH LOW COST BIOSORBENT AND MODELLING BREAKTHROUGH CURVES

Meral DALKILINÇ

Atatürk University  
Engineering Faculty

Department of Environmental Engineering  
Department of Environmental Technologies

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ensar OĞUZ

In this study, the removal of Reactive Blue 21 and Reactive Red 250 dyestuffs in the continuous fixed bed column system was investigated using the shells of Cucurbita Moschata biomass. The effects of pH, inlet Reactive Blue 21 and Reactive Red 250 concentrations, bed height, flow rate and particle size parameters were researched on the adsorption studies. Continuous biosorption studies were conducted to define the relationship between the observed and predicted breakthrough curves in the removal of Reactive Blue 21 and Reactive Red 250 dyes from the synthetic aqueous solutions. Cucurbita Moschata shells were used in a fixed bed column as packing materials. The effects of inlet dyestuff concentration, flow rate, bed height, initial solution pH and particle size on the observed and predicted breakthrough curves were investigated. Three kinetic models, Thomas, Adams-Bohart and Yoon-Nelson, were applied to experimental data to predict the breakthrough curves, and to determine the characteristic parameters of the column that are useful for the column design. The fixed bed column model studies of the dyestuffs indicated that the Yoon-Nelson model for Reactive Blue 21 [ $R^2$  (0.99-0.96) and APE (17.10-1.22)] and Reactive Red 250 [ $R^2$  (0.99-0.96) and APE (9.60-0.29)] was suitable to describe the biosorption equilibrium of Reactive Blue 21 and Reactive Red 250, whereas the Thomas and Adams-Bohart models were unable to describe the biosorption equilibrium of Reactive Blue 21 and Reactive Red 250 because of low  $R^2$  and high APE values. The results of the investigation carried out by Cucurbita Moschata shells show that the shells are effective in the removal of Reactive Blue 21 and Reactive Red 250 and it was observed that the removal of Reactive Blue 21 is better than that of Reactive Red 250. In the experiments, we used Cucurbita Moschata shells as adsorbent due to being cheap, easily obtainable and high adsorbent capable. It was concluded that the shells could be preferred in the removal of dyestuff from process wastewaters.

**2015, 83 pages**

**Keywords:** Cucurbita Moschata, Adsorption, mathematical modelling Turq Blue, Burafix Red

## **TEŐEKKÖR**

Yüksek Lisans tezimin her aşamasında desteğini ve sabrını hiç esirgemeyen, bilgi ve tecrübesini paylaşan Sayın hocam Prof. Dr. Ensar OĞUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yürüttüğüm çalışmasüresince maddi manevi desteğini eksik etmeyen çok Değerli Aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

**Meral DALKILINÇ**

**Mayıs 2015**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>10</b>
2.1. Su Kirliliği.....	10
2.1.1. Su kirliliği oluşum nedenleri.....	10
2.1.2. Atık sular ve atık suların genel özellikleri.....	11
2.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	12
2.2.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	14
2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma.....	15
2.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma.....	18
2.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri.....	18
2.3.1. Biyolojik yöntemler.....	19
2.3.2. Kimyasal yöntemler.....	19
2.3.3. Fiziksel yöntemler.....	21
2.4. Adsorpsiyon.....	22
2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	23
2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	24
2.5.1. Adsorbentin yüzey alanı.....	25
2.5.2. Adsorbentin partikül büyüklüğü.....	25
2.5.3 Adsorbentin çözünürlüğü.....	25
2.5.4. Adsorbat molekülünün büyüklüğü.....	25
2.5.5. pH.....	26
2.5.6. Sıcaklık.....	26
2.5.7. Karışma hızı.....	27

2.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları.....	27
<b>3. MATERYAL ve METOD.....</b>	<b>29</b>
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Boyar maddeler .....	29
3.1.1.a. Reaktif Blue 21 (RB 21).....	29
3.1.1.b. Reaktif Red 250 (RR 250).....	30
3.1.2. Kullanılan adsorbent ve özellikleri.....	31
3.2. Metot .....	32
3.2.1. Biyosorbentin hazırlanması .....	32
3.2.2. Deney sistemi .....	35
3.3. Kolon Deneyleri .....	36
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>
4.1. Matematiksel Tanım.....	38
4.1.1. Thomas modeli .....	38
4.1.2. Adams-Bohart model .....	40
4.1.3. Yoon-Nelson model .....	42
4.1.4. Mutlak Ortalama Hata Yüzdesi Analizi .....	44
4.1.5. Sonuçlar.....	45
4.2. Deneysel Şartların Atılım Eğrileri Üzerine Etkisi.....	46
4.2.1. RB 21 ve RR 250 giderimine giriş boya konsantrasyonunun etkisi.....	46
4.2.2. RB 21 ve RR 250 giderimine çözelti pH'sının etkisi.....	50
4.2.3. RB 21 ve RR 250 giderimine yatak yüksekliğinin etkisi .....	56
4.2.4. RB 21 ve RR 250 giderimine akış hızının etkisi .....	60
4.2.5. RB 21 ve RR 250 giderimine partikül boyutunun etkisi .....	64
4.3. Balkabağı Kabuklarının Por Özellikleri ve FTIR Spektrumları.....	69
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>75</b>
KAYNAKLAR .....	78
ÖZGEÇMİŞ .....	84



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$C_e$	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)
$C_0$	Çözünenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
$C_t$	t zamanında kolondan çıkan kirletici konsantrasyonu (mg/L)
EBCT	Boş yatak kontakt zamanı (dak)
$k_{AB}$	Adams-Bohart hız sabiti (L/mg.dak)
$k_{TH}$	Thomas hız sabiti (ml/mg.dak)
$k_{YN}$	Yoon-Nelson hız sabiti (dak <sup>-1</sup> )
m	Adsorbent miktarı (gr)
$N_0$	Maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg/ L)
Q	Çözelti akış debisi (ml/dak)
$q_0$	Maksimum kolon (yatak) kapasitesi (mg/g)
$R^2$	Kolerasyon katsayısı
t	Zaman (dakika)
V	Hacim (ml)
Z	Yatak yüksekliği (cm)
$\tau$	Kolondan %50 kirletici atılımı için gerekli zaman (dak)

### Kısaltmalar

YY	Adsorbent yatak yüksekliği (cm)
PB	Adsorbentin partikül boyutu
RB 21	Reaktif Blue 21
RR 250	Reaktif Red 250

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alıcı ortamlardaki boyar madde görünümü.....	13
Şekil 2.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonu (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri).....	23
Şekil 2.3. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonu (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar). ....	24
Şekil 3.1. Reaktif Blue 21'in Molekül Yapısı.....	29
Şekil 3.2. Reaktif Red 250'nin Molekül Yapısı.....	30
Şekil 3.3. (a) Balkabağı, (b) öğütülmüş balkabağı kabukları .....	31
Şekil 3.4. RB 21'in Adsorpsiyon Spektrumu .....	33
Şekil 3.5. RR 250'nin Adsorpsiyon Spektrumu .....	34
Şekil 3.6. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	35
Şekil 3.7. RB 21 çözeltisi adsorpsiyon çalışması ve deney düzeneği.....	36
Şekil 4.1. (a) Adsorpsiyon öncesi biyosorbent görünümü (b) RB 21 adsorpsiyonu sonrası biyosorbent görünümü .....	45
Şekil 4.2. RR 250 adsorpsiyonu sonrası biyosorbent görünümü.....	46
Şekil 4.3. Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri (Co 20 mg/L, m 1.2 g, Q 8 ml/dk, YY 5cm, PB0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	46
Şekil 4.4. Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri (Co 30 mg/L, m 1.2 g, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T=15°C, pH=2.5) .....	47
Şekil 4.5. Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri (Co 40 mg/L, (m=1.2 gr, Q 8 ml/dk, YY 5cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	47
Şekil 4.6. Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri (Co10 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY 0.5mm, T 15°C, pH 2) .....	48

<b>Şekil 4.7.</b> Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 15 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).....	48
<b>Şekil 4.8.</b> Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).....	49
<b>Şekil 4.9.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 mL/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T15°C).....	51
<b>Şekil 4.10.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 mL/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C).....	51
<b>Şekil 4.11.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C).....	52
<b>Şekil 4.12.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2 gr, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C .....	52
<b>Şekil 4.13.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2 gr, Q 8 mL/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C).....	53
<b>Şekil 4.14.</b> Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2 gr, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C) .....	53
<b>Şekil 4.15.</b> Partiküllerin zeta potansiyellerinin çözelti pH'sı değişimi.....	55
<b>Şekil 4.16.</b> Partiküllerin zeta potansiyellerinin çözelti pH'sı değişimi.....	56
<b>Şekil 4.17.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q 8 mL/dk, PB 0.25-0.5 mm, T=15°C, pH 2.5).....	57

<b>Şekil 4.18.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 2.4 g, Q 8 mL/dk, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	57
<b>Şekil 4.19.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 3.6 g, Q 8 mL/dk, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	58
<b>Şekil 4.20.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L,m 1.2 g,Q 8 mL/dk,PB 0.25-0.5 mm,T 15°C, pH 2) .....	58
<b>Şekil 4.21.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 2.4,Q 8 mL/dk, PB 0.25-0.5 mm,T 15°C,pH 2).....	59
<b>Şekil 4.22.</b> Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L,m 3.6,Q 8 mL/dk,PB 0.25-0.5 mm,T 15°C, pH 2).....	59
<b>Şekil 4.23.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	61
<b>Şekil 4.24.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	61
<b>Şekil 4.25.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2.5).....	62
<b>Şekil 4.26.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).....	62
<b>Şekil 4.27.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).....	63
<b>Şekil 4.28.</b> Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).....	63
<b>Şekil 4.29.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).....	65
<b>Şekil 4.30.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).....	65
<b>Şekil 4.31.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).....	66

<b>Şekil 4.32.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, $m$ 1.2, $Q$ 8 ml/dk, $YY$ 5 cm, $T$ 15°C, $pH$ 2.5).....	66
<b>Şekil 4.33.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, $m$ 1.2, $Q$ 8 ml/dk, $YY$ 5 cm, $T$ 15°C, $pH$ 2.5).....	67
<b>Şekil 4.34.</b> Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri ( $C_0$ 10 mg/L, $m$ 1.2, $Q$ 8 ml/dk, $YY$ 5 cm, $T$ 15°C, $pH$ 2.5).....	67
<b>Şekil 4.35.</b> RB21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerine ait 77 K'de $N_2$ adsorption/desorption izotermi. ....	69
<b>Şekil.4.36.</b> RR250 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerine ait 77 K'de $N_2$ adsorption/desorption izotermi. ....	70
<b>Şekil 4.37.</b> RB21 boyar maddesi için biosorpsiyondan önce ve sonra balkabağının por boyutu dağılımları.....	71
<b>Şekil 4.38.</b> RR21 boyar maddesi için biosorpsiyondan önce ve sonra balkabağının por boyutu dağılımları.....	71
<b>Şekil 4.39.</b> RB21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerinin FTIR Spektrumları .....	73
<b>Şekil 4.40.</b> RR21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerinin FTIR Spektrumları .....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Reaktif Blue 21'in özellikleri .....	29
Çizelge 3.2. Reaktif Red 250'nin özellikleri .....	30
Çizelge 4.1. RB 21'in Thomas model parametreleri .....	39
Çizelge 4.2. RR 250'nin Thomas model parametreleri .....	40
Çizelge 4.3. RB 21'in Adams-Bohart model parametreleri.....	41
Çizelge 4.4. RR 250'nin Adams-Bohart model parametreleri.....	42
Çizelge 4.5. RB 21'in Yoon-Nelson model parametreleri.....	43
Çizelge 4.6. RR 250'nin Yoon-Nelson model parametreleri.....	44
Çizelge 4.7. Biosorbentlerin dikkat çekici özellikleri.....	72
Çizelge 4.8. Balkabağı kabuğunun FTIR spektrum karakteristikleri .....	74

## 1.GİRİŞ

Çeşitli kaynaklardan bırakılan katı, sıvı ve gaz halindeki kirleticilerin hava, su ve toprakta yüksek miktarda birikmesi sonucu çevre kirliliği meydana gelir. Üretim ve tüketimden kaynaklı atıkların önlemler alınmadan doğaya bırakılması Çevre Kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır (Anonim 1999).

Evsel ve endüstriyel atıklar Çevre Kirliliğine sebep olan temel unsurlardır. Toprağın, suyun ve havanın kirlenmesi Çevre kirliliği olarak ifade edilir. Bunlar içinde üzerinde en çok durulan suyun kirlenmesidir. Su kirliliği kontrolü son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına bırakılan boyar maddeler bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; fakat alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Alıcı ortama verilen atık sular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin ortaya çıkma ihtimalini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri çevresel açıdan çok önemlidir. Ancak kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir prosestir. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur (Correia *et al.* 1994).

Tekstil atıklarında en önemli çevre kirleticiler, boyalar, toksik maddeler ve inhibitör (engelleme) bileşikler, yüzey aktif (etkin) maddeler, klorlu bileşikler, pH ve tuzlardır.

Boyama işleminden kaynaklanan atık sular; kimyasal işleme tabi tutulacak en zor dokuma atık suyu bileşenleridir (Sen and Demirer 2003). Azo-reaktif boyalar, renklendirme için kullanılan toplam boyanın %60-70'ini içeren en önemli bileşiklerdir (Fitzgerald and Bishop 1995). Fakat azo-reaktif boyalar kolayca hidroliz olur; bu da boyama sırasında yıkanarak çıkarılması gereken yüksek miktar çözülmüş (ya da hidroliz olmuş) reaktif boya ile ve başlangıçtaki boya yükünün %50'si kadarının boya banyosu atık suyunda hala mevcut olmasıyla sonuçlanır (Zollinger 1991).

Pek çok endüstri, boya ve pigmentleri içeren renkli atık sular üretir. Renkli atık sular genellikle inert (tesirsiz) ve toksik olmayan bir düzeyde kabul edilebilen düşük bir yoğunlukta (konsantrasyonda) doğal su kaynaklarına deşarj edilir. Pek çok boya ve pigment toksiktir ve çevre ve hatta insanlar üzerinde kanserojen ve genetik mutasyona yol açan özelliklere sahiptir. Renkli atık sular, geleneksel fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtma işlemiyle ayırmadaki zorluk sebebiyle büyük bir çevresel sorun meydana getirir (Doğan *et al.* 2000; Ghosh and Bhattacharyya 2002; El-Daly *et al.* 2003; Oğuz and Keskinler 2007).

Aktif karbon adsorpsiyonu, İyon değişimi, membran filtrasyonu, elektrokimyasal işlem ve oksidasyon işlemleri boya içeren atık suları arıtmada kullanılan yöntemlerdir. Ancak, bunlar gibi geleneksel teknolojiler daha katı deşarj standartlarını karşılamakta yetersiz görünür ve yüksek işletme maliyetine sahiptir. Bu nedenle, toksik boya atık sularının giderimi için daha fazla çevre dostu, yüksek verimli ve uygun maliyetli atıksu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Senthilkumaar *et al.* 2005; Tseng *et al.* 2006; Karagözoğlu *et al.* 2007; Hameed *et al.* 2007). Uygun maliyetli boya giderim metodu bulmak için çok sayıda çalışma mevcuttur. Düşük maliyetli malzemeler biyosorbent olarak tercih edildiğinde biyosorpsiyonun uygun maliyetli bir işlem olduğu görülmüştür.

Atık suların arıtılmasında yaygın olarak tercih edilen yöntemlerin başında adsorpsiyon gelir. Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyon farkından dolayı ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas



ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Yüzeye tutunan maddeye adsorban denir. Bu maddeler sıvı ya da gaz olabilir. Adsorbent ise tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanmaktadır. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal veya yapay olarak da çeşitlendirilebilir.

Son yıllarda biyosorpsiyon çok sayıda araştırmacının dikkatini çekmiştir (Garcia-Sanchez *et al.* 1999). Bu işlem endüstriyel atık sulardaki boyaların konsantrasyonunu azaltabilir. Bu işlem biyosorbentler gibi doğal olarak oluşan maddeleri kullanarak yarar sağladığı için, yukarda bahsedilen düşük maliyete sahip olma teknolojisinin de üzerinde bazı avantajlara sahiptir. Boyaların ve ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması konusunda pek çok biyosorbent üzerinde incelemeler yapılmıştır. Örneğin, son yıllarda potansiyel biyosorbent olarak aktif karbon (Oğuz *et al.* 2005; Oğuz and Keskinler 2005; Pereira *et al.* 2006; Schneider *et al.* 2007), şeker pancarı küspesi (Önalet *et al.* 2007), kayısı kabuğu (Karagözoğlu *et al.* 2007), ay çiçeği kabukları (Oğuz and Ersoy 2010; Oğuz and Ersoy 2014), kauçuk tohum zarfı (Rengaraj *et al.* 2002), palmye ağacı lifi (Tan *et al.* 2007), hintkamışı (hezaren) (Hameed *et al.* 2007), hurma çekirdeği (Hameed *et al.* 2009), erik çekirdeği (çekirdek içi) (Wu *et al.* 1999), palmye yağı boş meyve demet (Hameed *et al.* 2009) ve İskoçya çamı (sarıçam) kozalakları (Nuhoğlu and Oğuz 2003; Oğuz 2005) incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmada ise, ucuz ve kolay elde edilebilir alternatif bir adsorbent ile atık sulardan boyar madde giderimi amaçlanmıştır. Çalışmada; Dünyanın birçok yerinde olduğu gibi ülkemizde de yetişen balkabağı kabukları ile sürekli sistemde sentetik atık sulardan Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyalarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Yapılan sürekli sistem adsorpsiyon kolon çalışmalarında; giriş çözeltisi pH değeri, giriş boya konsantrasyonu, yatak yüksekliği, çözelti debisi ve partikül boyutu parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkilerinin tespiti amaçlanmıştır.

Mevcut araştırmanın amacı boyar madde giderimini araştırmak ve Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modellerini kullanarak Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin atılım eğrilerini modellemektir. Başlangıç pH, giriş konsantrasyonu, yatak derinliği, partikül boyutu ve akış hızı gibi parametrelerin atılım eğrilerine olan etkileri sabit yatak kolonunda araştırılmıştır.

Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri atılım eğrilerini ve balkabağı kabuğunun performansını tahmin etmek için kullanılmıştır. Model denklemlerin yeterliğini ve doğruluğunu test etmek için ortalama hata yüzdesi kullanılmıştır. Balkabağı kabuğu kullanılarak Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin uzaklaştırılmasını diğer kimyasal arıtma metotlarından ayıran en önemli avantajlarından biri biyosorpsiyon sonrasında hiç bir kimyasal atığın retilmemesidir.

Literatürde; öncelikle kitin, toprak, silika, kil, pirinç kabuğu, uçucu kül, odun, am talaşı, okaliptüs ağacının kabuğu vb. gibi doğal adsorbentlerin boya giderimi verimleri ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalardan bahsedilecek olunursa;

Büker (2014) tarafından yapılan çalışmada, Remazol Blue RR (RB) boyar maddesinin modifiye edilmemiş alum amuru (A) ve modifiye edilen alum amuru (M-A) tarafından giderimi kesikli sistemde çalışılmıştır. 30 g/L A, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında A ile sentetik atıksudan RB giderim verimi %54.36 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 0.453 mg/g, gerçek atıksuda ise RB giderim verimi %49.4 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 0.411 mg/g olarak bulunmuştur. 5 g/L M-A, 240 dakikalık temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızında M-A ile sentetik atık sudan RB giderim verimi %94.45 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 4.222 mg/g, gerçek atık suda ise RB giderim verimi %73.98 ve adsorpsiyon kapasitesi (q) 3.699 mg/g olarak bulunmuştur.

Gazigil (2014) tarafından yapılan bir başka çalışmada, boyar madde içeren atık sudan adsorbent olarak ayçekirdeği kabuğu kullanılmış farklı deneysel koşullarda kesikli sistemde adsorpsiyon yöntemiyle renk giderimi çalışması yapılmıştır. Boyar madde olarak bazik boya sınıfından Astrazon kırmızısı (Astrazon Red GTLN) kullanılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda en iyi boyar madde adsorpsiyonun pH8, 100mg/L, 200rpm, 5g/L ve 30°C'de uygun şartlar altında %85'lik verim elde edilmiştir.

Boyar madde giderimi ile ilgili Kereci (2014) tarafından yapılan çalışmada tekstil külü kullanılarak tekstil atık suyundan renk giderimi üzerine çalışma yapılmış ve alıcı ortamda renk probleminin tekstil atık suyundan giderimin de tekstil atık külünün oldukça önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda atık suyun renk gideriminin %80'lere kadar olduğu görülmüştür.

İmecik vd (2014) ise yapmış oldukları araştırmada, metilen mavisinin sulu ortamdan adsorpsiyon ile giderilmesi için *Platanus orientalis* L. (Doğu Çınarı) biyosorbentini adsorbent madde olarak kullanmışlardır. Çalışma sonucunda optimum metilen mavisi biyosorpsiyonu için; dengeleme süresi 80. dakikada, pH 7.00 (%97.0), sıcaklık 20°C (%91.0) ve boya konsantrasyonun 200mg/L'de (%96.5) olduğu belirlenmiştir.

