



**EVERDİRECT SUPRA RED BWS TEKSTİL  
BOYASININ SULU ÇÖZELTİDEN KİTİN İLE  
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Duygu BOZKUŞ**

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği**

**Programı: Çevre Teknolojileri**

**Danışman: Doç.Dr. Gülşad USLU ŞENEL**

**EYLÜL-2017**

**T.C**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVERDİRECT SUPRA RED BWS TEKSTİL BOYASININ SULU**  
**ÇÖZELTİDEN KİTİN İLE ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Duygu BOZKUŞ**

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği**

**Programı: Çevre Teknolojileri**

**Danışman: Doç.Dr. Gülşad USLU ŞENEL**

**EYLÜL-2017**

T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EVERDİRECT SUPRA RED BWS TEKSTİL BOYASININ SULU  
ÇÖZELTİDEN KİTİN İLE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu BOZKUŞ

(142112105)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Teknolojileri

**Danışman**

**:Doç.Dr. Gülşad Uslu Şenel**



**Diğer Jüri Üyeleri**

**:Prof.Dr. Arzu Yadigar Dursun**



**Yrd.Doç.Dr. Mehtap Tanyol**



EYLÜL-2017

## ÖNSÖZ

Başta yüksek lisans tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan çok değerli hocam Doç.Dr. Gülşad Uslu ŞENEL'e, öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama,desteklerinden dolayı sevgili ablam Sibel Acıl'a ve yazım sürecimin başından sonuna kadar beni destekleyen sonsuz sevgi ve saygısını esirgemeyen sevgili eşim Onur Bozkuş'a teşekkürü borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

|                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ .....                                                               | II   |
| İÇİNDEKİLER.....                                                          | III  |
| ÖZET .....                                                                | VI   |
| SUMMARY .....                                                             | VII  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                    | VIII |
| TABLOLAR LİSTESİ .....                                                    | X    |
| SİMGELER LİSTESİ.....                                                     | XI   |
| 1. GİRİŞ .....                                                            | 1    |
| 2. BOYAR MADDELER.....                                                    | 3    |
| 2.1. Boyar Madde Tarihçesi .....                                          | 4    |
| 2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                             | 5    |
| 2.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....      | 6    |
| 2.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler .....                                | 6    |
| 2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler .....                             | 7    |
| 2.2.2. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması .....  | 7    |
| 2.2.2.1. Azo Boyar Maddeler .....                                         | 7    |
| 2.2.2.2. Nitro Ve Nitrozo Boyar Maddeler .....                            | 8    |
| 2.2.2.3. Polimetin Boyar Maddeler .....                                   | 8    |
| 2.2.2.4. Arilmetin Boyar Maddeler .....                                   | 8    |
| 2.2.2.5. Aza (18) Annulan Boyar Maddeler.....                             | 9    |
| 2.2.2.6. Karbonil Boyar Maddeler .....                                    | 9    |
| 2.2.2.7. Kükürt Boyar Maddeler .....                                      | 9    |
| 2.2.3. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması ..... | 9    |
| 2.2.3.1. Asit Boyar Maddeler .....                                        | 9    |
| 2.2.3.2. Bazik Boyar Maddeler .....                                       | 9    |
| 2.2.3.3. Küpe Boyar Maddeler .....                                        | 10   |
| 2.2.3.4. Reaktif Boyar Maddeler.....                                      | 10   |
| 2.2.3.5. Dispers Boyar Maddeler .....                                     | 10   |
| 2.2.3.6. Direct Boyar Maddeler.....                                       | 10   |
| 2.3. Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri .....             | 11   |
| 2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Ana Kaynakları .....                | 13   |

