

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAZEİN YÜZEYİNE BAZI BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veli DALKIRAN

Balıkesir, Aralık, 2011

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAZEİN YÜZEYİNE BAZI BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veli DALKIRAN

Balıkesir, Aralık, 2011

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

KAZEİN YÜZEYİNE BAZI BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veli DALKIRAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ

Sınav Tarihi: 21.12.2011

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (BAÜ)

Doç. Dr. Özkan Demirbaş (Danışman) (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Ruhan Benlikaya (BAÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun tarih sayılı
oturumunun nolu kararı ile Mezun olmuştur.

Balıkesir, Aralık-2011

ÖZET

KAZEİN YÜZEYİNE BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONU

Veli DALKIRAN

**Bahkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı**

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ)

Bahkesir, 2011

Bu çalışmada, Metil Violet (MV), Reactive Blue 203 (RB203), Reactive Blue 220 (RB220) ve Remazol Gelb GR (RG-GR) boyar maddelerinin sulu çözeltilerden kazein yüzeyine adsorpsiyonu için zaman, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelendi. Deneysel sonuçlara göre; kazein yüzeyine adsorbe olan boyar madde miktarlarının, azalan iyon şiddeti (0,1-0,01) ve artan sıcaklık (18-45°C) ile arttığı, Metil Violetin adsorbe olan miktarının artan pH (2,2-3,8) ile artarken Reactive Blue 203 (RB203), Reactive Blue 220 (RB220) ve Remazol Gelb GR (RG-GR)'nin adsorbe olan miktarının azaldığı bulundu. Ayrıca; adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak tüm boyar maddeler için 3 saat, adsorpsiyon işleminin endotermik ve ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: kazein/ boyar madde/ adsorpsiyon/ izoterm/ kinetik

ABSTRACT

ADSORPTION OF SOME DYES ONTO CASEIN SURFACE

Veli DALKIRAN

**Balıkesir University Institute of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

(MSc. Thesis, Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ)

Balıkesir, 2011

In this study, the effects of various parameters, such as time, pH, ionic strength and temperature was investigated for the adsorption of Methylene Violet (MV), Reactive Blue 203 (RB203), Reactive Blue 220 (RB220) and Remazol Gelb GR (RG-GR) onto casein surface from aqueous solutions. According to experimental results; it was found that the adsorbed amount of the dyes on casein decreased with increasing ionic strength (0,1-0,01 M NaCl) but increased with increasing temperature (18-45°C). The experiments also showed that the adsorption of Reactive Blue 203, Reactive Blue 220 and Remazol Gelb GR dyes on casein surface decreased with increasing pH (2,2-3,8), while the adsorption of the Methylene Violet dye on the casein surface increased with increasing pH (2,2-3,8). It was determined that the balance time of the adsorption was found 3 hours for all dyes, the adsorption process was endothermic and the best kinetic model was achieved by a second order equation.

KEYWORDS: casein/ dye/ adsorption/ isotherm/ kinetic.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyomoleküller	1
1.1.1 Proteinler	2
1.1.1.1 Kazein	3
1.2 Boyar Maddeler	4
1.2.1 Boyar Maddelerin Tarihçesi	4
1.2.2 Boya ve Boyar Maddenin Tanımı	5
1.2.3 Boya ve Boyar Madde Arasındaki Farklar	5
1.2.4 Tekstil Boyar Maddeleri	5
1.2.5 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi	6
1.2.6 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	6
1.2.6.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	7
1.2.6.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	9
1.2.6.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	10
1.2.7 Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri	11
1.2.7.1 Kimyasal Yöntemler	12
1.2.7.2 Biyolojik Yöntemler	12
1.2.7.3 Fiziksel Yöntemler	13
1.3 Adsorpsiyon Teorisi	14
1.3.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
1.3.1.1 Adsorbentin Yapısı İle İlgili Faktörler	15
1.3.1.2 Adsorbatın Yapısı İle İlgili Faktörler	16
1.3.1.3 Diğer Faktörler	16
1.4 Adsorpsiyon Kinetiği	17
1.5 Adsorpsiyon İzotermeleri	19
1.5.1 Henry Denklemi	20
1.5.2 Langmuir Modeli	21
1.5.3 Freundlich Modeli	23
1.5.4 Brunauer, Emmett ve Teller(BET) Modeli	24
1.6 Literatür Özeti	25

1.7 Çalışmanın Amacı	27
2. MATERYAL VE YÖNTEM	29
2.1 Materyaller	29
2.2 Adsorpsiyon Deneyleri	30
3. BULGULAR	32
3.1 Adsorpsiyon Parametreleri	32
3.1.1 Zaman Etkisi	32
3.1.2 pH'nın Etkisi	37
3.1.3 Sıcaklığın Etkisi	42
3.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi	47
3.2 Adsorpsiyon İzotermleri	52
3.3 Adsorpsiyon Kinetiği	52
3.4 Termodinamik Parametreler	54
3.5 İnter-Partikül Difüzyon Modeli	55
3.6 FT-IR Analizler	57
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
4.1 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Çalkalama Süresinin Etkisi	59
4.2 pH'nın Etkisi	59
4.3 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Parametreler	60
4.4 İyon Şiddetinin Etkisi	60
4.5 İzoterm Analizleri	61
4.6 Adsorpsiyon Kinetiği	61
4.7 İnter-Partikül Difüzyon Modeli	62
4.8 FTIR Analizleri	62
KAYNAKLAR	64

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
t	Zaman	dakika
q _e	Bir gram adsorbent yüzeyine adsorplanan boyar maddenin miktarı	mol g ⁻¹
q _t	T zamanında bir gram adsorbent yüzeyine adsorplanan boyar maddenin miktarı	mol g ⁻¹
k ₁	Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti	dakika ⁻¹
k ₂	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti	g mol ⁻¹ dak ⁻¹
D	Difüzyon katsayısı	—
k _{int}	Difüzyon hız sabiti	mg (g dakika ^{1/2}) ⁻¹
C _e	Denge anında sulu çözeltideki boyar madde derişimi	mol L ⁻¹
K _H	Henry sabiti	—
k _a	Adsorpsiyon hız sabiti	—
k _d	Desorpsiyon hız sabiti	—
θ	Boyar madde tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	—
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g mol ⁻¹
q _m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi	mol g ⁻¹
K _F	Freundlich sabiti	mol g ⁻¹
1/n	Heterojenite faktörü	—
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentin Miktarı	g
C ₀	Boyar madde çözeltilerinin başlangıç derişimi	mol L ⁻¹
R ²	Lineer regresyon katsayısı	—
t	Sıcaklık	°C
k _b	Boltzmann sabiti	j K ⁻¹
h	Planck sabiti	j s

MV	Metil violet	—
RB203	Reactive blue 203	—
RB220	Reactive blue 220	—
RG-GR	Remazol gelb gr	—

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Bir dipeptidin oluşumu reaksiyonu	2
Şekil 1.2	Protein yapılarının şematik gösterimi	3
Şekil 1.3	Kazein miselinin şematik gösterimi	4
Şekil 1.4	Adsorpsiyon izoterm tipleri	20
Şekil 2.1	Boyar maddelerin molekül yapıları; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR	30
Şekil 3.1	Kazeinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR	35
Şekil 3.2	Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR	40
Şekil 3.3	Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR	45
Şekil 3.4	Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR	48
Şekil 3.10	Kazein yüzeyine MV'in adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu	57
Şekil 3.11	Kazein yüzeyine RB203'ün adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu	57
Şekil 3.12	Kazein yüzeyine RB220'nin adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu	58
Şekil 3.13	Kazein yüzeyine RG-GR'nin adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu	58

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u> <u>No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Kazeinin bazı fiziksel özellikleri	29
Çizelge 3.1	Kazeinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisine ait deneysel veriler	33
Çizelge 3.2	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	38
Çizelge 3.3	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait deneysel veriler	43
Çizelge 3.4	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	50
Çizelge 3.5	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler	52
Çizelge 3.6	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri	53
Çizelge 3.7	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorsiyonuna ait birinci dereceden kinetik sabitler	54
Çizelge 3.8	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorsiyonuna ait ikinci dereceden kinetik sabitler	55
Çizelge 3.9	Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonu için intra-partikül difüzyon eşitliklerine ait sabitler	56

ÖNSÖZ

Bu tezde, sulu çözeltilerden kazein yüzeyine Metil Violet (MV), Reactive Blue 203 (RB203), Reactive Blue 220 (RB220) ve Remazol Gelb GR (RG-GR) boyar maddelerinin adsorpsiyonuna zaman, pH, sıcaklık ve iyon şiddeti gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Yüksek lisans öğrenimim ve tezimin başlangıcından bitimine kadar bilgi birikimi ve deneyimleri ile çalışmamı yönlendiren ; kişiliği, yardım severliği, çalışma azmi ve özellikle hoşgörüsüyle de bana yön veren değerli hocam, danışmanım ve rehberim Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ'a teşekkürün ötesinde minneti bir borç bilirim.

Yüksek lisans süresince yardımlarını gördüğüm, Arş. Gör. Yasemin ÖZDEMİR TURHAN ve Arş. Gör. Pınar TURAN'a hoşgörülerini için teşekkür ederim. Bana yardımlarını hiç esirgemeyen ve sonsuz sabır gösteren çok değerli arkadaşlarım Zeliha Gamze ALP ve Mehmet Emin DİKEN'e tüm kalbimle teşekkür ederim. Benim bugünlere gelmemde çok emekleri olan, her konuda maddi ve manevi desteklerini gördüğüm, çok sevdiğim sevgili annem Nezahat DALKIRAN ve babam Selami DALKIRAN'a sonsuz minnet ve teşekkürü borç bilirim. Ayrıca her anlamda destek ve teşviklerini gördüğüm, çok sevdiğim ağabeylerime sevgilerimi sunarım.

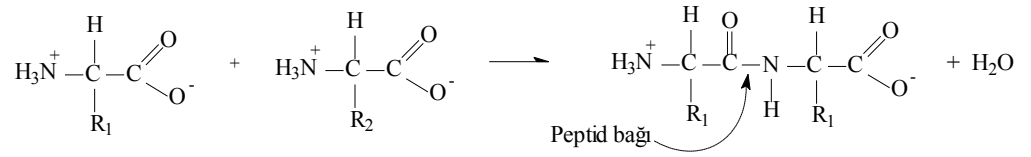
1. GİRİŞ

1.1 Biyomoleküller

Bütün organik biyomoleküller, çevreden sağlanan su, CO₂ ve N₂ gibi basit başlangıç maddelerinden yapılmaktadır. Bu başlangıç maddeleri, canlılar tarafından bir takım metabolik ara bileşikler yoluyla makromoleküllerin yapı taşlarını teşkil eden biyomoleküllere dönüştürülürler. Bu moleküller kovalent bağlarla birleşerek makromolekülleri oluşturur. Örneğin aminoasitler proteinleri, monosakkaritler polisakkaritleri ve yağ asitleri de bazı lipidleri meydana getirirler. Bundan sonraki daha yüksek seviyede düzenlenme, makromoleküllerin oluşturdukları “supramoleküller” adı da verilen büyük molekül kompleksleridir. Lipoproteinler, lipid ve proteinlerin, ribozomlar, nükleik asit ve proteinlerin kovalent olmayan bağlarla meydana getirdikleri supra-molekül örnekleridir. Bunlar iyonik, hidrofobik etkileşimler ile hidrojen bağları ve Van der Waals çekim kuvvetlerini içermektedirler. Bu bağlar çok kuvvetli olmamalarına rağmen oluşan kompleksler oldukça kararlıdır. Bu kararlılık, kompleks bileşeni olan moleküllerin üç boyutlu yapılarının birbirine uygunluk göstermesinin bir sonucudur [1]. Canlılarda bulunan biyomoleküller olağanüstü bir çeşitlilik ve kompleks yapılar gösterirler. En küçük hücreler olan bakteriler bile binlerce farklı organik bileşiği yapısında bulundurlar. Örneğin basit bir escherichia coli bakterisi yaklaşık 3000 kadar protein, 1000 aminoasit içermektedir ve her canlı türü kendine has proteinlere sahiptir [2]. Bu derece çeşitliliğe rağmen proteinler çok basit ve belli sayıda yapı taşlarından oluşmaktadır. Canlılarda bulunan bütün proteinler 20 çeşit aminoasitten sentezlenmektedir. Canlılarda bu kadar çok çeşitte biyomoleküllerin olması canlılık halinin sürdürülmesi için birçok işlevin gerçekleştirilmesi gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Canlı organizmalardaki bütün kimyasal reaksiyonlar, enzim adı verilen protein yapısındaki bileşikler tarafından katalizlenmektedir [3].

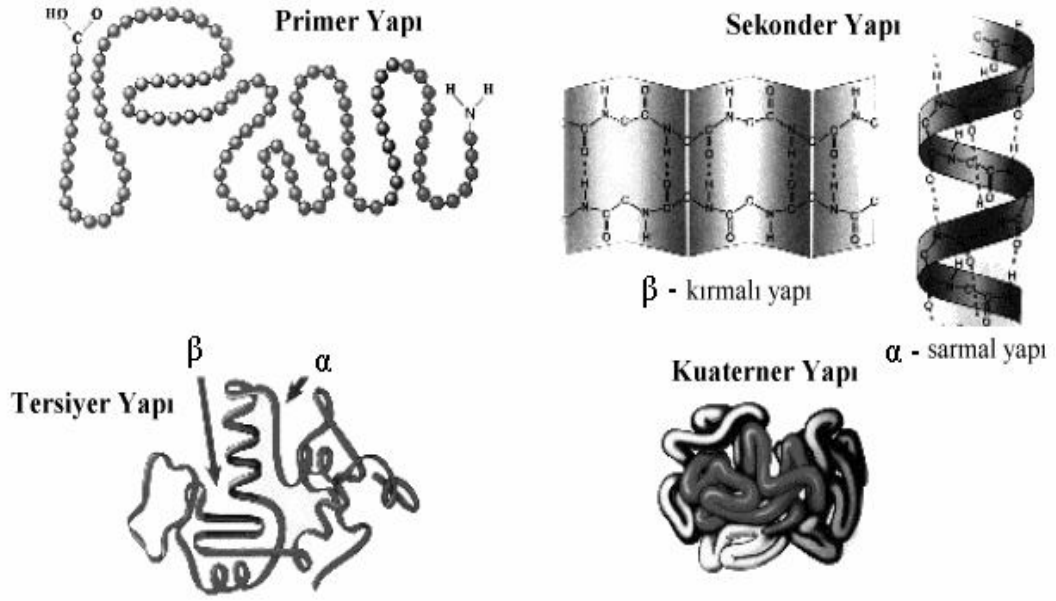
1.1.1 Proteinler

Çok sayıda hayati fonksiyon proteinler tarafından yerine getirilmektedir. Proteinler amino asitlerin peptid bağı yapması sonucu oluşan polipeptidlerdir. Peptid bağı bir amino asidin α -karboksil grubu ile diğer bir amino asidin α -amino grubu arasında bir su çıkışı ile oluşan amid bağıdır. Bir dipeptidin oluşumu Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Bir dipeptidin oluşumu reaksiyonu

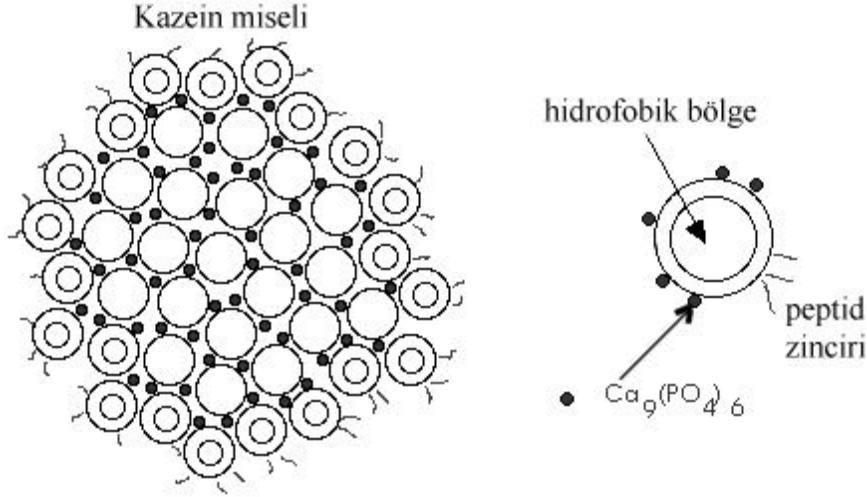
Proteinler üç boyutlu yapıları itibariyle primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner olmak üzere dört farklı konfigürasyonda bulunurlar. Primer yapı, yalnızca amino asit moleküllerinin yan yana gelip zincir oluşturmalarından ibarettir. Sekonder yapı, primer yapıdan sonra gelen biraz daha kompleks bir yapıdır. 1951 yılında proteinlerin α -sarmal ve β -kırmalı yapı olmak üzere iki tip periyodik yapıları ortaya atılmıştır. Bir proteinin konformasyonuna ya da şekline ise tersiyer yapı denir. Tersiyer yapılar, sekonder yapı özellikleri olan α -sarmal ve β -kırmalı yapılara ilaveten bir takım kıvrımlar ve bükülmeler sonucu spesifik yapılarını kazanmaktadır. Tersiyer yapı kazanmış iki ya da daha fazla polipeptidin bir araya gelerek oluşturdukları makro yapılara proteinlerin kuaterner yapısı denir. Pek çok proteinin alt birimleri, biyolojik fonksiyonlarını kuaterner yapıyı kazandıktan sonra göstermektedirler. Organizasyonu gerçekleştiren her bir polipeptid zincire ise alt birim (subunit) adı verilmektedir. Şekil 1.2'de protein yapıları özetlenmiştir [4].