Katyonic bir boya olan bazik mavi-16 (BB16)'nın kesikli sistemde montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyon işlemi Günay vd (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Giriş konsantrasyonu 1400 mg/L BB16 için montmorillonitik kilin maksimum adsorplama kapasitesi 15, 25 ve 35°C sıcaklıklar için sırasıyla 509.7, 525.0 ve 570.7 mg/g olarak bulunmuştur.

Okur (2013) tarafından yapılan bir araştırmada, AV90 (C.I.Acid Violet 90) ve AY194 (C.I.Acid Yellow 194) boyar maddelerinin yumurta kabukları kullanılarak adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. pH (2-7), adsorplayıcı miktarı (3-25 g/L), partikül boyutu (30-710 µm), sıcaklık (20-40°C) ve başlangıç boyar madde derişimi (50-200 mg/L) gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. En yüksek giderim her iki boyar

madde için pH 2 de görülmüştür.. En yüksek boyar madde giderimi 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup bu sıcaklıkta sırasıyla 9.7 ve 9.60 mg/g giderim kapasitesi ve %82.3 ve %91.5 giderim verimleri elde edilmiştir.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi Bozkan (2012) tarafından çalışılmış ve adsorbent olarak pirina (zeytin atığı) kullanılmıştır. Deneylede “Metilen Mavisi ve Kristal Violet” boyar maddeleri ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (°C), pH parametreleri çalışılmıştır. Çalışma sonucunda Metilen Mavisi için; optimum süre 60 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 250 rpm, optimum sıcaklık 25°C, optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Kristal Violet için; optimum süre 120 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 200 rpm, optimum sıcaklık 25 0C,optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Çalışmalarda Metilen Mavisi için %91, Kristal Violet için %93 verim elde edilmiştir.

Sülkü (2012) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, tekstil atık sularında yaygın olarak kullanılan Malahit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Sirius Blue (SRB) boyaalarının bentonit ve sepiyolit killeri üzerine adsorpsiyonları incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda MY boyar maddesi için bentonit ve sepiyolit, KK boyar maddesi için sepiyolit ve SRB için bentonit kilinin daha uygun olduğu görülmüştür.

Özyay (2012) yapmış olduğu araştırmada, sentetik olarak hazırlanmış atık sularda bulunan Bomaplex Blue CR-L tekstil boyar maddelerinin kabak çekirdeği kabuğu ve aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak kesikli sistemde adsorpsiyonu incelenmiştir. Saf kabak çekirdeği kabuğu kullanıldığında optimum şartlar altında %70, Aktifleştirilmiş kabak çekirdeği kullanıldığında ise %85 verim elde edilmiştir.

Bahar (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, şeker pancarı küspesi (ŞPK) kullanılarak sulu çözeltilerden Basic Red 46 (BR46) ve Basic Violet 7 (BV7) boyar maddelerinin giderimi araştırılmıştır. Basic Red 46 (BR46) ve Basic Violet 7 (BV7)

boyar maddelerinin giderimini belirlemek üzere kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen deneylerle de sürekli sistemdeki bazik boya giderilme karakteristikleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, şeker pancarı küspesinin saponifikasyonu müteakip epiklorohidrin ve SŞPK-EKH ve SŞPK-SA'nün BR46 ve BV7 bazik boyar maddelerinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için tercih edilebileceği görülmüştür.

Uçar (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tekstil atık sularındaki Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyalarının haşhaş küspesi, şeker pancarı küspesi, alüminyum hidroksit çamuru, fosfojips, ferrokrom fabrikası atığı ve portakal kabuğuyla adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Bu nedenle, her bir katı atığın adsorpsiyon kapasiteleri (CAds.2 g/L, Co 100 mg/L, pH7, T25°C ve N200 rpm) belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan katı atık her iki boyar madde için de alüminyum hidroksit çamuru olarak belirlenmiştir.

Başbuğ (2008) tarafından gerçekleştirilen tez çalışmasında, sentetik boya çözeltilisinden ve tekstil atık suyundan boya giderimi için ham-bentonit, ham-ponza ve CDBA-ponza numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan deneylerde ham-bentonitin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 30°C'de 103.099 mg/g olarak bulunmuştur. Kolon çalışması sonucunda adsorbent olarak kullanılan malzemenin boyutunun azalmasıyla, Thomas hız sabiti KTh değeri azalırken, adsorbenttin g başına adsorplanan boya miktarı  $q_0$  değerinin ise arttığı belirlenmiştir.

Balcı (2007) tarafından yapılan çalışmada, Basic Blue 41 (BB41) ve Reactive Black 5 (RB5) sentetik tekstil boyar maddelerinin kesikli ve sürekli sabit yataklı sistemlerde *Eucalyptuscamaldulensis* kabuğu üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarda, okaliptüs kabuğunun BB41 boyar maddesini adsorplama yeteneğinin, RB5 boyar maddesini adsorplama yeteğine göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerinde pH değişimlerinin araştırılmasında, RB5 boyar maddesinin pH 2'de, BB41 boyar maddesinin ise pH 6'da maksimum adsorplandığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada, adsorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayan modelin yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon modeli olduğu ortaya konulmuştur. Atılım eğrisi verileri Bohart-Adams modeline göre değerlendirilmiştir. Atılım noktasında ( $C_t/C_0=0,1$ ) giderilen su hacminin, yatak derinliğinin artması ile arttığı ve giriş konsantrasyonunun artması ile azaldığı belirlenmiştir.

Malkoç ve Nuhuğlu (2006) yaptıkları çalışmada, Nikel içeren sulu çözeltilerde, çay atıklarının adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Maksimum Ni(II) adsorpsiyonu ve en uzun atılım süresi pH4.0'da elde edilmiştir. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 50'den 200 mg/L'ye yükseldiği zaman buna paralel olarak yatak adsorpsiyon kapasitesinin 7.31'den 11,17'ye yükseldiği görülmüştür. Thomas modeli ve Yatak derinliği işlevsellik süresi (BDST) modeli, model parametrelerini değerlendirmek için ve deneme verilerini analiz etmek için kullanılmıştır.

Malkoç ve Nuhuğlu (2006) yaptıkları çalışmada, palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile Cr(VI) iyonunun giderimi sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda incelenmiştir. Palamut meşesi atığı ile CrVI iyonunun gideriminde, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı, kullanılan yatak hacmi sayısı(BV)'nin azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, kolon yüksekliğinin artmasıyla atılım zamanı, kullanılan yatak hacmi sayısı(BV) ve yatak kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modeline uygunluğu araştırılmıştır.

Dhodapkar *et al.*(2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, bir polimer olan "Jalshakti" kullanarak Metilen Mavi ve Kristal Viyolet boyar maddeleri için adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sırasıyla 172,4 mg/g ve 12,9 mg/g adsorpsiyon kapasitelerini elde etmişlerdir.

Batzias and Sidiras (2004) yaptıkları çalışmada, kayın ağacı talaşı kullanarak Metilen Mavi ve Kırmızı Bazik 22 boyar maddelerinin sabit yataklı sistemde adsorpsiyonu

üzerine çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda sırasıyla 9,78 mg/g ve 20.2 mg/g adsorpsiyon kapasitelerini elde etmişlerdir.

Wong *et al.* (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Asit Yeşil 25, Asit Turuncu 10, Asit Turuncu 12, Asit Kırmızı18, Asit Kırmızı73 boyar maddelerinin bir kitin polimeri olan “chitosan” kullanılarak adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 645,1 mg/g, 922,9 mg/g, 693 mg/g ve 728,2 mg/g olarak belirlenmiştir.

Mahramanlioğlu vd (2004) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden astrozone red adsorpsiyonu için adsorbent olarak aktifleştirilmiş bentonit kullanmışlardır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi incelenmiştir ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Kesikli çalışmaların yanında, astrozon red adsorpsiyonu sabit yataklı kolon kullanılarak çalışılmıştır. Çözelti akış hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

Khatti and Singh (1999) tarafından yapılan çalışmada Kristal Viyole ve Metil mavi boyar maddelerinin sabit yataklı sistemde “Neem” talaşı kullanılarak adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kristal Viyole ve Metil mavi boyar maddeleri için maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 91,56 mg/g ve 84,93 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

McKay *et al.* (1999) yaptıkları çalışmada bazik kırmızı boyar maddesi adsorpsiyonu için adsorbent olarak ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömür kullanmışlardır. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleştirilen çalışmalarda maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1119 mg/g, 838 mg/g, 875mg/g, 190 mg/g ve 120 mg/g dir.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Su Kirliliği**

Su kirliliği su kaynağının kimyasal, fiziksel, biyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar meydana getiren madde veya enerji atıklarının boşaltılması olarak ifade edilmektedir.

Su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklar konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler olarak sıralanabilir.

#### **2.1.1. Su kirliliği oluşum nedenleri**

Birleşmiş Milletler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sularda kirletici etki yapabilecek unsurlar aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

- a) Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar: Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan bu organizmalar genellikle hastalıklı ya da portör (hastalık taşıyıcı) olan insan ve hayvanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır.
- b) Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme: Ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarımsal artıkların yüzeysel sulara karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenmedir.
- c) Endüstri atıkları: Çeşitli endüstri faaliyetleri sonucu oluşan fenol, arsenik, siyanür, krom, cıva vb. toksik maddeleri içerirler.
- d) Sentetik deterjanlar: Temizlik maddeleri (fosfat yüklü).



- e) Radyoaktivite: Nükleer enerji santralleri, hastaneler, bazı endüstri kuruluşları, araştırma kuruluşlarından kaynaklanan atıklar ile nükleer silah denemeleri sonucunda oluşabilmektedir.
- f) Pestisitler: Tarımsal savaşta kullanılan yapay organik maddelerdir.
- g) Yapay organik kimyasal maddeler: Bu maddeler farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince üretilmektedir.
- h) Anorganik tuzlar: Bu maddeler toksik olmayıp ancak yüksek dozlarda kirletici olarak kabul edilirler.
- i) Yapay ve doğal tarımsal gübreler: Azot ve fosfordan kaynaklanan ikincil kirlenme.
- j) Atık ısı: Tek geçişli soğutma suyu sistemlerine sahip termik santraller yüzeysel sulara büyük miktarda atık ısı verir. Suyun sıcaklığının artması bir yandan doğal arıtma sürecini hızlandırırken öte yandan sudaki oksijenin doygunluk derişimini azaltarak anaerobik kokuşmaya neden olurlar (Uslu ve Türkman1987).

### **2.1.2. Atık sular ve atık suların genel özellikleri**

Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehirbölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altıakışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzereüçkısımda incelenebilir:

Fiziksel Özellikler; suyun sıcaklığı, pH'ı suyun kokusu ve tadı, renk ve bulanıklığı, suda bulunan toplam katı madde derişimidir. Nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik aktiviteyi etkileyen önemli parametreler sıcaklık ve pHdır. Sıcaklık, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Suyun yoğunluğu, viskozitesi, yüzey gerilimi de sıcaklıkla değişim gösterebilmektedir.

Koku ve tat, suyun estetik değerini etkiler. Diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık,

suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliklerini değiştirir. Toplam katılar ise, suda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş katıların göstergesidir.

Kimyasal Özellikler; azotlu ve fosforlu maddeler, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağ ve gres, deterjanlar ve pestisitler olarak sıralanabilir. Kimyasal Özellikler, suyun yoğunluğunu, tadını, osmotik basıncını, iletkenliğini, tuzluluğunu ve suda yaşayan canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir.

Biyolojik Özellikler; patojenik bakteri ve virüsler ile atıksu ve atıksu arıtımında etken halde bulunan halleri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedir (Deniz 2010).

## **2.2. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması**

Bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan ve birlikte işlem gördükleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddeler boyar madde olarak tanımlanır (Akın 2006).

Boyar madde molekülleri, kromojen gruplarını içerirler. Kromojen gruplar ise kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır (Balcı 2007).

Boyar maddeler; tekstil, deri, kâğıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi endüstrilerde oldukça fazla tercih edilmektedir. Doğal boyar maddelere oranla sentetik boyar maddeler son yıllarda daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi de, kullanımının daha kolay, ucuz ve doğal boyar maddelerle karşılaştırıldığında renklerinin dayanıklı ve çeşitli olmasından kaynaklanmaktadır.

Boyar maddeler içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik parçalanmaya dayanıklıdırlar ve uzun yıllar bozunmadan

kalabilirler. Bazı azo boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde fazlasıyla olumsuz etkiye neden olurlar (Banat *et al.*1996; Robinson *et al.*2001; Vijayaraghavan *et al.* 2005).

Ayrıca boyalı atık sular; asitleri, bazları, tuzları, çözülmüş ve askıda katı maddeleri ve boya prosesinden veya diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi diğer toksik bileşenleri de içinde barındırabilir (Mishra and Tripathy 1993; Banat *et al.*1996; Aksu 2005).

Doğal bir su ortamına karıştıklarında ise kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya girişini engelledikleri için ortamdaki canlı yaşamını olumsuz yönde etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına sebep olurlar. Boyar madde içeren atık suların doğrudan olarak alıcı ortama verilmesi kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etki ile birlikte çok düşük derişimleri dahi estetik problemlere neden olur (Kapdan and Kargı 1998; Nigam *et al.* 2000; Fu and Viraraghavan 2002).

Şekil 2.1’de alıcı ortamlardaki boyar madde görünümüne örnek verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Alıcı ortamlardaki boyar madde görünümü

Boyar maddeler; genel olarak çözünlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadırlar (Kurbanova vd 1998; Akın 2006).

### 2.2.1. Boyar maddelerin çözünlüklerine göre sınıflandırılması

a) Suda çözünen boyar maddeler; Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

b) Anyonik suda çözünen boyar maddeler; Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

c) Katyonik suda çözünen boyar maddeler; Moleküldeki çözünlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılır.

d) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler; Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

e) Suda çözünmeyen boyar maddeler; Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

f) Substratta çözünen boyar maddeler; Suda çok ince süspansiyonları halinde dağılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer.

g) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler; Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

h) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler; Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe uygulanırlar.

i) Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler; İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.

j) Pigmentler; Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan, boyar maddelerin farklı yapıda bileşikleridir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Uzun 1997).

### **2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma**

Genellikle boyacılar, boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyar maddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

a) Bazik (katyonik) boyar maddeler; Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Elyaf - boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

b) Asidik (anyonik) boyar maddeler; Genel formülleri  $Bm-SO_3^- Na^+$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asidik boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla  $-SO_3H$  sülfonik asid grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu içeriler. Bu boyar maddeler, öncelikle, yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asidik boyar maddeleri kimyasal açıdan anyonik boyar maddeler grubuna girer. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağı şeklinde dir.

c) Direkt boyar maddeler (substansif boyar maddeler); Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapmaksızın (mordonlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağı meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar.

d) Mordan boyar maddeler; Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfa girer. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önemli rol oynamaktadır.

e) Reaktif boyar maddeler; Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağı oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Gerçek kovalent bağı nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağılıdır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağılayan grup içermesidir.

f) Küpe boyar maddeler; Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale gelirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar.

g)İnkişaf boyar maddeler; Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işleme hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

h) Metal-kompleks boyar maddeler; Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddeleridir. Bunlar daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

i) Dispersiyon boyar maddeleri; Suda eser miktarda çözülebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Dispersiyon boyar maddeleri başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

j) Pigment boyar maddeleri; Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir.

Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir (Uzun 2005).

### 2.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıdaki boyar maddelerin kimyasal sınıflandırılması verilmiştir.

Buna göre boyar maddeler;

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Aza annulen boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri

Olmak üzere yedi gruba ayrılır. Boyar maddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle boyar maddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Ayrıca, aromatik grupların kanserojen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyar maddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır (Uzun and Güzel 2005).

### 2.3. Atık Sulardan Boyar madde Giderim Yöntemleri

Boyar madde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan genel bir yöntem yoktur.



Atık suyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sıralanabilir.

### **2.3.1. Biyolojik yöntemler**

a) Aerobik Arıtma; Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan klasik aktif çamur sistemlerinde birçok boya bileşiği, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretildiklerinden dolayı biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidir. Bu nedenle, atık suda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir. Ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur (Willmott *et al.* 1998).

b) Anaerobik Arıtma; Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit'e dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanırlar ve azo bağının indirgenmesini sağlarlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması gerekmektedir (Robinson *et al.* 2001).

### **2.3.2. Kimyasal yöntemler**

a) Oksidasyon; Kolay uygulanabilirliği açısından kimyasal yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Klor, klor dioksit, ozon ve hidrojen peroksit gibi farklı oksidantlar kullanılabilir (Akin 2006). Hidrojen peroksitin, sahip olduğu stabil saf yapısından dolayı kullanılmadan önce aktive edilmesi gerekmektedir (Slokar and Marechal 1998). Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamaktadır ve oluşan bu hidroksil radikalleri, organik maddeyi okside

ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşmasını sağlamaktadır (Zepp 1992).

Ozonla oksidasyon, atık sulardan renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görülmekte oldukça pahalı bir yöntemdir. Özellikle tekstil endüstrisinde fazla miktarda su kullanıldığı göz önüne alındığında, sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak ozon, rengin tamamını uzaklaştırmakta pek başarılı olamamaktadır. Bir başka problem ise boyar maddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla birlikte ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır (Akın 2006). Ozonun en önemli avantajı ise, gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşturmamasıdır (Wu and Wang 2001).

Boyar madde içeren atık suların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem de klorun, boya molekülünün amino grubuna etki etmesi sonucunda boya molekülünün azo bağının kırılması sağlanır (Slokar and Marechal 1998).

b) Kimyasal Çöktürme; Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ) ile çözünmüş ve koloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Ancak kimyasal çöktürme, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşumu gibi bir dezavantaja sahiptir (Lin and Liu 1994).

c) Elektrokimyasal Yöntemler; Bu işlem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin flokleştirici bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökelebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle birlikte daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir (Socha 1991).

### 2.3.3. Fiziksel yöntemler

a) Membran Filtre; Membran filtrasyonu ile atık sulardan boyar maddeleri gidermek mümkündür. Bu yöntemin, sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç göstermesi bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca membran sistemlerinin, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları da bulunmaktadır. Ters osmoz membranları %90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır ve membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Machenbach 1998).

b) Adsorpsiyon; Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atık sularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerin başında gelir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerden biridir (Nakagawa *et al.* 2004).

c) Koagülasyon/Flokülasyon; Boyar maddelerin yapılarında, son zamanlarda meydana gelen değişimler nedeniyle kireç, magnezyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar ile boyar maddelerin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Bu nedenle organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderim verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklaşma kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesine rağmen çökeltme verimi pek artmamaktadır. Bu bakımdan bu boyar maddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers vesülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökelmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır (Gurusamy2002).

## 2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ilk olarak 1785 yılında Lowitz tarafından gözlemlenmiş ve renk giderim prosesi olarak kullanılmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, Amerika da su arıtım tesisleri aktif olmayan odun kömürü filtrelerini su safsızlaştırmada kullanmışlardır. Su arıtımı için ilk granül aktif karbon ünitesi (GAK), 1929 yılında (Almanya) Hamm'da ve ardından 1930 yılında (Michigan) Bay-City'de inşa edilmiştir (Hawari and Mulligan 2006).

Adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemleriyle arıtılması güç olan zehirlilik, koku ve renk kirliliği yaratan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıda olan katı maddelerin yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulma işlemi olarak ifade edilebilir. Tutma özelliği gösteren katı maddelere "adsorbent" adı verilir. Adsorbent tarafından tutulabilen maddeler ise "adsorbat" olarak adlandırılır (Göde 2002).

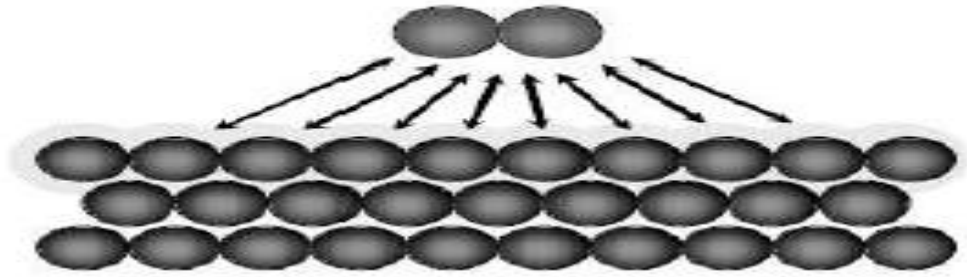
Su ve atık su arıtım işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan polar olmayan moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerinden adsorbentlere adsorplanma hızı arıtım proses verimi açısından önemlidir.