|           |                                                                 |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.</b> | <b>BOYAR MADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ.....</b>                      | <b>16</b> |
| 3.1.      | Fiziksel Yöntemler.....                                         | 16        |
| 3.1.1.    | Adsorpsiyon .....                                               | 16        |
| 3.1.2.    | Membran Filtrasyonu.....                                        | 17        |
| 3.1.3.    | İyon Değişimi.....                                              | 18        |
| 3.2.      | Kimyasal Yöntemler .....                                        | 19        |
| 3.2.1.    | Oksidasyon.....                                                 | 19        |
| 3.2.2.    | Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon.....                        | 19        |
| 3.2.3.    | Cucurbituril İle Arıtım .....                                   | 19        |
| 3.3.      | Biyolojik Yöntemler .....                                       | 20        |
| 3.3.1.    | Aerobik Arıtma .....                                            | 20        |
| 3.3.2.    | Anaerobik Arıtma .....                                          | 20        |
| 3.3.3.    | Biyosorpsiyon .....                                             | 20        |
| 3.4.      | Kitin İle İlgili Genel Bilgiler.....                            | 21        |
| <b>4.</b> | <b>ADSORPSİYON .....</b>                                        | <b>24</b> |
| 4.1.      | Adsorpsiyon Çeşitleri.....                                      | 25        |
| 4.1.1.    | Fiziksel Adsorpsiyon .....                                      | 25        |
| 4.1.2.    | Kimyasal Adsorpsiyon.....                                       | 26        |
| 4.1.3.    | Değişim Adsorpsiyonu.....                                       | 27        |
| 4.2.      | Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                          | 27        |
| 4.3.      | Adsorpsiyon İzotermi .....                                      | 28        |
| 4.3.1.    | Langmuir İzotermi .....                                         | 29        |
| 4.3.2.    | Freundlich İzotermi.....                                        | 31        |
| 4.3.3.    | Temkin İzotermi.....                                            | 32        |
| 4.4.      | Adsorpsiyon Kinetiği .....                                      | 33        |
| 4.4.1.    | Yalancı (Pseudo) I.derece Kinetik Model.....                    | 34        |
| 4.4.2.    | Yalancı (Pseudo) II.derece Kinetik Model .....                  | 35        |
| 4.5.      | Adsorpsiyon Termodinamiği .....                                 | 35        |
| <b>5.</b> | <b>MATERYAL ve METOT.....</b>                                   | <b>37</b> |
| 5.1.      | Kullanılan Boyar Madde .....                                    | 37        |
| 5.2.      | Kitin .....                                                     | 37        |
| 5.3.      | Kullanılan Cihazlar .....                                       | 37        |
| 5.4.      | DR •243 Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması..... | 38        |

|           |                                                                                        |           |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.5.      | DR• 243 Boyasının Analizi.....                                                         | 38        |
| 5.6.      | DR •243'ün Standart Grafiğinin Çıkarılması.....                                        | 39        |
| 5.7.      | Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                         | 40        |
| 5.8.      | Tepki Yüzey Metodu (RSM) .....                                                         | 40        |
| <b>6.</b> | <b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                                       | <b>42</b> |
| 6.1.      | Kitin ile Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                                | 42        |
| 6.1.1.    | DR•243 Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH'ının Etkisi .....                             | 43        |
| 6.1.2.    | Adsorban Dozunun Etkisi .....                                                          | 44        |
| 6.1.3.    | Sıcaklığın DR•243 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi .....                                    | 45        |
| 6.1.3.1.  | Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....                             | 46        |
| 6.1.4.    | Termodinamik Parametreler .....                                                        | 51        |
| 6.1.5.    | Adsorpsiyon Kinetiği .....                                                             | 53        |
| 6.2.      | RSM Metodu Kullanılarak DR•243'ün Adsorpsiyon Kapasitesinin İstatistiksel Analizi..... | 57        |
| <b>7.</b> | <b>SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>                                                         | <b>59</b> |
|           | <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                 | <b>62</b> |
|           | <b>EKLER .....</b>                                                                     | <b>67</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                   | <b>70</b> |

## ÖZET

Bu çalışmada, Everdirect Supra Red Bws (Direct Red 243) tekstil boyasının sulu çözeltiden kitin ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sistem, kesikli karıştırılmalı olarak sürdürülmüştür. Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında, iyi bir adsorpsiyon işlemi için optimum pH belirlenmiştir. Bunun için pH 3-9 arasında dört farklı pH değerinde çalışılmıştır. Daha sonra 0,67-6,67 g/L arasında değişen dört farklı adsorban dozu incelenmiş ve optimum adsorban dozu belirlenmiştir. Son aşamada ise optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla 25-45 °C arsında üç farklı sıcaklık değeriyle çalışılmış ve optimum sıcaklık belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalara Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri uygulanmış, termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyon kinetikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda göz önünde bulundurularak yorumlanmış ve önerilerde bulunulmuştur.