Şekil 1.2 Protein yapılarının şematik gösterimi

1.1.1.1 Kazein

Kazein sütün en çok bilinen proteindir [5]. Sütte bulunan proteinlerin yaklaşık % 80'ini oluştururlar ve çok büyük kolloidal taneciklerdir. Bu tanecikler, yarıçapları yaklaşık 80 nm ve çok düzgün olmayan küresel yapıdadırlar [4]. Süt kazeini dört değişik proteinden oluşur ve bunlar alfa-s1- (α s1-Cn), alfa-s2- (α s2-Cn), beta- (β -Cn) ve kappa-kazein (κ -Cn) şeklinde sınıflandırılır [6]. Doğal halinde kazein partikülleri yüksek oranda kalsiyum ve fosfor ihtiva ederken, daha az oranda magnezyum ve sitrat içerirler ve sıklıkla kazeinatfosfat ve kalsiyumfosfokazeinat partikülleri olarak adlandırılırlar. Bu mineraller hidrofobik etkileşimler ile beraber misellerin bütünlüğünü sağlayan kolloidal kalsiyum fosfatlar denilen kümeleşmiş nano yapılardır. α s1, α s2 ve β kazeinlerin yapısında bulunan triptik fosfopeptid bağlar, kalsiyum ve fosfatın kazeine daha kolay bağlanmasını sağlamaktadır. Yapılan bir çalışmada kalsiyumun, α s1 kazein ve β kazeinde sık olarak rastlanan fosfoseril yapıdaki peptid bağlarına diğer bağlara oranla daha sıkı bir şekilde bağlandığı bildirilmiştir [7]. Kazein misellerinin şematik gösterimi Şekil 1.3'de verilmiştir [4].



Şekil 1.3 Kazein miselinin şematik gösterimi

1.2 Boyar Maddeler

1.2.3 Boyar Maddelerin Tarihçesi

Boyar maddelerin kullanımı, tarih öncesi çağlara kadar gider. Bilinen en eski boya indigo, eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılmıştır. Fenike moru, Lübnan'ın Sur şehri kıyılarında yaşayan *Murex* salyangozlarından elde edilmiş ve Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır [8].

1856'da İngiliz Kimyacı Perkin, kinin sentezlemek için uğraşırken mor veya leylak rengi olarak bilinen boya özelliklerine sahip mavimsi bir madde elde etmiştir. Benzenin moleküler yapısının Kekula tarafından keşfedilmesi ile 1865'de yeni boyalar ortaya çıkar ve sentetik boya pazarı büyük canlılık kazanır. 20'inci yüzyılın başlarında, sentetik boya maddeleri, doğal boyaların neredeyse tamamının yerini almıştır [9].

1.2.1 Boya ve Boyar Maddenin Tanımı

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir [10].

1.2.2 Boya ve Boyar Madde Arasındaki Farklar

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar [11].

1.2.4 Tekstil Boyar Maddeleri

Boyar madde; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde renk veren organik maddelerdir. Renk madde üzerine düşen ışınların absorpsiyon, yansıma değerleri ile ilgili olarak ortaya çıkar [12].

Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çift bağ içerirler. Boyar madde içerisinde yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sulfo gibi birinci dereceden yer değiştiricilerin ve antioksochrom denilen karbonil, nitroza gibi ikinci dereceden yer değiştiricilerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır hem de renkli bileşik liflere karşı afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır [12].

1.2.5 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır [13].

1.2.6 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler, boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır. Boyar maddeler, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüdüğü bir sıvı içinde uygulanır. Boyar maddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir. Boyar maddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir [14].

Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için dört özelliğe sahip olması gerekir:

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

II) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.

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

IV) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır [14].

1.2.6.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

I) 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 yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır [15]:

a) Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmende karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa) Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve doğrudan boyar maddeler bu tipin örnekleridir [15].

b) Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü 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 [15].

c) Zwitter İyon 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 [15].

II) Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılır, bunlar [16]:

a) Substratda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersyon boyar maddeleri bu sınıfa girer [16].

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler

Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde uygulanır. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar [16].

c) Geçici Çözünürlüğe Sahip Olan Boyar Maddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir [16].

d) Polikondensasyon Boyar Maddeleri

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan İnthyon boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar [16].

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler

Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer [16].

1.2.6.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

I) Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur [17].

II) Asidik Boyar Maddeler

OH^- , SO_3H^- , COOH^- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na^+ , K^+ , Ca^+ , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar [18].

III) Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem

yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar [19].

IV) Dispers Boyar Maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük mol kütleli bileşiklerdir. Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar [20].

V) Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Mol kütleleri genellikle $69-221 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun $-\text{OH}$, poliamidin $-\text{NH}_2$, protein esaslı liflerin $-\text{NH}_2$, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar [12].

1.2.6.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengini veren kısmıdır. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü

sağlamaktadırlar. Boyar maddelerde en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [21].

Boyar maddeler içerdikleri grupların yapılarına göre kimyasal olarak nitro, monoazo, diazo, triazo, poliazo, difenil metan, kükürt, indigo, antrakinin ve fitalosiyanın boyar maddeleri olarak sınıflara ayrılabilir [23]. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir [24].

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [22]:

I) Azo Boyar Maddeleri

II) Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri

III) Polimetin Boyar Maddeleri

IV) Arilmetin Boyar Maddeleri

1.2.7 Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Boyahane atık sularından rengin giderimi, hala tekstil boyama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Bu tekstil atık suların arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik, arıtım metotları vardır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon ve Cucurbituril ile arıtım şeklindedir. Fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi, biyolojik yöntemler ise; aerobik arıtım, anaerobik arıtım ve biyosorpsiyon olarak sayılabilir [25].

1.2.7.1 Kimyasal Yöntemler

Ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, elektrokimyasal yöntem ve kimyasal flokleştirme ve çöktürme gibi işlemler kimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Ozonizasyon ve oksidasyon gibi teknolojiler reaktif boyaların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen başlangıç ve işlem maliyetleri oldukça yüksektir. Fenton ayırıcı, ozon, UV+H₂O₂ veya NaCl yoluyla bazı oksidasyon işlemleri aromatik halkanın açılmasıyla sonuçlanır ve daha toksik olan ürünlerin ya da kimyasal çamurun oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan aromatik aminlerin toksik ve kanserojenik oldukları rapor edilmiştir. Elektrokimyasal yöntem boya gideriminde etkin olarak kullanılan bir diğer yöntemdir [26]. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yönteminde flokleştirme ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Burada amaç, tanecik boyutu çok küçük olan ve bu nedenle kendiliğinden çökemeyen katı partiküllerin birbirlerine bağlanarak tanecik boyutunun büyütülmesi ile atık sudan ayrılmasıdır [27].

1.2.7.2 Biyolojik Yöntemler

Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Organik kökenli kirletici ajanlar suda çözülmüş olan oksijeni tüketerek kirlenmeye sebep olan maddelerdir. Bu çeşit maddeler antropojenik faaliyetler (evsel, hayvansal, gıda ve kağıt fabrikası atıkları, mezbaha, dericilik atıkları vb.) sonucunda sulara karışmaktadır. Karışıkları sular durgunsa kirleticiler sedimentasyon yolu ile su kütlelerinin zemininde çökelti oluşturarak birikirler. Sedimentasyonla çöken organik maddeler içinde inorganik maddelerde bulunur. Organik ve inorganik maddelerin bir karışımı olan sedimentler, bakteriler ve diğer organizmalar için iyi bir besin ortamı oluştururlar. Bu ortamlarda mikroorganizmalar suda çözülmüş oksijeni kullanarak sedimentteki organik maddeleri biyolojik yolla parçalarlar. Organik bileşiklerin biyodegradasyonları oldukça yavaştır ve degrade edici mikroorganizma sadece düşük konsantrasyonda substrata maruz bırakılması gibi nedenlerden dolayı yetersiz kaldığı aerobik ve

anaeorobik yöntemler için alternatif teknolojiler incelenmiştir [28,29]. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [30].

1.2.7.3 Fiziksel Yöntemler

I) Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [31].

II) İyon Değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir [31].

III) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon iyi bilinen bir atık su arıtım işlemidir [32]. Yüzeyle tutunma olarak tanımlanan bu işlem fiziksel olabildiği gibi kimyasalda olabilmektedir. Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır [33].

1.3 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesidir. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat veya substrat denir. Adsorpsiyon temel olarak fiziksel ve kimyasal olarak 2'ye ayrılır: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorbat molekülleri tüm adsorbent yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbent ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum desorpsiyona imkan vermez [34].

1.3.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.3.1.1 Adsorbentin Yapısı İle İlgili Faktörler

I) Adsorbentin Yapısı

Adsorbentin yapısında, adsorbat moleküllerini adsorplayacak aktif fonksiyonel grupların veya pozitif ve negatif yüklerin bulunması gerekir. Negatif yüke sahip bir adsorbentin yüzeyinde pozitif moleküller adsorplanırken, pozitif yüzeye sahip bir adsorbentin yüzeyinde negatif yüklü moleküller kolaylıkla adsorplanırlar [35].

II) Adsorbentin Partikül Boyutu

Adsorbentin partikül boyutu da adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenlerdendir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon genellikle artar, partikül boyutu büyüdükçe adsorpsiyon azalır. Çünkü partikül boyutunun küçülmesiyle temas yüzeyi artacak ve daha fazla adsorpsiyon gerçekleşecektir [35].

III) Adsorbentin Gözenekliliği

Gözenek boyutu genellikle mikro, mezo ve makro gözenek olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Gözenek genişliği büyük olursa, adsorbat molekülleri gözeneklere kolayca nüfus eder ve adsorpsiyon daha kolay meydana gelir. Çok sık gözenekli yüzeylerde ise adsorpsiyon daha az meydana gelir [35].

IV) Adsorbentin Çözünürlüğü

Adsorpsiyon işleminde, adsorbentin çözünmeme özelliğine sahip olması istenir [35].

V) Adsorbentin Dozu

Adsorbent dozu arttıkça, adsorbat molekülleri ile temas edecek aktif merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı ve dolayısıyla adsorpsiyon yüzdesi artar. Ancak, adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı hesaplandığında ters orantı görülür [35].

1.3.1.2 Adsorbatın Yapısı İle İlgili Faktörler

Adsorbat molekülünün genellikle sulu ortamda kolaylıkla çözünebilir özellikte olması gerekir. Bu çözünme iyonlaşarak meydana gelebildiği gibi moleküler halde de meydana gelebilir. Ancak adsorpsiyon işleminde aktif yüzeylerle etkileşecek negatif veya pozitif yüklü adsorbat moleküllerinin bulunması istenildiğinden adsorbatın iyonlaşarak çözünmesi önemlidir [35].

1.3.1.3 Diğer Faktörler

D) Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. 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 [36]. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik veya endotermiktir. Genellikle adsorpsiyon ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir [37].

II) pH

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları adsorbent yüzeyine kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir [38].

III) Derişim

Adsorpsiyon hızı çözültide bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbent yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaş ettirir. Kullanılan adsorbentin miktarı sabit tutulup başlangıç boyar madde derişimleri değiştirilerek adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir [39].

IV) Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyon hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir [35].

1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımı oluşturmaktadır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 temel basamağı içerir [40].

I. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

II. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine difüzyonu.

III. Adsorbatın, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (intra-partikül difüzyon).

IV. Adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbatın bulunduğu faz hareketsiz ise I. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. IV. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar II. ve III. basamaklar olacaktır. II. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve III. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın III. basamak olabileceği söylenebilir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [41]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol g⁻¹); q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mol g⁻¹); ve t zamandır (dakika).

İkinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [42]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

Burada k_2 , ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir ($\text{g mol}^{-1}\text{dak}^{-1}$). Yukarıdaki denklemlerde $\ln(q_e - q_t)$ ve $\frac{t}{q_t}$ değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde (1.1) denkleminin doğrusunun eğiminden k_1 ve (1.2) denkleminin doğrusunun kayım değerinden k_2 sabitleri hesaplanır.

Tanecikler arası difüzyonun başlangıç hızı ise, taneciğin yarıçapının r , çözücünün difüzyon katsayısı D olarak gösterildiğinde $\left(\frac{D_t}{r^2} \right)^{1/2}$ eşitliğinin bir fonksiyonu olarak;

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (1.3)$$

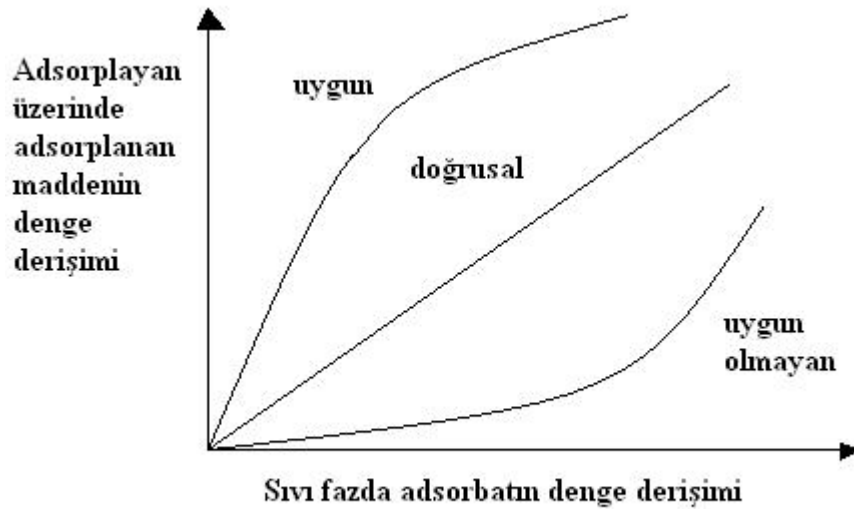
yazılabilir. Burada k_{int} [$\text{mg (g dakika}^{1/2})^{-1}$] difüzyon hız sabitidir [43].