Kirletici maddelerin, çözeltilerden adsorbentün gözenekleri tarafından adsorplanması dört aşamada gerçekleşir. İlk aşamada kirletici, çözeltilerden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru; ikinci aşamada, çözeltiler içinde katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşama kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlar) bağlanma noktalarına bağlanır. Bu olaya da gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir (Veglio and Beolchini 1997). Adsorpsiyon türlerini Fiziksel adsorpsiyon ve Kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki sınıfta inceleyebiliriz.

### 2.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamış olup sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir.

Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ( $<10$  kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Şekil 2.2’de fiziksel adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.

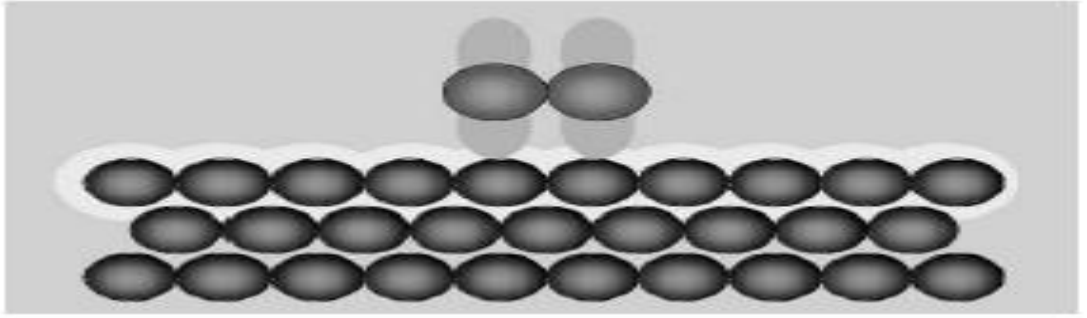


**Şekil 2.2.** Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonu (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

### 2.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklılık gösterir. Bununla birlikte oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ( $>10$  kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir.

Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Şekil 2.3’de kimyasal adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.3.** Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonu (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar).

## **2.5.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

### **2.5.1. Adsorbentin yüzey alanı**

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde etkilediğini söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır.

### **2.5.2. Adsorbentin partikül büyüklüğü**

Bir adsorbent partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artar. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalinin artması yani adsorpsiyonun artması demektir(Alkan *et al.*2004).

### **2.5.3. Adsorbatın çözünürlüğü**

Adsorpsiyon olayında adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğü en önemli faktörlerden biridir. Genelde bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki söz konusudur. Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılı olarak değişir. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması demektir.

### **2.5.4. Adsorbat molekülünün büyüklüğü**

Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı

gerçekleşir. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu daha zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması anlamına gelir.

### **2.5.5. pH**

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılmış birçok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Gülnaz *et al.* 2006; Aksu and Tezer 2005). Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarısına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahiptir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Rosa *et al.* 2007; Ardejani *et al.* 2008).

### **2.5.6. Sıcaklık**

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Öncelikle sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang and Li 2007). Adsorpsiyon prosesi fiziksel ise adsorpsiyon



derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

### **2.5.7. Karışma hızı**

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir (Nas 2006).

### **2.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları**

Adsorpsiyon işleminin birçok alanda önemli uygulamaları bulunmaktadır. Adsorpsiyon işlemi genel olarak;

- \* İstenmeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması,
- \* Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- \* Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- \* Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- \* Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- \* TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- \* Deklorizasyon amacıyla kullanılır.

Adsorpsiyonun Endüstriyel Uygulamalarından bahsedecek olursak;

Sıvı adsorpsiyonu uygulamalarına örnek olarak;

1. Koku giderme, kurutma veya petrol fraksiyonlarından reçine giderilmesi,
2. İçme sularından çözünmüş organiklerin uzaklaştırılması,
3. İçme sularından koku, tat ve renk veren maddelerin uzaklaştırılması,
4. Ham şeker grubunun renginin giderilmesi,
5. Bitkisel yağlardan renk giderme,
6. Atık su veya endüstriyel atıkların saflaştırılması,
7. Parafinlerin ve izo parafinlerin ayrılması,

Gaz adsorpsiyonu uygulamalarına örnek olarak;

1. Organik çözücü buharlarının geri kazanılması,
2. Gazlardan nem giderme,
3. Havadan koku veren ve zehirli bileşenlerinin uzaklaştırılması,
4. Havadan organik çözücülerin ayrılması (hidrokarbonlar, alkoller, klorlu hidrokarbonlar, esterler vs.)
5. Doğal gazdan karbondioksit ve sülfür bileşenlerinin uzaklaştırılması,
6. İzoparafin aromatiklerinden normal parafinin ayrılması, verilebilir (Anonim 2014a).

### 3.MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Boyar maddeler

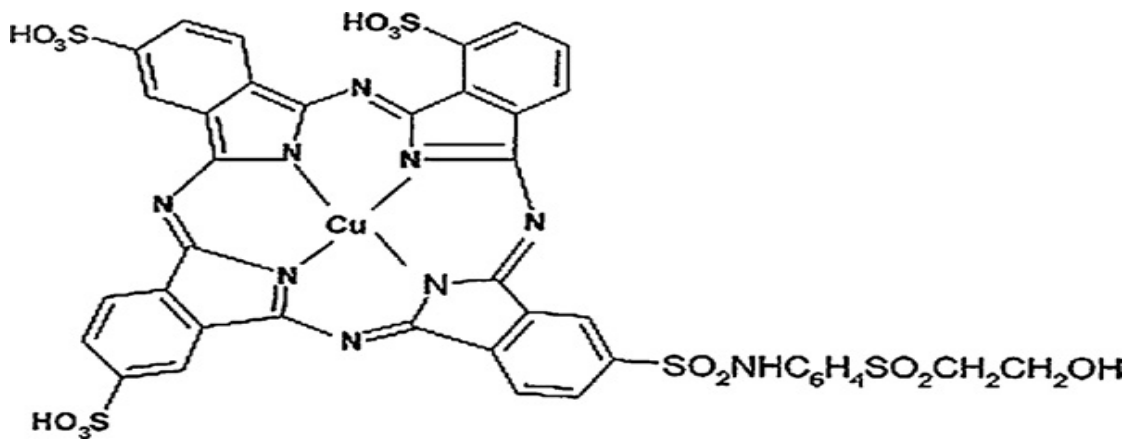
###### 3.1.1.a. Reaktif Blue 21 (RB 21)

Reaktif Blue 21 boyar maddesine ait özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Reaktif Blue 21’in özellikleri

<b>Kullanılan adı</b>	Reaktif Blue 21
<b>Molekül ağırlığı</b>	377.43
<b>Kimyasal formülü</b>	$C_{18}H_{15}N_7OS$

Bu boyar maddenin moleküler yapısı Şekil.3.1’de verilmiştir.



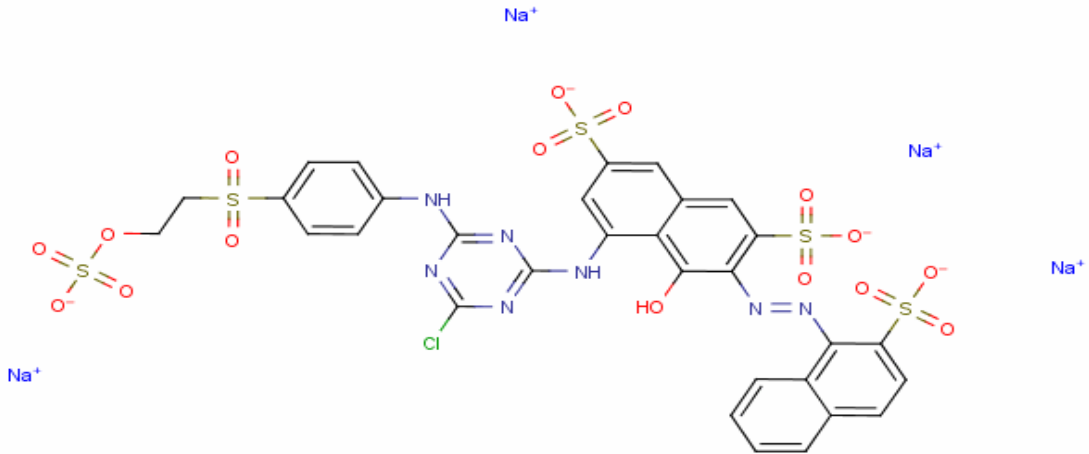
Şekil 3.1. Reaktif Blue 21’in Molekül Yapısı

### 3.1.1.b. Reaktif Red 250 (RR 250)

Çalışma kapsamında kullanılan diğer boyar madde Reaktif Red 250 olup bu boyar madde ile ilgili kim yasal özellikler ve moleküler yapı sırası ile Çizelge 3.2 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Reaktif Red 250'nin özellikleri

<b>Kullanılan adı</b>	Reaktif Red 250
<b>Molekül ağırlığı</b>	1034.275
<b>Kimyasal formülü</b>	$C_{31}H_{24}ClN_7O_{16}S_5 \cdot 4Na$



Şekil 3.2. Reaktif Red 250'nin molekül yapısı

### 3.1.2. Kullanılan adsorbent ve özellikleri

Çalışmada adsorbent olarak balkabağı kabukları kullanılmıştır. Latincesi *Cucurbita pepo* olan kabak, Kabakgiller familyasından bir bitki olup Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3.(a)Balkabağı, (b)öğütülmüş balkabağı kabukları

Kabak potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir gibi madensel elementler içerir. Başlıca kabak türleri

Balkabağı (*Cucurbita moschata*)

Helvacıkabağı (*Cucurbita maxima*)

Sakızkabağı (*Cucurbita pepo*) olarak sıralanabilir.

Kabak çekirdeğinin iç kısmında rezin, sabit yağ (%45-50), steroller ve etkili madde olarak kukurbitin isimli bir amino asit içermektedir. Bu bileşiğin miktarı türe bağlı olarak %0.5-2 arasında değişir.

Kabağın menşei bölgesinin Amerika olduğu ve bilhassa *Cucurbita Pepo* ve *Cucurbita Moshata*’nın buradan çıktığı ve dünyaya yayıldığı, *Cucurbita Maxima*’nın ise Asya kökenli olduğu bilinmektedir. Buna karşın Anadolu kabakları üzerinde araştırma yapan Zhitenev, *Cucurbita Pepo*’nun anavatanının Anadolu olduğunu, çünkü Anadolu’da zengin kabak çeşitlerine rastlandığını kaydetmektedir.

Amerika’da yapılan incelemelerde bu türlere ait çekirdeklerin bulunması, bu bilgilerin diğer ülkelerde bulunan ipuçlarına göre eski olması, kabağın menşei bölgesinin Amerika olacağını kuvvetlendirmektedir. İngilizce de kabaklara verilen genel “Squash” adı esasında kızıl derililerin kullandığı “Askutasquash” tan gelmektedir. Bunun anlamı pişirilmeden yenen ham meyvedir. M.Ö. 2000-1500 yıllarında Amerika’da yetiştiriciliğinin yapıldığı söylenmektedir. Avrupa’da kabak hakkında ilk bilgileri Dioskorides adlı yazar vermektedir. Amerikan menşeyli kabakların Türkiye’ye, Avrupa yoluyla geldiği tahmin edilmektedir(Anonim 2014b).

## **3.2. Metot**

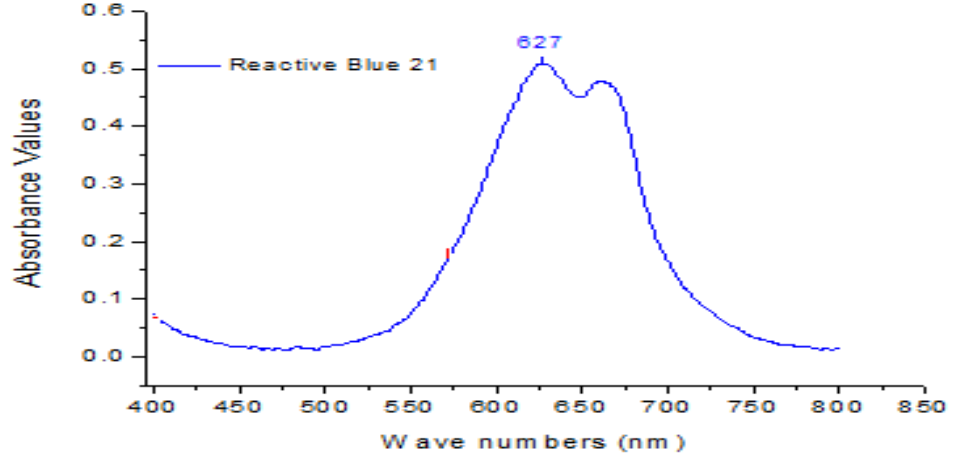
### **3.2.1. Biyosorbentin hazırlanması**

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan balkabağı kabukları Erzurum’daki üreticilerden temin edilmiştir. Balkabağı kabukları damıtılmış su ile birçok defa yıkandıktan sonra yüzey kirliliği giderilmeye çalışıldı. Daha sonra, 120 saat boyunca açık havada kurutuldu, küçük parçalara bölündü, blenderda öğütüldükten sonra farklı boyutlardaki elekten geçirilerek farklı parçacık boyutlarına ayrılabilirdi ( $0.25 < x < 0.5$ ,  $0.5 < x < 1$  ve  $1 < x < 2$  mm). Yapılan deneylerde genel olarak 0.25-0.5 mm boyutundaki balkabağı kabukları kullanıldı.

RB 21 ve RR 250 boyar maddeleri Türkiye’deki bir dokuma fabrikasından alındı. Boya çözeltileri damıtılmış su ile 100 mg/L stok çözeltilerden farklı konsantrasyonlarda hazırlandı. Boyar madde konsantrasyonları spektrofotometre (UV Spectrophotometer, Shimadzu 160A) kullanılarak belirlendi.

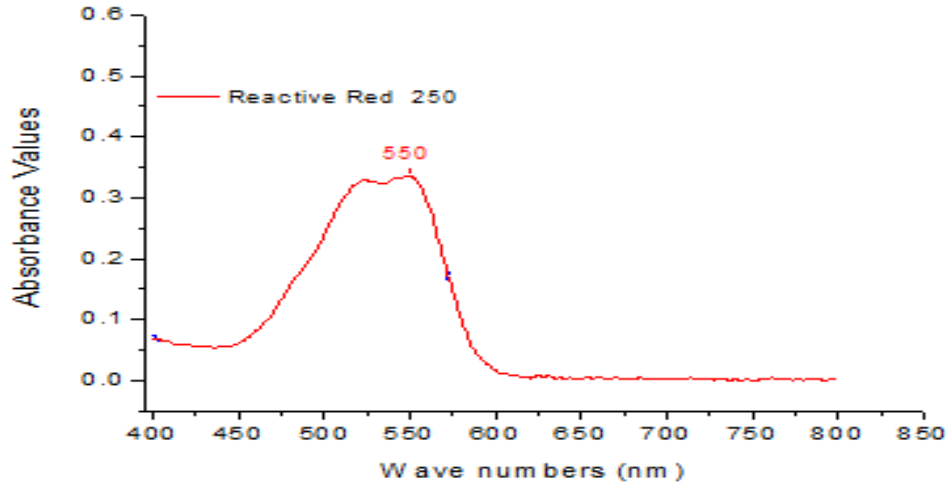
Reaktif Blue 21 sulu çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu saptamak amacıyla, stok boya çözeltisinden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 400-800 nm dalga boyu aralığında spektrofotometre kullanılarak tarandı.

Bu amaçla 1,3,5,8,10,14,16,20 ppm'lik çözeltiler hazırlandıktan sonra çözeltilerin spektrumu referans suya karşı alındı. Şekil. 3.4'te görüldüğü gibi, en yüksek pik 627 nm'de belirlendi.



**Şekil 3.4.** RB 21'in Absorpsiyon Spektrumu

Reaktif Red250 sulu çözeltilisinin maksimum absorpsiyon dalga boyunu saptamak amacıyla, 1000 ppm'lik stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları 400- 800 nm dalga boyu aralığında tarandı. Bu amaçla 1,3,5,8,10,14,16,20 ppm'lik çözeltiler hazırlandıktan sonra çözeltilerin spektrumu referans deiyonizesuya karşı alındı. Bu spektrumlarda, en yüksek pik Şekil 3.5'te görüldüğü gibi 550 nm'de olduğu gözlemlendi.



**Şekil 3.5.** RR 250'nin Absorpsiyon Spektrumu

Spektrofotometre kullanılarak Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyaalarının sırasıyla 627 ve 550 nm'de maximum seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. Boya konsantrasyonu belirlenecek tüm numuneler sırasıyla 627 ve 550 nm'de analiz edilmiştir.

Saf balkabağı ve boyalı balkabağı kabuklarının zeta potansiyel değerleri Zeta meter 3.0+ mikroeletroforez hücresi kullanılarak belirlendi. Saf ve boyalı balkabağı partikülleri önceden aşağıda açıklandığı gibi ölçüm için şartlandırıldı. 100 mg biosorbent içerisinde 100 ml distile su içeren erlenlere konuldu. Çalışma şartlarına göre çözelti pH ayarlamaları yapıldı ve daha sonra zeta potansiyel değerleri belirlenecek erlen içerisindeki çözeltiler sıcaklık kontrollü çalkalayıcıya yerleştirildi. 30 dak'lık karıştırma işleminden sonra çözelti zetameter hücresine konuldu ve 15 okumanın ortalaması alınarak zeta potansiyel değerleri belirlendi.

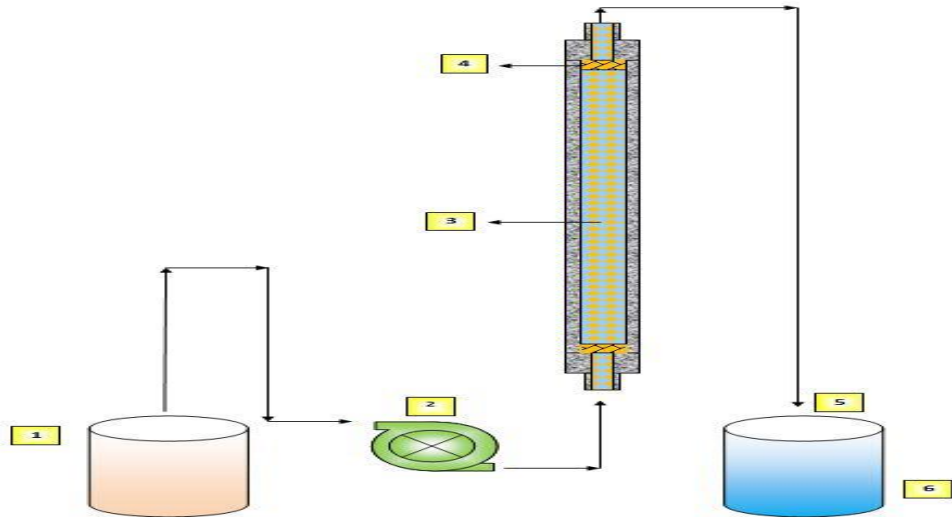
Balkabağı partiküllerine ait yüzey alanı ve por hacimlerinin belirlenmesinde Micromeritics Gemini Model 2385 cihazı kullanılmıştır. Yapılan çalışmada adsorbent olarak kullanılan balkabağı kabuklarının adsorpsiyona katılan aktif gruplarını belirlemek için Perkin-Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumlarını elde edebilmek için %0.5 adsorbent ve %95.5 oranında KBr (potasyum bromür)'nin karıştırılması sonucu elde edilen paletler FTIR spektrometresinde okunmuştur.



### 3.2.2. Deney sistemi

Sürekli sistem (kolon) çalışmaları, 5cm, 10 cm ve 15 cm yatak yüksekliği ve 1 cm iç çapa sahip teflon kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Kolonun her iki ucu da adsorpsiyona uğramayan geçirgen malzeme ile kapatılmıştır. Boya çözeltisi kolon sistemine Masterflex (Model 77200-60) marka peristaltik pompa yardımıyla alttan besleme suretiyle verilmiştir.

Boya çözeltisinin sistemden çıkışa ulaştığı an  $t=0$  olarak kabul edilerek bu andan itibaren 5 dk aralıklarla, sistem yatak doygunluğuna ulaşmaya kadar numuneler alındı. Çıkıştan alınan numuneler analiz edilerek sistemden atılan boya konsantrasyonları belirlenmiştir. Sürekli sistem deneysel çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.6.**Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

\* (1) besleme tankı, (2) peristaltik pompa, (3) balkabağı kabuklarının kullanıldığı sabit yatağı, (4) yatak koruyucusu, (5) örnekleme noktası, (6) çıkış suyunun toplandığı tank.



**Şekil 3.7.** RB 21 çözeltisi adsorpsiyon çalışması ve deney düzeneği

### 3.3. Kolon Deneyleri

Sürekli sistem biyosorpsiyon deneyleri 1 cm iç çapa sahip ve 5, 10 ve 15 cm yüksekliğindeki Teflon kolonlarda gerçekleştirilmiştir. İstenilen yatak yüksekliğini elde etmek için bilinen miktarda biyosorbent kolona yerleştirildi.