Deneysel çalışmaların son aşamasında RSM metodu ile istatistiksel analiz yapılmıştır. RSM metodu; gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin ve adsorpsiyon olayına etki eden etmenlerin aynı anda incelenmesini sağlamıştır. Bu amaçla üç boyutlu tepki yüzey metodu ile elde edilen grafikler yorumlanmış ve en uygun deney şartları belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Everdirect Supra Red Bws, Kitin, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermeleri, Termodinamik Parametreler, Adsorpsiyon Kinetiği

## SUMMARY

### EVERDIRECT SUPRA RED BWS TEXTILE DYE ADSORPTION FROM WATER SOLUTION WITH CHITIN

In this study, was studied the adsorption of Everdirect Supra Red Bws (Direct Red 243) textile dye from aqueous solution onto chitin. The system has been continued with batch agitation. For this purpose, the optimum pH for a good adsorption process has been determined during the first step of working. For this, four different pH values were used in the range of pH 3-9. Then, four different adsorbent doses ranging from 0,67 to 6,67 g/L were investigated and optimum adsorbent doses were investigated. At the last stage, three different temperature values were determined at 25-45 °C to determine the optimum temperature and the optimum temperature was determined.

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were applied to the experimental studies, thermodynamic parameters were calculated and adsorption kinetics were determined. The results obtained were interpreted and suggested by considering the previous studies.

Statistical analysis was carried out by the RSM method at the last stage of the experimental studies. The RSM method allows the applicability of the adsorption process and the factors affecting the adsorption event to be investigated at the same time. For this purpose, the graphs obtained by three dimensional response surface method are interpreted and the most suitable test conditions are determined.

**Keywords:** Everdirect Supra Red Bws, Chitin, Adsorption, Adsorption Isotherms, Thermodynamic Parameters, Adsorption Kinetic

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|            |                                                                                                                                                                  |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. | Boyar madde sınıflandırması .....                                                                                                                                | 6  |
| Şekil 2.2. | Azo boyar maddelerin genel gösterimi .....                                                                                                                       | 8  |
| Şekil 2.3. | Nitro ve nitrozo boyar maddelerin genel gösterimi .....                                                                                                          | 8  |
| Şekil 3.1. | Kitinin kimyasal gösterimi .....                                                                                                                                 | 21 |
| Şekil 3.2. | Deniz canlısı kabukları ve mantarlardan kitin eldesi .....                                                                                                       | 22 |
| Şekil 4.1. | Adsorban içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen gözenek ve film difüzyonu.....                                                                                    | 25 |
| Şekil 4.2. | Adsorpsiyon mekanizması .....                                                                                                                                    | 33 |
| Şekil 5.1. | Everdirect Supra Red Bws boyasının kimyasal yapısı .....                                                                                                         | 37 |
| Şekil 5.2. | Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi .....                                                                                                            | 38 |
| Şekil 5.3. | Direct Red 243 tekstil boyasının spektrofometrik olarak dalga boyu taramasından elde edilen absorbans eğrisi .....                                               | 39 |
| Şekil 5.4. | DR• 243 için kalibrasyon eğrisi (519 Nm).....                                                                                                                    | 39 |
| Şekil 5.5. | Merkezi kompozit dizayna göre deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimi .....                                                                                       | 41 |
| Şekil 6.1. | Farklı başlangıç DR•243 konsantrasyonlarında adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği ( pH=5; T= 45 °C; X <sub>0</sub> =3.33 g/L; KH=150 rpm) ..... | 42 |
| Şekil 6.2. | Kitin üzerine DR•243 adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (T= 45 °C; C <sub>0</sub> = 150 mg/L; X <sub>0</sub> =3.33 g/L; KH=150 rpm).....                   | 44 |
| Şekil 6.3. | Kitin üzerine DR•243 adsorpsiyonunda, adsorban dozunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi( C <sub>0</sub> = 150 mg/L; pH=5.0; T=45°C; KH=150 rpm) .....             | 45 |
| Şekil 6.4. | Farklı sıcaklıklarda başlangıç DR•243 derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH=5; X <sub>0</sub> =3.33 g/L; KH=150 rpm) .....                       | 46 |
| Şekil 6.5. | Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi (X <sub>0</sub> =3.33g/L; pH=5.0; KH=150rpm) .....                                                  | 48 |
| Şekil 6.6. | Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi (X <sub>0</sub> =3.33 g/L; pH=5.0; KH=150rpm) .....                                               | 50 |

