

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REACTIVE BLUE 19 VE REACTIVE YELLOW 145 BOYARMADDELERİNİN
TEKLİ VE İKİLİ SİSTEMDE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TUĞCAN ÇAKMAK
(121118104)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Proses ve Reaktör Tasarımı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dursun ÖZER

Aralık, 2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REACTIVE BLUE 19 VE REACTIVE YELLOW 145 BOYARMADDELERİNİN
TEKLİ VE İKİLİ SİSTEMDE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğcan ÇAKMAK

(121118104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Aralık 2016
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Ocak 2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Dursun ÖZER (Fırat Üni.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet ÖZER (Fırat Üni.)
Yrd. Doç. Dr. Ali YARAŞ (Bartın Üni.)



ARALIK-2016

ÖNSÖZ

Tez konumun seçilmesinde, planlanmasında, deneysel çalışmalarım için gerekli kimyasal ve teçhizatların temininde ve tezin yazımında yardımlarını hiç esirgmeden bütün destekleriyle her an her konuda yanımda olan sayın hocalarım Prof. Dr. Dursun ÖZER'e ve Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN'a en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve derslerle ilgili tüm konularda benimle bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan, yaydıkları pozitif enerji ve dostluk duygusuyla iyi bir çalışma ortamı sağlayan, tez süresince her an her konuda desteğini ve yardımlarını hiç esirgmeden yanımda olan ayrıca tüm öğrenciliğim boyunca gösterdiği ilgi ve destekten dolayı Arş. Gör. Dr. Veyis SELEN hocam başta olmak üzere Arş. Gör. Meltem ÇAKMAK'a ve Arş. Gör. Şeyda TAŞAR'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında yardımlarını esirgemeyen dönem arkadaşım Arzu TANYILDIZI'na teşekkür ederim.

Ve son olarak hayatımın her noktasında bana güç veren, aldığım kararlarda beni destekleyen aileme ve tez süresince maddi ve manevi olarak her an yanımda olan eşim Murat ÇAKMAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tuğcan ÇAKMAK

ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	XI
TABLolar LİSTESİ	XVI
SEMBOLLER LİSTESİ	XX
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	6
2.1. Boya ve Boyarmadde	6
2.1.1. Tekstil Boyarmaddeleri	7
2.2.Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	8
2.3. Reaktif Boyarmaddeler	9
2.3.1. Reaktif Boyarmaddelerin Yapısı	10
2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	11
2.3.3. Reaktif Boyarmaddelerin Kullanım Yerleri	11
2.3.4. Reaktif Boyarmaddelerin Avantajları ve Dezavantajları	11
2.3.5. Reaktif Boyarmaddelerin Boyama Yöntemleri	12
3. TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ	13
3.1. Tekstil Atık Sularından Boyarmadde Giderimi	14
3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu ile İlgili Bilimsel Çalışmalar	17
4. ADSORPSİYON	19
4.1. Adsorpsiyon Türleri	21
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	21
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	22
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	22
4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı	23
4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü	23
4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü	23
4.2.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü	24
4.2.5. Adsorbatın İyon Yüğü	24

4.2.6. Çözeltinin pH Değeri	24
4.2.7. Sıcaklık	25
4.2.8. Yüzey Gerilimi	25
4.2.9. Temas Süresi	25
4.2.10. Karıştırma Hızı	25
4.2.11. Başlangıç Adsorbat Derişimi	26
4.2.12. Adsorbatın Diğer Özellikleri	26
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	26
4.3.1. Langmuir İzotermi	27
4.3.2. Freundlich İzotermi	29
4.3.3. Tempkin İzotermi	30
4.3.4. Redlich-Peterson İzotermi	31
4.3.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	32
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	33
4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	34
4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	34
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	35
5. MATERYAL VE METOD	36
5.1. Materyal	36
5.2. Adsorbent Seçimi	36
5.3. Adsorpsiyon Deneyleri	37
5.3.1. Tek Bileşenli Adsorpsiyon Deneyleri	39
5.3.1.1. Reactive Blue 19'un Adsorpsiyonu	39
5.3.1.2. Reactive Yellow 145'in Adsorpsiyonu	40
5.3.2. İki Bileşenli Adsorpsiyon Deneyleri	41
5.4. Çözeltilerin Analizi	42
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
6.1. Başlangıç Çözelti pH'ının Etkisi	45
6.2. Sıcaklığın Etkisi	48
6.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	51
6.4. Adsorbent Dozunun Etkisi	54
6.5. Adsorpsiyon İzotermi	54
6.6. Adsorpsiyon Kinetiği	64
6.7. Termodinamik Parametreler	70
6.8. İki Bileşenli Adsorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar	73
6.8.1. İki Bileşenli Sistemde Sıcaklığın ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	73
6.8.2. İki Bileşenli Sistemde Termodinamik Parametreler	104
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	106
7.1. Öneriler	108

8. KAYNAKLAR

109

9. EKLER

126



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REACTIVE BLUE 19 VE REACTIVE YELLOW 145 BOYARMADDELERİNİN TEKLİ VE İKİLİ SİSTEMDE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

Tuğcan ÇAKMAK

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2016, Sayfa: 128

Bu tez çalışmasında Türkiye tekstil endüstrisi atıksularında sıkça karşılaşılan reaktif boyarmaddelerden Reactive Blue 19 (RB19) ve Reactive Yellow 145 (RY145) ile RB19-RY145 ikili karışımlarının çığit küspesi ile adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda her bir boyarmadde için adsorpsiyon hız ve kapasitesine, başlangıç pH'nın, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. RB19 ve RY145 reaktif boyarmaddelerinin çığit küspesi ile adsorpsiyonunda optimum pH değeri 1.5 olarak saptanmıştır. Optimum sıcaklık 20 °C olarak seçilmiştir. RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin yüzde giderimi boyarmadde konsantrasyonlarının artmasıyla azalmış, adsorbent dozunun arttırılmasıyla artmıştır.

Her bir kirlenici sistem için farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) yapılan deneylerin sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmış, model sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere deneysel verilere çeşitli kinetik

modeller uygulanarak kinetik sabitler de bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun yalancı II. derece kinetik modele daha iyi uyduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada prosesin entalpi değişimi (ΔH°) RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için sırasıyla 20.10 ve 12.50 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişiminin pozitif olması RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin çiğit küspesi ile adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterir. RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için hesaplanan serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri ise negatif işaretlidir ve artan sıcaklıkla mutlak değeri artmıştır.

RB19-RY145 ikili karışımlarının çiğit küspesine adsorpsiyonu çeşitli sıcaklıklarda incelenmiş, boyarmaddelerden birinin derişimi sabit tutulurken diğer boyamaddenin derişimi değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyonunun dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki RY145 boyarmadde iyonlarının varlığının RB19 adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir. RB19-RY145 ikili karışımları için farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen sonuçların da Langmuir izoterm modeline uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin de yalancı II. dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. İkili karışım için hesaplanan entalpi değeri tek bileşenli sistemde hesaplanan entalpi değerinden küçük bulunmuştur. Buna ek olarak, ikili karışım için hesaplanan serbest enerji değişiminin mutlak değeri de tek bileşenli sistem için hesaplanan değerden küçük bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Reactive Blue 19, Reactive Yellow 145, Boyarmadde, Adsorpsiyon, Çiğit küspesi.

SUMMARY

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF SINGLE AND BINARY COMBINATIONS OF REACTIVE BLUE 19 AND REACTIVE YELLOW 145 REACTIVE DYES FROM AQUA SOLUTIONS

Tuğcan ÇAKMAK

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

2016, Page: 128

In this thesis study, the biosorption of single and binary combinations of Reactive Blue 19 (RB19) and Reactive Yellow 145 (RY145) reactive dyes, which are frequently encountered in Turkish textile industry wastewaters, was investigated in a batch system with cottonseed pulp. In experimental studies, the effects of initial pH, temperature and initial dye concentration on the adsorption rate and capacity were examined in a batch system. In the adsorption of RB19 and RY145 dyes onto cottonseed pulp biosorbents, the optimum pH value was determined as 1.5. Optimum temperature is 20 °C. The removal percentage of RB19 and RY145 dyes were reduced by increasing the of the dye concentration and increased by increasing the adsorbent dose.

The results of the experiments carried out at various temperatures (20, 30, 40 and 50 °C) the Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to each pollutant-sorbent system in order to define the adsorption equilibrium data mathematically. The model

constants were determined and it was determined that the adsorption equilibrium data showed on excellent description to the Langmuir isotherm model. The kinetic constants were evaluated by applying different kinetic models to experimental data in order to investigate the adsorption mechanism. It was determined that the adsorption data showed on excellent description to the pseduo-second-order model.

In the study enthalpy changes (ΔH°) for adsorption processes of RB19 and RY145 dyes were calculated as 20.10 and 12.50 kJ/mol, respectively. That the enthalpy changes of process for are positive a with that the adsorption process of RB19 and RY145 dyes by cottonseed pulp is endothermic. The free energy changes related to the RB19 and RY145 dyes adsorption by cottonseed pulp have negative sign and the absolute values of them increased with increasing the temperature of the solutions.

The adsorption of the RB19-RY145 binary mixtures to the cottonseed pulp was investigated at different temperature. In the binary adsorption of RB19-RY145 mixtures onto cottonseed pulp biosorbent, how the first component affected the adsorption equilibrium uptake of second component was investigated by changing the concentration of the first dye while the concentration of the second dye was kept constant. It was observed that the presence of RY145 in the medium decreased the adsorption of RB19 a adsorption. According to expermental results which are obtained at different temperatures for binary mixtures the evaluate of kinetic models showed that this data best fits the pseudo-second-order model and it was determined that the adsorption equilibrium data worked very well with the Langmuir isotherm model. The calculated entalpy value for binary mixture was found to be less than the calculated entalpy value for one component system. In addition, the calculated absolute value of free energy change value for binary mixture was found to be less than one component system.

Keywords: Reactive Blue 19, Reactive Yellow 145, Dye, Adsorption, Cottonseed pulp

ŞEKİLLER LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısının şematik gösterimi	10
Şekil 4.1.	Adsorplanan ve adsorplayan katı	19
Şekil 5.1.	Reactive Blue 19 molekül yapısı	38
Şekil 5.2.	Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin molekül yapısı	38
Şekil 5.3.	Tekli ve ikili sistemde renk gideriminin şematik gösterimi	42
Şekil 6.1.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi ve gideriminin zamanla değişimi	46
Şekil 6.2.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi ve giderimin zamanla değişimi	47
Şekil 6.3.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve giderimin zamanla değişimi	49
Şekil 6.4.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve giderimin zamanla değişimi	50
Şekil 6.5.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi	52
Şekil 6.6.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi	53
Şekil 6.7.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çiğit küspesi dozunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi	55
Şekil 6.8.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çiğit küspesi dozunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi	56
Şekil 6.9.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Langmuir izotermini	58
Şekil 6.10.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermini için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	58
Şekil 6.11.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Freundlich izotermini	59

Şekil 6.12.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	59
Şekil 6.13.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Langmuir izotermi	60
Şekil 6.14.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	60
Şekil 6.15	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Freundlich izotermi	61
Şekil 6.16.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	61
Şekil 6.17.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model grafiği	67
Şekil 6.18.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model grafiği	67
Şekil 6.19.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model grafiği	68
Şekil 6.20.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model grafiği	68
Şekil 6.21.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin $1/T'$ 'ye karşı lnk grafiği	71
Şekil 6.22.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin $1/T'$ 'ye karşı lnk grafiği	71
Şekil 6.23.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	74
Şekil 6.24.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	75
Şekil 6.25.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	76

Şekil 6.26.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	77
Şekil 6.27.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	78
Şekil 6.28.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	80
Şekil 6.29.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	81
Şekil 6.30.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	82
Şekil 6.31.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	83
Şekil 6.32.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	84
Şekil 6.33.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	86
Şekil 6.34.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	87
Şekil 6.35.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	88
Şekil 6.36.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	89
Şekil 6.37.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi	90

Şekil 6.38.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi	93
Şekil 6.39.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi	93
Şekil 6.40.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	94
Şekil 6.41.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	94
Şekil 6.42.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi	96
Şekil 6.43.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi	96
Şekil 6.44.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	97
Şekil 6.45.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	97
Şekil 6.46.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi	99
Şekil 6.47.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi	99

Şekil 6.48.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlineer Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	100
Şekil 6.49.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlineer Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik	100
Şekil E.1.1.	Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu (419 nm)	126
Şekil E.1.2.	Reactive Blue 19 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu (592 nm)	126
Şekil E.1.3.	Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin 592 nm’de oluşturulan çalışma doğrusu	127
Şekil E.1.4.	Reactive Blue 19 boyarmaddesinin 419 nm’de oluşturulan çalışma doğrusu	127

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması	16
Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	22
Tablo 5.1. Reaktif blue 19 boyarmaddesinin bazı özellikleri	37
Tablo 5.2. Reaktif Yellow 145 boyarmaddesinin bazı özellikleri	38
Tablo 6.1. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri	62
Tablo 6.2. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri.	62
Tablo 6.3. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri	63
Tablo 6.4. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri	63
Tablo 6.5. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri.	65
Tablo 6.6. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri.	65
Tablo 6.7. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri	69
Tablo 6.8. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri	69
Tablo 6.9. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri	69

Tablo 6.10.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri	69
Tablo 6.11.	Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler.	73
Tablo 6.12.	Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler.	73
Tablo 6.13.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri	79
Tablo 6.14.	Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri	79
Tablo 6.15.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri	85
Tablo 6.16.	Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri	85
Tablo 6.17.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri	91
Tablo 6.18.	Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri	91
Tablo 6.19.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlineer Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri	95

Tablo 6.20.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri	95
Tablo 6.21.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri	98
Table 6.22.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri	98
Tablo 6.23.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri	101
Tablo 6.24.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri	101
Tablo 6.25.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri	102
Tablo 6.26.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri	102
Tablo 6.27.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri	102
Tablo 6.28.	Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler	105

Tablo 6.29. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler 105

Tablo 6.30. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler 105



SEMBOLLER LİSTESİ

a_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
a_T	Toth sabiti (L/g)
b	Tempkin izoterm sabiti (dm^3/mg)
C	Brunauer-Emmett-Teller (BET) sabiti
C_e	Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)
C_o, C_t	Adsorplanan maddenin başlangıçtaki ve t anındaki konsantrasyonu (mg/L)
E_1, E_2	Birinci tabakanın, ikinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı (cal/mol)
g	Redlich-Peterson izoterm üssü
K	Adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^{-2})
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)
$k_{1,ad}$	I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk).
$k_{2,ad}$	II. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk).
K'	Sabit.
m	Adsorbent kütlesi (g).
n	Freundlich sabiti.
P, P_e	Herhangi bir anda ve dengede adsorplanan gazın kısmi basıncı.
P_0	Belli bir sıcaklıkta adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
q_e, q_t	Dengede ve herhangi bir anda birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{max}	Birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi (mg/g)

R	İdeal gaz sabiti (J/molK)
r_a	Adsorpsiyon hızı
r_d	Desorpsiyon hızı
R_L	Boyutsuz ayırma sabiti faktörü.
R^2	Regresyon katsayısı
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Süre (dk)
V	P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi; (5.2) eşitliğinde boyarmadde çözeltisinin hacmi (L)
V_m	Adsorbent yüzeyinin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
ΔG°	Çiğit küspesi ile boyarmadde adsorpsiyonunda serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Çiğit küspesi ile boyarmadde adsorpsiyonunda entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Çiğit küspesi ile boyarmadde adsorpsiyonunda entropi değişimi (J/molK)
θ	Adsorbent yüzeyinin adsorplanan madde ile kaplanan kesri

1.GİRİŞ

Dünya’da ve ülkemizde artan nüfusa paralel olarak, çevre kirliliğine sebep olan endüstriyel faaliyetlerde de artış olmaktadır. Hızlı sanayileşme ve nüfus artışı beraberinde hava, su ve toprak kirliliği gibi istenmeyen durumların da artış göstermesine yol açmıştır. Bunların başında da su kirliliği gelmektedir.

Sanayileşme ile birlikte tekstil endüstrisi de hızla gelişme göstermiştir. Tekstil sanayisinin neden olduğu en büyük problemlerden birisi de şüphesiz su kirliliğidir. Tekstil atıksularında görülen kirliliğin en önemli nedeni ise; içerdiği boyarmaddeler, yüzey aktif maddeleri, bazı boyarmaddelerin bozunmaya uğramasıyla atıksuya karışan ağır metaller ve boyama sırasında ki bazı işlemlerden dolayı atıksuya geçen tuzlardır. Oluşan bu kirlilik estetik görüntüyü bozmakta bununla birlikte suyun geçirgenliğini azaltmakta ve gazların çözünürlüğünü olumsuz yönde etkileyerek suda yaşayan canlılara zararlı etkiye bulunmaktadır.

Günümüzde yaklaşık 10,000 farklı ticari boyarmadde ve pigment bulunmakla birlikte dünya çapında yıllık 700,000 tonun üzerinde bir üretim gerçekleştirilmektedir (Aksakal ve Uçun, 2010). Birçok endüstride ürünlerini boyamak için boyarmadde kullanılır. Üretilen bu boyarmaddeler tekstil, deri, kağıt, baskı, halı, maden işleme ve gıda teknolojisi gibi birçok endüstri alanında ürünleri renklendirmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Lee vd., 2006; Wang vd., 2006; Gupta vd., 2003). Endüstri kolları içerisinde tekstil endüstrisi boyarmadde kullanım potansiyeli olarak ilk sırada yer almaktadır ve mevcut üretilen boyarmaddelerin % 60’ı ipliklerin boyanması amacıyla tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır (Mohan vd., 2002). Bunlar geniş su kirliliğine ve yüksek derişimde boyar atık suyun oluşumuna neden olmaktadır. Bu endüstri kolunda kullanılan boyarmadde ve pigmentlerin, uygulamalar esnasında oluşan kayıplar sonucunda yaklaşık %10-15’inin alıcı ortama verildiği ön görülmektedir (Dizge vd., 2008). Bunların suda düşük konsantrasyonda bulunması bile istenmeyen bir durumdur (Crini, 2003).

Boyarmadde içeren atık sular Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değeri düşük, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri yüksek, renkli, yüksek ya da düşük pH karakterli sulardır (Daneshvar vd., 2003; Ghoreishi ve Haghighi, 2003). Genel anlamda boyarmadde içeren atık sular yüksek oranda içerdikleri renk verici maddeler sebebiyle alıcı ortamın

renginin değişmesine neden olmaktadır. Alıcı ortamda meydana gelen bu kirlilik, estetik görüntüyü bozmakta, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü azaltmakta, dolayısıyla sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilemesinin yanı sıra toksik, kanserojen, mutajenik ve teratojenik etkileri de olabilmektedir (McKay vd., 1985; Gregory vd., 1991; Rahman vd., 2005; Dulman ve Cucu-Man, 2009). Bunun yanında, boyarmadde içeren renkli atık suların doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkilerinin yanı sıra estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de bulunmaktadır (Mohan vd., 2002).

Günümüzde azalan su kaynakları ve kuraklıkla bağlantılı olarak ortaya çıkan su sorunu ülkemizde, atık suların geri kazanılması, endüstride tekrar kullanılmasının sağlanması için çalışmalar yapılmasını zorunlu hale getirmiştir. Ayrıca, tekstil atık suları ile renklenmiş ve kirletilmiş alıcı sular, diğer endüstri kolları için (kağıt, bira vb.) su temininde kullanılamazlar. Bahsedilen bu bilgilerin ışığında, gerek üretim, gerekse kullanım sırasında oluşan atık boyarmadde miktarları göz önünde bulundurulduğunda boyarmadde içeren renkli atık suların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmasının çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Boyarmaddeler boyama sonrası renklerin uzun süre kalıcı ve kararlı olmaları için özel olarak ışık, su, yükseltgeyici ajanlar ve ısıtmaya karşı dayanıklı olarak üretilmektedirler. Oldukça düşük konsantrasyonlarda bile sucul yaşamı dolayısıyla canlı ve insan sağlığını etkileyen boyarmadde atık sularının arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmakta ve oldukça önemli olan bu konu üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Atık su arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucu kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bir kısmının veya tamamının tekrar kullanılabilir hale getirilmesidir. Literatürde tekstil atık sularının giderilmesi ve arıtılması konusunda bazı yöntemler mevcuttur. Atık su arıtımı genel olarak; kimyasal, fizikokimyasal, elektrokimyasal, mikrobiyolojik, enzimatik ve ileri oksidasyon yöntemleri olmak üzere beş gruba ayrılmıştır.

Endüstriyel kaynaklı atıksulardan renk giderilmesinde kullanılan yöntemlerden en etkin olanları ozon, ultrafiltrasyon, anaerobik biyoteknoloji, kimyasal indirgeme, flokülasyon, koagülasyon, membran prosesler ve adsorpsiyondur. Bu kullanılan atık su

arıtma yöntemlerinden adsorpsiyon işlemi maliyeti düşük ve verimi yüksek olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin diğer yöntemlerin neden olduğu dezavantajları ortadan kaldıracak etkin ve verimli bir yöntem olduğu düşünülmekte ve bu alanda yapılan çalışmalar artmaktadır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddelerin azaltılması prensibini içermektedir. Boyarmaddelerin atık sulardan arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal oksidasyon (Turgay vd., 2011), membran filtrasyonu (Kim vd., 2005), koagülasyon ve flokülasyon (Moghaddam vd., 2010), ters ozmos (Nataraj vd., 2009) ve adsorpsiyon (Dizge vd., 2008; Amin, 2008) olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler arasında yüksek boyarmadde giderim verimine sahip yöntemler (kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu gibi) olmasına rağmen bu sistemler oldukça pahalıdır. Arıtım yöntemlerinden olan biyolojik arıtım yöntemleri ise ucuz yöntemler olmalarına rağmen boyarmaddelerin yapısal kararlılıklarından dolayı renk giderim verimleri oldukça düşüktür (Banat vd., 1996). Boyarmadde içeren atık su arıtım yöntemleri arasında, yüksek giderim verimi, proses işletim kolaylığı ve düşük bakım maliyeti parametreleri ile adsorpsiyonu bir adım öne çıkarmaktadır. Ayrıca renk gideriminde adsorpsiyonun kullanılması klasik fizikokimyasal yöntemlerden olan koagülasyon/flokülasyon uygulamalarındaki yetersizliği de giderebilmektedir.

Adsorpsiyon yönteminde bilim adamları çok çeşitli adsorbentler üzerinde çalışmalar yapmakta ve başarılı sonuçlar elde etmektedirler. Seçilecek olan adsorbentin ekonomik ve kolay ulaşılabilir olması, doğaya zarar vermemesi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olması gibi özelliklerde olmasına dikkat edilmektedir. Adsorbent olarak aktif karbon, kil, karbon nanotüpler (CNT) ve çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Doğal adsorbent olarak zeytin çekirdeği, tarımsal atıklar, fındık kabuğu v.b. gibi adsorbentlerde kullanılmaktadır. Son araştırmalar düşük maliyetli, yenilenebilir, mevcut yerel ve verimli bir alternatif olan kil malzemeleri, tarımsal atık malzemeleri, endüstriyel atık veya yan ürün, bakteri, mantar, yosun, polisakkartit malzemeleri vb. dahil olmak üzere çeşitli adsorbanların geliştirilmesine odaklanmıştır. Son yıllarda adsorbent olarak tarımsal atıklardan fazla yararlanılmasında; kimyasal yapıları, doğada fazla miktarda bulunmaları, kolay ulaşılabilir olmaları, ucuz olmaları gibi özelliklerinin yanı sıra kullanıldıklarında çevreye kirlilik vermemeleri de etkili olmaktadır.

Endüstriyel atık sularındaki boyarmaddeler gibi renkli ve fenol gibi renksiz organik kirleticilerin giderilmesinde uygun adsorbentlerin kullanılması adsorpsiyon prosesinin önemli bir uygulaması olarak dikkat çekmektedir. Aktif karbon ve reçineler, atık suların kirleticilerin uzaklaştırılmasında en iyi adsorbentler olarak bilinmelerine rağmen oldukça pahalı ve rejenerasyon güçlüğü gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentlerin üretimi, proses maliyetini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentler, ekonomik değeri olmayan kaynaklardan, çeşitli endüstriyel proseslerde açığa çıkan atıklardan ve yan ürünlerden elde edilerek proses maliyetinin azaltılması hedeflenmektedir (Çiçek vd., 2007).

Adsorpsiyonla boyarmadde giderimi konusunda yapılan çalışmalarda, şeker pancarı küspesi (Aksu ve İsoğlu, 2006), buğday kepeği (Çiçek vd., 2007) bira fabrikası atığı (Silva vd., 2004) gibi tarımsal, kırmızı çamur (Wang vd., 2005) gibi endüstriyel yan ürünler ve selülozik maddeler ile değişik tarımsal atıklardan ve/veya yan ürünlerden elde edilen aktif karbonların (Malik, 2003; Santhy ve Selvapathy, 2006) adsorbent olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu adsorbentlerin tekstil atık sularından boyarmadde gideriminde iyi birer adsorplayıcı oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu tez çalışmasında, tarımsal bir ürün olan pamuğun endüstriyel olarak işlenmesi sonucu elde edilen pamuk yağının yanı sıra açığa çıkan ve ekonomik değeri oldukça düşük olan pamuk yağı küspesi (çiğit) kullanılarak C.I. Reactive Blue 19 ve C.I. Reactive Yellow 145 boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesi üzerine etki eden faktörlerin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmanın birinci kısmında önce tekli sistemde başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu gibi parametreler incelenmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği bölümde elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanarak, her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca, sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerine uygulanabilirliği araştırılarak, elde edilen izoterm denklemlerinden ilgili sabitler hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek prosese ait entalpi değişimi (ΔH^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Özellikle tekstil atık suları birden fazla boyarmadde içermesi sebebiyle tekli sistemde gerçekleştirilen deneyler gerçek atık su arıtım sistemleri için oluşturulacak prosesleri tanımlamada yetersiz kalabilmektedir. Bu sebeple tekli sistemlerde gerçekleştirilen deneyler takibinde ikili sistemde de deneyler yapılmalıdır. Bu amaçla çalışmanın ikinci kısmında ise, ikili C.I. Reactive Blue 19 (RB19) ve C.I. Reactive Yellow 145 (RY145) karışımlarının adsorpsiyon çalışmasında ise, birinci bileşen sabit tutularak, ikinci bileşenin derişimi değıştirilerek, her iki boyarmaddenin derişiminin adsorpsiyon üzerine olan etkileri araştırılmıştır. RB19 ve RY145 ikili karışım adsorpsiyon dengesinin hangi iki bileşen adsorpsiyon modeline uyduğu da araştırılmış ve sistem sabitleri bulunmuştur. Son olarak ikili sistem adsorpsiyon kinetiğini incelemek için, deneysel verilere kinetik modeller uygulanmış ve her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boya ve Boyarmadde

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü ile doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. İlk kullanılan boyalar metal oksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özşularıdır. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucunda elde edilir. 1856 yılında William Henry Perkin tarafından ilk sentetik boyarmadde bulunmuştur. Boyarmaddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi boyar maddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır (Gong vd., 2005). Sentetik boyarmaddelerin bulunmasıyla çok daha çeşitli renk olanağına sahip boyarmaddeler elde edilmiştir. Kullanımı daha kolay, ucuz ve doğal boyarmaddelerle kıyaslandığında renklerinin daha çeşitli ve dayanıklı olmasından dolayı son yıllarda sentetik boyalar daha çok tercih edilmektedir.

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel görünümün sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boya ve boyarmadde kelimelerini çoğu kez birbirini yerine kullanırız ancak bunlar eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır ve genellikle anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Boya uygulanan yüzeyde bir değişiklik olmaz ve yüzeyden kazımakla büyük parçalar halinde uzaklaştırılırlar. Boyarmadde ise, bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir (Akın, 2006). Bütün boyarmaddeler organik yapıdadır. Boyarmaddeyi boyadan ayıran en önemli özelliğı ise cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak birleşmesidir. Ayrıca boyarmadde ile boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer ve İnancı, 1990).

İnsan gözünün renkleri fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile olur. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır (Akırmak, 2010). Kromofor

gruplar içinde; nitro ($R-NO_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$), çifte bağ etilen ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S-$) gibi çifte bağlı gruplar yer almaktadır (Özcan, 1978; Arıcı, 2000). Boyarmadde içerisinde bulunan ve kromofor grubu taşıyan aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların rengi soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil ($-OH$), amin ($-NH_2$), karboksil ($-COOH$), sülfö ($-SO_3H$), gibi birinci dereceden substituentlerin ve antiokskrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden substituentlerin bağlanmasıyla renk koyulaşır, hem de renkli bileşik liflere karşı afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır (Yakartepe, 1998).

Boyarmaddeleri en genel olarak kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olarak ayırmak mümkündür. Organik boyarmaddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyarmaddeler üretilir. İnorganik boyarmaddeler ise pigmentlerden üretilmektedir (Eren, 2002).

2.1.1. Tekstil Boyarmaddeleri

Tekstil endüstrisinin ülkemiz sanayisindeki payı oldukça fazladır. Bu endüstri tabii ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir (Eren, 2002).

Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve naylon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bir elyaf için uygun boyarmadde seçiminde en önemli kriter hangi boyarmaddenin hangi elyafa afinitesi olduğunun bilinmesidir. Boyarmadde seçiminde önemli bir diğer nokta ise haslıktır. Haslık, dış ortam ile temas durumunda olan elyafın görünümünü, rengini, dış yüzey özelliklerini ve stabilitesini ilk günkü gibi koruması yani ortama direnç göstermesidir. Yıkama, ışık ve renk haslıklarında beklentiler her elyaf için farklıdır.

2.2. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısma da esas kabul edilebilir. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

Azo Boyarmaddeleri: Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturmaktadırlar. Azo boyarmaddeler, yapısında bulunan kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Buradaki azot atomları sp^2 hibritleşmesiyle karbon atomlarına bağlanırlar. Bağlı olan bu karbon atomları aromatik yapıdadır. Bunlar, benzen veya naftalin türevleri ya da bunların dışında tiyazol veya piralazon yapıdadır. Ancak aromatik yapıya alifatik hidrokarbonlar da bağlanabilir.

Doğal boyarmaddeler de azo grubu bulunmaz. Bu sınıftaki boyarmaddelerin hemen hemni tümü sentetik olarak üretilirler. Molekülde bulunan azo grubu sayısına göre mono-, dis-, tris-, tetrakis-... azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Yapısında azo grubunu üç veya daha fazla bulunduran boyarmaddelere poliazo boyarmaddesi de denir.

Azo boyarmaddeler, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) içerisindeki OH-, NH- veya SH- grupları ile kovalent bağ oluşturan reaktif gruplarla karakterize edilirler. Azo boyarmaddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı gibi renkleri oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır (Dos Santos vd., 2007) ve hedef rengi oluşturabilmek amacıyla genellikle bu renkler karıştırılarak boya banyosunda uygulanır.

Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri: Yapılarında nitro veya nitrozo grubu taşırlar ve bununla birlikte $-OH$, $-NR_2$ gibi elektron verici grup içeren boyarmaddelerdir. Nitrozo bileşikler yalnız başına boyarmadde özelliği taşımazlar. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Yün, ipek ve kâğıt boyanmasında kullanıma uygundur.

Polimetin Boyarmaddeleri: Bir amonyum grubu ile biten, konjuge karbon atomalrı zinciri içeren kromofor grupla karakterize edilirler. Buna ek olarak; bir azot, kükürt veya oksijen atomu içerirler. Tekstil materyallerinin boyanmasında, çok zayıf ışık haslıklarından dolayı kullanımı sınırlıdır. En önemli kullanım alanı fotoğrafçılık sektörüdür.

Arilmetin Boyarmaddeleri: Genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklindedir. X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde de olabilir. Elektrofil özelliklerinden dolayı sayısız karakteristik reaksiyonları vardır. Yüksek ışıık haslıklarında akrilik elyafı boyama kullanılır.

Aza (18) annulen Boyarmaddeleri: Bu boyarmadde sınıfı, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağıları bünyesinde bulunduran siklik bir renk verici özelliğe sahiptir. (18) Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri örnek olarak verilebilir.

Karbonil Boyarmaddeleri: Molekül yapısında konjuge çift bağ taşır ve bunlara konjuge halde bulunan en az iki karbonil grubu içerirler.

Kükürt Boyarmaddeleri: Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonu sonucunda oluşan ve suda çözünmeyen renkli organik bileşiklerdir.

Aminoketon ve Hidroksiketon Boyarmaddeler: Birbirine çok benzeyen bu iki grup boyarmadde, kromofor grup olarak karbonil, oksokrom grup olarak da amino veya substitue amino grubu ya da hidroksil grubu ihtiva ederler. Aminoketonlar, küp ve dispers boyarmaddeleri içerirler, hidroksiketonlar ise doğal birtakım boyarmaddeleri içeren mordan boyarmaddelerdir.

Kinolin Boyarmaddeler: 2-4 metilkinolin, türevleri ve benzerleri ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilerek elde edilir. Bunlar; solvent ve bazik tip boyarmaddelerde sarı ve kırmızı renkleri verirler. Sülfone edildiklerinde önemli asit boyarmaddeleri oluştururlar.

Ksanten Boyarmaddeler: Ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleridir. Genelde ksanten boyarmaddeler bazik olup, renkleri gözle görünür derecede saf, parlak ve çözeltileri güçlü floresans özellik gösterir.

2.3. Reaktif Boyarmaddeler

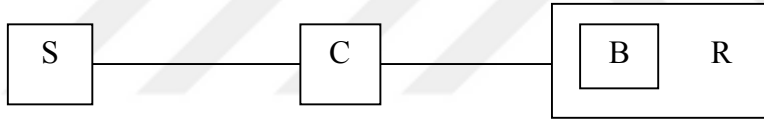
Uygun koşullar altında, elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ oluşturma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfı olarak bilinmektedir (Hu, 1996; Meehan vd., 2000). Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilir.

Yüksek ölçüde suda çözünebilen anyonik boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ yaptıkları için elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Küçük ve basit molekül yapılarına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol civarındadır. Küçük tanecikli olduklarından elyafa hızlı bir şekilde nüfuz ederler. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler, basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterir. En çok mavi, kırmızı, turuncu ve sarı renkleri elde etmek amacıyla kullanılmaktadırlar.

Reaktif boyarmaddeler Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmadde grubudur. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşlarının %80’i reaktif boyarmaddelerle renklendirilirler.

2.3.1. Reaktif Boyarmaddelerin Yapısı

Reaktif boyarmaddelerin karakteristik yapısı Şekil 2.1’deki gibi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Şekil 2.1 Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısının şematik gösterimi

Burada,

S: Suda çözünebilen grubu (sülfonik asit grupları),

C: Moleküle renk veren grubu (sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında; mor, koyu kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve diazo yapısında; parlak ve açık mavi renklerin ise antrakınon ve ftalosiyanin türevleri),

B: Köprü bağlarını (renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplar),

R: Reaktif grubu (elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan grup) göstermektedir.

Reaktif grup ile reaksiyona girebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol grupları olarak bilinmektedir (Clarke ve Anliker, 1980).

2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler, reaktif grupların reaktifliklerine göre yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddeler ve düşük reaktifliğe sahip boyarmaddeler olmak üzere iki gruba ayrılır.

Yüksek reaktifliğe sahip olan reaktif boyarmaddeler, vinilsülfon, diklorotriazin, difloroprimidin ve dikloroprimidin grubu ihtiva eden reaktif boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda bile boyama işlemi yapılabilir. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddeler ise monoklorotriazin ve trikloroprimidin grubu içerir. Bu tip boyarmaddeler ile yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama yapılır.

Yüksek reaktifliğe sahip boyarmaddelerin kullanımının; hızlı ve yüksek verimle boyayabilme, düşük miktarda kimyasal gereksinimi olması, tasarruf ve boyamada başarılı tekrarlanabilirlik sağlaması gibi avantajları vardır. Düşük reaktifliğe sahip olan boyarmaddeler ise lifler ile oldukça kuvvetli bir bağ oluşturur ve boyarmaddenin hidroliz hızı oldukça düşüktür. Hidroliz tehlikesinin daha az olmasından dolayı boyarmadde kaybı daha az olmaktadır (Hu, 1996; Juang vd., 1997; Lambert vd., 1997; Lee vd., 1999; Gezen, 2007).

2.3.3. Reaktif Boyarmaddelerin Kullanım Yerleri

Reaktif boyarmaddeler; pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerinde parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Daha az olarak naylon, ipek ve asetatlarda kullanılır.

2.3.4. Reaktif Boyarmaddelerin Avantajları ve Dezavantajları

Reaktif boyarmaddelerin yıkama haslıkları çok iyi, ışığa haslıkları mükemmel olarak bilinir. Renkleri parlak ve canlıdır. Reaktif gruplarına bağlı olarak, basit ve çeşitli aplikasyon tekniklerine uygundur. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik özelliği vardır. Düzgün boyama yapılması kolay ve çok düzgün boyamalar elde edilir.

Reaktif boyarmaddelerin klor haslıkları ve bazik çözeltilere haslıkları iyi değildir. Merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından dolayı, terbiye görececek, ipliği boyalı kumaşlarda kullanıma uygun değildir. Yaş haslıkları iyi değildir. Reaktif boyarmaddelerle boyama ya da baskı sonrası ard işlemler uzun ve zaman alıcı olduğundan dolayı maliyeti arttırmaktadır. Boyama esnasında istenmeyen yan reaksiyonlar oluştuğu için boyarmaddenin %15 ile 40 'ı hidrolize olmaktadır.

2.3.5. Reaktif Boyarmaddelerle Boyama Yöntemleri

Boyama, kumaşın boyarmadde ve kimyasal madde içeren banyo ile muamele edilmesi sonucunda boyanın kumaş elyafa sabitlenmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Boyama işlemi, selülozun bazik ortamda reaksiyona girme isteğinin fazla olması ve boyarmaddenin selülozun –OH gruplarıyla kovalent bağ oluşturması esnasında oluşan ve elyafa zarar veren HCl'i nötrleştirerek ortamdan uzaklaştırması nedeniyle bazik ortamda gerçekleştirilir. Ayrıca boyamanın düzgün olmasını sağlamak amacıyla da tuz varlığında gerçekleştirilir. Reaktif boyarmaddelerle boyama esnasında, boyarmaddenin reaktif grubu, yalnız selüloz makromoleküllerinin hidroksil gruplarıyla değil, aynı zamanda suyun hidroksil gruplarıyla da tepkimeye girerek hidrolize uğramaktadır. Hidrolize uğrayan boyarmadde liflerle reaksiyona girme özelliğini kaybederek boyama veriminin düşmesine ve boyarmaddenin %20 ile 40'ının atık suya geçmesine neden olur (Ullmann's, 1987; Yakartepe, 1998; Sumathi ve Manju, 2000).