RB21 ve RR250 boyar maddeleri için 20 ve 10 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip boya çözeltileri peristaltik pompa kullanılarak istenilen bir akış hızıyla kolon boyunca yukarıya doğru sırası ile pompalanmıştır. Farklı zaman aralıklarında kolon çıkış suyundan alınan numunelerde Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin konsantrasyonları belirlenmiştir. Çıkış suyu boya konsantrasyonu giriş suyu boya konsantrasyonuna eşitlendiğinde kolon sistemi sonlandırılmıştır. Kolonda biyosorbe edilen

toplam boya miktarı biyosorpsiyon eğrisinin altındaki alandan hesaplandı. Proses esnasında kolona gönderilen toplam boya miktarı Denklem (1)'den hesaplanabilir.

$$m_{\text{top}} = \frac{C_o F t_e}{1000} \quad (1)$$

$C_o$ 'nun giriş boya konsantrasyonu (mg/L),  $F$  hacimsel akış hızı (mL/dak) ve  $t_e$  kolonun çalışma süresi(dk).Kolon çıkış suyunda giderilen boyar madde yüzdesi (%) eşitlik (2) kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{top. giderilen boya (\%)} = \frac{C_t}{C_{\text{top}}} \times 100 \quad (2)$$

Kolonda g adsorbent başına tutulan mg boya miktarı boya konsantrasyonuna bağlı olup biyosorpsiyon eğrisi altındaki alandan eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_o Q}{m \cdot 1000} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) dt \quad (3)$$

$q$  tutulan boya miktarını (mg boya/g biyosorbent),  $C_t$  ve  $C_o$  sırasıyla kolon çıkış konsantrasyonu ve kolona giriş boya konsantrasyonu (mg/L),  $Q$  akış hızı (mL/dak),  $m$  kolondaki biyosorbent kütlesi (g) ve  $t$  biyosorpsiyon zamanı (dk) dır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Matematiksel Tanım

Sabit yatak kolonunun performansı atılım eğrisi kavramıyla tanımlanır. Atılım eğrisi zamanları ve şekilleri bir biyosorpsiyon kolonunun işlem ve dinamik tepkisini belirlemek için önem arz eden özelliklerdir. Sabit yatakta çözüldüden biyosorbe edilen Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin yükleme davranışı genellikle verilen bir yatak yüksekliğinde atık suyun zaman veya hacim fonksiyonu olarak  $C_t/C_0$  terimiyle ifade edilir (Aksu and Gönen 2004).

Başarılı bir kolon biyosorpsiyon işlemi tasarımı, konsantrasyon-zaman profilinin veya atık su için ilerleme eğrisinin tahminini gerektirir. Kolon yönteminin dinamik işlemini açıklamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır.

#### 4.1.1. Thomas modeli

Thomas modelinin formülü aşağıdaki gibidir (Thomas 1948).

$$\ln \frac{C_0}{C_t} - 1 = \frac{k_{TH}q_0M}{F} - k_{TH}C_0t \quad (4)$$

$k_{TH}$  (mL/(dk.mg)) Thomas sabit katsayısı olduğunda,  $q_0$ (mg/g) çözülmüş maddenin maksimum konsantrasyonu ve  $t$  zaman olarak biyosorpsiyon süresidir.  $k_{TH}$ ve  $q_0$  değerleri, verilen akış hızında ve giriş konsantrasyonunda  $t$ 'ye karşı  $\ln[(C_0/C_t)-1]$ 'in grafiğinden elde edilir.

Balkabağı kabuğunun biyosorpsiyonundan elde edilen kolon verileri, doğrusallaştırılmış Thomas denklemin eğim ve kesim noktasından Thomas sabit katsayısını ( $k_{TH}$ ) ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesini ( $q_0$ ) belirlemek için 4 numaralı denkleme uygulanmıştır. Tüm deneysel koşullardaki  $k_{TH}$ ,  $q_0$  ve korelasyon katsayıları değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** RB 21’in Thomas model parametreleri

Reaktif Blue 21								
Co	Akış	Y.Y	P. B	$k_{TH} \cdot 10^3$	$q_0$	$R^2$	APE	
mg/L	pH	Hızı	cm	mm	mL/mg.min	mg/g	APE (%)	
		mL/min						
20	2.5	8	5	0.25-0.5	2.43	5.97	0.96	13.63
30	2.5	8	5	0.25-0.5	1.81	8.03	0.98	39.83
40	2.5	8	5	0.25-0.5	1.42	7.45	0.98	5.58
20	3.5	8	5	0.25-0.5	2.12	0.14	0.90	5.82
20	4.5	8	5	0.25-0.5	2.9	0.52	0.93	24.12
20	2.5	12	5	0.25-0.5	2.38	5.94	0.99	19.89
20	2.5	16	5	0.25-0.5	3.58	5.58	0.98	6.81
20	2.5	8	5	0.5-1	3.58	4.21	0.96	5.13
20	2.5	8	5	1-2	1.65	3.22	0.90	10.18
20	2.5	8	5	0.5-1	2.08	4.72	0.89	6.24
20	2.5	8	10	0.5-1	1.74	4.36	0.92	10.95
20	2.5	8	15	0.5-1	1.59	4.33	0.92	13.05

**Çizelge 4.2.** RR 250'nin Thomas model parametreleri

Reaktif Red 250								
Co mg/L	pH	Akış Hızı mL/min	Y.Y cm	P. B mm	$k_{TH} \cdot 10^{+3}$ mL/mg.min	$q_0$ mg/g	$R^2$	APE (%)
10	2	8	5	0.25-0.5	3.39	2.48	0.93	14.48
15	2	8	5	0.25-0.5	3.17	2.05	0.95	8.29
20	2	8	5	0.25-0.	5 3.27	1.78	0.96	6.23
10	2.5	8	5	0.25-0.5	2.53	1.39	0.83	14.34
10	3	8	5	0.25-0.5	2.5	0.24	0.86	6.82
10	2	12	5	0.25-0.5	3.76	1.71	0.94	5.29
10	2	16	5	0.25-0.5	3.65	0.93	0.93	4.65
10	2	8	5	0.5-1	2.77	0.93	0.89	6.23
10	2	8	5	1-2	3.47	0.21	0.85	6.35
10	2	8	5	0.5-1	2.77	0.94	0.89	6.23
10	2	8	10	0.5-1	2.2	1.19	0.94	7.82
10	2	8	15	0.5-1	2.1	1.31	0.89	24.33

Tüm deneysel şartlarda Thomas modeli kullanılarak hesaplanan Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 atılım eğrileri deneysel verilerle  $R^2$  değerinin düşük, ortalama yüzde hata değerinin büyük olmasından dolayı iyi uyuşmamıştır. Bu model, sabit yatak kolonunda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 biyosorpsiyonunun maksimum biyosorpsiyon kapasitesini tahmin etmekte yeterli olamamıştır.

#### 4.1.2. Adams-Bohart model

Adams-Bohart modeli, biyosorpsiyon derecesinin (hızının) hem biyosorbentin artık kapasitesiyle hem de biyosorbe eden türlerin konsantrasyonuyla orantılı olduğunu kabul eder. Adams-Bohart modeli atılım eğrisinin başlangıç bölümünü açıklamak için kullanılır ve aşağıda ifade edilmiştir (Bohart and Adams 1920).

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0} \quad (5)$$

$k_{AB}$  (1/mg.dk) kinetik sabit olduğunda,  $N_0$  doygunluk konsantrasyonu (mg/L),  $Z$  yatak derinliği (cm) ve  $U_0$  akış hızı (cm/dk) olur.  $k_{AB}$  ve  $N_0$  verilen bir yatak derinliğinde ve akış hızında  $t$ 'ye karşı  $\ln (C_t/C_0)$ 'ın grafiğinden belirlenebilir. Farklı deneysel koşullarda kolondaki Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 biyosorpsiyon verileri Adams-Bohart modeline yerleştirilmiştir. Fakat deneysel veriler Çizelge 4.3 ve 4.4'te görüldüğü gibi mutlak ortalama hata değeri ve düşük korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) nedeniyle Adams-Bohart modeline uymamıştır. Adams-Bohart modelinin Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyaları için geçerli olmadığı açıkça görülmüştür. Tüm deneysel koşullardaki  $k_{AB}$ ,  $N_0$  ve korelasyon katsayı değerleri Çizelge 4.3 ve 4.4'te özetlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** RB 21'in Adams-Bohart model parametreleri

Reaktif Blue 21								
Co mg/L	pH	Akış Hızı mL/min	Y.Y cm	P. B mm	$k_{AB} * 10^{+3}$ L/mg.min	$N_0$ mg/L	$R^2$	APE (%)
20	2.5	8	5	0.25-0.5	1.35	5925	0.85	37.97
30	2.5	8	5	0.25-0.5	8.26	7309	0.89	28.76
40	2.5	8	5	0.25-0.5	7.04	8437	0.89	26.13
20	3.5	8	5	0.25-0.5	0.44	2499	0.99	1.19
20	4.5	8	5	0.25-0.5	0.39	1917	0.99	1.05
20	2.5	12	5	0.25-0.5	1.42	6552	0.96	37.97
20	2.5	16	5	0.25-0.5	2.15	6056	0.94	22.57
20	2.5	8	5	0.5-1	0.79	5509	0.95	14.62
20	2.5	8	5	1-2	0.65	5115	0.97	6.37
20	2.5	8	5	0.5-1	0.79	5508	0.95	14.62
20	2.5	8	10	0.5-1	0.92	4233	0.87	27.50
20	2.5	8	15	0.5-1	0.86	3947	0.87	27.87

**Çizelge 4.4.** RR 250'nin Adams-Bohart model parametreleri

Reaktif Red 250								
Co mg/L	pH	Akış Hızı mL/min	Y.Y cm	P. B mm	$k_{AB} \cdot 10^{+3}$ L/mg.min	$N_0$ mg/L	$R^2$	APE (%)
10	2	8	5	0.25-0.5	1.76	2984	0.94	16.80
15	2	8	5	0.25-0.5	1.43	2844	0.96	10.16
20	2	8	5	0.25-0.5	1.5	2530	0.95	11.18
10	2.5	8	5	0.25-0.5	0.89	2811	0.97	5.20
10	3	8	5	0.25-0.5	0.58	2297	0.97	2.05
10	2	12	5	0.25-0.5	1.29	3242	0.92	12.45
10	2	16	5	0.25-0.5	0.95	3585	0.97	3.44
10	2	8	5	0.5-1	0.82	2497	0.97	4.18
10	2	8	5	1-2	0.66	1914	0.99	0.19
10	2	8	5	0.5-1	0.83	2479	0.97	4.64
10	2	8	10	0.5-1	0.9	1867	0.87	18.11
10	2	8	15	0.5-1	1.47	1586	0.66	39.5

#### 4.1.3. Yoon-Nelson model

Yoon ve Nelson, aktif odun kömürü konusunda biyosorbe gazların biyosorpsiyonuna ve ilerlemesine değinen oldukça basit bir model geliştirmişlerdir. Bu model, her biyosorbe molekül için biyosorpsiyon ihtimalindeki azalma oranının biyosorbe biyosorpsiyon ihtimali ve biyosorbent üzerinde biyosorbe ilerlemesi ihtimali ile orantılı olduğu varsayımına dayandırılarak ortaya çıkmıştır (Yoon and Nelson 1984). Tek bileşken sisteminin doğrusallaştırılmış modeli aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (6)$$



$k_{YN}$  (1/dk) hız sabiti olduğunda t %50 lik biyosorbe ilerlemesi için gerekli olan zamandır. Yoon-Nelson modeli Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin biyosorbent partikülleri üzerindeki atılım davranışlarını araştırmak için uygulanmıştır. Böylece,  $k_{YN}$  (bir hız sabiti) ve t (%50 lik Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 ilerlemesi için gerekli olan zaman) değerleri elde edilebilir. Tüm deneysel koşullarda, gözlemlenen ve tahmin edilen veriler arasındaki ilişkiler anlamlıdır. Deneysel veriler Çizelge 4.5 ve 4.6'da görüldüğü gibi yüksek korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ve ortalama düşük hata yüzdesi nedeniyle Yoon-Nelson modeline uyum sağlamıştır. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyalarının bu modelden hesaplanan tahmin edilen atılım süreleri bütün deneysel koşullarda gözlemlenen sürelerle uyum içerisindedir. Farklı deneysel koşullarda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyar maddelerinin Yoon-Nelson modeline göre gözlemlenen ve tahmin edilen eğrileri Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** RB 21'in Yoon-Nelson model parametreleri

Reaktif Blue 21								
Co mg/L	pH	Akış Hızı mL/min	Y.Y cm	P. B mm	$k_{YN}$ 1/min	$\tau$ (min)	$R^2$	APE (%)
20	2.5	8	5	0.25-0.5	0.0554	102.3	0.97	17.08
30	2.5	8	5	0.25-0.5	0.0540	75.69	0.99	6.24
40	2.5	8	5	0.25-0.5	0.0588	65.52	0.99	10.8
20	3.5	8	5	0.25-0.5	-	-	-	-
20	4.5	8	5	0.25-0.5	-	-	-	-
20	2.5	12	5	0.25-0.5	0.0445	72.97	0.99	8.04
20	2.5	16	5	0.25-0.5	0.0697	50.87	0.99	6.81
20	2.5	8	5	0.5-1	0.0302	77.73	0.99	1.22
20	2.5	8	5	1-2	0.0224	69.17	0.98	3.71
20	2.5	8	5	0.5-1	0.0302	77.73	0.96	1.22
20	2.5	8	10	0.5-1	0.0377	150.8	0.96	13.87
20	2.5	8	15	0.5-1	0.0334	229.3	0.99	15.36

**Çizelge 4.6.** RR 250'nin Yoon-Nelson model parametreleri

Reaktif Red 250								
Co mg/L	pH	Akış Hızı mL/min	Y.Y cm	P. B mm	k <sub>YN</sub> 1/min	τ (min)	R <sup>2</sup>	APE (%)
10	2	8	5	0.25-0.5	0.0271	100.26	0.96	9.6
15	2	8	5	0.25-0.5	0.0257	81.57	0.99	4.03
20	2	8	5	0.25-0.5	0.0285	67.88	0.99	4.25
10	2.5	8	5	0.25-0.5	0.0095	80.28	0.97	1.77
10	3	8	5	0.25-0.5	-	-	-	-
10	2	12	5	0.25-0.5	0.0375	38.32	0.99	2.07
10	2	16	5	0.25-0.5	0.0339	13.36	0.99	0.29
10	2	8	5	0.5-1	0.0241	30.53	0.99	1.02
10	2	8	5	1-2	-	-	-	-
10	2	8	5	0.5-1	0.0250	29.76	0.99	0.90
10	2	8	10	0.5-1	0.0255	75.70	0.96	8.02
10	2	8	15	0.5-1	0.0306	113.13	0.83	33.33

#### 4.1.4. Mutlak ortalama hata yüzdesi analizi

Tüm model parametreleri istatistiksel yazılım kullanılarak doğrusal olmayan bağlanımla değerlendirilmiştir. Optimizasyon işlemi, denklemin deneysel verilerle uyumunu değerlendirmek için bir hata fonksiyonunun tanımlanmasını gerektirir. Korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) haricinde deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişkiyi belirlemek için Mutlak Hata Yüzdesi (APE)'de kullanılmıştır. Mutlak ortalama hata yüzdesi deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki uyumu gösteren Eşitlik-7'ye göre hesaplanmıştır.

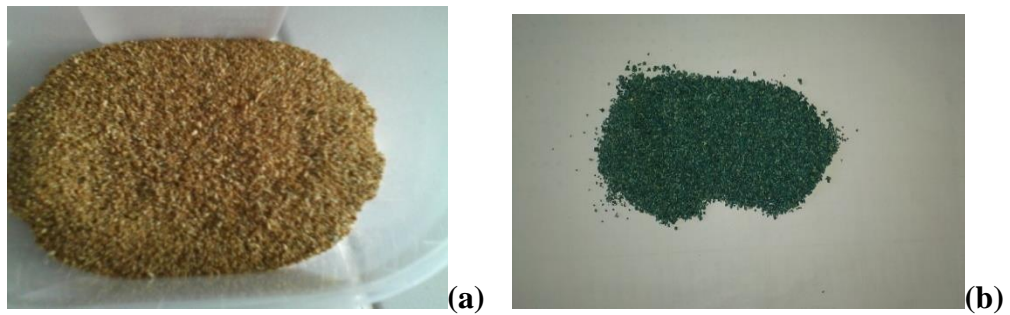
$$APE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(C)_{deneysel} - (C)_{öngörülen}}{(C)_{deneysel}}}{N} \times 100 \quad (7)$$

N deneysel verilerin sayısıdır. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin deneysel biyosorpsiyon verileri sırasıyla Yoon-Nelson modeline uyum sağlamıştır ( $R^2$  0.99, 0.98).

Sabit yatak kolon modeli çalışmaları Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 için Yoon-Nelson modelinin sırasıyla Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğunu göstermiştir. [ $R^2$  0.99-0.95) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (16.08-1.22)] ve [ $R^2$  0.99-0.78 ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (16.80-1.02)]. Fakat Thomas ve Adams-Bohart modelleri (Çizelge 4.1-4.4'te görüldüğü gibi) düşük  $R^2$  ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklayamamıştır.

#### 4.1.5. Sonuçlar

Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi biyosorbentlerin mikro-gözenekli ve küçük gözenekli hacimleri biyosorpsiyon sonrasında küçülmüştür. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250'li biyosorbentlerin mikro-gözenekli hacimleri boyaların biyosorpsiyonu nedeniyle tamamen kaybolmuştur. Saf biyosorbentin, Reaktif Blue 21'li biyosorbentin ve Reaktif Red 250'li biyosorbentin BET yüzey alanları sırasıyla 1.06, 0.73 ve 0.81  $m^2/g$  olarak belirlenmiştir. Biyosorbentlerin detaylı fizyokimyasal özellikleri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** (a) Adsorpsiyon öncesi biyosorbent görünümü (b) RB 21 adsorpsiyonu sonrası biyosorbent görünümü

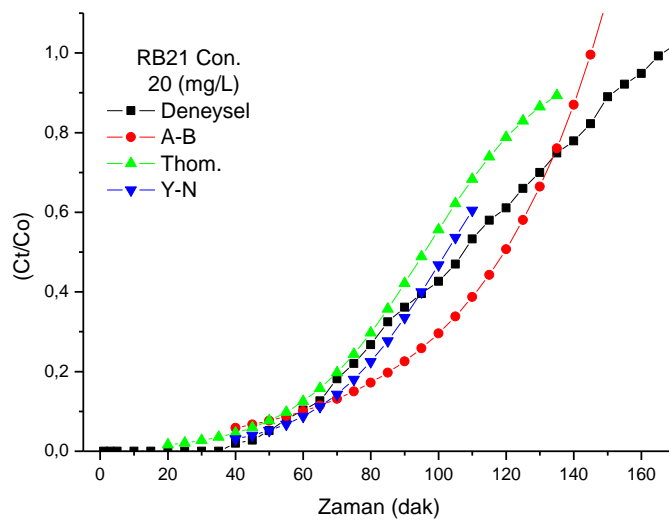


**Şekil 4.2.** RR 250 adsorpsiyonu sonrası biyosorbent görünümü

## 4.2. Deneysel Şartların Atılım Eğrileri Üzerine Etkisi

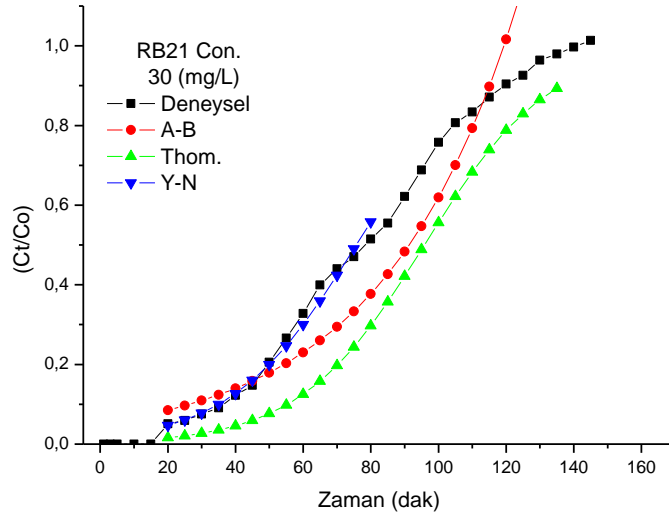
### 4.2.1.RB 21 ve RR 250 giderimine giriş boya konsantrasyonunun etkisi

Balkabağı kabuğu ile yapılan sürekli sistemde giriş boya konsantrasyonunun etkisi araştırılırken RB 21 için giriş konsantrasyonu 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L olarak jar testleri ile belirlenmiştir. RR 250 için ise giriş konsantrasyonu 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L jar testleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.3-4.8'de sürekli sistemde RB 21 ve RR 250'nin farklı konsantrasyonlarda elde edilen atılım eğrileri verilmiştir.



