

**KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASTRAZON KIRMIZISI VE ASTRAZON MAVİSİNİN TİCARİ AKTİF  
KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON PROSESİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**ADEM BALCI**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. METİN AÇIKYILDIZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**AĞUSTOS 2018**  
**KİLİS**

## TEZ ONAYI

Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ danışmanlığında, Adem BALCI tarafından hazırlanan “Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu” adlı tez çalışması 02/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

| Üyeler        | Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)   | İmza |
|---------------|---|------|
| <b>Başkan</b> | Doç. Dr. Fatih DENİZ<br>(Harran Üniversitesi, Bozova Meslek Yüksekokulu,<br>Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü Programı)              |      |
| <b>Üye</b>    | Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ<br>(Kilis 7 Aralık Üniversitesi, M.R. Eğitim Fakültesi,<br>Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü) |      |
| <b>Üye</b>    | Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN<br>(Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi,<br>Makine Mühendisliği Bölümü)      |      |

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../2018 tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No: .....

Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEDE  
Enstitü Müdürü V.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu**

Adem BALCI

Kilis 7 Aralık Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

**Yıl 2018**

**Sayfa:75**

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katyonik boyar maddeler Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin sulu çözeltiden ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorplanan boya miktarı üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi, adsorbent dozu ve pH gibi parametrelerin etkisi Taguchi deney dizaynı kullanılarak test edilmiştir.

Her iki boya için de 300 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu, 180 dakika temas süresiyle, pH=9, 313 K'de, 170 rpm karıştırma hızında ve 0,05 g/100 mL adsorbent dozuyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorplanan boya miktarının ve hesaplanmış Sinyal/Gürültü (S/N) oranının en büyük değerler olduğu belirlenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modelleriyle yüksekçe uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Langmuir modeline dayalı olarak, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri astrazon mavisi ve kırmızısı için sırasıyla 590,3 ve 372,4 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, her iki boyanın aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun negatif Gibbs serbest enerji değişimine, pozitif adsorpsiyon entalpi ve pozitif adsorpsiyon entropisine sahip olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Astrazon mavisi, astrazon kırmızısı, adsorpsiyon, aktif karbon, izoterm modelleri

## ABSTRACT

MSc Thesis

### **The Adsorption of Astrazon Red and Astrazon Blue onto Commercial Activated Carbon and Optimization of Adsorption Process**

Adem Balcı

Kilis 7 Aralık University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

**Year: 2018**

**Page: 75**

In this study, the adsorption of astrazon red and astrazon blue which are cationic dyes commonly used in textile industry from aqueous solution onto commercial activated carbon has been investigated. The effect of the parameters such as initial dye concentration, temperature, string speed, contact time, adsorbent dosage, and pH on adsorbed dye amount has been tested by used Taguchi experimental design.

It was identified that the maximum adsorbed dye amount and highest calculated signal/noise ratio had been obtained in adsorption experiments which were performed with 300 mg/L initial dye concentration, 180 min contact time, pH=9, 313 K, 170 rpm stirring speed, and 0.05/100 mL adsorbent dosage for both dyes too. It was found that the experimental data fit well to Langmuir and Redlich-Peterson isotherm models. On the basis of Langmuir model, the maximum adsorption capacities were calculated as 590.3 and 372.4 mg g<sup>-1</sup> for astrazon blue and astrazon red, respectively. In addition, it was determined that the adsorption of both dyes onto activated carbon surface have negative the change in Gibbs free energy, positive adsorption enthalpy and positive adsorption entropy.

**Key Words:** Astrazon blue, astrazon red, adsorption, activated carbon, isotherm models

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca yardımlarını esirgemeyen, bilgi, beceri ve tecrübesinden yararlandığım, bu zorlu dönem boyunca sabır ve hoşgörü içinde çalışmalarımızı sürdürdüğümüz, hayatımda duruşu, samimiyeti ve insancıl yaklaşımıyla örnek aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ'a,

Deneysel tasarım, sonuçların değerlendirilmesi ve yorumlanması aşamalarında büyük katkı sunan Sayın Doç. Dr. Fatih DENİZ'e,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimin süresince çalışmalarımın her aşamasında bilgisine ve deneyimine başvurduğum, yol gösteren, yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen, hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN'a,

Bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan sevgili aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Adem BALCI

Kilis, Ağustos 2018

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| $\mu\text{mol}$ | Mikromol         |
| Å               | Angstrom         |
| kJ              | Kilojoule        |
| kcal            | Kilokalori       |
| L               | Litre            |
| mg              | Miligram         |
| mL              | Mililitre        |
| ppm             | Milyonda bir     |
| nm              | Nanometre        |
| °C              | Santigrat derece |

### KISALTMALAR

|                  |   |
|------------------|---|
| BET              | Brunauer-Emmett-Teller                  |
| XRD              | X-Işını Kırınımı                        |
| FTIR             | Fourier Dönüşümlü Infrared              |
| XRF              | X-Işını Floresans                       |
| SEM              | Taramalı Elektron Mikroskobu            |
| HPLC             | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| BOİ              | Biyolojik Oksijen İhtiyacı              |
| C.I              | Renk İndeksi                            |
| RSM              | Yanıt Yüzey Yöntemi                     |
| KOİ              | Kimyasal Oksijen İhtiyacı               |
| S/N oranı        | Sinyal/Gürültü Oranı                    |
| $q_{\text{teo}}$ | Teorik Adsorplanan Boya Miktarı         |
| $q_{\text{den}}$ | Deneyel Adsorplanan Boya Miktarı        |
| SD               | Serbestlik Derecesi                     |
| AKT              | Ardışık Kareler Toplamı                 |
| DKT              | Düzeltilmiş Kareler Toplamı             |
| DKO              | Düzeltilmiş Kareler Ortalaması          |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1. Organik ve inorganik boyarmaddelerin toplam üretim miktarı.....   | 10 |
| Şekil 1.2. Atık su arıtımında kullanılan aerobik ve anaerobik yöntemler için temel farklılıklar.....                                 | 14 |
| Şekil 3.1. Astrazon mavisini oluşturan C.I. Basic Blue 159'un (a) ve C.I. Basic Blue 3'ün (b) kimyasal yapısı.....                   | 40 |
| Şekil 3.2. Astrazon mavisinin absorpsiyon spektrumu.....   | 41 |
| Şekil 3.3. Astrazon mavisi için kalibrasyon eğrisi.....  | 41 |
| Şekil 3.4. Astrazon kırmızısının kimyasal yapısı .....   | 42 |
| Şekil 3.5. Astrazon kırmızısının absorpsiyon spektrumu .....   | 43 |
| Şekil 3.6. Astrazon kırmızısının kalibrasyon eğrisi.....   | 44 |
| Şekil 4.1. Astrazon mavisi için deneysel parametrelerin standartlaştırılmış etkilerini gösteren Pareto grafiği .....                 | 55 |
| Şekil 4.2. Astrazon kırmızısı için deneysel parametrelerin standartlaştırılmış etkilerini gösteren Pareto grafiği .....              | 56 |
| Şekil 4.3. Deneysel parametrelerin adsorplanan astrazon mavisi miktarına .....   | 57 |
| Şekil 4.4. Deneysel parametrelerin adsorplanan astrazon kırmızısı miktarına etkisi .....   | 58 |
| Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda astrazon mavisinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon izotermi .....    | 59 |
| Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda astrazon kırmızısının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon izotermi ..... | 60 |
| Şekil 4.7. Astrazon mavisi ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline uyumu.....              | 62 |
| Şekil 4.8. Astrazon kırmızısı ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline uyumu.....           | 62 |
| Şekil 4.9. Astrazon mavisi ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson izoterm modeline uyumu.....      | 63 |
| Şekil 4.10. Astrazon kırmızısı ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson izoterm modeline uyumu.....  | 63 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| <b>Çizelge 1.1.</b> Organik boyaların renkleri ve absorplanan ışığın dalga boyu arasındaki ilişki.....   | 4  |
| <b>Çizelge 1.2.</b> Boyaların kimyasal türlerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılması   | 6  |
| <b>Çizelge 3.1.</b> Astrazon kırmızısının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....   | 42 |
| <b>Çizelge 3.2.</b> Deneysel dikkate alınan faktörler ve seviyeleri .....  | 45 |
| <b>Çizelge 3.3.</b> Aktif karbon yüzeyine boyar madde adsorpsiyonu için Taguchi dizaynı ..   | 46 |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Astrazon mavisi adsorpsiyonunun optimizasyonu için kullanılan Taguchi dizayn matrisi, deneysel sonuçlar ve elde edilen S/N değerleri.....      | 49 |
| <b>Çizelge 4.2.</b> Astrazon kırmızısı adsorpsiyonunun optimizasyonu için kullanılan Taguchi dizayn matrisi, deneysel sonuçlar ve elde edilen S/N değerleri.....   | 50 |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon mavisi adsorpsiyonu için elde edilen S/N oranları .....   | 51 |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen S/N oranları .....  | 51 |
| <b>Çizelge 4.5.</b> Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon mavisi adsorpsiyonu için elde edilen $q_{ort}$ değerleri.....   | 52 |
| <b>Çizelge 4.6.</b> Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen $q_{ort}$ değerleri.....                                      | 52 |
| <b>Çizelge 4.7.</b> Adsorplanan astrazon mavisi miktarı için varyans analizi (ANOVA) .....   | 53 |
| <b>Çizelge 4.8.</b> Adsorplanan astrazon kırmızısı miktarı için varyans analizi (ANOVA)....  | 53 |
| <b>Çizelge 4.9.</b> Astrazon mavisi adsorpsiyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen optimum koşullar, teorik ve deneysel q değerleri .....                        | 54 |
| <b>Çizelge 4.10.</b> Astrazon kırmızısı adsorpsiyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen optimum koşullar, teorik ve deneysel q değerleri .....                    | 54 |
| <b>Çizelge 4.11.</b> Deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline uyumu ve bu model için elde edilen sabit parametreler.....                          | 61 |
| <b>Çizelge 4.12.</b> Deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson modeline uyumu ve bu model için elde edilen sabit parametreler.....                  | 64 |
| <b>Çizelge 4.13.</b> Adsorpsiyon sistemi için hesaplanan termodinamik nicelikler .....   | 65 |
| <b>Çizelge 5.1.</b> Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının sulu çözeltiden giderimi için kullanılan bazı adsorbentler ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ..... | 67 |



## İÇİNDEKİLER

|  |            |
|--|------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>i</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>ii</b>  |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....  | <b>iii</b> |
| <b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....                           | <b>iv</b>  |
| <b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....                                  | <b>v</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....                                   | <b>vi</b>  |
| <b>1.GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>   |
| 1.1. Çevre sorunları .....                                     | 1          |
| 1.2. Boyalar ve Pigmentler.....                                | 3          |
| 1.2.1. Boyaların Tarihi Gelişimi .....                         | 4          |
| 1.2.2. Doğal Boyalar .....                                     | 5          |
| 1.2.3. Boyaların Sınıflandırılması .....                       | 6          |
| 1.2.3.1. Asit Boyalar .....                                    | 8          |
| 1.2.3.2. Doğrudan Boyalar .....                                | 8          |
| 1.2.3.3. Azoik boyalar .....                                   | 8          |
| 1.2.3.4. Dispers boyalar.....                                  | 8          |
| 1.2.3.5. Kükürt boyaları. ....                                 | 8          |
| 1.2.3.6. Vat boyaları.....                                     | 9          |
| 1.2.3.7. Katyonik (bazik) boyalar.....                         | 9          |
| 1.2.3.8. Solvent boyalar.....                                  | 9          |
| 1.2.3.9. Reaktif Boyalar .....                                 | 9          |
| 1.2.4. Boyaların Uzaklaştırılmasına Yönelik Teknolojiler. .... | 10         |
| 1.2.4.1. Kimyasal Yöntemler .....                              | 12         |
| 1.2.4.2. Biyolojik yöntemler .....                             | 13         |
| 1.2.4.2.1. Aerobik ve anaerobik bozunma .....                  | 14         |
| 1.2.4.3. Fiziksel Yöntemler .....                              | 15         |
| 1.2.4.3.1. Membran filtrasyonu .....                           | 16         |
| 1.2.4.3.2. İyon değişimi.....                                  | 16         |
| 1.2.4.3.3. Işıkla muamele .....                                | 17         |
| 1.2.4.3.4. Elektrokinetik koagülasyon.....                     | 17         |
| 1.3. Adsorpsiyon .....   | 17         |
| 1.3.1. Adsorpsiyon Tarihi .....                                | 18         |
| 1.3.2. Adsorbentler .....                                      | 19         |
| 1.3.2.1. Aktif Karbon .....                                    | 20         |

|  |           |
|--|-----------|
| 1.3.2.1.1. Aktif Karbon Özellikleri .....                      | 20        |
| 1.3.2.1.2. Aktif Karbonun Üretimi.....                         | 22        |
| 1.3.2.1.3. Aktif Karbon Kullanım Alanları .....                | 22        |
| 1.3.3. Adsorpsiyon Türleri .....                               | 23        |
| 1.3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon.....                             | 23        |
| 1.3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....                             | 23        |
| 1.3.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                  | 24        |
| 1.3.4.1. Adsorbentın yüzey alanı.....                          | 24        |
| 1.3.4.2. Adsorbentın por yapısı .....                          | 24        |
| 1.3.4.3. Başlangıç Adsorbat Derişimi .....                     | 25        |
| 1.3.4.4. Adsorbatın çözünürlüğü.....                           | 25        |
| 1.3.4.5. Adsorbentın Tanecik Boyutu .....                      | 25        |
| 1.3.4.6. Temas Süresi .....                                    | 26        |
| 1.3.4.7. pH.....   | 26        |
| 1.3.4.8. Sıcaklık.....   | 26        |
| 1.4. Adsorpsiyon İzotermleri.....                              | 27        |
| 1.4.1 Langmuir İzotermi .....                                  | 27        |
| 1.4.2. Freundlich İzotermi.....                                | 29        |
| 1.4.3. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) İzotermi .....          | 29        |
| 1.4.4.Redlich-Peterson İzotermi.....                           | 30        |
| 1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....                           | 31        |
| <b>2.KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>                                 | <b>32</b> |
| <b>3.MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                               | <b>40</b> |
| 3.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler .....                 | 40        |
| 3.1.1. Astrazon Mavisi .....                                   | 40        |
| 3.1.2. Astrazon Kırmızısı .....                                | 42        |
| 3.2. Çalışmada Kullanılan Adsorbent .....                      | 44        |
| 3.3. Metot .....   | 45        |
| 3.3.1. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması .....            | 45        |
| 3.3.2. Deneysel Tasarım ve Adsorpsiyon Deneyleri.....          | 45        |
| <b>4. BULGULAR .....</b>                                       | <b>48</b> |
| 4.1. Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu .....               | 48        |
| 4.2. Sıcaklığın Etkisi .....                                   | 59        |
| 4.3. İzoterm Modellerine Uyum ve Termodinamik Nicelikler ..... | 61        |
| <b>5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>                           | <b>66</b> |
| <b>6. KAYNAKLAR .....</b>                                      | <b>68</b> |

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Çevre sorunları

Çevre sorunları, hiç şüphesiz günümüz dünyasının en önemli problemlerinin başında gelmektedir. Bununla birlikte temiz su kaynaklarının yetersizliği ve sağlıklı içme suyuna ulaşımdaki güçlükler en önemli çevre sorunlarından biridir (Bauer *ve ark.* 1999; Açıkyıldız, 2011).

Su, yeryüzünün yaklaşık dörtte üçünü kaplayan ve doğada en bol bulunan maddelerden biridir. Yeryüzündeki toplam su miktarının ( $1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ ) yaklaşık % 97'si okyanus ve diğer tuzlu sularda bulunur ve tüketim için uygun değildir. Dünyadaki suyun %2'sinden fazlası kutuplardaki buzullarda, atmosferde ve nem olarak toprakta bulunur. Yeryüzünde düzenli olarak dağılmamış olmakla birlikte yer altı su kaynaklarında, nehirlerde ve göllerde evsel, endüstriyel ve zirai kullanım için uygun su miktarı yeryüzündeki toplam suyun % 0,62'si kadardır (Srinivas, 2008).

Katı, sıvı ya da gaz formundaki büyük miktarda atık endüstriyel üretim, tarımsal faaliyetler ve kentleşme sonucu çevreye salınmaktadır. Bu atıkların önemli bir kısmını ise canlı yaşamını tehdit edecek nitelikte tehlikeli atıklar oluşturmaktadır. Bu atıkların çevreye kontrollü bir şekilde salınımını ve bu atıklara karşı alınacak önlemleri konu alan çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Tehlikeli atıklar, atık sulardaki yaygın kirleticiler olup çoğu kanserojen ve/veya toksiktir (Crini, 2005).

Geçen yüzyılın sonunda çevre kirliliği konusunun yeniden değerlendirilmesi, ilaçlar, dezenfektanlar, görüntüleme ajanları, çamaşır deterjanları, yüzey aktif maddeler, pestisitler, boyalar, koruyucular, gıda katkı maddeleri, kişisel bakım ürünleri gibi kimya ve ilaç endüstrisi tarafından salınan atıkların çevre ve insan sağlığı için küresel ölçekte ciddi bir tehdit oluşturduğunu ortaya koymuştur (Grassi *ve ark.*, 2012).

Organik bileşiklerin doğal sularda giderek artan miktarda birikimi çoğunlukla organik sentez ve proseslere yönelik kimyasal teknolojilerin gelişmesinin bir sonucudur. Nüfus artışı ve kentsel alanların genişlemesi, özellikle doğal kaynakların sınırlı olduğu bölgelerdeki su kaynakları üzerindeki olumsuz etkileri artırmıştır. Günümüzde su kullanımı veya suyun yeniden kullanımı, çözüme ihtiyacı olan önemli bir konudur.

Nüfus artışı, atık su miktarında önemli artışa neden olmakta ve bu da atık su arıtımı için etkili ve düşük maliyetli teknolojilerin geliştirilmesini acil bir zorunluluk haline getirmektedir (Segneanu *ve ark.*, 2013).

Özellikle büyük miktarda boya kimyasalını içeren tekstil endüstrisi atıkları ciddi su kirliliğine neden olabilir. Ayrıca, organik boyalar geniş bir endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle, çevreye verilmeden önce atık suyun boya konsantrasyonunun düşürülmesi oldukça önemlidir. Boya, organik madde, ağartıcı ve tuz içeren tekstil atık sularının doğal su kaynaklarına boşaltılması tatlı suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Atık sulardaki boyalar ışık geçirgenliğini önemli ölçüde düşürmesinin yanında ısı ve ışık kararlılığı yüksek olup mikroorganizmalar için oldukça toksiktir (Jaafar, 2006).

Doğrudan veya dolaylı olarak sudaki organizmaların gelişimine etkileyen boyalar çevre açısından zararlı kabul edilmektedir. Günümüzde bu kirleticilerin yeraltı suları, nehirleri ve göller üzerindeki etkisi konusunda giderek artan bir farkındalık oluşmuştur (Fernandez *ve ark.*, 2010; Akpan ve Hameed, 2009; Kümmerer, 2009).

Fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal metotlar gibi çeşitli atık su arıtma yöntemleri yaygın olarak kullanılmasına rağmen son yıllarda mantar, bakteri ve alg gibi bazı mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik metotlarla atık su arıtımına odaklanmış çok sayıda araştırma bulunmaktadır (Srinivasan ve Viraraghavan, 2001).

Renk verici maddeler boya, kâğıt, deri ya da tekstil ürünler gibi substratlara renk verebilen maddelerdir. Boya ve pigmentler herhangi bir şeyin rengini değiştirmek veya renk vermek için kullanılan en önemli boyarmaddelerdir (Gürses *ve ark.*, 2016). Boyalar (dyes), boyama prosesi boyunca uygulama ortamında ki genellikle sulu ortamda mutlaka çözünebilir olmalıdır. Aynı zamanda boyanacak materyalle uyumlu ve sulu çözüldükten adsorplanabilir olmalıdır. Öte yandan pigmentler uygulama ortamında çözünmeyen partiküllerden oluşan boyarmaddelerdir (Broadbent, 2001). Boya ve pigmentler tekstil, farmakoloji, gıda, kozmetik, plastik, boya, mürekkep, fotoğraf ve kâğıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerdir.

## 1.2. Boyalar ve Pigmentler

Boya (Paint) uygulamadan sonra opak bir katı film haline dönüştürülen ince tabaka halinde alt tabakaya uygulanmak üzere tasarlanmış herhangi bir sıvı, sıvılaştırılabilir ya da macun bileşimi olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım günlük hayatta inşaat sektöründe koruma, dekorasyon veya tanımlama için veya yüzey düzensizliklerinin giderilmesi, gizlenmesi, ışık ve ısının modifikasyonu gibi fonksiyonel amaçlarla kullanılan boya terimini karşılamaktadır. Hem boyalar hem de pigmentler tarih boyunca renk sağlamak amacıyla kullanılan önemli kimyasal ürünlerdir. Boya ve pigment arasındaki en önemli fark boyaların su ve/veya organik çözücülerde çözünür olması ve böylece moleküler düzeyde dispers olabilmeleri oysa pigmentlerin herhangi bir çözücüde çözünmeden partiküller halinde dispers olmalarıdır. Ayrıca boyalar, geleneksel pigmentlere göre daha parlak renkler sağlarken ışık kararlılıkları ve kalıcılıkları daha düşüktür (Rothon, 2012).

Genel olarak renkli madde olarak tanımlanan boya (dye), substrata tutunacak kadar afiniteye sahip olmalı veya kalıcı renkli görünüşü sağlamak için boyanacak malzemeye sabitlenmelidir, ancak tüm renkli maddeler boya değildir (Chatwal, 2009). Pek çok organik maddenin aksine boyalar özel renklere sahiptir, en az bir kromofor grup ve konjuge sistem içerir, elektronların rezonansı söz konusudur ve görünür bölgede (400-700 nm) ışığı absorplar (Gürses ve ark., 2016). Organik boyaların renkleri ve absorplanan ışığın dalga boyu arasındaki ilişki Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir.

Genellikle sulu çözeltilerdeki küçük bir miktar boya yüksek molar absorptivite katsayısından dolayı canlı renkler üretebilir. Renk, spektrofotometre (görünür spektrum), kromatografi (genellikle HPLC) ve yüksek performans kapiler elektroforez yardımıyla nicel hale dönüştürülebilir (Pereira ve Alves, 2012).

**Çizelge 1.1.** Organik boyaların renkleri ve absorplanan ışığın dalga boyu arasındaki ilişki

| <b>Dalga Boyu Aralığı</b> | <b>Absorplanan Renk</b> | <b>Gözlenen Renk</b> |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| 400–435                   | Menekşe                 | Sarı -Yeşil          |
| 435–480                   | Mavi                    | Sarı                 |
| 480–490                   | Yeşil -Mavi             | Turuncu              |
| 490–500                   | Mavi-Yeşil              | Kırmızı              |
| 500–560                   | Yeşil                   | Mor                  |
| 560–580                   | Sarı-Yeşil              | Menekşe              |
| 580–595                   | Sarı                    | Mavi                 |
| 595–605                   | Turuncu                 | Yeşil - Mavi         |
| 605–700                   | Kırmızı                 | Mavi - Yeşil         |

### **1.2.1.Boyaların Tarihi Gelişimi**

İnsanlar çok uzun zaman önce; belirli bitkilerin kök, yaprak veya kabuklarından boyaların sıvı formda saflaştırılarak elde edilebileceğini keşfetti ve daha sonra bu boyaları tekstil ürünlerini renklendirmek için kullandı. İnsanoğlu bu yöntemi kıyafetleri, mutfak eşyalarını, hatta vücutlarını dini ve fonksiyonel bir araç olarak dekore etmek için kullanmışlardır. Bulunan kayıtlar ve kumaş örnekleri karmaşık boyama uygulamalarının 5000 yıl öncesinden yapıldığını göstermektedir. Belli renk tonları tarihi önem taşır ve toplumsal duruşu ifade eder. Kabuklu deniz ürünlerinin havaya maruz kaldığında oksidasyona uğrayan berrak salgılarından yapılan boya, kırmızıdan turkuaz mavisine kadar farklı renkler üretmek için kullanılmıştır. Üretimi oldukça zor olan bu boya yalnızca en iyi giysiler üzerinde uygulanmış ve dolayısıyla aristokrasi ve imtiyaz göstergesi olarak kullanılmıştır (Belfer, 1973). Geçen yüzyılın ortalarına kadar boyaların çoğu bitkisel veya hayvansal kaynaklardan uzun ve detaylı işlemlerden geçirilerek elde edilmekteydi. Eski Mısır hiyerogliflerinde, doğal boyaların ekstraksiyonu ve bunların boyamadaki uygulamaları hakkında kapsamlı bilgiler yer almaktadır (Gürses ve ark., 2016). Geçmişte boya üretmek için yalnızca organik maddeler kullanılırken bugün, tekstil ürünlerin boyanması için çok daha fazla seçenek ve farklı yöntem bulunmaktadır. Günümüz yöntemleri yüksek verimliliği esas almakla

birlikte kullanılan kimyasalların çevreye zararlı olup olmadığı sorusu da araştırılmaktadır.