3.TEKSTİL ATIK SULARI VE ÖZELLİKLERİ

Günümüzde çevre kirliliğinin büyük bir kısmını endüstriyel kaynaklı kirleticiler oluşturmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin artışı ve kendi içlerinde farklılaşması, oluşan atıklarda da miktar ve içerik olarak büyük değişimler yaratmıştır. Endüstrilerden kaynaklanan kirleticiler, diğer kirleticiler kaynaklara göre, zehirli ve biyolojik olarak ayrıştırılması zor kirleticilerdir. Oluşan atıklar çevresel unsurlar üzerinde ciddi bozulmalar, amaca uygun kullanımlarda sıkıntılar meydana getirmiştir. Meydana gelen bu kirlilik doğanın dengesini bozmakta ve canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Su, hava, toprak gibi sayabileceğimiz kirlilikler endüstriyel faaliyetler neticesinde oluşmaktadır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Canlıların vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı hiç şüphesiz sudur. Bilim adamları insan sağlığını etkileyen çevre kirliliği özellikle de su kirliliği ile mücadele edecek yöntemler araştırıp-geliştirmektedirler. Burada önemli olan maliyeti düşürecek etkili ve sürekli yöntemler geliştirip uygulayabilmektir.

Endüstriyel kirlenmede önemli paya sahip olan kaynaklardan biri de tekstildir. Tekstil endüstrisi yalnız gelişmiş ülkelerde değil gelişmekte olan ülkelere de ekonomik açıdan önemli rol almaktadır. Tekstil endüstrisi, çok sayıda alt sektörden oluşan heterojen bir yapıdadır. Endüstride sentetik elyaf üretimi; doğal sentetik elyaf hazırlama ve iplik üretimi ve halı imalatı süreçlerini kapsamaktadır. Tekstil endüstrisinde imalat aşamasında terbiye, boyama, baskı ve apreleme işlemleri yaş (ıslak) prosesler ile dokuma, örme, eğirme, kurutma, fiske işlemleri gibi kuru proseslerden yararlanılmaktadır. Bu işlemler sırasında büyük miktarda su kullanımı gerektiğinden yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde içeren atıksuların oluşmasına neden olmaktadır. Meydana gelen bu atıksularda genel olarak, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) yüksek, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) değeri düşük, oldukça renkli yüksek ya da düşük pH karakterine sahip atık sulardır (Daneshvar vd., 2003; Kim vd., 2004).

Tekstil endüstrisinde atıksularda kullanılan hammaddeler, üretim tipi, kullanılan kimyasallardaki farklılıklar sonucunda kirleticilerin türü ve konsantrasyonu çok değişken özelliklere sahip olmaktadır. Tekstil endüstrisinde elyafa renk vermek amacıyla yapılan boyama işlemleri sonucunda, elyafa yapışmadan atıksuya karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık

geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz olarak etkilemektedir. Aynı zamanda boyarmaddelerin ve yan ürünlerinin doğaya toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesinden dolayı arıtılmalarını zorunlu hale getirmiştir (Rajaguru vd., 2002; Weisburger, 2002; Pandey vd., 2007).

Boyarmaddelerin fabrikalarda kumaşa uygulanma sonrası %10-20 miktarı kumaşa tutunmadığı için atıksularla deşarj edilmektedir (Chen vd., 2001; Chatterjee vd., 2001). Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde boyarmadde tipine bağlı olarak elyafa yapışmayan boyaların oranı %50'ye kadar çıkabilmektedir (Supaka vd., 2004). Tekstil atıksuları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyarmadde içermektedir (O'Neill vd., 2000). Herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direk deşarj edildiklerinde farklı problemlere neden olabilmektedir. Fabrikaların deşarj edilen atıksular nehirler yoluyla farklı noktalara ulaşabilmektedir (Üstün, 2011). Bunlar çoğunlukla göller ve denizlerdir. Endüstriyel atıklarla kirletilen göl ve deniz ortamları direk veya dolaylı olarak insan sağlığını etkilemektedir (Öner ve Çelik, 2011). İnsanlar, artık çevre kirleticilerine ve genotoksik maddelere karşı şüpheli yaklaşmaktadırlar (Zengin vd., 2012).

3.1. Tekstil Atıksularından Boyarmadde Giderimi

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında renk, önemli bir parametredir. Deşarj standart değerlerinin gün geçtikçe azalması ve arıtılmış suların yeniden kullanım ihtiyacı renk parametresini ön plana çıkarmıştır (Arıcı, 2000). Boyarmadde içeren atıksuların doğrudan alıcı ortama verilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etkisi ile birlikte estetik problemleri de birlikte getirir (Kapdan ve Kargı, 1998).

Atıksulardaki renk veren maddelerin konsantrasyonu 1 mg/L'den küçük olsa bile renk gözle fark edilebilir. Düşük konsantrasyonlar da bile boyarmadde içeren atıksular alıcı ortama deşarj edildiklerinde istenmeyen estetik problemlere yol açarlar (Nigam vd., 2000). Kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya geçişini engeller gaz çözünürlüğünü azaltması sonucu fotosentezin engellenmesi ile ekolojik dengenin olumsuz yönde değişmesine neden olur (McKay, 1979; Allen vd., 2003; Özacar ve Şengil, 2003; Yu vd., 2004).

Tekstil endüstrisi atıksularının büyük bir değişim göstermesinde etkili olan sebeplerden birisi de uygulanan terbiye işlemleridir. Bu terbiye işlemleri sırasında asit, baz ve tuzların yanında indirgen maddeler, oksidasyon maddeleri ve yağ esaslı maddeler

atıksulara karışmaktadır (Yılmaz, 2010). Tekstil atıksularındaki büyük pH farklılıkları bir diğer dezavantajdır. pH değişimi öncelikle boyama sürecinde kullanılan farklı boyarmaddelerden kaynaklanmaktadır. Atıksuyun pH'sı 2'den 12'yi aşan değerlere kadar değişkenlik gösterebilir. Bu nedenle uygun pH ayarlaması tekstil atıksularının arıtılması sürecinde önemli bir yere sahiptir (Lin ve Peng, 1994).

Tekstil atıksularından rengin giderilmesinde birçok fizikokimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler genel olarak incelendiğinde, biyolojik yöntemler fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre ekonomik ve çevre dostu olması bakımından avantajlıdır. Ancak yapılan çalışmalar bu renk giderim proseslerinden sadece tek birinin kullanılmasının çoğu kez yeterli olmadığı, birçok yöntemin bir arada kullanımının teknik ve ekonomik olarak daha uygun olduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon, kimyasal flokulasyon ve çöktürme, membranla ayırma, iyon değişimi, ozonlama, biyolojik arıtım ve biyosorpsiyon bunların başlıcalarıdır (Akkaya ve Özer, 2005; Uzun, 2006). Bazı fiziksel ve kimyasal yöntemler başlıca avantaj ve dezavantajları ile birlikte Tablo 3.1'de verilmiştir.

Atıksulardan boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılan fiziko-kimyasal prosesler içinde adsorpsiyon teknolojisi etkili ve ekonomik olduğu için son yıllarda daha çok tercih edilen teknolojilerden biridir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisi ile yüzeyde tutunması işlemidir. Evsel ve endüstriyel atıksularının arıtımında etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyonla atıksulardan renk giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik absorbentler kullanılmaktadır ve her birinin adsorpsiyon kapasitesi birbirinden farklıdır. İnorganik materyaller, mekanik ve kimyasal olarak dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterme gibi avantajlara sahipken; organik materyallerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük endüstriyel yan ürün veya atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır (Forgacs vd., 2004).

Tablo 3.1. Atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılan çeşitli yöntemlerin birbiriyle karşılaştırılması (Kocaer ve Alkan, 2002; Nas, 2006).

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Ozonlama	Atık çamur oluşmaması ve atıksuyun arıtıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi.	Yüksek maliyet ve ozonun yarılanma süresinin kısa oluşu.
Fotokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Yan ürün oluşumu.
Sodyum hipoklorit (NaOCI) ile yükseltgenme	Azo bağının kırılmasını sağlar.	Klorun çevre üzerindeki olumsuz etkileri.
Elektrokimyasal yöntem	Atık çamur oluşmaması.	Elektrik enerjisinin fazla kullanımı.
Membranla ayırma	Sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala ve bakteriyel aktiviteye karşı dirençli olması.	Yüksek maliyet, membran tıkanma olasılığı ve rejenerasyonunun gerekliliği.
İyon değişimi	Rejenerasyonla iyon değiştirici kaybının olmaması ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesi.	İyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyarmadde sınıfının kısıtlı olması ve yüksek maliyet.
Fenton	Ekipman basit ve kullanım kolaylığı COD'nin azaltılması (Reaktif boyarmaddeler dışında).	Çamur oluşumu, uzun reaksiyon süresi, tuz oluşumu, tehlikeli atıklar.
Fenton çamur geri kazanım sistemi (FSR)	Ekipman basit kullanım kolaylığı (Reaktif boyarmaddeler dışında)	Tuz ve gaz oluşumu.
UV/H ₂ O	Çamur, tuz oluşur işletme kolaylığı ve güvenlik	Tüm boyalara uygulanmaz, askıda kalan partiküllerinin ayrılması.
O ₃ /H ₂ O ₂	Çamur ve tuz oluşmuyor. Kısa reaksiyon süresi (Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi)	Tüm boyalara uygulanmaz, toksit, tehlikeli ve problemli kontrol, COD azaltılmaz.

3.2. Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu ile İlgili Bilimsel Çalışmalar

Han ve diğ. (2014), Acid Blue 25 boyarmaddesi'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında optimum başlangıç pH değerini 3.0 olarak belirlemiş, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını ve adsorpsiyona ait entalpi değişimi değerinin pozitif olduğunu tespit etmeleri nedeniyle bu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Bu proses için denge verilerinin izoterm modellerine uyum sağlama sırası Freundlich>Langmuir> Dubinin - Radushkevich şeklindedir. Buna göre Acid Blue 25 boyarmaddesi'nin doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu çok tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleşmektedir (Han vd., 2014).

Akar ve diğ. (2009), Reaktif Kırmızı 198 tekstil boyarmaddesinin *Aspergillus parasiticus* ile boyarmadde giderim potansiyeli, başlangıç pH'ı, temas süresi, biyosorban ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kesikli sistemde araştırılmıştır. Maksimum boyarmadde biyosorpsiyon kapasitesi $1,03 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ olarak bulunmuştur. Optimum deneysel koşullar; pH 2, biosorban konsantrasyonu 2 g L⁻¹ ve biyosorpsiyon denge süresi 50 dakika olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin 20, 30, 40 ve 50 °C'de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Sıcaklıkla, biyosorbanın biyosorpsiyon kapasitesinin artması boyarmadde giderim prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar *Aspergillus parasiticus*'un Reaktif Kırmızı 198 tekstil boyarmaddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için etkili bir materyal olduğunu göstermiştir (Akar vd., 2009).

Aksu ve İsoğlu (2006), Gemazol turkuaz mavi G reaktif boyarmaddesinin tarımsal bir atık olan şekerpancarı küspesi yardımıyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması araştırılmıştır. Dolgulu kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ortamın pH'ı, sıcaklık ve ortamdaki boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun daha çok pH'a ve az miktarda da sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Ortam pH'ı 2, sıcaklık 25 °C ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 800 mg L⁻¹ iken, kurutulmuş şekerpancarı küspesinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 234.8 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Langmuir ve Redlich-Peterson modellerinin her ikisinin de şekerpancarı küspesi ile Gemazol turkuaz mavi G adsorpsiyonunu açıklamak için kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Sorpsiyon prosesinin hem yüzey hem de gözenek difüzyonu tarafından kontrol edildiği, ilk aşamalarda yüzey difüzyonu, sonraki aşamalarda

ise gözenek difüzyonunun baskın olduğu belirtilmiştir. Yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modeller, çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda biyosorpsiyon kinetiğini doğru şekilde tanımlamıştır. Termodinamik analiz sonuçları, sorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiş ve şeker pancarı küspesine boyarmadde biyosorpsiyonunun fiziksel olabileceği belirtilmiştir (Aksu ve İsoğlu, 2006).

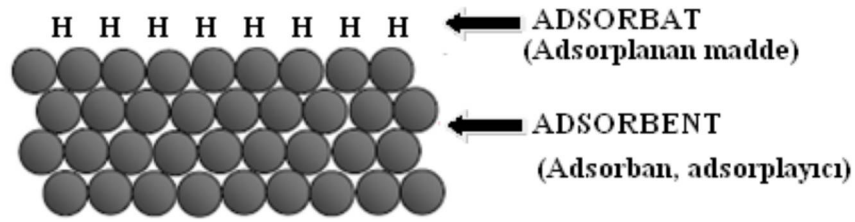
Asgher ve Bhatti (2010), *Citrus sinensis* biyokütlesinin, organik ve inorganik kimyasallarla modifikasyonu sonrasında Reaktif Sarı 42 ve Reaktif Kırmızı 45 biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Asetik asit ve aseton nitrilin sırasıyla Reaktif Sarı 42 ve Reaktif Kırmızı 45'in biyosorpsiyon kapasitesini artırdığını bulmuşlardır. Biyosorpsiyon dengesinin saf ve kimyasal olarak işlem görmüş biyosorbanların her ikisi için de 60 dakikada kurulduğunu belirtmişlerdir (Asgher ve Bhatti, 2010).

Fiorentin ve arkadaşları (2010), portakal küspesinin kesikli sistemde sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 5 G sorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon denge modeli Laungmuir-BET tipi olup, boyarmaddenin uzaklaştırılmasının çok tabakalı adsorpsiyon prosesine uygun olduğunu belirtmişlerdir (Fiorentin vd., 2010).

Mahmoodi ve arkadaşları (2011), aktif karbon ile kesikli sistemde sulu çözeltilerden Direct Blue 78 ve Direct Red 31'un adsorpsiyonla uzaklaştırılmasını tekli ve ikili sistemde incelemişlerdir. Tekli sistemde Direct Blue 78 ve Direct Red 31 boyarmaddeleri için tekli sistemde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 76.92 mg g⁻¹ ve 111 mg g⁻¹, ikili sistemde ise 76.92 mg g⁻¹ ve 125 mg g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Adsorpsiyon denge modeli olarak Laungmuir izoterminin sistemi en iyi tanımlayan model olduğu ve sistemin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır (Mahmoodi vd., 2011).

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, genel olarak bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyine kimyasal veya fiziksel bağlar yaparak tutunması işlemi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon olayında, adsorplanan maddeye ‘adsorbat veya adsorplanan madde’, adsorplayan katı maddeye ise ‘adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı’ denir (Şekil 4.1). Değişik endüstriyel tesislerin tehlikeli atıklarının arıtımı için, klasik arıtım teknolojilerinin uygulanmasının yanında alternatif çalışmalar da yapılmaktadır. Geleneksel yöntemlerle arıtılması zor, zehir, renk ve koku kirliliğine sebep olan kimyasalların adsorplayıcı bir katı madde yüzeyine tutunarak ayrılması sağlanır. Başka bir ifadeyle; adsorpsiyon kirlilik oluşturan maddenin adsorplayıcı madde üzerindeki miktarındaki artıştır.



Şekil 4.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı

Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, katı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ara yüzey olarak tanımlanır. Özellikle katı-sıvı adsorpsiyonunun içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynadığı bilinmektedir (Şeker, 2007). Atıksu arıtımında adsorpsiyon, atıksulardaki istenmeyen bazı maddelerin uzaklaştırılması için bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemi olarak da tanımlanabilir (Ucun, 2001). Adsorpsiyon; tekstil atıksularının arıtılmasında, özellikle de boyaların, pigmentlerin ve diğer renklendiricilerin uzaklaştırılmasında, aynı zamanda BOİ denetiminde oldukça etkili ve ekonomik bir yöntemdir (Sülkü, 2012).

Endüstriyel tesislerden alıcı ortamlara verilen kirleticilerin büyük bir kısmını toksik maddeler oluşturmaktadır. Bu toksik maddelerin alıcı ortamlara verdiği zararların yanında arıtma tesislerinin performansını da olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Ateş, 2006;

Fırat, 2007; Aksu, 2005). Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir (Aksu, 2005).

Adsorpsiyon işlemi özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı ya hiç gerçekleşmeyen veya çok zor gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında alternatif bir yol olarak değer görmeye başlamıştır. Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu organik maddeler, fosfat, nitrat, ağır metal ve boyarmadde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Ayar, 2009; Kavak, 2004; Gerdan,2006).

Adsorpsiyon, yüksek hacimlerdeki atıksularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olmasından dolayı da tercih sebebi olmaktadır (Atar ve Olgun, 2007; Atar ve Olgun, 2009). Adsorpsiyonla atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik adsorbentler (sorbent) kullanılmaktadır.

Boyanın moleküler yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyon mekanizması üzerinde etkilidir. Örneğin; suda çözünebilen hidrofilik boyaların karbon üzerine zayıf adsorpsiyonunun nedeni boyanın polar yapısına karşılık karbonun apolar olmasıdır (Joshi ve Purwar, 2004). Bunlara ek olarak adsorpsiyonla renk giderimi; boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır (Kumar vd., 1998).

Adsorban olarak genellikle toz veya granül aktif karbon kullanılmaktadır. Fakat karbon sorbentlerin ön hazırlığı genellikle enerji gerektiren bir işlem olduğu için bunların ticari olarak temini biraz pahalıdır. Yüksek hacimli bir atıksudan renk gideriminde kullanılacak karbon sorbent miktarı da oldukça yüksek olacağından karbonun renk gideriminde kullanımında maliyet önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır (Forgacs vd., 2004). Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı, aktif karbona alternatif olabilecek ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya yönelik çalışmalar yapmışlardır (Malkoç, 2005; Pala, 2006; Atar, 2012). Bu amaçla, şeker pancarı ezmesi, zeytin işleme ürünleri, nano ölçekli modifiye silika, uçucu kül, turba, fenolik reçine, tahta talaşı, meyve artıkları, linyit, bentonit, biyogaz proses atığı, zirai atıklar, aktifleştirilmiş cüruf, sist gibi adsorbanlar kullanılmıştır (Ali ve Gupta, 2007;

Malkoç, 2005; Pala, 2006; Shen vd., 2009; Mittal vd., 2005; Gupta ve Suhas, 2009; Demirbaş vd., 2002; Bhattacharyya ve Gupta, 2008). Ek olarak yapılan bazı çalışmalarda, ağaç kabuğu, pirinç kabukları (Rahman vd., 2005), şeftali çekirdekleri (Attia vd., 2008), talaş (Malik, 2003), çam talaşı (Özacar ve Şengil, 2005), çam kabuğu (Nehrenheim ve Gustafsson, 2008), sepiyolit (Doğan vd., 2007; Brigatti vd., 2000), kum (Kaoser vd., 2005; Rauf vd., 2007; Lisi vd., 2007), zeolit (Wang vd., 2010; Bradl, 2004), bentonit (Bereket vd., 1997), demir çelik çürufu (Dimitrova vd., 1998), uçucu kül (Giergiczny vd., 2008), kömür, kil ve pamuk atıkları, fındık kabuğu, yer fıstığı kabuğu, alkali çamur, kalsiyum metasilikat, aktif alümina, boksit, dolomit, silika, şekerpancarı tozu ve mısır koçanının atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin gideriminde oldukça etkili olduğu gösterilmiştir. Su sümbülü kökleri gibi bazı bitki materyalleri de asit ve reaktif boyaların gideriminde kullanılmıştır (Forgacs vd., 2004).

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmıştır.

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır yüzey üzerinde hareketli durumda ve bağları zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Düşük sıcaklıklarda meydana geldiğinden dolayı, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da azalmaktadır (Akın, 2006; Gürbüz, 2006). Fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Su ve atıksulardaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetle aynı cinsten olduğu kabul edilir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Katı katalizörlerin yüzey alanını, gözenek- boyut dağılımı gibi fiziksel özelliklerini belirlemek için fiziksel adsorpsiyondan yararlanılır (Kıvanç, 2011; Dikmen, 2007; Ateş, 2006; Fırat, 2007).

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorban molekülleri arasında kimyasal bağ özellikle de kovalent bağ oluşmasıyla meydana gelmektedir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon adsorbentın tüm yüzeyinde değil, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerde gerçekleşir. Adsorpsiyonun geri dönüşümü yoktur ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar ve oluşan bağları kuvvetlendirir. Kimyasal adsorpsiyondan, yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmalarında yararlanır.

Tablo 4.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Yüzey yoğunlaşması olarak bilinir.	Yüzey tepkimesi olarak bilinir.
Adsorbent olarak tüm katı maddeler kullanılır.	Adsorbent olarak spesifik katı maddeer kullanılır.
Adsorplanan olarak kritik sıcaklık altında çözünmüş katı, sıvı ve gaz kullanılır.	Adsorplanan olaral çözünmüş katı ve bazı reaktif maddeler kullanılır.
Sıcaklıkla ters orantılıdır.	Sıcaklıkla doğru orantılıdır.
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Adsorpsiyon ısısı gazların yoğunlaşma ısıları ile aynı büyüklüktedir.	Adsorpsiyon ısısı tepkime ısısı işe aynı büyüklüktedir.
Literatürlere göre; aktivasyon enerjisi 5 kJ/mol ile 40 kJ/mol arasındaysa asorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak yorumlanır.	Literatürlere göre; enerjisi 40 kJ/mol ile 800 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu kabul edilir.
Adsorpsiyon genellikle hızlıdır.	Adsorpsiyon hızını aktifleşme hızı belirler.
Yüksek geri dönüşüm sağlanır.	Geri dönüşüm yapılamaz.
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir
Genellikle ekzotermiktir.	Genellikle endotermiktir.
Tek veya çok moleküllu olabilir.	Tek moleküllüdür.

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Kayacan, 2007).

- ✓ Adsorbanın yüzey alanı

- ✓ Adsorbanın gözenek büyüklüğü
- ✓ Adsorbatın çözünürlüğü
- ✓ Adsorbatın molekül büyüklüğü
- ✓ Adsorbatın iyon yükü
- ✓ Çözeltinin pH değeri
- ✓ Sıcaklık
- ✓ Yüzey gerilimi
- ✓ Temas süresi
- ✓ Karıştırma hızı
- ✓ Başlangıç adsorbat derişimi
- ✓ Adsorbatın diğer özellikleri

4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına spesifik yüzey alanı adı verilir. Spesifik yüzey alanı adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyona olumlu yönde etki ettiği söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyonun da artacağı söylenebilir.

4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyon işleminde temel mantık adsorbatın, adsorban üzerine alımının sağlanmasıdır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyon veriminin artması anlamına gelmektedir.

4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Adsorbatın çözünürlüğü yani çözücü çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorbatı çözelten ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur. Ayrıca; adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon işleminin dengesini kontrol eder.

Atık sulardaki bileşiklerin büyük bir kısmının iyonik ortamda olup, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı söylenebilir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi çok önemli değildir. Örneğin; polar olmayan bir çözelti içerisinde bulunan polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından daha iyi adsorplanır.

4.2.4. Adsorbentin Molekül Büyüklüğü

Adsorbent boyutuna bağlı olarak mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir.

- 20 Å° altında mikro gözenekli
- 20-200 Å° arasında mezo gözenekli
- 200 Å° üzerinde makro gözenekli

Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe olur. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbentin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

4.2.5. Adsorbentin İyon Yüğü

Yüğü adsorpsiyon yüzey yüğü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşimden dolayı iyon yüğü artıkça azalmaktadır.

4.2.6. Çözeltinin pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri de pH'dır. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç sebepten dolayı adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları güçlü bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Adsorpsiyon olayında katyonik iyonların farklı pH'larda adsorblanması farklı pH'larda gerçekleşirken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise ancak düşük pH değerlerinde meydana gelmektedir ve hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahiptir. Çoğunlukla bazı

organik kirleticilerin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu azalan pH ile artış göstermektedir (Berkem vd., 1994; Sarıkaya, 1997; Yıldız, 2002; Akkuş, 2007).

4.2.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları için sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklığın artması veya azalması adsorpsiyon hızı üzerinde etkilidir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Genellikle, adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının da arttığı kabul edilir.

4.2.8. Yüzey Gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılı olarak gerçekleşir. Yüzey gerilimi azaltılabileceği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Yüzey gerilimini azaltmak için sıvı fazı meydana getiren moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması için ortam oluşturulmalıdır.

4.2.9. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamana bağlı olarak hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu vd., 2000).

4.2.10. Karıştırma Hızı

Ortamın karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı değişmektedir. Sistem karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol

edilmektedir. Düşük karıştırma hız seviyelerinde partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı artar ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayacak etki yapar. Fakat sistemde uygun bir karışım gerçekleşirse, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artış gösterir. Genelde gözenek difüzyonu yüksek karıştırma hızlarında kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlandırmada etkili bir parametredir.

4.2.11. Başlangıç Adsorbat Derişimi

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Değişik derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorbent tarafından adsorblanan molekül miktarı da değişmektedir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalma eğiliminde olacağından, adsorplamanın da yavaşlanması beklenir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem vd., 2004)

4.2.12. Adsorbatın Diğer Özellikleri

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu hızını etkileyen faktörlerden biridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) olan diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olur. Buna ek olarak, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemesi beklenir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Dikmen, 2007; Ateş, 2006; Fırat 2007; Kıvanç, 2011). Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi

veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki bağlantıyı verir. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişim meydana gelmez. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemlidir. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır (Kıvanç, 2011; Malkoç, 2005; Dikmen, 2007; Ateş, 2006; Fırat, 2007).

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında genel olarak su ve atık sularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesinde yararlanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbent ömrünü tahmin etmede kullanılır (Nas, 2006).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi uygunluk gösterdiğinin bulunması için deneysel verilerin tüm izoterm eşitliklerine uygulanması gerekir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi verir. Veriler bir veya birden fazla izoterm eşitliklerine de uygunluk gösterebilir. Bu çalışmada denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

4.3.1. Langmuir İzotermi

Adsorbent tarafından adsorplanan miktar belli bir doygunluğa ulaştığında q_e oranı bir limite erişir. Bu tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanan maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareketle Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Katı yüzeyde meydana gelen bütün reaksiyonlar aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir yani yüzey enerji bakımında homojen yapıdadır. Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir karşılıklı etki söz konusu değildir ve adsorplanan gaz miktarının adsorpsiyon hızına etkisi yoktur. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve her bir adsorpsiyon kompleksi

aynı yapıdadır. Adsorpsiyon işlemi her zaman için tek tabaka halinde meydana gelir ve maksimum adsorpsiyon verimi adsorplayıcı yüzeyine bağlanmış olan moleküllerin doyumluğa ulaşmış olduğu andaki adsorpsiyondur. Birim yüzeyde adsorplanan madde miktarı adsorpsiyon hızına etki etmez. Desorpsiyon hızı ise sadece yüzeye adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Webber vd., 1974; McKay vd., 1989).

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P (1 - \theta) \quad (4.1)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (4.2)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (4.3)$$

olduğundan,

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (4.4)$$

$k_a/k_d = K$ yazılabilir. Bu durumda son eşitlik;

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = KP \quad (4.5)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte K adsorpsiyon sabitidir. Eğer birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi $q_{\max}$ ise, $\theta = q/q_{\max}$ yazılabilir. Bu durumda (4.5) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (4.6)$$

veya

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4.7)$$

eşitliği elde edilir. (4.7) denkleminin çözümlerden adsorpsiyon için kullanılabilmesi için P yerine C_e (mg/L) denge konsantrasyonunun yazılması gerekir. q yerine de q_e yazılır ve yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{(q_e)} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada

q_e : Adsorplanan madde miktarı/Adsorbentin kütlesi (mg/g),

C_e : Adsorplanan maddenin denge durumunda çözeltideki konsantrasyonu (mg/L),

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K: Adsorpsiyon denge sabitidir (L/mg).

Bu ifade de C_e 'ye karşı $C_e/(q_e)$ grafiğe geçirilir elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından $q_{\max}$ ve K değerleri bulunur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Ruthven, 1984).

4.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich, çözeltideki adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$(q_e) = K_f P_e^{1/n} \quad (4.9)$$

$$(q_e) = K_f C_e^{1/n} \quad (4.10)$$

Burada;

q_e : Adsorplanan madde miktarı/Adsorbentin kütlesi (mg/g),

P_e : Denge durumunda adsorplanan gazın kısmi basıncını,

C_e : Adsorplananın denge durumunda çözültideki konsantrasyonunu (mg/L) gösterir.

K_f ve $1/n$ sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. (4.10) eşitliğinin logaritması alınır;

$$\ln(q_e) = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (4.11)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln K_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için geçerlidir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993). Genel olarak Freundlich modeli adsorban derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir (Baran,2012).

4.3.3. Tempkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Tempkin izotermidir. Tabak içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı hesaba alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etki ettiği alandan dolayı lineer olarak azalır. Tempkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T C_e \quad (4.12)$$

Eşitlik (4.12) lineerleştirildiğinde

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4.13)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $RT/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa eşitlik (4.14) elde edilir.

$$q_e = K_T \ln a_T + K_T \ln C_e \quad (4.14)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L),

R : Gaz sabiti (J/mol.K),

T: Sıcaklık (K),

a_T : Toth sabiti (L/g)

b: Tempkin izotermi sabiti (dm^3/mg)’dır.

q_e değerleri, $\ln C_e$ ’ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunur.

4.3.4. Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi, ampirik formülünde hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan bir izoterm modelidir. Aşağıda verilen eşitlik 4.15’de de görüldüğü gibi, bu izoterm modelinde pay’da konsantrasyonla lineer bir ilişki bulunurken payda’da ise üstel bir ilişki söz konusudur. İzotermin çok yönlü olmasından dolayı hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (4.15)$$

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen olan yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan g değeri ile gösterilir.

Temokin izotermi yukarıda verilen formülde de görüldüğü gibi üç izoterm sabiti içermektedir. Bu sabitlerin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermeleri gibi kullanımı yaygın değildir. Eşitlikte verilen g değeri 0 ile 1 arasında değerler alır. g değeri 0’a yaklaştıkça yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich izoterm modeline uyum sağlarken g ’nin 1 değerine yakın olması düşük konsantrasyonlarda izotermin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğunu gösterir.

$$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln (C_e) + \ln (a_R) \quad (4.16)$$

Bu denklemde,

C_e = Denge konsantrasyonu (mg/L),

q_e = Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_R = Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g),

a_R = Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg),

g = Redlich-Peterson izoterm üssüdür.

4.3.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır (Berkem ve Baykut,1980).

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır:

1. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_1 , sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4.17)$$

Bu eşitlikte;

V = P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini;

P_0 = T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı,

V_m = Yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini,

C= Verilen sıcaklıkta bir sabit olup, adsorolanmış moleküller arasındaki kuvvetlerle, adsorplayıcı ve adsorplanan moleküller arasındaki kuvvetlerin relatif büyüklüğünün ölçüsünü ifade eder ve Eşitlik (4.18)'de verilen formül ile tayin edilir.

$$C=e^{(E_1-E_2)/RT} \quad (4.18)$$

Bağıl denge basıncı P/P_o yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_o alınarak (4.18) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir. $P/V[1-(P/P_o)]$ değerlerine karşı P/P_o değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabitleri hesaplanır. V_m ek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbentın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyarmaddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerinden yararlanılarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir. Bir çözümlide mevcut olan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması dört temel aşamadan oluşmaktadır bu aşamalar kısaca aşağıdaki gibidir;

1. Gaz veya sıvı fazda olan adsorbat moleküllerinin adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüzyonudur.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbentın gözeneklerine difüzyonudur.
3. Adsorbatın, adsorbentın gözenek boşluklarında hareketi olurken adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonudur (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbentın gözenek yüzeyinde tutulması (sorpsiyon) olayıdır.

Eğer; adsorbat faz hareketsizse adsorbat moleküllerinin adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüzyonu en yavaş gerçekleşen ve hızı belirleyen basamaktır. Fakat akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hız da artar. Sorpsiyon olayı çok hızlı gerçekleşen basamaktır ölçülemez. Hızı tayin eden basamaklar adsorbatın

adsorbentin gözeneklerine difüzyonunun olduğu ve tanecik içi difüzyonun gerçekleştiği basamaktır ve bunlar hızı doğrudan etkilemektedir.

4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıda verilen Eşitlik (4.19)'da olduğu gibi ifade edilir (Acemioğlu, 2004);

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.19)$$

Bu eşitlikte;

q_e = Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t = Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 = Hız sabiti (dk^{-1}),

t = Temas süresini ifade etmektedir.

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıda verilen Eşitlik (4.20)'deki gibi ifade edilir (Ho ve Mackay, 1999). Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (4.20)$$

bağıntısıyla verilmektedir.

Burada,

q_e = Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t = Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 = Hız sabiti (g/mg. dk)'ni gösterir.

Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 q_e^2$ 'dir. Hız sabiti k_2 ve teorik değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafikten elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır.

4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıda verilen Eşitlik (4.21)'deki gibi ifade edilir (Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4.21)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²), C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise grafiğin kesim noktasıdır.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, tarımsal bir ürün olan pamuğun endüstriyel olarak işlenmesi sonucu elde edilen pamuk yağının yanı sıra açığa çıkan ve ekonomik değeri oldukça düşük olan pamuk yağı küspesi (çiğit) kullanılarak C.I. Reactive Blue 19 (RB19) ve C.I. Reactive Yellow 145 (RY145) boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesi üzerine etki eden faktörlerin araştırılması amaçlanmıştır.

Tekstil kuruluşlarında boyama sırasında kullanılan C.I. Reactive Blue 19 ve C.I. Reactive Yellow 145 boyarmaddeleri Pisa Tekstil A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu boyarmaddelere ait bazı bilgiler Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Boyarmaddelerin stok çözeltileri hazırlanırken her bir boyarmadde için 1 g boyarmadde tartılarak 1000 ml saf suda çözölmüş 1 g/L (1000 ppm) derişiminde hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyarmadde derişimindeki boyarmadde çözeltileri 1g/L derişiminde hazırlanan stok boyarmadde çözeltilisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Deneyde boyarmaddelerin absorbands değeri CHEBIOS OPTİMUM ONE UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak ölçüm yapıldı. Boyarmadde ve adsorbent tartımı için Precisa marka terazi kullanıldı. Çözelti pH ölçümleri HANNA marka pH metre kullanılarak yapıldı. Çözeltilerden alınan numuneler EBA 21 Hettich marka santrifüj kullanılarak santrifüjlendi. Adsorpsiyon deneyleri için Chiltern ve Pyro-Magnestır marka karıştırıcılar kullanıldı.

5.2. Adsorbent Seçimi

RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemde adsorpsiyonu için yapılan ön denemelerde pamuk tohumu (çiğit) yağı eldesi sırasında ekstraksiyon ünitesinden bir yan ürün olarak açığa çıkan çiğit küspesinin sulu çözeltilerden boyarmadde giderimindeki yüksek verimi sebebiyle adsorplayıcı madde olarak seçilmiştir. Sunar Mısır A.Ş. (Adana)'dan temin edilen çiğit küspesi çalışmalardaki kararlılığı sürdürebilmek adına deneylere başlanmadan önce hazırlanmıştır. Öncelikle çiğit küspesi içerisindeki küspe dışı maddeler temizlenerek ve bir öğütücü kullanılarak öğütölüp elenerek çeşitli fraksiyonlarda

çiğit küspesi elde edilmiştir. Sonrasında distile su ile birkaç kez yıkanarak; çiğit küspesi organik bileşimine zarar vermemek adına 80 °C’de nemi uzaklaşmaya kadar kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere ortam neminden etkilenmemesi için ağzı kapaklı cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

5.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu tez çalışmasının birinci kısmında RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin çiğit küspesine adsorpsiyon çalışmaları ayrı ayrı incelendi. İkinci kısmında ise RB19 ve RY145 boyarmadde karışımlarının çiğit küspesine adsorpsiyonu incelenmiştir. Karışımdaki boyarmadde derişimlerinin ortak etkisinin incelenmesi için, başlangıç RB19 derişimi sabit tutulurken, başlangıç RY145 derişimi değiştirilerek ya da başlangıç RY145 derişimi sabit tutulurken başlangıç RB19 derişimi değiştirilerek çalışılmıştır. Her bir boyarmaddenin çiğit küspesine adsorpsiyonu karıştırmalı kesikli bir sistemde gerçekleştirildi. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları için 600 ml çalışma hacimli 1000 ml’lik balon jojeler kullanıldı. Çiğit küspesinin boyarmadde adsorplama yeteneği üzerine pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi, adsorbent dozu gibi parametrelerin etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi.

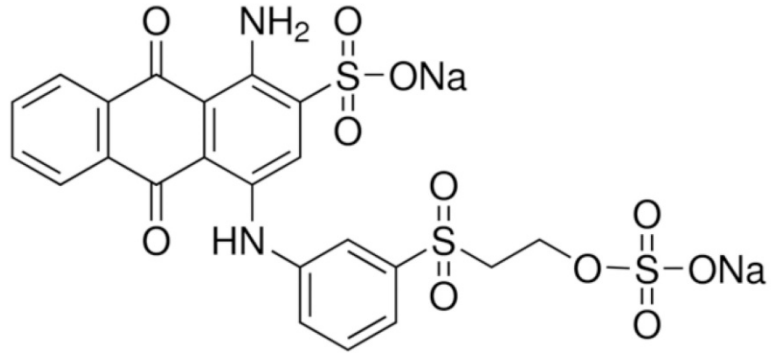
Bu tez çalışmasında kullanılan boyarmaddeler ve boyarmaddelere ait bazı özellikler aşağıda verilmiştir.

C.I. Reactive Blue 19

Reaktif grup olarak sülfatoetilsülfonu ($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na}$) yapısında bulundurur ve ticari ismi C.I. Reactive Blue 19’dur. Reactive Blue 19 boyarmaddesinin bazı özellikleri aşağıda Tablo 5.1’de verilmiştir, molekül yapısı ise Şekil 5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1. Reactive Blue 19 boyarmaddesinin bazı özellikleri

Molekül formülü	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$
Molekül ağırlığı	626.54 g/mol
CAS No	2580-78-1
λ_{max}	592 nm



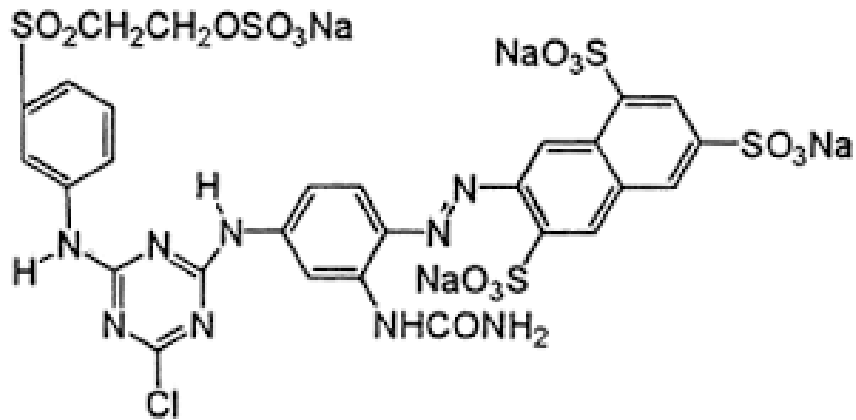
Şekil 5.1 Reactive Blue 19 molekül yapısı

C.I. Reactive Yellow 145

Ticari ismi Reactive Yellow 145 olan boyarmaddesinin bazı özellikleri aşağıdaki Tablo 5.2’de verilmiştir, molekül yapısı ise Şekil 5.2’de görülmektedir.