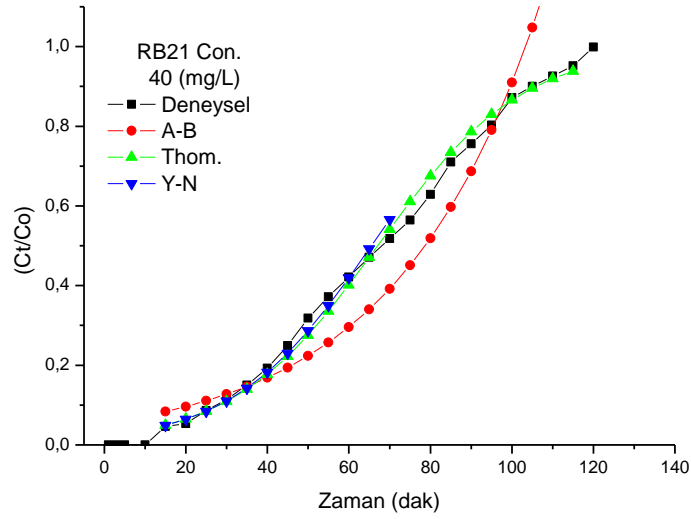
**Şekil 4.3.** Giriş boya madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*(Co 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2.5).



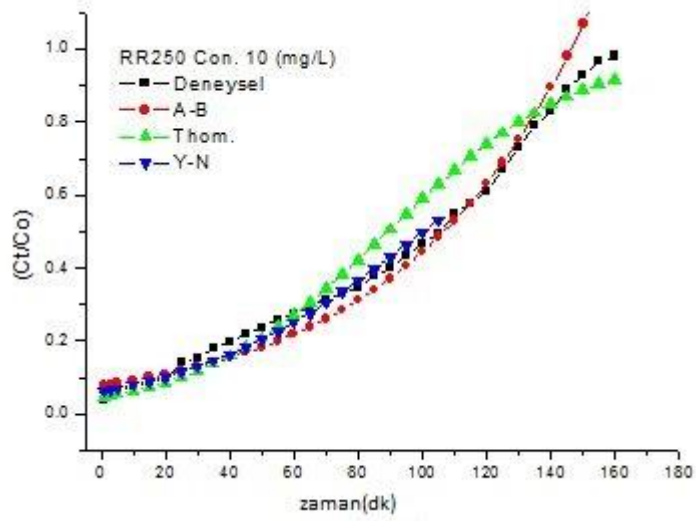
**Şekil 4.4.**Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$  30 mg/L,  $m$  1.2 g,  $Q$  8 ml/dk,  $YY$  5 cm,  $PB$  0.25-0.5 mm,  $T=15^\circ C$ ,  $pH=2.5$ ).



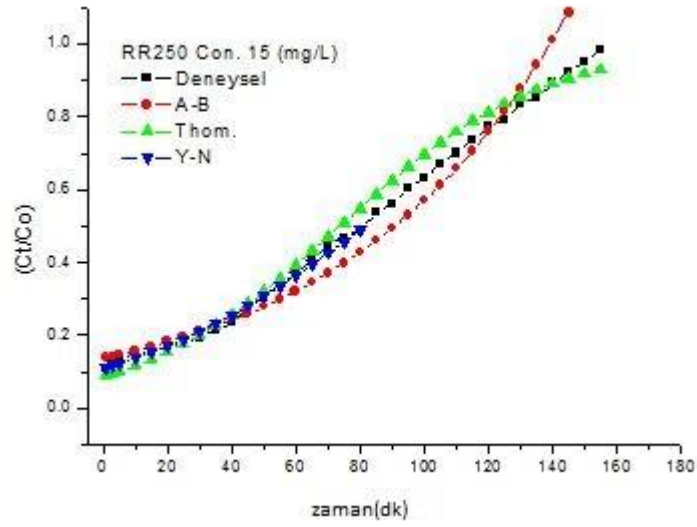
**Şekil 4.5.**Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$  40 mg/L,  $m=1.2$  gr,  $Q$  8 ml/dk,  $YY$  5 cm,  $PB$  0.25-0.5 mm,  $T$  15°C,  $pH$  2.5).



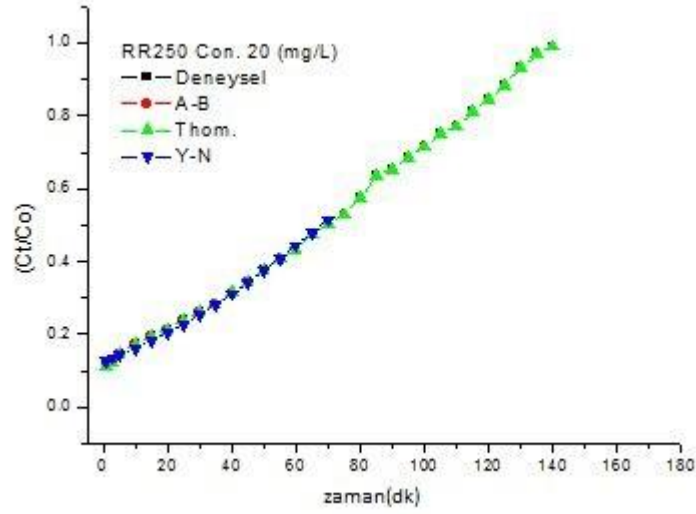
**Şekil 4.6.**Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$ 10 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).



**Şekil 4.7.**Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$ 15 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).



**Şekil 4.8.**Giriş boyar madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY 5 cm, PB 0.25-0.5 mm, T 15°C, pH 2).

RB 21 ve RR 250'nin (20, 10 mg/L) konsantrasyonu için, Thomas modeliyle elde edilen adsorbent yatak kapasitesi sırasıyla  $q_0$  (5.97,2.48) mg/g olarak belirlenmiştir. Sabit yatak kolon modeli çalışmaları RB 21 için  $R^2$  0.96, Mutlak Ortalama Hata değeri 13.63 ve RR 250 için  $R^2$  0.93, Mutlak Ortalama Hata değeri 14.48 olarak bulunmuştur.

RB 21 ve RR 250'nin (20, 10 mg/L) konsantrasyonu için, Adams-Bohart modeliyle elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla  $N_0$  (5925,2984) mg/L olarak bulunmuştur. Sabit yatak kolon modeli çalışmaları RB 21 için  $R^2$  0.85, Mutlak Ortalama Hata değeri 37.97 ve RR 250 için  $R^2$  0.94, Mutlak Ortalama Hata değeri 16.80 olarak belirlenmiştir.

RB 21 ve RR 250'nin (20, 10 mg/L) konsantrasyonu için, %50'lik bir atılım zamanında, Yoon-Nelson modeliyle gözlemlenen ve tahmin edilen atılım süresi sırasıyla (106.2, 102.3) ve (105.2, 100.2) dakika olarak tanımlanmıştır. Sabit yatak kolon modeli çalışmalarında RB 21 için  $R^2$  değeri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değeri (17.1-6.24) olarak bulunmuştur. RR 250 için ise  $R^2$  (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değeri (9.6-4.3) olarak belirlenmiştir. Yoon-Nelson modelinin sırasıyla RB 21 ve RB 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğu belirlenmiştir.

Fakat Çizelge 4.1-4.4'te görüldüğü gibi Thomas ve Adams-Bohart modelleri düşük  $R^2$  ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle RB 21 ve RB 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklayamamıştır.

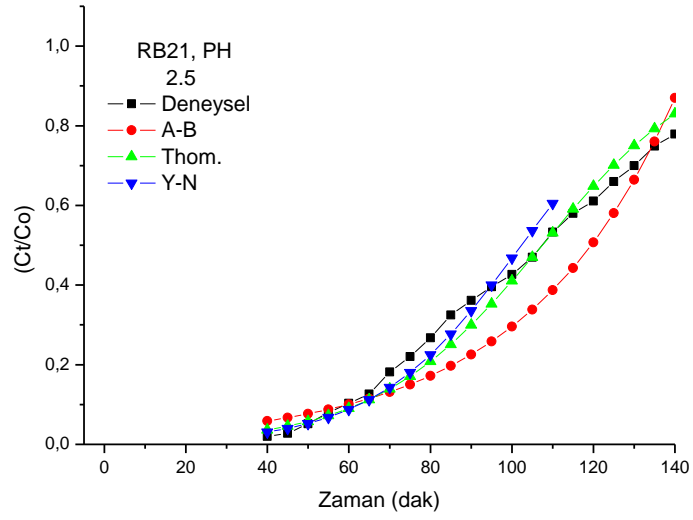
RB 21 ve RB 250 giriş konsantrasyonunun artmasıyla gözlemlenen ve tahmin edilen atılım sürelerinin azaldığı Şekil 4.3-4.8'de grafiklerde gösterilmiştir. Düşük RB 21 ve RB 250 giriş konsantrasyonunda gözlemlenen ve tahmin edilen ilerleme eğrileri yavaş oluşmuştur. Giriş konsantrasyonu arttıkça daha keskin ilerleme eğrileri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, konsantrasyon eğimindeki değişimin doygunluk oranını ve ilerleme süresini etkilediğini ortaya koymaktadır (Goel *et al.* 2005).

#### **4.2.2.RB 21 ve RR 250 giderimine çözelti pH'sının etkisi**

Yapılan pH deneylerinde çözelti pH değerindeki değişimin biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi araştırılırken RB 21 için pH2.5, pH3.5, pH4.5 için çalışılmıştır. RR 250 için ise pH 2, pH2.5, pH3 olarak jar testleri ile belirlenmiştir.

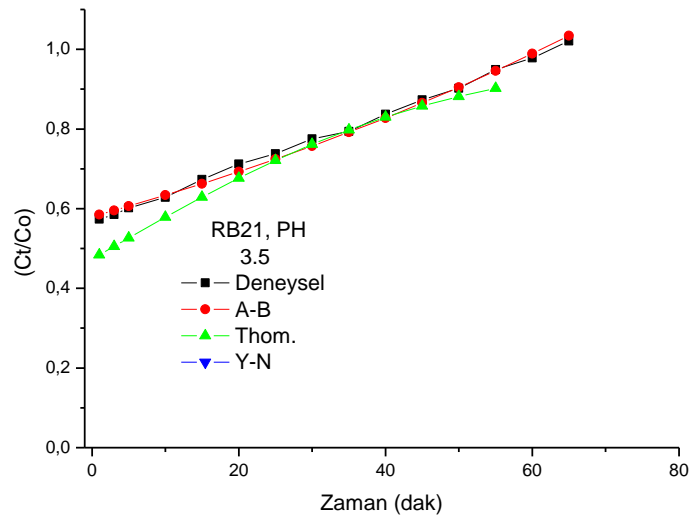
Sentetik çözeltinin pH değeri sabit yatakta RB21 ve RR 250 boyalarının adsorpsiyonu üzerine etkisi çok daha fazladır. Hem biyosorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerini hem de çözelti içindeki boyanın kimyasını etkilediği düşünülmüştür. Şekil 4.9-4.14'te farklı pH değerlerinde RB 21 ve RR 250'nin atılım eğrileri üzerine etkisi gösterilmiştir.





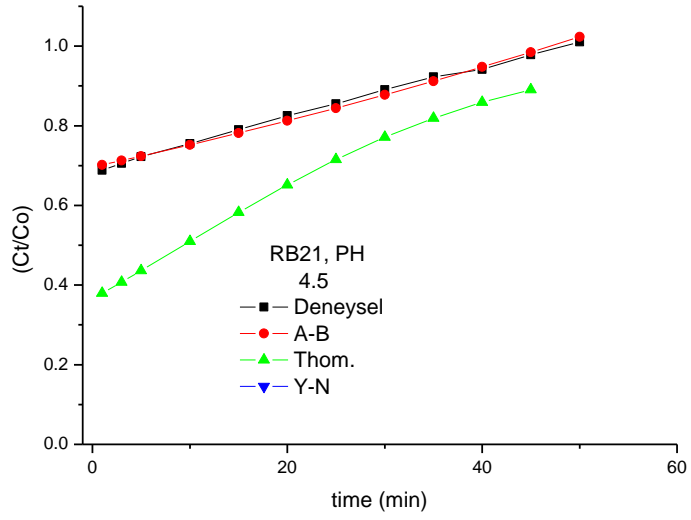
**Şekil 4.9.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_o$  20 mg/L, m 1.2 g, Q8 mL/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).



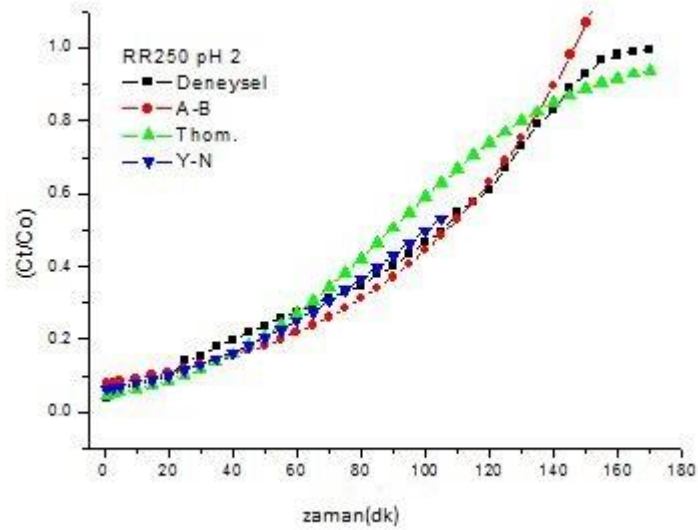
**Şekil 4.10.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_o$  20 mg/L, m 1.2 g, Q8 mL/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).



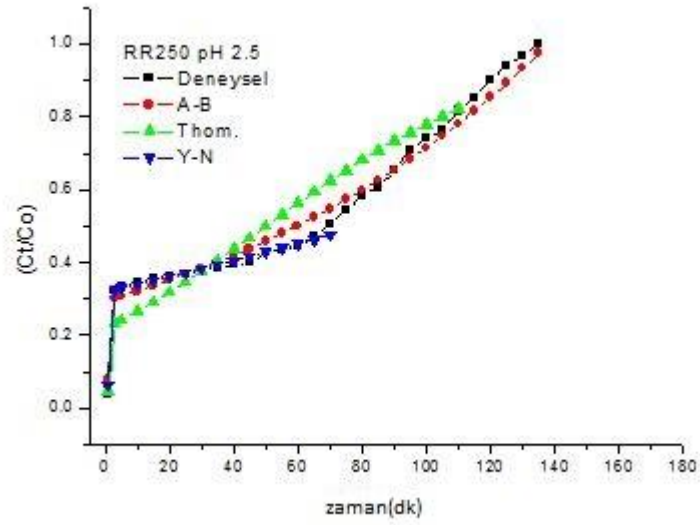
**Şekil 4.11.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*(Co 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 ml/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).



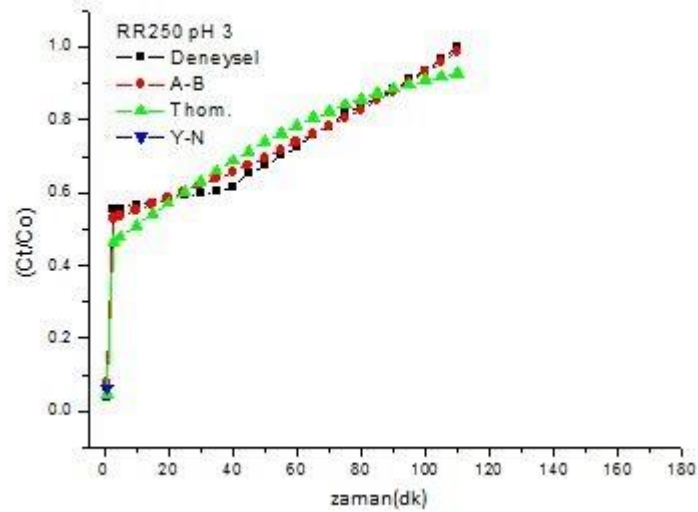
**Şekil 4.12.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*(Co 10 mg/L, m1.2 gr, Q8 ml/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).



**Şekil 4.13.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*(C<sub>0</sub>10 mg/L, m1.2 gr, Q8 mL/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).



**Şekil 4.14.** Çözelti pH değerinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

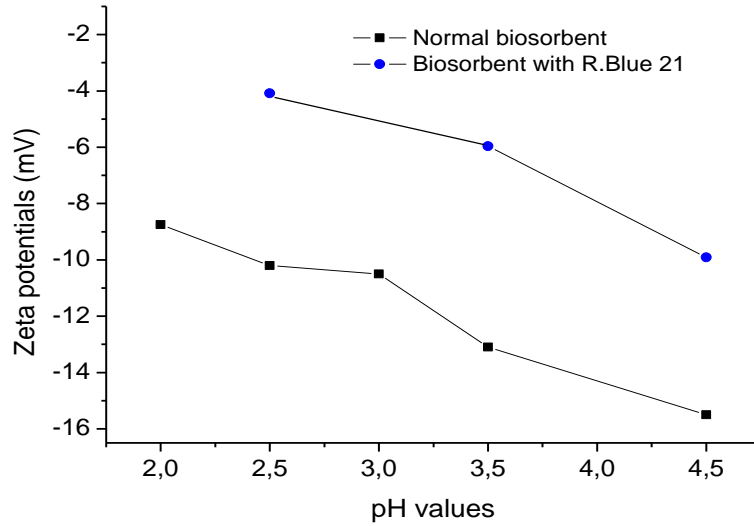
\*(C<sub>0</sub> 10 mg/L, m1.2 gr, Q8 ml/dk, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C).

Şekil 4.9-4.14'te gösterildiği gibi, (2.5, 2)'lik pH değerleri için %50'lik bir atılım zamanında, RB 21 ve RR 250 için Yoon-Nelson modelinden gözlemlenen ve tahmin edilen süreler sırasıyla [(106, 102.3) ve (105.2, 100.3)] dakika olarak belirlenmiştir. Sabit yatak kolon modeli çalışmaları RB 21 için  $R^2$  değeri 0.96 ve Mutlak Ortalama Hata değeri 14.2 olarak belirlenmiştir. RR 250 için ise  $R^2$  değeri (0.97-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değeri (9.6-1.8) olarak hesaplanmıştır. Yoon-Nelson modelinin sırasıyla RB 21 ve RR250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğunu göstermiştir, fakat Thomas ve Adams-Bohert modelleri düşük  $R^2$  değerleri ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle RB 21 ve RR 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklayamamıştır. Modellerle ilgili tüm veriler Çizelge 4.1-4.6 'da sunulmuştur. RB 21 ve RR 250 için pH 3.5-4.5 ve pH 3 değerinde Yoon-Nelson modeli, modelin tutarsızlığından dolayı RB 21 ve RR 250 boyalarının tahmin edilen atılım eğrisi tanımlanamamıştır. Modellerle ilgili tüm veriler Çizelge 4.1-4.6 'da gösterilmiştir.

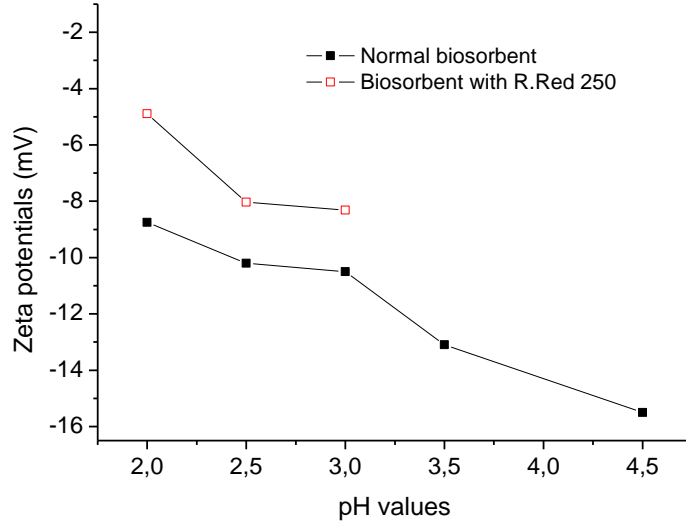
Şekil 4.9-4.14'te görüldüğü gibi RB 21 ve RR 250 ilerleme süreleri başlangıç pH değerindeki artışla azalmıştır. Boyadaki yapısal değişiklikler ve parçacıkların yüzey özelliklerinden dolayı farklı pH değerlerinde ilerleme süresindeki çeşitlilik çok fazladır. Balkabağı kabukları biyosorbentin atılım süresinin pH değerlerine bağlı olduğunu göstermektedir.

Düşük pH değerinde, boyaların iyi adsorpsiyonunun sebebi biyosorbentin yüzeyindeki negatif yükün çözültideki hidrojen iyonlarının fazlalığı sayesinde azalmasıdır. Biyosorbent üzerindeki pozitif yüklü yüzey alanı, elektrostatik ve kimyasal çekim sayesinde boya anyonlarının biyosorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Çözeltinin başlangıç pH değeri arttıkça, negatif yüklü alanların sayısı artar. Biyosorbent üzerindeki negatif yüklü yüzey alanı elektrostatik itme nedeniyle boya anyonlarının biyosorpsiyonuna yardımcı olamamaktadır (Malik 2004; Akkaya and Özer 2005). Benzer gözlemler diğer araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir (Bousher *et al.* 1997; Chiou and Li 2002).