1.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorptan maddenin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorptan ile adsorplanan maddenin konsantrasyonunu dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Bu şekilde elde edilen izoterm üç tipte olabilir ve Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermidir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz

konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir. Eğer adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu sıvı fazdaki bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır. Buna ikinci tip izoterm de denir. İzoterm dışbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman adsorpsiyon uygun değildir ve bu izoterm üçüncü tip izoterm olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Brunaer, Emmett ve Teller (BET) modelleri en yaygın olarak kullanılan modellerdir [44].



Şekil 1.4 Adsorpsiyon izoterm tipleri

1.5.1 Henry Denklemi

Sabit sıcaklıkta gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez İngiliz kimyacı William Henry (1775-1836) tarafından incelenmiştir. Seyreltik çözeltilerde mol kesri yerine molalite yada molarite alınarak

Henry yasası tanımlanmaktadır. Bu durumda adsorplanmış miktarın doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değişimini gösteren en basit adsorpsiyon izotermi olan Henry denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

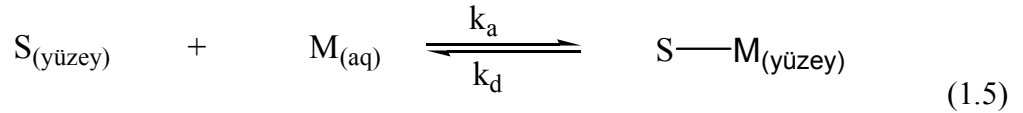
$$q_e = K_H C_e \quad (1.4)$$

Burada q_e , dengede katı yüzeyinde adsorplanmış madde miktarı (mol g^{-1}); C_e , dengede adsorbataın çözelti fazındaki miktarı (mol L^{-1}) ve K_H , Henry sabitidir ve birimsizdir [45].

1.5.2 Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla 1932 yılında Nobel ödülü alan bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından, 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm denklemi türetilmiştir. Bu denkleme Langmuir denklemi denir [46].

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir;



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı A ve adsorban tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorban tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C_e \quad (1.6)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (1.7)$$

yazılabilir. (1.7) eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.8)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (1.9)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.10)$$

elde edilir.

Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.11)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.12)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol g^{-1}). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. $\frac{C_e}{q_e}$ 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $\frac{1}{q_m}$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m K}$ olan düz bir doğru verecektir [43].

1.5.3 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, yüzeyde aynı bağ enerjisinin esas alındığı, yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun olduğunu kabul ettiğimiz durumlar için Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiş bir eşitliktir.

Dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbanın miktarı q_e ve konsantrasyonu C_e ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.13)$$

K_F ve n , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbanın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.14)$$

elde edilir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden n ve ekstrapolasyonundan K_F hesaplanır. $\frac{1}{n}$, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $\frac{1}{n}$ değeri o kadar sifıra yakın olur [43].

1.5.4 Brunauer, Emmett ve Teller(BET) Modeli

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [46].

BET izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e(1 - C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{c - 1}{q_m c} C_e \quad (1.15)$$

(1.15) denkleminde göre $\frac{C_e}{q_e(1 - C_e)}$ 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $\frac{c - 1}{q_m c}$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m c}$ olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c \approx [(q_1 - q_L) / RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L) / RT} \quad (1.16)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ mol^{-1}), q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ mol^{-1}); ve $q_1 - q_L = q_{\text{net}}$ adsorpsiyon ısısını (kJ mol^{-1}) göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $\frac{1}{q_m}$ olur.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının

bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir [47].

1.6 Literatür Özeti

Adsorpsiyon işlemi genellikle sulu ortamlarda gerçekleştirilir ve birçok araştırma ucuz ve iyi adsorbentler bulmak için yapılmaktadır. Özcan yüzeyinde histidin içeren proteinler ve D-L-histidin enantiyomer karışımını ayıracak L-histidin belleklere sahip yeni nesil biyo-adsorbant geliştirdi ve kromatografik uygulamasını inceledi [1]. Gökalp ve arkadaşları proteinleri genel olarak araştırdı [2]. Akgöl ve arkadaşları β -kazein için manyetik boyar madde afinitesini araştırarak kazeinin bazı adsorpsiyon parametrelerini incelediler [5]. Home kazeinin sekonder yapısı ve fonksiyonu çalışmalarını inceleyerek kazeinin adsorpsiyonunu ve miselleşmesini araştırdı [6].

Boyar maddelerin adsorpsiyonu ile renk giderimi için yapılan pek çok çalışma vardır. Bu çalışmaların çoğunda, zaman, pH, sıcaklık, derişim ve iyon şiddeti gibi adsorpsiyon parametreleri incelendi. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve izoterm analizleri yapıldı. İkinci bir tekstil boyası olan Poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimini analiz ederek enzimlerle olan ilişkilerini inceledi [10]. Bakır kalsiyum alginatta immobilize edilen termofil phormidium sp. ile termofilik koşullarda tekstil atık sularındaki reaktif boyaların uzaklaştırılmasında kullanılabileceği sonucuna vardı [12]. Çaylak ucuz adsorban kullanımıyla sulardan CR(VI), fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için elde edilen aktif karbonların atık sularda bulunan Cr(VI), fenol ve boyar maddeleri uzaklaştırma kapasiteleri, adsorpsiyon yöntemi ile tayin edildi ve adsorpsiyon izotermeleri inceledi [13]. Kuruloğlu aerobik ve optimum koşullarda *Aspergillus oryzae*'nin % 68-86 arasında renk giderdiğini saptadı. Sonuç olarak, renk giderimi biyolojik parçalanma ile değil, mantar misellerine boyar maddenin adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiğini belirtti [14]. Nas tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimini araştırarak adsorplama kapasitesi üzerinde en önemli etkinin pH'daki değişmelerde olduğunu belirtti. Ayrıca adsorplama kapasitesi pH azaldıkça arttığı ve giderimin

daha kısa zamanda gerçekleştiğini saptadı [16]. Başer ve İnanıcı genel olarak boyar maddelerin kimyasını araştırdılar [17]. Rys ve Zollinger boyaların kimyası ve uygulamalarının esaslarını incelediler [18]. Başbuğ bentonit ve ponza ile sulu çözümlerden ve tekstil atık suyundan boya adsorpsiyonunda zaman, pH, derişim, sıcaklık gibi adsorpsiyon parametrelerini inceledi [25]. Perrich atıksuyu arıtımında aktif karbon kullanılmasını araştırdı [28]. Brasquet ve arkadaşları yatak ve sürekli akış reaktörlerde liflerden oluşan aktive edilmiş karbon aracılığıyla kirli sulardan kontaminantların adsorpsiyonunu gerçekleştirdi [29]. Crini boyar madde giderimi için bilinmeyen düşük fiyatlı adsorbentlerin karakteristiklerini tanımlayarak avantajlarını ve dezavantajlarını araştırdı [32]. Balcı atıksulardan Basic Blue 41 (BB41) ve Reactive Black 5 (RB5) sentetik tekstil boyar maddelerinin kesikli ve sürekli sabit yataklı sistemlerde Eucalyptus camaldulensis kabuğu üzerine adsorpsiyonunu çalıştı ve deneylerinde konsantrasyon etkisini, adsorbent tane boyutunu ve pH etkisini araştırdı [34]. Bilir yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile Safranin ve Remazol Brilliant Blue R'nin adsorpsiyonunda izoterm incelemelerine göre, safranin ve remazol brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlendi. Kinetik incelemelerden, safraninin ve Remazol brilliant blue R'nin köpük üzerine adsorpsiyonunun en iyi ikinci dereceden modele uyduğunu tespit etti. Ayrıca, termodinamik parametrelerden standart Gibbs serbest enerjisi, standart entalpi ve standart entropi değerlerini hesapladı ve elde edilen sonuçları ayrıntılı bir şekilde yorumladı [35]. Gülnaz ve arkadaşları reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonu için kuru aktif çamurun yeniden kullanılması deneylerinde konsantrasyon etkisini, sıcaklık ve pH etkisini araştırdı [38]. Bütün endüstriyel atık sularda ve alıcı ortamda en çok görülen ağır metallere biri olan kurşunun dolgu kolonda adsorpsiyonu incelenmiş ve başlangıç derişiminin, sıcaklığın, adsorbent türünün ve adsorbent rejenerasyonunun adsorpsiyona etkileri araştırdı. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uygunluk gösterdiği tek tabakalı endotermik adsorpsiyon modelinin 2. derece kinetiğine uyum gösterdiği ve kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğu sonucuna vardı [39]. Karadağ endüstriyel sulu çözümlerden bakır ve çinko iyonlarının giderimi için, çalkalama süresi, tanecik boyutu, sıcaklık ve pH'nın etkisini inceledi. Ayrıca taneciklerin zeta potansiyelini belirledi. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon

izotermelerini kullanılarak analiz etti. Fındık kabuğunun Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonu için yüksek adsorplama kapasitesi olduğunu gördü ve adsorpsiyon prosesinin ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu belirledi [43]. Kılıç kurşun (II) ve civa (II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunda çok sayıda bakteri, protozoa, mantar ve rotifer türlerini içeren aktif çamur biyomasının atıksuda bulunan ağır metalleri biyosorplama kapasitesinin belirlenmesini hedefledi [44]. Kalay sulu çözeltilerden Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerine dayanarak yüzey özelliklerinin değiştiğini araştırdı [45]. Özdemir sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine metil viyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti ve sıcaklık; ve adsorpsiyon kinetiği, karıştırma hızı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi parametreleri kullanarak inceledi [46]. Klimiuk ve arkadaşları reaktif boyar maddelerin kitine adsorpsiyonuna pH'ın etkisini inceledi [52]; Yeniova kompozit yakıtlarda polimerizasyon kinetiğine katkı maddelerinin etkisinde termodinamik parametreleri araştırdı [53].

1.7 Çalışmanın Amacı

Çevre kirliliğinde en önemli çalışmalar su kirliliği konusunda yapılmaktadır. Çünkü kullanılabilir ve içilebilir durumdaki su miktarının dünyadaki toplam su kütlesinin ancak %3 gibi küçük bir kesrini oluşturması bu alandaki çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur [48].

Bu çalışmanın amacı; tekstil ve boya endüstrisinde oldukça fazla kullanılan farklı tipteki boyarmaddelerin, doğal ve organik bir malzeme olan kazein biyomolekülü ile sulu çözeltilerdeki etkileşimleri, renk giderimleri ve adsorpsiyon mekanizmaları, çeşitli parametrelerde incelenerek, farklı izoterm ve kinetik denklemlere uygulanabilirliğini incelemektedir. Boyar maddelerin gideriminde adsorbent olarak kazeinin kullanılması konusunda neredeyse yok denecek kadar az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu sebeple çalışmada, saflaştırılması ve eldesi kolay, maliyeti düşük kazein ile bu şekliyle literatürde hiç rastlanmayan Remazol Gelb GR, Reactive Blue 203 ve Reactive Blue 220 gibi anyonik boyar maddeler ile kationik olan Metil Violet boyar maddesi kullanılmıştır.

Deneysel verilerden ilgili izoterm eşitliği belirlenerek izoterm sabitleri ve adsorpsiyon kinetiği ile birinci ve ikinci derece kinetik eşitlikler yardımı ile kinetik sabitler hesaplanmıştır. Kazein, boyar maddeler ve boyar madde adsorbe edilmiş kazein moleküllerinin en karakteristik piklerini karşılaştırarak kazein ile boyar maddelerin bağlanma noktalarının belirlenmesi için FT-IR spektrum analizleri yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

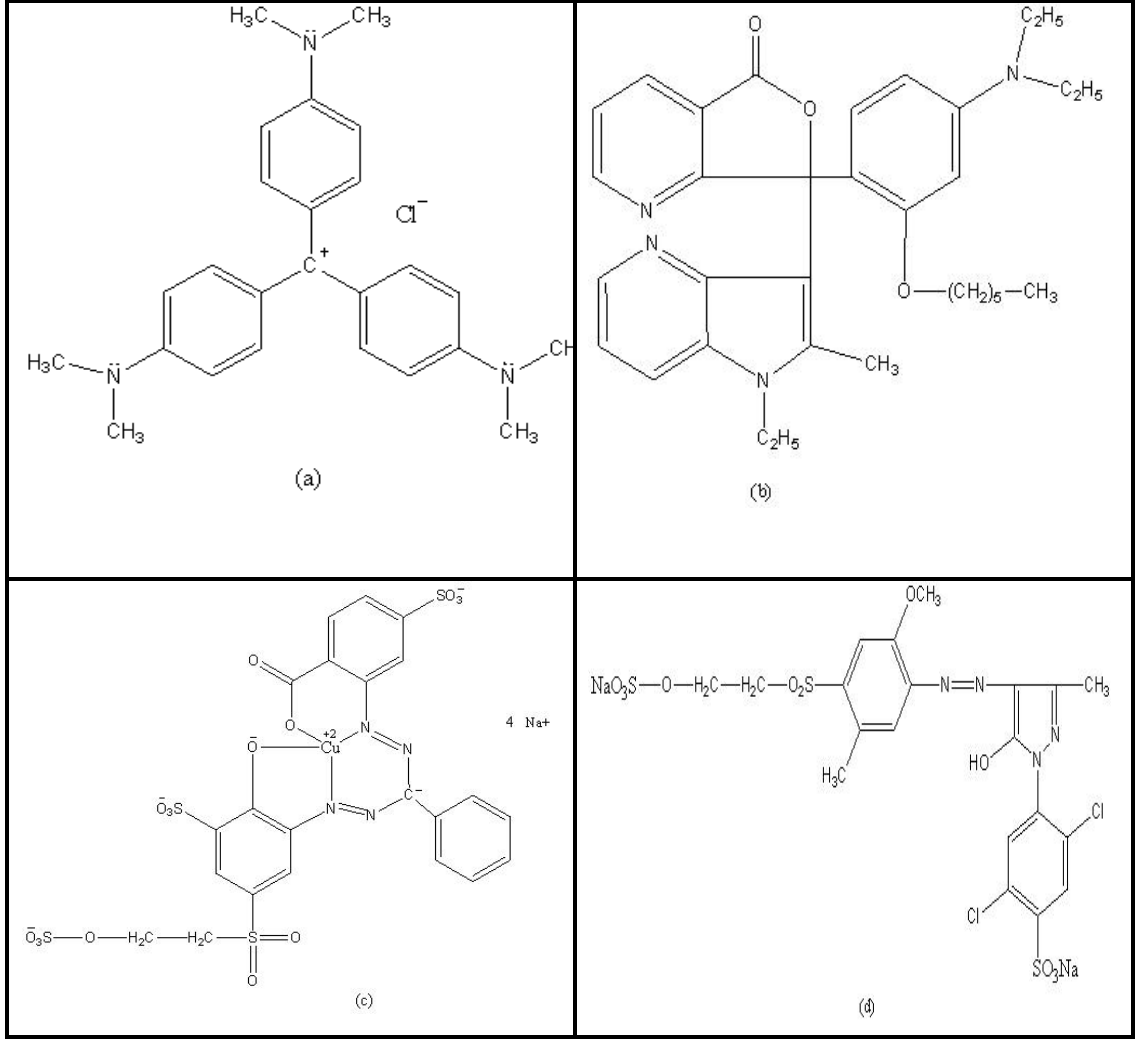
2.1 Materyaller

Bu çalışmada kullanılan kazein analitik saflıkta Merck firmasından satın alınmış ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Kullanılan boyar maddeler ise Setaş ve Eksoy Tekstil Fabrikası’ndan temin edilmiş ve maddelerin molekül formülleri Şekil 2.1a-d’de gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çalışmada ELGA saf su cihazından elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda; Ohaus elektronik terazi, IKA RCT CL model magnetik karıştırıcı, HANNA HI 221 model mikro işlemcili pH metre, PGI T80 model UV-VIS spektrofotometre, PerkinElmer spektrum 65 FT-IR spektrometre, otomatik pipet, sıcaklık kontrolü yapabilen çalkalayıcılı su banyosu ve santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 2.1 Kazeinin bazı fiziksel özellikleri