İlk sentetik boya, 1856 yılında Sir William Perkin tarafından keşfedilen leylak rengi bir boyadır. Bu keşif bu alanda birçok bilimsel gelişmeye ve sentetik boyaların geliştirilmesine yol açtı (Goetz, 2008).

Boya endüstrisi başlangıçta bir boyanın rengini belirleyen atomların dizilişiyle ilgili asıl fonksiyonel grupların keşfedilmesine dayanmaktaydı. Esasen, bir veya iki önemli istisna dışında, bugün kullanılan tüm boya türleri 1800'lü yıllarda keşfedilmiştir. 1954'te reaktif boyaların keşfi ve ardından 1956 yılında piyasaya sürülmesi pamuğun boyanmasında önemli bir kırılma noktası olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte reaktif boyalarla ilgili yoğun araştırmalar sonraki yirmi yıl boyunca devam etmiş ve bu gelişim bugün de hala sürmektedir. 1970'lerin başında, boya fiyatlarında ciddi bir artışa neden olan petrol krizi, hem imalat süreçlerinin verimliliğinin artırılması hem de antrakinon gibi renksel olarak zayıf boyar maddeler yerine (heterosiklik) azo ve benzodifuranon gibi güçlü boyar maddeler kullanılarak düşük maliyetli boyaların üretimi için itici bir güç oluşturmuştur (Hunger, 2007).

### **1.2.2.Doğal Boyalar**

Bitkiler, hayvanlar ve minerallerden elde edilen doğal boyaların, kumaş, deri, yün, ipek ve pamuk gibi doğal elyafların boyanmasında, gıda katkı maddesi olarak ve kozmetik ürünlerde kullanımı antik çağlardan beri bilinmekte olup bu boyalar minimum çevresel etkileriyle yenilenebilir ve sürdürülebilir biyolojik kaynaklı ürünlerdir (Shahid *ve ark.*, 2013).

Ayrıca doğal boyaların, boyaya duyarlı güneş pillerinde, doku boyamada, pH indikatörü olarak ve bazı diğer yeni alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Son on yıldır doğal boya uygulamalarının farklı yönleri büyük ilgi çekmekte ve bu alandaki kapsamlı araştırma ve geliştirme faaliyetleri dünya çapında sürmektedir (Gürses *ve ark.*, 2016).

### 1.2.3. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar kimyasal yapılarına, kullanım alanlarına ve uygulama metotlarına göre sınıflandırılabilir. Boyaların kimyasal yapıları dikkate alındığında oldukça farklı gruplar ortaya çıkabilir (Chatwal, 2009). Boyaların sınıflandırılmasındaki en uygun sistem pek çok avantajından dolayı kimyasal yapılarına göre sınıflandırmaktır. İlkönce boyaların ait olduğu karakteristik özellikler taşıyan bir grup belirlenir, örneğin azo boyalar ve antrakinon boyalar gibi. İkinci olarak bir takım kontrol edilebilir kimyasal grup bulunmaktadır. En önemlisi de hem sentetik boya uzmanları ve kullanıcıları tarafından en çok kullanılan sınıflandırmadır (Hunger, 2007).

Boyalarda renk indeksi dikkate alınarak uygulama alanlarına göre sınıflandırılması (C.I) ana substratları, uygulama yöntemlerini ve her uygulama sınıfı için temsili kimyasal türleri içeren Çizelge 1.2'de gösterilmiştir. Çizelge 1.2'de gösterilmemesine rağmen boyalar aynı zamanda medikal, elektronik ve dijital püskürtme baskı teknolojileri gibi yüksek teknoloji uygulamalarında da kullanılır (Hunger, 2007; Gregory, 1991).

**Çizelge 1.2.** Boyaların kimyasal türlerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Ejder Korucu ve ark., 2015)

| Sınıf                          | Temel Substratlar  | Uygulama Metodu  | Kimyasal Türler  |
|--------------------------------|--|--|--|
| Asit                           | Naylon, yün, ipek, kâğıt, mürekkep ve deri                         | Genellikle nötral banyolardan asidik banyolara kadar farklı şartlarda              | Azo, Antrakinon, Trifenilmetan, Azin, Ksantan, Nitro ve Nitrozo  |
| Azoik Bileşenler ve Bileşimler | Pamuk, suni ipek, selüloz asetat, polyester                        | Bağlantı bileşeniyle muamele edilmiş elyaf ve kararlı bir diazonyum tuzu çözeltisi | Azo  |
| Bazik                          | Kâğıt, poliakrilonitril, modifiye naylon, polyester ve mürekkepler | Asidik banyolardan   | Siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksantan, akridin, oksazin, and antrakinon |
| Doğrudan                       | Pamuk, suni ipek, kâğıt, deri ve naylon                            | İlave elektrolit içeren nötral ya da kısmen bazik banyolardan                      | azo, fitalosiyenin, stilben ve oksazin   |



**Çizelge 1.2 (Devam)**

|                        |  |  |  |
|------------------------|--|--|--|
| Mordan                 | Yün, deri ve anodize alüminyum   | Krom tuzları ile birlikte uygulanır  | azo ve antrakinon  |
| Dispers                | Polyester, poliamit, asetat, akrilik ve plastikler   | Sıklıkla yüksek sıcaklıklarda suda çok iyi dispers edilerek uygulanır/Basınç veya düşük sıcaklık taşıyıcı metotlarında boya kumaş üzerine dolgulanarak fırınlanır veya sıcaklıkla bağlanır | azo, antrakinon, stiril, nitro ve benzodifuranon           |
| Floresan parlaticılar  | Sabun ve deterjanlar, Tüm elyaflar, yağlar, boyalar ve plastikler                                    | Çözeltilen, dispersiyon ya da süspansiyon  | stilben, pirazoller, kumarin ve naftilamitler              |
| Gıda, ilaç ve kozmetik | Gıda maddeleri, ilaçlar ve kozmetik ürünler  |  | azo, antrakinon, karotenoit ve triarilmetan                |
| Oksidasyon bazları     | Saç, kürk ve pamuk   | Aromatik aminler ve fenoller substrat üzerinde oksitlenir  | Anilin siyahı ve belirsiz yapılar                          |
| Reaktif                | Pamuk, yün, ipek ve naylon   | Isı ve pH'ın (bazik) etkisiyle boyadaki reaktif merkezler, elyaf üzerindeki fonksiyonel grupla reaksiyona girerek kovalent bağlanma gerçekleşir  | azo, antrakinon, fitalosiyanın, formazan, oksazin ve bazik |
| Çözücü                 | Plastikler, benzin, cilalar, vernikler, mürekkepler, bitkisel yağlar, mobil yağlar ve mumsu maddeler | Substratta çözünme   | azo, trifenilmetan, antrakinon ve fitalosiyanın            |
| Sülfür                 | Pamuk ve suni ipek   | Aromatik substratlar sodyum sülfitle kaplanır ve elyaf üzerinde kükürt içeren çözünmeyen ürünler oluşturmak için yeniden oksidize edilir   | Belirsiz yapılar   |
| Vat                    | Pamuk, suni ipek ve yün  | Suda çözünmeyen boyalar sodyum hidrojen sülfitle indirgenerek çözünürleştirilir ve daha sonra elyaf üzerine gönderilerek yeniden oksitlenir  | Polisiklikkinonları içeren antrakinonlar ve indigoitler    |

**1.2.3.1. Asit Boyalar:** Suda iyi çözünen anyonik boyalardır ve naylon, yün, ipek ve modifiye akriliklerin boyanması için kullanılmaktadır. Ayrıca kâğıt, deri, yazıcılar, gıda ve kozmetik gibi diğer bazı alanlarda da kullanımlarına rastlanmaktadır.

**1.2.3.2. Doğrudan Boyalar:** Suda çözünebilen anyonik boyalardır. Selülozik fiberlere karşı gösterdikleri yüksek ilgi elektrolit varlığında bu boyalarla sulu çözeltiden boyama yapıldığında oldukça önemlidir. Bu boyaların asıl kullanımı pamuk, rejenere selüloz, kâğıt, deri ve naylonun boyanmasıdır. Çoğu doğrudan boya stilbenler, fitalosiyeninler ve oksazinlerle birlikte poliazo bileşiklerdir. Yıkama haslığı özelliklerini geliştirmek için boyanmış malzeme daha sonra genellikle bakır veya krom tuzları ile şelatlama ve formaldehit veya bir katyonik boya-reçine kompleksi ile muamele edilir.

**1.2.3.3. Azoik boyalar:** Çözünmeyen bir boya molekülü oluşturmak için elyaf içerisine emdirilmiş iki çözünür bileşiğin kombinasyonu ile uygulanmaktadır. Pasta tipi dispersiyonlar ve toz şeklinde satılan bu boya türü 16-27 °C'lik banyo sıcaklığında özellikle pamuk gibi selülozik materyallerin boyanmasında kullanılmaktadır.

**1.2.3.4. Dispers boyalar:** Sulu dispersiyondan hidrofobik elyaflara uygulamak üzere esasen suda çözünmeyen non-iyonik boyalardır. Dispers boyalar ağırlıklı olarak polyester ve daha az oranda naylon ve selülozik materyallerin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler ayrıca elektronik fotoğrafçılık için termal transfer baskı ve boyanın difüzyonel termal aktarım işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır.

**1.2.3.5. Kükürt boyaları:** Başlıca pamuk ve suni ipeğin boyanması için kullanılır. Sülfür boyalarla yapılan uygulamalar boyanın suda çözünmüş indirgen formu ve suda çözünmeyen oksit formu arasında dikkatlice planlanmış dönüşümü gerektirmektedir. Genellikle klora karşı zayıf dirence sahip olan ve yün veya ipek boyamada kullanılmayan sülfür boyaları, hem kesikli hem de sürekli prosesler kullanılarak uygulanabilmektedir. Bununla birlikte düşük hacimlerde boya gerektirmesinden dolayı sürekli prosesler tercih edilmektedir. Genel olarak, kükürt siyahı ticari açıdan en önemli boyalardan biridir ve renk haslığının gölge parlaklığından daha önemli olduğu durumlarda kullanılmaktadır.

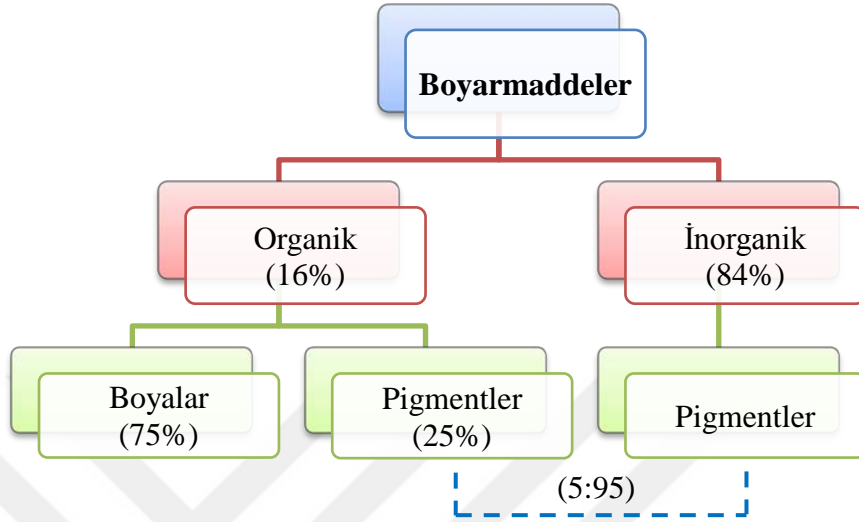
**1.2.3.6. Vat boyaları:** Suda çözünmeyen boyalardır ve ağırlıklı olarak sodyum hidrojen sülfid kullanıldığı bazik banyolarda indirgenme sonucu oluşan çözünür löko tuzu şeklinde çoğunlukla selülozik elyaflara uygulanmaktadır. Lif üzerindeki tutunmayı takiben, löko formları çözünmeyen keto formlarına yeniden oksitlenir ve daha sonra kristal yapısını yeniden geliştirmek için genellikle sabunlama işlemine tabi tutulur. Vat boyalarının temel kimyasal sınıfı antrakınon ve indigoid olarak bilinir.

**1.2.3.7. Katyonik (bazik) boyalar:** Suda çözünür ve çözelti içerisinde mevcut renkli katyonlar nedeniyle katyonik (bazik) boyalar olarak anılır. Katyonik boyalar; kağıt, poliakrilonitril (örneğin Dralon), modifiye naylon ve polyesterlerin boyanmasında sıklıkla kullanılır. Bu boyalar, parlaklığın ışık ve yıkama haslığından daha önemli olduğu durumlarda ipek, yün ve tanenle mordanlanmış pamuk gibi malzemelerin boyanmasında sıkça kullanılır. Temel kimyasal yapıları diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akrindindir. Ayrıca bazı bazik boyalar biyolojik aktivite gösterir ve tıpta antiseptik olarak kullanılırlar.

**1.2.3.8. Solvent boyalar:** Sülfonik asit, karboksilik asit veya kuaterner amonyum gibi polar çözünebilen gruplar içermediği için suda çözünmeyen fakat solvent içinde çözünen boyalardır. Bu sınıfta yer alan azo, antrakınon, ftalosiyenin ve triarilmetan boyalar plastiklerin, benzinin, yağların ve mumların renklendirilmesinde kullanılır.

**1.2.3.9. Reaktif Boyalar:** Yün ve naylon boyamada oldukça düşük oranda kullanılmasına rağmen, genellikle pamuk gibi elyaflarla kovalent bir bağ oluştururlar. 1956 yılında ticari olarak piyasaya sürülen bu boyalarla, nispeten basit boyama teknikleri kullanılarak son derece yüksek yıkama haslıklarının elde edilmesi mümkün olmuştur. Reaktif boyaların doğrudan boyalara kıyasla belirgin avantajları, kimyasal yapılarının çok daha basit olması, absorpsiyon spektrumlarının daha dar absorpsiyon bantları göstermesi ve daha parlak boyama ürünleri vermesidir. Reaktif boyarmaddelerin temel kimyasal sınıfları azo (metalize azo dahil), trifendioksazin, ftalosiyenin, formazan ve antrakinondur. Yüksek saflıkta reaktif boyalar baskı boyamada özellikle pamuklu tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılır.

Dünya çapında 10.000 farklı boya ve pigment türünün endüstriyel olarak kullanıldığı,  $7.10^5$  tonun üzerinde sentetik boyanın yıllık olarak üretildiği tahmin edilmektedir. Şekil 1.1 farklı türde boyarmaddelerin toplam üretim miktarlarını göstermektedir.



**Şekil 1.1** Organik ve inorganik boyarmaddelerin toplam üretim miktarı (Zollinger, 2003)

Organik boyarmaddelerin yıllık % 3-4 büyüme oranıyla 2010 yılı küresel üretim miktarı 2,1 milyon ton olup değeri 14,4 milyar dolar civarındadır. İnorganik boyarmaddeleri için bu rakamlar yaklaşık olarak 5 kat daha büyüktür (Barden, 2010).

Boyaların yukarıda bahsedilen endüstriyel önemine karşılık çevresel etkileri de dikkate alınması gereken önemli bir husustur. Çünkü boyarmadde içeren katı veya sıvı atıklar çok küçük miktarlarda bile alıcı sularda çok ciddi çevresel sorunlara yol açabilmektedir.

#### **1.2.4. Boyaların Uzaklaştırılmasına Yönelik Teknolojiler**

Boya endüstrisi, kimya endüstrisinin nispeten küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bununla birlikte boya ve pigmentler oldukça görünür ürünler olduğu için çevreye düşük miktarda salınması durumunda bile alıcı sularda ciddi boyutlarda renk oluşmasına neden olabilir (Hasan, 2014).

Renkli atık su, boya üretiminin ve aynı zamanda tekstil ve ilgili endüstrilerde boya kullanılmasının bir sonucu olarak oluşmaktadır. Yılda 100.000'den fazla farklı türde 700.000 tondan fazla ticari boyanın üretildiği bilinmektedir. Boyaların % 2'sinin üretim

aşaması sırasında çıkan atıklar ve % 10'unun ise tekstil ve ilgili endüstriler yoluyla çevreye atıldığı tahmin edilmektedir. Tekstil fabrikaları tekstil işlemek için büyük miktarda su ve kimyasal madde tüketmektedir. Tekstil boyama işleminde açığa çıkan büyük miktardaki atık sular, kullanılmayan boya (boyanın tamamlanmamış tüketiminden dolayı toplam kirlilik yükünün yaklaşık % 8-20'si) ve yardımcı kimyasal maddeleri içerir. Kayıp oranı pigmentler, kâğıt ve deri sanayinde kullanılan boyalar için yaklaşık % 1-10'dur. Günümüzde atık su arıtım prosesleri atık sularda bulunan boyaların sadece yarısını gidermektedir. Bu nedenle, günlük olarak yüzlerce ton boya öncelikle suda çözünmüş veya askıda kalmış olarak çevreye salınmaktadır (Mukherjee *ve ark.*, 1999; Allen *ve ark.*, 2004).

Günümüzde kullanılan boyalar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip sentetik aromatik bileşiklerdir. Bazı boyaların alerjiye, dermatite, cilt tahrişine, kansere ve insanlarda mutasyona neden olduğu bildirilmektedir (Bhatnagar ve Jain, 2005).

Boyalarla ilgili en önemli çevre sorunu, kötü görüntünün ötesinde suya giren güneş ışığının absorpsiyonu ve yansımadır. Bu durumda bakteri üremesini engelleyerek sudaki kirliliklerin biyolojik olarak bozunması için yetersiz seviyelere getirir. Suyun tekrar kullanılması ve sağlanması gereken çevresel zorunluluklar açısından atık sulardan renk giderimi, çevresel teknik ve ticari açıdan dünya çapında oldukça önemli bir konudur (Karaca *ve ark.*, 2008).

Isı, ışık ve oksitleyici maddelere karşı kararlı ve karmaşık kimyasal yapılara sahip boyaların varlığından dolayı tekstil atık suları, biyolojik bozunmaya karşı önemli bir direnç sergilemektedir. Dolayısıyla, boyaların ekonomik ve etkili biçimde tekstil atık sularından uzaklaştırılması en önemli sorun olarak görülmektedir (Ravikumar *ve ark.*, 2006; Noroozi ve Sorial, 2013).

Atık sulardaki boyar maddeler geleneksel yöntemlerle etkili bir şekilde uzaklaştırılmaz. Ayrıca büyük ölçekteki tekstil ve kâğıt endüstrilerinde renkli atık suların işlenmesi yüksek maliyet ve bertaraf sorunları barındırmaktadır. Renk giderim teknolojileri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç kategoride toplanabilir (Robinson *ve ark.*, 2001).

Çevresel sorunlar nedeniyle çok sıkı yasal önlemlerin alınması ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan tüm metotlar çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Endüstriyel atık sularından metallerin ve organik bileşenlerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan uygulamalar arasında; biyolojik işlemler, membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri, kimyasal ve elektrokimyasal teknikler ve adsorpsiyon prosesleri yer almaktadır. Önerilen tüm bu işlemler içinde sorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesi, yüksek kalitede ürün (işlenmiş atık su) ortaya koymasından dolayı en popüler metotlardan biridir. Aynı zamanda bu metot, analitik ayırma ve su arıtımı için etkili, verimli ve ekonomik bir metottur (Açıkyıldız, 2011) .

#### **1.2.4.1. Kimyasal Yöntemler**

Kimyasal yöntemler; oksidasyon, flotasyon veya filtrasyonla birleştirilmiş kotalüsyon ya da flokülasyon, demir, alüminyum ve kalsiyum hidroksitleri ile çökeltme, elektroflotasyon, elektrokinetik koagülasyon, ışınla muamele veya elektrokimyasal yöntemler gibi pek çok tekniği içerir. Bu teknikler genellikle yüksek maliyetlidir ve renk giderimi sırasında oluşan yoğun çamur birikimi önemli bir atık sorununa yol açmaktadır. Ayrıca bu tekniklerin kullanımı, aşırı kimyasal kullanımına dayalı olarak ikincil bir kirlilik sorununun ortaya çıkmasına neden olabilir. İleri oksidasyon ve ozonlama ise bu gruptaki diğer tekniklerdir. Hidroksil radikalleri gibi çok güçlü oksitleyici ajanların üretilmesine dayanan ileri oksidasyon prosesi kirleticilerin bozunması için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Slokar ve Le Marechal, 1998).

Ozonla yükseltgeme (ozonlama), klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisit ve aromatik hidrokarbonların bozunmasında kullanılabilir (Xu ve Lebrun, 1999). Boya içeren atık suya uygulanan dozaj, toplam renk seviyesine ve kalan KOİ değerine bağlıdır. Ozonlama, çift bağ içeren boya molekülleri için oldukça uygun olup atıkların renk ve KOİ açısından çevreye verilebilir hale getirilmesine olanak sağlar (Gahr ve ark., 1994; Ince ve Gonenc, 1997; Slokar ve Le Marechal, 1998; Xu and Lebrun, 1999; Ahmad ve ark., 2002). Ozonlama işleminin diğer bir avantajı da ozonun gaz halinde uygulanması atık su ve çamur hacminin düşük olmasıdır.

#### 1.2.4.2. Biyolojik yöntemler

Son yıllarda, biyolojik olarak bozunmaya uğrayabilen ve atık sudan boyaları adsorbe edebilen mantar, bakteri ve alg gibi bazı mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemler üzerine yoğunlaşmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Yuzhu ve Viraraghavan, 2001). Mikroorganizmalarla atık sulardan boya giderimine yönelik uygulamalar nispeten düşük maliyetli, çevre dostu, daha az ikincil çamur üretmesi ve toksik olmayan son ürünler ile önemli avantajlar sumaktadır ve bu yüzden oldukça tercih edilmektedir (Forgacs ve ark., 2004).

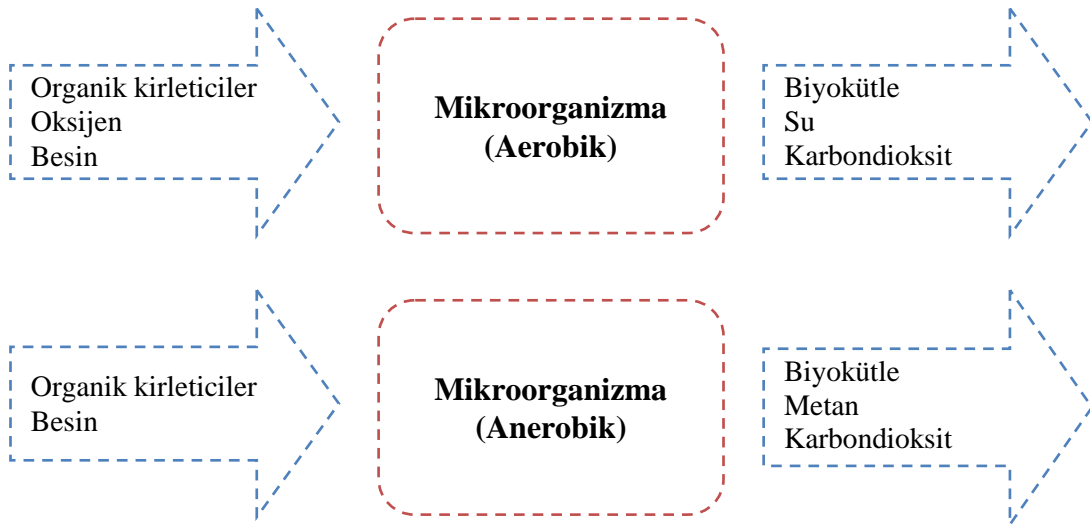
Atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için biyolojik yöntemlerin kullanılması ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmış ve *Cunninghamella elegans* (Sandra ve ark., 2012), *Aspergillus nigerus* (Karthikeyan ve ark., 2010), *Bacillus cereus* (Lamia ve ark., 2010), *Chlorella sp.* (Daneshvar ve ark., 2007) ve *Citrobacter sp.* (Hui ve ark., 2010; Zuraida ve ark. 2013) gibi mikroorganizmaların potansiyeli kanıtlanmıştır.

Her bir mikroorganizmanın arıtım sistemlerine uyumu ve aktivitesi, mikrobiyal renk giderme verimini etkileyen en önemli faktörlerdir (Chen ve ark., 2003). Dolayısıyla, boya atık su arıtımı için pratik bir biyolojik proses geliştirmek için boyaları indirgeyebilen mikroorganizmaların incelenmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Zuraida ve ark., 2013). Bununla birlikte, teknik kısıtlamalar nedeniyle uygulamaları sıklıkla sınırlandırılmıştır. Bhattacharyya ve Sharma, (2003), biyolojik arıtmanın geniş bir alan gerektirdiğini ve bazı kimyasalların toksisitesinin yanı sıra günlük değişimlere duyarlılığın ve tasarım ve sürecin daha az esnek olmasını dezavantajlar olarak tanımlamışlardır. İleri biyolojik arıtma işlemleri mevcut klasik biyolojik bozunma işlemlerini kullanarak tatmin edici renk giderimini sağlayamamaktadır (Robinson ve ark., 2001). Dahası, bir çok organik molekülün bu yolla bozunabilir olduğu belirlenmesine rağmen, birçoğunun da karmaşık kimyasal yapıları ve sentetik olmaları nedeniyle parçalanamadıkları belirlenmiştir (Kumar ve ark., 1998a). Hem evsel hem de endüstriyel atık sulara uygulanabilen biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılabilir. Biyolojik atık su arıtım yöntemlerinin ana fikri, atık suyun içindeki organik materyaller ve bunlarla beslenen bakterilerin (hücreler) temasını sağlamak ve böylece biyolojik oksijen ihtiyacını (BOİ) azaltmaktır. Başka bir deyişle, biyolojik arıtmanın amacı BOİ azaltılmasıdır. Sulu ortamdaki mikrobiyolojik metabolizmanın

doğal süreci, atık suyun biyolojik arıtımında büyük önem kazanmaktadır. Uygun çevre koşulları altında atık sudaki çözünmüş organik maddeler biyolojik oksidasyon ile tamamen parçalanır. Bu organik maddelerin bir kısmı oksitlenirken kalan kısmı biyolojik reaktörlerde biyokütleyle dönüştürülür. Biyolojik arıtma sistemi genellikle biyolojik reaktörlerden ve oluşan biyokütle veya çamurun giderilmesi için kullanılan bir çökeltme tankından oluşur (Hedao ve ark., 2012).