Şekil 4.15 ve 4.16'dan görüldüğü gibi RB21 ve RR250 boyalı partiküllere ait zeta potansiyel değerleri aynı pH değerlerindeki saf balkabağı partiküllerinin zeta potansiyel değerlerinden oldukça farklı idi. Boyalı partiküllerin zeta potansiyel değerlerindeki değişimler balkabağı partiküllerinin boyalı çözeltilerden boyar madde giderdiğini göstermektedir. Bu duruma çözeltideki boyar madde iyonları ile biosorbent yüzeyindeki yüklerin elektrostatik ve kimyasal olarak etkileşiminin neden olduğu düşünülmektedir. Şekil.4.15 ve 4.16'dan görüldüğü gibi çözeltide hidrojen iyonlarının mevcudiyeti boyalı partiküllerin zeta potansiyel değerlerinde bir artışa neden olmuştur ve zeta potansiyeli değerlerindeki değişimler boyar madde biyosorpsiyonunun bir belirtisi olarak düşünülmektedir.



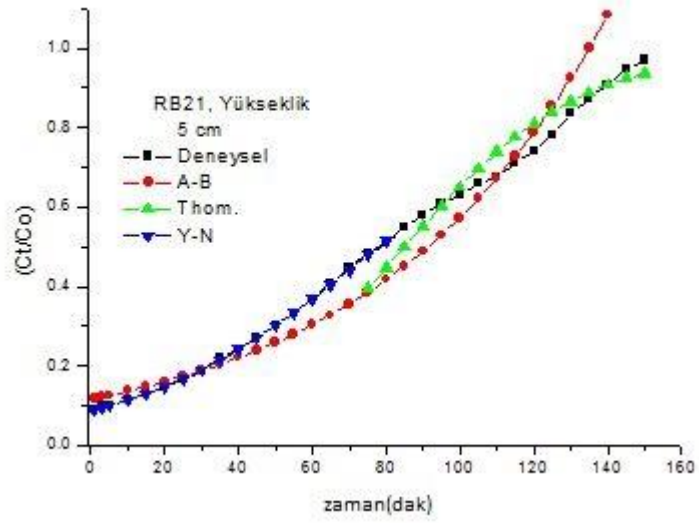
Şekil 4.15. Partiküllerin zeta potansiyellerinin çözelti pH'sı değişimi.



**Şekil 4.16.** Partiküllerin zeta potansiyellerinin çözelti pH'sı değişimi.

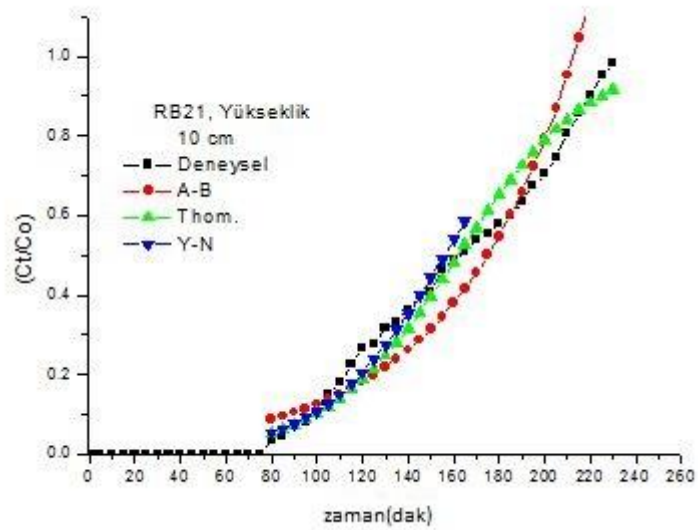
#### 4.2.3. RB 21 ve RR 250 giderimine yatak yüksekliğinin etkisi

Yapılan sürekli sistem çalışmasında, balkabağı kabuklarıyla RB 21 ve RR 250 giderimine yatak yüksekliğinin etkisi araştırılmıştır. Araştırmalarda yatak yüksekliği 5 cm, 10 cm ve 15 cm olarak belirlenmiştir. Kolon yüksekliği çalışmalarında kolon yüksekliğinin artmasından dolayı basınç düşüşünün önüne geçebilmek için özellikle düşük partikül boyutlu partiküllerin sabit yatakta kullanılması uygun görülmemiştir. Bu nedenle 0.5-1 mm aralığındaki partiküller yatakta kullanılmıştır. Böylece deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri elde edilmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen RB 21 ve RR 250'nin atılım eğrileri Şekil 4.17- 4.22'de verilmiştir..



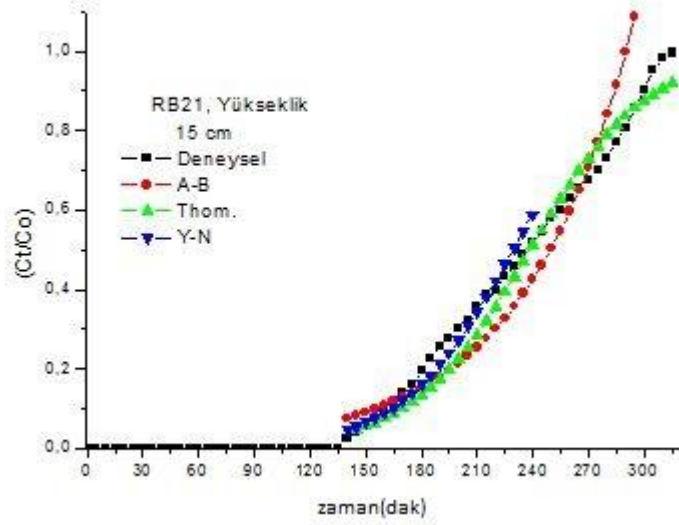
**Şekil 4.17.** Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$ 20 mg/L, m 1.2 g, Q8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm, T=15°C, pH2.5).



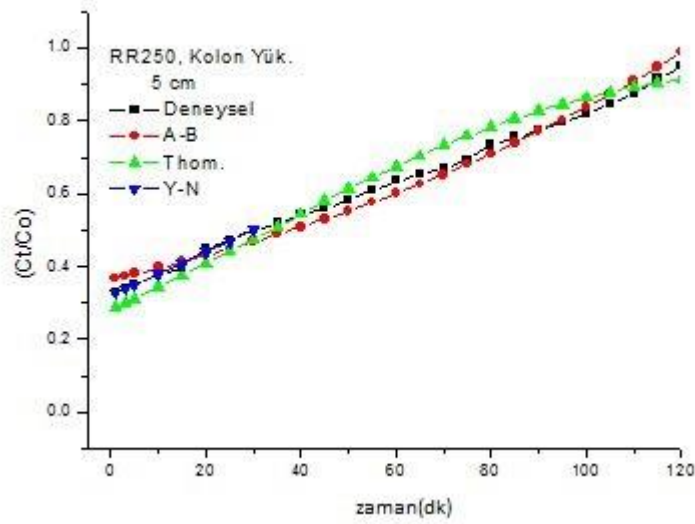
**Şekil 4.18.** Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$ 20 mg/L, m 2.4 g, Q8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2.5).



**Şekil 4.19.** Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

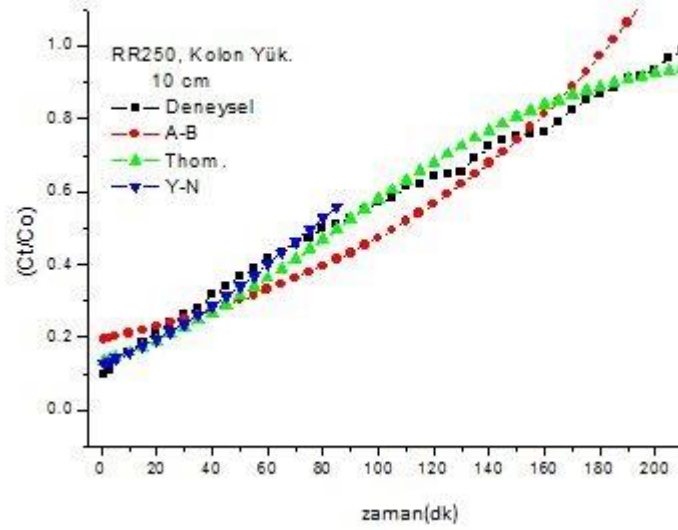
\*( $C_0$  20 mg/L,  $m$  3.6 g,  $Q$  8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm,  $T$  15°C, pH2.5).



**Şekil 4.20.** Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

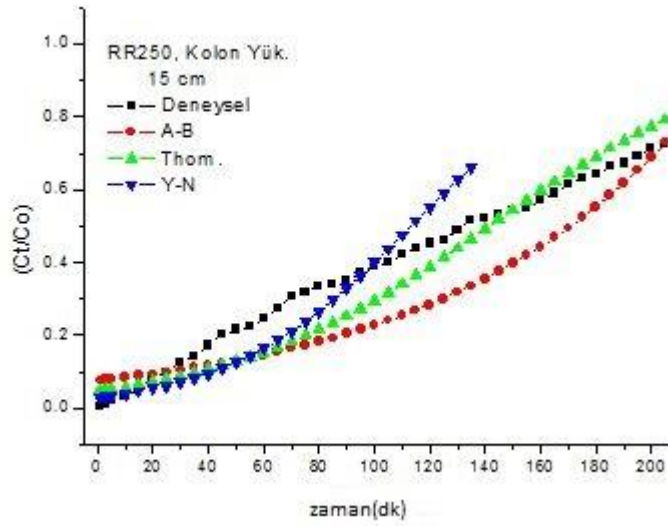
\*( $C_0$  10 mg/L,  $m$  1.2 g,  $Q$  8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm,  $T$  15°C, pH2).





**Şekil 4.21.**Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_o$  10 mg/L, m 2.4, Q8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).



**Şekil 4.22.**Kolon yüksekliğinin fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

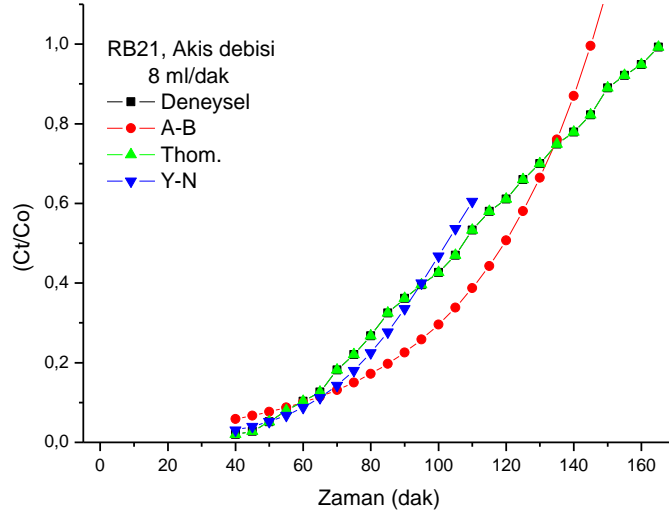
\*( $C_o$  10 mg/L, m 3.6 g, Q8 mL/dk, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).

Şekil 4.17-4.22'de gösterildiği gibi (5, 5 cm)'lik yatak derinliğinde %50'lik atılım zamanında RB 21 ve RR 250 için Yoon-Nelson modelinden elde edilen ve tahmin edilen süreler sırasıyla (78.2, 77.7) ve (30.2, 29.7) dakika olarak bulunmuştur. Sabit yatak kolon modeli çalışmaları RB 21 için  $R^2$  değerleri (0.99-0.95) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (13.1-6.24) olarak bulunmuştur. RR 250 için ise  $R^2$  değerleri (0.99-0.82) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (8.1-0.9) olarak belirlenmiştir. Yoon-Nelson modelinin sırasıyla biyosorpsiyon dengelerini açıklamak için uygun olduğu belirlenmiştir, fakat Çizelge 4.1-4.4'te görüldüğü gibi Thomas ve Adams-Bohart modelleri düşük  $R^2$  değerleri ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle RB 21 ve RR50'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamada yetersiz kalmıştır.

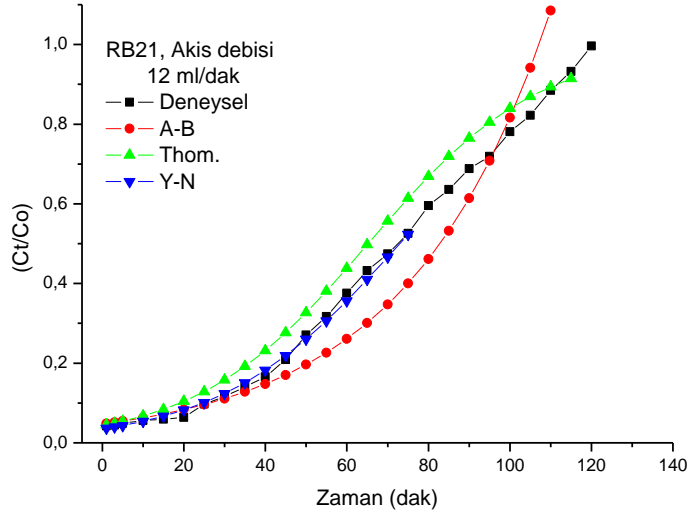
Boyaların sabit yatak kolonunda tutulma zamanı kullanılan biyosorbentin miktarına veya kolon çalışmalarının yatak derinliğine bağlı olduğu görülmüştür. RB 21 ve RR 250'nin girişteki konsantrasyonu 20 ve 10 mg/L'de sabit tutularak 8 mL/dakikalık bir akış hızında 5, 10 ve 15 cm'lik çeşitli yatak derinliklerinde balkabağı partiküllerinin biyosorpsiyon performansı araştırılmıştır. Şekil 4.17-4.22'de farklı yatak yüksekliğinde RB 21 ve RR 250'nin atılım eğrilerini göstermektedir. Üç farklı yatak derinliği için, yatak derinliği arttığında giderilen boya konsantrasyonunun miktarı artmaktadır. Bu durum yatak temas süresinin artması ile açıklanabilir. Yoon-Nelson, Thomas ve Adams-Bohart modelleriyle ilgili detaylar Çizelge 4.1-4.6'da verilmiştir.

#### **4.2.4. RB 21 ve RR 250 giderimine akış hızının etkisi**

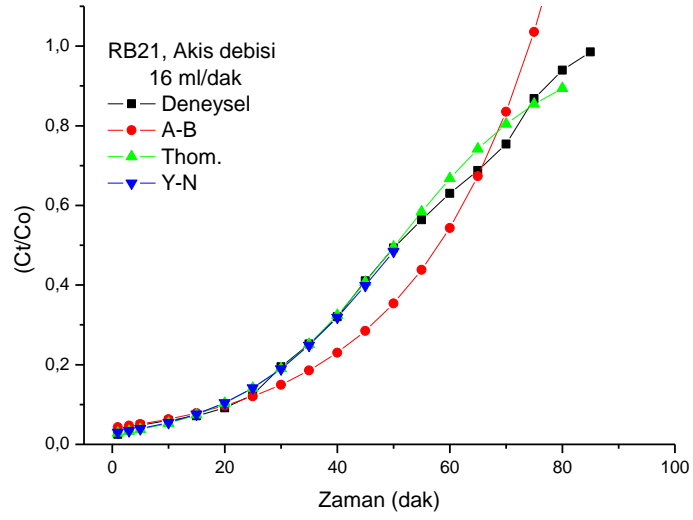
Yapılan sürekli sistem çalışmasında; balkabağı kabuklarıyla RB 21 giderimine sistemden geçen çözelti akış hızının etkisi araştırılmıştır. Akış hızının 5 cm derinliğindeki sabit yatakta RB 21 ve RR 250'nin biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. RB 21 ve RR250'nin girişteki konsantrasyonu 20 ve 10 mg/L'de sabit tutularak RB 21 ve RR250 çözeltilerinin akış hızları sırasıyla (8-16) ve (8-16) mL/dak aralığında değiştirilmiştir. Farklı akış hızlarında elde edilen ve tahmin edilen biyosorpsiyon atılım eğrileri Şekil 4.23-4.28'de gösterilmiştir.



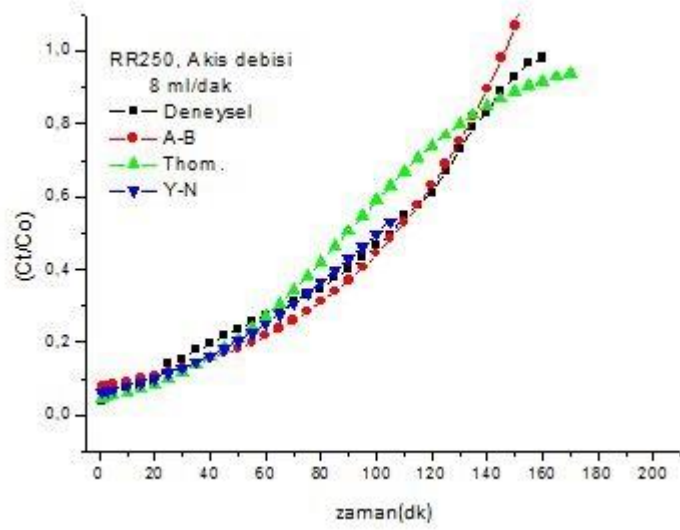
**Şekil 4.23.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*(Co20 mg/L, m1.2 g, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2.5).



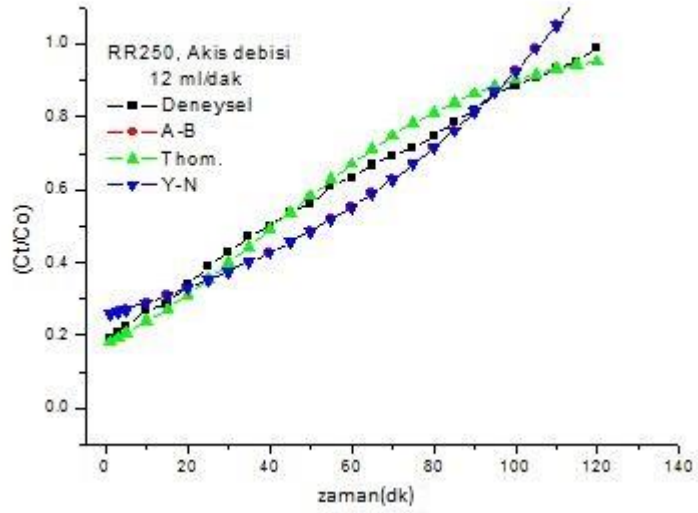
**Şekil 4.24.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*(Co, 20 mg/L, m1.2, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2.5).



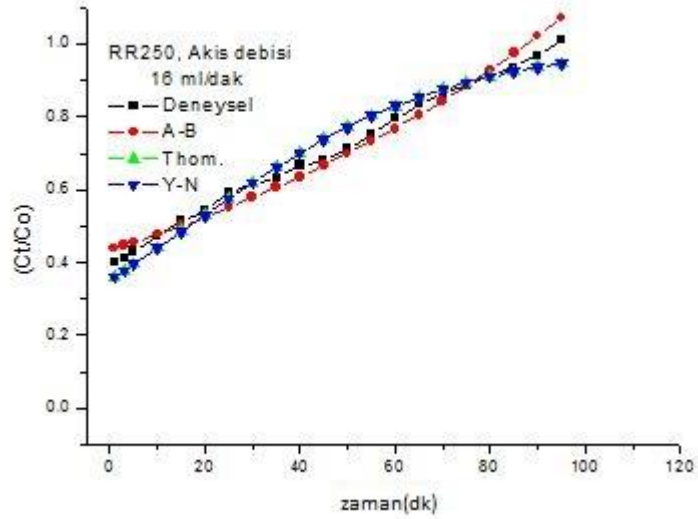
**Şekil 4.25.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*( $C_0$  20 mg/L, m1.2, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2.5).



**Şekil 4.26.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*( $C_0$  10 mg/L, m1.2, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).



**Şekil 4.27.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*(C<sub>0</sub> 10 mg/L, m1.2, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).

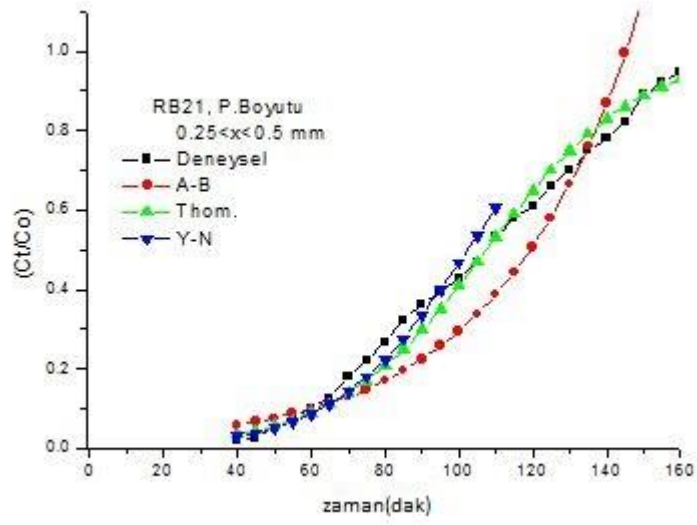


**Şekil 4.28.** Akış hızının fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri \*(C<sub>0</sub> 10 mg/L, m1.2, YY5 cm, PB0.25-0.5 mm, T15°C, pH2).