İçindekiler ve Özellikleri	Değerleri (%)
Kuru ağırlığındaki Kazein	≥ 95
Serbest Asitler	≤ 1.5
Yağlar	≤ 1.0
Glukoz	≤ 0.2
Laktoz	≤ 0.5
Partikül Boyutu ($<315\mu\text{m}$)	≥ 95



Şekil 2.1 Boyar maddelerin molekül yapıları a) MV [49], b) RB203 [50], c) RB220 [51], d) RG-GR [52]

2.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Kazeinin elde edildiği sütün normal pH değerinde (6.6) kazein negatif yüklüdür. Sütün pH değeri asit veya baz ilavesiyle değiştirildiğinde içerisindeki proteinin yükü de değişir. Diğer biyomoleküller gibi, kazeinin pozitif ($-\text{NH}_3^+$) ve negatif ($-\text{COO}^-$) yük miktarları eşit olduğunda, net toplam yükü sıfır olur ve bu pH değeri yaklaşık 4.8'dir. Adsorpsiyon deneylerinde pH 2.2, 3.0 ve 3.8 arasında seçildi. Bunun nedeni, deneylerde çalışılan asidik pH aralığında (2,2-3,8) kazeinin negatif yük miktarında ilave edilen hidrojen iyonları (H^+) (protonlar) amino asitin amin grubu ile birleşerek $-\text{NH}_3^+$ grubunu oluşturarak kazeinin çalışılan pH

aralığında pozitif yük yoğunluğunun daha fazla olmasını sağlamaktır. Böylece çözelti ortamında bulunan kazein moleküllerinin çözünmesi engellenmiştir. Çözeltilerin pH'sı 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri ile pH metre kullanılarak ayarlandı. pH metre her deneysel ölçümden önce NBS tamponları kullanılarak standartize edildi. Adsorpsiyon deneyleri 100 ml'lik kapaklı polietilen kaplarda, 50 ml sulu çözeltide 0,5 g kazein içeren örneklerin mekanik çalkalayıcıda karıştırılması ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık 18, 25, 35 ve 45°C ve çözeltilerin NaCl tuz derişimleri 0.01, 0.05, 0.075 ve 0.1 mol L⁻¹ arasında seçildi. Adsorpsiyon için denge süresi 3 saat olarak bulundu. Çalkalama polietilen saklama kaplarında 150 rpm hızla sabit sıcaklıkta 4°C ile 60°C arasında sıcaklık kontrolü yapabilen inkübatör cihazı ile gerçekleştirildi. Boyar maddelerin derişimleri ise spektrofotometre cihazı ile standart boyar madde çözeltilerinden elde edilen doğrusal grafik aracılığı ile belirlendi. Kazein molekülleri tarafından adsorbe edilen boyar madde miktarı aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplandı:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

burada q_e , (mol g⁻¹), kazein moleküllerinin birim kütlesi yüzeyine adsorbe edilen boyar madde miktarı; C_0 ve C_e boyar maddelerin başlangıç ve çalkalama işlemi sonundaki sulu fazdaki derişimleri, (mol L⁻¹); V çözeltinin hacmi, (L); ve W ise kazeinin kütlesini (g) göstermektedir.

3. BULGULAR

Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonu zamanın bir fonksiyonu olarak, çözeltilerin farklı pH, sıcaklık ve iyon şiddetlerinde incelendi.

3.1 Adsorpsiyon Parametreleri

3.1.1 Zamanın Etkisi

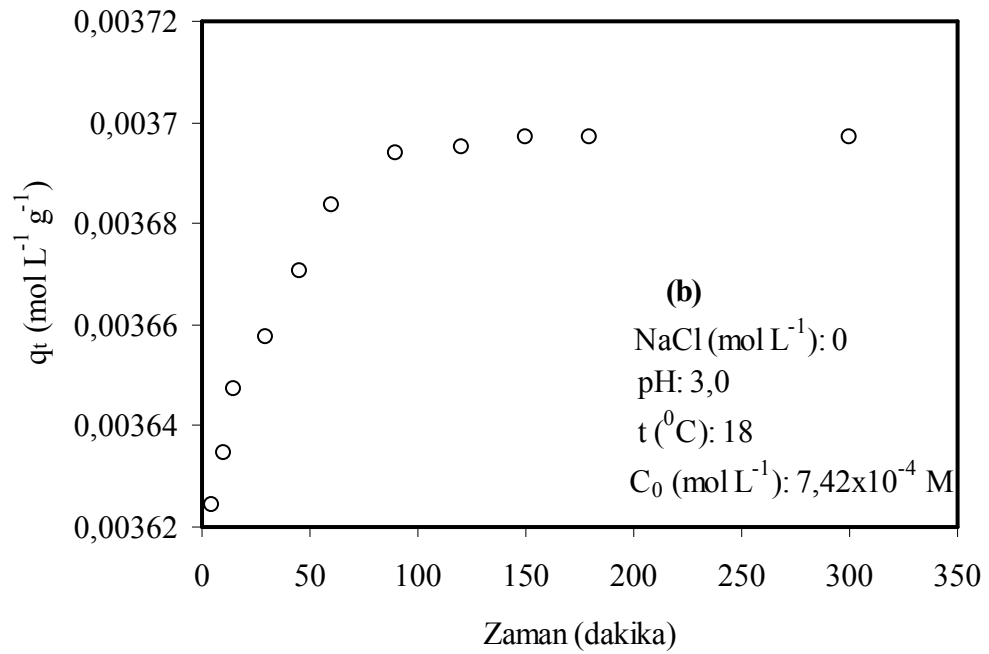
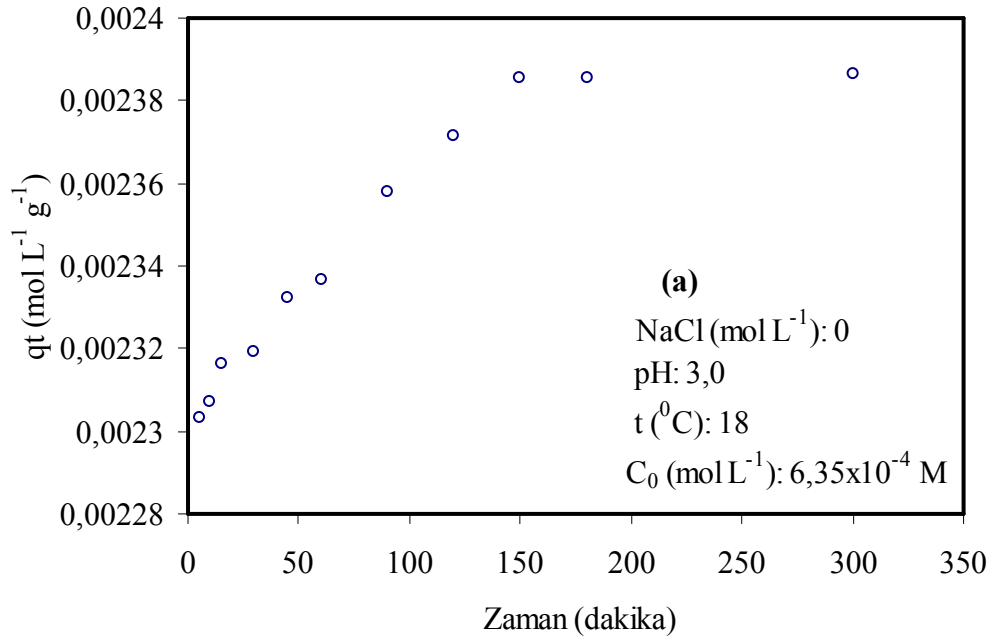
18⁰C ve pH 3'de 0,01 M NaCl çözeltisi içinde RB220'nin $4,29 \times 10^{-4}$ M, RB203'ün $7,42 \times 10^{-4}$ M, RG-GR'nin $3,54 \times 10^{-4}$ M ve MV'in $6,35 \times 10^{-4}$ başlangıç derişimlerinde hazırlanan çözeltilerin kazein yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3.1a-d'de grafik edilerek Çizelge 3.1'de verildi. Şekil 3.1a-d ve Çizelge 3.1'de veriler incelendiğinde, deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak tüm boyar maddeler için 3 saat olduğu bulundu

Çizelge 3.1 Kazeinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisine ait deneysel veriler (pH: 3, t: 18°C)

Boyar madde	C₀ (mol L⁻¹)	t (dakika)	q_t (mol g⁻¹)
MV	6,35x10 ⁻⁴	5	0,002303
		10	0,002307
		15	0,002316
		30	0,002319
		45	0,002332
		60	0,002337
		90	0,002358
		120	0,002371
		150	0,002385
		180	0,002385
		300	0,002386
RB203	7,42x10 ⁻⁴	5	0,003624
		10	0,003635
		15	0,003647
		30	0,003658
		45	0,003671
		60	0,003684
		90	0,003694
		120	0,003695
		150	0,003697
		180	0,003697
		300	0,003697

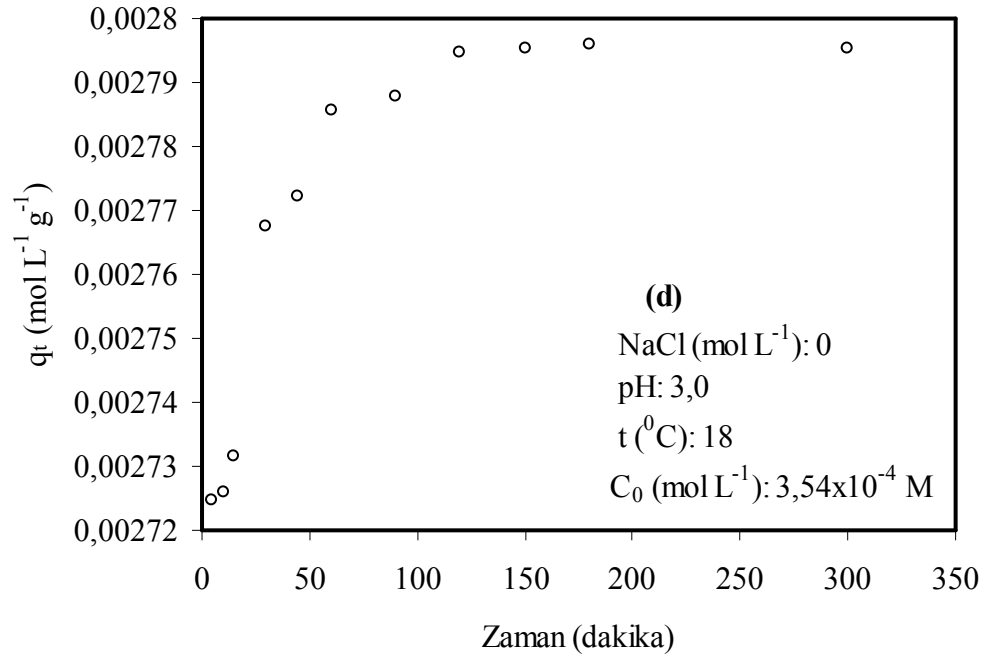
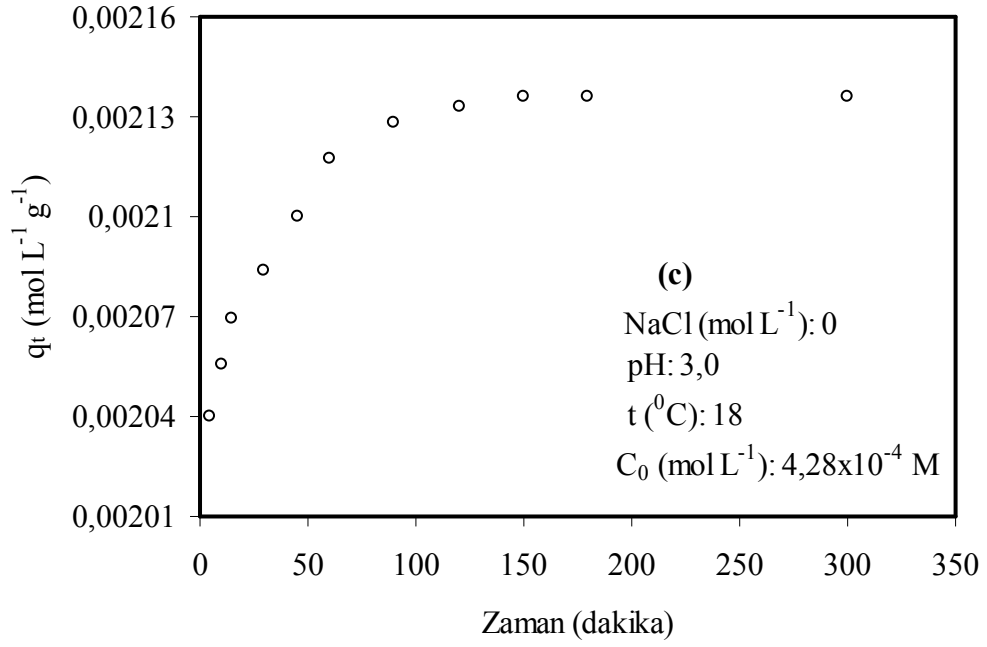
Çizelge 3.1'in devamı,

Boyar madde	C_0 (mol L ⁻¹)	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)
RB220	$4,28 \times 10^{-4}$	5	0,002040
		10	0,002055
		15	0,002070
		30	0,002084
		45	0,002100
		60	0,002117
		90	0,002128
		120	0,002133
		150	0,002136
		180	0,002136
		300	0,002136
RG-GR	$3,54 \times 10^{-4}$	5	0,002725
		10	0,002726
		15	0,002731
		30	0,002768
		45	0,002772
		60	0,002786
		90	0,002788
		120	0,002795
		150	0,002795
		180	0,002796
		300	0,002795



Şekil 3.1 Kazeinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi; a) MV, b) RB203, c) RB220, d) RG-GR