Tablo 5.2. Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin bazı özellikleri

Molekül formülü	$C_{28}H_{20}ClN_9O_{16}S_5 \cdot 4Na$
Molekül ağırlığı	1026.26 g/mol
CAS No	93050-80-7
λ_{max}	419 nm



Şekil 5.2. Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin molekül yapısı

5.3.1 Tek Bileşenli Adsorpsiyon Deneyleri

5.3.1.1. Reactive Blue 19'un Adsorpsiyonu

Çözelti ortamından RB19 boyarmaddesinin çığit küspesine adsorpsiyonu ile ilgili deneylerde ilk olarak çözelti pH'nın etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi. Çözelti pH'nın incelendiği deneylerde 600 ml 100 mg/L'lik boyarmadde çözeltileri hazırlandı ve pH=1.1-4.0 değeri arasında altı farklı pH değerine ayarlanarak incelendi. Çözeltilerin pH'ları ayarlanırken çözeltinin toplam hacminde bir değişiklik olmamasına dikkat edilerek derişik ve seyreltik HCl ve NaOH kullanıldı ve istenilen değerlere ayarlandı. Daha sonra t=0 anında 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çığit küspesi boyarmadde içeren çalışma hacmi 600 ml olan üç boyunlu cam balona ilave edilerek 20°C'de magnetik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırıldı. Karıştırma işlemi boyunca belirli zaman aralıklarında otomatik pipet yardımıyla 5 ml örnekler alınıp santrifüjleme ile katı faz sıvı fazdan ayrıldı ve sıvı ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi tayin edildi.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH 1.5'e ayarlanarak ve 600 ml 100 mg/L'lik boyarmadde çözeltilerine 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çığit küspesi ilave edilerek 20, 30, 40 ve 50 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değerinde temas süresine bağlı olarak gerçekleştirildi. Sıcaklığın değişimine bağlı olarak elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanarak, adsorpsiyon prosesinin farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplandı.

Başlangıç RB19 derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi, pH'ı 1.5 olan ve başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 50-150 mg/L arasında değişen beş farklı konsantrasyonda hazırlanarak 600 ml boyarmadde çözeltileri ile 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çığit küspesi ile 20 °C sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızında temas ettirilerek incelendi.

Karıştırma hızının incelendiği deneyler, pH 1.5 olan ve karıştırma hızı 200-600 rpm arasında 3 farklı karıştırma hızında ve 600 ml'lik balon jojelerde 100 mg/L derişiminde 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çığit küspesi ile 20 °C'de temas ettirilerek incelendi.

Çığit küspesi dozunun RB19 adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneyler, 600 ml 100 mg/L'lik RB19 boyarmadde çözeltileri (pH 1.5) içersine sırasıyla 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve

1.25 g/L adsorbent miktarında çiğit küspesi bırakılarak 20 °C’de temas süresine bağlı olarak incelendi.

İzoterm çalışmalarının yapıldığı deneyler, 600 ml’lik çalışma hacimli 1000 ml’lik balon jojelerde ağzı kapatılarak başlangıç konsantrasyonu 75-300 mg/L arasında yedi farklı konsantrasyonda pH 1.5 olan boyarmadde çözeltileri 0.5 g/L adsorbent dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ile farklı sabit sıcaklık değerlerinde (20, 30, 40 ve 50 °C’de) 300 dk temas ettirilerek incelendi.

5.3.1.2. Reactive Yellow 145’in Adsorpsiyonu

Çözelti ortamından RY145 boyarmaddesinin çiğit küspesine adsorpsiyonu ile ilgili deneylerde de ilk olarak çözelti pH’nın etkisi temas süresine bağlı olarak incelendi. Çözelti pH’nın incelendiği deneylerde 1000 ml’lik balon jojelere 600 ml çalışma hacminde 100 mg/L’lik boyarmadde çözeltileri hazırlandı ve pH=1.1-4.0 arasında altı farklı değere ayarlanarak incelendi. Her bir çözeltinin pH’ı çözeltinin toplam hacminde bir değişiklik meydana getirmeden derişik ve seyreltik HCl ve NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlandı. Daha sonra t=0 anında 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi boyarmadde içeren balon jojelere ilave edilerek 20°C’de magnetik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırıldı. Karıştırma işlemi boyunca belirli zaman aralıklarında otomatik pipet yardımıyla 5 ml örnekler alınıp santrifüjleme ile katı faz sıvı fazdan ayrıldı ve sıvı ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi tayin edildi.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler, optimum pH 1.5’e ayarlanarak ve 600 ml 100 mg/L’lik boyarmadde çözeltilerine 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ilave edilerek 20, 30, 40 ve 50 °C’de gerçekleştirildi. Sıcaklığın değişimine bağlı olarak elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanarak, adsorpsiyon prosesinin farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplandı.

Başlangıç RY145 derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi, pH’ı 1.5 olan ve başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 50-150 mg/L arasında beş farklı konsantrasyonda 600 ml boyarmadde çözeltileri ile 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ile 20 °C sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızında temas ettirilerek incelendi.

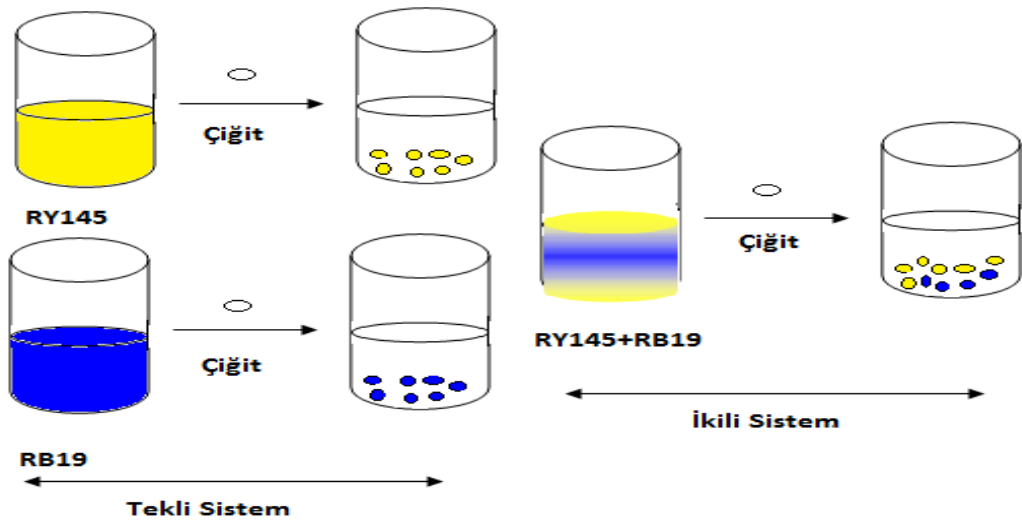
Karıştırma hızının incelendiği deneyler, pH 1.5 olan ve karıştırma hızı 200, 400 ve 600 rpm olan 600 ml’lik balon jojelerde 100 mg/L derişiminde ve 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ile 20 °C’de temas ettirilerek incelendi.

Çiğit küspesi dozunun RY145 adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerde de, 600 ml 100 mg/L'lik RY145 boyarmadde çözeltileri (pH 1.5) içerisine sırasıyla 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.25 g/L adsorbent miktarlarında çiğit küspesi bırakılarak 20 °C'de incelendi.

İzoterm çalışmalarının yapıldığı deneyler, 1000 ml'lik balon jojelerde ağzı kapatılarak başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 75-300 mg/L arasında yedi farklı konsantrasyonda pH 1.5 olan 600 ml'lik boyarmadde çözeltileri 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ile 20, 30, 40 ve 50 °C'de 300 dk temas ettirilerek incelendi.

5.3.2. İki Bileşenli Adsorpsiyon Deneyleri

RB19-RY145 ikili karışımlarının çiğit küspesi ile adsorpsiyonu çalışmasında; her bir bileşen için en yüksek adsorpsiyon hız ve kapasitesine ulaşılan pH 1.5 ve 0.5 g/L adsorbent miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi ile 20, 30, 40 ve 50 °C'de 300 dk temas ettirilerek çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda her deney seti için RB19 boyarmaddesinin başlangıç derişimi 100-150 mg/L aralığında sabit tutulurken, RY145 boyarmaddesinin derişimi 50-150 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Örneğin; ilk set ikili boyarmadde karışım deneylerinde başlangıç RB19 derişimi 100 mg/L'de sabit tutulurak, başlangıç RY145 derişimi 50-150 mg/L arasında değiştirilmiş ve 20-50 °C arasındaki sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Devamında ise RB19 derişimi sırasıyla 125 ve 150 mg/L olarak ayarlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Şekil 5.3'de tekli ve ikili sistemde renk gideriminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.3. Tekli ve ikili sistemde renk gideriminin şematik gösterimi

5.4. Çözeltilerin Analizi

Tek bileşenli adsorpsiyon deneylerinde, RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu ile ilgili deneylerin tümünde öngörülen temas süresi (300 dk) boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örnekler santrifüjlendi ve katı fazın çözelti fazından ayrılması sağlandı. Daha sonra elde edilen numunelerdeki boyarmadde analizi için gerektiğinde uygun seyreltmeler yapılarak konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirildi ve CHEBİOS OPTİMUM ONE UV-VIS Spektrofotometresinde okundu. Okunan absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonlar bulunarak çözeltilerin analizleri gerçekleştirildi. RY145 boyarmaddesi için maksimum absorbans değeri 419 nm dalga boyunda (Kalkan vd., 2011), RB19 boyarmaddesi için ise maksimum absorbans değeri 592 nm dalga boyunda (Gök vd., 2010; Yang ve McGarrahan, 2005; O'Mahony vd., 2002) kaydedilmiştir. RY145 ve RB19 boyarmaddelerinin analizi için kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L'lik boyarmadde stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı. Her bir boyarmadde için çalışma doğrusu çizildi. Standart çözeltilerin absorbans değerleri okunarak konsantrasyon-absorbans grafiği çizildi (Şekil E.1.1, Şekil E.1.2). Analiz edilecek olan örneklerin absorbansları okunarak çizilen çalışma doğrusundan ilgili örneğin absorbansına karşılık

gelen konsantrasyon belirlendi ve seyreltme faktörü de dikkate alınarak adsorplanan % RY145 ve % RB19 boyarmaddesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Adsorplanan \% boyarmadde} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte C_0 , adsorplanan boyarmaddenin başlangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu (mg/L), C_t , herhangi bir t süresi sonunda çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonunu (mg/L) gösterir. Ayrıca adsorbentin birim kütlesi başına adsorplananın miktarını ifade eden ve adsorpsiyon kapasitesi veya adsorpsiyon yoğunluğu olarak da bilinen q (mg/g) değeri (5.2) nolu eşitlik ile hesaplandı.

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (5.2)$$

Burada, V çözelti hacmini (L) ve m kullanılan adsorbentin kütlesini (g) göstermektedir.

İki bileşenli adsorpsiyon deneylerinde de, başlangıç derişimi 100-150 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda sabit tutulan RY145 boyarmadde konsantrasyonuna karşı 50-150 mg/L arasında değişen RB19 boyarmaddesi ile oluşturulan ikili karışım deneyleri 300 dk temas ettirildi. Çözelti pH değeri 1.5 ve -50+100 mesh boyutunda 0.5 g/L adsorbent miktarında çiğit küspesi kullanıldı. Temas süresi sonunda örnekler alınıp santrifüjlenerek katı fazın çözelti fazından ayrılması sağlandı. Daha sonra elde edilen numunelerdeki boyarmadde analizi, gerektiğinde uygun seyreltmeler yapılarak konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirilerek CHEBİOS OPTİMUM ONE UV-VIS Spektrofotometresinde okundu. Okuma işlemi RY145 boyarmaddesine ait maksimum absorbans değerinin ölçüldüğü 419 nm dalga boyunda ve RB19 boyarmaddesine ait maksimum absorbans değerinin ölçüldüğü 592 nm dalga boyunda yapıldı. RY145 boyarmaddesinin önce 419 nm dalga boyundaki çalışma doğrusu daha sonra da RB19 boyarmaddesine ait olan 592 nm dalga boyundaki çalışma doğrusu çizildi (Şekil E.1.3). Aynı şekilde RB19 boyarmaddesinin önce 592 nm dalga boyundaki çalışma doğrusu daha sonra da RY145 boyarmaddesine ait olan 419 nm dalga boyundaki çalışma doğrusu çizildi (Şekil E.1.4). Grafikler yardımıyla aşağıda verilen denklemlerde kullanılan sabitler hesaplandı. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan RY145 ve RB19 boyarmaddelerinin karışım içindeki derişimleri, karışımın

spektrofotometrik olarak 419 nm ve 592 nm’de absorbands değeri okunduktan sonra aşağıda verilen formüller yardımıyla bulunmuştur.

$$C_{RY145} = \left[\frac{k_{M2}C_{\lambda1} + k_{M1}C_{\lambda2}}{k_{S1}k_{M2} + k_{S2}k_{M1}} \right] \quad (5.3)$$

$$C_{RB19} = \left[\frac{k_{S1}C_{\lambda2} + k_{S2}C_{\lambda1}}{k_{S1}k_{M2} + k_{S2}k_{M1}} \right] \quad (5.4)$$

Burada;

k_{S1} = 419 nm’de Reactive Yellow 145’in çalışma doğrusu için hesaplanan eğim

k_{S2} = 592 nm’de Reactive Yellow 145’in çalışma doğrusu için hesaplanan eğim

k_{M1} = 419 nm’de Reactive Blue 19’un çalışma doğrusu için hesaplanan eğim

k_{M2} = 592 nm’de Reactive Blue 19’un çalışma doğrusu için hesaplanan eğim

$C_{\lambda1}$ =419 nm’de karışım için okunan absorbands değeri

$C_{\lambda2}$ =592 nm’de karışım için okunan absorbands değeridir.

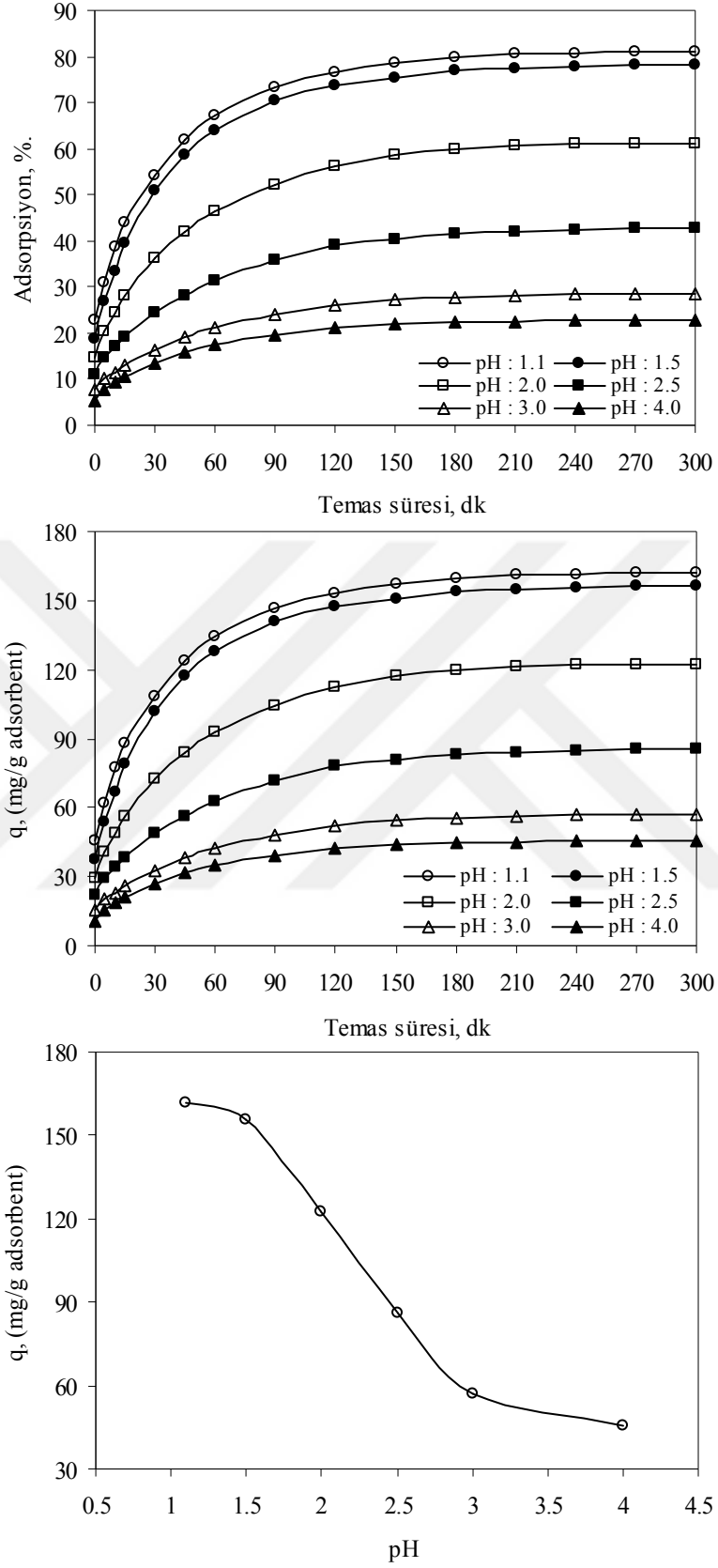
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tarımsal bir ürün olan pamuğun endüstriyel olarak işlenmesi sonucu elde edilen pamuk yağının yanı sıra açığa çıkan ve ekonomik değeri oldukça düşük olan pamuk yağı küspesi (çiğit) kullanılarak C.I. Reactive Blue 19 ve C.I. Reactive Yellow 145 boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesi üzerine etki eden faktörlerin araştırılması ile ilgili yapılan bu tez çalışmasının birinci aşamasında; belirlenen temas süresine bağlı olarak öncelikle çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent dozu ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada ise; RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için belirlenen optimum pH değerinde gerçekleştirilen ikili karışım deneylerinde adsorpsiyon veriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

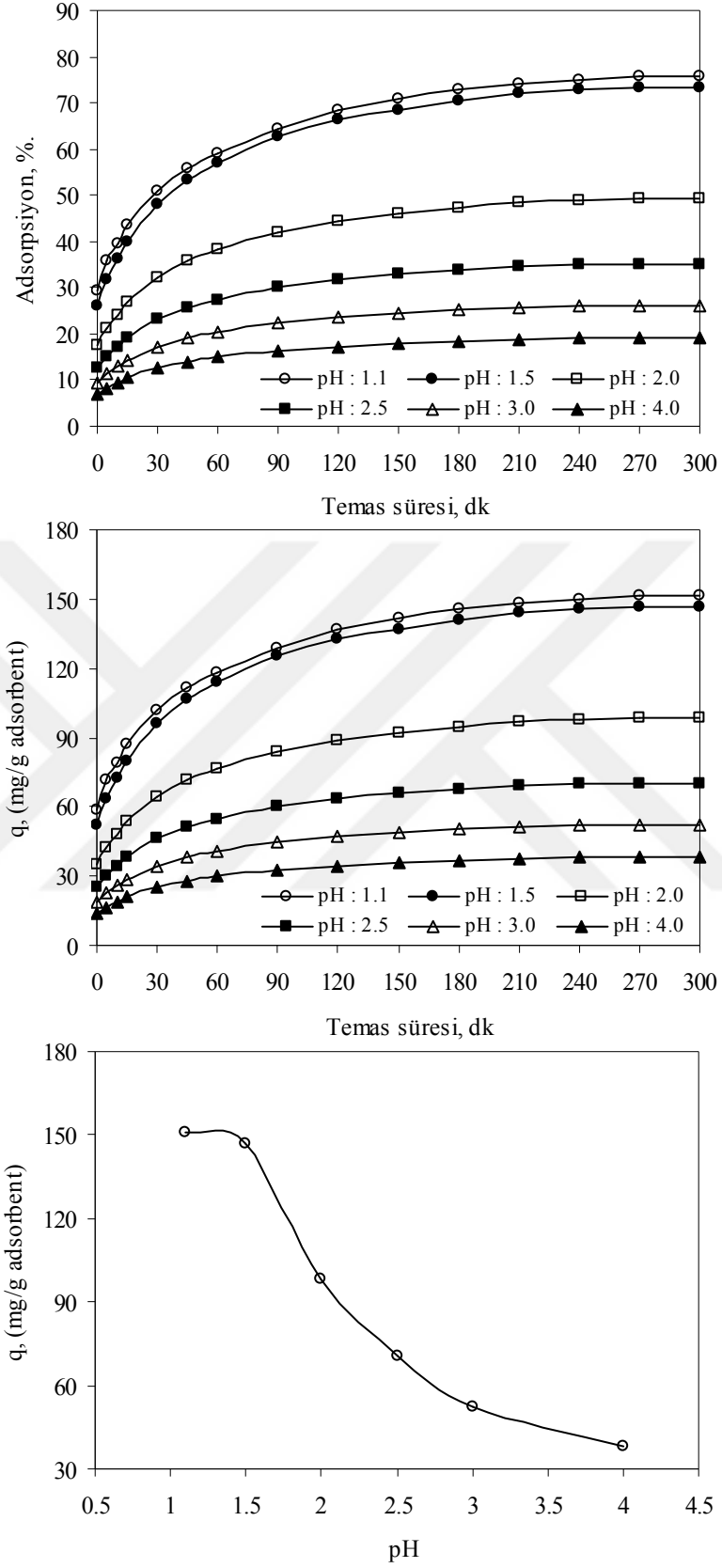
6.1. Başlangıç Çözelti pH'ının Etkisi

Adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden biri olan başlangıç çözelti pH'ının etkisinin incelendiği deneyler, 600 ml çalışma hacimli 1000 ml'lik balon jojelerde gerçekleştirilmiş ve deneylerde 100 mg/L'lik RB19 ve RY145 boyarmaddelerine 0.5 g/L adsorbent miktarında çiğit küspesi ilave edilerek sabit karıştırma hızında ve 20°C sabit sıcaklıkta 300 dk temas ettirilerek yapılmıştır. Başlangıç çözelti pH etkisi 1.1-4.0 arasında altı farklı değerde incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir. Başlangıç çözelti pH'ının etkisinin incelendiği deneylerde düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu ve pH artıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin maksimum giderim verimine ulaşıldığı pH değeri 1.1 olmasına rağmen optimum çalışma pH'ı 1.5 seçilmiştir. Çünkü pH'ı 1.1'e ayarlarken çok fazla asit sarf edilmesi gerektiği için ve bu durumun deney sonuçlarını olumsuz yönde etkileyeceği düşünülmüştür. Bentonit üzerine sulu çözeltilerden Reaktif Mavi 19 tekstil boyasının adsorpsiyonu çalışmasında da optimum pH 1.5 olarak belirlenmiştir (Gök vd., 2010).

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde başlangıç çözelti pH değeri hem adsorbent hem de boyarmaddenin kimyasal davranışını etkilemekte ve buna bağlı olarak adsorplanan boya miktarı değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H_3O^+ bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile $-SO_3$, $-OH$, $-Cl$, $-COOH$ gibi negatif yüklü grupları içeren anyonik karakterli



Şekil 6.1. Çiğit kütüğü ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit kütüğü, Temas sıcaklığı: 20 °C).



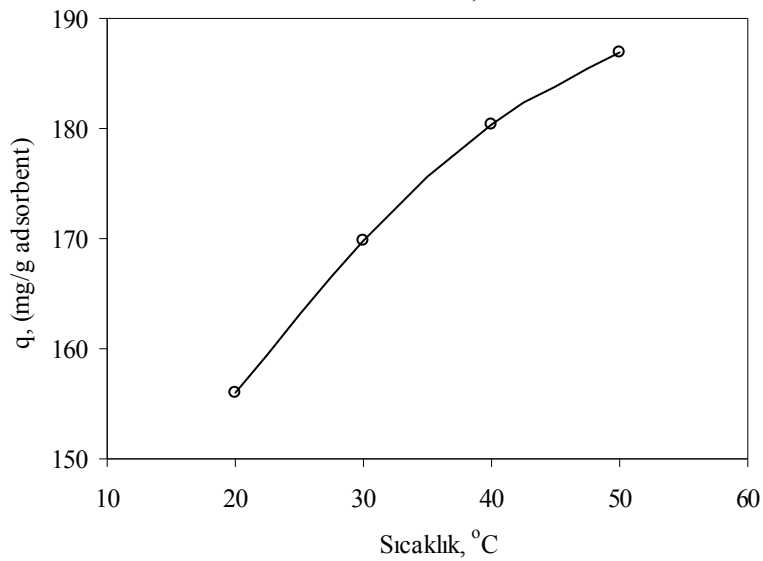
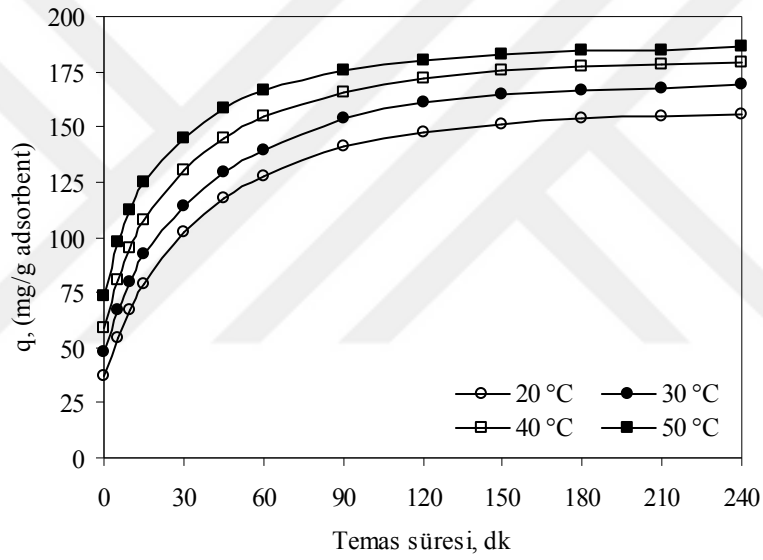
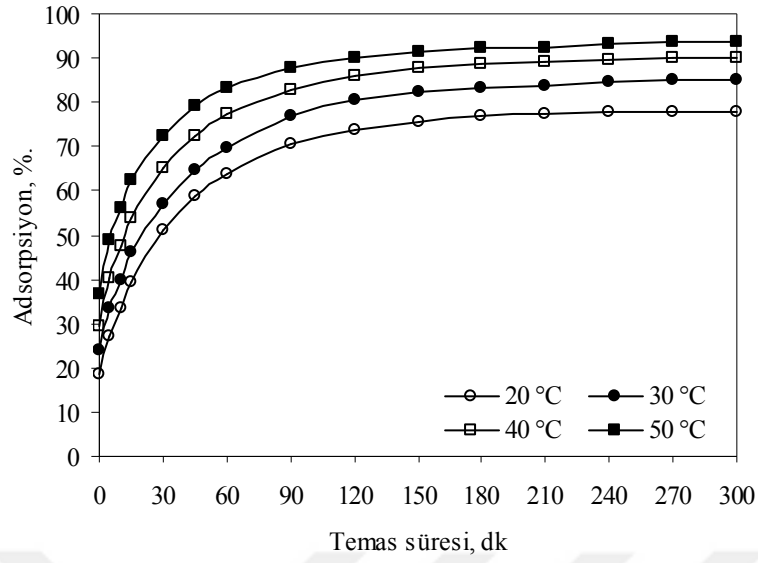
Şekil 6.2. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L miktarında ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, Temas sıcaklığı: 20 °C).

reaktif boyarmaddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük pH değerlerinde yüksek giderim olduğu görülmüştür. Başlangıç çözelti pH'ının artırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük miktarı azalırken negatif yük miktarı (OH^- iyonlarından dolayı) artmaktadır. Bu nedenle OH^- iyonları ile aynı yüke sahip boyarmadde anyonlarının adsorbentin yüzeyine tutunma ihtimalini azaltmakta buda adsorpsiyon veriminin düşmesine yol açmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda da pH arttıkça reaktif boya gideriminin azaldığı görülmüştür (Senthilkumaar vd., 2006; Thangamani vd., 2007; Chen vd., 2009).

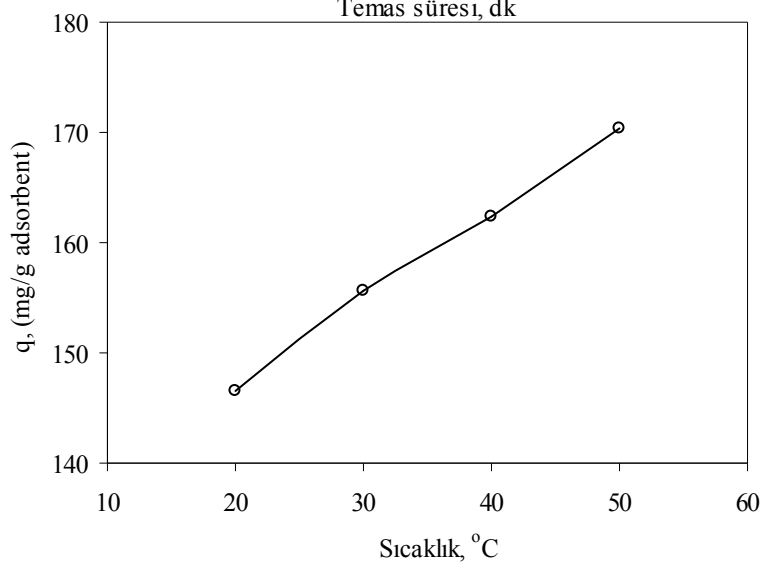
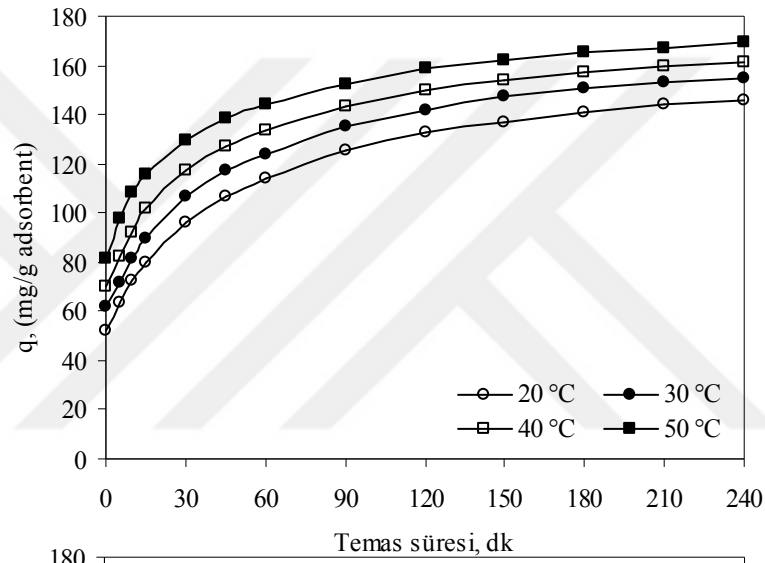
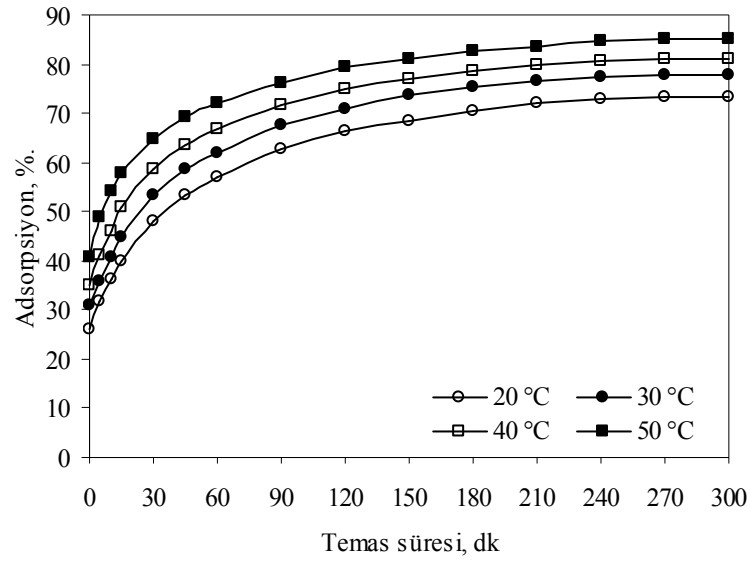
Farklı adsorbentlerin kullanıldığı anyonik karakterli tekstil atık sularından boyarmadde giderilmesinin incelendiği çalışmalarda da optimum pH değerinin 2 veya 2'den düşük olduğu görülmüştür. Wang vd. (2007), tarafından yapılan çalışmada *Aspergillus fumigatus* adsorbent olarak kullanılmış ve optimum pH 2 olarak bulunmuştur. Gao vd. (2010) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise Acid Yellow 17 boyarmaddesinin çamur üzerine adsorpsiyonunda optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir. Tarımsal atık kullanılarak tekstil atık sularından Reactive Red 198 boyarmaddesinin giderilmesinin yapıldığı çalışmada da optimum pH değerinin 2 olduğu tespit edilmiştir (Akar vd., 2009). Glutaraldehite çapraz bağlanmış kitosanın kullanıldığı sulu çözeltilerden azo boyalarının biyosorpsiyonunun (Chen vd., 2009) yapıldığı çalışmada RB5 ve 3R boyalarının pH 1-12 arasında giderimleri incelenmiş ve maksimum giderimin pH 1 de olduğu gözlenmiştir.

6.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneyler 20, 30, 40 ve 50°C'de yapılan çalışmalarla incelenmiştir. Deney düzeneğinde oluşturulan su banyosu ile çalışma sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır. Tekli boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler çözelti konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 1.5 olan ve 600 ml'lik çalışma hacimli 1000 ml'lik balon jojelere 0.5 g/L adsorbent miktarında çiğit küspesi eklenerek temas süresine bağlı olarak sabit karıştırma hızında yapılmıştır.. Deneylerden elde edilen sonuçlar; yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanmış ve her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri bulunmuştur. Ortam sıcaklığının artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin de arttığı gözlenmiş ve sıcaklığa bağlı değişim grafikleri RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4 verilmiştir.



Şekil 6.3. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.4. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

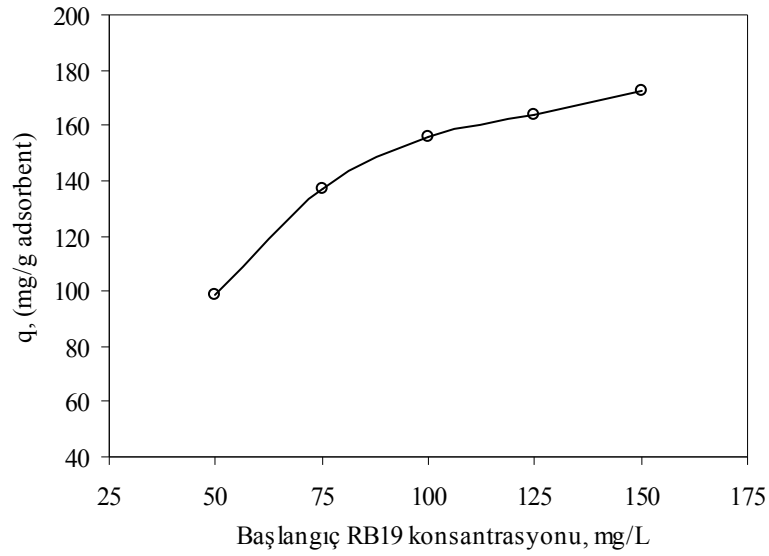
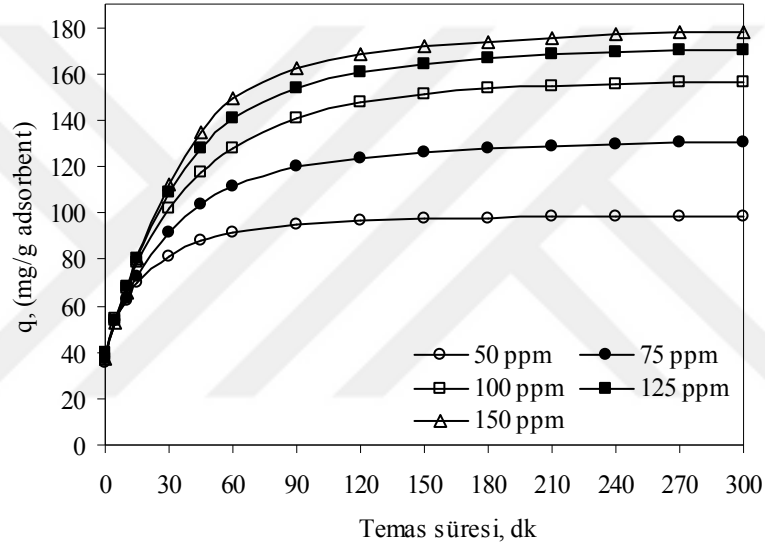
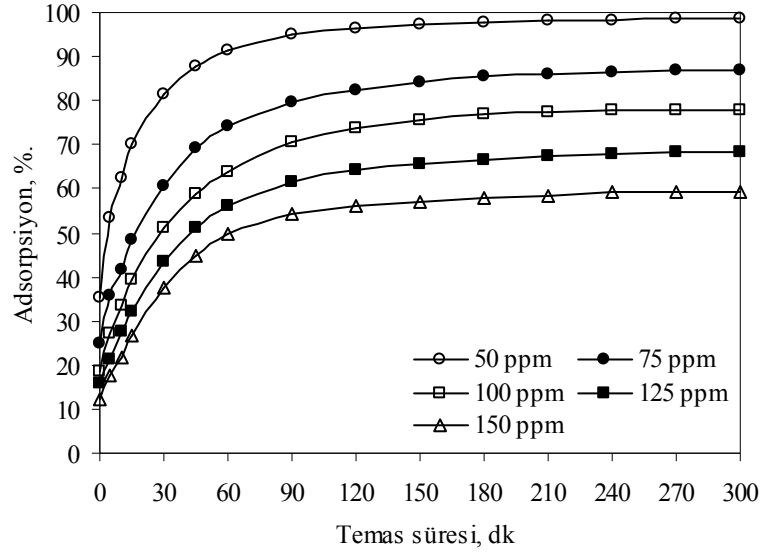
Adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği açısından bundan sonraki parametreler incelenirken sıcaklık 20°C olarak seçilmiştir

Han vd. (2006), yaptıkları çalışmada Metilen Blue boyarmaddesinin anka ağacının yaprakları üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığını gözlemlemişler. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla çözelti ara yüzeyine tutunan adsorbat iyonlarının artış eğiliminde olmasıdır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artışı bu olayın endotermik olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin kimyasal bir işlem olduğunu gösterir. Metilen blue için yapılan diğer çalışmalar da aynı sonucu göstermiştir (Waranusantigul vd., 2003; Vadivelan vd., 2005; Han vd., 2006).