#### 1.2.4.2.1. Aerobik ve anaerobik bozunma

Aerobik hava (oksijen) varlığında, anaerobik ise hava yokluğunda (oksijen) anlamına gelir. Bu iki terim atık sudaki organik safsızlıkların bozunması ve biyoreaktörün çalışmasından sorumlu bakteri veya mikroorganizmanın türü ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, aerobik arıtma işlemleri hava varlığında gerçekleşir ve organik safsızlıkların karbondioksit, su ve biyokütleyle dönüştürülerek arıtımı moleküler/serbest oksijen kullanan mikroorganizmalarla (aerobik olarak da bilinir) yürütülür. Öte yandan, anaerobik arıtma işlemlerinde, organik safsızlıkların uzaklaştırılması hava gerektirmeyen (moleküler/serbest oksijen) mikroorganizmalarla (anaeroblar) tarafından yürütülür. Anaerobik muamelede organik maddelerin bozunması sonucu metan, karbon dioksit ve biyokütle oluşur. İki işlemin temel farklılıkları Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Atık su arıtımında kullanılan aerobik ve anaerobik yöntemler için temel farklılıklar (Mittal, 2011)



Tekstil atık sularının arıtımında anaerobik ve aerobik işlemler birlikte veya ayrı ayrı kullanılabilir (Dhas, 2008; Senan ve Abraham, 2004).

Boyaların biyolojik olarak bozunması zor olsa da boya içeren atık suların biyolojik arıtımına yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır. Bell ve ark. (2000) boya atık suyunu anaerobik şaşırtmalı bir reaktör kullanarak muamele etmişler ve hem KOİ hem de renk miktarında önemli bir azalma gözlemlemişlerdir (sırasıyla yaklaşık % 55 ve % 95).

#### **1.2.4.3. Fiziksel Yöntemler**

Tekstil atık su arıtma tesislerinde; adsorpsiyon, iyon değişimi, ışıkla muamele, filtreleme ve membran filtreleme işlemleri (nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz) gibi fiziksel yöntemler uygulanabilirlikleri, yüksek boya giderme potansiyelleri ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Aktif karbon (Pereira ve ark., 2003), kömür (McKay ve ark., 1986), uçucu kül (Khare ve ark., 1987; Singh ve Rawat, 1994), silika, odun, kil materyaller (Theng ve Wells, 1995; Juang ve ark., 1997) ve tarımsal atıklar gibi bazı adsorbentler boya atıklarının arıtım işlemlerinde kullanılır. Işıkla muamele işlemi, geniş renk aralığında ve düşük hacimlerde atıklardan renk giderimi için daha uygundur, ayrıca tekstil atıklarındaki boyaların bozunması için yüksek miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İyon değişimi yönteminin atık suda bulunan boyalar ve diğer safsızlıklar için oldukça spesifik olması nedeniyle tekstil atıklarında boyaların giderilmesi için büyük dezavantaja sahiptir ve bu da işlem etkinliğini azaltır (Robinson ve ark., 2001; Dajka ve ark., 2003).

Membran prosesleri kullanılan malzemelerin sınırlı ömürleri ve yüksek maliyetli periyodik bakım gerektirmeleri nedeniyle önemli dezavantajlara sahiptir. Adsorpsiyon, kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için en popüler yöntemlerden biridir ve cazip bir alternatiftir, özellikle sorbent ucuz ve uygulama öncesi ilave bir ön işlem basamağı gerektirmiyor ise. Adsorpsiyon iyi bilinen bir denge ayırma işlemidir ve başlangıç maliyeti, esnek ve kolay tasarımı, uygulama kolaylığı ve toksik kirleticilere karşı duyarsızlığından dolayı atık suların yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için diğer tekniklerden daha üstün olduğu bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon sonucu genellikle zararlı atık maddeler oluşmaz. Katı/sıvı oranı, sorbent yüzey alanı, parçacık boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörden etkilenen renk

giderme işlemi esasen adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmalarının bir sonucudur (Kumar ve ark, 1998b; Dabrowski, 2001; Slokar ve Le Marechal, 1998).

**1.2.4.3.1. Membran filtrasyonu** ile maddelerin teşhisi, konsantre edilmesi ve daha da önemlisi atık sudan boyaların sürekli bir sistemle ayrılması mümkün olmaktadır. (Mishra ve Tripathy, 1993; Xu ve Lebrun, 1999). Diğer yöntemlere göre en üstün özelliği, sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük derişimde boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğu görülmektedir (Mantzavinos ve ark., 2000).

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve maddelerin bir taraftan diğer tarafa seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır. Membran filtrasyonu yönteminde geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü iki temel prensiptir. Bu yöntemde en yaygın kullanılan itici kuvvet basınç farkı olmakla birlikte konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici güçler de madde transferi için tercih edilebilir (Biroğul, 2012) .

#### **1.2.4.3.2. İyon değişimi**

İyon değiştirici reçineler, sınırlı sayıda farklı tür boyanın gideriminde etkili olduğu için boya içeren atık suların arıtımında iyon değişimi yaygın olarak kullanılmaz(Slokar ve Le Marechal, 1998). Bu yöntemde, erişilebilir aktif değişim merkezleri doygunluğa ulaşana kadar, atık su iyon değiştirici reçineden geçirilir. Hem katyonik hem de anyonik boya içeren atık sular bu yöntemle arıtılabilir. Rejenerasyon sırasında adsorbent kaybı olmaması, kullanıldıktan sonra çözücünün geri kazanılması ve çözülebilir boyaların uzaklaştırılması bu yöntemin avantajları olmasına rağmen en büyük dezavantajı maliyetidir. Organik çözücüler pahalıdır ve iyon değişimi yöntemi dispers boyalar için çok etkili değildir (Mishra ve Tripathy, 1993). Karcher ve ark. (2001, 2002) yaptıkları çalışmada ticari anyonik reçinelerin farklı türde reaktif boyalarla kirlenmiş sulardaki etkinliğini incelemiş ve anyonik değiştiricilerin etkili rejenerasyon özelliklerinin yanında yüksek adsorpsiyon kapasitesine de (200-1200 µmol/g) sahip olduğunu belirlemişlerdir.

#### **1.2.4.3.3. Işıklıla muamele**

Bu işlemdede organik maddelerin etkin bir şekilde parçalanması için yeterli miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. Çözünmüş oksijen çok hızlı şekilde tüketilir ve bu nedenle fotokatalitik oksidasyon için sabit ve yeterli miktarda oksijenin sisteme verilmesi gerekir. Bu nedenle boya içeren atık su, iki boruyla havalandırma yapan özel bir reaktörde işleme tabi tutulabilir. Bu yöntemle bazı boyaaların ve fenolik moleküllerin laboratuvar ölççeğinde etkin bir şekilde oksitlenebildiği belirlenmiştir (Hosono ve ark. 1993).

#### **1.2.4.3.4. Elektrokinetik koagülasyon**

Boya giderimi için ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntem olan elektrokinetik koagülasyonda demir sülfat ve demir klorür ilavesiyle doğrudan boyaaların atık sulardan iyi bir şekilde uzaklaştırılması mümkün olabilir. Ancak asit boyaalarıyla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar yeteri kadar iyi değildir ve kullanılan demir sülfat ve demir klorürün maliyeti yaygın kullanımı engelleyen faktörlerdendir. Optimum koagülant konsantrasyonu, çözültideki boyanın statik yüküne bağlıdır ve koagülasyon sürecinin bir parçası olarak oluşan çamurun uzaklaştırılması önemli bir sorundur. Büyük miktarlarda çamur oluşur ve bu atık maliyetinin yükselmesine neden olur (Mishra ve Tripathy, 1993; Gahr ve ark., 1994).

### **1.3. Adsorpsiyon**

Bir çözücü içinde çözünen sıvı ya da gaz formunda bulunan taneciklerin bir katı yüzeyine fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerle tutunmasına adsorpsiyon denir. Diğer bir ifade ile adsorpsiyon, bir katı veya sıvı maddenin sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişimidir ve bu olay genellikle maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanmaktadır (Yıldız, 1995; Sağır, 2016). Taneciklerin tutunduğu yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Yıldırım, 2016). Yüzeye tutunan tanecikler adsorbat, taneciklerin tutunduğu yüzey ise adsorbent olarak adlandırılmaktadır (Soydan ve ark., 2013). İyi bir adsorbentin; çevre dostu, toksik etki yaratmayan, geri kazanımı mümkün, kolay elde edilebilir, ekonomik, kararlı ve geniş yüzey alanına sahip olması beklenir.

Günümüzde atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel arıtma yöntemleri yetersiz kaldığından, bakterilerin kullanımının da istenmediği durumlarda toksik etkiye neden olan bu kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi son derece elverişlidir (Genç ve ark., 2005; Yıldırım, 2016). Ekonomik olarak uygulanabilir bir süreç olan adsorpsiyon yöntemi ile yüksek kalitede su üretimi sağlanabilmektedir (Allen ve Koumanova, 2005). Sentetik boyalar atık sulardan klasik yöntemlerle verimli bir şekilde uzaklaştırılmadığından bu boyaların ucuz ve etkili adsorbentler tarafından adsorpsiyonu, basit ve ekonomik bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar sayesinde çok sayıda inorganik ve organik adsorbent sentetik boyaların giderimi konusundaki kapasiteleri ölçülmüş ve değerlendirilmiştir (Forgacs ve ark., 2004) .

Adsorpsiyon prosesi dört aşamada gerçekleşir.

- Gaz ve ya sıvı formunda bulunan adsorbat, tutunacağı adsorbent sınır yüzey tabakasına doğru difüze olur. Çözelti ortamı karıştırılarak difüzyon engeli aşılarak süreç hızlandırılabilir.
- Adsorbent sınır yüzeyine gelen adsorbat, adsorbent sınır yüzeyini geçerek adsorbent gözeneklerine doğru ilerler.
- Adsorbat, adsorbent porlarından hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgeye doğru ilerler.
- Son basamak olarak adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimler sonucunda yüzeye tutunma gerçekleşir.

### **1.3.1. Adsorpsiyon Tarihi**

Kömür ve kil kullanılarak gazların uzaklaştırılması ile ilgili adsorpsiyon deneyleri 1700’li yılların sonlarına doğru gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon ile ilgili sistematik çalışmalar ise 1800’li yılların başında Saussure tarafından yürütülmüştür. Bois-Reymond’ın önerdiği “Adsorpsiyon” terimi Kayser tarafından literatüre kazandırılmıştır. İlerleyen yıllarda, sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon

çalışmaları sonucu izoterm ve izoterm eğrileri önerilmiştir. 1903 yılında ise seçici adsorpsiyon olayı Tswett tarafından bulunmuştur (Eynur, 2016).

### 1.3.2. Adsorbentler

Tüm katılar kristal yapılarından bağımsız olarak düşük oranlarda da olsa adsorplama özelliğine sahiptir. Adsorplama gücü yüksek bazı maddeler; aktif karbon, kömürler, killer, zeolitler, metal filizleri, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitleri, karbon nanotüpler şeklinde sıralanabilir (Ralph ve ark., 2003). Adsorplama gücü yüksek olan katılar geniş yüzey alanına ve poroz yapıya sahiptir. Katı yüzeyinde bulunan gözenekler por olarak bilinir. Por boyutu adsorbent ve aktivasyon şartlarına göre farklılık gösterir. 2 nm den küçük olan porlar mikropor, 2-50 nm arasında olan porlar mezopor, 50 nm den büyük olan gözenek ise makropor olarak adlandırılır. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin kimyasal karakterinin yanında toplam por hacmi, por boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanına bağlı olarak değişir (Eynur, 2016).

Bazı katı adsorbent örnekleri aşağıda sunulmuştur.

Turba (kömür), hücresel bir yapıya sahiptir ve boya içeren atıklardan geçiş metallerinin ve polar organik bileşiklerin adsorpsiyonu için ideal bir seçimdir. Aktif karbondan farklı olarak aktivasyon gerektirmez ve daha az maliyetlidir (Poots ve McKay, 1976a).

Odun talaşı, asit boyalarına karşı yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen sertlikleri kullanılan diğer adsorbentler kadar iyi değildir ve daha uzun temas süresi gerektirir (Nigam ve ark., 2000; Poots ve McKay, 1976b).

Uçucu kül ve kömür karışımı renkli atık sulardan boyaların adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılır. Adsorpsiyona uygun yüzey alanı artacağı için uçucu kül oranı arttıkça karışımın adsorpsiyon kapasitesi artar. 1:1 uçucu kül/kömür oranında aktif karbona yakın adsorpsiyon verimi sağlanabilir (Gupta ve ark., 1990).

Silika jel, bazik boyaların uzaklaştırılması için etkili bir materyal olmasına rağmen, havayla etkileşmesi ve farklı maddelerle kirlenmeye yatkın olması gibi sorunlar nedeniyle ticari kullanımı sınırlıdır.

Doğal kil mineralleri, boya gideriminde yaygın olarak kullanılan mısır koçanı ve piriç kabuğu gibi adsorbentler kadar etkili bir adsorbenttir. Yaygın ve ucuz olmaları da kil minerallerinin temel avantajları arasında sayılabilir. Bütün bu özelliklerinden dolayı kil mineralleri diğer adsorbentlere kıyasla boya gideriminde ekonomik olarak daha caziptir (Nawar ve Doma, 1989; Nasser ve El-Geundi, 1991; Nigam *ve ark.*, 2000).

### **1.3.2.1. Aktif Karbon**

Aktif karbon, bitkisel ve hayvansal materyallerin aktivasyon işlemlerinden geçilerek son derece geniş spesifik yüzey alanına sahip ve yapısında bulunan fonksiyonel grupları (özellikle oksijen grupları) ile yaygın olarak saflaştırma amacıyla kullanılan poroz yapılı, karbon içerikli materyallerdir (Açıkyıldız, 2011). Aktif karbon, geliştirilmiş yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahip amorf yapılı karbon ağırlıklı materyallerin genel adıdır (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorpsiyonla boya giderimi için en yaygın kullanılan adsorbenttir. Aktif karbon katyonik, mordan ve asit boyalarının gideriminde oldukça etkili olmasına rağmen dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyaların gideriminde ise daha az etkilidir (Nasser ve El-Geundi, 1991; Thakur, 2006; Karaca *ve ark.*, 2008; Rodriguez *ve ark.*, 2009; and Bao and Zhang, 2012). Adsorpsiyonun performansı ve elde edilen ürünün kalitesi, kullanılan aktif karbonun türüne, atık suyun özelliğine ve atık suyun bileşenlerine bağlıdır. Toz formunda bulunan aktif karbon daha geniş yüzey alanına sahiptir dolayısıyla adsorplama kapasitesi de yüksektir.

#### **1.3.2.1.1. Aktif Karbon Özellikleri**

Aktif karbonun karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin uygulanması sonucunda hegzagonal karbon atomları arasındaki bağların kırılmasıyla kristallerdeki karbon atomların gelişigüzel dizilmesiyle, spesifik, poroz yapılı, grafitte göre pürüzlü, çok sayıda daha düzensiz yapı oluşturmaktadır. Yapısındaki ileri derecedeki düzensizliğinden dolayı, düzlemsel kırık katmanların köşelerinde bulunan karbon atomları sayesinde çok sayıda reaksiyon olasılığı söz konusudur. Aktif karbon yapısındaki halkalarda bulunan, yapısında oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Aktif karbonun adsorplama kapasitesi por yapıları yanında karbonun

kimyasal yapısı ile de ilgilidir. Aktif karbon, grafit kenar bölgelerinde bulunan oksijen içerikli doymamış karbon grupları önemli reaksiyon bölgesi olmakla beraber aktif karbonu ileri derecede polar kılar. Bu fonksiyonel gruplardan bazıları; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritler şeklinde sıralanabilir (Acar, 2012). Aktif karbon, karbon siyahından nükleer grafitte, karbon fiberlerden kompozit grafit elektrotlara kadar uzanan geniş karbon ailesinin bir üyesidir. Tüm bu üyeler bulunması kolay organik materyallerden farklı karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden geçirilerek elde edilir. (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006). Kullanım alanlarına göre ideal yapıya sahip aktif karbonunun gözenek hacmi  $0,2-1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve yüzey alanı  $400-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aralığında olmalıdır. Özel amaçlı üretimlerde bu oranlardan aşılabilir. Gözenek boyutu  $0,3 \text{ nm}$  ile binlerce  $\text{nm}$  aralığında değişiklik gösterebilir. Aktif karbon iç yüzeyinde çok sayıda ve çeşitli molekülleri adsorplayabilme özelliğine sahiptir bu özelliğinden dolayı geniş kullanım alanı vardır (Coşkun, 2016).

Aktif karbonun yapısında bulunan karbon-karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu  $1,426 \text{ \AA}$ 'dur. Karbon atomundaki üç tane elektron komşu atomlarla kovalent bağ oluşturur, boşta kalan bir elektron ise yapılar arasında serbest halde bulunur bu durum diğer karbon atomlarla çift bağ oluşturur. Aktif karbonun yapısı X-ışını ile yapılan incelemelerde altıgen, hegzagonal ve mikro-kristalin yapıda olduğu görülmüştür. Mikrokristaller arası uzaklık  $20-50 \text{ \AA}$  ölçülmüştür (Cheremisinoff ve ark., 1978). Aktif karbon üretimi sırasında gerek üretim metodunda gerek bünyesindeki safsızlıklarından kaynaklanan mikro-kristalin küçük oyuklar oluşmaktadır. Gerçekleştirilen bu işlemlerden dolayı yada hammaddenin doğal yapısından kaynaklanan üretilen aktif karbonun yapısı heterosiklidir (Garten ve ark., 1957). Bu heterosiklik yapılar aktif karbonun adsorpsiyon, desorpsiyon ve komşu düzlem uzaklığını etkilemektedir (Cheremisinoff ve ark., 1978; Acar, 2012).

Aktif karbon toz ve granül şeklinde iki temel formda bulunur. Toz aktif karbonun tanecik boyutu  $0,3 \text{ nm}$  den daha küçük olup, granül formunda bulunan aktif karbonun tanecik boyutu daha büyük ve düzensiz şekle sahiptir. Yapılan temel sınıflandırma dışında şekli ve üretim aşamasında farklı uygulamalardan kaynaklanan lifli, pelet ve

küresel yapılarda aktif karbonların kullanımında da artış görülmektedir (Açıkyıldız, 2011).

#### **1.3.2.1.2. Aktif Karbonun Üretimi**

Karbon içerikli materyallerin çeşitli aktivasyon işlemleri sonucu modifikasyonuyla bu materyallerin yüzey alanları  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerine çıkarılarak etkili bir adsorbent üretilmiş olur. Bu denli büyük yüzey alanı aktif karbonun en önemli özelliğidir. Literatürde adsorbent ya da aktif karbon üretimine yönelik olarak tarımsal atıkların kullanımını amaçlayan çok sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu hammaddeler; buğday, mısır (hububat) samanı, zeytin çekirdeği, küspe, huş ağacı, ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk kalıntıları, zeytin kalıntıları, şeker pancarı küspesi, badem kabukları, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdekleri, saman, yulaf kepeği (kabuğu), mısır kalıntıları, kayısı çekirdeği, pamuk sapı, vişne çekirdeği, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır kabuğu, fındikkabuğu, pirinç samanı ve kepeği şeklindedir (Açıkyıldız, 2011). Kimyasalların türüne ve aktivasyon koşullarına göre spesifik yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri değişen hindistancevizi kabuğu, uçucu kül ve petrol artıklarının başlangıç maddesi olarak kullanıldığı aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (Ahmadpour ve Do, 1997).

#### **1.3.2.1.3. Aktif Karbon Kullanım Alanları**

Sıvı faz ortamında da kullanıma potansiyeline sahip aktif karbon; içme ve yer altı suyu yanında atık suların bünyesinde bulundurdukları fiziksel açıdan kötü renk, koku ve tat veren kirleticilerin giderilmesinde, havuz sularında ise organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Böylece yüksek kalitede su elde edilir. Diğer bir kullanım alanı da maden cevherinde altın elde edilmesinde yararlanır (Patrick ve ark., 1995; Beton, 2011). Gazın adsorpsiyonu için kullanılan  $1000-2000 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip aktif karbon sıvı faz adsorpsiyon alanlarında kullanılan aktif karbona oranla daha dayanıklı, yoğunluğu yüksek, granül yapıdaki çeşitli şekillerdeki aktif karbonlar bulunmaktadır. Gaz formundaki taneciklerin gideriminde kullanılan aktif karbon; çözücünün geri kazanımı, filtrelerde, baca gazlarından ağır metal giderimi, endüstriyel alanlarda organik buhar adsorpsiyonu gibi işlemlerde yoğun olarak kullanılmaktadır. (Smisek ve ark., 1970; Beton, 2011).



### **1.3.3. Adsorpsiyon Türleri**

#### **1.3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon; adsorbat ile adsorbent moleküllerin yüzey aktif bölgelerinde gerçekleşen zayıf van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimler yoluyla geri dönüşümlü olarak gerçekleşen etkileşimler fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşimler sırasında elektron alışverişi ve kovalent bağ oluşumu gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan tanecikler hareket halindedir. Adsorpsiyon sırasında tutunan taneciklerin derişimi ilerleyen zamanda artacağından adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim kuvveti azalır böylece adsorbat katı yüzeyden diğer faza hareket etmemeye başlar bu durum adsorpsiyonun tersinir olduğunu gösterir ve adsorpsiyon kısa sürede gerçekleşir (Elmas, 2016).

Fiziksel adsorpsiyonda zayıf van der Waals kuvvetlerinin etkili olması sonucu adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda gerçekleşir dolayısıyla adsorpsiyon prosesi yavaş ilerlerler. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon ısısı yaklaşık  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ile gerçekleşir. Tek ya da çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon; tersinir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve bu özelliğiyle endüstriyel uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Tersinir olduğundan dolayı adsorbent rejenere edilerek tekrar kazanılır ve tekrar tekrar kullanılabilir (Öden, 2015).

#### **1.3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon); adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi (iyonik bağ) ya da elektron paylaşımıyla (kovalent bağ) ile oluşan kuvvetli kimyasal etkileşimlerdir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında adsorbat'ın elektron konfigürasyonu önemli ölçüde değişir ve adsorbent yüzeyinde mono-moleküler bir tabaka oluşturur. Adsorbentin yüzeyi tek tabaka şeklinde adsorbat ile tamamen kaplanır ve adsorplama kapasitesi durur. Adsorbent ile adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağlar olduğundan tersinmez ve yüzeydeki adsorbat molekülleri hareketsizdir. Adsorpsiyon sonunda adsorbent ve adsorbat'ın kimyasal yapısı değişir böylece geri kazanımları söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon için belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir. Açığa çıkan adsorpsiyon ısısı yaklaşık  $10-50 \text{ kcal/mol}$ 'dür.

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artar ve hızı fiziksel adsorpsiyona göre yavaştır (Elmas, 2014).

#### **1.3.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorpsiyon prosesi karmaşık bir sistem üzerinden yürümesiyle birlikte birçok parametre adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Gerek laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar gerek endüstriyel alandaki uygulamalar sırasında adsorbent seçiminde ve seçilen adsorbentin optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde adsorpsiyon sürecine hangi parametrelerin ne derece etki ettiğini bilmek elde edeceğimiz ürünün kalitesi bakımından son derece önemlidir. Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler; adsorbentin yapısı, yüzey alanı, adsorbentin boyutu, karıştırma hızı, adsorbat'ın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH'sı, temas süresi ve sıcaklıktır. Bu faktörler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır (Elmas, 2014).

##### **1.3.4.1. Adsorbentin yüzey alanı**

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon ile adsorbent spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Aktif yüzey alan adsorbentteki adsorpsiyonda kullanılan toplam alan olarak adlandırılır. Bu yüzden yüksek gözenek hacmine ve fazla tanecikli yapıya sahip adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi de yüksektir. Gözeneksiz bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılıdır ancak çok gözenekli adsorbentlerde adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız ilerler. Dolayısıyla adsorbentin birim alandaki tanecik sayısı ve gözenek sayısının çok olması ile adsorplanan miktarda artış gözlenir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek oldukça zordur bu durum adsorbentin birim ağırlığına karşı adsorpladığı miktar ile teyit edilir. Adsorbentin yüzey alanı arttıkça birim zamanda adsorplanan madde miktarı da artar.