Şekil 3.1'in devamı,



3.1.2 pH'nın Etkisi

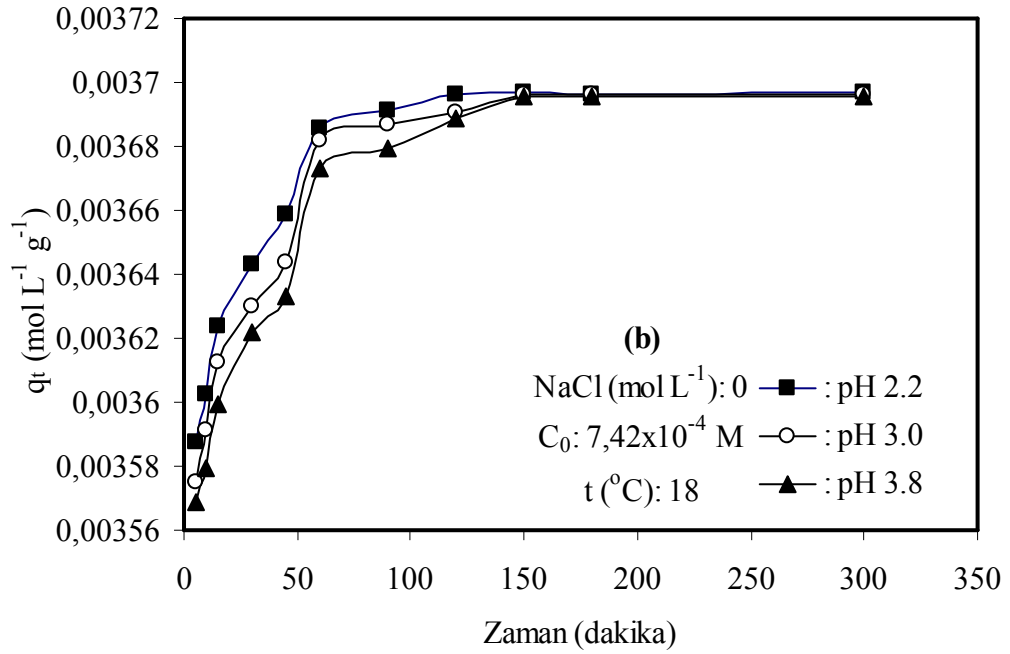
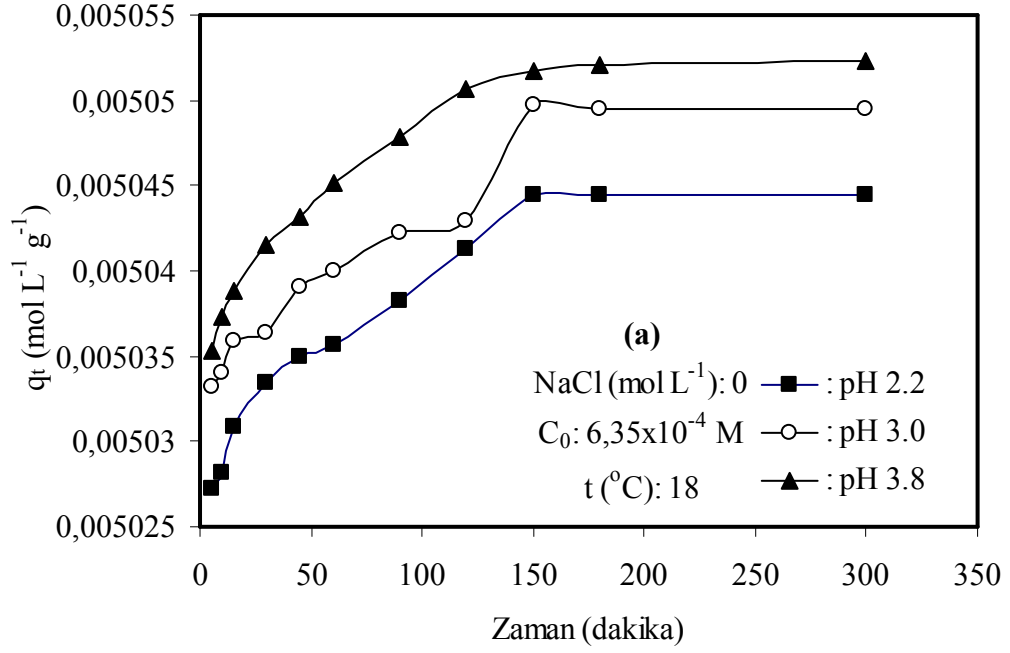
RB220, RB203, RG-GR ve MV boyar maddesi içeren çözeltilerin kazein yüzeyine adsorpsiyonu, 2.2, 3.0 ve 3.8 başlangıç çözelti pH'larında, 18⁰C'de incelendi. Elde edilen veriler Şekil 3.2a-d'de grafik edildi ve Çizelge 3.2'de verildi. Şekil 3.2a-d ve Çizelge 3.2'de başlangıç çözelti pH'sının artmasıyla RB220, RB203 ve RG-GR için adsorbe olan miktarların azaldığı fakat MV için ise arttığı gözlemlendi.

Çizelge 3.2 Kazein yüzeyine boyarmaddelerin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (t: 18°C)

Boyarmadde	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)		
		pH: 2,2	pH: 3,0	pH: 3,8
MV	5	0,005027	0,005033	0,005035
	10	0,005028	0,005034	0,005037
	15	0,005031	0,005036	0,005039
	30	0,005033	0,005036	0,005041
	45	0,005035	0,005039	0,005043
	60	0,005036	0,00504	0,005045
	90	0,005038	0,005042	0,005048
	120	0,005041	0,005043	0,005051
	150	0,005044	0,00505	0,005052
	180	0,005044	0,005049	0,005052
	300	0,005044	0,005049	0,005052
RB203	5	0,003588	0,003575	0,003569
	10	0,003603	0,003591	0,003579
	15	0,003624	0,003613	0,003599
	30	0,003643	0,00363	0,003622
	45	0,003658	0,003644	0,003633
	60	0,003685	0,003682	0,003673
	90	0,003691	0,003687	0,003679
	120	0,003696	0,00369	0,003689
	150	0,003697	0,003696	0,003695
	180	0,003696	0,003696	0,003695
	300	0,003697	0,003696	0,003696

Çizelge 3.2'nin devamı,

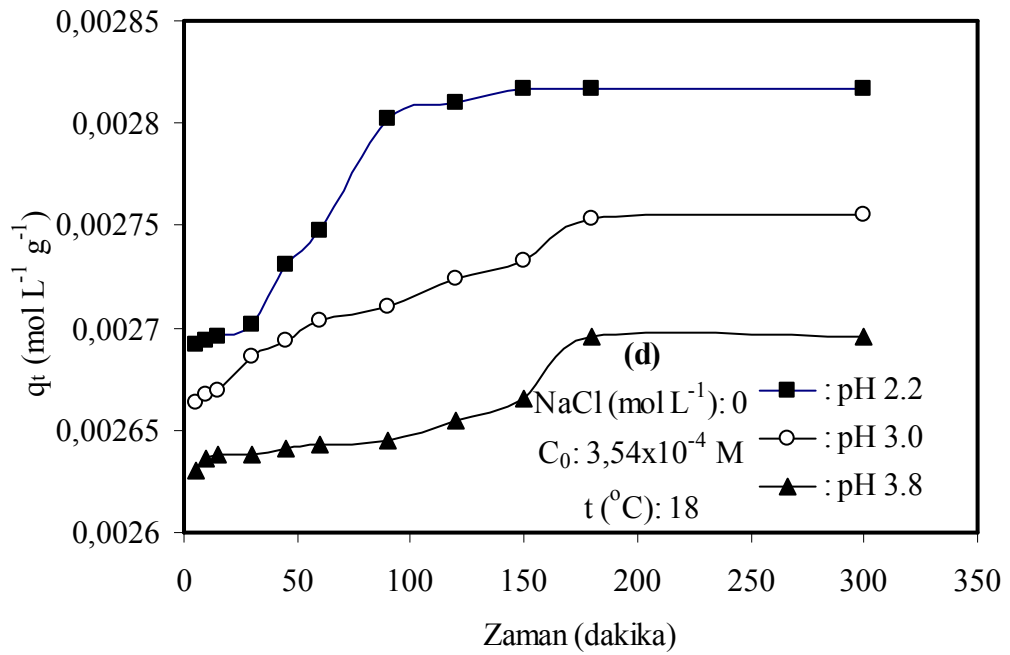
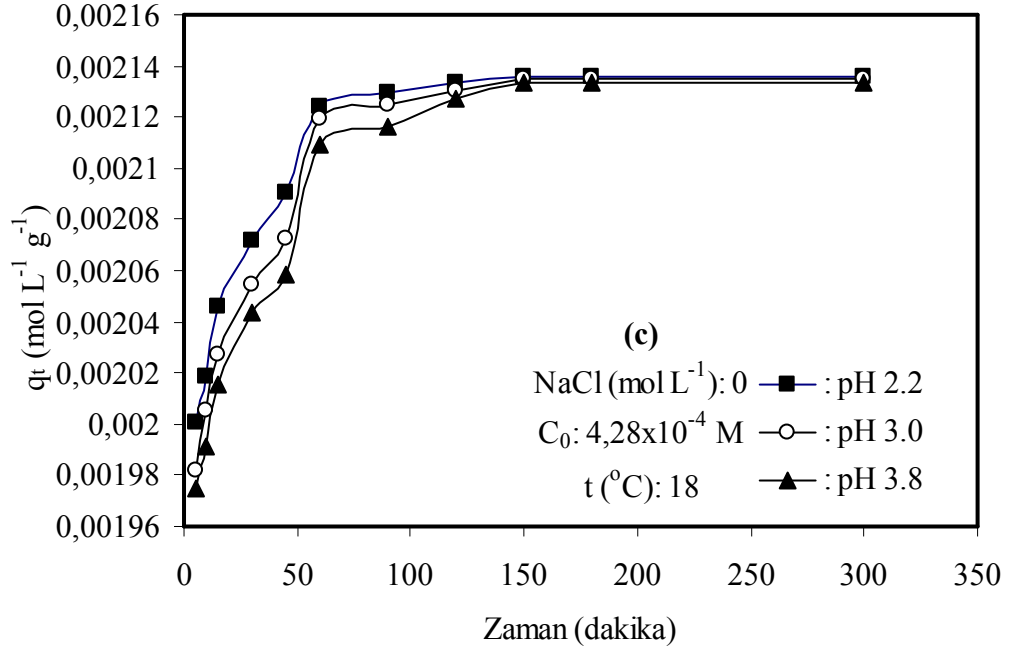
Boyar madde	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)		
		pH: 2,2	pH: 3,0	pH: 3,8
RB220	5	0,002001	0,001982	0,001975
	10	0,002018	0,002005	0,001991
	15	0,002046	0,002028	0,002016
	30	0,002072	0,002054	0,002044
	45	0,00209	0,002072	0,002059
	60	0,002124	0,002119	0,002109
	90	0,00213	0,002125	0,002116
	120	0,002133	0,00213	0,002127
	150	0,002136	0,002135	0,002134
	180	0,002136	0,002135	0,002134
	300	0,002136	0,002135	0,002134
	RG-GR	5	0,002664	0,002664
10		0,002668	0,002668	0,002636
15		0,002669	0,002669	0,002638
30		0,002686	0,002686	0,002638
45		0,002694	0,002694	0,002641
60		0,002703	0,002703	0,002643
90		0,002711	0,002711	0,002645
120		0,002724	0,002724	0,002655
150		0,002733	0,002733	0,002666
180		0,002754	0,002754	0,002696
300		0,002755	0,002755	0,002696



Şekil 3.2 Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi;

a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR

Şekil 3.2'nin devamı,



3.1.3 Sıcaklığın Etkisi

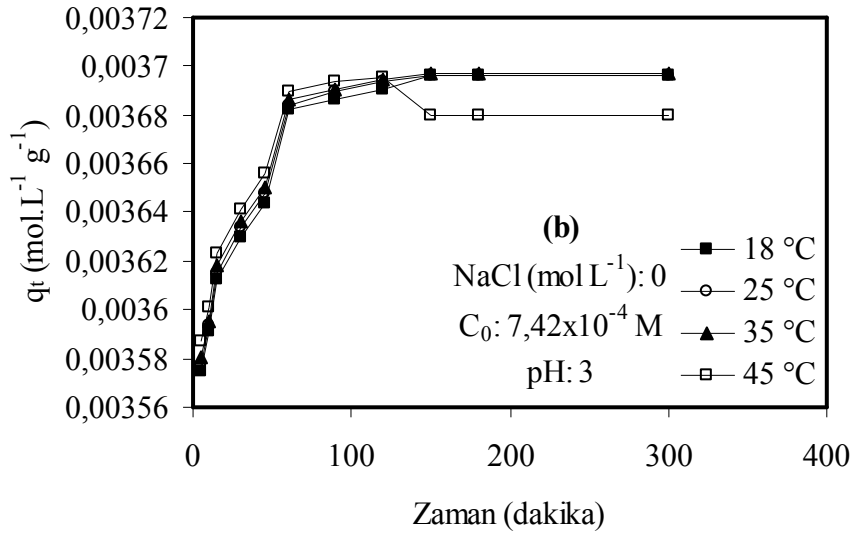
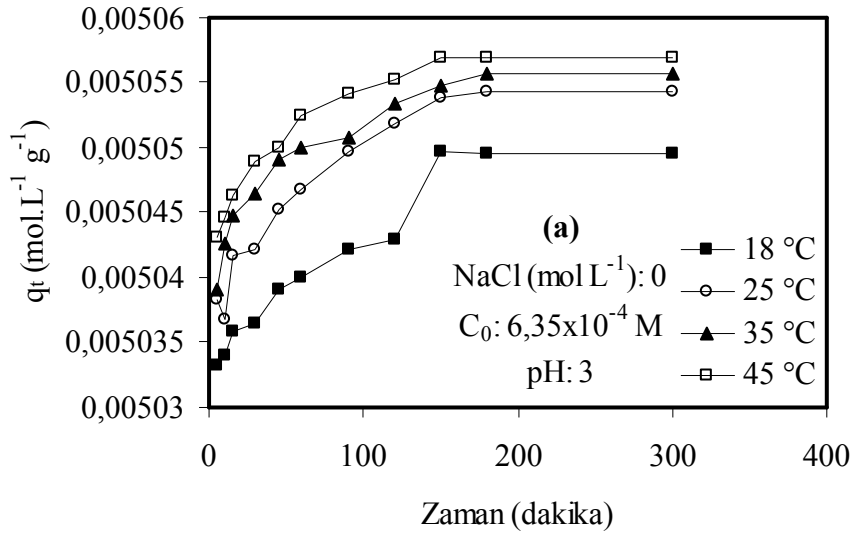
Kazein yüzeyinde sulu çözeltilerden RB220, RB203, RG-GR ve MV boyar maddelerinin adsorpsiyonu pH 3'de 18, 25, 35 ve 45°C'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3.3a-d'de grafik edildi ve Çizelge 3.3'de verildi. Şekil 3.3a-d ve Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi artan sıcaklık ile sulu çözeltilerden kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.3 Kazein yüzeyine boyarmaddelerin adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait deneysel veriler (pH: 3)