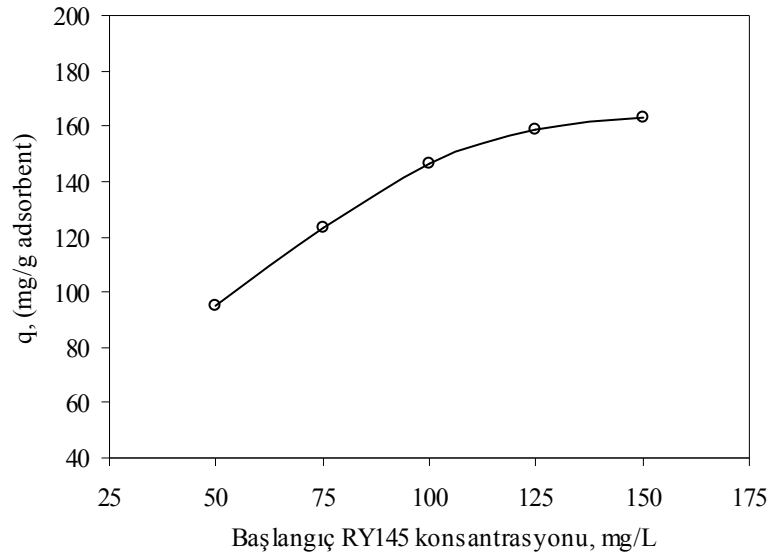
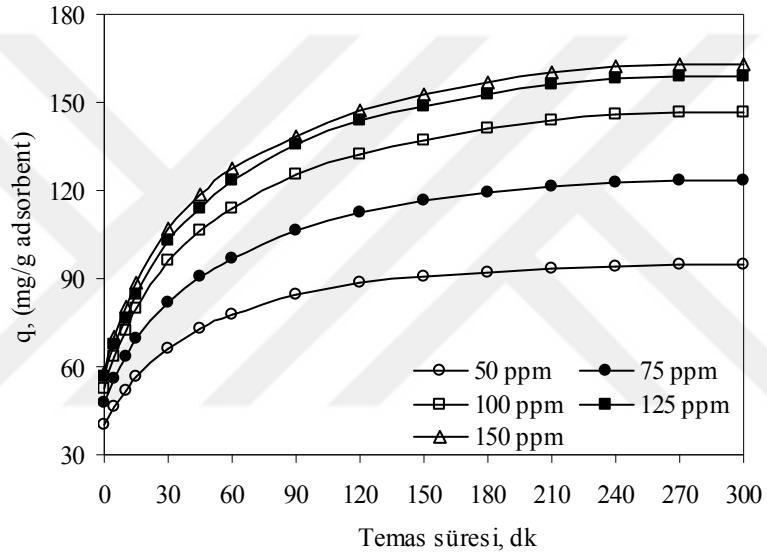
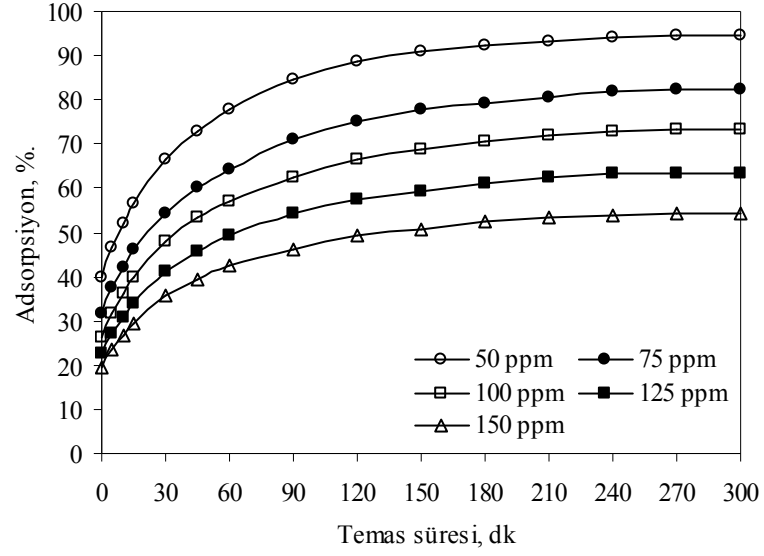
6.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

Tekli sistemde başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde her bir boyarmadde için konsantrasyonu 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L olan 600 ml'lik çalışma hacminde pH'ı 1.5 olan ve 0.5 g/L adsorbent miktarında -50+100 mesh boyutunda çigit küspesi ile 20°C de 300 dk temas süresine bağlı olarak yapılmıştır. Sonuçlardan elde edilen verilere göre % adsorplanan boyarmadde veriminin konsantrasyon değeri arttıkça azaldığı ancak adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarında artışın olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6).

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu sıvı ve katı fazlar arasında bütün moleküllerin transfer edilmesinde önemli bir itici güç sağlar (Ho vd., 2005). Aksu ve Tecer (2004) yaptıkları çalışmada başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla renk giderim veriminin azaldığını ortaya koymuşlardır. Mahmoodi vd. (2010) yaptıkları çalışmada, adsorbent miktarı değiştirilmeden eğer çözeltilerin başlangıç boyarmadde konsantrasyonları arttırılırsa hem tek bileşenli hem de iki bileşenli sistemlerde adsorbent olarak kullandıkları çitosan üzerine adsorbe olan boya miktarının arttığını ve düşük konsantrasyonlarda çitosan üzerine boyaların adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda adsorbent üzerine boya moleküllerinin tutunması düşüktür ve daha sonra fraksiyonel adsorpsiyon başlangıç boyarmadde konsantrasyonundan bağımsız hale gelir.



Şekil 6.5. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, Temas sıcaklığı: 20 °C).



Şekil 6.6. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RY145 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, Temas sıcaklığı: 20 °C).

6.4. Adsorbent Dozunun Etkisi

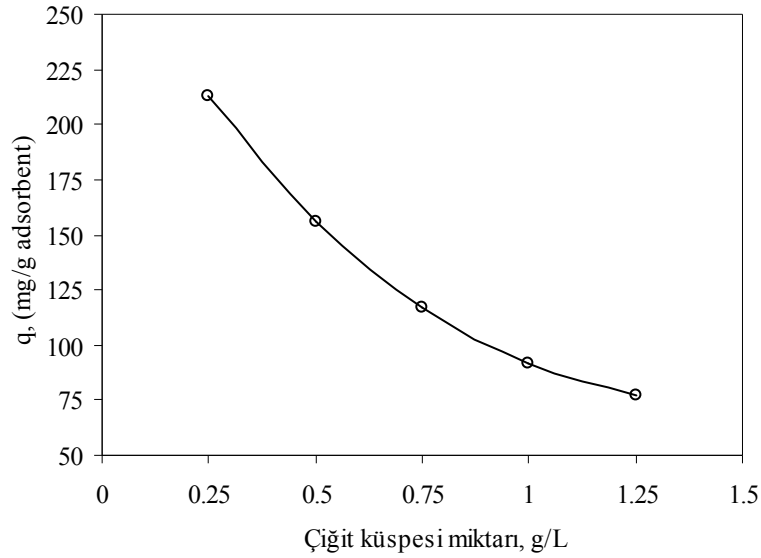
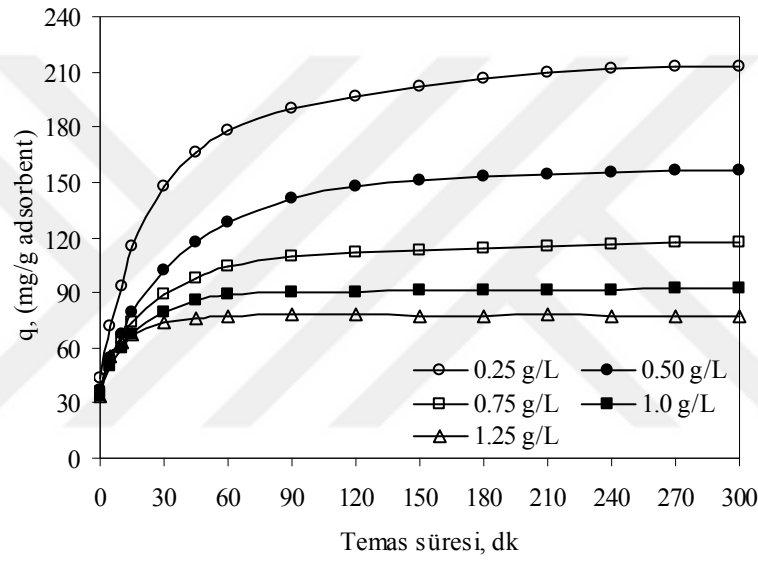
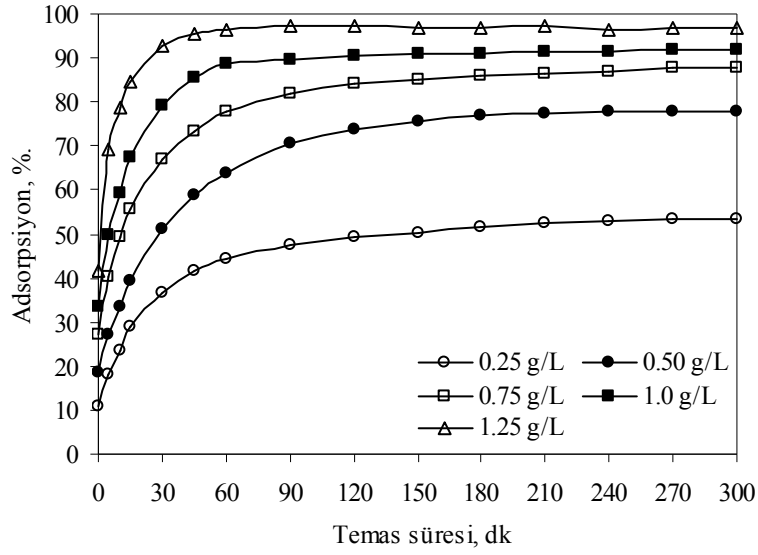
Adsorbent verimini etkileyen parametrelerden biri de adsorbent dozudur. Adsorbent dozunun adsorplanma verimine etkisinin incelendiği deneyler RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için 100 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 600 ml çalışma hacminde, pH'ı 1.5 olan ve 20°C sabit sıcaklıkta adsorbent miktarı 0.25-1.25 g/L arasında değişen -50+100 mesh boyutunda çığit küspesi ilave edilerek 300 dk temas süresinde yapılmıştır. Adsorbent dozunun arttırılmasıyla her iki boyarmaddenin de % adsorplanma veriminin arttığı Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de görülmektedir. Adsorbent temas yüzey alanının artmasına bağlı olarak adsorbent dozunun arttırılmasıyla boyaların adsorplanma kapasitesi artar yani % adsorplanma verimi artar. Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilen q 'nun değeri adsorbent dozu ile ters orantılıdır. Yani adsorbent dozu arttıkça adsorplanan madde miktarı q azalır. Düşük adsorbent miktarlarında yapılan deneylerde temas süresine bağlı olarak q değeri çok çabuk değişmesine rağmen yüksek adsorbent miktarlarında temas süresine bağlı olarak q değerinde daha az bir değişim olduğu gözlenmiştir. Bu durum, yüksek dozlarda adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalma ve difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir (Akkaya ve Özer, 2005).

6.5 Adsorpsiyon İzotermi

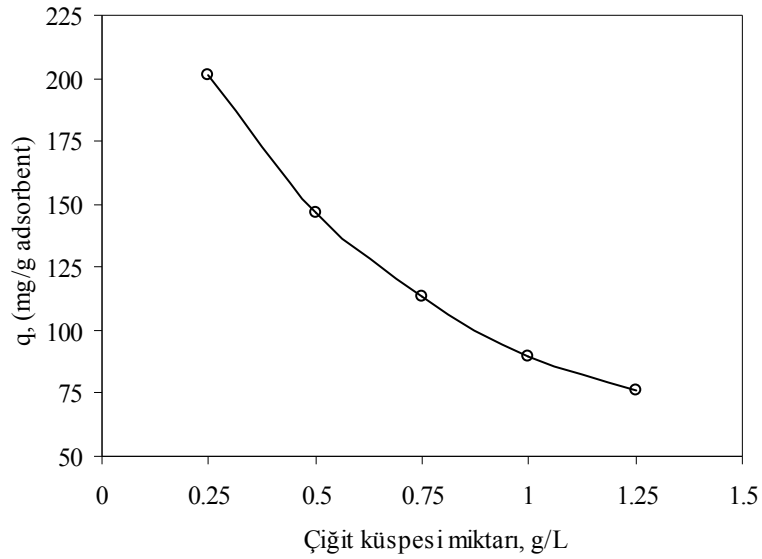
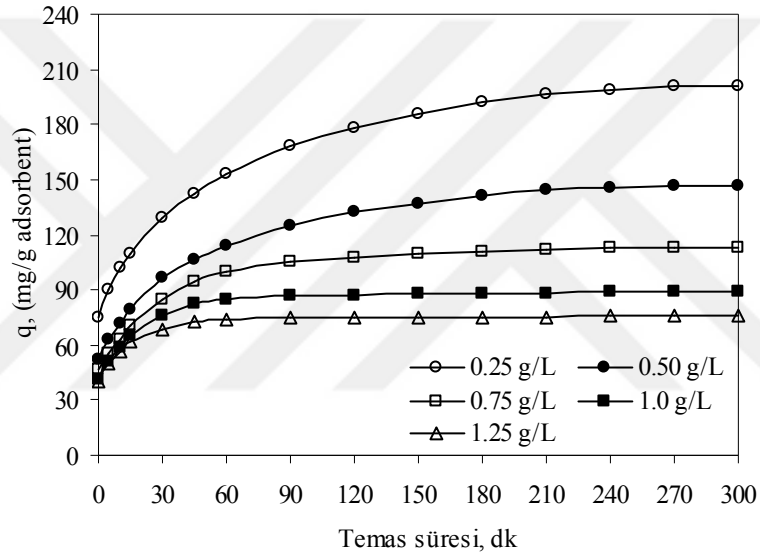
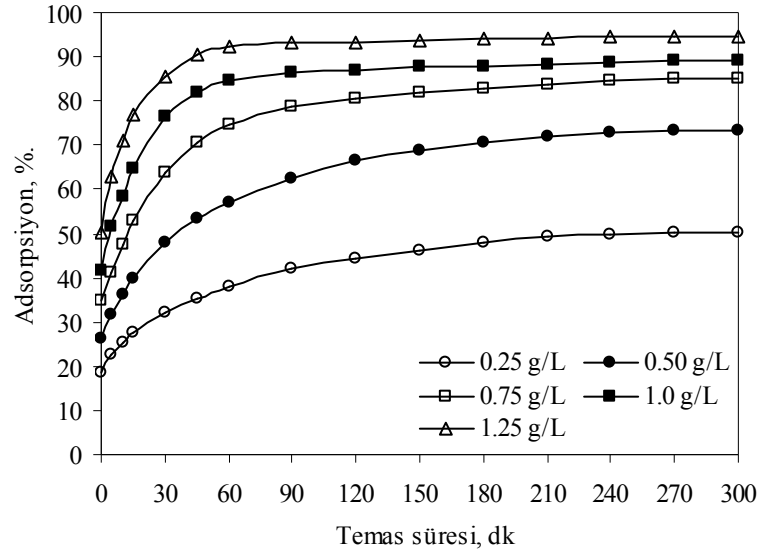
Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında ve farklı sabit sıcaklık değerlerinde Freundlich ve Langmuir izotermi oluşturularak; C.I. Reactive Blue 19 ve C.I. Reactive Yellow 145 boyarmaddelerinin çığit küspesi ile gideriminin adsorpsiyon izotermine uygunluğunun belirlenmesi için deneyler yapılmıştır.

İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 75-300 mg/L arasında değişen RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için 0.5 g/L adsorbent miktarında ve 20-50°C arasında 4 farklı sıcaklık değerinde 300 dk temas süresinde incelenmiştir.

Elde edilen verilerden Langmuir ve Freundlich izotermine ait değerler hesaplanmıştır. Langmuir izotermi ile ilgili olarak hesaplanan C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek çizilen doğruların eğim ve kaymasından q_{max} ve K değerleri hesaplandı. Freundlich izotermine ait sabitleri bulmak için de $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildi. $\ln C_e$ ile $\ln q_e$ arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanarak her bir sıcaklık (20, 30, 40 ve 50 °C) için Freundlich sabitleri K_f ve n değerleri hesaplandı.



Şekil 6.7. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çiğit küspesi dozunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).



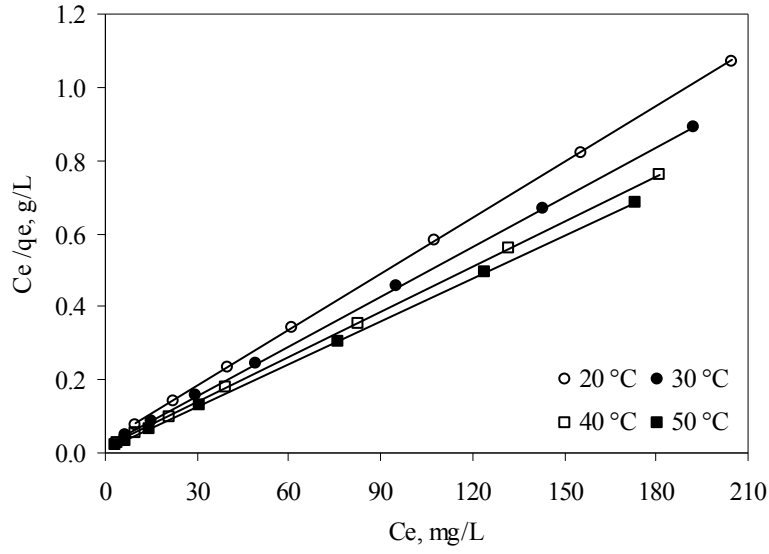
Şekil 6.8. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna çiğit küspesi dozunun etkisi ve giderimin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, pH: 1.5, Temas sıcaklığı: 20 °C).

Çalışmanın Langmuir ve Freundlich izotermlerine ilişkin lineer ve nonlinear olarak hesaplanan sonuçları sırasıyla RB19 için Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12, RY145 boyarmaddesi için Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir. İlgili şekillerden (Şekil 6.9-Şekil 6.16) hesaplanan lineer ve nonlinear Langmuir ve Freundlich izotermi ile ilgili sabitler sırasıyla RB19 için Tablo 6.1 ve Tablo 6.2, RY145 boyarmaddesi için Tablo 6.3 ve Tablo 6.4'de verilmiştir. Tablo 6.1, 6.2, 6.3 ve 6.4'de elde edilen verilerden hareketle, elde edilen sonuçların Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. Langmuir ve Freundlich izotermine ait eşitliklerden yararlanarak hesaplanan regresyon katsayılarının (R^2) değerlerine bakıldığında, Langmuir izotermine ait hesaplanan R^2 değerlerinin 1'e daha çok yakın olduğu görülmektedir.

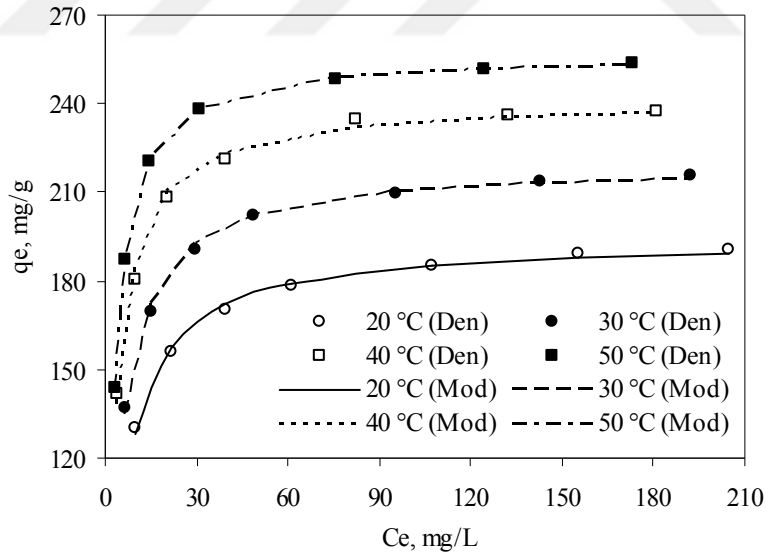
Çiğit küspesi ile RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan bu çalışmada, elde edilen verilerden yararlanarak oluşturulan Tablo 6.1 ve Tablo 6.3'den de görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sıcaklık arttıkça artmıştır. Her iki boyarmadde için de sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması bu çalışmanın endotermik olduğunu gösterir. Langmuir sabiti olarak ifade edilen K_a değeri de ilgili tablolardan (Tablo 6.1, 6.3) görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça artmıştır. q_{max} ve K_a değerlerinin sıcaklıkla artması dengenin sağa (adsorpsiyon yönüne) kaydığını gösterir.

Silva vd. (2004)'de yaptıkları monoazo asit bir boyarmaddenin giderilmesi amacıyla bira üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan artık tahılı kullandıkları çalışmalarında, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 30.47 mg/g olarak hesaplamışlardır. Sakkayawong vd. (2005), tarafından chitosan ile sulu çözeltilerden sentetik reaktif boyarmaddenin (Reactive Red 141) adsorpsiyonunun incelendiği bir diğer çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı görülmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156 mg/g olarak bulunmuştur. Metal hidroksit çamuru ile reaktif boyarmaddelerini gidermek amacıyla gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, sıcaklığın artmasıyla Reactive Red 120 ve Reactive Red 141 boyarmaddelerin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, Reactive Red 2 boyarmaddesinin ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Netpradit vd., 2004).

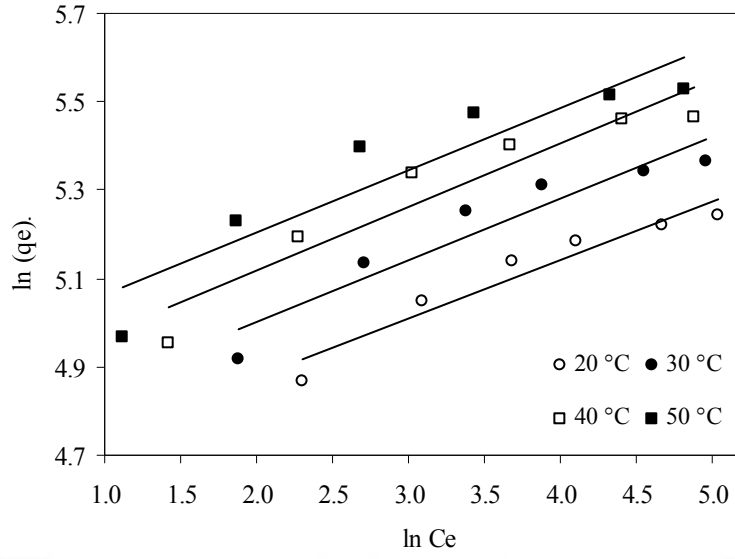
Langmuir sabitlerinde olduğu gibi Freundlich sabitlerinin de sıcaklıkla arttığı Tablo 6.2 ve Tablo 6.4'de görülmektedir. İlgili tablolardan da görüldüğü gibi Freundlich sabiti n



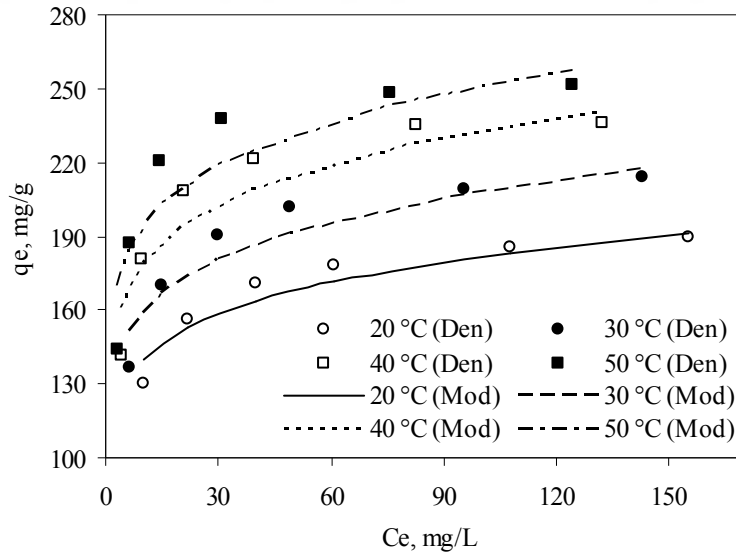
Şekil 6.9. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



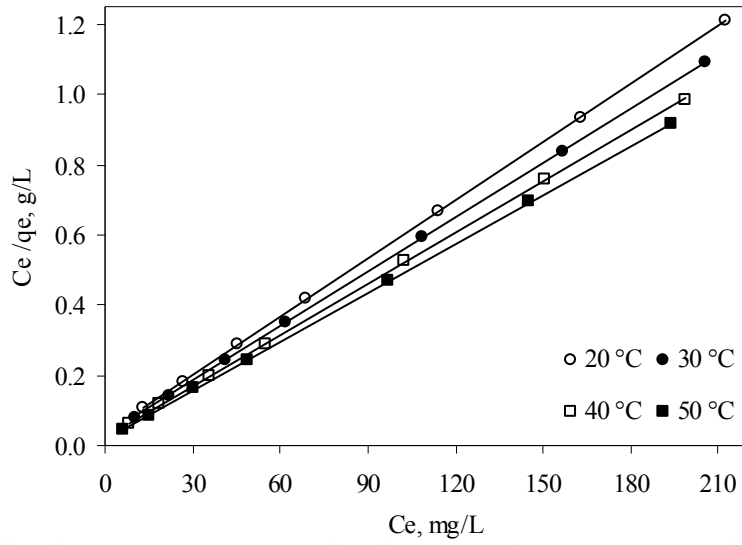
Şekil 6.10. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk)



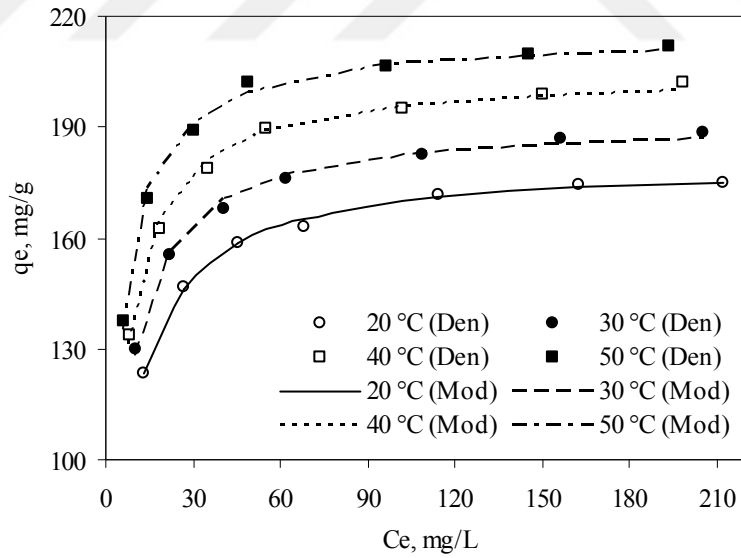
Şekil 6.11. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



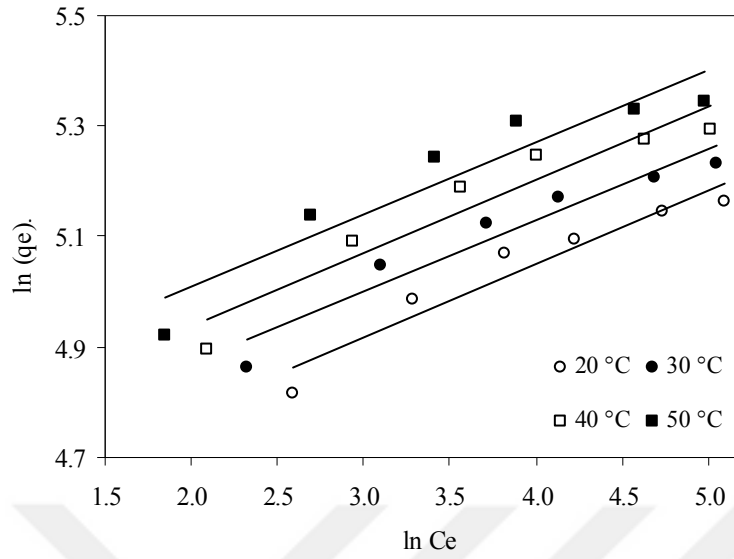
Şekil 6.12. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



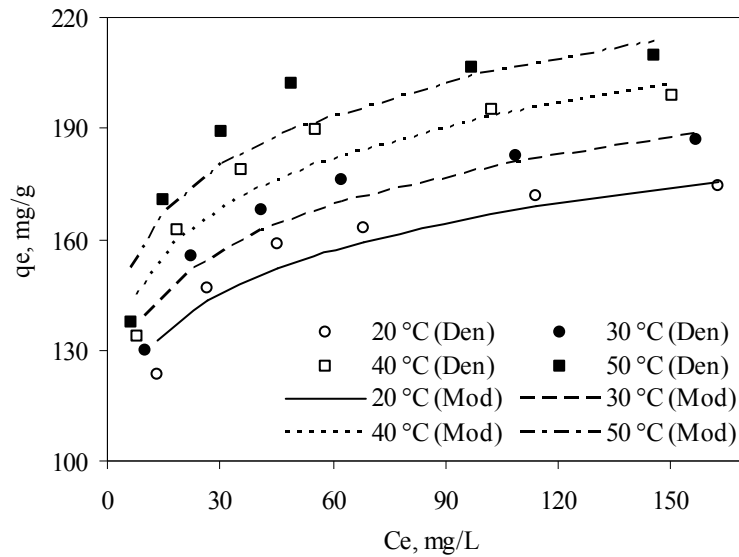
Şekil 6.13. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Langmuir izotermleri (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.14. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermleri için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.15. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin lineerleştirilerek elde edilen Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve - 50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.16. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml 75–300 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Tablo 6.1. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		$q_{\max}$ (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2		$q_{\max}$ (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2
20	$q_{eq} = \frac{37.99C_{eq}}{1+0.1955C_{eq}}$	194.3	0.1955	0.9954	$C_{eq}/q_{eq}=0.0051C_{eq}+0.0290$	196.1	0.1759	0.9999
30	$q_{eq} = \frac{52.92C_{eq}}{1+0.2414C_{eq}}$	219.2	0.2414	0.9969	$C_{eq}/q_{eq}=0.0045C_{eq}+0.0204$	220.8	0.2218	0.9999
40	$q_{eq} = \frac{79.03C_{eq}}{1+0.3282C_{eq}}$	240.8	0.3282	0.9954	$C_{eq}/q_{eq}=0.0041C_{eq}+0.0132$	242.1	0.3131	0.9999
50	$q_{eq} = \frac{106.3C_{eq}}{1+0.4139C_{eq}}$	256.7	0.4139	0.9999	$C_{eq}/q_{eq}=0.0039C_{eq}+0.0097$	257.1	0.4027	1.0000

Tablo 6.2. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		n	K_f	R^2		n	K_f	R^2
20	$q_{eq}=108.0 C_{eq}^{1/8.838}$	8.838	108.0	0.9176	$\ln q_{eq}=4.611+0.1329 \ln C_{eq}$	7.524	100.5	0.9317
30	$q_{eq}=121.7 C_{eq}^{1/8.573}$	8.573	121.7	0.8934	$\ln q_{eq}=4.719+0.1405 \ln C_{eq}$	7.117	112.1	0.9078
40	$q_{eq}=136.9 C_{eq}^{1/8.657}$	8.657	136.9	0.8767	$\ln q_{eq}=4.833 +0.1430 \ln C_{eq}$	6.993	125.5	0.8985
50	$q_{eq}=149.8 C_{eq}^{1/8.936}$	8.936	149.8	0.8455	$\ln q_{eq}=4.923+0.1408 \ln C_{eq}$	7.102	137.5	0.8555

Tablo 6.3. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		$q_{\max}$ (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2		$q_{\max}$ (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2
20	$q_{eq} = \frac{29.23C_{eq}}{1+0.1622C_{eq}}$	180.2	0.1622	0.9969	$C_{eq}/q_{eq}=0.0055C_{eq}+0.0354$	180.8	0.1564	1.0000
30	$q_{eq} = \frac{38.07C_{eq}}{1+0.1989C_{eq}}$	191.4	0.1989	0.9943	$C_{eq}/q_{eq}=0.0052C_{eq}+0.0297$	193.4	0.1743	0.9999
40	$q_{eq} = \frac{45.32C_{eq}}{1+0.2216C_{eq}}$	204.5	0.2216	0.9930	$C_{eq}/q_{eq}=0.0048C_{eq}+0.0248$	206.6	0.1950	0.9999
50	$q_{eq} = \frac{57.05C_{eq}}{1+0.2656C_{eq}}$	214.8	0.2656	0.9944	$C_{eq}/q_{eq}=0.0046C_{eq}+0.0181$	215.5	0.2568	1.0000

Tablo 6.4. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		n	K_f	R^2		n	K_f	R^2
20	$q_{eq}=99.09 C_{eq}^{1/8.887}$	8.887	99.09	0.9070	$\ln q_{eq}=4.519+0.1330 \ln C_{eq}$	7.519	91.73	0.9228
30	$q_{eq}=107.7 C_{eq}^{1/9.029}$	9.029	107.7	0.9213	$\ln q_{eq}=4.613+0.1289 \ln C_{eq}$	7.758	100.8	0.9308
40	$q_{eq}=114.5 C_{eq}^{1/8.823}$	8.823	114.5	0.9094	$\ln q_{eq}=4.671 +0.1331 \ln C_{eq}$	7.513	106.8	0.9197
50	$q_{eq}=124.5 C_{eq}^{1/9.244}$	9.244	124.5	0.8756	$\ln q_{eq}=4.747+0.1309 \ln C_{eq}$	7.639	115.2	0.8927

için hesaplanan değerler 6'dan büyüktür. Freundlich sabiti n değerinin $2 < n < 10$ aralığında olması iyi bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Erdem vd., 2005; Gülnaz vd., 2006).

Langmuir tipi adsorpsiyon izotermelerinde izoterm şekli, boyutsuz ayırma sabiti faktörü veya denge parametresi olarak bilinen R_L ile ifade edilmektedir (Arami vd., 2005). Matematiksel ifadesi aşağıda verilen R_L 'nin değeri adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hakkında fikir vermektedir.

$$R_L = 1 / (1 + KC_0) \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte K Langmuir sabitini, C_0 ise adsorplanan başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu ifade eder.

$R_L > 1$ ise proses gerçekleşebilir değil,

$R_L = 1$ ise izoterm şekli lineerdir,

$0 < R_L < 1$ ise proses gerçekleşebilir,

$R_L = 0$ ise proses tersinmezdir.

Çalışılan her iki boyarmadde için tüm sıcaklıklarda ve her konsantrasyon için hesaplanan R_L değerleri Tablo 6.5 ve Tablo 6.6'da da görüldüğü üzere 0 ile 1 arasındadır. R_L değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olması prosesin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

6.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorplayıcı madde üzerine adsorplanan maddenin yalancı I. derece adsorpsiyon hız sabiti Lagergren eşitliği ile açıklanmaktadır. Yalancı I. derece hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Jumasiah vd., 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad} (q_e - q_t) \quad (6.2)$$

(6.2) nolu eşitlik $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır şartları dikkate alınarak integrallenirse,

$$\log \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (6.3)$$

Tablo 6.5. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri.

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
	R_L			
75	0.064	0.052	0.039	0.031
100	0.049	0.040	0.030	0.024
125	0.039	0.032	0.024	0.019
150	0.033	0.027	0.020	0.016
200	0.025	0.020	0.015	0.012
250	0.020	0.016	0.012	0.010
300	0.017	0.014	0.010	0.008

Tablo 6.6. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri.

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
	R_L			
75	0.076	0.063	0.057	0.048
100	0.058	0.048	0.043	0.036
125	0.047	0.039	0.035	0.029
150	0.039	0.032	0.029	0.024
200	0.030	0.025	0.022	0.018
250	0.024	0.020	0.018	0.015
300	0.020	0.016	0.015	0.012

eşitliği elde edilir. Burada; q_e , çiğit küspesinin denge anında birim ağırlığı başına adsorpladığı RB19 ve RY145 boyarmadde miktarlarını (mg/g); q_t , çiğit küspesinin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı RB19 ve RY145 boyarmadde miktarlarını (mg/g); $k_{1,ad}$ ise I. dereceden adsorpsiyon hız sabitini (1/dk) göstermektedir. Son eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (6.4)$$

Yalancı II. dereceden hız ifadesine uygulanırsa (Jumasiah vd., 2005);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad} (q_e - q_t)^2 \quad (6.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte $k_{2,ad}$ yalancı II. derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dk).

Son eşitlik,

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{2,ad} dt \quad (6.6)$$

Yalancı I. dereceden hız ifadesini integrallemek için verilen sınır şartları kullanılarak son eşitliğin integrali alınır (6.7) eşitliği elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ad} t \quad (6.7)$$

Bu eşitlikten q_t çekilirse,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (6.8)$$

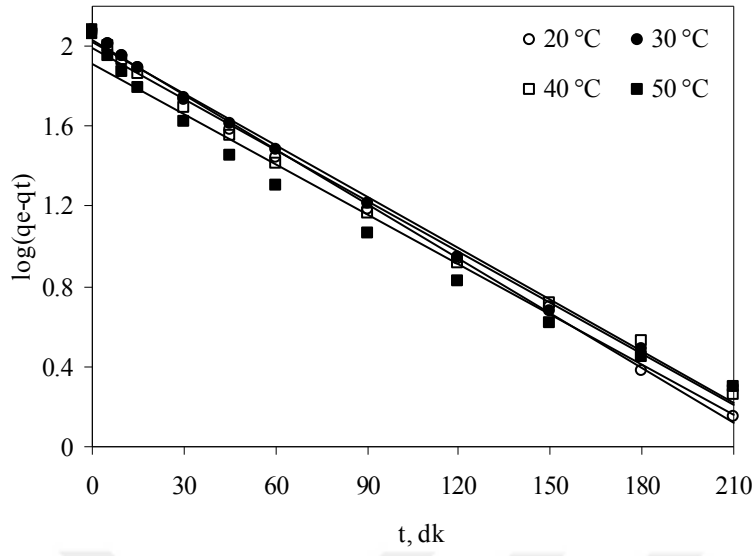
İfadesi yazılabilir. Son eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.9)$$

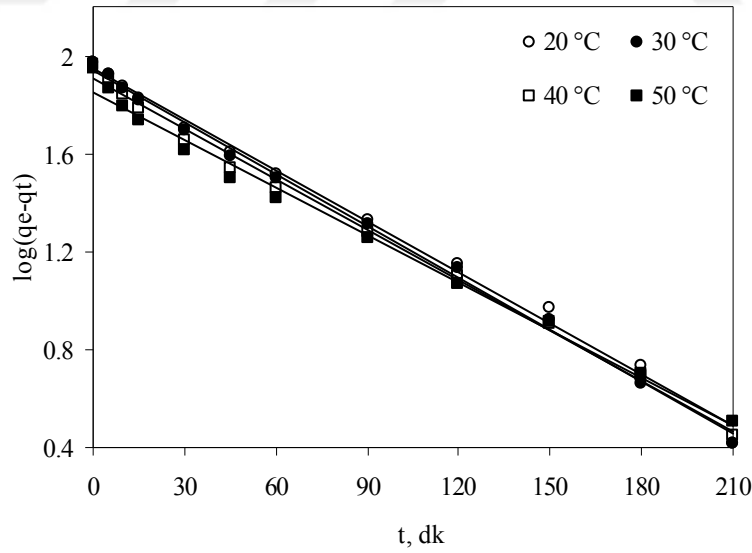
RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin çiğit küspesi ile adsorpsiyonunda yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden hız sabitleri eşitlik (6.4) ve eşitlik (6.9) gereğince grafiğe geçirilerek hesaplanmıştır. Yalancı I. dereceden kinetik model eşitliği için zamana karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6.17 ve Şekil 6.18 de verilmiştir. Yalancı II. dereceden kinetik model için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6.19 ve Şekil 6.20 de verilmiştir. Yalancı I. derece ve yalancı II. dereceden kinetik model grafiklerinin denklemleri Tablo 6.7 ve Tablo 6.8’de verilmiştir.