|                    |                                                                                                                                   |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 6.7.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi ( $X_0=3.33$ g/L; pH=5.0; KH=150rpm) .....                                | 51 |
| <b>Şekil 6.8.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln k$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....                                       | 52 |
| <b>Şekil 6.9.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I.mertebeden kinetik model ( $X_0=3.33$ g/L; pH=5.0; KH=150 rpm T=45°C ) .....     | 54 |
| <b>Şekil 6.10.</b> | Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model ( $X_0=3.33$ g/L; pH=5.0; KH=150rpm T=45°C ) ..... | 54 |
| <b>Şekil 6.11.</b> | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyonu ( $X_0=3.33$ g/L; pH=5.0; KH=150 rpm T=45°C ) .....              | 56 |
| <b>Şekil 6.12.</b> | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik içi difüzyonu ( $X_0=3.33$ g/L; pH= 5.0; KH= 150 rpm T= 45°C ) .....              | 56 |
| <b>Şekil 6.13.</b> | Sabit kitin dozajı ve DR•243 konsantrasyonunda sıcaklık ve pH'ın DR•243 adsorpsiyonu üzerine birleşik etkisi .....                | 57 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                    |                                                                                                                                                                                                                   |    |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b>  | Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar .....                                                                                                                                                                   | 3  |
| <b>Tablo 2.2.</b>  | Boya çeşitleri ve atık suda bulunan tipik kirleticileri .....                                                                                                                                                     | 11 |
| <b>Tablo 2.3.</b>  | Boyama atıksuyu karakteristikleri .....                                                                                                                                                                           | 14 |
| <b>Tablo 2.4.</b>  | Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) alıcı ortam deşarj standartları .....                                                                                                                    | 15 |
| <b>Tablo 2.5.</b>  | Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) alıcı ortam deşarj standartları .....                                                                                                                             | 15 |
| <b>Tablo 3.1.</b>  | Tekstil atık suyundan renk gideriminde kullanılan bazı proseslerin avantajları ve dezavantajları .....                                                                                                            | 18 |
| <b>Tablo 3.2.</b>  | Kitin ve türevlerinin uygulama alanları .....                                                                                                                                                                     | 23 |
| <b>Tablo 4.1.</b>  | Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması .....                                                                                                                                                 | 26 |
| <b>Tablo 4.2.</b>  | $R_L$ (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri .....                                                                                                                                                         | 31 |
| <b>Tablo 6.1.</b>  | Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç DR•243 derişimlerinde elde edilen denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve % adsorpsiyon verimleri (pH=5; $X_0=3.33\text{g/L}$ ; KH=150 rpm) ..... | 46 |
| <b>Tablo 6.2.</b>  | Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri .....                                                                                                            | 48 |
| <b>Tablo 6.3.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için $R_L$ uyumluluk değerleri .....                                                                                           | 48 |
| <b>Tablo 6.4.</b>  | Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich sabitleri .....                                                                                                                                             | 50 |
| <b>Tablo 6.5.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin sabitleri .....                                                                                                                                                    | 51 |
| <b>Tablo 6.6.</b>  | DR•243'ün kitin ile adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler .....                                                                                                                                                | 53 |
| <b>Tablo 6.7.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I.mertebeden kinetik model sabitleri .....                                                                                                                         | 54 |
| <b>Tablo 6.8.</b>  | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II.mertebeden kinetik model sabitleri .....                                                                                                                        | 55 |
| <b>Tablo 6.9.</b>  | Kitin ile DR•243 Adsorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyon model sabitleri .....                                                                                                                             | 56 |
| <b>Tablo 6.10.</b> | Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik içi difüzyon model sabitleri .....                                                                                                                                | 57 |