Boyar madde	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)			
		t: 18 °C	t: 25 °C	t: 35 °C	t: 45 °C
MV	5	0,005033	0,005038	0,005039	0,005043
	10	0,005034	0,005037	0,005043	0,005045
	15	0,005036	0,005042	0,005045	0,005046
	30	0,005036	0,005042	0,005047	0,005049
	45	0,005039	0,005045	0,005049	0,00505
	60	0,00504	0,005047	0,00505	0,005052
	90	0,005042	0,00505	0,005051	0,005054
	120	0,005043	0,005052	0,005053	0,005055
	150	0,00505	0,005054	0,005055	0,005057
	180	0,005049	0,005054	0,005056	0,005057
	300	0,005049	0,005054	0,005056	0,005057
RB203	5	0,003575	0,003577	0,003581	0,003587
	10	0,003591	0,003593	0,003595	0,003601
	15	0,003613	0,003615	0,003618	0,003623
	30	0,00363	0,003634	0,003636	0,003642
	45	0,003644	0,003648	0,00365	0,003656
	60	0,003682	0,003684	0,003686	0,00369
	90	0,003687	0,003689	0,003691	0,003693
	120	0,00369	0,003694	0,003694	0,003696
	150	0,003696	0,003696	0,003697	0,00368
	180	0,003696	0,003696	0,003697	0,00368
	300	0,003696	0,003696	0,003697	0,00368

Çizelge 3.3'ün devamı,

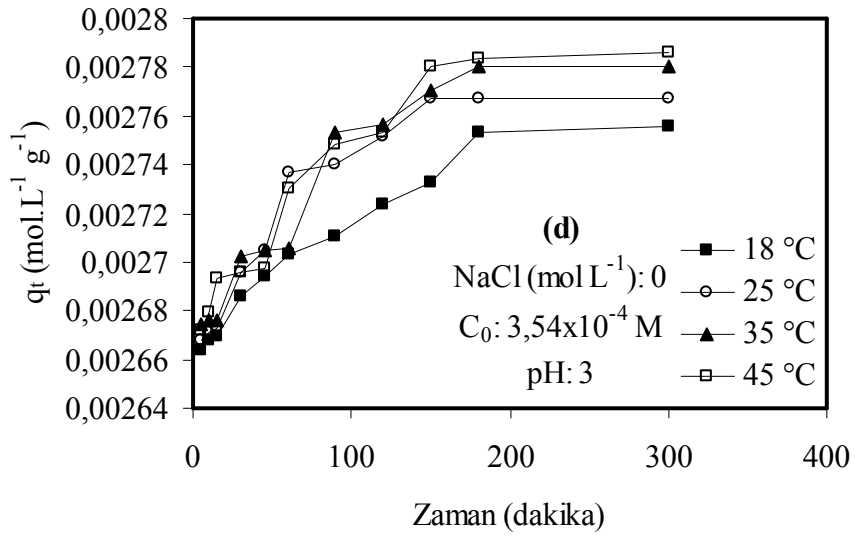
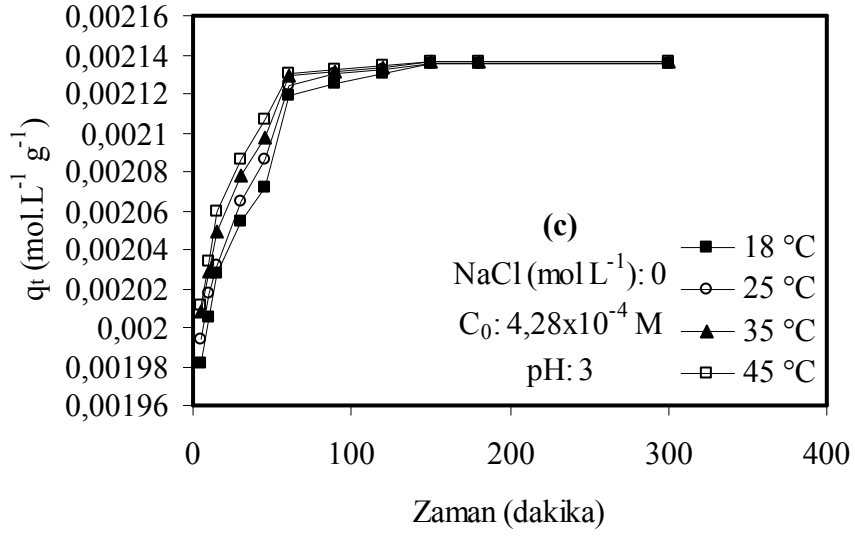
RB220	5	0,001982	0,001993	0,002008	0,002012
	10	0,002005	0,002018	0,002029	0,002034
	15	0,002028	0,002032	0,002049	0,002059
	30	0,002054	0,002065	0,002078	0,002086
	45	0,002072	0,002086	0,002097	0,002107
	60	0,002119	0,002124	0,002129	0,00213
	90	0,002125	0,002131	0,002131	0,002132
	120	0,00213	0,002132	0,002133	0,002134
	150	0,002135	0,002136	0,002136	0,002137
	180	0,002135	0,002136	0,002137	0,002137
	300	0,002135	0,002136	0,002137	0,002137
RG-GR	5	0,002664	0,002668	0,002674	0,002672
	10	0,002668	0,002671	0,002676	0,002679
	15	0,002669	0,002673	0,002676	0,002693
	30	0,002686	0,002696	0,002703	0,002696
	45	0,002694	0,002705	0,002705	0,002697
	60	0,002703	0,002737	0,002706	0,00273
	90	0,002711	0,00274	0,002754	0,002749
	120	0,002724	0,002751	0,002757	0,002753
	150	0,002733	0,002767	0,00277	0,002781
	180	0,002754	0,002767	0,00278	0,002783
	300	0,002755	0,002767	0,00278	0,002786



Şekil 3.3 Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi;

a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR

Şekil 3.3'ün devamı,



3.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi

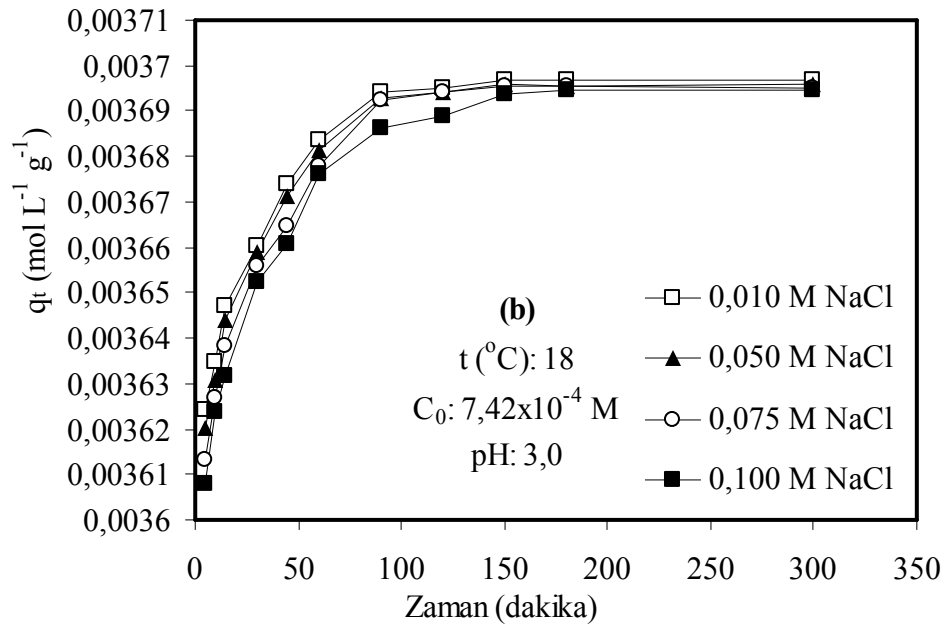
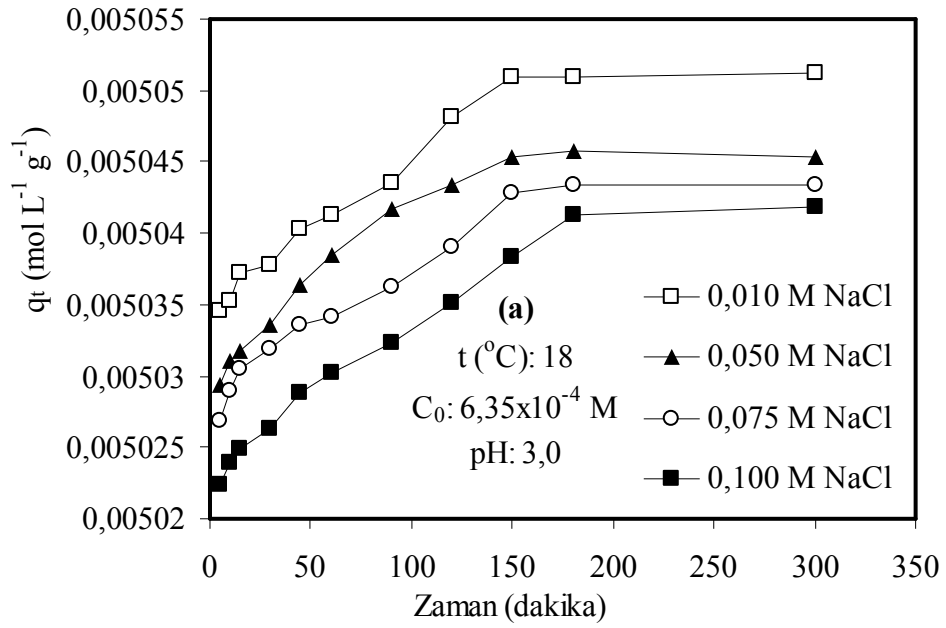
Sulu çözeltilerden kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 18°C ve pH 3'de incelendi. Deneylerde 0.01, 0.05, 0.075 ve 0.1 molL⁻¹ NaCl çözeltileri kullanıldı. Elde edilen veriler Şekil 3.4a-d'de grafik edilerek Çizelge 3.4'de verildi. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kazein yüzeyinde boyar madde adsorpsiyonununun azaldığı bulundu.

Çizelge 3.4 Kazein yüzeyine boyarmaddelerin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (t: 18 °C)

Boyar madde	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)			
		İyon Şiddeti (0,01 M)	İyon Şiddeti (0,05 M)	İyon Şiddeti (0,075 M)	İyon Şiddeti (0,1 M)
MV	5	0,005035	0,005029	0,005027	0,005022
	10	0,005035	0,005031	0,005029	0,005024
	15	0,005037	0,005032	0,00503	0,005025
	30	0,005038	0,005034	0,005032	0,005026
	45	0,00504	0,005036	0,005034	0,005029
	60	0,005041	0,005038	0,005034	0,00503
	90	0,005044	0,005042	0,005036	0,005032
	120	0,005048	0,005043	0,005039	0,005035
	150	0,005051	0,005045	0,005043	0,005038
	180	0,005051	0,005046	0,005043	0,005041
	300	0,005051	0,005045	0,005043	0,005042
RB203	5	0,003624	0,00362	0,003613	0,003608
	10	0,003635	0,003631	0,003627	0,003624
	15	0,003647	0,003644	0,003638	0,003632
	30	0,003660	0,003659	0,003656	0,003652
	45	0,003674	0,003671	0,003664	0,003661
	60	0,003684	0,003681	0,003678	0,003676
	90	0,003694	0,003693	0,003692	0,003686
	120	0,003695	0,003694	0,003694	0,003689
	150	0,003697	0,003696	0,003695	0,003694
	180	0,003697	0,003696	0,003695	0,003695
	300	0,003697	0,003696	0,003695	0,003695
RB220	5	0,002040	0,002036	0,002026	0,002018
	10	0,002055	0,002051	0,002045	0,002041
	15	0,002070	0,002065	0,002061	0,002056
	30	0,002084	0,00208	0,002078	0,002076
	45	0,002100	0,002096	0,002091	0,002088
	60	0,002117	0,002114	0,002113	0,002107
	90	0,002128	0,002127	0,002124	0,002118
	120	0,002133	0,002132	0,002129	0,002124
	150	0,002136	0,002135	0,002134	0,00213
	180	0,002136	0,002135	0,002134	0,00213
	300	0,002136	0,002135	0,002134	0,00213

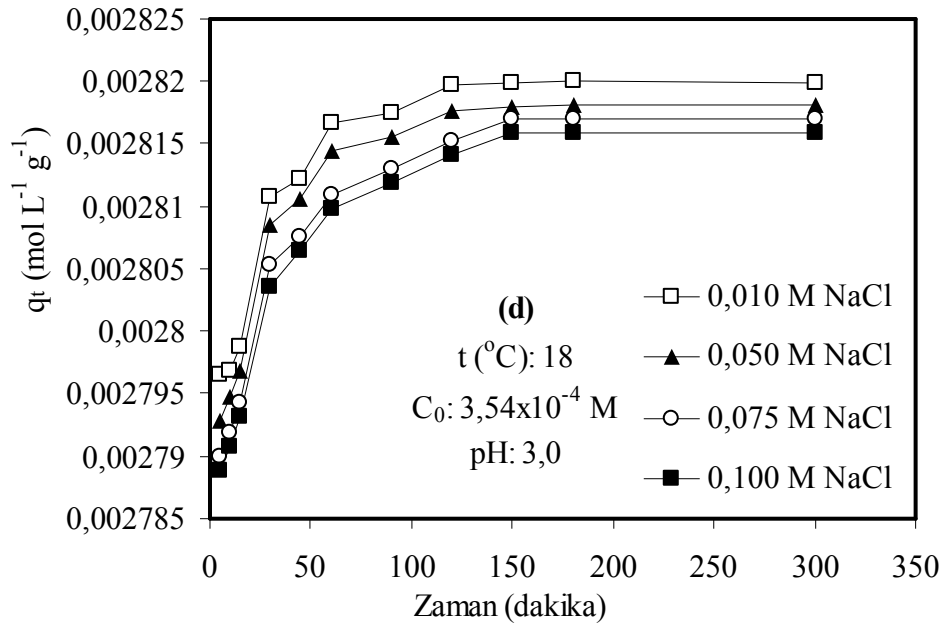
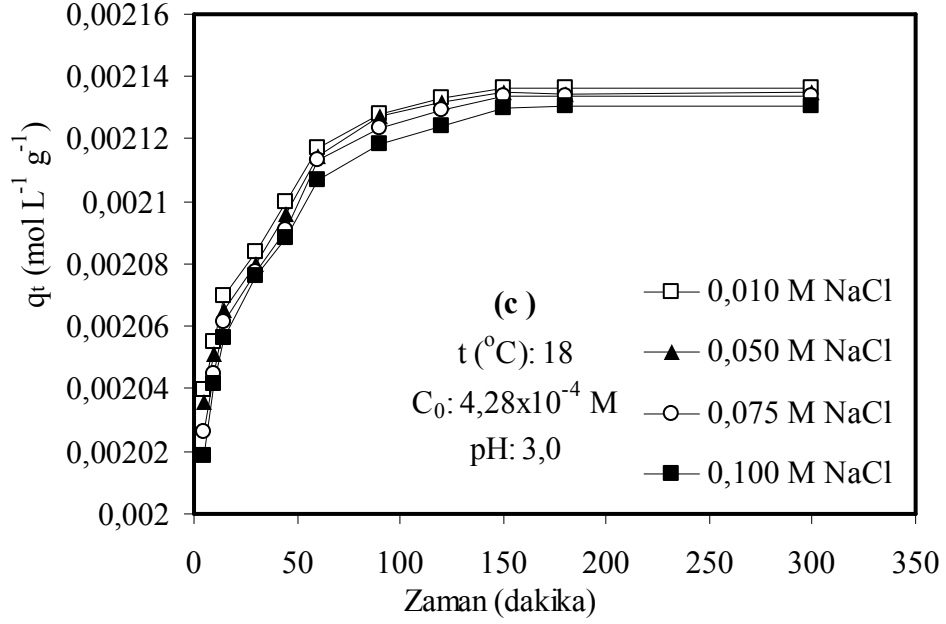
Çizelge 3.4'ün devamı,

Boyarmadde	t (dakika)	q_t (mol g ⁻¹)			
		İyon Şiddeti (0,01 M)	İyon Şiddeti (0,05 M)	İyon Şiddeti (0,075 M)	İyon Şiddeti (0,1 M)
RGGR	5	0,002797	0,002793	0,00279	0,002789
	10	0,002797	0,002795	0,002792	0,002791
	15	0,002799	0,002797	0,002794	0,002793
	30	0,002811	0,002808	0,002805	0,002804
	45	0,002812	0,002811	0,002808	0,002806
	60	0,002817	0,002814	0,002811	0,00281
	90	0,002817	0,002816	0,002813	0,002812
	120	0,00282	0,002818	0,002815	0,002814
	150	0,00282	0,002818	0,002817	0,002816
	180	0,00282	0,002818	0,002817	0,002816
	300	0,00282	0,002818	0,002817	0,002816



Şekil 3.4 Boyar maddelerin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi; a) MV, b) RB203, c) RB220 ve d) RG-GR

Şekil 3.4'ün devamı,



3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi. Çizelge 4.2’de boyarmaddelerin kazein yüzeyindeki adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.5 Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri (pH: 3, t: 18 °C, iyonik şiddet: 0,01 M NaCl)

Boyar madde	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	$q_m \times 10^5$ (mol g ⁻¹)	$K \times 10^{-4}$	R^2	1/n	K_F	R^2
MV	-	-	0,332	1,24	19,22	0,884
RB203	16,50	14,67	0,832	1,37	2195,58	0,953
RB220	18,50	3,87	0,661	0,96	3,84	0,964
RG-GR	12,03	13,79	0,657	0,71	0,31	0,838

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği [41]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak⁻¹); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol g⁻¹); ve t zamandır (dakika). k_1 değerleri, başlangıç

boyar madde konsantrasyonları, başlangıç pH değerleri ve sıcaklıkları için $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafik edilmiş eğrilerinden hesaplandı ve değerler Çizelge 3.6'da verildi.