Çizelge 4.5-4.6'da gösterildiği gibi (16, 8 mL/dak)'lık akış hızı için %50'lik bir atılımda RB 21 ve RR 250 için Yoon-Nelson modeliyle gözlemlenen ve tahmin edilen süreler sırasıyla (50.87, 50.2) ve (100.3, 105.2) olarak belirlenmiştir. Sabit yatak kolon modeli çalışmaları RB 21 için  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (17.08-7.9) olarak belirlenmiştir. RR 250 için ise  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (9.6-0.2) olarak belirlenmiştir. Yoon-Nelson modelinin sırasıyla RB 21 ve RR 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğu bulunmuştur. Fakat Çizelge 4.1-4.4'te görüldüğü gibi Thomas ve Adams-Bohart modelleri düşük  $R^2$  değerleri ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle RB 21 ve RR250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklayamamıştır. Elde edilen sonuçlar balkabağı kabuğu partikülleri üzerinde RB 21 ve RR 250 biyosorpsiyonunun akış hızından etkilendiğini göstermektedir. Daha yüksek bir akış hızı için daha erken bir atılım süresi ve doyumluk süresi gözlemlenmiştir. Bu duruma yüksek akış hızlarında partiküllerle adsorban maddenin birbiri ile daha az temas süresinin neden olduğu açıklanabilir. Şekil 4.21-4.26'da ilerleme süresi sonrasında atık sudaki RB 21 ve RR 250 konsantrasyonunun hızla arttığını göstermektedir. Benzer bulgular farklı araştırmalarda da elde edilmiştir (Salamatina *et al.* 2008; Mondal 2009; Hasfalina *et al.* 2010; Futralan *et al.* 2011).

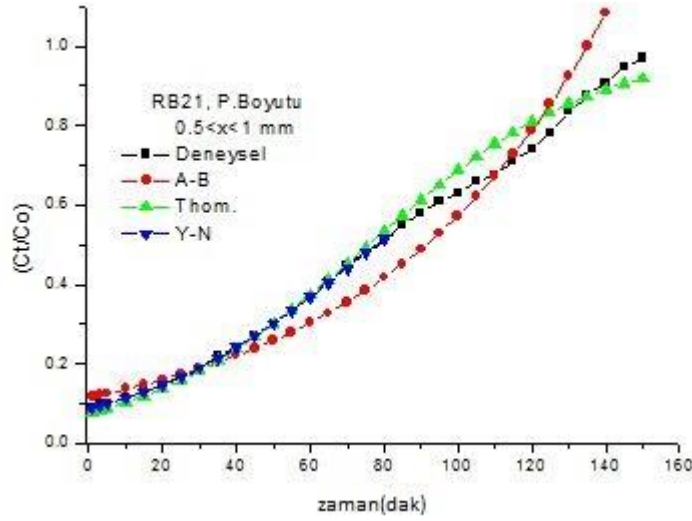
#### **4.2.5. RB 21 ve RR 250 giderimine partikül boyutunun etkisi**

Biyosorpsiyon işleminin bir diğer önemli parametresi biyosorbentin partikül boyutu büyüklüğüyle ilgilidir. Yatak derinliği, giriş RB 21 ve RR 250 konsantrasyonu ve pH sırasıyla (5,5 cm), (20,10 mg/L) ve (2.5, 2)'de sabit tutulurken parçacıklar 0.25-0.5, 0.5-1 ve 1-2 mm boyutlarındadır. Parçacık boyutuyla ilgili gözlemlenen ve tahmin edilen atılım eğrileri Şekil 4.29-4.34'de verilmiştir.



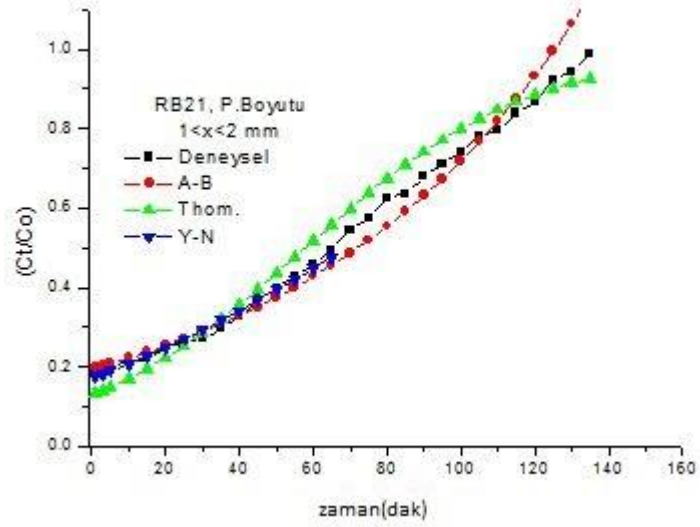
**Şekil 4.29.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$  20 mg/L, m1.2, Q8 ml/dk, YY5 cm, T15°C, pH2.5).



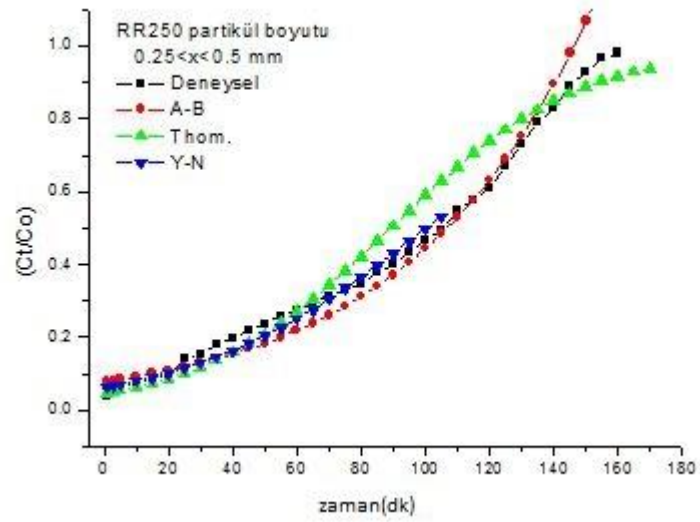
**Şekil 4.30.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$  20 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).



**Şekil 4.31.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

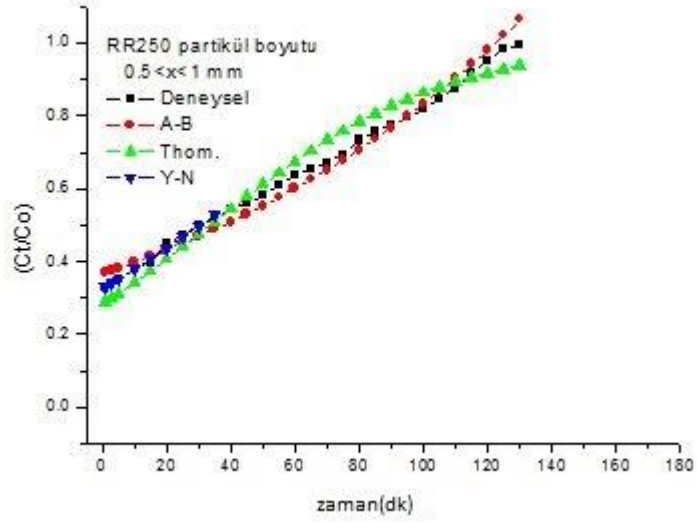
\*( $C_0$  20 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).



**Şekil 4.32.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

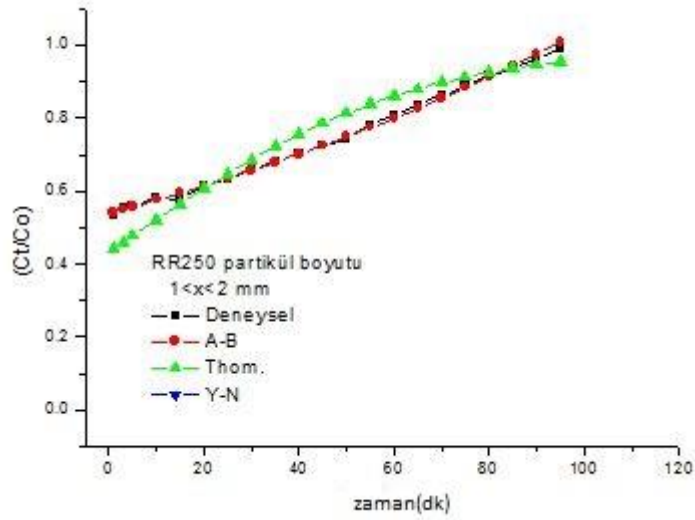
\*( $C_0$  10 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).





**Şekil 4.33.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

\*( $C_0$  10 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).



**Şekil 4.34.** Partikül boyutunun fonksiyonu olarak deneysel ve tahmin edilen atılım eğrileri

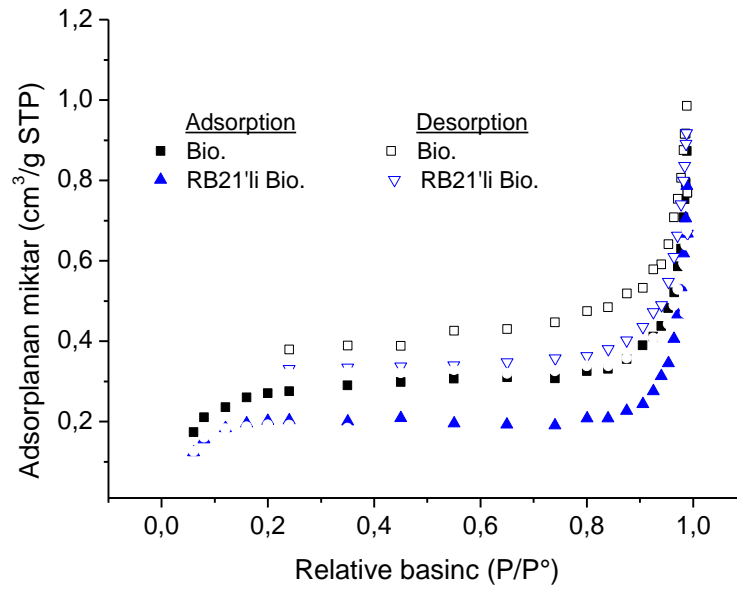
\*( $C_0$  10 mg/L, m 1.2, Q 8 ml/dk, YY 5 cm, T 15°C, pH 2.5).

Çizelge 4.5-4.6'da görüldüğü gibi, (1-2, 0.25-0.52 mm)'lik partikül boyutları için %50'lik bir atılım zamanında RB 21 ve RR 250 için Yoon-Nelson modelinden elde edilen gözlemlenen ve tahmin edilen ilerleme süreleri sırasıyla (65, 77.7) ve (100.5, 100.3) dakika olarak belirlenmiştir. Sabit yatak kolon modeli çalışmalarında RB 21 için  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (3.71-1.22) olarak bulunmuştur. RR 250 için ise  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (9.6-1.02) olarak belirlenmiştir. Yoon-Nelson modelinin sırasıyla RB 21 ve RR 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğunu göstermiştir, fakat Thomas ve Adams-Bohart modelleri düşük  $R^2$  değerleri ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerleri nedeniyle RB 21 ve RR 250'nin biyosorpsiyon dengesini açıklayamamıştır. Yoon-Nelson modeli, modelin tutarsızlığından dolayı  $1 < x < 2$  mm'lik bir düzeyde RB 250 boyasının tahmin edilen atılım eğrisini tanımlayamamıştır. Modellerle ilgili tüm veriler Çizelge 4.1-4.6'da verilmiştir.

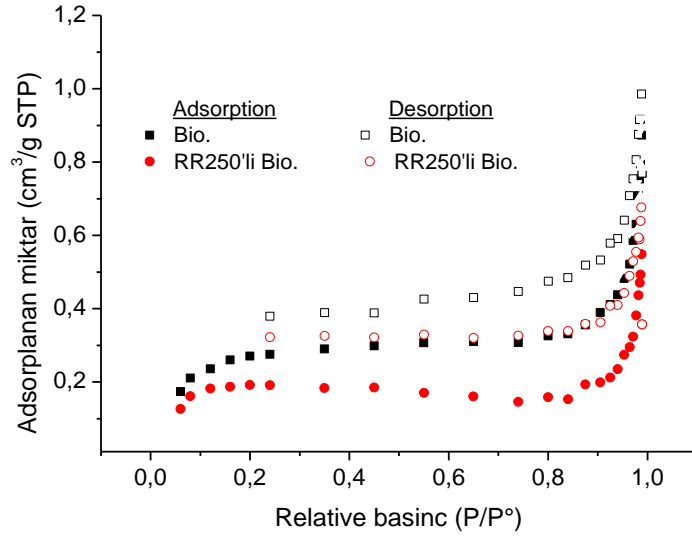
Partikül büyüklüğündeki artışın, gözlemlenen ve tahmin edilen ilerleme eğrilerinin keskinliğini arttırdığı görülmüştür. Bunun yanında, büyük parçacık boyutları için atılım süresi küçük partikül boyutlarından daha azdır. Parçacık boyutunun büyümesiyle ilerleme süresinde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. 0.25-0.5 mm'den 0.5-1 mm'ye ilerleme eğrisinin net değişimi elde edilmiştir. İlerleme süresindeki düşüşün nedeni daha büyük parçacık boyutlarının daha az yüzey alanından kaynaklandığı söylenebilir. Benzer tutum (Walker and Weatherley 1997) tarafından da gözlemlenmiştir. Partikül boyutu arttıkça, partikülün etrafındaki hareketsiz tabakanın kalınlığı artar. Bu şartlar altında, gözenekler boyunca yayılım (difüzyon) yolu geniş olduğu için biyosorbenin biyosorbent alanına varışı uzun sürer. Yayılım (difüzyon) yolu daha kısa olduğu için ve difüzyona karşı direnç daha az olduğu için küçük partikül boyutları daha hızlı bir gözenek yayılımı oranına sahip olacağı düşünülmüştür (Ouvrard *et al.* 2002; Al-Ghouti *et al.* 2007).

### 4.3. Balkabağı Kabuklarının Por Özellikleri ve FTIR Spektrumları

77 K'de bal bakağı partiküllerine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.35 ve 4.36'da verilmiştir. Partiküllerin adsorpsiyon izotermi ilk kısımları oldukça düşük relatif basınçlarda (0.05) meydana geldiği şekilden görülmektedir. Relatif basıncın artması ile artan azot giderimi partiküllerin yapısında bulunan mikro, mezo ve makro por yapılarının varlığını göstermektedir.



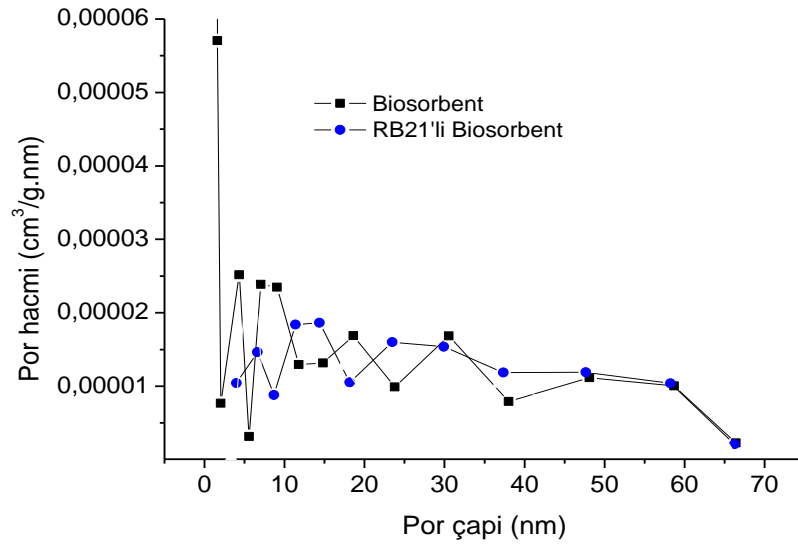
Şekil 4.35. RB21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerine ait 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.



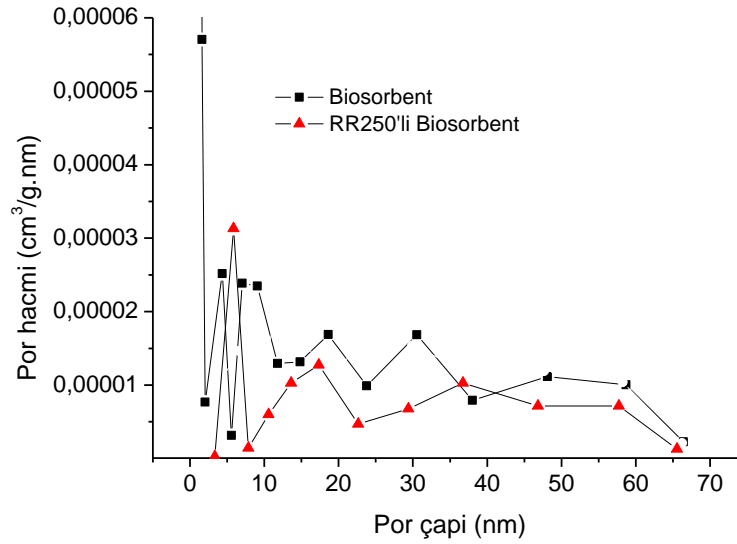
**Şekil 4.36.** RR250 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerine ait 77 K'de N<sub>2</sub> adsorption/desorption izotermi.

Sabit yatakta kullanılan saf ve boyalı balkabağı partiküllerinin por dağılımlarını hesaplamak için Density Functional Theory (DFT) kullanıldı ve bu sonuçlar Şekil 4.37 ve 4.38'de verilmiştir.

Şekil 4.35 ve 4.36'da görüldüğü gibi partiküller biyosorpsiyondan önce mikro, makro ve yaygın olarak mezoporlar içerirken biyosorpsiyondan sonra genellikle mezoporlar içerdiği görülmektedir.



**Şekil 4.37.** RB21 boyar maddesi için biosorpsiyondan önce ve sonra balkabağının por boyutu dağılımları



**Şekil 4.38.** RR21 boyar maddesi için biosorpsiyondan önce ve sonra balkabağının por boyutu dağılımları

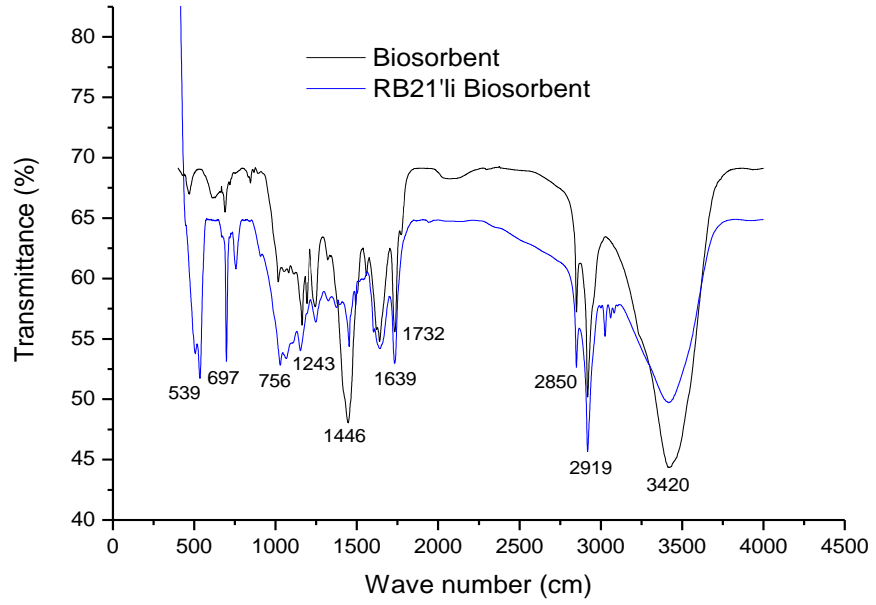
Partiküllerin mikropor ve mezopor hacimleri Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi azalmıştır ve RR250'li partiküllerin mikropor hacimleri biyosorpsiyondan sonra tamamen kaybolmuştur.

Saf ve RB21 ve RR250 boyar maddesine ait partiküllerin BET yüzey alanları sırası ile 1.06, 0.73 ve 0.82 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Biosorbentlerin detaylı fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Biosorpsiyondan sonra partiküllerin yüzey alanları azalmıştır.