##### **1.3.4.2. Adsorbentin por yapısı**

Adsorbentlerin spesifik olarak farklı boyut ve gözenek çapına sahiptir bu durum granül aktif karbon yüksek hacimde gözenek çapı  $< 2$  nm mikro gözenek boyutuna sahip yüksek adsorpsiyon kapasitesi oluştururken, yüksek hacimde gözenek hacmi  $2 < d < 50$  nm olan mezo gözenek ve gözenek hacmi  $d > 50$  nm olanlar makro gözenek olanlar

büyük moleküller için gerekli yüzey alanı oluşturur. Adsorbat molekülleri için, adsorbent spesifik gözeneklerin yüzey alanı ve büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olarak artar (Baran, 2012).

#### **1.3.4.3. Başlangıç Adsorbat Derişimi**

Adsorpsiyon işleminde adsorplama miktarı ve hızı çözelti içerisindeki adsorbatın derişimine bağılı olarak değişir. Farklı derişimlerde; birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceğinden buna bağılı olarak adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı da değişir. İlerleyen zamanlarda ortamda ki adsorbatların bir kısmı adsorbent tarafından tutulacağından derişimi azalır adsorpsiyonda yavaşlama beklenir. Farklı adsorbent ve adsorbatların kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerinde başlangıç derişimin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genellikle metal iyonların sulu çözeltideki derişimi artıkça, adsorplanma yüzdeleri azalmaktadır (Baran, 2012).

#### **1.3.4.4. Adsorbatın çözünürlüğü**

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de adsorbat'ın çözünürlüğüdür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlük arasında ters ilişki vardır. Bu olaya Lundelius kuralı denilmektedir. Dolayısıyla çözünürlüğün artması adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşimde kuvvetli olacağından adsorbatı çözeltiden çekmek zorlaşır ve adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bazı organik bileşiklerde zincir uzunluğunun artmasıyla paralel karbon atom sayısı artması sudaki çözünürlüğü azaltır böylece adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler bu kurala Traube's denir. Diğer taraftan karbon atom sayısı belirli bir oranda arttığında ise molekül büyüklüğü artar ve bazı moleküllerin boyutları adsorbentin molekül boyutundan büyük olacağından adsorpsiyonda azalma gözlenir (Güneş, 2016).

#### **1.3.4.5. Adsorbentin Tanecik Boyutu**

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını doğrudan etkiler. Adsorbentin tanecik boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artar. Örneğin Atık su arıtma sistemlerinde kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı, granül şeklindeki aktif

karbonlara göre daha hızlıdır. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe birim yüzey alanı artar dolayısıyla adsorplanan miktar artar (Akıncı, 2016).

#### **1.3.4.6. Temas Süresi**

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biride temas süresidir. Adsorpsiyon olayı temas süresi ile ilişkilendirildiğinde başlangıçta mevcut yüksek yüzey alanı varlığında adsorplanan miktarda bir artış gözlenir. İlerleyen zamanlarda ortamdaki spesifik adsorbent yüzey alanı azalacağından adsorplanan miktarda düşme gözlenir. Adsorpsiyon bir süre sonunda doygunluk seviyesine ulaşır. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplanan miktarın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz adsorbentlerde denge noktasına kısa sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşer. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde denge noktasına daha geç sürede ulaşılır (Kule, 2014).

#### **1.3.4.7. pH**

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortamda bulunan hidronyum ve hidroksil iyonlarının adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Her iyon farklı pH değerlerinde adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyonu gerçekleştiği çözelti ortamda bulunan  $H^+$  (asidik) ve  $OH^-$  iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbent yüzeyine tutunmalarından dolayı diğer adsorbat moleküllerin adsorplanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Ortamın asidik ( $H^+$ ) olduğunda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklü  $H^+$  iyonlarla kaplanacağından negatif yüklü (anyon) adsorbatların adsorbansını artırır. Ortamın bazik ( $OH^-$ ) olduğu durumlarda adsorbent etrafı negatif yüklü  $OH^-$  iyonlarla kaplanacağından pozitif yüklü (katyon) adsorbatların adsorbansını artırır. Organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması, genellikle azalan pH değeri ile artmaktadır (Öncel, 2015).

#### **1.3.4.8. Sıcaklık**

Bir reaksiyonda genellikle sıcaklık artmasıyla reaksiyon hızı da artar. Adsorpsiyon işleminin hızını ve miktarını etkileyen parametrelerden biridir. Sıcaklık adsorpsiyon prosesi üzerine iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın yükselmesiyle, çözeltinin

yoğunluğunda meydana gelen değişme adsorbat moleküllerinin adsorbentün gözeneklerine doğru yüzey sınır tabakadan difüzyon oranı artar. Bununla birlikte sıcaklık değişimi adsorplama işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon prosesindeki sıcaklığın etkisi adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklık artışıyla adsorplanan madde miktarını azaltır. Benzer bir ifadeyle adsorpsiyon endotermik olduğu durumlarda sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarını artırır (Avcı, 2017).

#### **1.4. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin denge durumunu temsil etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Adsorpsiyon izotermi sayesinde adsorbat, adsorbent ve adsorpsiyon prosesi ile ilgili yararlı bilgiler sağlanabilir. Adsorbentün yüzey alanının, gözeneklerin hacminin ve boyut dağılımının, adsorpsiyon ısısının ve belirli bir adsorbent üzerindeki bir gazın veya buharın göreceli olarak tutunabilirliğinin belirlenmesinde yardımcı olur.

Bu amaçla türetilen adsorpsiyon izoterm denklemlerinden en önemlileri Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve Dubinin eşitlikleridir. İlk üç izoterm eşitliği kemisorpsiyon için oldukça önemlidir. Ancak, Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için de eşit derecede önemlidir. Bununla birlikte BET ve Dubinin eşitlikleri ise yaygın olarak poroz karbonlar üzerine gaz ve buhar fazından fiziksel adsorpsiyon analizi için kullanılır.

##### **1.4.1 Langmuir İzotermi**

Langmuir izoterm eşitliği teorik olarak geliştirilmiş ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonra önerilen ve geniş bir aralıkta deney sonuçlarına uyan denklemlerin çoğu ya bu denkleme dayanmaktadır ya da bu denklemler Langmuir yaklaşımı kullanılarak geliştirilmiştir. Bu yüzden Langmuir izoterm modeli, kemisorpsiyon teorilerinin yanı sıra, fiziksel adsorpsiyon için önemini de korumaktadır. Denklem yaygın olarak kullanılan kinetik yaklaşımın yanında termodinamik ve istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak da türetilir.

Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir tarafından geliştirilen, çözeltili fazından adsorpsiyon için non-lineer ve lineer formu sırasıyla Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2'de gösterilen modelde aşağıdaki varsayımlar dikkate alınmıştır.

- Atom, molekül veya iyonların yüzeye adsorpsiyonu belirli aktif merkezlerde gerçekleşir,
- Her bir aktif merkeze yalnızca bir adsorbat türü tutunabilir,
- Adsorplanmış her bir türün enerji durumu komşu merkezlerin boş veya işgal edilmiş olmasından bağımsız olarak yüzeydeki tüm merkezlerde aynıdır. Bu yüzden Langmuir modeli yüzeyin mükemmel pürüzsüz ve homojen olduğunu ve adsorplanmış türler arasındaki yanıl etkileşimlerin ihmal edilebilir.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

Bu denklemde;  $C_e$ : adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/L),  $q_e$ : denge halinde adsorbentin birim miktarı tarafından adsorplanmış madde miktarını (mg/g),  $K$ : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini (L/mol),  $q_m$ : tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

Adsorpsiyon verileriyle  $C_e$ 'ye karşı  $q_e$  değerleri grafik edildiğinde bulunan doğrunun eğiminden  $V_m$  değeri, bu doğrunun kesim noktasından da  $K$  sabiti hesaplanır.  $V_m$  değeri adsorbentin yüzey alanını,  $K$  sabiti ise termodinamik nicelikleri hesaplamakta kullanılabilir. Bununla birlikte pek çok adsorpsiyon prosesi enerji açısından ideal homojen yüzeylerde gerçekleşmediği için  $V_m$  ve  $K$  için makul değerlerin elde edilmesi durumunda lineerlikten sapmalara rağmen lokal tek tabakalı model gereksinimleri karşılanmış kabul edilebilir. Bazı durumlarda ise yüzeyin homojen olmamasından kaynaklanan sapmalar, adsorbat-adsorbent etkileşimleri ile dengelenir ve doğrusal Langmuir grafikleri elde edilebilir. Bu nedenle, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile birlikte, yüzey kaplanma derecesinden bağımsız ve Langmuir kavramı dikkate alınarak,

diferansiyel adsorpsiyon entalpilerinin de ölçülmesi önerilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

#### 1.4.2. Freundlich İzotermi

İki parametrelili diğeri bir model olan Freundlich izotermi, birçok deneysel veriyle uyumlu olan Langmuir izotermiyle benzerlikler içeren ve yaygın kullanılan deneysel bir denklemdir. Non-lineer formu ve lineer formu sırasıyla Eşitlik 1.3 ve Eşitlik 1.4’de gösterilen izotermin basit matematiksel yapısı, bazen Langmuir denkleminde daha kolay kullanılmasını sağlar.

Genellikle  $n$  terimi 1’den küçüktür ve izoterm negatif bir eğime sahiptir. Sınırlı bir konsantrasyon veya basınç aralığında veriler bulunuyorsa ve bu veriler genel deneysel saçılım barındırıyor ise verilerin Langmuir veya Freundlich denklemiyle daha iyi uyuşup uyuşmadığını belirlemek mümkün olmayabilir.

$$q_e = k \cdot C_e^n \quad (1.3)$$

$$\ln q_e = \ln k + n \cdot \ln C_e \quad (1.4)$$

Bu denklemde;  $k$ : adsorpsiyon kapasitesini,  $n$ : adsorpsiyon şiddetinin ölçüsü olan Freundlich sabitini göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich izotermi arasındaki farklar çok düşük ve çok yüksek konsantrasyonlarda ortaya çıkar. Freundlich denkleminin düşük konsantrasyonlarda lineer davranış göstermemesi ve yüksek konsantrasyonlarda asimptotik olmaması adsorbentten belli bir maksimum adsorpsiyon kapasitesi olması durumunda bu farkları belirgin hale getirir. Bu nedenle Freundlich izotermi, Langmuir izoterminin orta konsantrasyon aralıklarında sınırlı bir formudur denilebilir (Watson, 1999).

#### 1.4.3. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) İzotermi

Brunauer, Emmet ve Teller çok tabakalı adsorpsiyon için buharın yoğunlaşmasında da rol oynayan kuvvetlerin etkin olduğunu öne sürmüş ve adsorbentten yüzeyi ile temasta bulunan ilk tabakanın adsorbent-adsorbat etkileşimine dayalı etkileşimlerle bağlandığı varsayılmıştır. Bu yüzden ikinci ve daha sonraki tabakalardaki moleküller ise sıvı halle

aynı özelliklere sahiptir. Brunauer, Emmet ve Teller genel olarak Langmuir'in tek tabakalı adsorpsiyon için kullandığı metodu çok tabakalı adsorpsiyona ilişkin ve yaygın olarak BET izoterm eşitliği olarak bilinen eşitliği (Eşitlik 1.5) türetmekte kullanmışlardır. Bu eşitlik tutarlı  $V_m$  ve entalpi değerlerinin elde edilmesinde ve gerçek izoterm şeklini yansıttığından dolayı adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir rol oynamıştır.

$$\frac{p}{V \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot p}{V_m \cdot C \cdot p^0} \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte;  $p/p^0$ : gazın kısmi basıncını,  $V$ : adsorplanan miktarı (mol/g),  $V_m$ : tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),  $C$ : adsorpsiyon entalpisiyle ilgili BET sabitini ifade etmektedir.

Yukarıda gösterilen BET izoterm eşitliği makroporoz veya poroz olmayan yüzeylere adsorpsiyon verilerini açıklamakta çok faydalı iken mikroporoz adsorbentlere adsorpsiyon durumunda zaman zaman uygulanabilirliğini yitirir. Yapısal ve enerjistik açıdan homojen olmayan aktif karbonlar için BET modeline ait grafikler lineer formdan saparlar. BET adsorpsiyon izotermi, düşük kısmi basınçlarda yüzey heterojenliği baskın olacağından ve daha yüksek kısmi basınçlarda ise gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun etkisindeki kılcal yoğunlaşmadan dolayı, genellikle 0,05-0,35 kısmi gaz basıncı aralığında lineerdir (Bansal ve Goyal 2005).

#### 1.4.4.Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi Langmuir ve Freundlich izotermilerinin özelliklerini içeren üç parametrelili bir izoterm eşitliğidir. Bu izotermi göre adsorplanan miktar paydaki adsorbat konsantrasyonu ve paydadaki üstel fonksiyona doğrusal olarak bağımlıdır (Eşitlik 1.6).

$$q_e = \frac{A \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^g} \quad (1.6)$$

İzotermi karakterize eden sabitler;  $A$ ,  $B$  ve  $g$  ( $0 < g < 1$ ) şeklinde tanımlanmıştır. Eşitlik 1.6 ile gösterilen izoterm denklemini doğal logaritma alınarak lineer bir forma kolaylıkla dönüştürülebilir (Eşitlik 1.7).



$$\ln\left(A\frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g\ln(C_e) + \ln(B) \quad (1.7)$$

A, B ve g sabitleri, deneme-yanılma optimizasyon yöntemi kullanılarak çizilecek doğru grafiğinin eğim ve kaymasından hesaplanabilir.  $\ln(C_e)$ 'nin  $\ln[A.(C_e/q_e)-1]$ 'e karşı lineer regresyonu sırasında bir dizi A değeri için, regresyon katsayısını ( $R^2$ ) belirlemek üzere bilgisayar işletimine uygulanan ve en yüksek  $R^2$  değerini veren A'nın en iyi değerini belirlemek için genel bir deneme-yanılma prosedürü geliştirilebilir (Ho, 2004).

### 1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonların tahmin edilmesi ve ölçülmesi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı açısından kritik önem taşır ve çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumu hakkında bilgi verir.  $\Delta G$  değeri negatif olarak ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden gerçekleşme ihtimali de o kadar fazladır.

Entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) adsorpsiyon prosesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi hakkında bilgi verir.  $\Delta H$  değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu başka bir deyişle adsorplanan miktarın artan sıcaklık ile arttığını ifade ederken, negatif adsorpsiyon entalpisi değeri ise prosesin ekzotermik doğasını ortaya koyar. Genellikle adsorpsiyon sırasında entropinin azalması beklenir ( $\Delta S < 0$ ). Ancak bazı durumlarda adsorbat moleküllerinin ayrışması veya adsorbat tanecikleri etrafındaki çözücü moleküllerinin durumu gibi faktörler adsorpsiyon sonrası entropi artışına yol açabilir ( $\Delta S > 0$ ).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Iqbal ve Ashiq (2007) Endüstriyel açıdan önemli boyalar olan bromofenol, alizarin kırmızısı-S, metil mavisi, metilen mavisi, eriochrome black-T, malahit yeşili ve fenol kırmızısının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çalkalama süresi ve sıcaklık parametreleri dikkate alarak incelemişlerdir. Çalışmada tüm boyalar için adsorplanan miktarın artan pH ve sıcaklıkla azaldığı gözlenmiş ve farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin L-tipi olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich, BET ve Langmuir izotermelerine uyumu incelenmiş ve çeşitli adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi ve Gibbs serbest enerji değişimi için hesaplanan değerlerden boya adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiği ve boyaların aktif karbon yüzeyine kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunduğu belirlenmiştir.

Karagözoğlu ve ark. (2007) tarafından yürütülen çalışmada; katyonik bir boya olan astrazon mavisinin sulu çözeltiden sepiyolit, uçucu kül ve kayısı çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon üzerine adsorpsiyonu farklı boya konsantrasyonlarında (100-300 mg/L), adsorbent dozlarında (3-12 g/L) ve sıcaklıklarda (303-323 K) izotermeler, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Deneysel bulgulardan adsorpsiyon kapasitesinin, artan başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklık ile arttığı belirlenmiştir. Kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu tespit edilmiş ve boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklık ile adsorplanan boya miktarı arasındaki ilişki matematiksel olarak ifade edilmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeliyle uyum gösterdiği ve bu modele göre adsorpsiyon kapasiteleri 303 K'de sepiyolit için 155,5 mg/g, uçucu kül için 128,2 mg/g ve kayısı çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon için 181,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Boya-adsorbent sistemi için değerlendirilen termodinamik parametrelerin adsorpsiyon prosesinin endotermik doğasını ortaya çıkardığı belirlenmiştir.

Saygılı ve Güzel (2016) tarafından yapılan çalışmada, domates işleme atıklarından  $ZnCl_2$  aktivasyonu ile optimum koşullarda aktif karbonun üretimi amaçlanmıştır. İmpregnasyon oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi deneysel değişkenlerin por karakteristikleri üzerine etkisi incelenmiş ve optimum üretim koşulları

belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanına ve por hacmine sahip aktif karbon 6:1 impregnasyon oranı, 600 °C karbonizasyon sıcaklığı ve 1 saatlik karbonizasyon süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda % 38,2 verimle üretilen aktif karbonun 1093 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına, 1,569 cm<sup>3</sup>/g toplam por hacmine, % 91,78 mezopor oranına, % 53,92 karbon içeriğine sahip olduğu ve ortalama gözenek çapının 5,92 nm olduğu bazı fiziksel ve kimyasal karakterizasyon teknikleriyle tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon performansı metilen mavisi ve metanil sarı boyaları kullanılarak test edilmiş ve adsorpsiyon davranışının Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisi ve metanil sarı için sırasıyla 400 mg/g ve 385 mg/g olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen aktif karbonun katyonik ve anyonik boyaaların sulu çözeltilerden giderimi için yüksek potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır.

Regti ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada avokado atıklarından üretilen düşük maliyetli adsorbent sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent dozunun adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada 2<sup>4</sup> full faktöriyel tasarımıyla belirlenmiş 16 deneyle en etkili parametrenin adsorbent dozu olduğu belirlenmiş, yüzey alanındaki ve aktif merkezlerin sayısındaki artışla bu sonuç açıklanmıştır. Metilen mavisi giderimi açısından parametreler arasındaki en önemli etkileşimin ise adsorbent dozu ile başlangıç pH'nın kombinasyonu şeklinde belirlenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesi ise 365,6 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Dashamiri ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, Eosin Y, Metilen Mavisi ve Fenol Kırmızı boyaalarının Cu(OH)<sub>2</sub> nanopartikülleriyle modifiye edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden ultrasound yardımıyla uzaklaştırılması pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sorbent miktarı ve sonikasyon süresi gibi parametreler dikkate alınarak cevap yüzey metoduyla incelenmiştir. Değişkenler arasındaki etkileşimlerin katkısı merkezi kompozit dizaynı ile belirlenmiş ve istatistiksel model ve deneysel sonuçlar arasında yüksek korelasyon olduğu (R<sup>2</sup>=0,940) bulunmuştur. % 99,2 olarak belirlenen optimum giderim yüzdesine pH 6, sonikasyon süresi 2,5 dakika, adsorbent kütlesi 20 mg ve başlangıç boya konsantrasyonu metilen mavisi ve Eosin Y için 5 ppm, fenol kırmızısı için 12,5 ppm şartlarında ulaşılmıştır. 0,015 g adsorbent kullanılarak Langmuir

izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Metilen mavisi, Eosin Y ve Fenol kırmızısı için sırasıyla 32,9, 26,4 ve 38,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğiyle yüksekçe uyum sergilediği, adsorpsiyon izotermelerinden ve ayırma faktörlerinden adsorbentin Fenol kırmızısı > Metilen mavisi > Eosin Y sıralamasıyla üç bileşenli sistemdeki boyaya karşı yüksek seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir.

de Luna et al (2013) tarafından yapılan çalışmada Eriochrome Black T'nin sulu çözeltiden pirinç kabuğundan üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve pH'nin etkisi dikkate alınarak incelenmiştir. Boya konsantrasyonundaki ve pH'daki azalmayla adsorbent dozundaki artışın giderim yüzdesini artırdığının belirlendiği çalışmada Box-Behnken dizaynı kullanılarak optimum deneysel şartlar; başlangıç boya konsantrasyonu için 95 ppm, adsorbent dozu için 2,0 g ve pH: 2 olarak tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleriyle değerlendirilen denge adsorpsiyon verilerinin Freundlich modeliyle yüksek uyum sergilediği ve boyanın aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun heterojen olduğu kabul edilmiştir. Kinetik verilerin ise yalancı ikinci derece hız eşitliği ile yüksekçe uyum gösterdiği ( $R^2=0,999$ ) ve boyanın aktif karbon yüzeyine kimyasal adsorpsiyonla tutunduğunu, intrapartikül difüzyon modeline uyum ile de hız belirleyici basamağın por difüzyonu olduğu tespit edilmiştir.

Ustabaş (2016) tarafından işlenmiş ve demlenmiş çaydan aktif karbon üretilmiş, bu kısımlardan farklı derişimler den aynı miktarlarda aktif karbon alınarak üzerine farklı derişimlerde metilen mavisi adsorplanmıştır. Ayrıca sıcaklık, pH ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorplanan boya miktarına etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak demlenmiş çaydan elde edilen aktif karbonun çalkalama hızı, sıcaklık ve pH sabit tutularak 90 dakikalık temas süresinde % 64 ve üzerinde verimle giderim sağladığı görülmüştür. Bunun yanında adsorbent miktarı artırıldıkça uzaklaştırılan boya miktarının arttığı ve termodinamik verilerden adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Şimşek (2015) yaptığı çalışmada fındık çotanağından sülfürik asitle elde edilen aktif karbon üzerine sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini

incelemiştir. Adsorpsiyon dengesine 8 saatte ulaşıldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin 285,7 mg/g olduğu belirlenmiştir. Asidik pH değerlerinde adsorplanan miktarın azaldığı ve hafif bazik şartlarda adsorplanan boya miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci derece kinetik modele göre irdelenmiş, termodinamik incelemeler ışığında adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu görülmüştür.

İskeçeli (2010) kestane kabuğundan ürettiği aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu için temas süresi, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkisini incelemiş ve optimum deney koşullarını belirlemiştir. Bu çalışmada denge adsorpsiyon verilerinin, Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyumu incelenmiş ve bu verilerin Freundlich izotermine yüksekçe uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin 25 °C için  $R^2=0,996$  ile yalancı ikinci derece modelle uyumlu olduğu, % 96,25-98,46 gibi yüksek bir giderim oranıyla metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Njoku et al (2014) yaptıkları çalışmada rambutan (*Nephelium lappaceum*) meyvesinin kabuğundan KOH aktivasyonuna dayalı olarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon süresinin kısaltılması için mikrodalga ısıtma işleminin kullanıldığı yöntemle hazırlanan aktif karbon örnekleri por analizi, FT-IR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon performansı ise Asit Sarı 17 (AY 17) boyası ile temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve pH gibi deneysel parametrelerin etkisi dikkate alınarak incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden yüksek konsantrasyonlarda bile 4 saatlik temas süresinin dengeye erişmek için yeterli olduğu, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleriyle test edilen izoterm verilerinden AY 17'nin sulu çözeltiden RPAC üzerine adsorpsiyonunun tek tabaka ile sınırlı olduğunu yansıtabilecek şekilde Langmuir modeliyle yüksekçe uyum gösterdiği tespit edilmiştir. İncelenen adsorpsiyon sisteminde tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ise 215,05 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Mazaheri et al (2016) tarafından yürütülen araştırmada, bromofenol mavisi (BPB) ve metilen mavisinden (MB) oluşan ikili boya karışımının eş zamanlı olarak CuS

nanopartikülleri ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla CuS nanopartikülleriyle yüklenmiş aktif karbon sentezlenmiş ve bu şekilde modifiye edilen aktif karbon örnekleri SEM ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Boyaların tekli ve ikili adsorpsiyon sistemindeki giderim yüzdeleri üzerine pH'nın etkisi incelenirken tekli ve ikili sistemlerde MB ve BPB konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sonikasyon zamanı gibi değişkenlerin katkısı merkezi kompozit dizaynı ile araştırılmıştır. İkili karışımlardaki adsorpsiyon kinetiği ve izoterm incelemelerinden adsorpsiyon verilerinin diğer modellere kıyasla Langmuir modeliyle uyumlu olduğu maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin ise BPB ve MB için sırasıyla 106,4 ve 208,3 mg.g<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Geleneksel manyetik karıştırma yöntemi yerine, kütle transfer hızını artırmak, adsorpsiyon süresini kısaltmak ve aynı zamanda adsorbent miktarını azaltmak için ultrasonik karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Yanal kabarcıklanma ile gerçekleşen sonikasyonun difüzyon katsayısını iyileştirdiği ve sonuç olarak ta giderim yüzdesini arttırdığı vurgulanmıştır.