## SİMGELER LİSTESİ

|               |                                                                                                 |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_t$         | : Toth sabiti (L/g)                                                                             |
| $b (K)$       | : Langmuir izoterm sabiti (l/mg)                                                                |
| $C_d(C_{eq})$ | : Denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)                                         |
| $C_o$         | : Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)                                                             |
| $C_t$         | : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)<br>çözünen miktarı (mg/g)    |
| <b>DR•243</b> | : Direct Red 243 tekstil boyar maddesi                                                          |
| $\Delta G^0$  | : Serbest enerji değışimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)                                      |
| $\Delta H^0$  | : Entalpi değışimi (kJ/mol)                                                                     |
| $\Delta S^0$  | : Entropi değışimi (kJ/mol K)                                                                   |
| $k_1$         | : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk <sup>-1</sup> ),                                         |
| $k_2$         | : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.min)                                   |
| $K_f$         | : adsorbanın adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)<br>(L/mg) <sup>1/n</sup> |
| $k_p$         | : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk <sup>0.5</sup> )                                    |
| $K_T$         | : Temkin hız sabiti                                                                             |
| $k_t$         | : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman <sup>-1</sup> )                                        |
| $n$           | : Adsorpsiyon yoğunluğu, 1/n ise adsorpsiyon kuvveti                                            |
| $Q^0$         | : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında<br>adsorplanan            |
| $q_d (q_e)$   | : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı<br>(mg/g)                    |
| $q_t$         | : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)                        |
| $R$           | : Evrensel gaz sabiti (8, 314 j/molK)                                                           |
| $R$           | : Gaz sabiti (J/molK)                                                                           |
| $R_L$         | : Lagmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü                                             |
| $t$           | : Zaman (dk)                                                                                    |
| $T$           | : Mutlak sıcaklık (K)                                                                           |

## 1. GİRİŞ

Artan endüstriyel faaliyetler, birçok yeniliği insanoğlunun kullanımına sunsa da bunun yanında bu faaliyetlerin getirdiği zararlarda kaçınılmazdır. Endüstriyel faaliyetlerin içerisinde tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi Türkiye'nin ekonomik kalkınmasında hızla gelişen sektörlerinden biridir. Hızla gelişen tekstil endüstrisi üretim gibi birçok aşamada zararlı birçok maddenin kullanımını da beraberinde getirmektedir. Bu zararlı maddeler tekstil endüstrilerinde oluşan atıksuların kirlilik yükünü arttırmaktadır. Bu sebeple birçok endüstri kolunda olduğu gibi tekstil endüstrisi atıksularının da uygun yöntemlerle arıtılması sonrasında alıcı ortamlarla buluşması gerekmektedir.

Tekstil endüstrisi aracılığıyla alıcı ortamlarla buluşan atıksular, önemli çevresel sorunlara neden olur. Bu atıksular çeşitli organik, inorganik maddeler ve boyar maddeler içerir. Tekstil endüstrisinden çıkan atıksular çeşitli renk ve pH'larda alıcı ortamlara karışır. Alıcı ortamlarda oluşan bu kirliliğin küçük bir kısmını boyar maddeler oluştursada, boyar maddelerin çok düşük konsantrasyonlarda bile bu atıksularda bulunması suyun estetiği bakımından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır. Bu tür atıksular alıcı ortamdaki ışık geçirgenliğini azaltır ve ortamda bulunan bitkilerin gerçekleştirdiği fotosentezin yavaşlamasına neden olur. Bu nedenle oksijen üretimi düşer. Bunun yanı sıra tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin belirli derişimlerin üzerinde toksik etki yaptığı ve sucul organizmalar için zehirlenmelere neden olduğu bilinmektedir.

Boyar maddeler tekstil atıksularında rengin başlıca kaynağıdır. Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdikleri boyar maddelere göre üç farklı sınıfta ele alınır. Zayıf renge sahip atıksular asidik, bazik ve metal kompleksli boyaların kullanımıyla, orta renge sahip atıksular küp, dispers, naftol ve kükürtlü boyaların kullanımıyla, kuvvetli renge sahip atıksular ise reaktif boyaların kullanımıyla meydana gelmektedir.