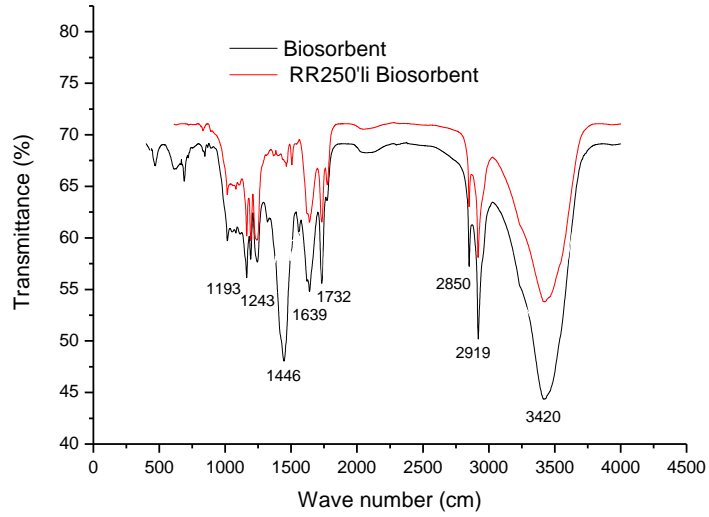
**Çizelge 4.7.** Biosorbentlerin dikkat çekici özellikleri

Özellikler	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>BJH</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>Micro</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>Meso</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>Macro</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>Tot</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>Meso</sub> /V <sub>T</sub> ot
Saf Biosorbent	1.06	0.19	8.10 <sup>-6</sup>	1.0.10 <sup>-3</sup>	1.4.10 <sup>-4</sup>	11.6.10 <sup>-4</sup>	0.87
RB21'li Biosorbent	0.73	0.05	-	6.3.10 <sup>-4</sup>	9.0.10 <sup>-5</sup>	7.2.10 <sup>-4</sup>	0.88
RR250'li Biosorbent	0.81	0.08	-	8.9.10 <sup>-4</sup>	1.4.10 <sup>-4</sup>	10.3.10 <sup>-4</sup>	0.86

Sabit yatak kolon biyosorpsiyon çalışmalarından önce ve sonra balkabağı partikülleri ile ilgili farklı fonksiyonel gruplara ait FTIR spectrumları Şekil 4.39 ve 4.40'da verilmiştir.



**Şekil 4.39.** RB21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerinin FTIR Spektrumları



**Şekil 4.40.** RR21 için biyosorpsiyondan önce ve sonra balkabağı partiküllerinin FTIR Spektrumları

Farklı dalga boylarında, balkabağı partikülleri Çizelge 4.8'den görüldüğü gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Sabit yatak kolon çalışmalarından sonra biosorbent üzerinde tutunan RB21 ve RR250 boyar maddeleri balkabağı partikülleri üzerinde bulunan spektrumları 400-4000 nm dalga boylarında şekilde görüldüğü gibi oldukça değiştirmiştir.

**Çizelge 4.8.** Balkabağı kabuğunun FTIR spektrum karakteristikleri

IR piki	Adsorpsiyon öncesi	RB 21 gideriminden sonra	RR 250 gideriminden sonra	Fark		Fonksiyonel grup
				RB 21	RR 250	
1	3420	3419	3420	-4	0	Bağlı O-H grubu ve O-H gerilimi
2	2919	2919	2918	0	-1	Alifatik C-H grubu ve C-H gerilimi
3	2850	2849	2850	-1	0	Alifatik C-H grubu ve C-H gerilimi
4	1732	1733	1732	1	0	C=O gerilimi
5	1639	1638	1638	-1	-1	C=O gerilimi
6	1446	1452	1460	6	14	O-CH <sub>3</sub>

Bu duruma, FTIR spektrumlarına göre biosorban ve biosorbent arasında elektrostatik ve kimyasal çekim kuvvetlerinin neden olduğu düşünülmektedir.



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada balkabağı kabuklarının sentetik atık sulardan Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyaalarının gideriminde biosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biosorbent olarak kullanılan balkabağı kabuklarıyla RB 21 ve RR 250 boyaalarının giderilmesi işlemi sürekli biosorpsiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem çalışmalarında RB 21 ve RR 250 biosorpsiyonuna giriş çözeltisi pH değeri, giriş boya konsantrasyonu, yatak yüksekliği, çözelti debisi ve partikül boyutu parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

Sürekli kolon çalışma sistemde balkabağı kabuklarıyla Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 biosorpsiyon çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Sabit yatak kolonunda gözlemlenen ve tahmin edilen atılım eğrilerini tanımlamak için balkabağı partikülleri kullanılmıştır. %50'lik atılım biyosorpsiyon süresi, yatak derinliği, akış hızı, biyosorbe konsantrasyonu, biyosorbent partikül boyutu ve pH'ın bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. RB 21 ve RR 250 biyosorpsiyon çalışmalarında atılım eğrilerini tahmin edebilmek için Thomas, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır.

RB 21 ve RR 250 boya maddelerinin kolon giriş konsantrasyonları sırası ile 20, 10 mg/L olduğu zaman %50'lik bir atılıma ulaşılmasında Yoon-Nelson modelinin gözlemlenen ve tahmin edilen atılım zamanları sırasıyla [(106.2, 102.3) ve (105.2, 100.2)] dakika olarak belirlenmiştir. %50'lik bir atılımda (16, 8 mL/dk)'lık akış hızında, RB 21 ve RR 250 boya maddeleri için Yoon-Nelson modelinin gözlemlenen ve tahmin edilen zamanları sırasıyla [(50.87, 50.2) ve (100.3, 105.2)] dakika olarak belirlenmiştir. %50'lik bir atılımda (5, 5 cm) yatak derinliğinde, RB 21 ve RR 250 boya maddeleri için Yoon-Nelson modelinden elde edilen gözlemlenen ve tahmin edilen ilerleme zamanları sırasıyla [(78.2, 77.7) ve (30.2, 29.7)] dakika olarak gözlemlenmiştir.

Düşük bir pH değerinde, boyar madde anyonlarını ve biyosorbent yüzeyini protonlamak için daha fazla sayıda  $H^+$  iyonu mevcuttur. Dolayısıyla, negatif yüklü boya anyonları ve pozitif yüklü biyosorbent siteleri arasındaki elektrostatik çekimdeki bir artış, boyar maddelerin biyosorpsiyonunda bir artışa neden olmuştur. Partikül boyutundaki büyümeyle ilerleme süresinde hızlı bir azalma gözlemlenmiştir. Atılım eğrilerinin net değişimi 0.25-0.5 ve 1-2 mm aralığında elde edilmiştir.

%50'lik bir atılımda, (1-2, 0.25-0.5 mm)'lik partikül boyutlarında, RB 21 ve RR 250 boyar maddeleri için Yoon-Nelson modelinden elde edilen gözlemlenen ve tahmin edilen zamanlar sırasıyla [(65, 77.7) ve (100.5, 100.3)] dakika olarak belirlenmiştir.

RB 21 ve RR 250 çözeltisi için yapılan sabit yatak kolon modelleme çalışmaları, RB 21 için  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (17.10-1.22) olarak bulunmuştur. RR 250 boyar maddesi için ise  $R^2$  değerleri (0.99-0.96) ve Mutlak Ortalama Hata değerleri (9.60-0.29) olarak hesaplanmıştır. Yoon-Nelson modelinin Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyar maddesinin biyosorpsiyon dengesini açıklamak için uygun olduğunu; fakat Thomas ve Adams-Bohart modellerinin düşük  $R^2$  ve yüksek Mutlak Ortalama Hata değerlerinden dolayı Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 biyosorpsiyon dengesini açıklamakta yetersiz olduğu belirlenmiştir. Yoon-Nelson modeli, biyosorpsiyon işlemi sırasında sabit yatak kolonunda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyar madde gideriminin ilerleme süresini tahmin etmiştir. Tahmin edilen ve gözlemlenen veriler arasındaki ilişkinin tutarlı olduğu belirlenmiştir. Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 için maksimum korelasyon katsayıları ve düşük Mutlak Ortalama Hata değerleri Yoon-Nelson modeliyle elde edilmiştir.

Saf ve RB21 ve RR250 boyar maddesine ait partiküllerin BET yüzey alanları sırası ile 1.06, 0.73 ve 0.82  $m^2/g$  olarak hesaplanmıştır. Sabit yatak kolon çalışması sonucunda biosorbentin yüzey alanları azalmıştır.

Balkabağı partikülleri biyosorpsiyondan önce mikro, makro ve yaygın olarak mezoporlar içerirken biyosorpsiyondan sonra genellikle mezoporlar içerdiği belirlenmiştir.

FTIR spektrumlarında, farklı dalga boylarında, balkabağı partikülleri farklı fonksiyonel gruplar içerdiği belirlenmiştir. Sabit yatak kolon çalışmalarından sonra biosorbent üzerinde tutunan RB21 ve RR250 boyar maddeleri balkabağı partikülleri üzerinde bulunan spektrumları 400-4000 nm dalga boylarında oldukça değişirmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akın, A.B., 2006. Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerini Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Ankara.
- Akkaya, G. and Özer, A., 2005. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochem.* 40, 3559-3568.
- Aksu, Z. and Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, 39, 599-613.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005. Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry* 40:1347-1361.
- Aksu, Z., 2005. Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: a Review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N., Allen, S.J., 2007. Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite, *J. Hazard. Mater.* 146, 316-327.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116;135 – 145.
- Anonim, 1999. TÜBİTAK-TTG Bilim -Teknoloji – Sanayi Tartışmaları Platformu Temiz Üretim - Temiz Ürün Çevre Dostu Teknolojiler Çalışma Grubu Sanayi Sektörü Alt Grubu Rapor Taslağı. Ankara, 84 s + 18 ek
- Anonim, 2014a. <http://biyokure.org/adsorpsiyonun-endustriyel-uygulamaları/6508/>
- Anonim, 2014b. <http://tr.m.wikipedia.org/wiki/Kabak2014>
- Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z. and Mirhabibi, A.R., 2008. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151;730-737.
- Bahar, N., 2011. “Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazik Boyar Maddelerin Giderilmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Balcı, B., 2007. Atık sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderimi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., Adana.
- Banat, I., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. 1996. Microbial Decolorization of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Biosource Technology*, 58:217-227.
- Başbuğ, M., 2008. “Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atık suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Batzias, F.A. and Sıdıras, D.K., 2004. Dye Adsorption By Calcium Chloride Treated Beech Sawdust In Batch And .Fixed-Bed Systems. *J. Hazardous Mater.* B114: 167-174.
- Bohart, G. and Adams, E.Q., 1920. Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523-544.
- Bousher, A., Shen, X., Edyvean, R.G.J., 1997. Removal of coloured organic matter by adsorption onto lowcost waste materials, *Water Res.* 31, 2084-2092.
- Bozkan, H., 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., Konya.
- Büker, N., 2014. Alum Çamuru Kullanılarak Reaktif Boyar madde Giderimi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Chiou, S. and Li, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on crosslinked chitosan beads, *J. Hazard. Mater.* B, 93, 233-248.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J., 1994. Characterization of textile wastewaters: A review, *Environmental Technology*, 15: 917-919.
- Deniz, C., 2010. Ağır Metal ve Renk İçeren Atık Suların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fakültesi, Sivas.
- Dhodapkar, R., Rao, N.N., Pande, S.P., Kaul, S.N., 2006. Removal Of Basic Dyes From Aqueous Medium Using A Novel Polymer: Jalshakti. *Biosource Tech.*, 97: 877-885.
- Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from solution onto perlite, *Water Air Soil Pollut.*, 120, 229-248.
- El-Day, A.H., Habib, M.F.A., El-Din, B.A.M., 2003. Kinetics and mechanism of the oxidative color removal from durazol blue 8G with hydrogen peroxide, *Dyes Pigments*, 57, 97-210
- Fitzgerald, S.W. and Bishop, P.L., 1995. Two-stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes, *J. Environ. Sci. Health A*, 30, 1251-1276.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., 2002. Dye Biosorption Sites in *Aspergillus niger*, *Bioresource Technol.*, 82, 139-145.
- Futalan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Pascua, C., Wan, M.W., 2011. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydr. Polym.* 83, 697-704.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999. Heavy metal sorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *Sci. Total Environ.*, 242, 179.
- Gazigil, L., 2014. Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu İle Boyar madde Gideriminin İncelenmesi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., Erzurum.
- Ghosh, D. and Bhattacharyya, G.K., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K., 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *J. Hazard. Mater.*, 125, 211-220.
- Göde, F., 2002. Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması. S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 119s, Konya.
- Gurusamy, A., 2002. Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer: Batch Kinetics Studies. *Iranian Polynter Jourual*, 1: 237-244.

- Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., 2006. The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye, *J. of Hazardous Materials*, B134: 190-196.
- Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., Evcin, A., 2014. Bazik Mavi-16 Boyar maddelerin Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (2), 29-38.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboobased activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 141, 819, 825.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., 2009. Preparation of oil palm empty fruit bunchbased activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: optimization using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, 164, 1316-1324.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A., 2007. Adsorption of Basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes Pigments*, 75, 143-149.
- Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L., 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date Stones, *J. Hazard. Mater.* 163, 121-126.
- Hasfalina, C.M., Maryam, R.Z., Luqman, C.A., Rashid, M., 2010. The potential use of kenaf as a biosorbent for the removal of Copper and Nikel from single and binary aqueous solution, *J. Nat. Fibres*, 7, 267-275.
- Hawari, A.H. and Mulligan, C.N., 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper (II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97,692-700.
- İmecik, Z., Dığrak, M., Halipçi, H.N., 2014. Metilen Mavisinin Sulu Ortamlardan Platanus Orientalis L. Biyoması Kullanılarak Giderimi. *Karaelmas Fen ve Müh. Dergisi*, 4 (2), 64-69.
- Kapdan, I. ve Kargı, F., 1998. Atık sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 24,161-169.
- Karagözoğlu, B., Taşdemir, M., Demirbaş, E., Kobyay, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 147, 297-306.
- Kereci, F.N., 2014. Kabak Tekstil Atık sularındaki Rengin Tekstil Atık Külü İle Giderimi. *Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., Kahramanmaraş*.
- Khattı, S.D. and Singh, M.K., 1999. Colour Removal From Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust As An Adsorbent. *Adsorp. Sci. Technol.* 17: 269-282.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E. 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, *Selçuk Üniv. Fen-Edeb. Fak. Yay. No: 34, Konya*, 264.
- Lin, S.H. and Liu, W.Y., 1994. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *Journal of Environ. Eng. ASCE*, 120, 437-446.
- Machenbach, I., 1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11.

- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Ustaer, C., Tuncay, M., 2004. Aktifleştirilmiş Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması. Pamukkale Üniversitesi Müh. Fak. Mühendislik Bilimleri Dergisi., 10(2), 151-156.
- Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, J. Hazard. Mater. 113, 81-88.
- Malkoç, E. ve Nuhoglu, Y., 2006. Çay Fabrika Atıkları Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonlarının Kaldırılması: Sabit Yataklı Bir Kolon Üzerinde Adsorpsiyon. Atatürk Üni. Müh. Fak. Der., 135 (1-3), 328-336.
- Malkoç, E. ve Nuhoglu, Y., 2006. Palamut Meşesi (*Quercus ithaburensis*) Atığı ile Sabit Yataklı Kolanda Cr(VI) Biyosorpsiyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Fen ve Müh. Dergisi., 8 (2),31-45.
- Mckay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., 1999. The Removal Of Dye Colours From Aqueous Solutions By Adsorption On Low-Cost Materials. Water Air Soil Pollut. 114: 423–438
- Mishra, G. and Tripathy, M., 1993. A Cricitial Review of the Treatment for the Colorizationof Textile Effluent, Colourage, 40, 35-38.
- Mondal, M.K., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution by sorption using activated tea waste, Korean J. Chem. Eng, 1-8.
- Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S.R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., 2004. Adsorption of Phenol and Reactive Dye from Aqueous Solution on Activated Carbons from Solid Wastes, Water Research, 38, 1791
- Nas, M.Z., 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Yük. Lisans Tezi, GYTE Müh. ve Fen Bil. Ens. Gebze.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R., 2000. Physical Removal of Textile Dyes and Solid State Fermentation of Dye Adsorbed Agricultural Residues, Bioresour. Technol., 72, 219-226.
- Nuhoglu, Y. and Oğuz, E., 2003. Removal of copper (II) from aqueous solitions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*, Process Biochem., 38, 1627-1631.
- Oğuz, E. and Ersoy, M., 2010. Removal of  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling Chem. Eng. J. 164, 56-62.
- Oğuz, E. and Keskinler, B., 2005. Determination of adsorption capacity and thermodynamic parameters of the PAC used for bomaplex red CR-L dye removal, Colloids and Surfaces A, 268, 124-130.
- Oğuz, E. and Keskinler, B., 2007. Comparison among  $O_3$ , PAC adsorption,  $O_3/HC O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3/PAC$  processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution Dyes Pigments, 74, 329-334.
- Oğuz, E., 2005. Adsorption characteristics and the kinetics of the Cr(VI) on the *Thuja orientalis* Colloids and Surfaces A, 252, 121-128.
- Oğuz, E., Keskinler, B., Çelik, Z., 2005. Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dyein a semi batch reactor, Dyes Pigments, 64, 101-108.
- Oğuz, E. and Ersoy, M., 2014. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions ina fixed bed column and neural Networks modelling, Ecotox. Environ. Safe. 99, 54-60.

- Okur, M., 2013. Tekstil Atık sularındaki Metal Kompleks Boyar maddelerin Yumurta Kabukları İle Giderimi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der, 777-785.
- Ouvrard, S., Simonnot, M.O., DeDonato, P., Sardin, M., 2002. Diffusion-controlled sorption of arsenate on natural manganese oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6194-6199.
- Önal, Y., Akmil-Baş, C., Sarıcı-Özdemir, C., Erdoğan, S., 2007. Textural development of sugar beet bagasse activated with  $ZnCl_2$ , *J. Hazard. Mater.*, 142, 138-143.
- Özyay, G., 2012. Kabak Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Bomaplex Blue Cr-L'nin Adsorpsiyonla Giderimi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., Erzurum.
- Pereira, M.R., Arroyo, P.A., Barros, M.A.S.D., Sanches, V.M., Silva, E.A., Fonseca, I.M., Lovera, R.G., 2006. Chromium adsorption in olive stone activated carbon, *Adsorption*, 12, 155.
- Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat, *J. Hazard. Mater.*, 89, 185, 196.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Rosa, S., Laranjeira M.C.M., Riela, H.G., Favere, V.T., 2007. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 155; 253-260.
- Salamatina, B., Kamaruddin, A.H., Abdullah, A.Z., 2008. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 145, 259-266.
- Schneider, R.M., Cavalin, C.F., Barros, M.A.S.D., Tavares, C.R.G., 2007. Adsorption of chromium ions in activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 132, 355-362
- Sen, S. and Demirel, G.N., 2003. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor, *Water Res.*, 37, 1868-1878.
- Senthilkumar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subburaam, C.V., 2005, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 284, 78-82.
- Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 4, 335-356.
- Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- Su Kirliliği Yönetmeliği. 1988. Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Sülkü, A.S., 2012. Atık sulardan Boyar maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi. Y. Lisans Tezi, Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2007. Equilibrium and kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre, activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.
- Thomas, H.G., 1948, *Chromatography: a problem in kinetics* Ann. NY Acad. Sci. 49, 161-182.
- Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., 2006. Preparation of high surface area carbons from Corn cob with KOH etching plus  $CO_2$  gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surf*, 279, 69-78.



- Uçar, B. 2009. "Tekstil Atık sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uslu, O. ve Türkman, A., 1987. Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi No 1. Ankara, 364 s.
- Uzun I. and Güzel F., 2005. "Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution", *J Hazard Mater*, 118-141.
- Uzun I., 2005. "Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan". *Dyes and Pigments*; 76-83.
- Uzun, I., 1997. "Aktif Karbonla Sulu Çözümlerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği ile İzotermelerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorplayıcıları İle Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997. Removal of Metals by Biosorption: A Review, *Hydrometallurgy*. 44, 301-316.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan, M. 2005. Batch and column of Copper From Aqueous Solution Using a Brown Marine Alga *Turbinaria ornata*, *Chemical Engineering Journal*, 106, 177-184.
- Walker, G.M. and Weatherley, L.R., 1997. Biosorption of acid dyes onto granular activated carbon in fixed bed, *Water Res.*, 31, 2093-2101.
- Wang S. and Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.
- Willmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal From Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
- Wong, Y. C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochemistry*, 39: 693-702.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 1999. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons from plum kernels, *J. Hazard. Mater. B*, 69, 287, 302.
- Wu, J. and Wang, T., 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35, 4, 1093-1099.
- Yoon, Y.H. and Nelson, J.H., 1984. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45, 509-516.
- Zepp, R.G., 1992. Hydroxyl Radical Formation In Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron(II) With Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Trans II, Environ. Sci Technol.*, 26, 313-319.
- Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry*, 2nd ed., VCH Publishers, NY.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Ankara Polatlı ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Ankara'da tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2010 yılında bu bölümden mezun oldu ve 2011 yılında Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.