Aguiar ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada anyonik boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında ticari aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri ile gözenek boyutu dağılımları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu kapsamda reaktif kırmızı 120 (RR120), procion kırmızı MX-5B (PRMX-5B) ve asit mavi 25 (AB-25) gibi anyonik boyaların WV1050, Norit R1 ve Maxsorb gibi aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu ile adsorpsiyon izoterm analizleri yürütülmüştür. Aktif karbonların karakterizasyonu için 77 K'de N<sub>2</sub> ile adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş ve por boyut dağılımının belirlenmesi ve seçili porların (8, 9, 18,5 ve 30,9 Å) adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için moleküler simülasyon yöntemleri kullanılmıştır. Tek bileşenli sistemler için adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. Boya moleküllerinin büyüklüğü ile aktif karbon örneklerinin gözenek boyutu uyumlu olduğunda, por boyut dağılımının önerilen seçilmiş porlar için adsorpsiyon kapasitesiyle doğrudan ilişkili olduğu, RR120 ve PRMX-5B boya için boyanın kimyasal yapısının adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara dayalı olarak, seçilen porlardaki boya adsorpsiyonuna yönelik moleküler simülasyonların ve azot adsorpsiyonuna dayalı por boyut dağılımının, karbon esaslı adsorbentlerin boya gideriminin optimizasyonuna ışık tutacak bir araç olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

Pelaez-Cid ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada asidik, bazik ve doğrudan boyaların sulu çözeltiden, reaktif ve vat boyaların tekstil atık suyundan uzaklaştırılması için bitkisel atıklardan üretilmiş üç farklı mezoporoz aktif karbon kullanılmıştır. Dikenli incir kabuğu (CarTunaQ), brokoli sapı (CarBrocQ), ve beyaz sapot çekirdeklerinin (CarZapQ) 673 K'de fosforik asitle kimyasal aktivasyonu sonucu boya gideriminde son derece etkili olan granül halindeki aktif karbon örnekleri üretilmiştir. Kesikli sistemde yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin asidik boyalar için 131,6-312,5 mg/g, bazik boyalar için 277,8-500,0 mg/g aralığında olduğu Langmuir izoterm modelinden 303 K'de hesaplanmıştır. Bitkisel atıkların aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde kaynağı olduğunu ve üretilen aktif karbon örneklerinin boya adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılabileceğini göstermeyi amaçlayan bu çalışmada tekstil boyalarının uzaklaştırılması için en iyi sonuçları CarBrocQ'nin verdiği belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların tekstil atık suyundaki renk giderimindeki etkinliği ticari bir toz aktif karbon örneği ile kıyaslanmış ve benzer verim düzeyleri elde edilmiştir. Üretilen aktif karbonlar bulk yoğunluğu, yükün sıfır noktası, termal gravimetrik analiz, elementel analiz, FTIR, SEM, 303 K'de metilen mavisi adsorpsiyonu ve 77 K'deki azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Üretilen aktif karbonların 1025-1177 m<sup>2</sup>/g aralığında geniş bir yüzey alanına, 1,06-2,16 cm<sup>3</sup>/g gibi yüksek toplam por hacmine sahip olduğu ve 4,1-8,4 nm aralığında ortalama por çapına sahip olduğunun belirlendiği çalışmada aktif karbon örneklerinin yeniden kullanımının incelenmesi için desorpsiyon ve rejenerasyon testleri yapılmıştır.

Marungrueng ve Pavasant (2006) yaptıkları çalışmada bir makroalg türü olan *Caulerpa lentillifera*'nın, bazik bir boya olan Astrazon mavisi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada incelenen tüm konsantrasyonlar (20-1280 mg.L<sup>-1</sup>) aralıkları için, adsorpsiyonun ilk bir saat içinde dengeye ulaştığı, kinetik verilerin yalancı-ikinci dereceden kinetik modele iyi bir şekilde uyum sağladığı ve başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon hız sabitlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Düşük boya konsantrasyonlarında (20-80 mg.L<sup>-1</sup>) adsorbent dozajındaki artışla daha yüksek boya giderim yüzdeleri elde edilmiş ancak beklendiği gibi adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan boya miktarı (q) azalmıştır. Adsorpsiyon izoterm verilerinin çalışmada incelenen sıcaklık aralığında (18,0-70,8 °C) hem

Langmuir hem de Freundlich modelleriyle uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine ( $q_m$ ) 50 °C’de erişildiği görülmüştür. Adsorpsiyon entalpisi 14,87 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğu sonucuna varılmıştır.

Vargas ve ark. (2012) tarafından yürütölen çalışmada, ateş ağacından (*Delonix regia*) üretilen aktif karbon üzerine gıda boya larından Asit Sarı 6 (AY-6), Asit Sarı 23 (AY-23) ve Asit Kırmızı 18 (AR-18)’in üçlü adsorpsiyonu incelenmiştir. Boya konsantrasyonlarının eş zamanlı tayini türev spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş ve üç boyanın aktif karbon üzerine adsorpsiyon davranışı yanıt yüzey yöntemi ile (RSM) analiz edilmiştir. RSM sonuçlarından her bir boyanın üçlü adsorpsiyonunu etkileyen parametreler; AY-23 için pH, AR-18 için adsorpsiyon süresi ve AY-6 ve AR-18 için başlangıç boya konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. En iyi deneysel şartlarda adsorplanan boya miktarları AY-6, AY-23 ve AR-18 için sırasıyla 254,493; 199,584 ve 164,438 mg.g<sup>-1</sup>olarak tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbon örneğinin sulu çözeltilerden AY-6, AY-23 ve AR-18 boya larının üçlü adsorpsiyonu için hızlı ve etkili bir adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Çok sayıda ucuz adsorbentin sulu çözeltilerden boya ların giderimine yönelik etkinliği araştırılmış olmasına rağmen ticari olarak erişim kolaylığı ve giderim verimlerinden dolayı toz veya granöl halindeki aktif karbon hala kullanılan en yaygın adsorbenttir (Yeh ve Thomas, 1995).

Geleneksel olarak yürütölen deneylerde araştırmaya konu olan parametredeki (bağımlı değişken) değişim için her bir faktörün etkisi ayrı ayrı incelenmekte ve faktörler arası etkileşim ihmal edilmektedir. Geleneksel yaklaşımla sonuç çıkarmak, her bir faktörün farklı seviyeleriyle yürütölen çok sayıda deneye ihtiyaç duyulması süre, emek ve malzeme açasından oldukça dezavantajlı bir sürecin yönetilmesini gerektirir. Bu nedenle adsorbat konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, pH ve karıştırma hızı gibi çok sayıda faktörün etkisinin incelendiği adsorpsiyon prosesine ilişkin araştırmalarda geleneksel yaklaşımdan farklı yaklaşımların tercih edilmesi uygun olacaktır. Bu doğrultuda deneysel tasarım takip edilerek elde edilecek verilerle adsorplanan boya miktarındaki değişimin incelenmesi ekonomiklik ve sonuçların hassasiyeti açasından avantaj sağlayacaktır. Deney tasarımı çalışmalarında faktöriyel tasarım, yanıt yüzeyi metodu



(RSM) ve Taguchi yöntemi günümüzde yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu yöntemler içinde Taguchi yöntemi, diğer yöntemlere göre daha az sayıda deney ve daha düşük maliyetle hızlı bir şekilde sonuca ulaşmayı sağlaması bakımından yaygın olarak kullanılmaktadır (Yıldırım, 2011).

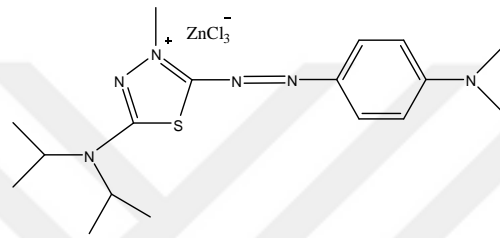


### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

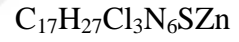
#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

##### 3.1.1. Astrazon Mavisı

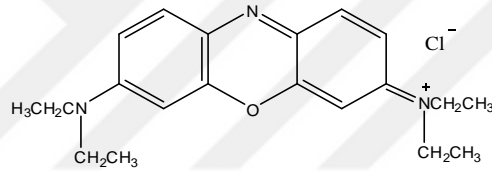
Katyonik bir ticari tekstil boyarmaddesi olan Astrazon Mavisı (Astrazon Blue FGRL); C.I. Basic Blue 159 ve C.I. Basic Blue 3'ün kütlece 5:1 oranında karışımıdır. Her ikisinin de net yükü +1 olan Basic blue 159 ve Basic Blue 3 boyarmaddelerinin kimyasal yapıları Şekil 3.1a ve 1b'deki gibidir.



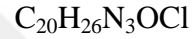
(a)



519,3 g/mol



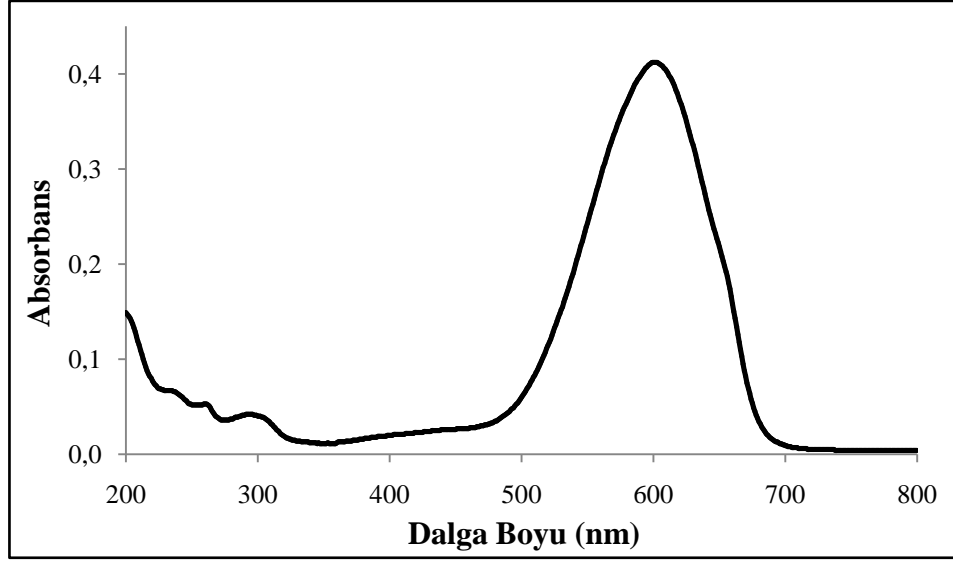
(b)



359,9 g/mol

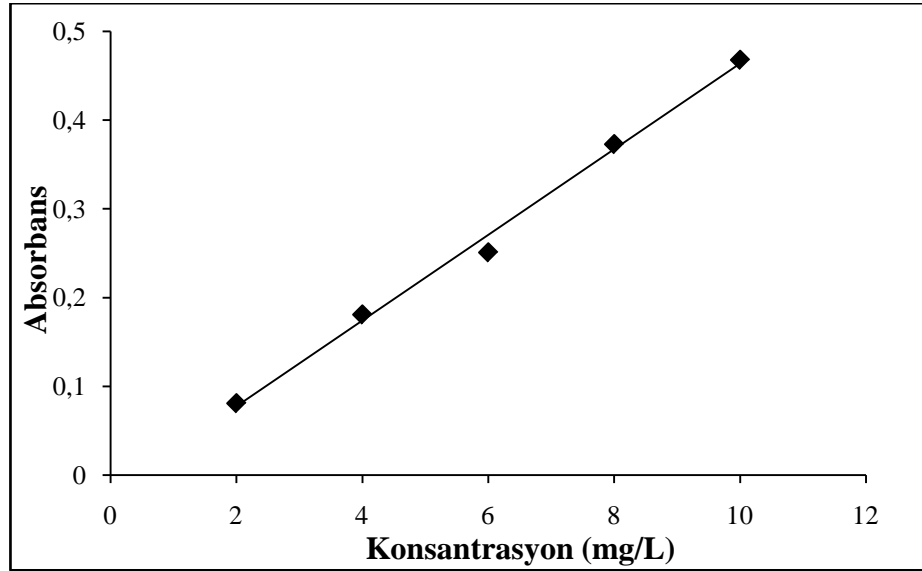
**Şekil 3.1.**Astrazon mavisini oluşturan C.I. Basic Blue 159'un (a) ve C.I. Basic Blue 3'ün (b) kimyasal yapısı

Çalışmada kullanılan boyar maddenin spektroskopik özellikleri çift ışık yollu T80 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu şekilden Astrazon Blue FGRL'nin 601 nm'de maksimum absorpsiyon gösterdiği belirlenmiş ve sonraki spektrofotometrik analizler bu dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.2.** Astrazon mavisinin absorpsiyon spektrumu

Deneylerde kullanılan tekstil boyar maddesinin konsantrasyonu bilinmeyen çözeltileriyle yapılacak spektrofotometrik ölçümler öncesinde absorbans ve boya konsantrasyonu arasındaki matematiksel ilişkiyi belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbansları 601 nm’de belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3’de grafik edilmiştir.



**Şekil 3.3.** Astrazon mavisi için kalibrasyon eğrisi

Spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.3’de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.1 da gösterilen doğru denklemi ( $R^2=0,995$ ) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = 0,0483.C - 0,019 \quad (3.1)$$

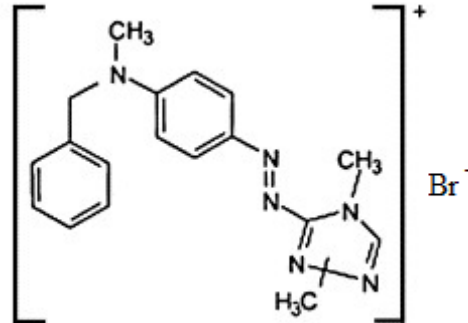
Bu eşitlikte; A: Spektrofotometreden okunan absorbans değerini, C: Boya konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

### 3.1.2. Astrazon Kırmızısı

Deneyleerde kullanılan Astrazon kırmızısı (Astrazon Red FBL) katyonik bir boyar madde olup (C.I. Basic Red 46) tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyanın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de, kimyasal yapısı ise Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

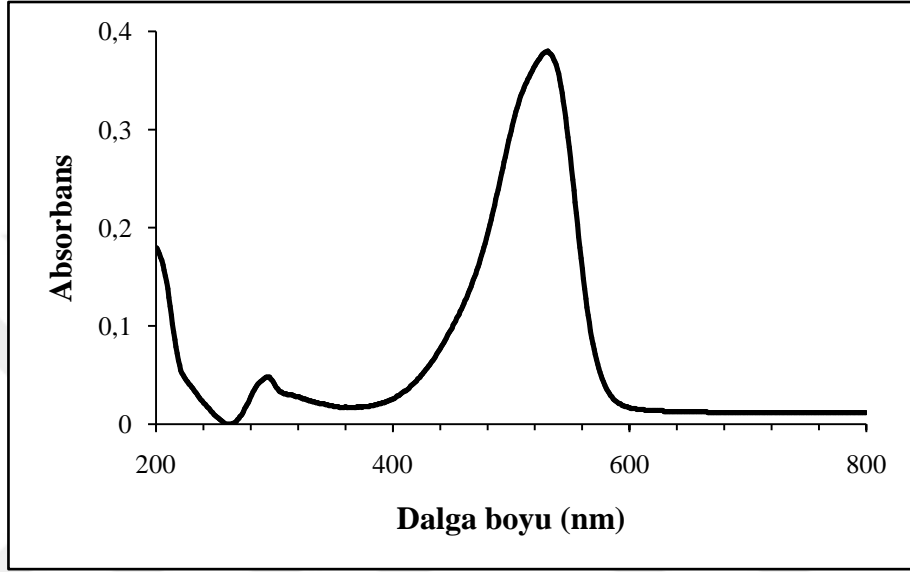
**Çizelge 3.1.** Astrazon kırmızısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| Molekül Formülü         | $C_{18}H_{23}N_6Br$  |
| Molekül Ağırlığı        | 403,32 g/mol         |
| Normal kaynama noktası  | 470,8 °C             |
| Buhar basıncı (25°C’de) | $4,93.10^{-9}$ mm-Hg |
| $\lambda_{max}$         | 531 nm               |



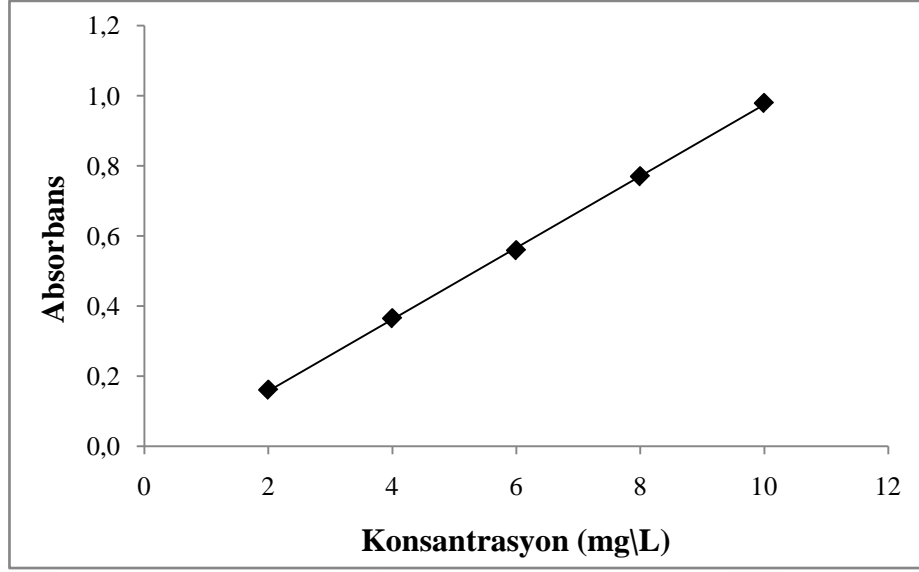
**Şekil 3.4** Astrazon kırmızısının kimyasal yapısı

Çalışmada kullanılan boyar maddenin spektroskopik özellikleri çift ışık yollu T80 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Bu şekilden Astrazon Kırmızısının 531 nm’de maksimum absorbands gösterdiği belirlenmiş ve sonraki spektrofotometrik analizler bu dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.5.** Astrazon Kırmızısının absorpsiyon spektrumu

Deneylerde kullanılan tekstil boyar maddesinin konsantrasyonu bilinmeyen çözeltileriyle yapılacak spektrofotometrik ölçümler öncesinde absorbands ve boya konsantrasyonu arasındaki matematiksel ilişkiyi belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbandsları 531 nm’de belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6’de grafik edilmiştir.



**Şekil 3.6.** Astrazon Kırmızısının kalibrasyon eğrisi

Spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.6'da gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.2'de gösterilen doğru denklemi ( $R^2=0,999$ ) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = 0,102.C - 0,045 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

A: Spektrofotometreden okunan absorbans değeri, C: Boya konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

### 3.2. Çalışmada Kullanılan Adsorbent

Adsorpsiyon deneylerinde, toz halindeki ticari aktif karbon adsorbent olarak kullanılmıştır (Carlo Erba, Kod: 434454). Herhangi bir işleme tabii tutulmadan kullanılan adsorbentin  $1435 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir (Uğurlu ve ark., 2008).

### 3.3. Metot

#### 3.3.1. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Astrazon Blue ve Astrazon Red'in 200, 250, 300 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanarak sonraki çalışmalarda kullanılmış 100 ve 150 mg/L, lik boyarmadde çözeltileri bu stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

#### 3.3.2. Deneysel Tasarım ve Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon yöntemine ait deneysel çalışmalar göz önüne alındığında kontrol edilen ve edilemeyen faktörler ile sonuçlar arasındaki ilişkiyi tespit edebilmek ve optimizasyonu gerçekleştirebilmek için geleneksel yöntem dışında deneysel tasarım yöntemlerinin uygulanması son derece verimli bir yaklaşımdır. Deney tasarımı metodunun çeşitli uygulama teknikleri vardır. Çalışmada bilinen bir teknik olan ve deneysel tasarımda yaygın olarak kullanılan Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Taguchi yönteminin özelliği, geliştirilmiş olan ortogonal dizinler sayesinde deney tasarımı çalışmalarında faktör ve seviyelerinin eş zamanlı olarak değiştirilmesini sağlaması ve bu sayede birden fazla faktör ve seviyeyi ölçebilmesidir (Demirbaş ve Yıldız, 2012).

Bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinde etkin olduğu bilinen ve ön denemelerle de teyit edilen 6 faktörün (çözeltideki başlangıç boya konsantrasyonu, süre, pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorbent dozu) her birinin, 5 seviyeye (1, 2, 3, 4 ve 5) bağlı olarak oluşturulan deneysel dizayn ( $L_{25}, 5^6$ ) kullanılmıştır.

**Çizelge 3.2.** Deneylerde dikkate alınan faktörler ve seviyeleri

| Faktör  | Seviye |      |      |      |      |
|---|--------|------|------|------|------|
|   | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    |
| C <sub>b</sub> , Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L) | 100    | 150  | 200  | 250  | 300  |
| Süre (dakika)   | 30     | 60   | 90   | 120  | 180  |
| pH  | 3      | 5    | 7    | 9    | 11   |
| Sıcaklık (°K)   | 293    | 303  | 313  | 323  | 333  |
| Karıştırma hızı (rpm)                                 | 160    | 170  | 180  | 190  | 200  |
| Adsorbent dozu (g/100mL)                              | 0,05   | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |

Çalışmada dikkate alınan değişkenler ve bunlara ait 5 farklı seviye değerleri Çizelge 3.2’de Taguchi yöntemi ile belirlenen dizayn matrisi ise Çizelge 3.3’de görülmektedir.

**Çizelge 3.3.** Aktif karbon yüzeyine boyar madde adsorpsiyonu için Taguchi dizaynı

| Deney No | C <sub>b</sub><br>(mg/L) | Süre<br>(dakika) | pH | Sıcaklık<br>(K) | Karıştırma<br>hızı<br>(rpm) | Adsorbent<br>dozu<br>(g/100mL) |
|----------|--------------------------|------------------|----|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 1        | 100                      | 30               | 3  | 293             | 160                         | 0,05                           |
| 2        | 100                      | 60               | 5  | 303             | 170                         | 0,06                           |
| 3        | 100                      | 90               | 7  | 313             | 180                         | 0,07                           |
| 4        | 100                      | 120              | 9  | 323             | 190                         | 0,08                           |
| 5        | 100                      | 180              | 11 | 333             | 200                         | 0,09                           |
| 6        | 150                      | 30               | 5  | 313             | 190                         | 0,09                           |
| 7        | 150                      | 60               | 7  | 323             | 200                         | 0,05                           |
| 8        | 150                      | 90               | 9  | 333             | 160                         | 0,06                           |
| 9        | 150                      | 120              | 11 | 293             | 170                         | 0,07                           |
| 10       | 150                      | 180              | 3  | 303             | 180                         | 0,08                           |
| 11       | 200                      | 30               | 7  | 333             | 170                         | 0,08                           |
| 12       | 200                      | 60               | 9  | 293             | 180                         | 0,09                           |
| 13       | 200                      | 90               | 11 | 303             | 190                         | 0,05                           |
| 14       | 200                      | 120              | 3  | 313             | 200                         | 0,06                           |
| 15       | 200                      | 180              | 5  | 323             | 160                         | 0,07                           |
| 16       | 250                      | 30               | 9  | 303             | 200                         | 0,07                           |
| 17       | 250                      | 60               | 11 | 313             | 160                         | 0,08                           |
| 18       | 250                      | 90               | 3  | 323             | 170                         | 0,09                           |
| 19       | 250                      | 120              | 5  | 333             | 180                         | 0,05                           |
| 20       | 250                      | 180              | 7  | 293             | 190                         | 0,06                           |
| 21       | 300                      | 30               | 11 | 323             | 180                         | 0,06                           |
| 22       | 300                      | 60               | 3  | 333             | 190                         | 0,07                           |
| 23       | 300                      | 90               | 5  | 293             | 200                         | 0,08                           |
| 24       | 300                      | 120              | 7  | 303             | 160                         | 0,09                           |
| 25       | 300                      | 180              | 9  | 313             | 170                         | 0,05                           |



Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak boya çözeltileri stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanmış ve 100 mL'lik balonlara aktarılmıştır. Katı/sıvı oranı dikkate alınarak gerekli olan aktif karbon tartılarak ve her bir balona eklenmiştir. İçerikleri hazırlanan balonlar çalkalamalı su banyosunda sabit sıcaklıkta, belli karıştırma hızında ve belirli sürelerle çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi bittikten sonra her balondan 10 mL örnek deney tüpüne alınarak 3500 devirde 4 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işleminden sonra üst fazdan alınan numunelerin absorbansları spektrofometrede astrazon red için 531 ve astrazon blu için 601 nm'de ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri kalibrasyon grafiği kullanılarak denge boya konsantrasyonuna dönüştürülerek, başlangıç boya konsantrasyonu ve aktif karbon miktarı da dikkate alınarak adsorplanan boya miktarları Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{V(C_b - C_e)}{m} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;  $q_e$ : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g),  $m$ : Kullanılan adsorbent miktarını (g),  $V$ : Adsorbat hacmini (L),  $C_b$ : Adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu (mg/L),  $C_e$ : Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L) ifade etmektedir.