Çizelge 3.6 Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik sabitler

Örnek	T (K)	Teorik q_e (mol g ⁻¹)x10 ⁵	DeneySEL q_e (mol g ⁻¹)x10 ⁵	$t_{1/2}$ (dakika)	k_1 (dakika ⁻¹)	R ²
MV	291	2,16	505,0	40,066	0,0173	0,851
	298	1,85	505,4	39,608	0,0175	0,979
	308	1,61	505,6	39,836	0,0174	0,961
	318	1,45	505,7	38,085	0,0182	0,985
RB203	291	13,0	369,6	24,492	0,0283	0,947
	298	15,1	369,6	19,860	0,0349	0,972
	308	14,4	369,7	20,267	0,0342	0,965
	318	10,5	368,0	20,815	0,0333	0,984
RB220	291	17,9	213,5	22,431	0,0309	0,959
	298	16,9	213,6	19,918	0,0348	0,949
	308	15,4	213,7	18,835	0,0368	0,953
	318	13,1	213,7	19,254	0,0360	0,946
RG-GR	291	12,7	275,5	42,008	0,0165	0,770
	298	11,4	276,7	41,258	0,0168	0,960
	308	13,3	278,0	43,870	0,0158	0,949
	318	16,3	278,6	34,657	0,0200	0,908

İkinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [42]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

Burada k_2 , ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g mol⁻¹ dak⁻¹). İkinci derece kinetik denklem geçerli ise, $\frac{t}{q_t}$ 'nin t 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Denge adsorpsiyon kapasitesi (1.15) nolu eşitlikten hesaplanabilir. Çizelge 3.7'de görülen k_2 ve q_e değerleri $\frac{t}{q_t}$ 'nin t 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve ekstrapolasyonlarından hesaplandı.

Çizelge 3.7 Kazein yüzeyine boyarmaddelerin adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden kinetik sabitler

Örnek	T (K)	Teorik q_e (mol g^{-1})x10 ⁵	Deneysel q_e (mol g^{-1})x10 ⁵	$t_{1/2}$ (dakika)	k_2 ($\text{g mol}^{-1}\text{dak}^{-1}$)	R ²
MV	291	505,0	504,9	0,076	2580,569	0,999
	298	505,4	505,5	0,060	3248,609	0,999
	308	505,6	505,6	0,050	3908,171	0,999
	318	505,8	505,7	0,042	4646,761	0,999
RB203	291	370,2	369,6	0,384	701,704	0,999
	298	370,2	369,6	0,353	763,479	0,999
	308	370,2	369,7	0,339	796,343	0,999
	318	368,4	368,0	0,119	2279,27	0,999
RB220	291	214,3	213,5	0,822	567,219	0,999
	298	214,2	213,6	0,700	666,485	0,999
	308	214,2	213,7	0,586	795,453	0,999
	318	214,2	213,7	0,506	922,579	0,999
RG-GR	291	279,9	275,5	0,843	429,699	0,999
	298	277,3	276,7	0,672	536,495	0,999
	308	278,7	278,0	0,892	402,116	0,999
	318	279,3	278,6	0,936	387,553	0,999

Kazein ile başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ($t_{1/2}$), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür ve ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi aşağıdaki gibi verilebilir [43]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (3.1)$$

İncelenen şartlarda hesaplanan $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 3.6 ve 3.7’de verilmektedir.

3.4 Termodinamik Parametreler

Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon prosesine ait Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) ikinci derece adsorpsiyon hız sabitinden (k_2) yararlanılarak aşağıdaki denklemlere göre hesaplandı [53].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R_g} - \frac{\Delta H}{R_g} \times \frac{1}{T} \quad (3.3)$$

Burada R_g : ideal gaz sabitidir ($8,314 \text{ j K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Eşitlik 3.3'den $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$ 'ye karşı $\frac{1}{T}$ grafiği çizildi, bu grafiğin eğiminden entalpi değişimi (ΔH), kayım değerinden de entropi değişimi (ΔS) hesaplandı ve Çizelge 3.8'de gösterildi. Eşitlik 3.2'den Gibbs enerji değişimi (ΔG); 18, 25, 35, 45°C sıcaklıkları için hesaplandı.

Çizelge 3.8 Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

Örnek	T (K)	k_2 (g (mol dk) ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MV	291	2580,569	-52,126	13,815	131,654
	298	3248,610	-53,048		
	308	3908,171	-54,364		
	318	4646,761	-55,681		
RB203	291	701,7042	-55,768	28,140	94,941
	298	763,4791	-56,432		
	308	796,3436	-57,382		
	318	2279,270	-58,331		
RB220	291	567,2193	-55,836	11,243	153,241
	298	666,4859	-56,908		
	308	795,4530	-58,441		
	318	922,5794	-59,973		
RG-GR	291	429,6999	-48,538	$9,1 \times 10^{-5}$	166,799
	298	536,4959	-49,706		
	308	402,1160	-51,374		
	318	382,5531	-53,042		

3.5 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan intra-partikül difüzyon prosesi ile çözelti kütesinden katı fazına

taşınırlar. İntra-partikül difüzyon olasılığı, intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir [43]:

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (1.3)$$

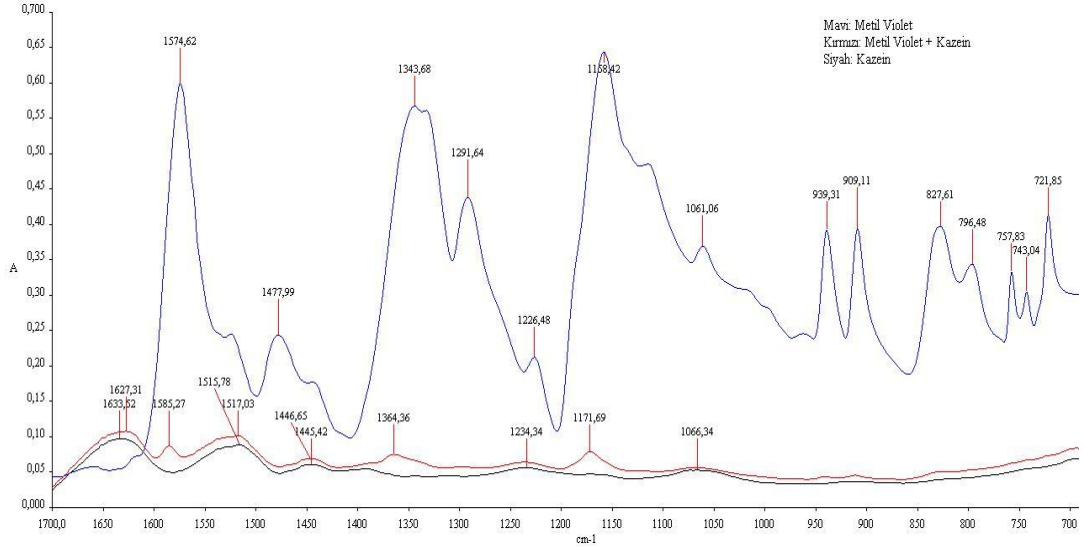
Burada C, ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir verir ve k_{int} , intra-partikül difüzyon hız sabitidir ($\text{mol dak}^{-1/2} \text{g}^{-1} \times 10^6$). Çizelge 3.9'da adsorpsiyon mekanizmasının intrapartikül difüzyon mekanizmasına göre gerçekleştiği durum için hesaplanmış model parametreleri görülmektedir.

Çizelge 3.9 Kazein yüzeyine boyar maddelerin adsorpsiyonu için intra-partikül difüzyon eşitliklerine ait sabitler

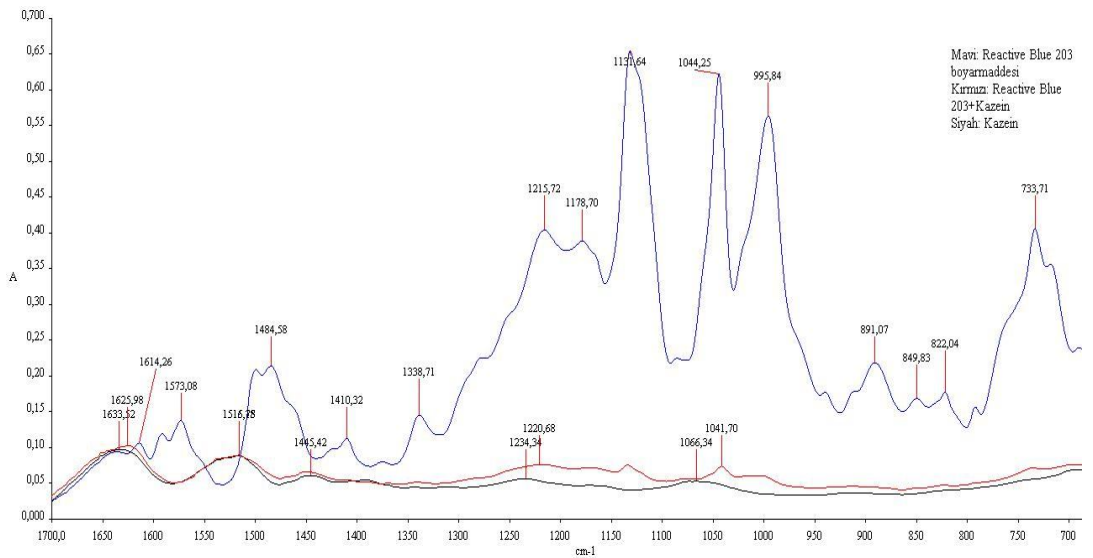
Örnek	R ²	C	k_{int} ($\text{mol dak}^{-1/2} \text{g}^{-1} \times 10^6$)
MV	0,927	0,0023	7,0
RB203	0,803	0,0036	5,0
RB220	0,819	0,0020	7,0
RG-GR	0,861	0,0027	7,0

3.6 FT-IR Analizleri

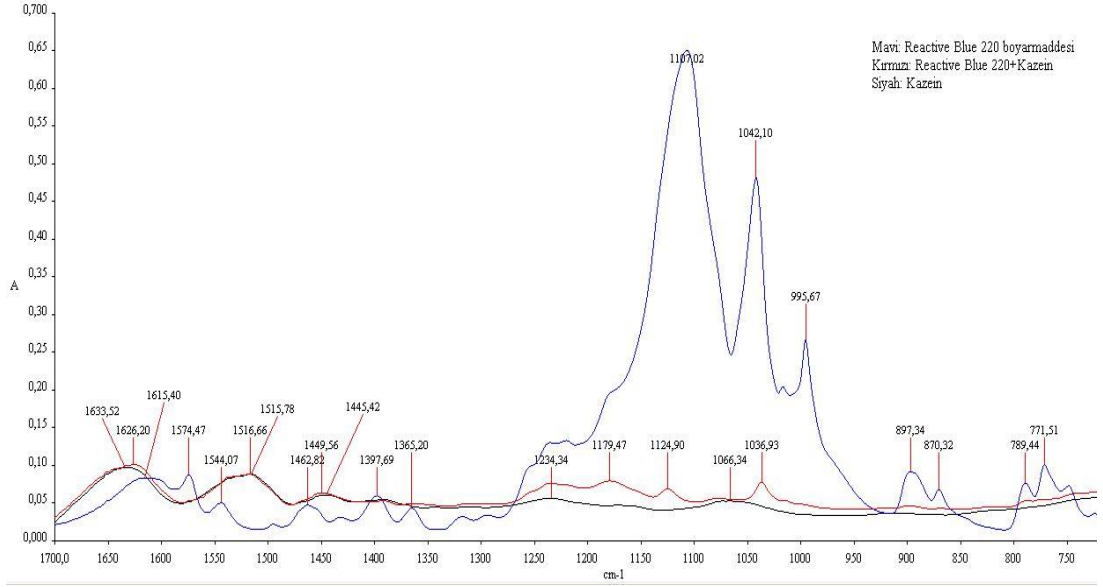
FT-IR analizleri için kazein, boyar madde örnekleri ve kazeine adsorbe edilen boyar maddelerin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır.