Yalancı I. derece ve yalancı II. derece kinetik modele ait sabitler, elde edilen doğruların regresyon katsayıları, deneysel olarak elde edilen ve bu grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_{eq} değerleri ile çizilen doğruların kaymasından hesaplanan $q_{eq,hes}$ değerleri Tablo 6.9 ve Tablo 6.10’da verilmiştir.

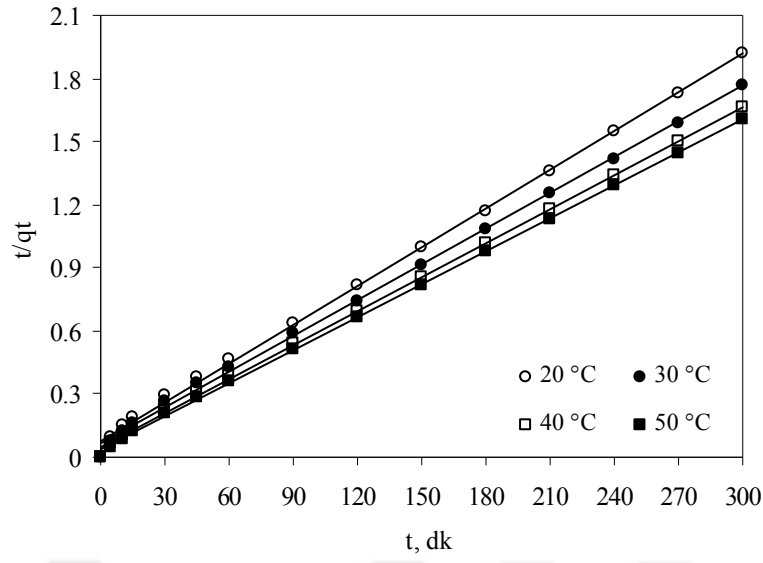
Deneysel olarak elde edilen q_{eq} değerlerinin $q_{eq,hes}$ değerlerine eşit olması gerekir. Tablolardan da görüldüğü gibi söz konusu değerler arasında yalancı I. dereceden hız ifadesi için hesaplanan değerler arasında çok fark vardır ve regresyon katsayıları düşüktür. Aynı tablolardan görüldüğü üzere yalancı II. dereceden hız ifadesi için hesaplanan teorik $q_{eq,hes}$ ve deneysel olarak elde edilen q_{eq} değerleri birbirine çok yakındır. Regresyon katsayılarının da 1’e çok yakın olduğu görülmektedir.



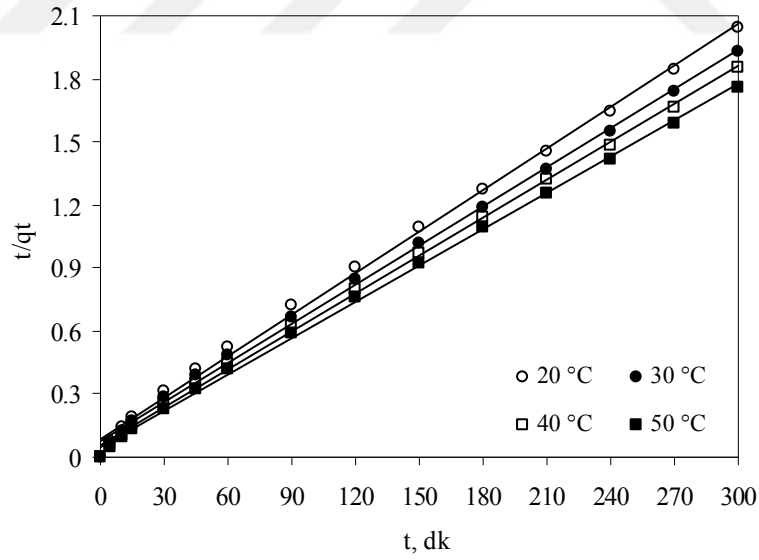
Şekil 6.17. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model grafiği (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.18. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı I. dereceden kinetik model grafiği (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.19. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model grafiği (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.20. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin yalancı II. dereceden kinetik model grafiği (Şartlar: 600 ml 100 mg/L RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Tablo 6.7. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri (Şartlar: 600 ml 100 ppm RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	Kinetik model eşitlikleri	
	Yalancı I. mertebe	Yalancı II. mertebe
20	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0267-0.0091t$	$t/q_t=0.0784+0.0061t$
30	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0217-0.0086t$	$t/q_t=0.0652+0.0057t$
40	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9870-0.0084t$	$t/q_t=0.0491+0.0054t$
50	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9127-0.0083t$	$t/q_t=0.0352+0.0052t$

Tablo 6.8. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri (Şartlar: 600 ml 100 ppm RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	Kinetik model eşitlikleri	
	Yalancı I. mertebe	Yalancı II. mertebe
20	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9441-0.0069t$	$t/q_t=0.0877+0.0066t$
30	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9407-0.0071t$	$t/q_t=0.0730+0.0062t$
40	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9028-0.0068t$	$t/q_t=0.0586+0.0060t$
50	$\log(q_{eq}-q_t)=1.8521-0.0065t$	$t/q_t=0.0461+0.0058t$

Tablo 6.9. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri (Şartlar: 600 ml 100 ppm RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	Kinetik model sabitleri						
	Yalancı I. mertebe				Yalancı II. mertebe		
	q_{eq} (mg/g)	$q_{eq,cal}$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (dk ⁻¹)	R ²	$q_{eq,cal}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg dk)	R ²
20	156.0	100.7	21.19	0.998	163.1	4.79	0.998
30	169.8	108.1	20.50	0.995	176.4	4.93	0.999
40	180.4	97.05	19.35	0.981	185.9	5.90	0.999
50	187.0	81.79	19.12	0.979	190.8	7.80	0.999

Tablo 6.10. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklardaki yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri (Şartlar: 600 ml 100 ppm RB19 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	Kinetik model sabitleri						
	Yalancı I. mertebe				Yalancı II. mertebe		
	q_{eq} (mg/g)	$q_{eq,cal}$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (dk ⁻¹)	R ²	$q_{eq,cal}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg dk)	R ²
20	146.6	87.92	15.89	0.994	151.5	4.97	0.997
30	155.6	87.24	16.35	0.997	161.3	5.27	0.998
40	162.3	79.95	15.66	0.995	166.7	6.14	0.999
50	170.4	71.14	14.97	0.991	172.4	7.30	0.999

Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasının yalancı II. dereceden kinetik modele daha çok uyduğu anlaşılmaktadır. Bu davranış, boyarmadde anyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değiş tokuşu veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde ifade edilebilir (Özacar ve Şengil, 2003; Al-Ghouti vd., 2005).

6.7. Termodinamik Parametreler

Çiğit küspesi ile RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada proses entalpisini (ΔH^0), serbest enerji değişimini (ΔG^0) ve entropi değişimini (ΔS^0) hesaplamak için Tablo 6.1 ve Tablo 6.3’de verilen Langmuir izoterm sabiti olan K_a değerleri kullanılmıştır. Her iki boyarmadde için K_a değerleri L/mg birimi ile verilmiştir. Von’t Hoff eşitliğinin, standart şartlarda integrallenmesi sonucu elde edilen lineer formu eşitlik 6.10’da verilmiştir.

$$\ln K_a = \ln K'_a - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.10)$$

Yukarıda verilen eşitlik gereğince $1/T$ ’ye karşı $\ln K_a$ grafiğe geçirilerek ΔH^0 değerleri hesaplanmıştır.

Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilir;

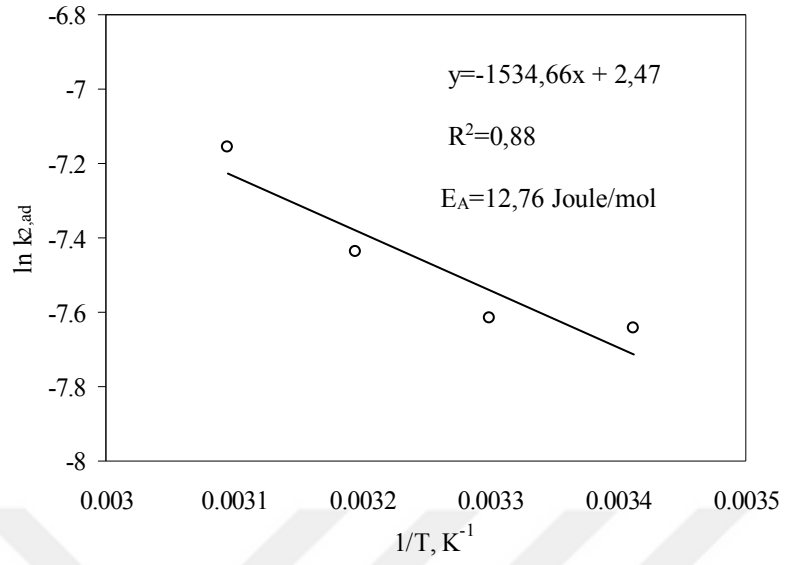
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (6.11)$$

Eşitlik (6.11)’in logaritması alınıp düzenlenirse;

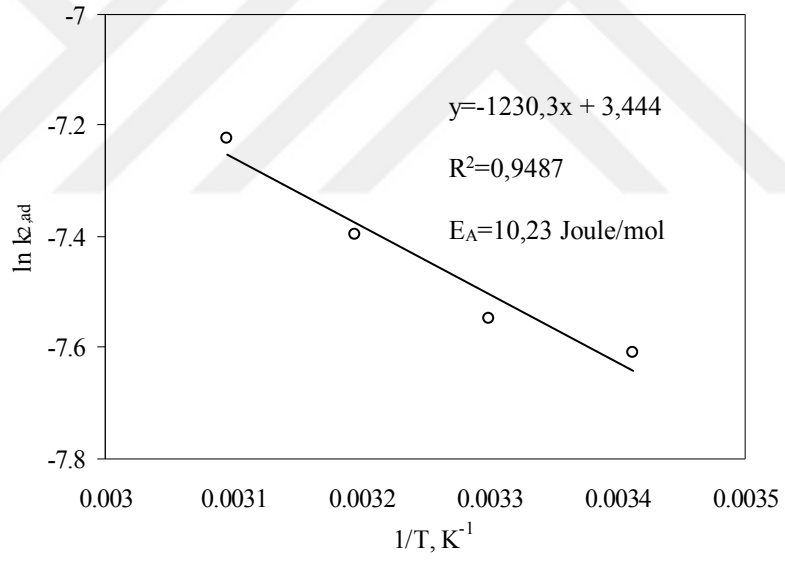
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6.12)$$

Eşitliği elde edilir.

Yukarıda verilen eşitlik (6.12) gereğince $1/T$ ’ye karşı $\ln k$ grafiğe geçirilerek E_a değerleri hesaplanmıştır (Şekil 6.21, Şekil 6.22).



Şekil 6.21. Çiğit kütüğü ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.



Şekil 6.22. Çiğit kütüğü ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilişkin $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği.

Elde edilen doğruların eğiminden ΔH° değerleri RB19 için 20.10 kJ/mol, RY145 için 12.50 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki boyarmadde adsorpsiyonu için hesaplanan entalpi değişimi pozitif işaretlidir. Bu durum her iki boyarmadde adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstermektedir. Patel ve Suresh (2008) yaptıkları çalışmada *Aspergillus foetidus*'un reaktif siyah 5 boyasının biyosorpsiyonunu incelemişler ve entalpi değişimini pozitif olarak hesaplamış ve biyosorpsiyonun endotermik olduğunu belirlemişlerdir.

Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği sıcaklıklar için prosesin serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6.13)$$

eşitliğinden, entropi değişimi ise,

$$\Delta S^0 = \frac{(\Delta H^0 - \Delta G^0)}{T} \quad (6.14)$$

eşitliğinden hesaplandı. Bu eşitliklerin kullanılmasıyla elde edilen termodinamik parametreler K_a sabitleri ile birlikte Tablo 6.11 ve Tablo 6.12'de verilmiştir.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda serbest enerji değişiminin (ΔG^0) negatif işaretli olduğu görülmektedir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini desteklemektedir. Diğer taraftan ΔG^0 'nin mutlak değerlerinin sıcaklıkla arttığı ilgili tablolarda görülmektedir. ΔG^0 'nin mutlak değerlerinin sıcaklıkla artması, prosesin yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden meydana gelebileceğini ve uygulanabilirliğinin artacağını ifade etmektedir.

Çiğit küspesi ile RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan ΔS^0 değerleri de Tablo 6.11 ve Tablo 6.12'de verilmiştir. Çalışılan şartlarda entropi değişiminin (ΔS^0) pozitif işaretli olduğu ve sıcaklıkla değişmediği görülmektedir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri, boyanın adsorbana karşı iyi afinitesi olduğunu ve fiziksel veya kimyasal olarak kendiliğinden oluştuğunu ileri sürdü (Gupta vd., 2005). Entropi terimi, moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsü olarak ifade edilmektedir. Karıştırma işlemi, moleküllerin hareketinde büyük ölçüde düzensizliği yaratan koşulları meydana getirmektedir. Mittal (2006) tavuk tüyü ile trifenilmetan bir boyarmaddenin adsorpsiyonunu incelediği çalışmasında, pozitif entropi değişimini adsorbentin boyarmaddeye olan yüksek affinitesinin (adsorplama eğiliminin) bir sonucu olarak ifade etmektedir.

Tablo 6.11. Çiğit küspesi ile RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler.

Sıcaklık (°C)	K _a (L/mg)	-ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
20	0.196	28.54	0.166
30	0.241	30.05	0.166
40	0.328	31.84	0.166
50	0.414	33.48	0.166

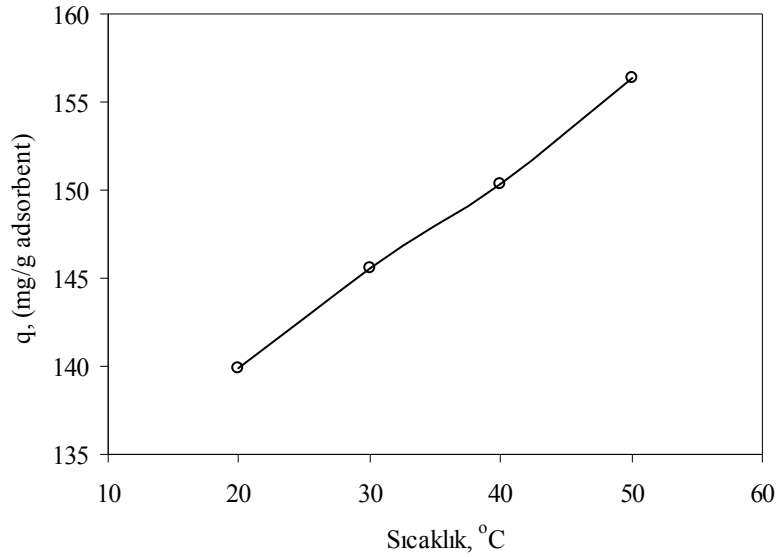
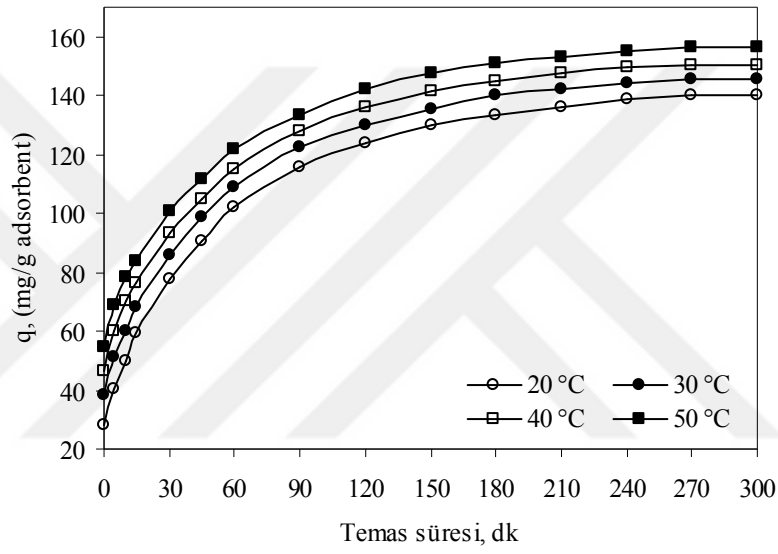
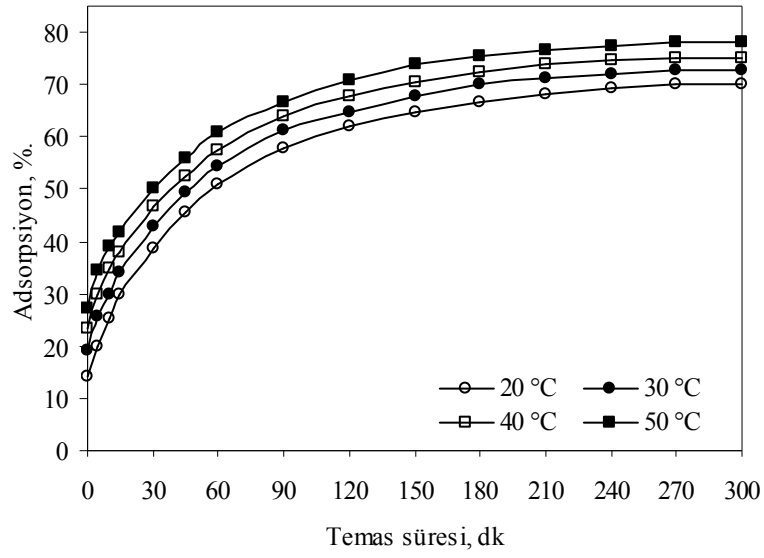
Tablo 6.12. Çiğit küspesi ile RY145 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler.

Sıcaklık (°C)	K _a (L/mg)	-ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
20	0.162	29.29	0.143
30	0.199	30.80	0.143
40	0.222	32.10	0.143
50	0.266	33.61	0.143

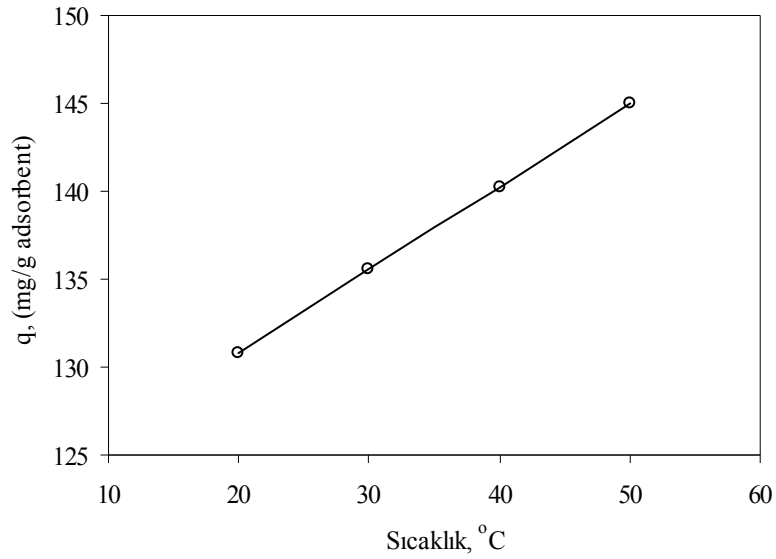
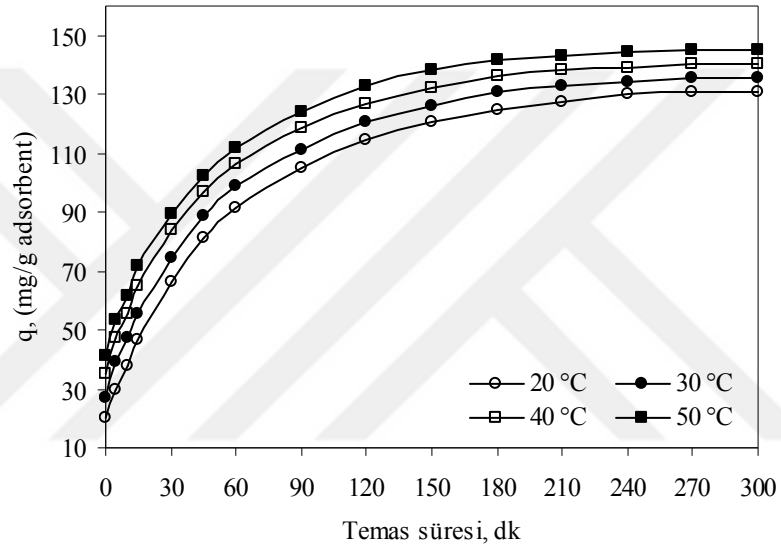
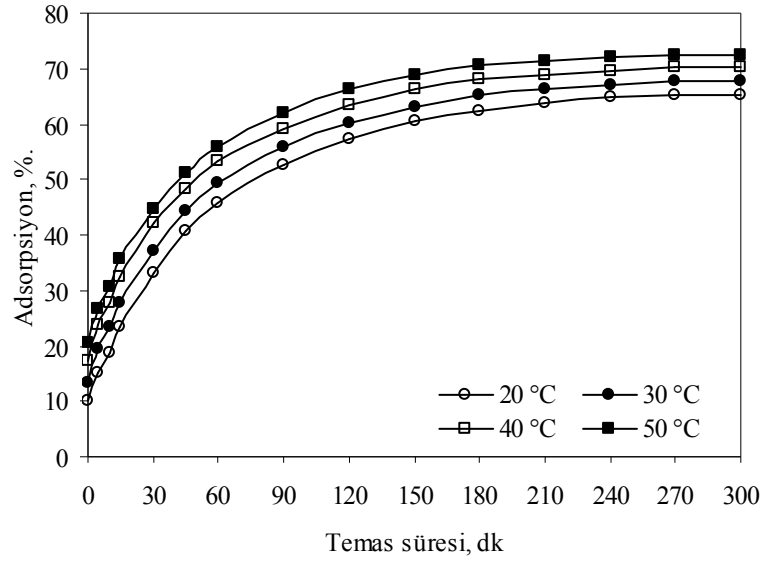
6.8. İki Bileşenli Adsorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar

6.8.1. İki Bileşenli Sistemlerde Sıcaklığın ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

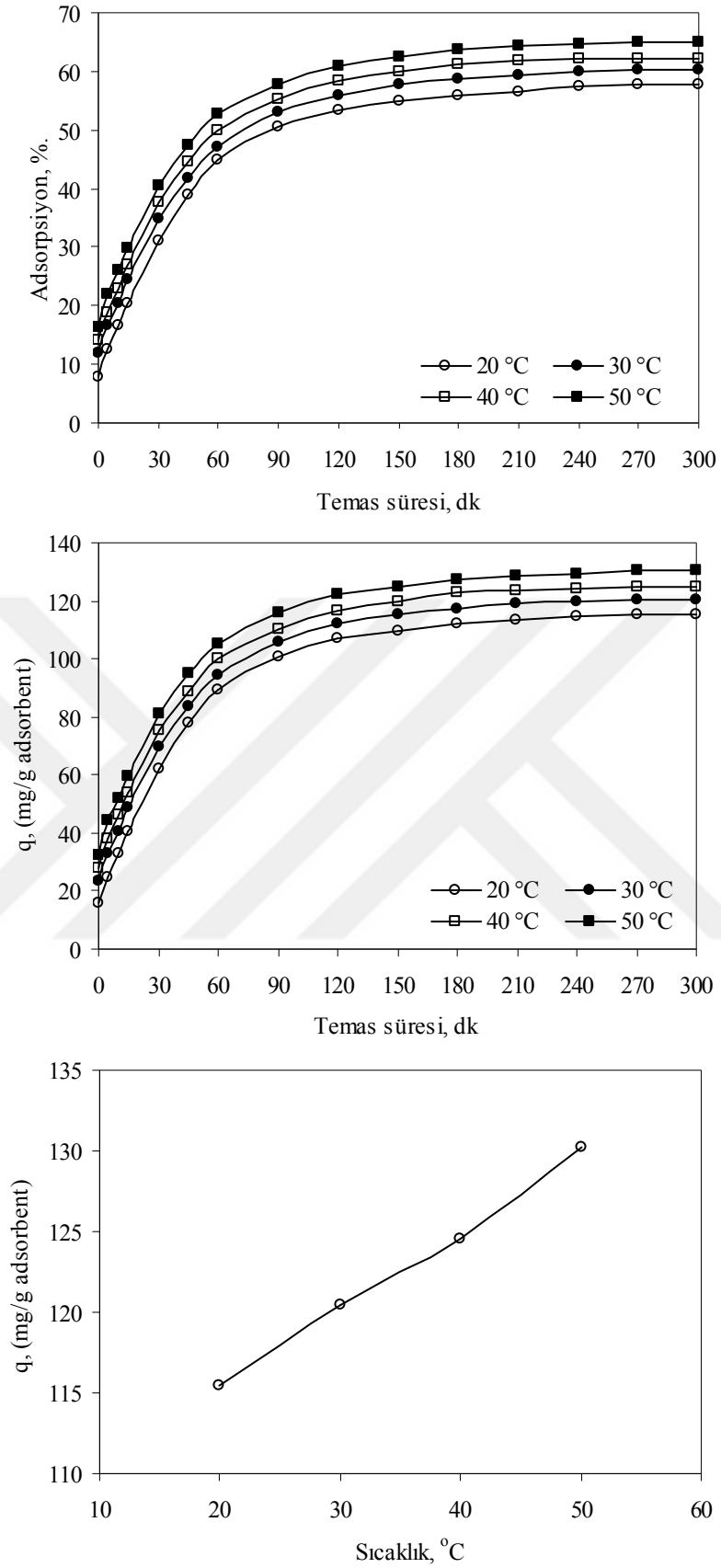
İki bileşenli adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Başlangıç derişimi 100-125-150 mg/L olan konsantrasyonlarda sabit tutulan RY145 boyarmadde konsantrasyonuna karşı başlangıç derişimi 50-150 mg/L arasında değişen RB19 boyarmaddesi ile oluşturulan ikili karışım deneylerinde de çözelti pH değeri 1.5 olan ve -50+100 mesh boyutunda 0.5 g/L adsorbent miktarında çiğit küspesi kullanıldı ve 300 dk temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi incelendi. RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonu temel alınarak elde edilen sonuçlarla yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik model denklemleri oluşturularak hız sabitleri hesaplandı. Elde edilen ilgili grafik ve tablolardan (Şekil 6.23-Şekil 6.37; Tablo 6.13-Tablo 6.18) da görüldüğü üzere yalancı I. derece ve yalancı II. derece kinetik modele ait denklemler, k_2 ve $q_{den,hes}$ değerleri hesaplanmış ve korelasyon katsayısı (R^2) ile birlikte verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü üzere yalancı II. derece kinetik model için hesaplanan değer olan $q_{den,hes}$ değerleri ile q_{den} değerleri birbirine yakındı aynı tablolarda verilen R^2 değerlerinin de 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak RB19+RY145 ikili karışımlarının adsorpsiyonunda RB19



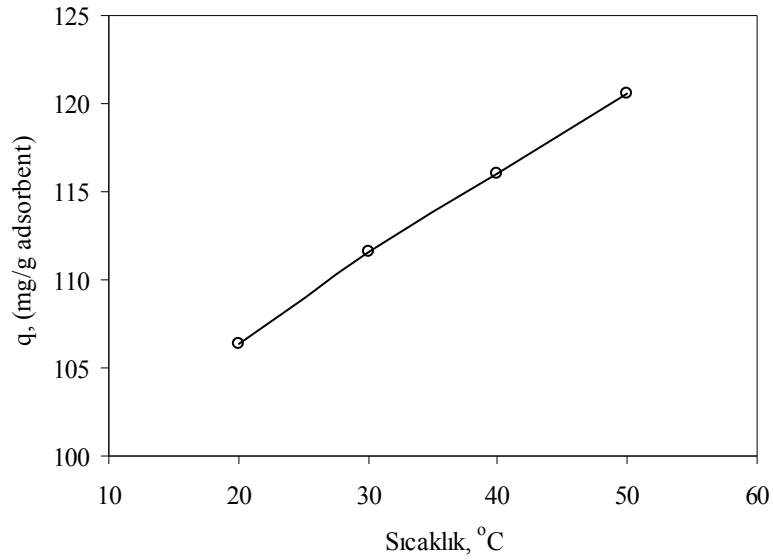
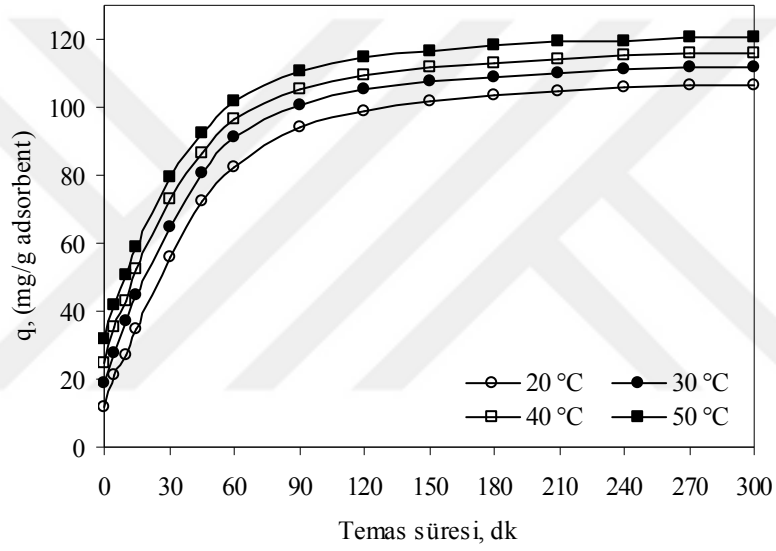
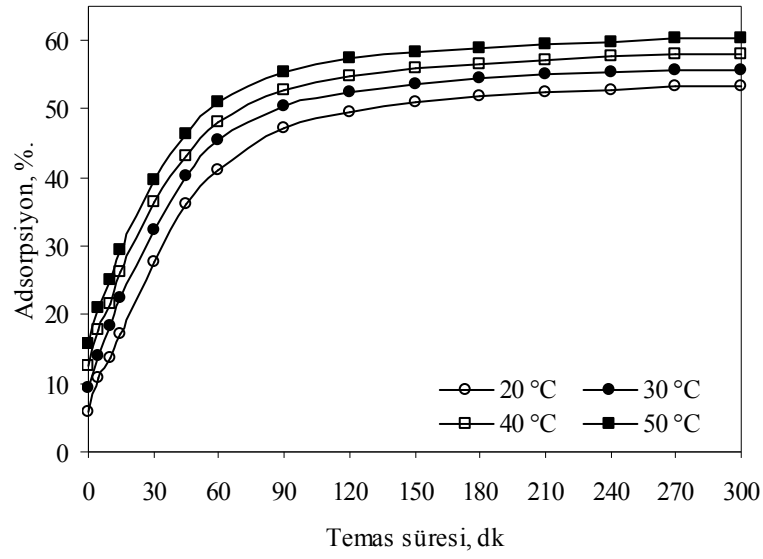
Şekil 6.23. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19+RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



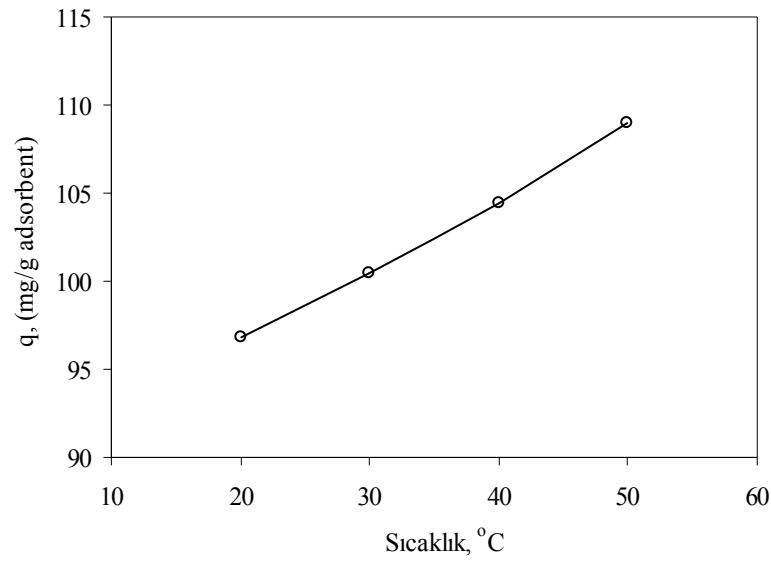
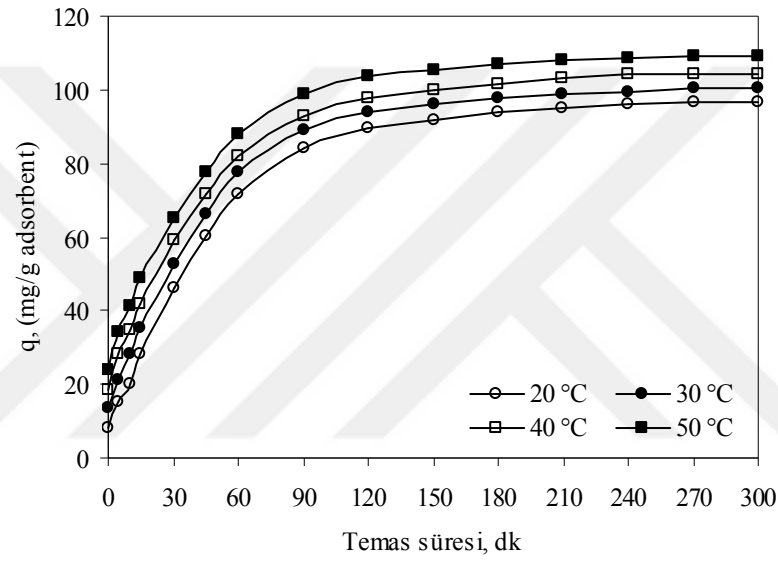
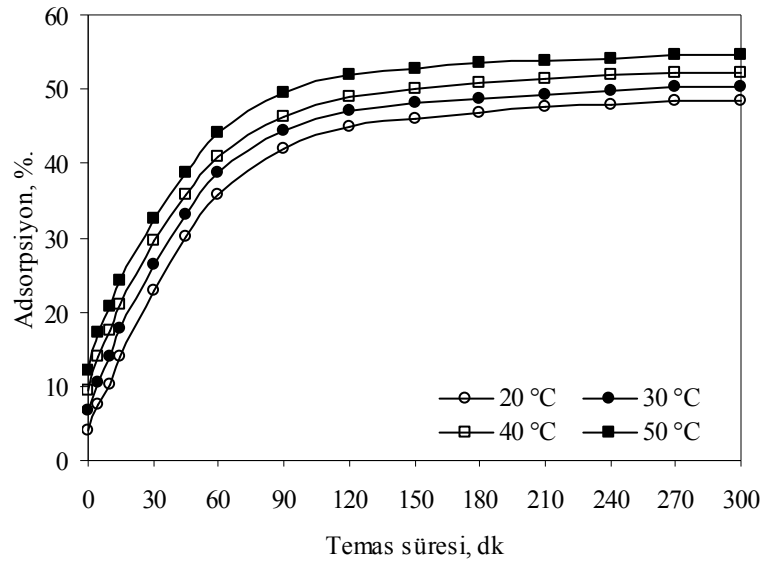
Şekil 6.24. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.25. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.26. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



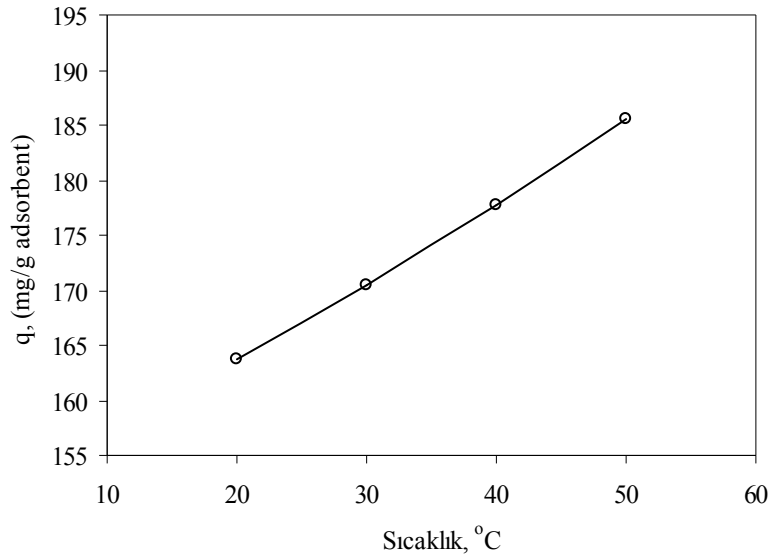
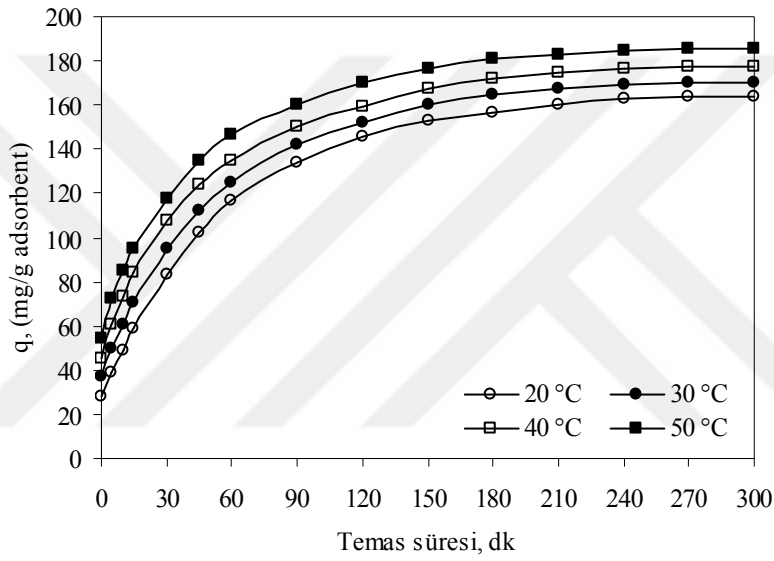
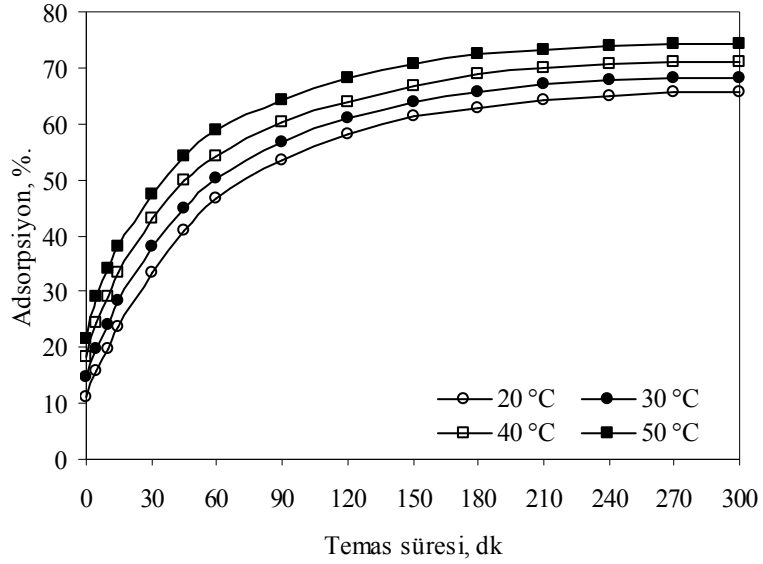
Şekil 6.27. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Tablo 6.13. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