Yukarıdaki prosedürün takip edildiği tüm deney serilerinde boya içermeyen aktif karbon/su süspansiyonları kör olarak dikkate alınmıştır.

## 4. BULGULAR

Bu bölümde katyonik, ticari tekstil boyar maddeleri olan Astrazon Mavisi ve Astrazon Kırmızısı'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna yönelik yürütülen deneylerden elde edilen bulgular sunulmuştur.

### 4.1. Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu

Boyar maddelerin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun optimizasyonu için yürütülen deneylerde, başlangıç boya konsantrasyonu ( $C_b$ , mg/L), temas süresi (dakika), pH, sıcaklık (K), karıştırma hızı (rpm) ve adsorbent dozu (g/100 mL) faktörlerinin incelenmiştir. Taguchi dizayn matrisi, bu tasarımda hesaplanmış adsorplanan boya miktarı (mg/g) ve S/N değerleri astrazon mavisi için Çizelge 4.1 ve astrazon kırmızısı için Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Taguchi metodu çıktı kalitesini belirlemek için sinyal/gürültü (S/N) oranını kullanır. Sinyal değeri, sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil etmektedir (Yıldız, 2013). Büyük S/N değerine sahip deney için belirlenen faktör seviyeleri beklenen hedef etrafında en az değişkenlik özelliğine sahiptir. Bu çalışmada kalite karakteristiği olarak dikkate alınan adsorplanan boya miktarı için “daha büyük-daha iyi” seçeneği tercih edilmiştir. Daha büyük-daha iyi problemi için S/N oranları Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Ouyang ve ark., 2017) .

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte S/N: sinyalin gürültüye oranını, n: ölçüm sayısını, y: ölçülen veriyi ifade etmektedir.

Çizelge 4.1 ve 4.2 incelendiğinde her iki boya için de 300 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu, 180 dakika temas süresiyle, pH=9, 313 K'de, 170 rpm karıştırma hızıyla ve 0,05 g/100 mL adsorbent dozuyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde hesaplanmış adsorplanan boya miktarının ve S/N oranının en büyük değerler olduğu

görülmektedir. Hesaplanan yüksek q ve S/N oranı değerleri bu koşulların optimum deney koşulları olarak alınabileceğini göstermektedir.

**Çizelge 4.1.** Astrazon mavisi adsorpsiyonunun optimizasyonu için kullanılan Taguchi dizayn matrisi, deneysel sonuçlar ve elde edilen S/N değerleri

| <b>C<sub>b</sub></b><br><b>(mg/L)</b> | <b>Süre</b><br><b>(dakika)</b> | <b>pH</b> | <b>Sıcaklık</b><br><b>(°C)</b> | <b>Karıştırma</b><br><b>hızı</b><br><b>(rpm)</b> | <b>Adsorbent</b><br><b>dozu</b><br><b>(g/100mL)</b> | <b>q</b><br><b>(mg/g)</b> | <b>S/N</b>    |
|---------------------------------------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|--|---|---------------------------|---------------|
| 100                                   | 30                             | 3         | 293                            | 160  | 0,05  | 192,58                    | 45,692        |
| 100                                   | 60                             | 5         | 303                            | 170  | 0,06  | 166,67                    | 44,437        |
| 100                                   | 90                             | 7         | 313                            | 180  | 0,07  | 142,86                    | 43,098        |
| 100                                   | 120                            | 9         | 323                            | 190  | 0,08  | 125,00                    | 41,938        |
| 100                                   | 180                            | 11        | 333                            | 200  | 0,09  | 111,11                    | 40,915        |
| 150                                   | 30                             | 5         | 313                            | 190  | 0,09  | 166,67                    | 44,437        |
| 150                                   | 60                             | 7         | 323                            | 200  | 0,05  | 299,97                    | 49,542        |
| 150                                   | 90                             | 9         | 333                            | 160  | 0,06  | 248,97                    | 47,923        |
| 150                                   | 120                            | 11        | 293                            | 170  | 0,07  | 213,91                    | 46,604        |
| 150                                   | 180                            | 3         | 303                            | 180  | 0,08  | 187,50                    | 45,460        |
| 200                                   | 30                             | 7         | 333                            | 170  | 0,08  | 249,75                    | 47,950        |
| 200                                   | 60                             | 9         | 293                            | 180  | 0,09  | 222,22                    | 46,936        |
| 200                                   | 90                             | 11        | 303                            | 190  | 0,05  | 399,32                    | 52,026        |
| 200                                   | 120                            | 3         | 313                            | 200  | 0,06  | 332,85                    | 50,445        |
| 200                                   | 180                            | 5         | 323                            | 160  | 0,07  | 285,71                    | 49,119        |
| 250                                   | 30                             | 9         | 303                            | 200  | 0,07  | 355,56                    | 51,018        |
| 250                                   | 60                             | 11        | 313                            | 160  | 0,08  | 311,79                    | 49,877        |
| 250                                   | 90                             | 3         | 323                            | 170  | 0,09  | 277,63                    | 48,869        |
| 250                                   | 120                            | 5         | 333                            | 180  | 0,05  | 500,00                    | 53,979        |
| 250                                   | 180                            | 7         | 293                            | 190  | 0,06  | 352,41                    | 50,941        |
| 300                                   | 30                             | 11        | 323                            | 180  | 0,06  | 499,92                    | 53,978        |
| 300                                   | 60                             | 3         | 333                            | 190  | 0,07  | 372,27                    | 51,417        |
| 300                                   | 90                             | 5         | 293                            | 200  | 0,08  | 357,13                    | 51,056        |
| 300                                   | 120                            | 7         | 303                            | 160  | 0,09  | 329,19                    | 50,349        |
| <b>300</b>                            | <b>180</b>                     | <b>9</b>  | <b>313</b>                     | <b>170</b>                                       | <b>0,05</b>   | <b>600,00</b>             | <b>55,563</b> |

**Çizelge 4.2.** Astrazon kırmızısı adsorpsiyonunun optimizasyonu için kullanılan Taguchi dizayn matrisi, deneysel sonuçlar ve elde edilen S/N değerleri

| $C_b$<br>(mg/L) | Süre<br>(dakika) | pH       | Sıcaklık<br>(°C) | Karıştırma<br>hızı<br>(rpm) | Adsorbent<br>dozu<br>(g/100mL) | q<br>(mg/g)   | S/N           |
|-----------------|------------------|----------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 100             | 30               | 3        | 293              | 160                         | 0,05                           | 196,58        | 45,871        |
| 100             | 60               | 5        | 303              | 170                         | 0,06                           | 166,67        | 44,437        |
| 100             | 90               | 7        | 313              | 180                         | 0,07                           | 142,86        | 43,098        |
| 100             | 120              | 9        | 323              | 190                         | 0,08                           | 124,78        | 41,923        |
| 100             | 180              | 11       | 333              | 200                         | 0,09                           | 111,11        | 40,915        |
| 150             | 30               | 5        | 313              | 190                         | 0,09                           | 166,44        | 44,425        |
| 150             | 60               | 7        | 323              | 200                         | 0,05                           | 300,00        | 49,542        |
| 150             | 90               | 9        | 333              | 160                         | 0,06                           | 249,95        | 47,957        |
| 150             | 120              | 11       | 293              | 170                         | 0,07                           | 214,02        | 46,609        |
| 150             | 180              | 3        | 303              | 180                         | 0,08                           | 187,43        | 45,457        |
| 200             | 30               | 7        | 333              | 170                         | 0,08                           | 249,90        | 47,955        |
| 200             | 60               | 9        | 293              | 180                         | 0,09                           | 222,21        | 46,935        |
| 200             | 90               | 11       | 303              | 190                         | 0,05                           | 399,90        | 52,039        |
| 200             | 120              | 3        | 313              | 200                         | 0,06                           | 305,99        | 49,714        |
| 200             | 180              | 5        | 323              | 160                         | 0,07                           | 285,71        | 49,119        |
| 250             | 30               | 9        | 303              | 200                         | 0,07                           | 355,56        | 51,018        |
| 250             | 60               | 11       | 313              | 160                         | 0,08                           | 312,39        | 49,894        |
| 250             | 90               | 3        | 323              | 170                         | 0,09                           | 267,81        | 48,557        |
| 250             | 120              | 5        | 333              | 180                         | 0,05                           | 430,47        | 52,679        |
| 250             | 180              | 7        | 293              | 190                         | 0,06                           | 340,47        | 50,641        |
| 300             | 30               | 11       | 323              | 180                         | 0,06                           | 500,00        | 53,979        |
| 300             | 60               | 3        | 333              | 190                         | 0,07                           | 316,43        | 50,006        |
| 300             | 90               | 5        | 293              | 200                         | 0,08                           | 323,14        | 50,188        |
| 300             | 120              | 7        | 303              | 160                         | 0,09                           | 325,03        | 50,238        |
| <b>300</b>      | <b>180</b>       | <b>9</b> | <b>313</b>       | <b>170</b>                  | <b>0,05</b>                    | <b>539,87</b> | <b>54,646</b> |

Daha büyük-daha iyi opsiyonuyla katyonik ticari boyaların aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için seçilen deneysel parametrelerin farklı seviyelerinde elde edilen S/N

oranı değerleri Astrazon Mavisi için Çizelge 4.3 ve Astrazon Kırmızısı için Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Bu çizelgelerden büyük S/N oranı değerleri dikkate alınarak belirlenen, seçilen parametrelerin etki derecesi sıralaması Astrazon Mavisi için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{Karıştırma Hızı} > \text{Sıcaklık} > \text{pH} > \text{Süre}$ , Astrazon Kırmızısı için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{Karıştırma Hızı} > \text{pH} > \text{Sıcaklık} > \text{Süre}$  olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon mavisi adsorpsiyonu için elde edilen S/N oranları

| Seviye          | $C_b$ | Süre  | pH    | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu |
|-----------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|----------------|
| 1               | 43,22 | 48,62 | 48,38 | 48,25    | 48,59           | 51,36          |
| 2               | 46,79 | 48,44 | 48,61 | 48,66    | 48,68           | 49,54          |
| 3               | 49,30 | 48,59 | 48,38 | 48,68    | 48,69           | 48,25          |
| 4               | 50,94 | 48,66 | 48,68 | 48,69    | 48,15           | 47,26          |
| 5               | 52,47 | 48,40 | 48,68 | 48,44    | 48,60           | 46,30          |
| <b>Fark</b>     | 9,26  | 0,26  | 0,30  | 0,44     | 0,54            | 5,06           |
| <b>Derecesi</b> | 1     | 6     | 5     | 4        | 3               | 2              |

**Çizelge 4.4.** Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen S/N oranları

| Seviye          | $C_b$ | Süre  | pH    | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu |
|-----------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|----------------|
| 1               | 43,25 | 48,65 | 47,92 | 48,05    | 48,62           | 50,96          |
| 2               | 46,80 | 48,16 | 48,17 | 48,64    | 48,44           | 49,35          |
| 3               | 49,15 | 48,37 | 48,30 | 48,36    | 48,43           | 47,97          |
| 4               | 50,56 | 48,23 | 48,50 | 48,62    | 47,81           | 47,08          |
| 5               | 51,81 | 48,16 | 48,69 | 47,90    | 48,28           | 46,21          |
| <b>Fark</b>     | 8,56  | 0,49  | 0,77  | 0,74     | 0,81            | 4,74           |
| <b>Derecesi</b> | 1     | 6     | 4     | 5        | 3               | 2              |

Çizelge 4.3 ve 4.4'teki verilere dayalı olarak sunulan etki derecesi sıralamalarında iki boya için sadece sıcaklık ve pH'ın sıralamadaki yerinin değiştiği görülmektedir. Bu durum benzer özelliklere sahip boyalar için beklenen bir durumdur. Astrazon mavisinde sıcaklığın daha önemli bir parametre olarak belirlenmesi ise bu boyanın bir karışım

boya olması, moleküler büyüklüğü ve adsorpsiyonda enerji bariyerinin varlığı ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuçlar Bölüm 4.2’de sunulan bulgularla uyumludur.

Daha büyük-daha iyi opsiyonuyla katyonik ticari boyaların aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için seçilen deneysel parametrelerin farklı seviyelerinde elde edilen adsorplanan boya miktarı ( $q$ , mg/g) değerleri astrazon mavisi için Çizelge 4.5 ve astrazon kırmızısı için Çizelge 4.6’da sunulmuştur.

**Çizelge 4.5.** Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon mavisi adsorpsiyonu için elde edilen  $q_{ort}$  değerleri

| Seviye          | $C_b$ | Süre  | pH    | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu |
|-----------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|----------------|
| 1               | 147,6 | 292,9 | 272,6 | 267,6    | 273,6           | 398,4          |
| 2               | 223,4 | 274,6 | 295,2 | 287,6    | 301,6           | 320,2          |
| 3               | 298,0 | 285,2 | 274,8 | 310,8    | 310,5           | 274,1          |
| 4               | 359,5 | 300,2 | 310,4 | 297,6    | 283,1           | 246,2          |
| 5               | 431,7 | 307,3 | 307,2 | 296,4    | 291,3           | 221,4          |
| <b>Fark</b>     | 284,1 | 32,8  | 37,8  | 43,2     | 36,9            | 177,0          |
| <b>Derecesi</b> | 1     | 6     | 4     | 3        | 5               | 2              |

**Çizelge 4.6.** Daha büyük daha iyi opsiyonuyla astrazon kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen  $q_{ort}$  değerleri

| Seviye          | $C_b$ | Süre  | pH    | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu |
|-----------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|----------------|
| 1               | 148,4 | 293,7 | 254,8 | 259,3    | 273,9           | 373,4          |
| 2               | 223,6 | 263,5 | 274,5 | 286,9    | 287,7           | 312,6          |
| 3               | 292,7 | 276,7 | 271,6 | 293,5    | 296,6           | 262,9          |
| 4               | 341,3 | 280,1 | 298,5 | 295,7    | 269,6           | 239,5          |
| 5               | 400,9 | 292,9 | 307,5 | 271,6    | 279,2           | 218,5          |
| <b>Fark</b>     | 252,5 | 30,2  | 52,6  | 36,4     | 27,0            | 154,8          |
| <b>Derecesi</b> | 1     | 5     | 3     | 4        | 6               | 2              |

Çizelge 4.5 ve 4.6’dan büyük  $q$  değerleri dikkate alınarak belirlenen, seçilen parametrelerin etki derecesi sıralaması astrazon mavisi için  $C_b > \text{Adsorbent}$

Dozu>Sıcaklık>pH>Karıştırma Hızı>Süre, astrazon kırmızısı için  $C_b$ >Adsorbent Dozu>pH>Sıcaklık>Süre>Karıştırma Hızı olarak belirlenmiştir. Adsorplanan astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı miktarı için varyans analizi (ANOVA) sonuçları sırasıyla Çizelge 4.7 ve 4.8’de sunulmuştur. Bu çizelgelerden her iki boyanın aktif karbon yüzeyinde tutunan miktarı için başlangıç konsantrasyonunun % 67’nin üzerinde katkı ile en önemli parametre olduğu, adsorbent dozunun ise % 26’nın üzerinde katkı ile ikinci sırada önemli parametre olduğu görülmektedir. pH’ın astrazon kırmızısı için daha önemli parametre olarak tespit edilmesi ise yukarıda sunulan bulgularla uyumludur.

**Çizelge 4.7.** Adsorplanan astrazon mavisi miktarı için varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                   | SD | AKT    | Katkı (%) | DKT    | DKO     |
|--------------------------|----|--------|-----------|--------|---------|
| $C_b$ (mg/L)             | 4  | 248248 | 68,07     | 248248 | 62062,0 |
| Adsorbent dozu (g/100mL) | 4  | 97572  | 26,76     | 97572  | 24393,0 |
| pH                       | 4  | 6254   | 1,71      | 6254   | 1563,5  |
| Sıcaklık (K)             | 4  | 5090   | 1,40      | 5090   | 1272,5  |
| Karıştırma hızı (rpm)    | 4  | 4251   | 1,17      | 4251   | 1062,6  |
| Süre (dakika)            | 4  | 3266   | 0,90      | 3266   | 816,5   |
| Hata                     | 0  | -      | -         | -      | -       |
| Toplam                   | 24 | 364680 | 100,00    |        |         |

**Çizelge 4.8.** Adsorplanan astrazon kırmızısı miktarı için varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                   | SD | AKT    | Katkı (%) | DKT    | DKO     |
|--------------------------|----|--------|-----------|--------|---------|
| $C_b$ (mg/L)             | 4  | 195169 | 66,84     | 195169 | 48792,3 |
| Adsorbent dozu (g/100mL) | 4  | 77402  | 26,51     | 77402  | 19350,6 |
| pH                       | 4  | 9099   | 3,12      | 9099   | 2274,7  |
| Sıcaklık (K)             | 4  | 4830   | 1,65      | 4830   | 1207,6  |
| Süre (dakika)            | 4  | 3132   | 1,07      | 3132   | 783,0   |
| Karıştırma hızı (rpm)    | 4  | 2349   | 0,80      | 2349   | 587,3   |
| Hata                     | 0  | -      | -         | -      | -       |
| Toplam                   | 24 | 291982 | 100,00    |        |         |

Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun S/N ve  $q_{ort}$  dikkate alınarak optimizasyonu sonucu deneysel parametrelerin belirlenen optimum değerleri ve bu değerler için teorik ve deneysel adsorplanan boya miktarı ( $q_{teo}$  ve  $q_{den}$ , mg/g) değerleri sırasıyla Çizelge 4.9 ve 4.10’da sunulmuştur.

**Çizelge 4.9.** Astrazon mavisi adsorpsiyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen optimum koşullar, teorik ve deneysel q değerleri

|           | $C_b$ | Süre | pH | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu | $q_{teo}$ | $q_{den}$ |
|-----------|-------|------|----|----------|-----------------|----------------|-----------|-----------|
| S/N       | 300   | 120  | 9  | 323      | 180             | 0,05           | 588,6     | 575,4     |
| $q_{ort}$ | 300   | 180  | 9  | 313      | 180             | 0,05           | 608,9     | 596,6     |

**Çizelge 4.10.** Astrazon kırmızısı adsorpsiyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen optimum koşullar, teorik ve deneysel q değerleri

|           | $C_b$ | Süre | pH | Sıcaklık | Karıştırma hızı | Adsorbent dozu | $q_{teo}$ | $q_{den}$ |
|-----------|-------|------|----|----------|-----------------|----------------|-----------|-----------|
| S/N       | 300   | 30   | 11 | 303      | 160             | 0,05           | 529,3     | 567,2     |
| $q_{ort}$ | 300   | 30   | 11 | 323      | 180             | 0,05           | 560,8     | 599,3     |

Her iki boya için de optimum koşulların yüksek başlangıç boya konsantrasyonu ve pH koşullarında, orta sıcaklık ve karıştırma hızlarında, düşük adsorbent dozlarında sağlandığı Çizelge 4.9 ve 4.10’ dan görülebilir. Bununla birlikte astrazon mavisi ile yürütülen deneylerde yüksek temas sürelerinde, astrazon kırmızı için de düşük temas süresinde optimum sonuçlara ulaşıldığı yine bu çizelgelerden tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda yürütülen kontrol deneylerinde adsorplanan astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı değerleri sırasıyla 596,6 (% 99,4 giderim) ve 599,3 mg/g (% 99,9 giderim) olarak belirlenmiştir. Bu değerler sulu çözeltideki boyaların hemen hemen tamamının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırıldığı anlamını taşımaktadır. Yine deneysel ve teorik q değerlerinin birbirine yakın olması optimizasyonun başarısı açısından bir gösterge olarak kabul edilebilir.

Taguchi yöntemi takip edilerek yürütülen optimizasyon işleminde lineer regresyon sonucu elde edilen matematiksel eşitlikler astrazon mavisi ve kırmızısı için sırasıyla Eşitlik 4.2 ( $R^2=0,952$ ) ve 4.3’de ( $R^2=0,947$ ) ve bu eşitliklerde kullanılan deneysel



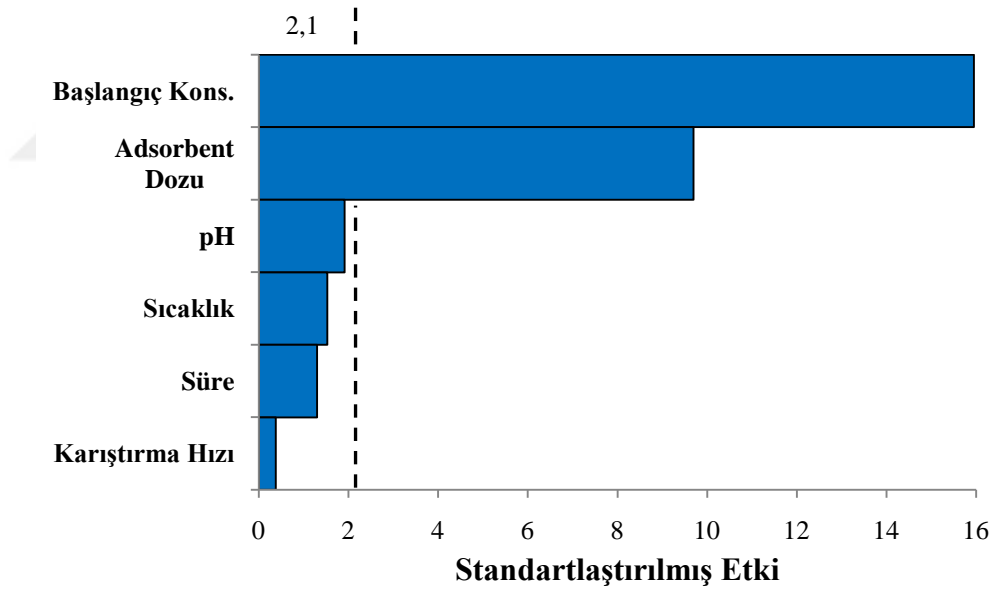
parametrelerin standartlaştırılmış etkilerini gösteren Pareto grafikleri Şekil 4.1 ve 4.2’de sunulmuştur.

$$q = 23 + 1,408 X_1 + 0,157 X_2 + 4,22 X_3 + 0,675 X_4 - 0,169 X_5 - 4280 X_6 \quad (4.2)$$

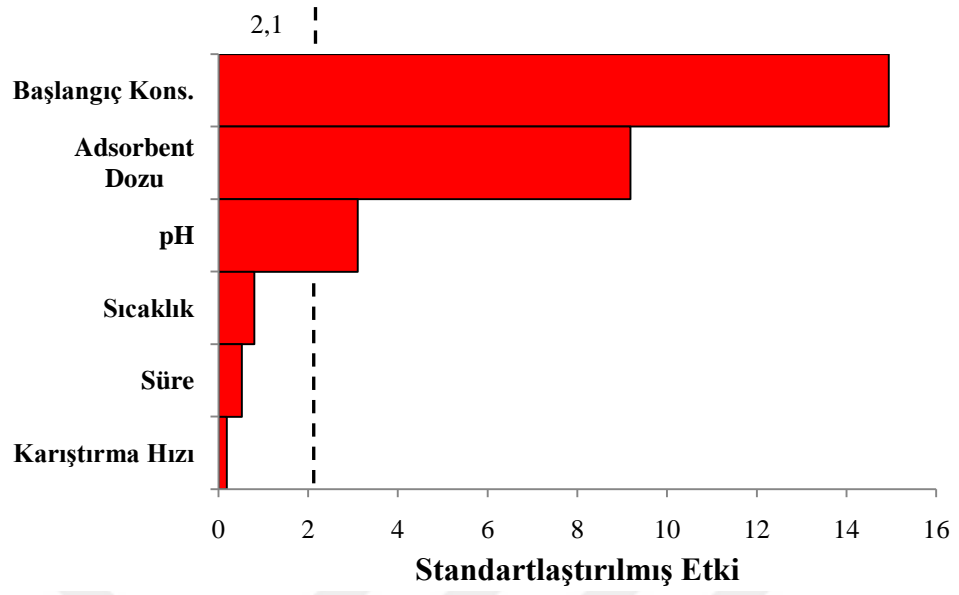
$$q = 159 + 1,246 X_1 + 0,060 X_2 + 6,46 X_3 + 0,333 X_4 - 0,076 X_5 - 3828 X_6 \quad (4.3)$$

Bu eşitliklerde; q: Adsorplanan boya miktarını (mg/g),  $X_1$ : başlangıç boya konsantrasyonunu,  $C_b$  (mg/L),  $X_2$ : temas süresini (dakika),  $X_3$ : pH’ı,  $X_4$ : sıcaklığı (K),  $X_5$ : karıştırma hızını (rpm) $X_6$ : adsorbent dozunu (g/100 mL) ifade etmektedir.

Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde Eşitlik 4.2 ve 4.3 için başlangıç boya konsantrasyonunu ve adsorbent dozunun standartlaştırılmış etkilerinin her iki boya için de istatistiksel olarak anlamlı bulunduğu ( $>2,1$ ), bunun yanında astrazon kırmızı için pH’ın da anlamlı bulunduğu görülmektedir.