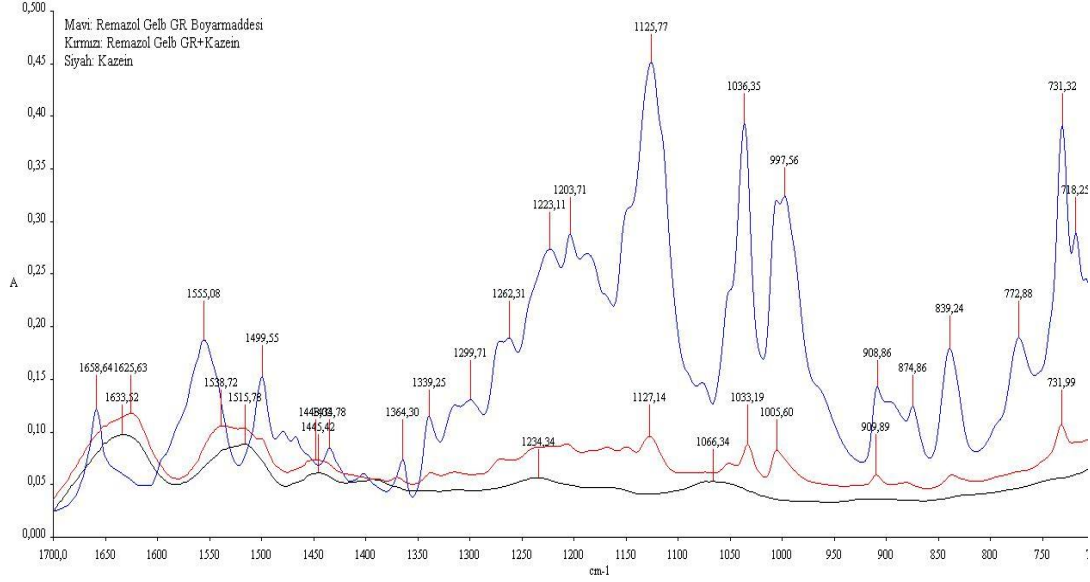
Şekil 4.1 Kazein yüzeyine MV'in adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu (pH:3, t: 18 °C)



Şekil 3.11 Kazein yüzeyine RB203'ün adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu (pH:3, t: 18 °C)



Şekil 3.12 Kazein yüzeyine RB220'nin adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu (pH:3, t: 18 °C)



Şekil 3.13 Kazeinin yüzeyine RG-GR'nin adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu (pH:3, t: 18 °C)

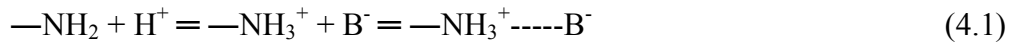
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Çalkalama Süresinin Etkisi

Kazein yüzeyine deneylerde kullanılan boyar maddelerin adsorpsiyonuna zamanın etkisi pH 3’de, 18 °C’de, MV, RB203, RB220 ve RG-GR için başlangıç derişimleri sırasıyla $6,35 \times 10^{-4}$, $7,42 \times 10^{-4}$, $4,29 \times 10^{-4}$ ve $3,54 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ve katı derişimi 1 g L⁻¹ alınarak farklı zaman aralıklarında çözelti içerisindeki bu boyar maddelerin derişimleri hesaplanarak belirlendi. Şekil 3.1a-d’ye göre adsorpsiyon için denge süresinin yaklaşık olarak 3 saat olduğu bulundu.

4.2 pH’nın Etkisi

Boyar maddelerin adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. MV, RB203, RB220 ve RG-GR boyar maddelerinin kazein yüzeyine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesine pH’nın etkisini incelemek için deneyler 18 °C’de ve 2,2-3,8 aralığında değişen pH değerlerinde gerçekleştirildi. Deneysel verilerden çözelti pH’sının artmasıyla RB220, RB203 ve RG-GR için adsorpsiyonun azaldığı fakat MV için ise arttığı gözlemlendi.



(B⁻: Anyonik boyarmadde, B⁺: Katyonik boyar maddeyi temsil ediyor)

Yukarıdaki 4.1 tepkimesine göre anyonik boyar maddelerin (RG-GR, RB203 ve RB220) azalan pH'larda kazein yüzeyi ile etkileşiminin daha fazla, 4.2 ve 4.3 tepkimesine göre katyonik bir boyar madde olan MV'in daha az olacağı söylenebilir.

4.3 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla ilişkisi adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi 18, 25, 35 ve 45°C'de bir seri izotermilerin elde edilmesiyle incelendi ve artan sıcaklık ile kazein yüzeyinde boyar madde adsorpsiyonunun arttığı görüldü.

Çizelge 3.8'de entalpi değişiminin (ΔH) pozitif olması kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, entropi değişiminin (ΔS) pozitif olması ve Gibbs enerjisi değişiminin (ΔG) negatif olması da bu işlemin istemli olduğunu göstermektedir.

4.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Bu çalışmada kazein yüzeyine boyar maddelerin (MV, RB203, RB220 ve RG-GR) adsorpsiyonuna iyon derişiminin etkisini incelemek için NaCl tuzu seçildi. Deneyler NaCl tuzunun 0,01-0,1 mol L⁻¹ derişim aralığında, 18°C'de ve pH 3'de gerçekleştirildi. Şekil 3.4'den, artan iyon şiddeti ile kazein yüzeyindeki boyar maddelerin adsorplanan miktarlarında azalma olduğu görüldü.

Bu durum birkaç şekilde açıklanabilir:

D) Şekil 1.3'den görüldüğü gibi kazein misellerinin iç kısımları hidrofobik dış kısımları ise hidrofilik yapıdadır. Hidrofobik gruplar genellikle proteinin iç kısmında bulunurlar ancak bazıları parçalar halinde protein yüzeyinde yer alabilirler. Ortama tuz eklendiğinde su kazeinin çevresinden ayrılarak hidrofobik kısımları açıkta bırakır ve ortamdaki diğer kazein molekülleri hidrofobik etkileşimleri sonucunda koagüle

olarak çökebilirler [54]. Bu durumda kazein ve boyar madde etkileşiminde temas yüzeyi ve etkileşme azalacağından adsorbe olan boyar madde miktarları da azalacaktır.

II) Çözelti ortamında Na^+ ve Cl^- iyonları boyar madde ve kazein moleküllerinden çok daha küçüktür. Bu iyonlar çözeltide kazein ve boyar madde molekülleri arasına girerek boyar maddelerin kazein yüzeyine yaklaşmasını ve etkileşmesini engelleyebilir, bu durumda adsorpsiyonu azalır.

4.5 İzoterm Analizleri

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorplayan ile adsorplanan maddenin konsantrasyonunu dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır [44].

Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi. Çizelge 3.5'de boyarmaddelerin kazein yüzeyindeki adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Bu izotermi için belirlenen korelasyon katsayılarının literatürde kabul edilebilen değerlerden küçük olması bu izotermi, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyummadığını göstermektedir.

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Çizelge 3.6'dan görüldüğü gibi korelasyon katsayılarının 0.770-0,985 aralığında yani literatürde kabul edilebilen değerlerden küçük olması kazein yüzeyinde boyar madde adsorpsiyonunun birinci derece bir reaksiyon olmadığını

göstermektedir. Ayrıca deneysel q_e ve hesaplanan q_e değerlerine baktığımızda bu değerlerin birbirlerine uzaklığı modele uygunluğu desteklememektedir. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayısının 1'e oldukça yakın olması kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon prosesi için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca Çizelge 3.7'de görüldüğü gibi deneysel q_e ve hesaplanan q_e değerlerin birbirlerine çok yakın olması ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu desteklemektedir.

4.7 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Çizelge 3.9'da adsorpsiyon mekanizmasının intrapartikül difüzyon mekanizmasına göre gerçekleştiği durum için hesaplanmış model parametreleri görülmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi MV, RB203, RB220 ve RG-GR için intrapartikül difüzyon hız sabiti (k_{int}), sırasıyla $7,0 \times 10^6$, $5,0 \times 10^6$, $7,0 \times 10^6$ ve $7,0 \times 10^6$ olarak bulundu. Çizelge 3.9'a göre kazein tarafından boyar maddelerin gideriminde korelasyon değerlerine göre intrapartikül difüzyon mekanizmasının önemli bir rol oynamadığı görülmektedir.

4.8 FT-IR Analizleri

Şekil 3.10-13'de boyar madde ve kazein etkileşimlerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 3.10'da MV'nin kazein yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik pikler 1585.27 cm^{-1} noktasında aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesine, 1364.36 cm^{-1} noktasında CH_3-N gerilmesine ve 1171.69 cm^{-1} noktasında aromatik halka $\text{C}-\text{H}$ düzlem içi eğilmesine ait piklerdir.

Şekil 3.11'de RB203'ün kazein yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik piki 1041.70 cm^{-1} noktasında $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simetrik gerilmesine ait eterik piktir.

Şekil 3.12’de gösterilen RB220’nin kazein yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik pikleri 1036.92 cm^{-1} ’de C—O gerilmesine ait eterik pik ve 1124.90 cm^{-1} ’de R_2SO_2 grubundan gelen SO_2 simetrik gerilmesine ait piklerdir.

Şekil 3.13’de gösterilen RG-GR’nin kazein yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik pikleri ise 1127.14 cm^{-1} noktasında R_2SO_2 grubundan gelen SO_2 simetrik gerilmesine, 1033.19 cm^{-1} noktasında Ar—O—R’den gelen C—O—C simetrik gerilmesine ve 731.99 cm^{-1} ’deki C—Cl gerilmesine ait piklerdir.

Spektrumlarından belli noktalarda, örneğin MV’in kazein yüzeyine adsorpsiyonunun FT-IR grafiklerinde 1585.27 cm^{-1} noktasında aromatik —C=C— gerilmesine ait karakteristik pik gibi boyar maddelere ait olan pikler, boyar madde adsorbe edilmiş kazein moleküllerinde net bir şekilde görülmektedir. Bu durum bize kazein ile boyar maddeler arasında adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan bu çalışmada özet olarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi;

- I) Adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak tüm boyar maddeler için 3 saat olduğu,
- II) Kazein yüzeyinde RB203, RB220 ve RG-GR’nin adsorplanmış miktarının artan pH ile azaldığını, MV’nin ise arttığını,
- III) Kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorplanmış miktarının artan sıcaklık ile arttığını,
- IV) Kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorplanmış miktarının artan iyon şiddeti ile azaldığını,
- V) Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumlu olmadığını,
- VI) Kazein ile boyar maddelerin arasındaki etkileşimlerin ikinci derece kinetik eşitliğe uyduğu,
- VII) Adsorpsiyon mekanizmasının kazein taneciklerinin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difüzyon mekanizmasına uymadığı bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Gökalp, H. Y., Nas, S., Certel, M., Biyokimya-1 Temel Yapılar ve Kavramlar, Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli, (2002) 5-7.
- [2] Keha, E. E., Küfrevioğlu, Ö. İ., Biyokimya, Aktif Yayın Evi, 5. Baskı, (2000).
- [3] Özcan, A., Biyomoleküller için molekül baskılanmış polimerik yapay reseptör geliştirilmesi ve biyokromatografi uygulamaları, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, (2007).
- [4] Demirbaş, Ö., Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [5] Akgöl, S., Bereli, N., Denizli, A., “Magnetic Dye Affinity Beads for the Adsorption of b-Casein”, *Macromol. Biosci.*, **5**, (2005) 786-794.
- [6] Home, D., S., “Casein structure, self-assembly and gelation”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **7**, (2002) 456-461.
- [7] Avşar, A., Ulusoy, A., T., Çetin, B., Kazein içerikli besinler ve dental ürünler, Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Erzurum, (2011) 24-31.
- [8] Van Der Zee, F. P., Anaerobic azo dye reduction, Doktora Tezi, Wageningen Üniversitesi, Wageningen, Hollanda, (2002).
- [9] Karataş, M., Tekstil boyalı atıksuların biyolojik arıtımı, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konya, (2008).
- [10] Ekinci, İ., Bir tekstil boyası olan poly R-478’in streptomisetler ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin, (2007).
- [11] Özdemir, F., A., Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2008).

- [12] Bakır, M., Kalsiyum alginatta immobilize edilen termofil phormidium sp. ile boya giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Ankara, (2006).
- [13] Çaylak, E., Ucuz adsorban kullanımıyla sulardan CR(VI), fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, İzmir, (2007).
- [14] Kuruloğlu, H., E., Aspergillus oryzae ile procion blau boyarmaddesinin renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, (2006).
- [15] Pekkuş, H., Talaşın yüzey özelliklerinin boyarmadde adsorpsiyonu ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Diyarbakır, (2006).
- [16] Nas, M., Z., Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Gebze, (2006).
- [17] Başer, İ., İnancı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, (1990).
- [18] Rys, P., Zollinger, H., Fundamentals of The Chemistry and Applications of Dyes, Willey, London, (1972).
- [19] Özcan, Y., Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1984).
- [20] Mercimek, H., A., Trametes versicolor'ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Ana Bilim Dalı, Adana, (2007).
- [21] Kaykioğlu, G., Debik, E., "Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes", Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, (2006) 59-68.
- [22] Yılmaz, N., Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas, (2007).

- [23] Oğuz, A., Yüksek fırın cürufu ve kazanaltı külünün asidik boyar maddelerin gideriminin de kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Zonguldak, (2008).
- [24] Ekizoğlu, D., Demir III (Fe+3), Demir II (Fe+2), Bakır II (Cu+2), Seryum IV (Ce+4) iyonları ve bu iyonların karşımı ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında azo boya çözeltisinin heterojen foto oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze, (2008).
- [25] Başbuğ, M., Bentonit ve ponza ile sulu çözeltilerden ve tekstil atıksuyundan boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta, (2008).
- [26] Pellegrini, R., Peralto-Zamora, P., de Andrade, A.R., Reyes, J., Duran, N., “Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes”, Applied Catal B-environ, 22, (1999) 83-90.
- [27] Tarım, Y., Organik kökenli tekstil boyalarının sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında Trametes Troglitii'nin kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Kırıkkale, (2005).
- [28] Perrich, J., R., Activated carbon adsorption for waste water treatment, CRS pres, USA, Florida, (1981).
- [29] Brasquet, C., Roussy, J., Subrenat, E., Le Cloirec, P., “Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics”, Environ. Technol, 17/11, (1996) 1245-1252.
- [30] Akyol, A., B., Reaktif tekstil boyası içeren atık suların biyolojik yöntemlerle arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Kırıkkale, (2008).
- [31] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara, (2007).
- [32] Crini, G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal”, Bioresource Technology, 97, (2005) 1061-1085.

- [33] Marquez, M., C., Costa, C., “Biomassconcentration in pact process”, *Wat. Res.*, 30/9, (1996) 2079-2085.
- [34] Balcı, B., Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana, (2007).
- [35] Bilir, M., H., Yerfıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve remazol brilliant blue r'nin adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Kilis, (2009).
- [36] Wang, S., Li, H., “Kinetik modelling and mechanism of dye adsorption unburned carbon”, *Dyes and Pigments*, 72, (2007) 308-314.
- [37] Erkurt, F., E., Reaktif boyarmaddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana, (2006).
- [38] Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., “The reused of dried activated sludge for adsorption of reactive dye”, *J. Of Hazardous Materials*, 134, (2006) 190-196.
- [39] Bütün, M., Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestanesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara, (2006).
- [40] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE symp. Ser.* 73, (1976) 91-98.
- [41] Lagergren, S., and Svenska, B.K., “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”, *Veternskapsakad Handlingar*, 24/4, (1898) 1-39.
- [42] Ho, Y.S., McKay, G., “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, *Chem. Eng. J.*, 70, (1998) 115-124.
- [43] Karadağ, A., Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [44] Kılıç, M., Kurşun(2) ve civa (2) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta, (2004).

- [45] Kalay, B., Sulu çözeltilerden Cu+2 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [46] Özdemir, Y., Katyonik boyarmaddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [47] Aldatmaz, A., Bazı killerin çözelti ortamında yağ asitlerini adsorplama kapasiteleri, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Van, (2006).
- [48] Nalbant, İ., Çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu ile boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, (2006).
- [49] Mısırlı, T., Kömür madeni atıklarından elde edilen adsorbentlerle boyarmadde ve pestisit uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2004).
- [50] http://www.guidechem.com/product/search_reactive+blue+203-p1.html
(07.03.2011)
- [51] http://www.guidechem.com/product/search_reactive+blue+220-p1.html
(07.03.2011)
- [52] Klimiuk, E., Filipkowska, U., Wojtasz-Pajak, A., "The effect of the pH and chitin preparation on adsorption of reactive dyes", Polish Journal of Environmental Studies, 12/5, (2003) 575-588.
- [53] Yeniova, H., Kompozit yakıtlarda polimerizasyon kinetiğine katkı maddelerinin etkisi, BAP, 2000.07.05.042, Ankara, (2003).
- [54] <http://biyokure.org/protein-cokturme-yontemleri/152> (10.09.2011)