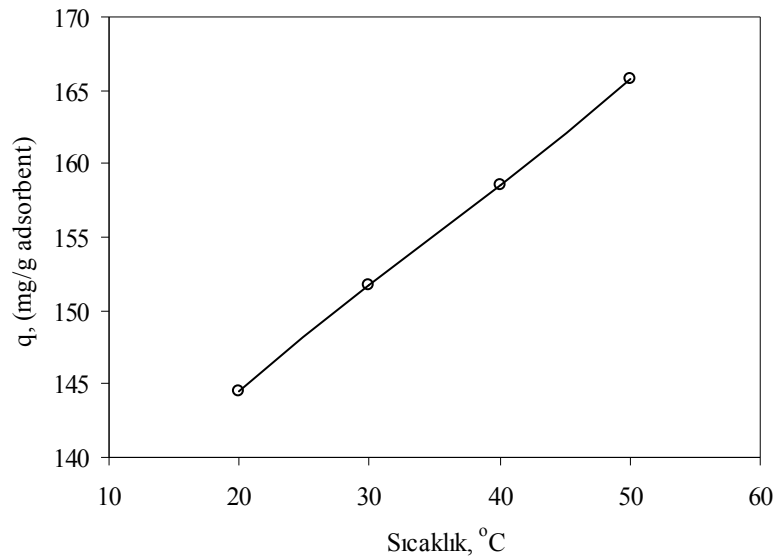
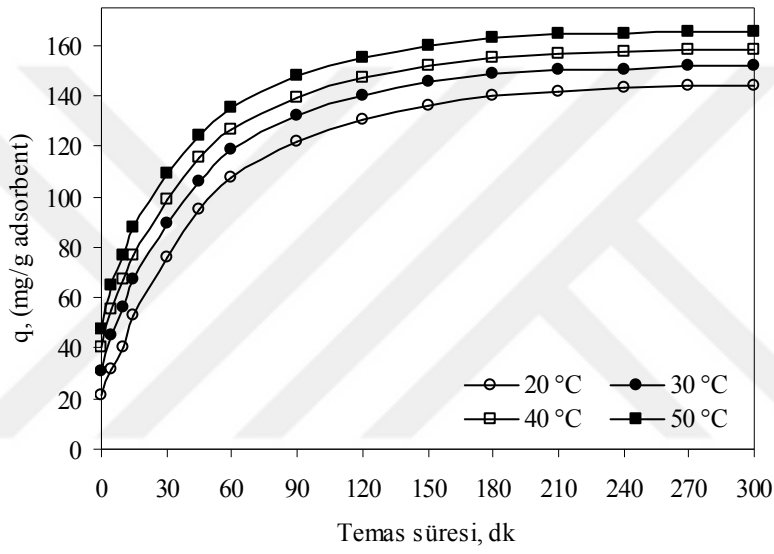
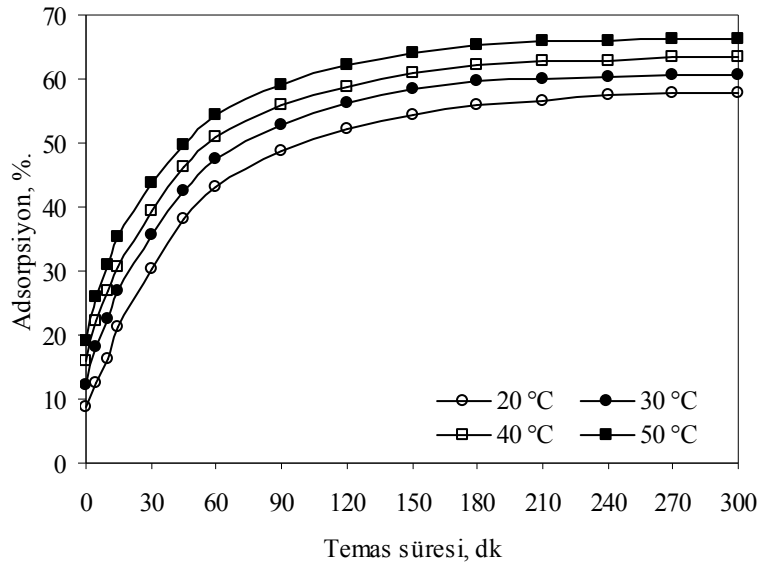
Sıcaklık (°C)	RB19 Kon. (mg/L)	RY145 Kon. (mg/L)	Kinetik model eşitlikleri	
			Yalancı I. mertebe	Yalancı II. mertebe
20	100	50	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0169-0.0069t$	$t/q_t=0.1358+0.0067t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0022-0.0069t$	$t/q_t=0.1118+0.0065t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9898-0.0072t$	$t/q_t=0.0948+0.0064t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9751-0.0070t$	$t/q_t=0.0829+0.0062t$
20	100	75	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0329-0.0070t$	$t/q_t=0.1800+0.0071t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0221-0.0073t$	$t/q_t=0.1432+0.0069t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0049-0.0077t$	$t/q_t=0.1136+0.0068t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0038-0.0079t$	$t/q_t=0.0999+0.0066t$
20	100	100	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9616-0.0081t$	$t/q_t=0.1748+0.0080t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9640-0.0085t$	$t/q_t=0.1407+0.0078t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9827-0.0093t$	$t/q_t=0.1218+0.0076t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9514-0.0083t$	$t/q_t=0.1067+0.0073t$
20	100	125	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9478-0.0086t$	$t/q_t=0.2029+0.0086t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9222-0.0087t$	$t/q_t=0.1474+0.0084t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.8954-0.0084t$	$t/q_t=0.1192+0.0082t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.8822-0.0086t$	$t/q_t=0.0986+0.0079t$
20	100	150	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9342-0.0083t$	$t/q_t=0.2779+0.0093t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9088-0.0083t$	$t/q_t=0.2056+0.0092t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9041-0.0085t$	$t/q_t=0.1649+0.0090t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9011-0.0091t$	$t/q_t=0.1334+0.0087t$

Tablo 6.14. Çiğit küspesi ile 100 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

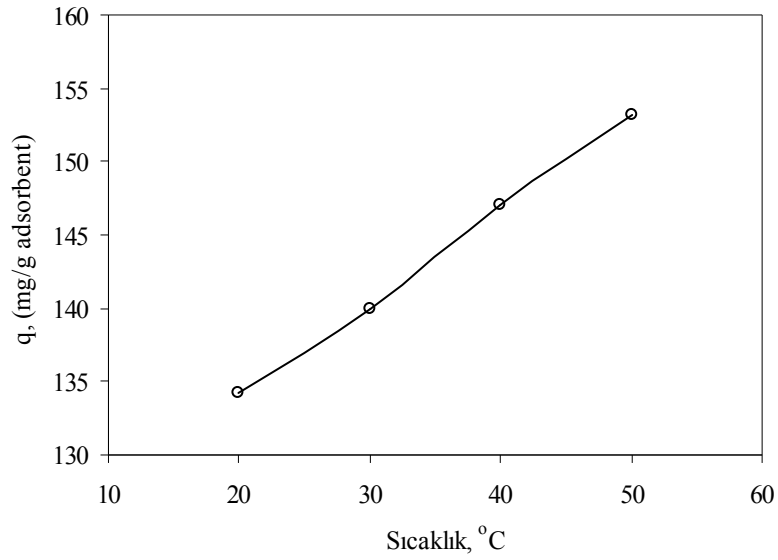
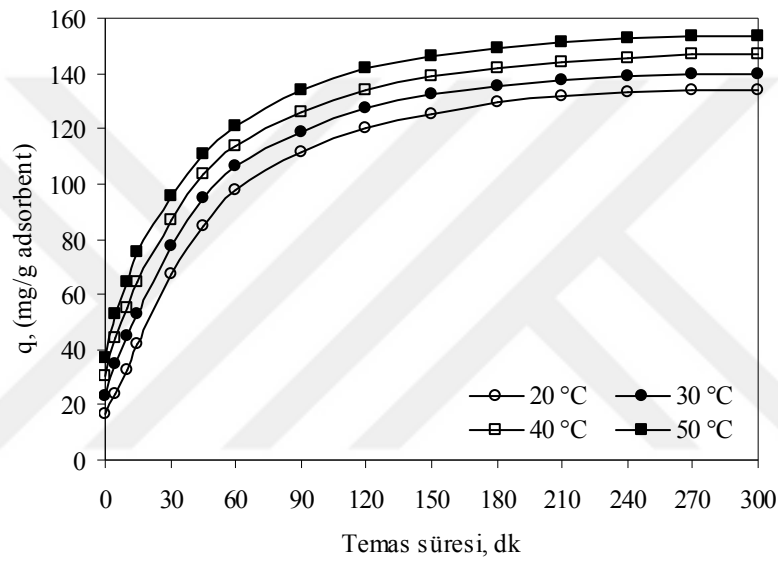
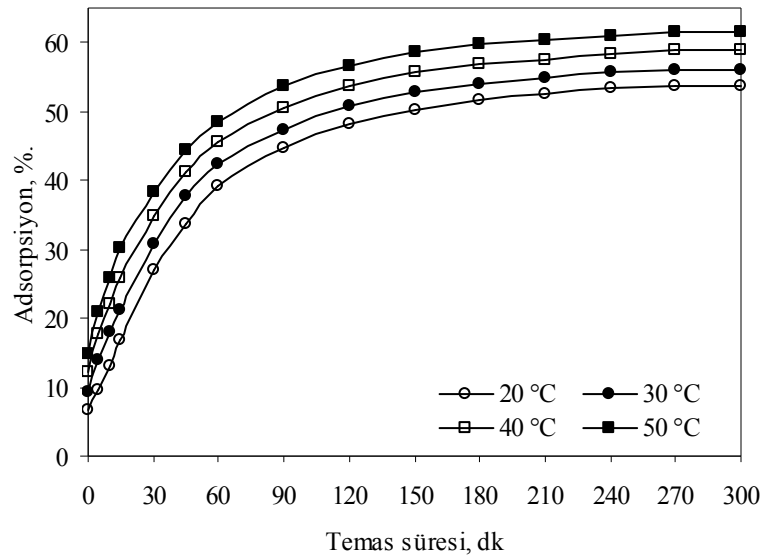
				Kinetik model sabitleri						
				Yalancı I. mertebe				Yalancı II. mertebe		
Sıcaklık (°C)	RB19 (mg/L)	RY145 (mg/L)	E _A kJ/mol	q _{eq} (mg/g)	q _{eq,hes} (mg/g)	k ₁ *10 ³ (dk ⁻¹)	R ²	q _{eq,hes} (mg/g)	k ₂ *10 ⁴ (g/mg dk)	R ²
20	100	50	9.07	139.8	104.0	15.89	0.999	149.3	3.31	0.995
30				145.5	100.5	15.89	0.998	153.9	3.78	0.996
40				150.3	97.68	16.58	0.997	156.3	4.32	0.997
50				156.4	94.43	16.12	0.999	161.3	4.64	0.997
20	100	75	12.09	130.8	108.9	16.12	0.999	140.9	2.80	0.993
30				135.6	105.2	16.81	0.998	144.9	3.32	0.995
40				140.2	101.1	17.73	0.998	147.1	4.07	0.997
50				145.0	100.9	18.19	0.998	151.5	4.36	0.997
20	100	100	9.33	115.4	91.54	18.65	0.993	128.2	3.48	0.995
30				124.6	92.04	19.51	0.998	128.2	4.32	0.997
40				125.2	96.09	21.33	0.998	131.6	4.74	0.997
50				130.2	89.41	19.11	0.997	137.0	4.99	0.998
20	100	125	14.39	106.4	88.67	19.76	0.994	116.3	3.65	0.995
30				111.6	83.59	20.04	0.992	119.1	4.79	0.997
40				116.0	78.59	19.41	0.988	122.0	5.64	0.998
50				120.6	76.24	19.74	0.987	126.6	6.33	0.998
20	100	150	15.62	96.80	85.93	19.09	0.994	107.5	3.11	0.990
30				100.4	81.06	19.21	0.990	108.7	4.12	0.995
40				104.4	80.19	19.58	0.996	111.1	4.91	0.996
50				109.0	79.63	20.96	0.995	114.9	5.67	0.997



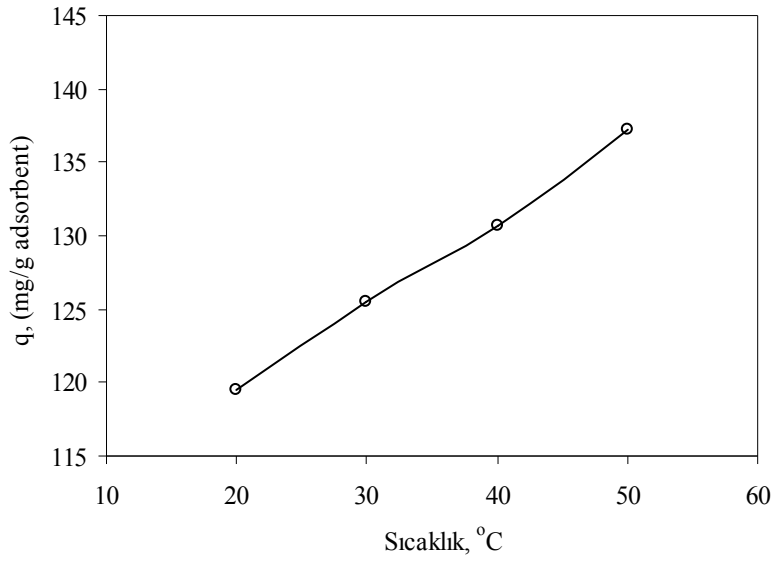
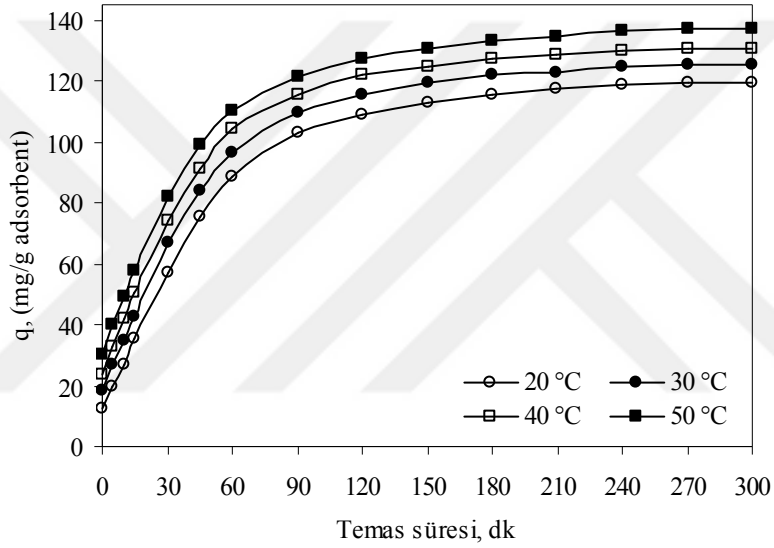
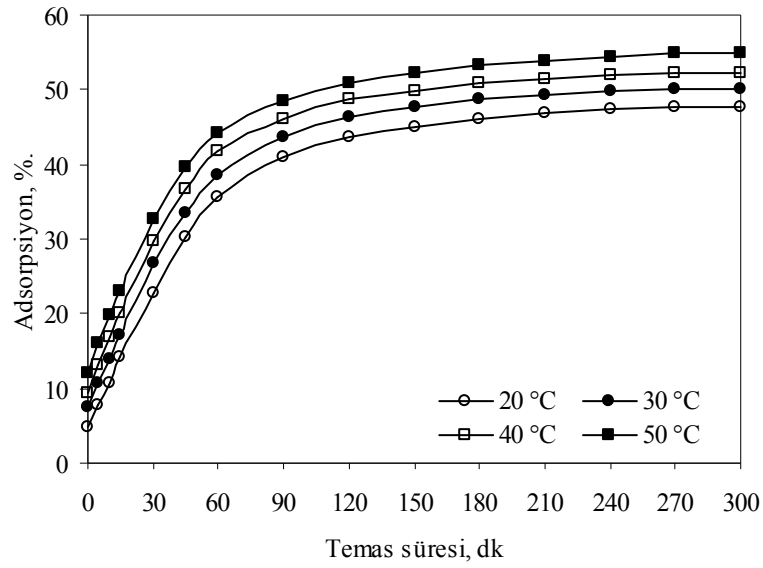
Şekil 6.28. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



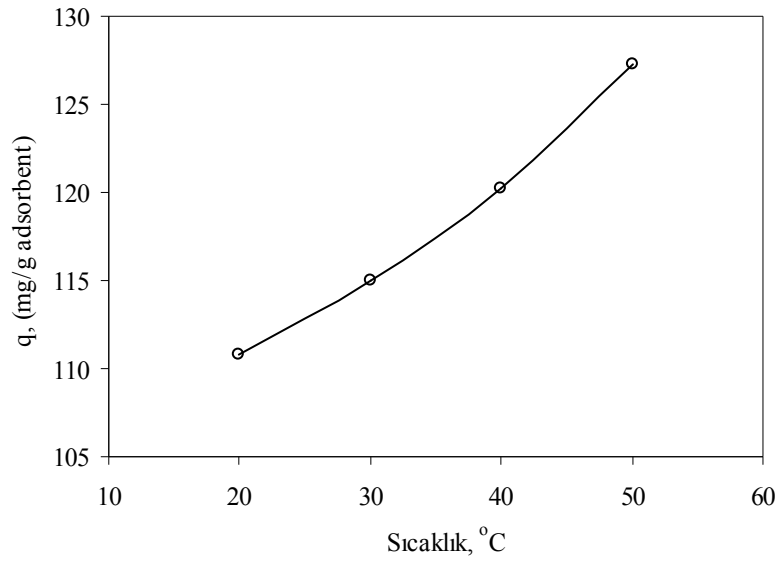
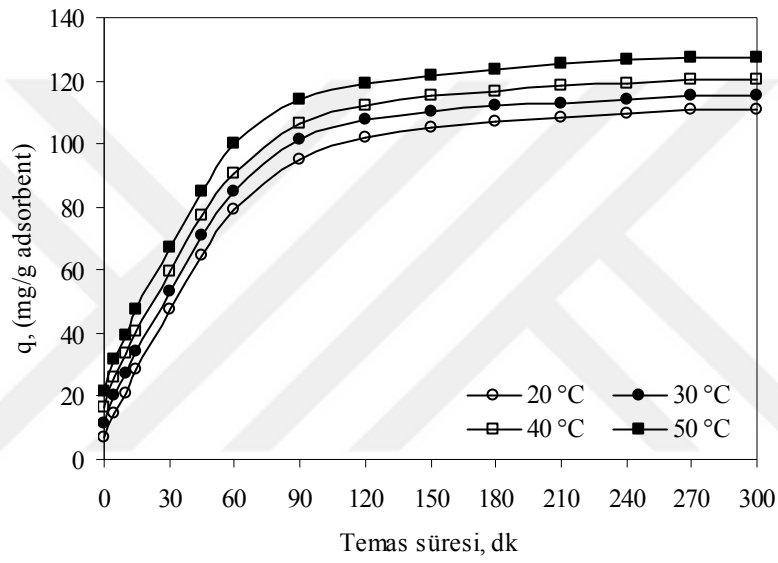
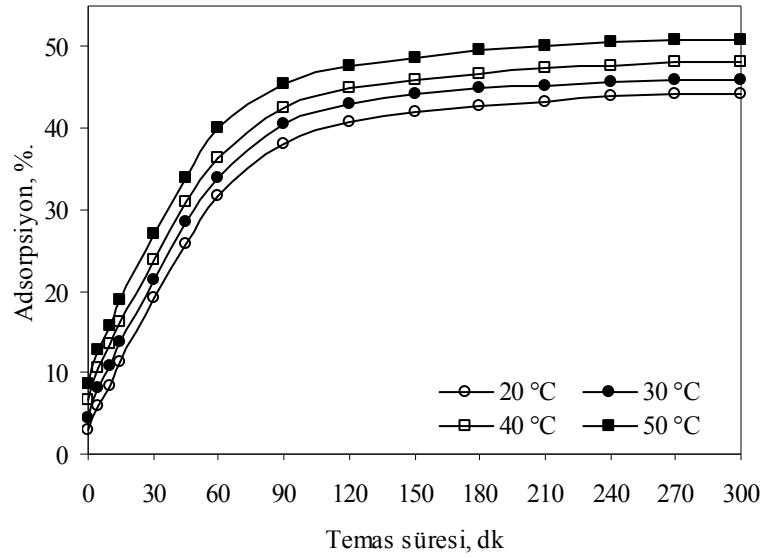
Şekil 6.29. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.30. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.31. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



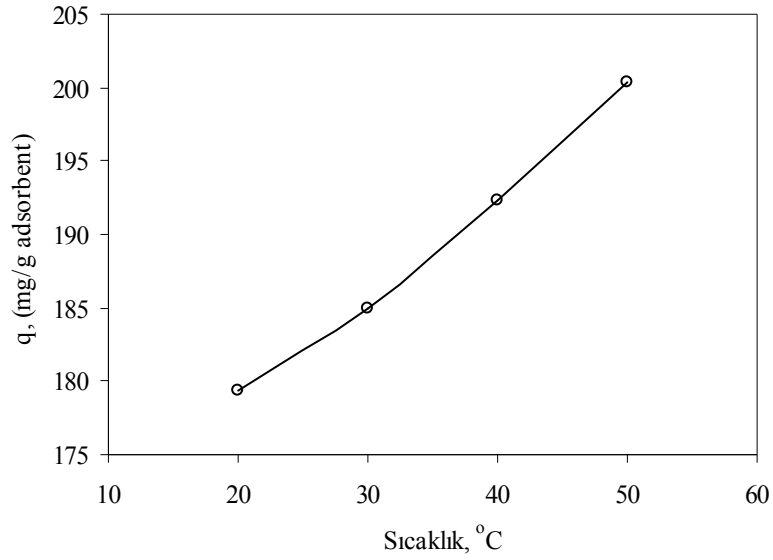
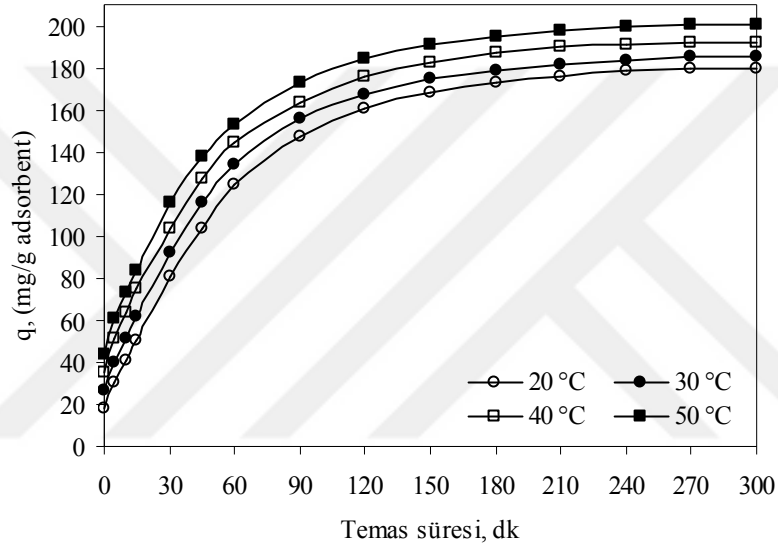
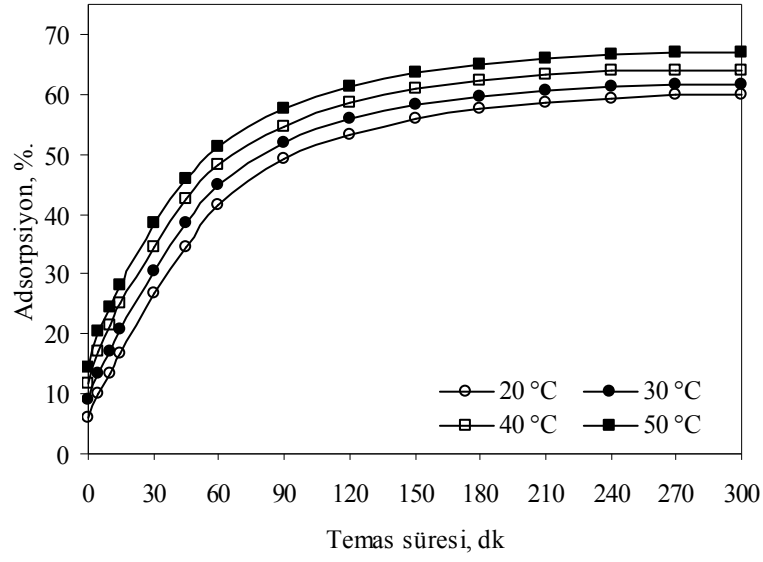
Şekil 6.32. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Tablo 6.15. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

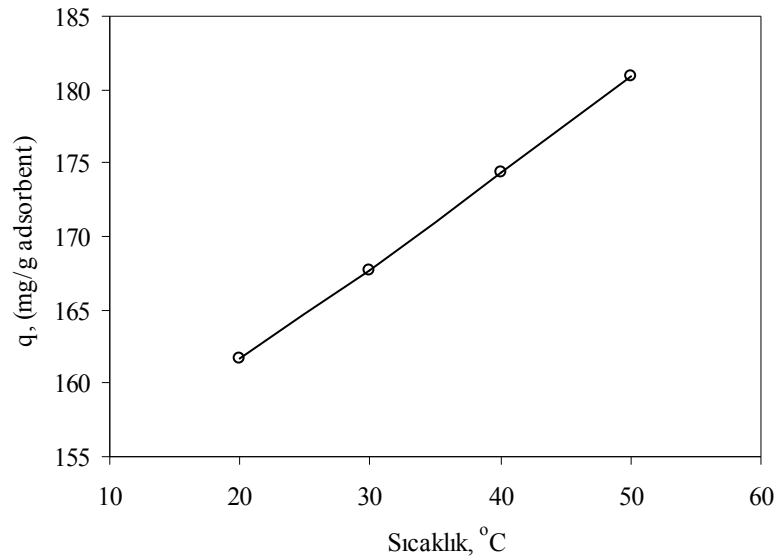
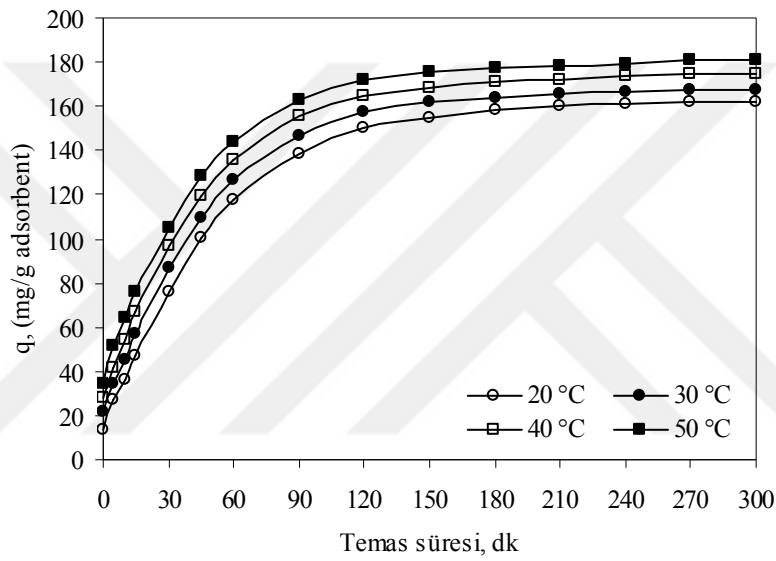
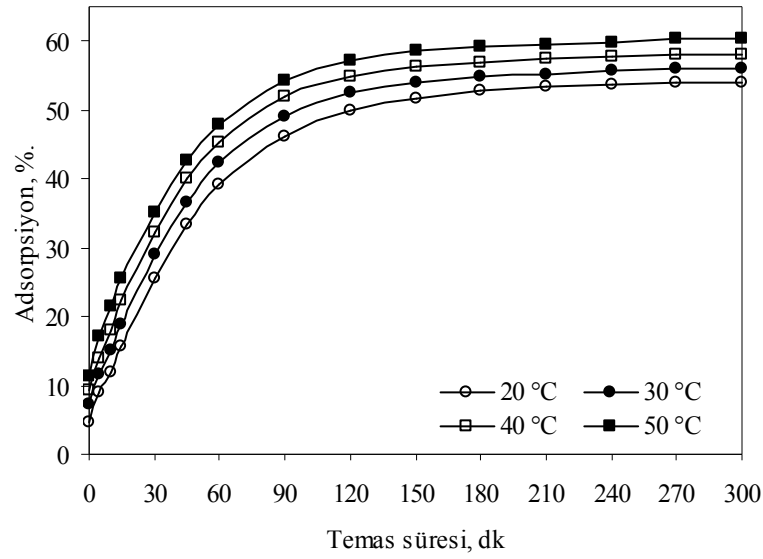
Sıcaklık (°C)	RB19 Kon. (mg/L)	RY145 Kon. (mg/L)	Kinetik model eşitlikleri	
			Yalancı I. mertebe	Yalancı II. mertebe
20	125	50	$\log(q_{eq}-q_t)=2.1350-0.0075t$	$t/q_t=0.1376+0.0056t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.2138-0.0076t$	$t/q_t=0.1100+0.0055t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0926-0.0073t$	$t/q_t=0.0878+0.0054t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0904-0.0079t$	$t/q_t=0.0710+0.0052t$
20	125	75	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0749-0.0079t$	$t/q_t=0.1481+0.0064t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0742-0.0089t$	$t/q_t=0.1051+0.0062t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0440-0.0085t$	$t/q_t=0.0856+0.0060t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0439-0.0090t$	$t/q_t=0.0707+0.0058t$
20	125	100	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0640-0.0077t$	$t/q_t=0.1868+0.0068t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0383-0.0077t$	$t/q_t=0.1385+0.0067t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0204-0.0075t$	$t/q_t=0.1102+0.0064t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0154-0.0078t$	$t/q_t=0.0911+0.0062t$
20	125	125	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0201-0.0081t$	$t/q_t=0.2186+0.0075t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0031-0.0080t$	$t/q_t=0.1674+0.0074t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9905-0.0081t$	$t/q_t=0.1347+0.0072t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9810-0.0078t$	$t/q_t=0.1141+0.0069t$
20	125	150	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0097-0.0081t$	$t/q_t=0.2843+0.0079t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0111-0.0087t$	$t/q_t=0.2205+0.0078t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0049-0.0085t$	$t/q_t=0.1802+0.0076t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0022-0.0085t$	$t/q_t=0.1479+0.0073t$

Tablo 6.16. Çiğit küspesi ile 125 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

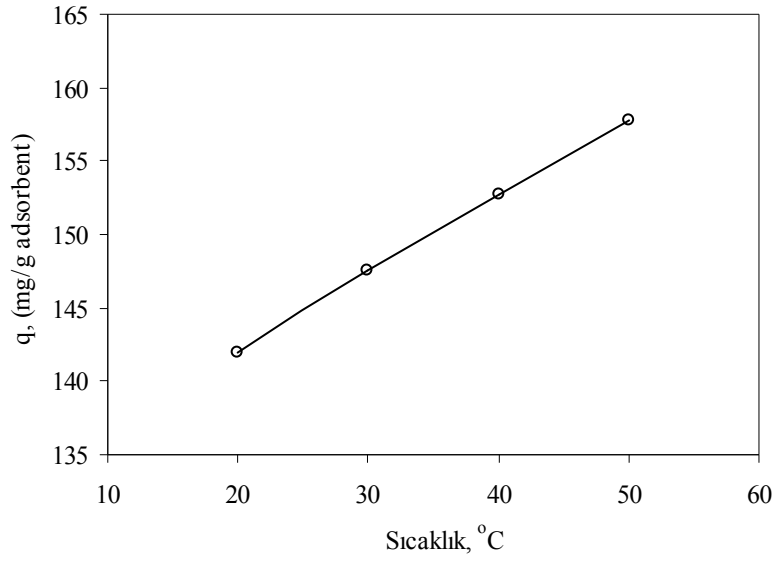
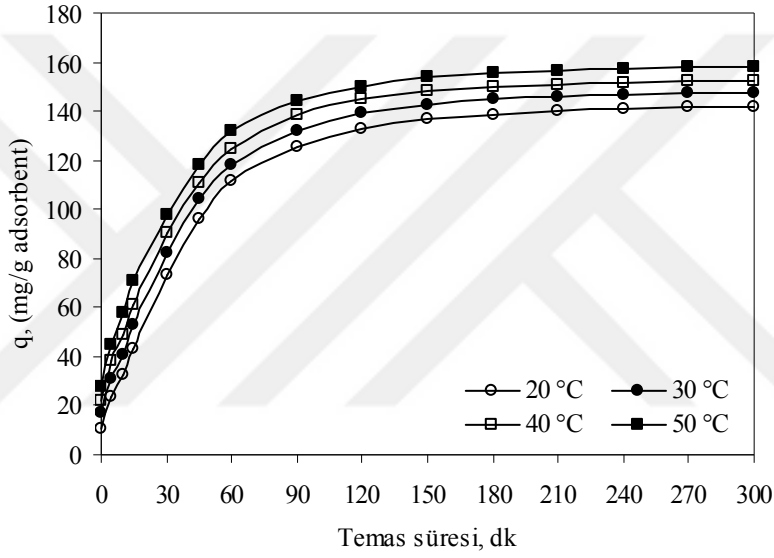
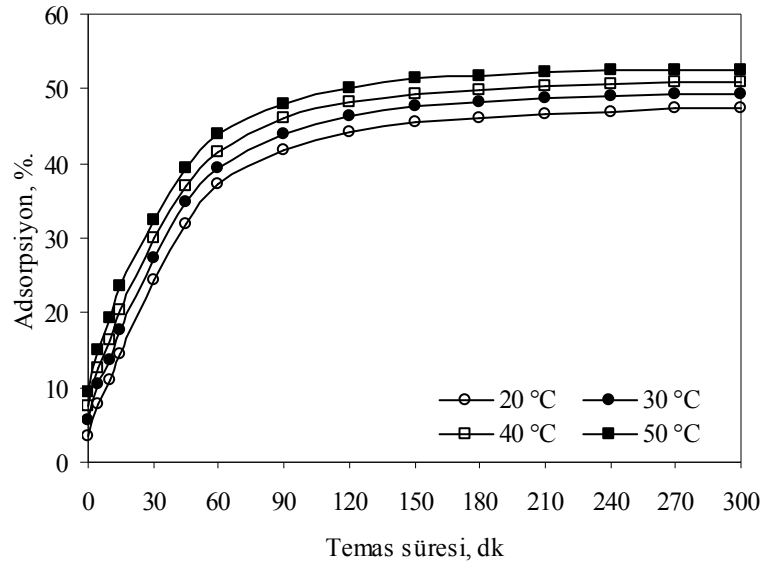
Sıcaklık (°C)	RB19 (mg/L)	RY145 (mg/L)	E_A kJ/mol	q_{eq} (mg/g)	Kinetik model sabitleri					
					Yalancı I. mertebe			Yalancı II. mertebe		
					$q_{eq,hes}$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (dk ⁻¹)	R^2	$q_{eq,hes}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg dk)	R^2
20	125	50	13.62	163.8	136.5	17.20	0.998	178.6	2.28	0.994
30				170.5	133.0	17.57	0.996	181.8	2.75	0.996
40				177.8	123.8	16.81	0.998	185.2	3.32	0.998
50				185.5	123.1	18.19	0.996	192.3	3.81	0.998
20	125	75	13.98	144.5	118.8	18.19	0.999	156.3	2.77	0.995
30				151.8	118.6	20.50	0.998	161.3	3.66	0.997
40				158.5	110.7	19.58	0.999	166.7	4.21	0.998
50				165.8	110.6	20.73	0.998	172.4	4.76	0.998
20	125	100	13.73	134.3	115.9	17.69	0.999	147.1	2.48	0.993
30				140.0	109.2	17.66	0.998	149.3	3.24	0.996
40				147.0	104.8	17.27	0.997	156.3	3.72	0.998
50				153.2	103.6	17.96	0.998	161.3	4.22	0.998
20	125	125	12.76	119.5	104.7	18.54	0.997	133.3	2.57	0.992
30				125.5	100.7	18.42	0.994	135.1	3.27	0.995
40				130.8	97.84	18.65	0.992	138.9	3.85	0.997
50				137.3	95.72	17.96	0.990	144.9	4.17	0.997
20	125	150	12.92	110.8	100.6	18.61	0.992	126.6	2.20	0.986
30				115.0	102.6	20.06	0.992	128.2	2.76	0.991
40				120.3	101.1	19.62	0.994	131.6	3.21	0.994
50				127.3	100.5	19.58	0.993	137.0	3.60	0.995