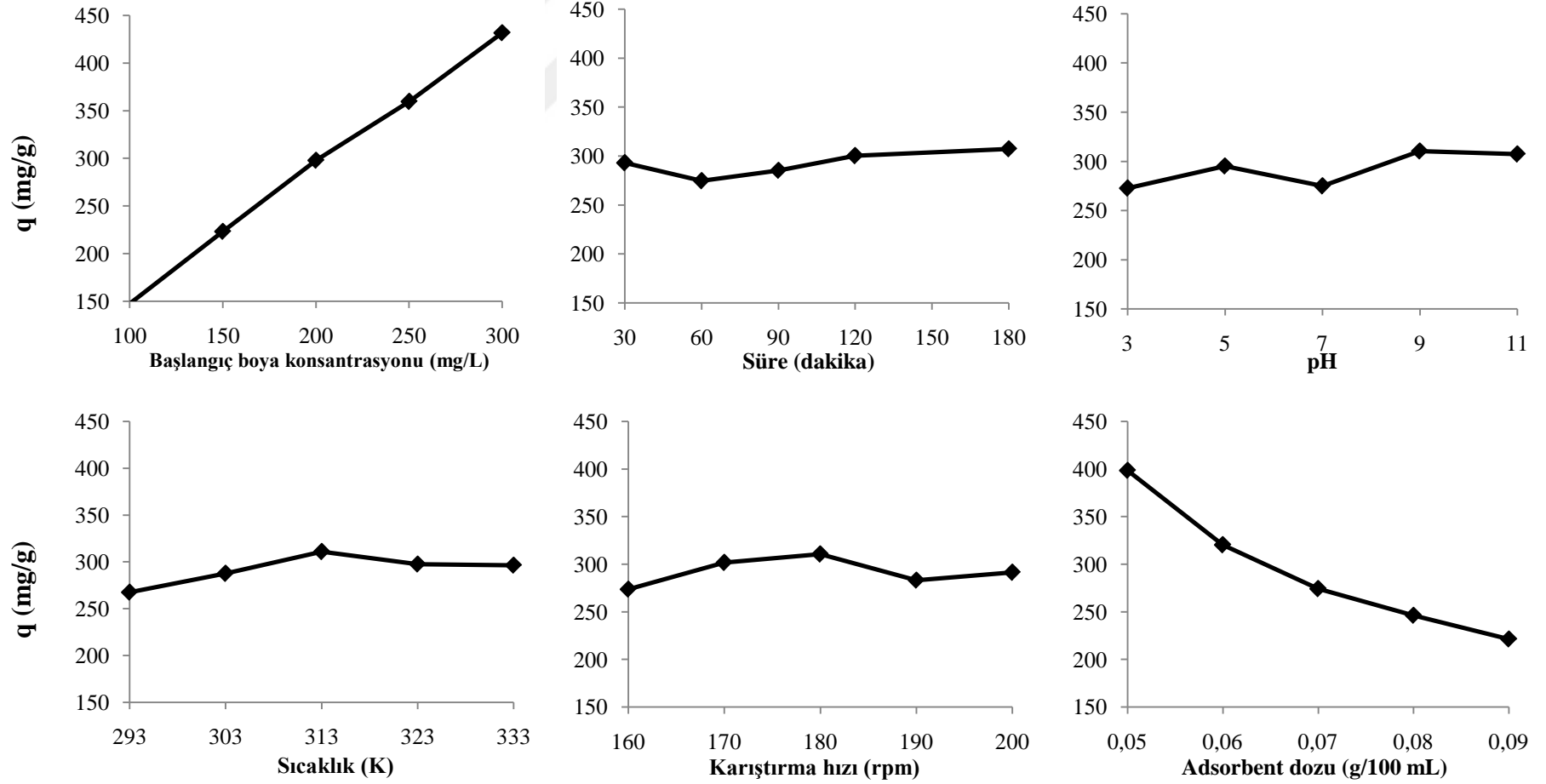


**Şekil 4.1** Astrazon mavisi için deneysel parametrelerin standartlaştırılmış etkilerini gösteren Pareto grafiği

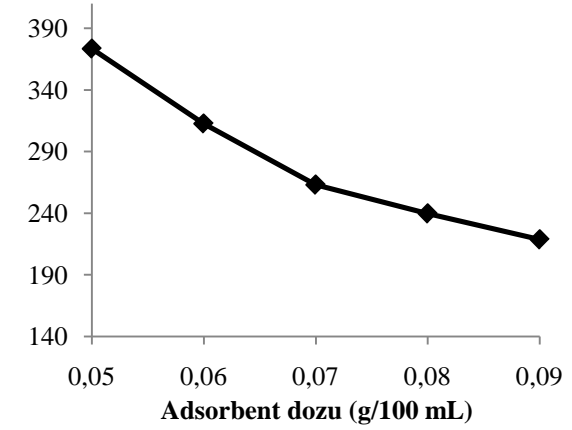
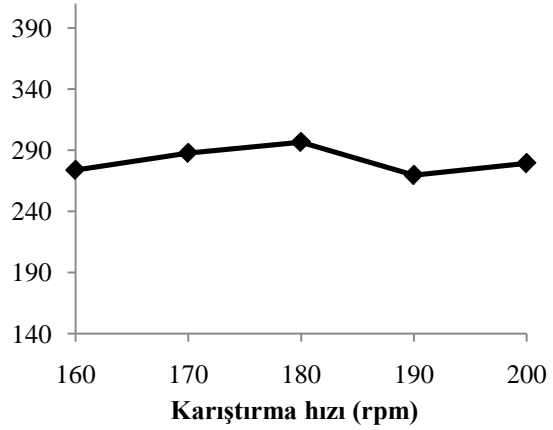
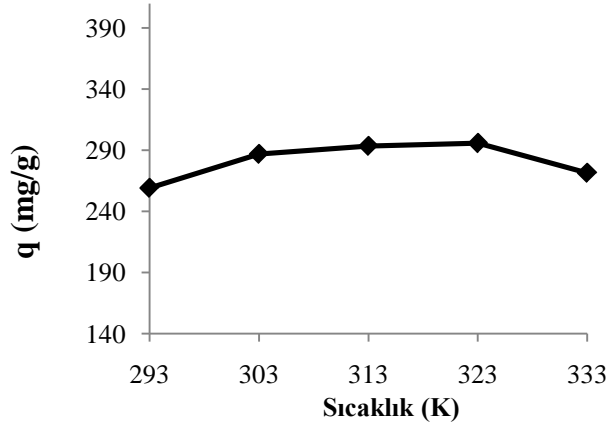
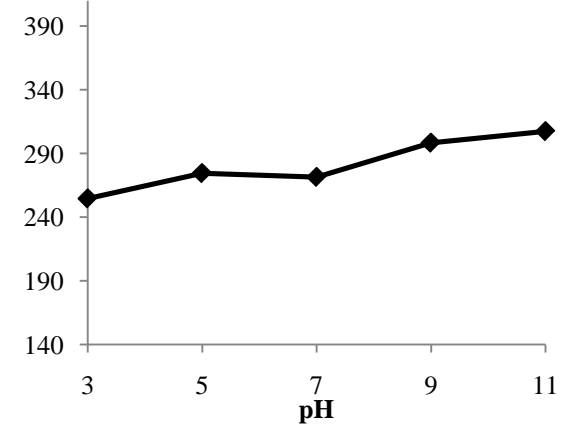
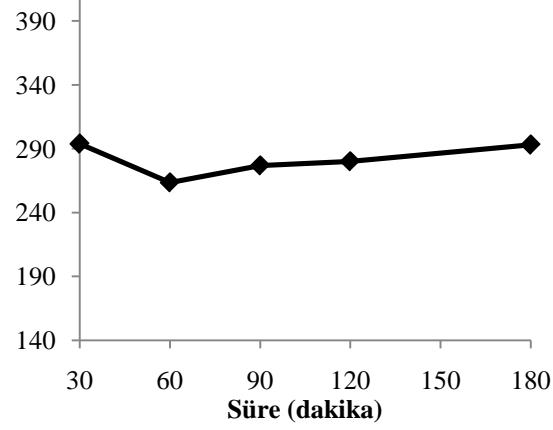
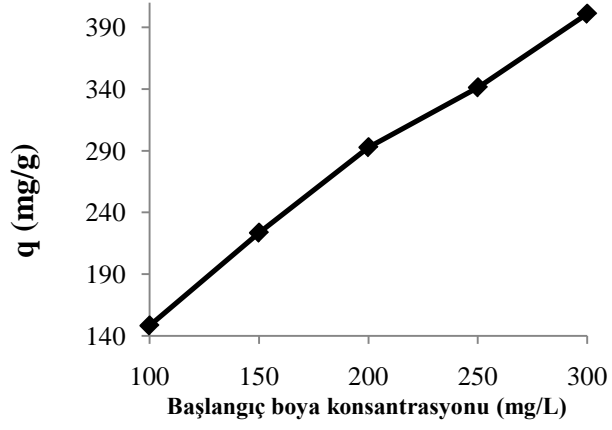


**Şekil 4.2** Astrazon kırmızısı için deneysel parametrelerin standartlaştırılmış etkilerini gösteren Pareto grafiği

Deneysel parametrelerin adsorplanan astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı miktarı üzerine temel etkileri (main effect) sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'de sunulmuştur. Elde edilen bulgular Çizelge 4.9 ve 4.10 için yapılan tartışmalarla uyumludur.



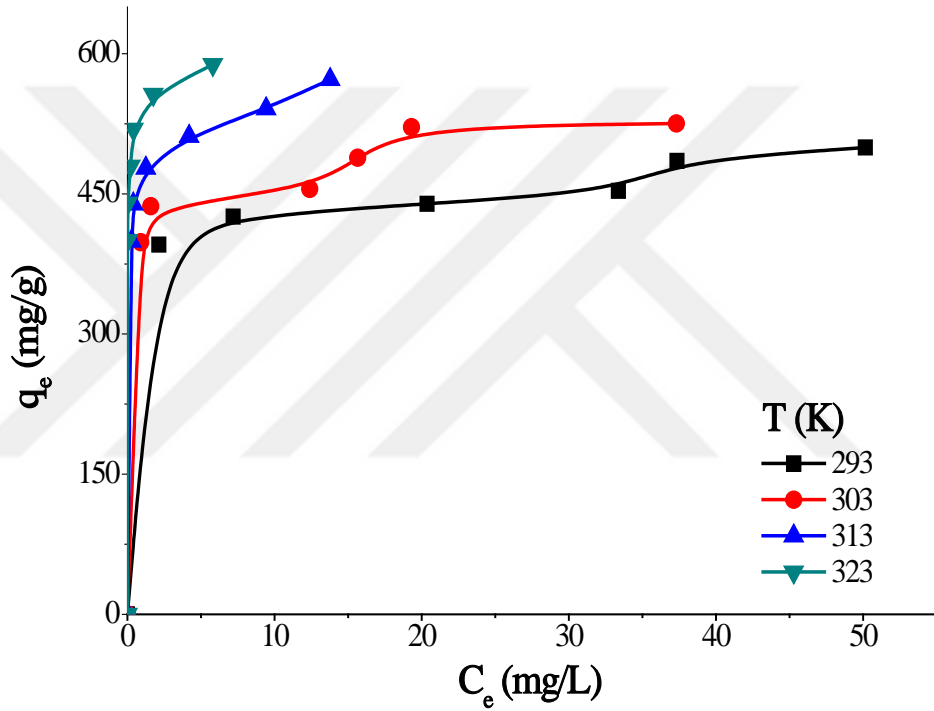
Şekil 4.3. Deneysel parametrelerin adsorplanan astrazon mavisi miktarına etkisi



Şekil 4.4. Deneysel parametrelerin adsorplanan astrazon kırmızısı miktarına etkisi

## 4.2. Sıcaklığın Etkisi

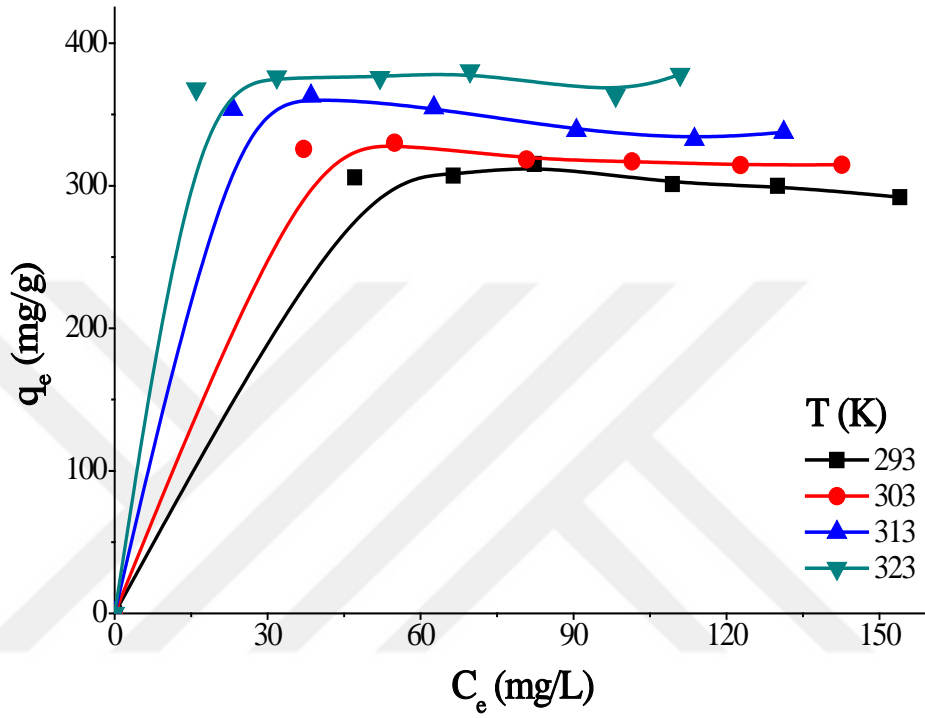
Farklı konsantrasyonlarda (200, 220, 240, 260, 280 ve 300 mg/L) 100 mL boya çözeltileri hazırlanarak balonlara konulmuş ve her bir balona 0,05 g aktif karbon eklenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (293, 303, 313 ve 323 K) ve 60 dakika süreyle adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Sabit sıcaklıkta denge boya konsantrasyonu ile dengede adsorplanan boya miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren izotermeler Şekil 4.5 ve 4.6'da sunulmuştur.



**Şekil 4.5.** Farklı sıcaklıklarda astrazon mavisinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 4.5'den izotermelerin özellikle yüksek sıcaklıklarda Tip I izotermine benzediği yani adsorplanan miktarın düşük denge konsantrasyonlarında önemli ölçüde arttığı ve daha sonra denge konsantrasyonu arttıkça daha düşük eğimle artış gösterdiği ve plato oluşumuna benzer bir davranışı yansıttığı görülmektedir. Adsorbent ve adsorbat arasındaki güçlü fiziksel etkileşimlerin varlığının bu duruma yol açtığı düşünülebilir. 293 ve 303 K'de yürütülen deneylerden elde edilen izotermin ise mezopor aralığında por içeren katılar için elde edilen izotermelerde olduğu gibi Tip IV izotermine benzediği

söylenbilir. Yüksek denge konsantrasyonlarında oluşan plato daha geniş porların çok tabakalı adsorpsiyon ile dolmasına atfedilebilir. İzotermeler genel olarak incelendiğinde ise adsorpsiyon prosesinin endotermik doğaya sahip olduğu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan boya miktarının arttığı yine Şekil 4.5’den görülebilir.



**Şekil 4.6.** Farklı sıcaklıklarda astrazon kırmızısının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri

Astrazon kırmızısı ile yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin yer aldığı ve Şekil 4.6’da gösterilen izotermelerin tüm sıcaklıklarda Tip I izotermine benzediği yani adsorplanan miktarın düşük denge konsantrasyonlarında önemli ölçüde arttığı ve daha sonra denge konsantrasyonu arttıkça daha düşük eğimle artış gösterdiği ve plato oluşumunu yansıttığı bu şekilden görülmektedir. Adsorbat çapının, adsorbent-adsorbat arasındaki nispeten güçlü fiziksel etkileşimlerin bu sonuca yol açtığı söylenbilir. İzotermelerin genel yapısı incelendiğinde ise adsorpsiyon prosesinin endotermik doğaya sahip olduğu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan boya miktarının kısmen arttığı yine Şekil 4.6’dan görülebilir.

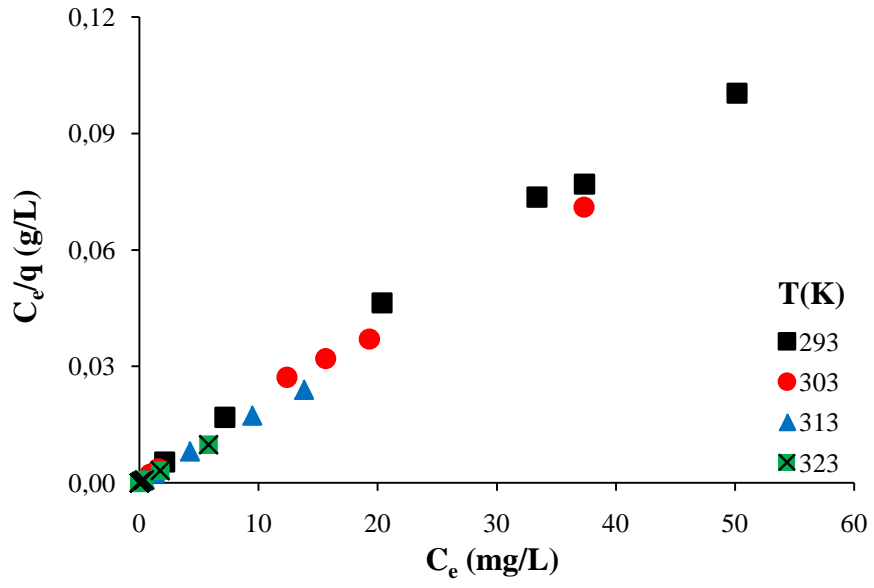
### 4.3. İzoterm Modellerine Uyum ve Termodinamik Nicelikler

Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerine uyumu incelenmiş ancak Freundlich ve BET modellerine uyum son derece düşük olduğu için ( $R^2 \ll 0,980$ ) sadece uyumun yüksek olduğu Langmuir ve Redlich-Peterson modelleri için sabit parametreler hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.11 ve 4.12’de gösterilmiştir. Langmuir modeli için çizilen grafikler Şekil 4.7 ve 4.8’de, Redlich-Peterson modeli için çizilen grafikler ise Şekil 4.9 ve 4.10’da gösterilmiştir.

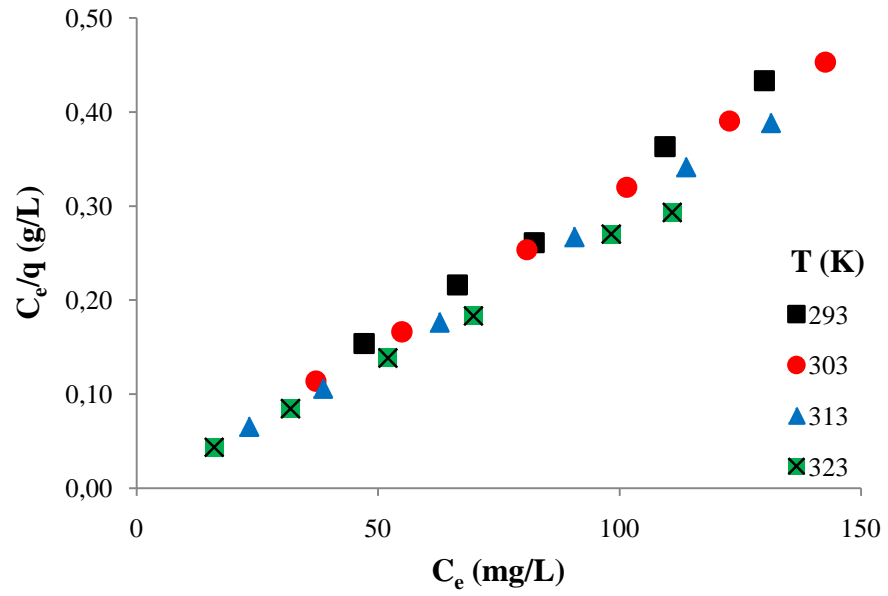
**Çizelge 4.11.** Deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline uyumu ve bu model için elde edilen sabit parametreler

| Boya               | T<br>(K) | Sabit Parametreler |                          | R <sup>2</sup> |
|--------------------|----------|--------------------|--------------------------|----------------|
|                    |          | K                  | q <sub>m</sub><br>(mg/g) |                |
| Astrazon mavisi    | 293      | 0,614              | 501,7                    | 0,995          |
|                    | 303      | 1,229              | 531,4                    | 0,997          |
|                    | 313      | 3,970              | 572,0                    | 0,998          |
|                    | 323      | 25,182             | 590,3                    | 1,000          |
| Astrazon kırmızısı | 293      | 2,033              | 286,3                    | 0,998          |
|                    | 303      | 0,381              | 308,7                    | 1,000          |
|                    | 313      | 0,331              | 328,1                    | 0,999          |
|                    | 323      | 4,095              | 372,4                    | 0,998          |

Bu sonuçlardan astrazon mavisi ile elde edilen deneysel verilerin, yüksek sıcaklıklarda Langmuir izotermine yüksekçe uyum gösterdiği, bununla birlikte astrazon kırmızısı ile elde edilen deneysel verilerin hemen hemen tüm sıcaklıklarda bu modele yüksek uyum sergilediği söylenebilir. Bu sonuç Şekil 4.5 ve 4.6’da gösterilen adsorpsiyon izotermeleriyle uyumludur.

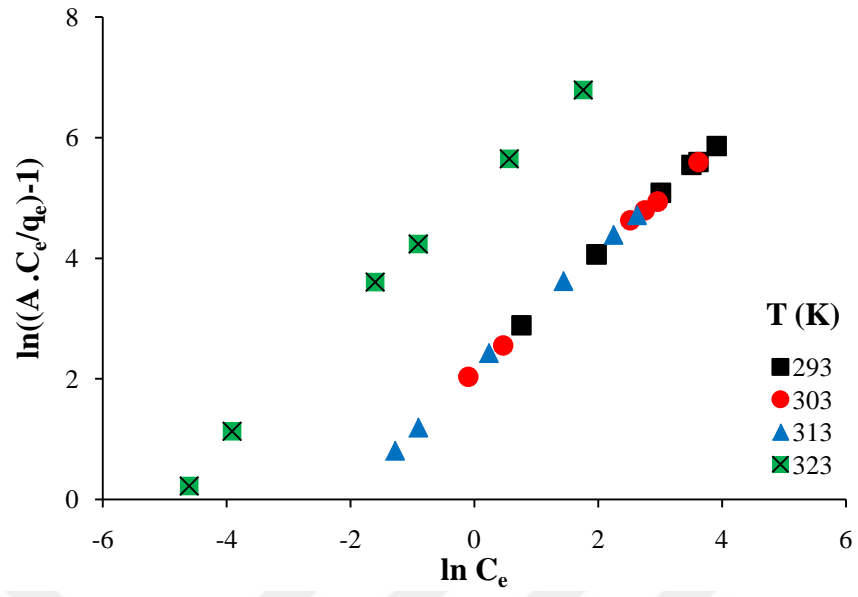


Şekil 4.7. Astrazon mavisi ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline uyumu

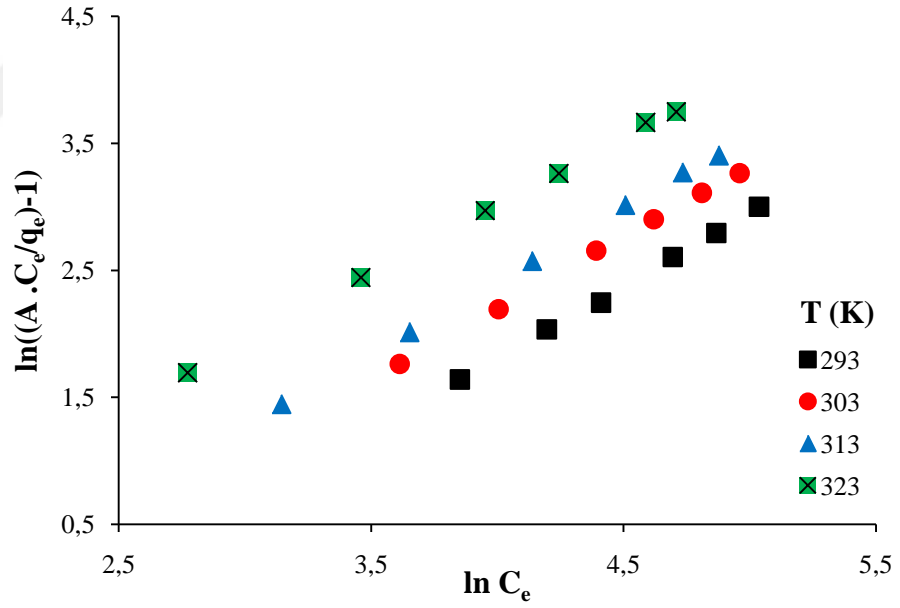


Şekil 4.8. Astrazon kırmızısı ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline uyumu





Şekil 4.9. Astrazon mavisi ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson izoterm modeline uyumu



Şekil 4.10. Astrazon kırmızısı ile elde edilen deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson izoterm modeline uyumu

**Çizelge 4.12.** Deneysel verilerin farklı sıcaklıklarda Redlich-Peterson modeline uyumu ve bu model için elde edilen sabit parametreler

| Boya               | T (K) | Sabit Parametreler |       |       | R <sup>2</sup> |
|--------------------|-------|--------------------|-------|-------|----------------|
|                    |       | A                  | B     | g     |                |
| Astrazon mavisi    | 293   | 3500               | 8,864 | 0,949 | 0,999          |
|                    | 303   | 3800               | 8,390 | 0,964 | 0,999          |
|                    | 313   | 4700               | 8,466 | 1,005 | 0,999          |
|                    | 323   | 90000              | 162,4 | 1,024 | 0,998          |
| Astrazon kırmızısı | 293   | 40                 | 0,062 | 1,146 | 0,999          |
|                    | 303   | 60                 | 0,101 | 1,123 | 0,999          |
|                    | 313   | 80                 | 0,117 | 1,142 | 0,999          |
|                    | 323   | 148                | 0,283 | 1,068 | 0,999          |

Adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının aydınlatılması için termodinamik parametrelerin hesaplanması önem taşır. Adsorpsiyon standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) Eşitlik 4.4, 4.5 ve 4.6 kullanılarak ve farklı sıcaklıklarda aynı miktar adsorplanan boyaya karşılık gelen denge boya konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır (El-Moselhy ve Kamal, 2018).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.4)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \cdot \ln K_d \quad (4.5)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \quad (4.6)$$

Bu denklemlerde R gaz sabitini ve T sıcaklığı (K) göstermektedir. Bu hesaplamalar yoluyla elde edilen termodinamik nicelikler Çizelge 4.13’de sunulmuştur.

**Çizelge 4.13.** Adsorpsiyon sistemi için hesaplanan termodinamik nicelikler

| Boya                  | Sıcaklık<br>(K) | Termodinamik Nicelikler      |                              |                               |       |
|-----------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|
|                       |                 | $\Delta G_{ads}$<br>(kJ/mol) | $\Delta H_{ads}$<br>(kJ/mol) | $\Delta S_{ads}$<br>(J/mol.K) | $R^2$ |
| Astrazon<br>mavisi    | 293             | -5,609                       | 59,1                         | 220,1                         | 0,989 |
|                       | 303             | -7,327                       |                              |                               |       |
|                       | 313             | -9,609                       |                              |                               |       |
|                       | 323             | -12,224                      |                              |                               |       |
| Astrazon<br>kırmızısı | 293             | -4,246                       | 37,8                         | 143,3                         | 0,998 |
|                       | 303             | -5,504                       |                              |                               |       |
|                       | 313             | -7,088                       |                              |                               |       |
|                       | 323             | -8,501                       |                              |                               |       |

Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan pozitif entalpi değişimi (sırasıyla 59,1 ve 37,8 kJ/mol) değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu işaret eder. Her iki boyanın adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi değerleri negatif olarak bulunmuş ve sıcaklık arttıkça bu değerlerin negatif yönde arttığı belirlenmiştir. Bu endotermik doğaya sahip adsorpsiyon prosesi için beklenen bir durumdur. Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı için hesaplanan nispeten büyük ve pozitif entropi değişimi (sırasıyla 220,1 ve 143,3 J/mol.K) ise katyonik boyar maddenin yüksek hidratasyon derecesiyle ilişkilendirilebilir. Adsorpsiyon öncesi boya molekülleri etrafında belli bir düzende bulunan suyun adsorpsiyon sonrasında yeniden yapılanması ya da yeniden düzenlenmesi entropiyi artıran bir faktör olarak dikkate alınabilir. Bu yüzden pozitif entropi değişimi boya molekülleri etrafındaki su moleküllerinin sayısındaki azalmaya ve su moleküllerinin serbestlik derecesinin artmasına atfedilebilir.

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada tekstil sanayinde yoğun olarak kullanılan katyonik boyar maddeler olan astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonuyla sulu çözeltilerden giderimi ve Taguchi deney dizaynı kullanılarak adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde etkin olduğu bilinen ve ön denemelerle de teyit edilen 6 faktörün (başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi, adsorbent dozu ve pH) her birinin, 5 seviyeye bağlı olarak oluşturulan deneysel dizayn ( $L_{25}$ ) kullanılmıştır. Kalite karakteristiği olarak dikkate alınan adsorplanan boya miktarı için “daha büyük-daha iyi” seçeneği tercih edilmiştir.

Bu deneylerden elde edilen bulgular ışığında:

- Her iki boya için de 300 mg/L'lik başlangıç boya konsantrasyonu, 180 dakika temas süresiyle, pH=9, 313 K'de, 170 rpm karıştırma hızıyla ve 0,05 g/100 mL adsorbent dozuyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde hesaplanmış adsorplanan boya miktarının ve S/N oranının en büyük değerler olduğu,
- Büyük S/N oranı değerleri dikkate alınarak belirlenen, seçilen parametrelerin etki derecesi sıralamasının astrazon mavisi için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{Karıştırma Hızı} > \text{Sıcaklık} > \text{pH} > \text{Süre}$ , astrazon kırmızısı için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{Karıştırma Hızı} > \text{pH} > \text{Sıcaklık} > \text{Süre}$  olduğu,
- Büyük q değerleri dikkate alınarak belirlenen, seçilen parametrelerin etki derecesi sıralamasının astrazon mavisi için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{Sıcaklık} > \text{pH} > \text{Karıştırma Hızı} > \text{Süre}$ , astrazon kırmızısı için  $C_b > \text{Adsorbent Dozu} > \text{pH} > \text{Sıcaklık} > \text{Süre} > \text{Karıştırma Hızı}$  olduğu,
- Optimum koşullar için teorik olarak hesaplanan adsorplanan boya miktarının astrazon mavisi için ortalama 599 mg/g, astrazon kırmızısı için ortalama 545 mg/g olduğu ve yine bu koşullarda deneysel olarak elde edilen değerlerin sırasıyla 586 mg/g ve 583 mg/g olduğu ve böylece yapılan optimizasyon çalışmasının deneysel olarak da teyit edildiği,

- Her iki boya için adsorpsiyon prosesinin endotermik doğaya sahip olduğu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan boya miktarının arttığı,
- Deneysel verilerin Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modelleriyle yüksekçe uyum gösterdiği, BET ve Freundlich modeline ise uyum göstermediği,
- Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen bulgular yardımıyla her iki boyanın aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun negatif Gibbs serbest enerji değişimine, pozitif adsorpsiyon entalpi ve entropisine sahip ve istemli olduğu,

Langmuir izoterminden belirlenen tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri, astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının sulu çözeltiden giderimi için yürütülen benzer çalışmalarda ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmış ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığı belirlenmiştir (Çizelge 5.1).

**Çizelge 5.1.** Astrazon mavisi ve astrazon kırmızısının sulu çözeltiden giderimi için kullanılan bazı adsorbentler ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorbat                              | Adsorbent                               | $Q_{max}$<br>(mg/g)     | Kaynak                           |
|---------------------------------------|---|-------------------------|----------------------------------|
| Astrazon mavisi<br>Astrazon kırmızısı | Aktif karbon                            | 21,6<br>6,2             | Marungrueng ve Pavasant,<br>2007 |
| Astrazon kırmızısı                    | <i>Posidonia oceanica</i>               | 69,0                    | Cengiz ve ark., 2012             |
| Astrazon mavisi<br>Astrazon kırmızısı | Makroalg ( <i>C. lentillifera</i> )     | 94,3<br>113,6           | Punjongharn ve ark., 2008.       |
| Astrazon mavisi                       | Kömür madeni atıkları                   | 97,2                    | dos Santos ve ark., 2016         |
| Astrazon kırmızısı                    | Sepiyolit                               | 106,0                   | Santos ve Boaventura, 2008       |
| Astrazon kırmızısı                    | Modifiye vermikülit                     | 155,0                   | Stawinski ve ark., 2017          |
| Astrazon mavisi                       | Mısır koçanı                            | 160,0                   | El-Geundi, 1991                  |
| Astrazon mavisi                       | Sepiyolit,<br>Uçucu kül<br>Aktif karbon | 155,5<br>128,2<br>181,5 | Karagözoğlu ve ark., 2007        |
| Astrazon mavisi<br>Astrazon kırmızısı | Aktif karbon                            | 590,3<br>372,4          | Bu çalışma                       |

Sonuç olarak yürütülen adsorpsiyon deneylerinde astrazon mavisi ve astrazon kırmızısı için sırasıyla % 99 ve % 92 gibi oldukça yüksek bir giderim oranı elde edildiği, Taguchi deney dizaynının geleneksel tasarımlara göre az sayıda deney ile oldukça ekonomik bir yaklaşım olarak etkili sonuçlar ortaya çıkardığı ve bu yolla kısa sürede sonuç alınabildiği belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Acar, M.B., “Aktif Karbon Katkılı Zirkonyum-Silisyum Karışık Oksit Jel Kürecikleri ile Stronsiyum Adsorpsiyonunun Merkezi Kompozit Tasarım Yöntemi Kullanılarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- Açıkyıldız, M., “Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- Aguiar, J.E., de Oliveira, J.C.A., Silvino, P.F.G., Neto, J.A., Silva, Jr. I.J., Lucena, S.M.P., 2016 Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 496, 125-131
- Ahmad, A. L., Harris, W.A., Syafie and Seng, O.B., 2002. Removal of Dye from Wastewater of Textile Industry Using Membrane Technology. *Jurnal Teknologi* 36(F), 31-44.
- Ahmadpour, A. and Do D.D., 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 35 (12), 1723-1732.
- Akıncı, M., “İkili Boyar Madde Karışımlarının Manyetik Nanopartikül Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Akpan, U.G., B.H. Hameed, 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529.
- Allen, S.J., Koumanova, B., 2005. Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 40(3), 175-192.
- Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2), 322-333.
- Avcı, V., “Elma Kabuğu (Van-Muradiye) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005. Activated carbon adsorption. CRC press, Taylor&Francis, Boca Raton.
- Bao, Y., and Zhang, G., 2012. Study of Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Activated Carbon Made by *Salix Psammophila*. *Energy Procedia* 16, 1141-1146.
- Baran, E., “Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- Barden, T. C. (2010). Indoles: Industrial, Agricultural and Over-the-Counter Uses. In: Gribble G. W. (Ed.), *Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M. Krutzler, T. Malato S. and Maletzky P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catalysis Today* 53 (1), 131-144.
- Belfer, N., 1973. *Designing in Batik and Tie Dye*. Worcester, MA: Davis Publications.

- Bell, J., Plumb, J.J., Buckley, C.A., and Stuckey, D.V., 2000. Treatment and Decolorization of Dyes in an Anaerobic Baffled Reactor. *Journal of Environmental Engineering* 126 (11), 1026-1032.
- Beton, İ., “Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonda CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 2011.
- Bhatnagar, A., Jain, A.K., 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281(1), 49-55.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2003. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green. *Dyes and Pigments* 57, 211-222.
- Biroğul, N., “Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon-Flokülasyon-Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- Broadbent, A. D., (2001). *Basic Principles of Textile Coloration*, West Yorkshire, England: Society of Dyers and Colourists.
- Cengiz, S., Tanrikulu, F., Aksu, S., 2012. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal* 189-190, 32-40.
- Chatwal, G.R., (2009). *Synthetic Dyes*. Himalaya Publishing House Pvt. Ltd.
- Chen, K-C., Wu J-Y., Liou, D-J., Hwang, S-C.J., 2003. Decolorization of the textiles dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology* 101, 57-68.
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30 (1), 38-70.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 135-224.
- Dajka, K., Takacs, E., Solpan, D., Wojnarovits, L., Güven, O., 2003. High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I. Reactive Black 5 azo dye: pulse radiolysis experiments. *Radiation Physics and Chemistry* 67 (3), 535-538.
- Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khatee, A.R., and Pourhassan, M., 2007. Biological Decolorization of Dye solution containing Malachite Green by Microalgae *Cosmarium sp.* *Bioresources Technology* 98, 1176-1182.
- Dashamiri, S., Ghaedi, M., Asfaram, A., Zare, F., Wang, S., 2017. Multi-response optimization of ultrasound assisted competitive adsorption of dyes onto Cu(OH)<sub>2</sub>-nanoparticle loaded activated carbon: Central composite design. *Ultrasonics Sonochemistry* 34, 343-353.
- de Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M-W., 2013, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 646-653
- Demirbaş, Ö., ve Yıldız, C., 2012. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddesinin Silika ile Giderimi için Deneysel Tasarım, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 14 (2), 25-30.
- Dhas, J. P.A/L A., “Removal of cod and colour from textile wastewater using limestone and activated carbon”, Thesis Master of Science, University Sains, Malaysia, 2008.
- dos Santos, A., Viante, M. F., dos Anjos, P. P., Naidek, N., Moises, M. P., de Castro, E. G., Downs, A.J., Almeida, C.A.P., 2016. Removal of astrazon blue dye from

- aqueous media by a low-cost adsorbent from coal mining. *Desalination and Water Treatment* 57 (56), 27213-27225.
- Ejder Korucu, M., Gürses, A., Dogar, Ç., Sharma, S.K., Açıkyıldız, M. Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications. In *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, Ed. Sanjay K. Sharma, Wiley, 2015.
- El-Geundi, M.S., 1991. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, 25 (3), 271-273.
- Elmas, A., “Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- El-Moselhy, M.M. and Kamal, S.M., 2018. Selective removal and preconcentration of methylene blue from polluted water using cation exchange polymeric material. *Groundwater for Sustainable Development* 6, 6-13.
- Eynur, S.Y., “XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Fernandez, C., Larrechi, M.S., Callao, M.P., 2010. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry* 29(10), 1202-1211.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 30, 953-971
- Gahr, F., Hermanutz, F., Opperman, W., 1994. Ozonation—an important technique to comply with new German law for textile wastewater treatment. *Water Science and Technology* 30, 255-263.
- Goetz, C., 2008. Textile Dyes: Techniques and their Effects on the Environment with a Recommendation for Dyers Concerning the Green Effect. Senior Honors Thesis. Honors Program of Liberty University.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., and Lofrano, G., 2012. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, In, *Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments*, G. Lofrano (ed.), Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability.
- Gregory, P., 199. *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, New York.
- Gupta, G.S., Prasad, G., Singh, V.H., 1990. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Research* 24, 45–50.
- Güneş, S., “Portakal (*Citrus Sinensis* L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Gürses A., Açıkyıldız M., Güneş K., Gürses M. S., 2016. *Dyes and Pigments*, Springer.
- Hasan, M., “Home News Articles Dye: Technologies for Colour Removal, Dye: Technologies for Colour Removal”, UniMAP School of Environmental Engineering, Universiti Malaysia Perlis, Kompleks Pusat Pengajian Jejawi 3, 02600 Arau, Perlis, Malaysia, 2014.
- Hedao, M.N., Bhole, A.G., Ingole, N.W., and Hung Y-T., 2012. Biological Wastewater Treatment. *Handbook of environment and waste management: Air*



- and Water Pollution Control. Editor: Hung Y-T., Vang L.K., Shamma N.K., World Scientific.
- Ho, Y.S., 2004. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant. *Adsorption* 10, 151-158.
- Hosono, M., Arai, H., Aizawa, M., Yamamoto, I., Shimizu, K., Sugiyama, M., 1993. Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution of supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. *Applied Radiation Isotopes* 44, 1199-1203.
- Hui, W., Jian, Q.S., Xiao, W.Z., Yun, T., Xiao, J.X., and Tian L.Z., 2010. Bacterial decolorization and degradation of the reactive dye Reactive Red 180 by *Citrobacter* sp. CK3. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 395-399.
- Hunger, K., 2007. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Ince, N.H., Gonenc, D.T., 1997. Treatability of a textile azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Environ Technology* 18, 179-185.
- Iqbal, M.J., Ashiq, M.N., 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 139 (1-2), 57-66.
- İskeçeli, M., “Kestane Kabuklarından Sentetik Aktif Karbon Hazırlanması ve Metilen Mavisi Gideriminde Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- Jaafar, S.N.B. S., “Adsorption Study-Dye Removal Using Clay. Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources.”, University College of Engineering & Technology Malaysia, degree of Bachelor of Chemical Engineering, 2006.
- Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng R.L., 1997. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environment Technology* 18 (5), 525-531.
- Karaca, S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., Ejder, (Korucu) M., 2008. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (3), 376-382.
- Karagozolu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 147, 297-306.
- Karcher, S., Kornmuller, A., Jekel, M., 2001. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water Research* 35 (14), 3309-3316.
- Karcher, S., Kornmuller, A., Jekel, M., 2002. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* 36, 4717-4724.
- Karthikeyan, K., Nanthakumar, K., Shanthi, K., and Lakshmanaperumalsamy, P., 2010. Response surface methodology for optimization of culture conditions for dye decolorization by a fungus, *Aspergillus niger* HM11 isolated from dye affected soil. *Iranian Journal of Microbiology* 2(4), 213-222.
- Khare, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., Singh, V.N., 1987. Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 38 (2), 99-104.
- Kule, L. “Elma ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu”. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.

- Kulkarni, S.V., Blackwell, C. D., Blackard, A.L., Stackhouse, C.W., and Alexander, M.W., 1985. Textile Dyes and Dyeing Equipment: Classification, Properties, and Environmental Aspects. EPA.
- Kumar, M.N.V., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998b. Trends in color removal from textile mill effluents. *Bioresource Technology* 77, 25-34.
- Kumar, V., Wati, L., Nigam, P., Banat, I.M., Yadav, B.S., Singh, D., and Marchant R., 1998a. Decolorization and biodegradation of anaerobically digested sugarcane molasses spent wash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi. *Process Biochemistry* 33, 83-88.
- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90, 2354-2366.
- Lamia, A., Chaieb, K., Ceheref, A., and Bakhrouf, A., 2010. Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*. *Desalination* 260, 137-146.
- Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A.G., and Metcalfe, I.S., 2000. Beneficial Combination of Wet Oxidation, Membrane Separation and Biodegradation Process for Treatment of Polymer Processing Wastewater. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, 418-422.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso F., 2006. Activated Carbon. First edition, Elsevier Ltd. Oxford, UK.
- Marungrueng, K., Pavasant, P., 2006. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management* 78, 268-274.
- Marungrueng, K., Pavasant, P., 2007. High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresource Technology* 98, 1567-1572.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., Hajati, S., 2016. Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite design. *Journal of Molecular Liquids* 219, 667-676.
- McKay, G., Ramprasad, G., Mowli, P.P., 1986. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. *Water Air and Soil Pollution* 29 (3), 273-283.
- Mishra, G., and Tripathy, M., 1993. A critical review of the treatments for decolorization of textile effluent. *Colourage* 40, 35-38.
- Mittal, A., 2011. Biological Wastewater Treatment. *Water Today* 32-44.
- Mukherjee, A.K, Gupta, B., Chowdhury, S.M.S., 1999. Separation of dyes from cotton dyeing effluent using cationic polyelectrolytes. *American Dyestuff Reporter* 88, 25-28.
- Nasser, N.M., and El-Geundi, M., 1991. Comparative cost of color removal from textile effluents using natural adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 50, 257-264.
- Nawar, S.S. and Doma, H.S., 1989. Removal of dyes from effluents using low cost agricultural by-products. *Science Total Environment* 79, 271-279.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *BioresourceTechnology* 72, 219-226.

- Njoku, V.O., Foo K.Y., Asif, M., Hameed, B.H., 2014. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal* 250, 198-204.
- Noroozi, B., Sorial, G.A., 2013. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences* 25 (3), 419-429.
- Ouyang, K., Wu, H.W., Huang, S.C., Wu, S.J., 2017. Optimum parameter design for performance of methanol steam reformer combining Taguchi method with artificial neural network and genetic algorithm. *Energy* 138, 446-458.
- Öden, K., “Renkli Atık Sulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- Öncel, M., “Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Metil Viyoletin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- Pelaez-Cid, A.A, Herrera-Gonzalez, A.M., Salazar-Villanueva, M., Bautista-Hernandez, A., 2016. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. *Journal of Environmental Management* 181, 269-278.
- Pereira, L., and Alves, M., 2012. Dyes-environmental impact and remediation. In, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development Strategies for Sustainability*. Eds. Malik A., Grohmann E., Springer 111-162.
- Poots, V.J.P. and McKay, J.J., 1976a. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - I Peat. *Water Research* 10, 1061-1066.
- Poots, V.J.P. and McKay, J.J., 1976b. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - II Wood. *Water Research* 10 (1976b), pp. 1067-1070.
- Punjonharn, P., Meevasana, K., Pavasant, P., 2008. Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrass (*Caulerpa lentillifera*). *Journal of Environmental Sciences* 20, 760-768.
- Ravikumar, K., Ramalingam, S., Krishnan, S., Balu, K., 2006. Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and Pigments*, 70 (1): 18-26.
- Regti, A., Laamari, M.R., Stiriba, S-E., El Haddad, M., 2017. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. *Microchemical Journal* 130, 129-136.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255.
- Rodriguez, A., Garcia, J., Ovejero, G., Mestanza, M., 2009. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2-3), 1311-1320.
- Rothon, R., (2012). *Pigment and Nanopigment Dispersion Technologies*, Smithers Rapra Publishing.
- Sağır, M., “Kadmiyumun Killer Üzerine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Sandra, T.A., Jose, C.V.J., Carlos, A.A., Kaoru, O., Aline, E.N., Ricardo, L.L. and Galba, M.C., 2012. A biosorption isotherm model for the removal of reactive azo

- dyes by inactivated mycelia of *Cunninghamella elegans* UCP542, *Molecules* 17, 452-462.
- Santos, S.C.R., Boaventura, R.A.R., 2008. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science* 42, 137-145.
- Saygılı, H. and Güzel, F., 2016. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production* 113, 995-1004
- Segneanu, A. E., Orbeci, C., Lazau, C., Sfirloaga, P., Vlazan, P., Bandas, C., and Grozescu, I., 2013. Waste Water Treatment Methods. In: *Water Treatment*. Elshorbagy W. and Chowdhury R.K. eds, InTech Publishing 53-80.
- Senan, R.C., and Abraham, T.E., 2004. Bioremediation of textile azo dyes by aerobic bacterial consortium. *Biodegradation* 15, 275-280.
- Shahid, M., Islam, S., Mohammad, F., 2013. Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production* 53, 310-331.
- Singh, B.K., and Rawat, N.S., 1994. Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 61 (4), 307-317.
- Slokar, Y. M. and Le Marechal, A.M., 1998. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* 37, 335-356.
- Srinivas. T., 2008. *Environmental Biotechnology*, New Age International Ltd.
- Srinivasan, A., and Viraraghavan, T., 2001. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of Environmental Management* 91, 1915-1929.
- Stawinski, W., Wegrzyn, A., Danko, T., Freitas, O., Figueiredo, S., Chmielarz, L., 2017. Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability, and stability studies. *Chemosphere* 173, 107-115.
- Şimşek, G., “Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- Thakur, I.S., 2006. *Environmental Biotechnology: Basic Concepts and Applications*, I.K. International Pvt. Ltd., New Delhi.
- Theng, B.K.G., Wells, N., 1995. Assessing the capacity of some New Zealand clays for decolorizing vegetable oil and butter. *Applied Clay Science* 9, 321-326.
- Uğurlu, M., Gürses, A., and Açıkyıldız M., 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 228-235.
- Ustabaş, E., “İşlenmiş ve Demlenen Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Vargas, A.M.M., Martins, A.C., Almeida, V.C., 2012. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 195-196, 173-179.
- Watson, J.S., 1999. *Separation methods for waste and environmental applications*, Marcel Dekker, New York.

- Xu, Y., and Lebrun, R.E., 1999. Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. *Separation Science Technologies* 34, 2501-2519.
- Yeh, R.Y.L, Thomas, A., 1995. Color removal from dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon: Mass transfer studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 63(1), 48-54.
- Yıldırım, Ö., “Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonun Deneysel Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Yıldırım, S., “Ürün Tasarımı Geliştirilmesi: Taguchi Tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- Yıldız, C., “Maxilon Yellow 4GL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- Yuzhu, F., and Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology* 79, 251-262.
- Zollinger, H., (2003). *Colour Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Zürich Switzerland: Wiley.
- Zuraida, M.S., Nurhaslina, C.R., Hamid, K.H.K., 2013. Removal of Synthetic Dyes from Wastewater by Using Bacteria, *Lactobacillus delbruckii*. *International Refereed Journal of Engineering and Science* 2 (5), 1-7.
- Zyoud, A., Zaatat, N., Saadeddin, I., Helal, M.H., Campet, G., Hakim, M., Park, D.H., Hilal, H.S., 2011. Alternative natural dyes in water purification: anthocyanin as TiO<sub>2</sub>-sensitizer in methyl orange photo-degradation. *Solid State Sciences* 13, 1268-1275.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Adem BALCI  
**Doğum Yeri** : Ilgın  
**Doğum Tarihi** : 11.02.1990  
**E posta** : adembalci42@gmail.com  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Ede Fak. Kimya  
Bölümü 2009- 2013, KİLİS  
**Yüksek Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı 2014-2017, KİLİS