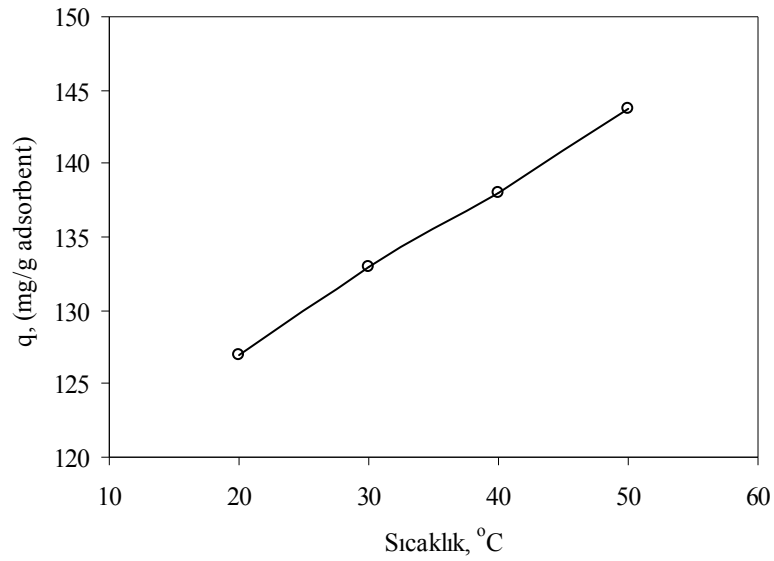
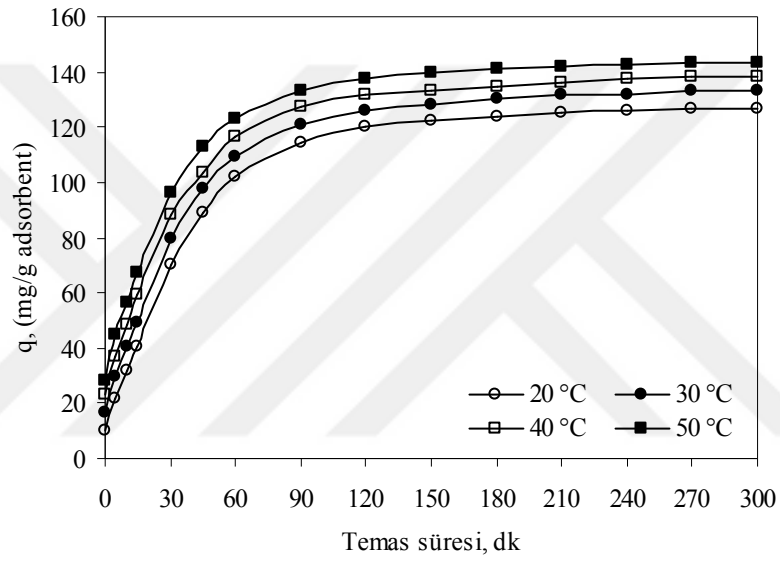
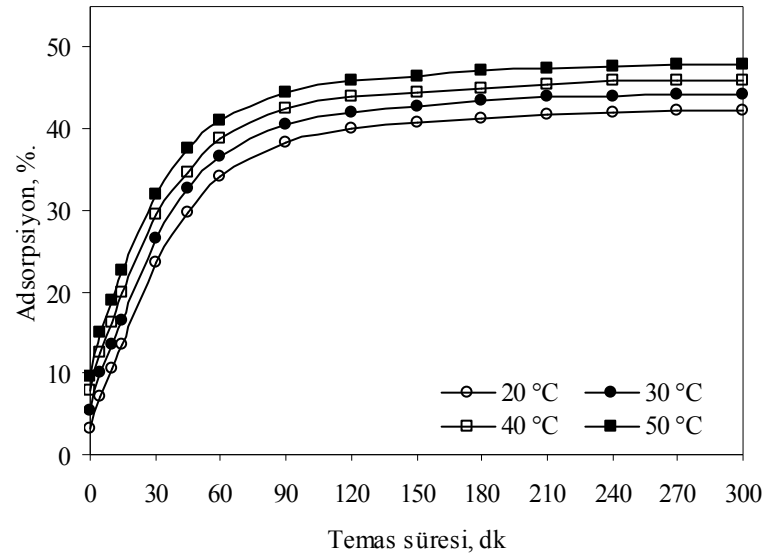
Şekil 6.33. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



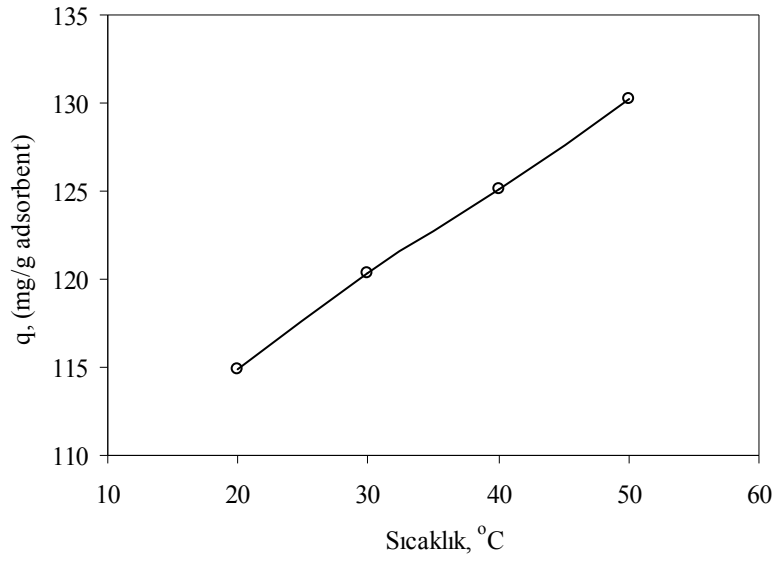
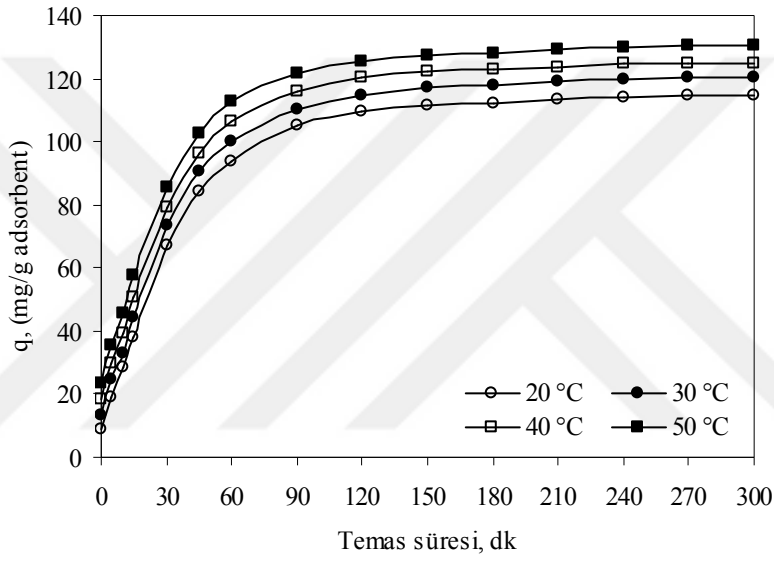
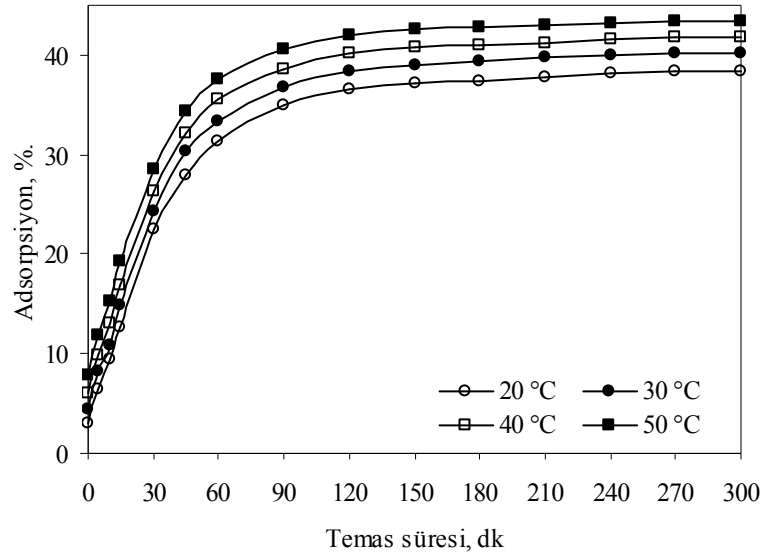
Şekil 6.34. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 75 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.35. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.36. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).



Şekil 6.37. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve RB19 boyarmaddesi gideriminin zamanla değişimi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Tablo 6.17. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model denklemleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	RB19 Kon. (mg/L)	RY145 Kon. (mg/L)	Kinetik model eşitlikleri	
			Yalancı I. mertebe	Yalancı II. mertebe
20	150	50	$\log(q_{eq}-q_t)=2.2234-0.0079t$	$t/q_t=0.1613+0.0050t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.2015-0.0080t$	$t/q_t=0.1248+0.0050t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.1989-0.0084t$	$t/q_t=0.0992+0.0048t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.1776-0.0080t$	$t/q_t=0.0840+0.0047t$
20	150	75	$\log(q_{eq}-q_t)=2.1977-0.0094t$	$t/q_t=0.1640+0.0055t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.1623-0.0091t$	$t/q_t=0.1279+0.0055t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.1468-0.0090t$	$t/q_t=0.1044+0.0053t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.1280-0.0089t$	$t/q_t=0.0864+0.0052t$
20	150	100	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0924-0.0090t$	$t/q_t=0.1648+0.0064t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0888-0.0093t$	$t/q_t=0.1293+0.0063t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0631-0.0091t$	$t/q_t=0.1061+0.0062t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0679-0.0097t$	$t/q_t=0.0881+0.0060t$
20	150	125	$\log(q_{eq}-q_t)=2.0137-0.0089t$	$t/q_t=0.1669+0.0072t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=2.0169-0.0094t$	$t/q_t=0.1271+0.0070t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9731-0.0087t$	$t/q_t=0.1015+0.0069t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9708-0.0091t$	$t/q_t=0.0836+0.0067t$
20	150	150	$\log(q_{eq}-q_t)=1.9571-0.0091t$	$t/q_t=0.1751+0.0080t$
30			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9643-0.0094t$	$t/q_t=0.1443+0.0078t$
40			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9366-0.0090t$	$t/q_t=0.1194+0.0075t$
50			$\log(q_{eq}-q_t)=1.9407-0.0096t$	$t/q_t=0.0986+0.0073t$

Tablo 6.18. Çiğit küspesi ile 150 mg/L RB19 + 50-75-100-125-150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik model sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi; 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi; pH: 1.5).

Sıcaklık (°C)	RB19 (mg/L)	RY145 (mg/L)	E_A kJ/mol	q_{eq} (mg/g)	Kinetik model sabitleri					
					Yalancı I. mertebe				Yalancı II. mertebe	
					$q_{eq,hes}$ (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (dk ⁻¹)	R^2	$q_{eq,hes}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^4$ (g/mg dk)	R^2
20	150	50	14.01	179.4	167.3	18.19	0.999	200.8	1.54	0.990
30				185.0	159.0	18.42	0.999	201.6	1.97	0.994
40				192.3	158.1	19.35	0.999	208.3	2.32	0.996
50				200.4	150.5	18.42	0.999	212.8	2.63	0.997
20	150	75	13.49	161.7	157.7	21.65	0.999	180.5	1.87	0.991
30				167.7	145.3	20.96	0.993	182.8	2.34	0.994
40				174.3	140.2	20.73	0.996	187.3	2.73	0.996
50				180.9	134.3	20.50	0.991	191.9	3.14	0.997
20	150	100	13.02	141.9	123.7	20.73	0.995	156.3	2.48	0.992
30				147.6	122.7	21.42	0.997	159.5	3.04	0.995
40				152.7	115.6	20.96	0.991	162.6	3.56	0.997
50				157.8	116.9	22.34	0.997	166.7	4.09	0.998
20	150	125	13.78	126.9	103.2	20.50	0.990	138.3	3.13	0.994
30				132.9	104.0	21.65	0.992	142.1	3.90	0.996
40				138.0	93.99	20.04	0.979	145.6	4.65	0.998
50				143.7	93.50	20.96	0.985	150.4	5.29	0.998
20	150	150	10.20	114.9	90.59	20.96	0.978	124.8	3.67	0.994
30				120.3	92.11	21.65	0.985	129.0	4.16	0.996
40				125.1	86.42	20.73	0.967	132.8	4.75	0.997
50				130.2	87.24	22.11	0.977	137.0	5.40	0.998

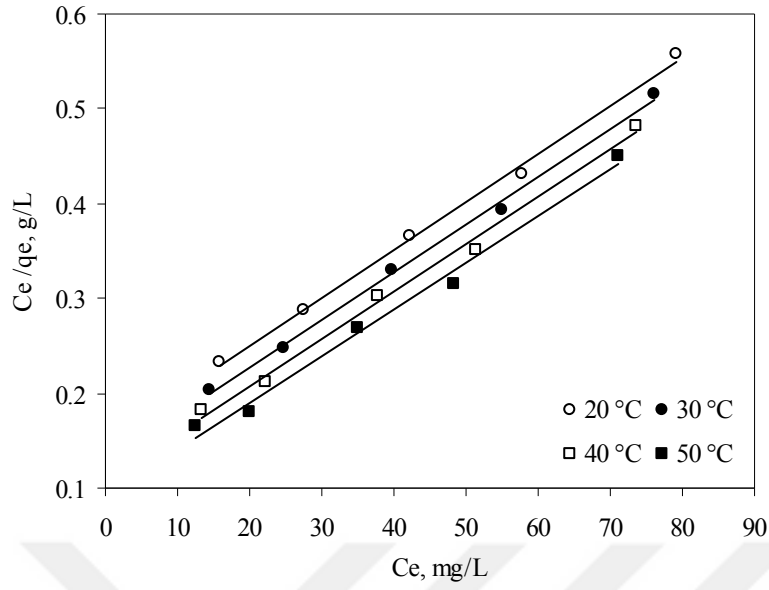
boyarmaddesinin adsorpsiyon işleminin yalancı II. derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görüldü.

Çiğit küspesi üzerine RB19+RY145 ikili karışımlarının adsorpsiyonunda elde edilen grafiklerden (Şekil 6.38-Şekil 6.49) de yararlanılarak lineer ve non-lineer Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabitler hesaplanmış ve Tablo 6.19-Tablo.24’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için hesaplanan değerlere bakıldığında adsorpsiyonun lineer Langmuir modeline daha iyi uyduğu anlaşılmaktadır. Tek bileşenli sistemde hesaplanan RB19 boyarmaddesi için q_{max} değerleri (Tablo 6.1) ile RB19+RY145 ikili karışımları için hesaplanan q_{max} değerlerine (Tablo 6.19-Tablo 6.24) bakıldığında q_{max} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buradan ikili karışımlarda RB19 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna, RY145 boyarmaddesinin ortamda bulunmasının azaltıcı yönde etki ettiği sonucuna varılabilir. Ayrıca ikili karışımlar için verilen tablolardan da görüldüğü üzere RY145 boyarmaddesinin konsantrasyonu arttıkça q_{max} değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.

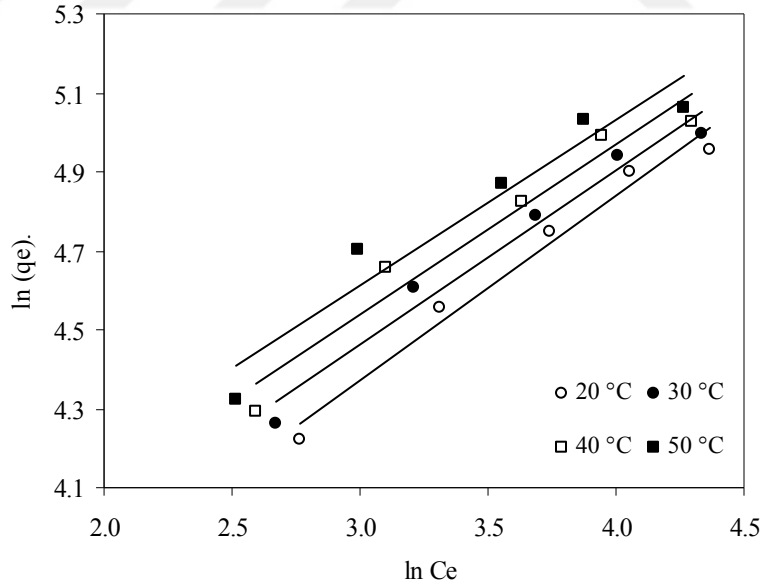
Çiğit küspesi üzerine RB19+RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) elde edilen Langmuir izoterm katsayısı kullanılarak R_L değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.25, Tablo 6.26 ve Tablo 6.27’de verilmiştir. İkili karışımlar için hesaplanan R_L değerleri, tek bileşenli adsorpsiyon sistemi için hesaplanan R_L değerlerinden büyük bulunmuştur. İlgili tablolardan da görüldüğü gibi R_L değerleri, $0 < R_L < 1$ aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyonun gerçekleşebilir.

Mahmoodi ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Direct Blue 78 ve Direct Red 31 boyarmaddeelrinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve izotermine incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır. Yaptıkları bu çalışmada Tempkin ve Freundlich izoterm modelleri için hesaplanan korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre izotermine Tempkin ve Freundlich izotermine uymadığını ancak Langmuir için hesapladıkları R^2 değerlerine göre adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varmışlardır (Mahmoodi vd., 2011).

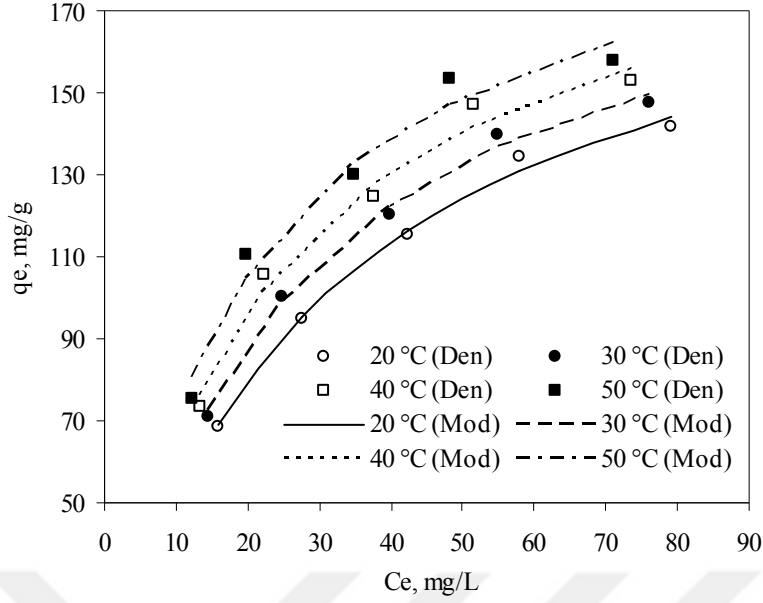
Mahmoodi yaptığı başka bir çalışmada da Acid Red 18 (AR18), Direct Green 6 (DG6) ve Direct Red 31 (DR31) boyaları ile çalışmıştır. Boyaların adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı II. derece kinetik model ile uyumlu olduğunu bulmuştur. Boya adsorpsiyonunun ise Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varmıştır.



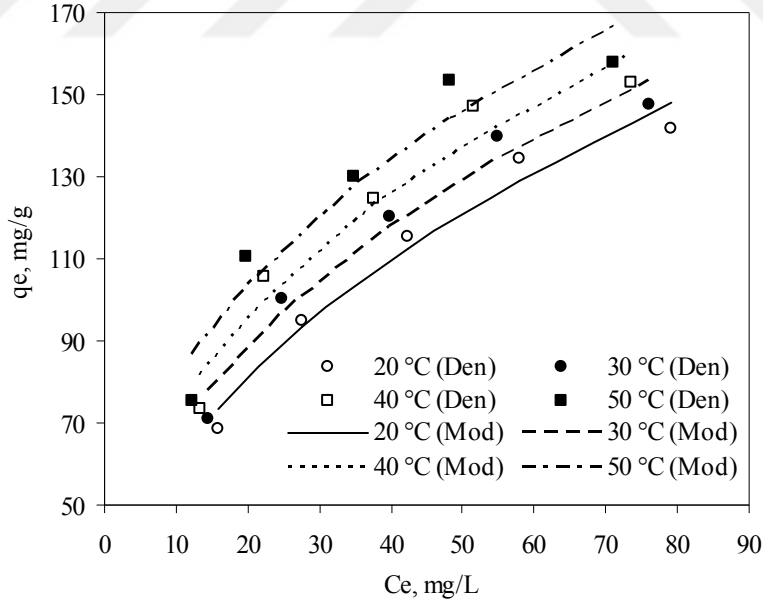
Şekil 6.38. Çiğit kütüğü ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit kütüğü, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.39. Çiğit kütüğü ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit kütüğü, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.40. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



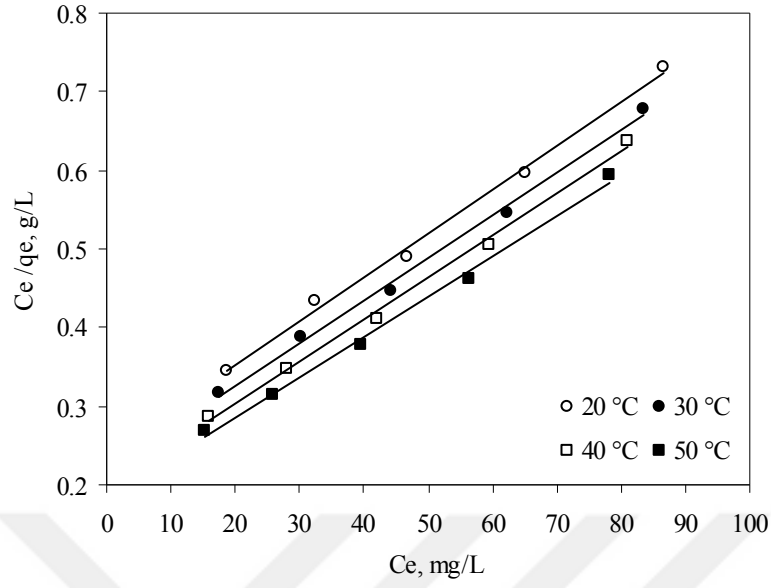
Şekil 6.41. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Tablo 6.19. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

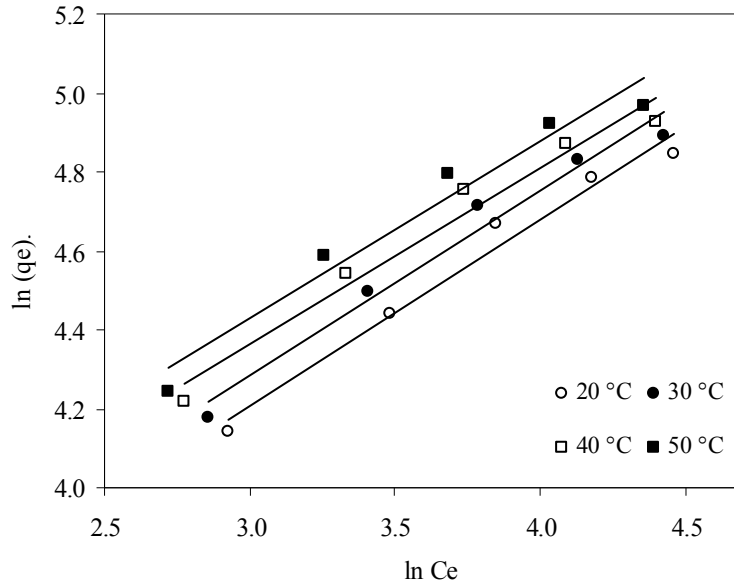
Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2
20	$q_{eq} = \frac{6.650C_{eq}}{1+0.0334C_{eq}}$	199.1	0.0334	0.9933	$C_{eq}/q_{eq}=0.00507C_{eq}+0.149$	197.2	0.0435	0.9969
30	$q_{eq} = \frac{7.908C_{eq}}{1+0.0397C_{eq}}$	199.2	0.0397	0.9941	$C_{eq}/q_{eq}=0.00505C_{eq}+0.126$	198.0	0.0504	0.9968
40	$q_{eq} = \frac{9.205C_{eq}}{1+0.0455C_{eq}}$	202.3	0.0455	0.9832	$C_{eq}/q_{eq}=0.00498C_{eq}+0.108$	200.8	0.0568	0.9926
50	$q_{eq} = \frac{10.74C_{eq}}{1+0.0522C_{eq}}$	205.7	0.0522	0.9731	$C_{eq}/q_{eq}=0.00492C_{eq}+0.092$	203.3	0.0647	0.9898

Tablo 6.20. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

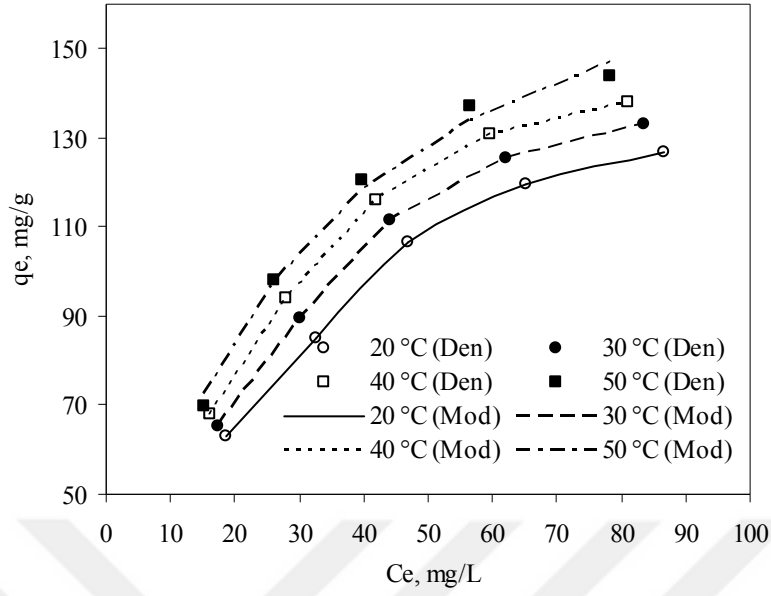
Sıcaklık (°C)	Non-lineer model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		n	K_f	R^2		n	K_f	R^2
20	$q_{eq}=22.09 C_{eq}^{1/2.299}$	2.299	22.09	0.9695	$\ln q_{eq}=0.465+2.2905 \ln C_{eq}$	2.152	19.70	0.9775
30	$q_{eq}=25.90 C_{eq}^{1/2.435}$	2.435	25.90	0.9664	$\ln q_{eq}=0.443+3.1319 \ln C_{eq}$	2.255	22.92	0.9696
40	$q_{eq}=29.50 C_{eq}^{1/2.543}$	2.543	29.50	0.9472	$\ln q_{eq}=0.431+3.2464 \ln C_{eq}$	2.322	25.70	0.9505
50	$q_{eq}=33.65 C_{eq}^{1/2.666}$	2.666	33.65	0.9246	$\ln q_{eq}=0.418+3.3583 \ln C_{eq}$	2.390	28.74	0.9267



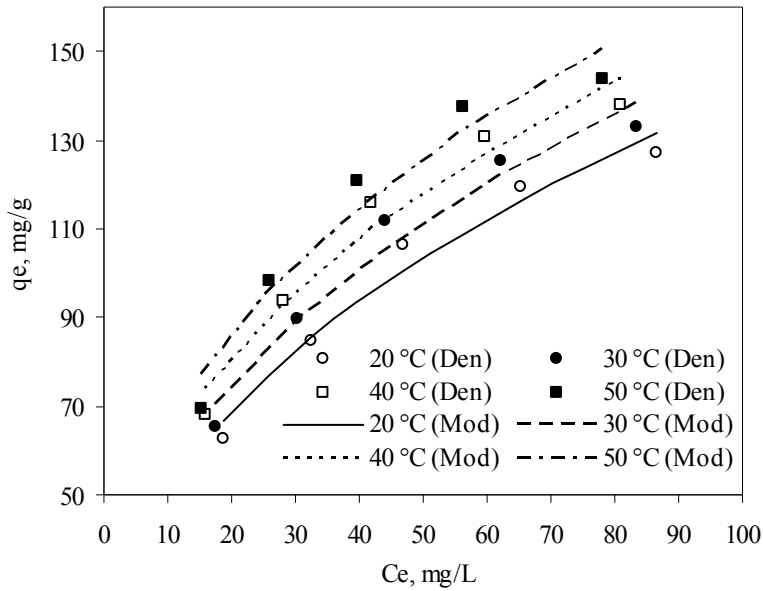
Şekil 6.42. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.43. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.44. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



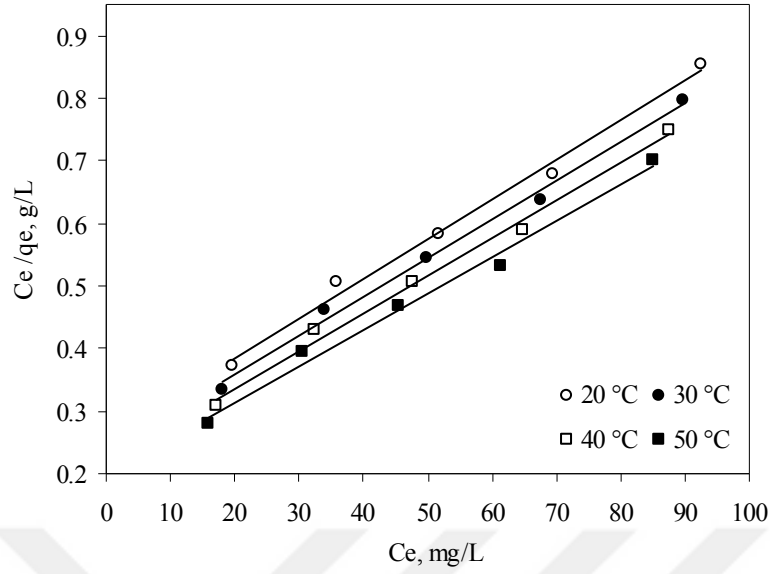
Şekil 6.45. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlinear Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Tablo 6.21. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

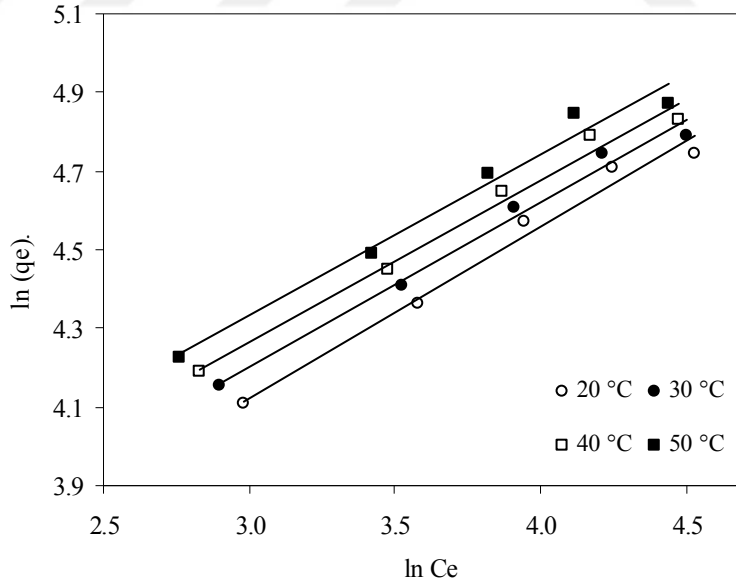
Sıcaklık (°C)	Non-linear model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2
20	$q_{eq} = \frac{5.189C_{eq}}{1+0.0287C_{eq}}$	180.8	0.0287	0.9927	$C_{eq}/q_{eq}=0.00557C_{eq}+0.191$	179.5	0.0291	0.9954
30	$q_{eq} = \frac{5.897C_{eq}}{1+0.0316C_{eq}}$	186.6	0.0316	0.9932	$C_{eq}/q_{eq}=0.00540C_{eq}+0.168$	185.2	0.0321	0.9959
40	$q_{eq} = \frac{6.835C_{eq}}{1+0.0363C_{eq}}$	188.3	0.0363	0.9945	$C_{eq}/q_{eq}=0.00536C_{eq}+0.145$	186.6	0.0370	0.9970
50	$q_{eq} = \frac{7.491C_{eq}}{1+0.0381C_{eq}}$	196.6	0.0381	0.9909	$C_{eq}/q_{eq}=0.00514C_{eq}+0.132$	194.6	0.0390	0.9948

Tablo 6.22. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

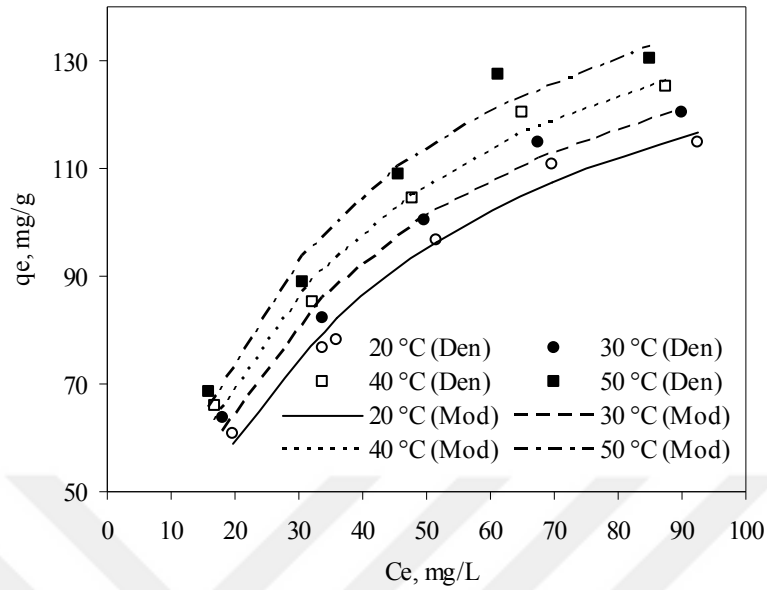
Sıcaklık (°C)	Non-linear model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		n	K_f	R^2		n	K_f	R^2
20	$q_{eq}=18.40 C_{eq}^{1/2.266}$	2.266	18.40	0.9688	$\ln q_{eq}=0.472+2.7909 \ln C_{eq}$	2.118	16.30	0.9761
30	$q_{eq}=20.58 C_{eq}^{1/2.322}$	2.322	20.58	0.9637	$\ln q_{eq}=0.466+2.8884 \ln C_{eq}$	2.147	17.96	0.9708
40	$q_{eq}=23.57 C_{eq}^{1/2.430}$	2.430	23.57	0.9625	$\ln q_{eq}=0.446+3.0273 \ln C_{eq}$	2.241	20.64	0.9689
50	$q_{eq}=25.26 C_{eq}^{1/2.440}$	2.440	25.26	0.9509	$\ln q_{eq}=0.451+3.0728 \ln C_{eq}$	2.216	21.60	0.9576



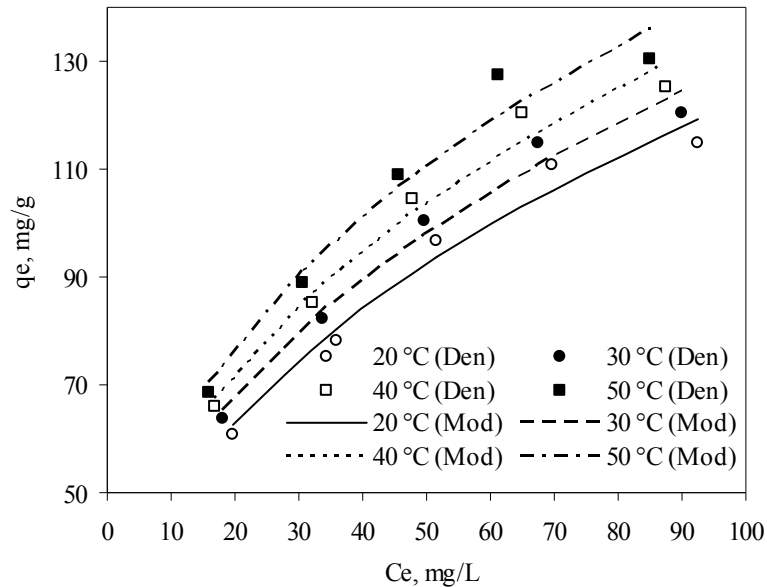
Şekil 6.46. Çiğit kütüphanesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit kütüphanesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.47. Çiğit kütüphanesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda RB19 boyarmaddesi için elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit kütüphanesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.48. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlineer Langmuir izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).



Şekil 6.49. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin nonlineer Freundlich izotermi için deneysel ve modelden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Tablo 6.23. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Langmuir izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Sıcaklık (°C)	Non-linear model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2		q_{max} (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2
20	$q_{eq} = \frac{4.751C_{eq}}{1+0.0299C_{eq}}$	158.9	0.0299	0.9836	$C_{eq}/q_{eq}=0.00634C_{eq}+0.209$	157.7	0.0304	0.9914
30	$q_{eq} = \frac{5.423C_{eq}}{1+0.0336C_{eq}}$	161.4	0.0336	0.9860	$C_{eq}/q_{eq}=0.00621C_{eq}+0.184$	161.0	0.0338	0.9939
40	$q_{eq} = \frac{5.994C_{eq}}{1+0.0360C_{eq}}$	166.5	0.0360	0.983	$C_{eq}/q_{eq}=0.00603C_{eq}+0.166$	165.8	0.0363	0.9928
50	$q_{eq} = \frac{6.687C_{eq}}{1+0.0387C_{eq}}$	172.8	0.0387	0.9752	$C_{eq}/q_{eq}=0.00583C_{eq}+0.148$	171.5	0.0395	0.9896

Tablo 6.24. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen lineer ve nonlinear Freundlich izotermi denklemleri ve sabitleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Sıcaklık (°C)	Non-linear model				Lineer model			
	Model eşitliği	Model sabitleri			Model eşitliği	Model sabitleri		
		n	K_f	R^2		n	K_f	R^2
20	$q_{eq}=17.97 C_{eq}^{1/2.391}$	2.391	17.97	0.9707	$\ln q_{eq}=0.436+2.8170 \ln C_{eq}$	2.292	16.73	0.9804
30	$q_{eq}=20.19 C_{eq}^{1/2.476}$	2.476	20.19	0.9796	$\ln q_{eq}=0.418+2.9514 \ln C_{eq}$	2.395	19.13	0.9866
40	$q_{eq}=21.87 C_{eq}^{1/2.513}$	2.513	21.87	0.9757	$\ln q_{eq}=0.412+3.0293 \ln C_{eq}$	2.426	20.68	0.9843
50	$q_{eq}=23.90 C_{eq}^{1/2.554}$	2.554	23.90	0.9620	$\ln q_{eq}=0.409+3.1061 \ln C_{eq}$	2.445	22.33	0.9843

Tablo 6.25. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri (Şartlar: 600 ml RY145RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
	R_L			
50	0.375	0.335	0.305	0.277
75	0.285	0.251	0.227	0.203
100	0.230	0.201	0.180	0.161
125	0.193	0.168	0.150	0.133
150	0.166	0.144	0.128	0.113

Tablo 6.26. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
	R_L			
50	0.411	0.388	0.355	0.344
75	0.317	0.297	0.269	0.259
100	0.258	0.240	0.216	0.208
125	0.218	0.202	0.181	0.174
150	0.189	0.174	0.155	0.149

Tablo 6.27. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan R_L değerleri (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
	R_L			
50	0.401	0.373	0.357	0.341
75	0.308	0.284	0.270	0.256
100	0.251	0.229	0.217	0.205
125	0.211	0.192	0.182	0.171
150	0.182	0.166	0.156	0.147

Maksimum adsorpsiyon kapasitelerini AR18, DG6 ve DR31 için sırasıyla 588, 333 ve 323 mg/g olarak hesaplamıştır (Mahmoodi, 2014).

Oladipo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çitosan esaslı hidrojel üzerine Erichrome Black T (EBT) ve Reactive Blue 2 (RB2) boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele, Langmuir izotermine ve partikül içi difüzyon modeline uyduğu sonucuna varmışlardır (Oladipo vd., 2015).

İki bileşenli adsorpsiyon çalışmasında konsantrasyon etkisinin incelendiği deneyler optimum pH 1.5 ve 0.5 g/L adsorbent miktarında ve 600 ml (300 ml RB19+300 ml RY145) çalışma hacminde yapılmıştır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu RB19 100-150 mg/L arasında sabit tutularak, başlangıç RY145 boyarmadde konsantrasyonu 50-150 mg/L arasında değiştirilmiştir. Örneğin; başlangıç RB19 konsantrasyonu 100 mg/L de sabit tutularak RY145 başlangıç konsantrasyonu 50-150 mg/L arasında değiştirilmiş ve deneyler yapılmıştır. Diğer deneyler benzer şekilde tekrarlanmıştır. Tekli sistemde olduğu gibi ikili karışım deneylerinde de konsantrasyon miktarları arttıkça % adsorplanan boyarmadde verimi azalmış fakat adsorplanan boyarmadde miktarında artış olmuştur. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarının farklı sıcaklıklarda 20, 30, 40 ve 50° de hesaplanan değerlerinin elde edildiği grafikler Şekil 6.23- Şekil 6.37 de verilmiştir.

Mahmoodi ve arkadaşları (2011) 'de yaptıkları çalışmada; Acid Green 25 ve Direct Red 23'ün ilk boya konsantrasyonunun tekli ve ikili sistemlerde boyarmaddelerin yüzdesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tekli ve ikili sistemlerde 25, 50, 75 ve 100 mg/L farklı boya konsantrasyonlarında 200 ml AG25 ve DR23'e çitosan (tekli ve çiftli boya sistemlerinde AG25 ve DR23 için 0.05 g) ilave etmiş ve bu deneyleri pH 2'de gerçekleştirmişlerdir. Hem tekli hem de ikili boyarmadde sistemleri için, denge kapasitesi, başlangıç konsantrasyonlarında bir artış ile azaldığını ifade etmişlerdir. Tekli ve ikili boyama sistemlerinde çitosana adsorbe edilen boya miktarı, adsorban miktarı sabit tutulduğu takdirde çözeltinin başlangıçtaki boya konsantrasyonunda bir artış ile arttığı gözlenmiştir. Bunun nedenini, konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artışın başlangıçtaki daha yüksek boya konsantrasyonuna bağlı olması ile açıklamıştır. Düşük başlangıç konsantrasyonunda, boyaların çitosan tarafından adsorbe edilmesi hızlı ve dengeye çok çabuk ulaşır. Sabit adsorbent dozajında, adsorbe edilen miktar, artan konsantrasyon ile artmıştır, ancak adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır (Chiou ve Li, 2003; Chatterjee vd., 2005; Crini vd., 2008; Mahmoodi vd., 2011; Mahmoodi, 2014).

6.8.2. İki Bileşenli Sistemde Termodinamik Parametreler

Çiğit küspesi ile RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin iki bileşenli sistemde adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada proses entalpisini (ΔH^0), serbest enerji değişimini (ΔG^0) ve entropi değişimini (ΔS^0) hesaplamak için Tablo 6.19, Tablo 6.21, Tablo 6.23’de verilen Langmuir izoterm sabiti olan K_a değerleri kullanılmıştır. Bu tablolar kullanılarak elde edilen ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri Tablo 6.28, Tablo 6.29 ve Tablo 6.30’da verilmiştir. İlgili tablolardan da görüldüğü üzere ΔG^0 ’nin negatif değerlerinin artan sıcaklıkla birlikte artması ve ΔH^0 ’ın pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder.

Tek bileşenli sistem için hesaplanan ΔG^0 ve ΔS^0 değerlerine bakıldığında (Tablo 6.11) çift bileşenli karışım deneyleri için hesaplanan ΔG^0 ve ΔS^0 değerlerinden (Tablo 6.28, Tablo 6.29 ve Tablo 6.30) yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca RB19 boyarmaddesi için hesaplanan ΔH^0 değerinin (20.10 kJ/mol) olduğu, iki bileşenli sistem için hesaplanan ΔH^0 değerleri (11.62, 7.80 ve 6.65) ise artan RY145 boyarmaddesinin konsantrasyonuna göre azalmaktadır.

Oladipo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada termodinamik parametreleri hesaplamıştır. Çitosan esaslı hidrojel üzerine Erichrome Black T (EBT) ve Reactive Blue 2 (RB2) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen değerlerden ΔH^0 ’ın pozitif değerleri ve ΔG^0 ’nin negatif değerlerine göre adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği sonucunu çıkarmışlardır. Sıcaklık arttıkça, ΔG^0 ’nin negatif değeri artmıştır yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu ve uygulanabilirliğinin olduğunu destekler niteliktedir (Gusmao vd., 2013; Mahmoodi, 2011; Oladipo ve Gazi, 2014; Oladipo vd., 2015).

İkili karışımda EBT ve RB2’nin giderilmesi için hesaplanan ΔH^0 ve ΔG^0 değerleri tekli sistemde hesaplanan ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu boya anyonlarının çitosan esaslı hidrojel üzerine adsorbe edilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğunu ve çitosan esaslı hidrojel çözelti arayüzünde daha düzensiz bir şekilde olduğunu destekler. Bunun nedeni olarak rekabet eden türlerin varlığı olabilir (Ho vd., 2005; Li, 2010; Xu vd., 2013)

Tablo 6.28. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 100 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Sıcaklık (°C)	K_a (L/mg)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
20	0.0334	24.24	0.1224	11.62
30	0.0397	25.50	0.1225	
40	0.0455	26.69	0.1224	
50	0.0522	27.92	0.1224	

Tablo 6.29. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 125 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Sıcaklık (°C)	K_a (L/mg)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
20	0.0287	23.87	0.1081	7.80
30	0.0316	24.92	0.1080	
40	0.0363	26.11	0.1083	
50	0.0381	27.07	0.1080	

Tablo 6.30. Çiğit küspesi ile 50-75-100-125-150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145 boyarmadde karışımlarının adsorpsiyonuna ilişkin farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi katsayıları kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler (Şartlar: 600 ml RB19 + RY145 boyarmadde çözeltisi, 0.5 g/L dozunda ve -50+100 mesh boyutunda çiğit küspesi, pH: 1.5, temas süresi: 300 dk).

Sıcaklık (°C)	K_a (L/mg)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
20	0.0299	23.97	0.1045	6.65
30	0.0336	25.08	0.1047	
40	0.0360	26.09	0.1046	
50	0.0387	27.11	0.1045	

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tarımsal bir ürün olan pamuğun endüstriyel olarak işlenmesi sonucu elde edilen pamuk yağının yanı sıra açığa çıkan ve ekonomik değeri oldukça düşük olan pamuk yağı küspesi (çiğit) kullanılarak C.I. Reactive Blue 19 ve C.I. Reactive Yellow 145 boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması prosesi üzerine etki eden faktörlerin araştırıldığı bu çalışmada aşağıda verilen genel sonuçlar çıkarılmıştır

1. Adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden birinin çözelti pH'ı olduğu sonucuna varılmıştır. Boyarmaddelerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, pH 1.1- 4.0 aralığında altı farklı değerde incelenmiştir. Anyonik karakterli RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin çiğit küspesi ile adsorpsiyonunda en verimli giderimin düşük pH değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Her iki boyarmadde için optimum pH 1.5 olarak belirlenmiştir.

2. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, her iki boyarmadde için adsorpsiyon veriminin sıcaklığın arttırılmasıyla çok fazla olmamakla birlikte arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler yalancı I. ve yalancı II. derece kinetik modellere uygulanarak her bir boyarmadde için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri bulunmuştur. Yalancı II. derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayılarının 1'e oldukça yakın değerler olduğu görülmüştür. Aynı zamanda doğru denklemlerinden yararlanılarak hesaplanan teorik $q_{den,hes}$ değerleri de deneysel q_{den} değerlerine oldukça yakın bulunmuştur. Bu durum her iki boyarmadde için de elde edilen deneysel verilerin yalancı II. derece kinetik modele daha iyi uyduğunu desteklemektedir. Adsorpsiyon veriminin ve yalancı II. derece adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklıkla artması, her iki boyarmaddenin çiğit küspesine adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

3. Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L konsantrasyon değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Her iki boyarmadde için boyarmadde konsantrasyonunun arttırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi tarafından

adsorplanan boyarmadde miktarının ise arttığı gözlenmiştir. 50 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda RB19 ve RY145 boyarmaddeleri için sırasıyla yaklaşık % 98.60 ve % 94.70 giderim veriminin olduğu hesaplanmıştır.

4. Adsorpsiyon verimine adsorbent dozunun etkisinin incelendiği deneylerde, kullanılan çığit küspesinin dozunun arttırılmasıyla (0.25 g/L-1.25 g/L) RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin adsorplanma yüzdesinin arttığı görülmüştür.

5. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu 75 ile 300 mg/L arasında değişen RB19 ve RY145 boyarmadde çözeltileri 0.5 g/L dozunda çığit küspesi kullanılarak 20, 30, 40 ve 50 °C sabit sıcaklıkta 300 dk temas süresinde incelenmiştir. Her iki boyarmaddeye ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Langmuir izoterminde Freundlich izoterminden daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} 'ın değerleri 20, 30, 40 ve 50 °C'de RB19 için sırasıyla 194.3, 219.2, 240.8 ve 256.7 mg/g, RY145 için 180.2, 191.4, 204.5 ve 214.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hem q_{max} 'ın hem de Langmuir sabiti K_a 'nın değerinin sıcaklıkla artması dengenin adsorpsiyon yönüne kaydığını gösterir. Freundlich sabiti K_f 'nin değerlerinde de her iki boyarmadde için artma olduğu görülmüştür. Prosesin entalpi değişimi incelenen sıcaklık aralığında RB19 için 20.10 kJ/mol, RY145 için 12.50 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişimi her iki boyarmadde için prosesin endotermik olduğunu destekler niteliktedir. Proses için hesaplanan serbest enerji değişimi her iki boyarmadde için negatif işaretlidir ve buna bağlı olarak entropi değişiminin pozitif işaretli olduğu görülmüştür. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini ifade etmektedir.

6. İki bileşenli karışım deneylerinin incelendiği kısımda:

Sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun incelendiği deneylerde, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı II. derece kinetik model ile uyum sağladığı görülmüştür. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ise tek bileşenli sistemde olduğu gibi başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarları arttıkça % adsorplanan boyarmadde verimi azalmıştır.

İzoterm çalışmaları için, 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre Langmuir izoterm modeli ile iyi uyum sağladığı görülmüştür. Tek

bileşenli sistem için hesaplanan $q_{\max}$ değerleri, iki bileşenli sistem için hesaplanan $q_{\max}$ değerlerinden büyüktür.

Termodinamik parametrelerin incelendiği bölümde ise ΔH° değerleri sırasıyla 11.62, 7.80 ve 6.65 olarak hesaplanmıştır. ΔG° 'nin de negatif değerleri artan sıcaklığa göre artmakta fakat artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna göre azalmaktadır. Tek bileşenli sistem için hesaplanan ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerlerinin, iki bileşenli sistem için hesaplanan ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, çığit küspesi kullanılarak sulu çözeltilerden RB19 ve RY145 boyarmaddelerinin tekli ve ikili sistemlerden uzaklaştırılmasında kullanılabileceği söylenebilir. İzoterm eğrilerinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerine bakıldığında, bu çalışmada kullanılan adsorbentin etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan adsorbentin (çığit küspesinin) herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmaksızın elde edilmesi proses maliyeti açısından da bir avantaj olarak görülmüştür.

7.1. Öneriler

1. Tekstil atık sularının genellikle birden fazla boyarmadde içerdiği bilinmektedir. Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen bu çalışmanın endüstriyel bir atık su arıtım prosesine dönüştürülmesi amacıyla çığit küspesinin boyarmadde karışımı içeren ortamlarda adsorpsiyonu kesikli ve sürekli düzende çalışan tepkime kaplarında incelenebilir.
2. Çığit küspesi üzerine adsorplanan boyarmadde moleküllerinin geri kazanımı konusu üzerinde durulabilir. Bunun için ortam parametrelerinin desorpsiyon hızına etkileri araştırılabilir.

8. KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., 2004, Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, Chemical Engineering Journal 106, 73-81.

Akar, S.T., Akar, T. ve Cabuk, A., 2009, Decolorization of a Textile Dye, Reactive Red 198 (Rr198), by *Aspergillus Parasiticus* Fungal Biosorbent, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 399-405.

Akın, A. B. 2006, Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Ankara.

Akırmak, E., 2010, Tarımsal Atık Şeker Pancarı Küspesi ile Sürekli Çalışan Dolgulu Kolonda Tekli ve İkili Boyarmadde ve Metal Gideriminin İncelenmesi, Yük. Lis. Tezi, Hacettepe Üni. Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara.

Akkaya, G., Özer, A., 2005, Biosorption Of Acid Red 274 (Ar 274) On *Dicranella Varia*: Determination Of Equilibrium And Kinetic Model Parameters, Process Biochemistry, 40: 3559- 3568.

Akkuş, B., 2007, Atık Suların Arıtımında Uygun Adsorban Seçimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aksakal, O., Uzun, H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L., Journal of Hazardous Materials, 181, 666-672.

Aksu, Z., Tecer, S., 2004, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, Process Biochemistry 40 (2005) 1347–1361

Aksu Z., 2005, Application Of Biosorption For The Removal Of Organic Pollutants, a Review, Process Biochemistry, 40, 997-1026.

Aksu, Z., İsoğlu, I.A., 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 418-430.

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M, Allen, S., 2005, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 6-13.

Ali, I. ve Gupta, V. K., 2007, Advances in water treatment by adsorption technology, *Nat. Protocols*, 1, 2661–2667.

Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A., 2003, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource Technology*, 88: 143-152.

Amin, N.K., 2008, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination*, 223, 152-161.

Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S., 2005, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288: 371-376.

Arıcı, Y., 2000, Tekstil Endüstrisinde reaktif boyar maddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.

Asgher, M. and Bhatti, H.N., 2010, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering*, 36, 1660-1665.

Atar, N. ve Olgun, A., 2007, Removal of Acid Blue 062 on Aqueous solution Using Calcinated Colemanite ore Waste, *J. Hazard. Mater.*, 146, 171–179.

Atar, N. ve Olgun, A., 2009, Removal of Basic and Acid Dyes From aqueous Solutions by a Waste Containing Boron Impurity, *Desalination*, 249, 109–115.

Atar, N., 2012, Sulu Çözeltilerden Anyonik Tekstil Boyarmaddelerin, Fosfatın ve Nitratin Bor Endüstri Atığı Kullanarak Kesikli ve Sürekli Sistemlerde Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kütahya.

Ateş, A., 2006, Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Attia, A. A., Girgis, S. B., Fathy, N. A., 2008, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. Dyes Pigments. 76, 282–289

Ayar, E., 2009, Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorbsiyon ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review, Bioresource Technology, 58, 217-227.

Baran, E., 2012, Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, kimya Anabilim Dalı, Kilis.

Başer, İ., 1988, Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Yayın No: 634, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 13, İstanbul.

Başer, İ., İnancıcı, Y., 1990, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul.

Bereket, G., Aroğuz, A. Z., Özel, M. Z., 1997, Removal of Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) , and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, Journal of Colloid and Interface Science, 187, 338–343.

Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, No: 2735, 787-815.

Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya Kitabı, İstanbul Cilt II, İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-204-7, İ.Ü.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 114–131.

Brädl, H. B., 2004, Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soil Constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 1–18.

Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., 2000, Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite, *Applied Clay Science*, 16, 45–57.

Chatterjee D, Ruj B, Mahata A., 2001, Adsorption and photocatalysis of colour removal from waste water using flyash and sunlight. *Catalysis Communications* 2: 113-117.

Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K., 2005, Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 30–35.

Chen Y, Lin H, Liu C, Cheng C, Lee M., 2001, Solubilities of disperse dyes of Blue 79, red 153 and yellow 119 in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 21(1): 1-9.

Chen, A.H., Chen, S.M., 2009, Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1111–1121

Chiou, M.S., Li, H.Y., 2003, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 50 (2003) 1095–1105.

Clarke, E.A. and Anliker R., 1980, Organic Dyes and Pigments, In:Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, Vol. 3, Part A, Springer-Verlang, New York, p.181-215.

Crini G., 2003,Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodedextrin polymer Centtre de Spectrometre de Franche-Camte, CR 3103 16 Route de Gray, 25000 Besançon France.

Crini, G., Badot, P.M., 2008, Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal From Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: a Review of Recent Literature, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 399–447.

Çiçek, F., .Özer, D., Özer, A. and Özer, A., 2007. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, Journal of Hazardous Materials, 146, 408-416.

Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. ve Tizpar, A., 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method, Separation and Purification Technology, 31, 153-162.

Demirbaş, Ö., Alkan, M., and Doğan, M., 2002. The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material, Adsorption, 8, 341-349.

Dikmen S., 2007, HDTMA-Zeolitinin Hazırlanması ve Sulu Çözeltiden Nitrat Adsorpsiyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora tezi), Eskişehir.

Dimitrova, S. V., Mehandgiev, D. R., 1998, Lead Removal from Aqueous Solutions by Granulated Blast-Furnace Slag, Wat. Res., Vol. 32. No. 11, pp. 3289-3292.

Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M. ve Kara, S., 2008. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, 150, 737-746.

Doğan, M., ve Alkan, M., 2003, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere 50, 517-528.

Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., 2007, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes Pigments. 75, 701–713.

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresearch Technology*, 98, 2369-2385.

Dulman, V. ve Cucu-Man, S.M., 2009. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457-1464.

Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004, The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.

Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat, R., 2005, The removal of textile dyes by diatomite earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 282: 314-319.

Eren, Z., 2002, Tekstil boyarmaddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Fırat B., 2007, Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü.

Fiorentin, L.D., Trigueros, D.E.G., Modenes, A.N., Espinoza-Quinones, F.R., Pereira, N.C., Barros, S.T.D. and Santos, O.A.A., 2010, Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, 163, 68-77.

Forgacs, E., Cserh'ati, T., Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters (a review). *Environ. Int.* 30,953–971.

Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., 2010, Biosorption of Acid Yellow 17 from Aqueous Solution by Non-Living Aerobic Granular Sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 215–225.

Gerdan, G., 2006 , Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Gezen, M.C. 2007. Tekstil boyarmaddelerinin incelenmesi, Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi, 169, 32-33.

Ghoreishi, S.M. ve Haghighi, R., 2003. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, Chemical Engineering Journal, 95, 163-169.

Giergiczny, Z., Krol, A., 2008, Immobilization of Heavy Metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the Mineral Additions Containing Concrete Composites, Journal of Hazardous Materials, 160, 247-255.

Gong, R.M., Li, M., Yang, C., Sun, Y.Z. and Chen, J., 2005, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, Journal of Hazardous Materials, 121, 247-250.

Gök, Ö., Özcan, A.S., Özcan A., 2010, Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, Applied Surface Science 256 5439–5443.

Gregory, A.R., Elliot, S., Kluge, P., 1991. Ames testing of direct black 3B parallel carcinogenicity. J. Appl. Toxicol. 1, 308–313.

Gupta, V.K., Ali, I., Suhas, Mohan, D., 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using lowcost adsorbents. J. Colloid Interf. Sci. 265, 257–264.

Gupta, V.K., Mittal, A., Gajbe, V., 2005, Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. J. Colloid Int. Sci. 284, 89–98.

Gupta, V. K. Suhas, 2009, Application of low cost adsorbents for dyeremoval - A review. J. Environ. Manag., 90, 2313–2342.

Gusmao, K.A.G., Gurgel, L.V.A., Melo, T.M.S., Gil, L.F., 2013, Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. J. Environ. Manag. 118, 135–143.

Glnaz, O., Kaya, A., Dner, S., 2006, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, Journal of Hazardous Materials, B134: 190-196.

Grbz, M.G., 2006, Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının Enteromorpha prolifera' ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin ni. Fen Bilimleri Ens. Kimya Mhendislięi ABD, Mersin.

Han, R.P., Wang, Y.F., Han, P., Shi, J., Yang, J., Lu, Y.S., 2006, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, J. Hazard. Mater., in press [epub ahead print, Available online 4 April 2006.

Han, Z.X., Zhu, Z., Wu, D.D., Wu, J. ve Liu, Y.R., 2014, Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue Dye Solutions on Natural Sepiolite, Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 44, 140 147.

Ho, Y.S., Mackay, G., 1999, Pseudo Second Order model for sorption proses. Process Biochemistry 34, 451-465.

Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M., 2005, Removal of Basic Dye from Aqueous Solution Using Tree fern as a Biosorbent. ProcessBiochem. 40, 119–124.

Hu, T., 1996, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, Wat. Sci. Tech, 34, 89-101.

Joshi, M. ve Purwar, R., 2004, Developments in New Processes for Colour Removal from Effluent, Rev. Prog. Color, 34, 58–71.

Juang R.-S., Tseng R.-L., Wu F.-C. and Lee S.-H., 1997, Adsorption behaviour of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan, J. Chem. Technol. Biotechnol., 70, 391-399.

Jumasiah, A., Chuah, T.G, Gimbon, J., Choong, T.S.Y., Azni, I., 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies, Desalination, 186: 57-64.

Kalkan, N. A., Aksoy, S., Aksoy, E. A., Hasirci, N., 2012, Adsorption of Reactive Yellow 145 onto Chitosan Coated Magnetite Nanoparticles, Journal of Applied Polymer Science, 124: 576-584.

Kaoser, S., Barrington, S., Elektorowicz, M., Wang, L., 2005, Effect of Pb and Cd on Cu Adsorption by Sand– Bentonite Liners, Can. J. Civ. Eng., 32, 241–249.

Kapdan, I. ve Kargı, F., 1998. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences, 24:161-169

Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 84s.

Kertmen, M., 2006, Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Kıvanç, B., 2011, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans tezi), Eskişehir.

Kim, T.H., Park, C., Yang, J., Kim, S., 2004, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B112: 95-103.

Kim, T.H., Park, C.ve Kim, S., 2005. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *Journal of Cleaner Production*, 13, 779-786.

Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt: 7, Sayı: 1, Bursa, 47-55.

Kumar M.N.V.R., Sridhar ,T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998, Trends in Colour Removal in Textile Mill Effluents, *Colourage*, 40, 25–34.

Lambert, S. D., Graham, N. J. D., Sollars, C. J., and Fowler, G. D., 1997, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Tech.*, 36, 173-180.

Lee, C. K., Low, K.S. and Gan, P. Y., 1999, Removal of some organic dyes by acid-treated spent bleaching earth, *Process. Biochem.*, 34, 451-465.

Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W.G. and Moon, H., 2006. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.

Li, S., 2010, Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose. *Bioresour. Technol.* 101, 2197–2202.

Lin, S.H. ve Peng, C.F., 1994, Treatment Of Textile Wastewater By Electrochemical Method, *Water Research*, 28, No:2, 277-282.

Lisi, R. D., Lazzara, G., Milioto, S., Muratore, N., 2007, Adsorption of a dye on clay and sand. Use of cyclodextrins as solubility-enhancement agents. *Chemosphere*. 69, 11–20.

Mahmoodi, N. M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H., 2010, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, DES-10205; No of Pages 9.

Mahmoodi, N.M., Salehi, R. and Arami, M., 2011, Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies, Desalination, 272, 187-195.

Mahmoodi, N.M., 2011, Equilibrium, kinetic and thermodynamic of dye removal using alginate from binary system. J. Chem.Eng. Data 56, 2802–2811.

Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H., 2011, Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Chitosan in Binary Systems Science Direct Desalination 267 (2011) 64–72

Mahmoodi, N.M., 2014, Synthesis of Core–Shell Magnetic Adsorbent Nanoparticle and Selectivity Analysis for Binary System Dye Removal, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 2050–2058.

Malik, P.K., 2003, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments, 56, 239-249.

Malkoç E., 2005, Farklı Adsorbent Türleri ile Atıksulardan Metal Katyonlarının Giderimi ve Modellenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.

McKay, G., 1979, Waste Colour Removal From Textile Effluents. Am. Dyes. Rep. 68: 29- 36

McKay, G., Otterburn, M.S., Aga, D.A., 1985. Fullers earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs, equilibrium and rate constants. Water Air Soil Pollut. 24, 307–322.

McKay, G., Al Duri, B., 1989, Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. Chemical Engineering Journal 41, 9–23.

Meehan, C., I. Banat, M., McMullan, G., Nigam, P., Smyth, F. And Marchant, R.,2000, Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3, *Environment International*, 26, 75-79.

Mittal, A., Krishnan, L., Gupta, 2005, V. K. Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya. *Sep. Purif. Technol.* 43, 125–133.

Mittal, A., 2006, Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B128: 233-239.

Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R.A. and Arami, M., 2010. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 651-657.

Mohan, S.V., Rao, N.C., Prasad, K.K. ve Karthikeyan, J., 2002. Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (Azo) dye effluents using *Spirogyra* species, *Waste Management*, 22, 575-582.

Nas, M.Z., 2006, *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gebze.

Nataraj, S.K., Hosamani, K.M. and Aminabhavi, T.M., 2009, Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, *Desalination*, 249, 12-17.

Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P., 2008 , Kinetic Sorption Modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr Ions to Pine Bark and Blast Furnace Slag by Using Batch Experiments, *Bioresource Technology*, 99 1571–1577.

Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S., 2004, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270: 255-261.

Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000, Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dyeadsorbed Agricultural Residues. *Bioresour. Technol.* 72: 219-226.

Oladipo, A.A., Gazi, M., 2014, Nickel removal from aqueoussolutions by alginate-based composite beads: centralcomposite design and artificial neural network modelling. *J. Water Process Eng.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>.

Oladipo, A.A., Gazi, M., Yılmaz, E., 2015, Single and binary adsorption of azo and anthraquinone dyes by chitosan-based hydrogel: Selectivity factor and Box-Behnken process design, *Chemical Engineering Research and Design* 104 (2015) 264–279.

O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002, Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 31: 456-463.

O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S., 2000, Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology*, 53, 249-254.

Öner , O. ve Çelik, A., 2011, Investigation of Some Pollution Parameters in Water and Sediment Samples. Collected From the Lower Gediz River Basin. *Ekoloji* 20(78): 48-52.

Özcan Y., 1978, *Tekstil elyaf boyama tekniği*, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.

Özacar, M., Şengil, İ.A., 2003, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B98: 211-224.

Özacar, M. ve Şengil, A. I., 2005, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Biores. Technol.* 96, 791–795.

Pala A., 2006, *Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., 2007, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.

Patel R., Suresh S., 2008, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresource Technology* 99 (2008) 51–58.

Rahman, I.A., Saad, B., Shaidan, S., Rizal, E.S.S., 2005. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process. *Bioresource Technol.* 96, 1578–1583.

Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P.A., Palanivel, M., Kalaiselvi, K., 2002, Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. *Mutation Research*, 517, 29-37.

Rauf, M. A., Shehadi, I. A., Hassan, W. W., 2007, Studies on the removal of neutral red on sand from aqueous solution and its kinetic behaviour. *Dyes Pigments*. 75, 723–726.

Ruthven, D.M., 1984, *Principles Of Adsorption And Adsorption Process*, John Wiley And Sons, Newyork, 57-68.

Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2005, Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 36-42.

Santhy, K. and Selvapathy, P., 2006. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology*, 97, 1329-1336.

Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-659.

Sarıkaya, Y., 1997, *Fizikokimya Problem Çözümleri*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 2. Baskı, 97573131114.

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P.R., Subburaam C.V., 2006, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technology* 97 (2006) 1618–1625.

Shen, D. Z., Fan, J. X., Zhou, W. Z., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Kang, Q., 2009, Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organobentonite from single and multisolute systems. *J. Hazard. Mater.* 172, 99–107.

Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J.J., Goncalves, I. and Ferreira-Dias, S., 2004, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*, 40, 309-315.

Sumathi S. and Manju BS., 2000, Uptake of Reactive Textile Dyes by *Aspergillus foetidus*, *Enzyme Microbiol. Technol.*, 27-347.

Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., 2004, Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Journal of Chemical Engineering*, 99, 169-176.

Sülkü, A.S., 2012, Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Şeker, A., 2007, Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, s. 24-38, Gebze.

Thangamani, K.S., Sathishkumar, M., Sameena, Y., Vennilamani, N., Kadirvelu, K., Pattabhi, S., Yun, S.E., 2007, Utilization of modified silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 98, 1265–1269.

Turgay, O., Ersoz, G., Atalay, S., Forss, J. and Welander, U., 2011. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, *Separation and Purification Technology*, 79, 26-33.

Ucun, H., 2001, Sarı Çam (Pinus Sylvestris) Kozalağı Biyoması Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 54 S.

Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 1987, Fifth Edition, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11.

Uzun, İ., 2006, Kinetics Of The Adsorption Of Reactive Dyes By Chitosan, Dyes And Pigments, 70: 76-83.

Üstün, G.E., 2011, The assessment of Heavy Metal Contamination in the Waters of the Nilufer Stream in Bursa. Ekoloji 20(81): 61-66.

Vadivelan, V., Vasanth Kumar, K., 2005, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, J. Colloid Interf. Sci. 286 (2005) 90–100.

Yakartepe, M., 1998, Genel Tekstil Terbiyesi, Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, 12, 520-600.

Yang, C.L., McGarrah, J., 2005, Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, Journal of Hazardous Materials, B127: 40-47.

Yıldız, N., 2002, T.C. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, 20020745011 18.11.2002 /18.6.2004 Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Ankara.

Yılmaz, K., 2010, Tekstil Endüstrisi Atıksularının Magnezyum Flokülasyonu İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000, The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. Journal of Hazardous Materials 80, 33-42.

Yu, Y., Zhuang, Y.Y., Wang, Z.H., Qiu, M.Q., 2004, Adsorption of water- soluble dyes onto modified resin, *Chemosphere*, 54: 425-430.

Zengin, ACA., Crudu, M., Maier, SS., Deselnicu, V., Albu, L., Gülümser, G., Bitlisli, BO., Başaran, B., Mutlu, MM., 2012, Eco-leather: Chromium-free leather production using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers. *Ekoloji* 21 (82): 17-25.

Wang, S.B., Boyjoo, Y., Choueib, A. and Zhu, Z.H., 2005, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Research*, 39, 129-138.

Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q.B., Yu, H.Q., 2006. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Sep. Purif. Technol.* 50, 1–7.

Wang, Bao-E., Hu, Y.Y., Xie, L., Peng, K., 2007, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology* 99 (2008) 794–800.

Wang, S., Peng, Y., 2010, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.

Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut.* 125 (2003) 385– 392.

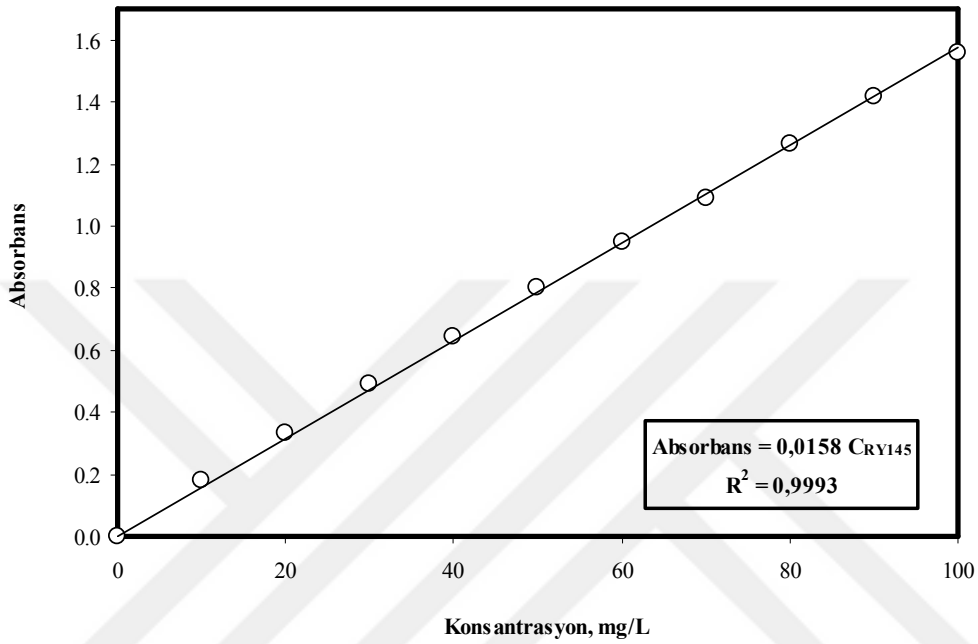
Webber, T.W., Chakkravorti, R.K. , 1974, Pore and Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers. *Alche Journal* 20, 228–238.

Weisburger, J.H., 2002, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, (506-507), 9–20.

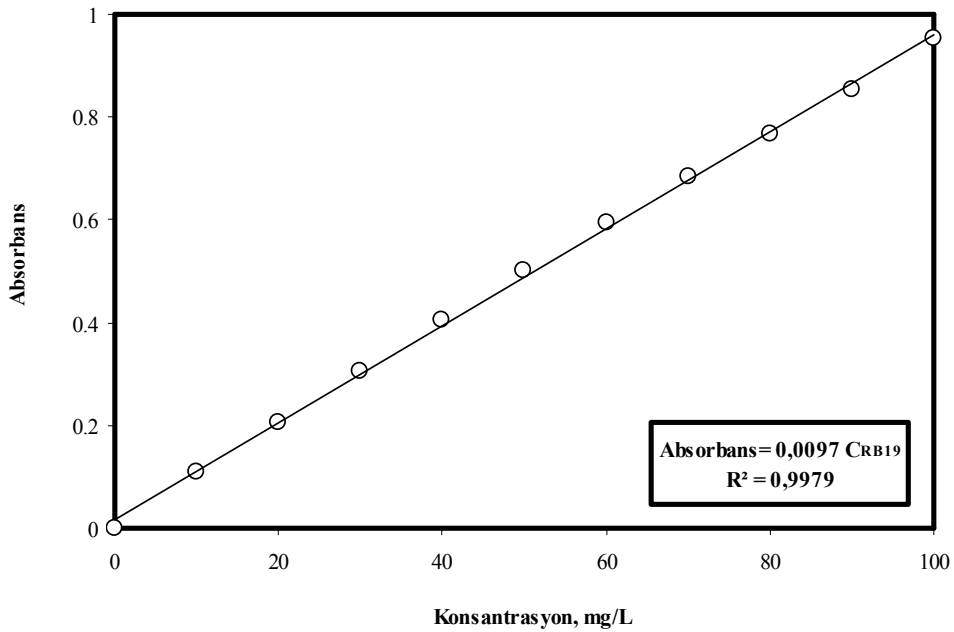
Xu, H., Chen, Y., Huang, H., Liu, Y., Yang, Z., 2013, Removal of lead(II) and cadmium (II) from aqueous solutions using spent *Agaricus bisporus*. *Can. J. Chem. Eng.* 91, 421–431.

9. EKLER

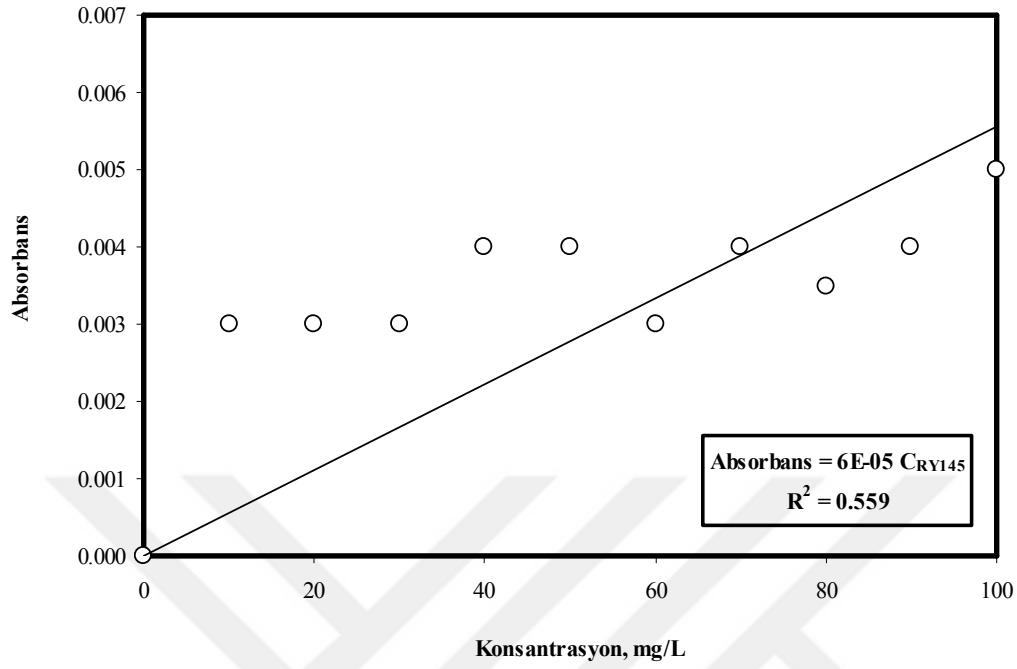
EK.1. Reactive Blue 19 ve Reactive Yellow 145 Boyarmaddelerinin Analizi için Çalışma Doğruları



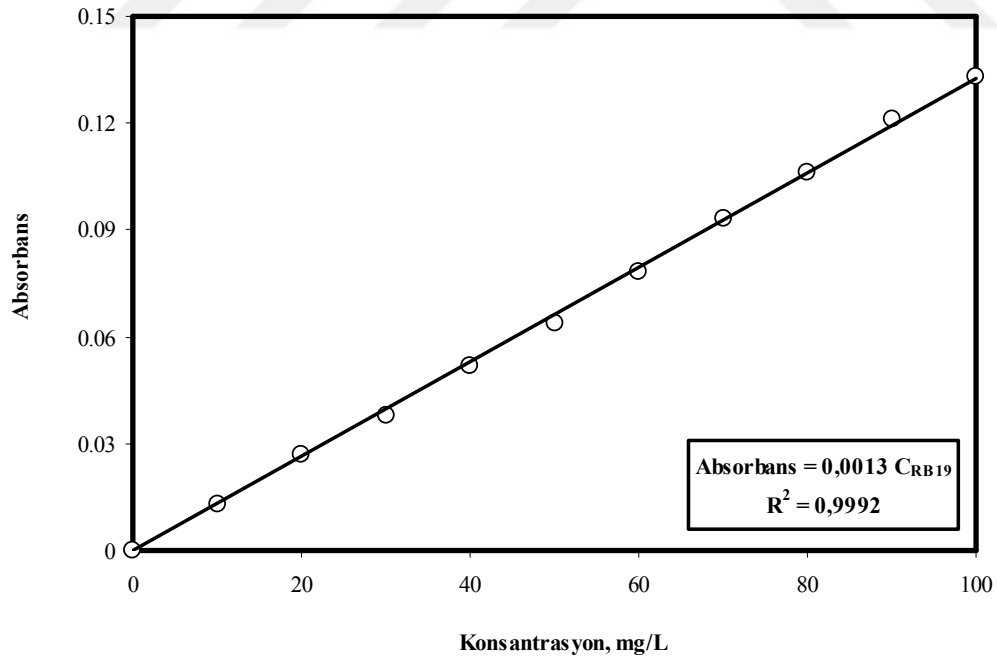
Şekil E.1.1. Reactive Yellow 145 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu (419 nm)



Şekil E.1.2. Reactive Blue 19 boyarmaddesinin analizi için çalışma doğrusu (592 nm)



Şekil E.1.3. RY145 boyarmaddesinin 592 nm’ de oluşturulan çalışma doğrusu



Şekil E.1.4. RB19 boyarmaddesinin 419 nm’ de oluşturulan çalışma doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğcan ÇAKMAK

Doğum Yeri : Elazığ

Doğum Yılı : 28.05.1989

Medeni Hali : Evli

EĞİTİMİ

İlkokul : Vali Lütfullah Bilgin İlköğretim Okulu, (1996-2003, ELAZIĞ)

Lise : Hıdır Sever Lisesi (2003-2006, ELAZIĞ)

Lisans : Fırat Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi-Kimya Mühendisliği
Bölümü (2007-2011, ELAZIĞ)

İş Tecrübesi : Asilgaz Tıbbi ve Sınai Gazlar Ltd. Şti.- Mesul Müdür- 01.12.2011-
30.10.2013-ELAZIĞ