Boyar maddelerin giderimi günümüzde genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Ancak bu fiziksel ve kimyasal yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve

giderim sonucunda meydana gelen büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı zordur. Aynı zamanda çıkan atıksuların hacimsel debisinin fazla olması ve kullanılan kimyasal maddelerin, oluşan parçalanma ürünlerinin zehirli özellikte olabilmesi bu yöntemlerin dezavantajlarından. Bu sebeple yüksek hacimli atıksulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderimi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulabilir. Bazı endüstriyel atıksular biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız olan boyar maddeler ihtiva ettikleri için giderimlerinde fiziksel ve kimyasal yöntemlerin bir arada kullanılması daha uygundur. Atıksulardan boyar madde giderimi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Boyar madde gideriminde kullanılan yöntemler arasında adsorpsiyon; toksik maddelere karşı duyarlı olmaması, işletmedeki esneklik ve organik maddeleri uzaklaştırması sebebiyle en verimli yöntemdir.

Boyar maddelerin gideriminde kullanılan adsorpsiyon yöntemi için son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda adsorbent olarak; *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi, muz kabuğu, kömür ve koklar, zeolit, kömür, nar posası, işlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon, zeytin atığı pirina, haşhaş küspesi, şeker pancarı küspesi, alüminyum hidroksit çamuru, fosfojips, ferrokrom fabrikası atığı ve portakal kabuğu, orman atıkları, fındık kabuğu, levrek balığı (*Dicentrarchus labrax*) pulu ve ticari hidroksiapatit, yerfıstığı kabuğu kullanılmıştır.

Bu çalışmada, Everdirect Supra Red Bws tekstil boyasının giderimi için kitin yardımıyla adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla başlangıçta optimum pH, optimum adsorban dozu ve optimum sıcaklık tespit edilmiştir. Elde edilen optimum değerlere bağlı olarak adsorpsiyon izotermi ve sabitleri hesaplanmış, termodinamik parametrelere bakılmış ve son olarak da adsorpsiyon hızını belirleyen basamağın tespiti için adsorpsiyon kinetikleri hesaplanmıştır.

## 2. BOYAR MADDELER

Boya, günlük hayatta hepimizin aşına olduğu, işlevini çoğumuzun az bildiği, son derece önemli koruyucu bir malzemedir. Genel tanımıyla boya, “bir yüzey üzerine uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan madde” olarak tanımlanmaktadır. Tekstil endüstrisinde boyar madde üretimi yapılacak olan cisimlerin dış görüntüsünün eldesi için kullanılan maddeye denir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek amacıyla yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişkenlik göstermesinden dolayı oldukça zordur. Kullanılan boyar maddelerin iki ana bileşeni vardır. Bunlardan ilki boyaya rengini veren kromofor grup, ikincisi ise boyanın kumaşa bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruptur (Kocaer vd., 2001; Erdem vd., 2005).

İçerisinde boyaya rengini veren kromofor grubu bulunduran ve aromatik halkaya sahip olan sistemlere ‘kromojen’ adı verilir. Bu sistemlere ‘oksokrom’ adı verilen elektron verici amin, hidroksil, karboksil gibi 1.derece seri grubun ve ‘antioksokrom’ adı verilen nitrozo, karbonil gibi 2. derece seri grubun bağlanmasıyla renk şiddeti artar ve boya liflere karşı bir çekim gücü kazanarak boyar madde özelliği kazanmış olur (Yakartepe, 1993; Churhley, 1994; Fakı, 2007).

Boyar maddeleri renk olgusunu oluşturan kromofor gruba ve içerdikleri kimyasal bağlara göre sınıflandırmak mümkündür. Tablo 2.1’de kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar sınıflandırılmıştır (Erkurt, 2006).

**Tablo 2.1.** Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar (Erkurt, 2006).

| Kimyasal Yapı Grupları | İçerdikleri Bağlar             |
|------------------------|--------------------------------|
| Nitroso Grubu          | -NO (veya =N-OH)               |
| Nitro Grubu            | -NO <sub>2</sub> (veya =NO·OH) |
| Azo Grubu              | -N=N                           |
| Etilen Grubu           | =C=C=                          |
| Karbonil Grubu         | =C=O                           |
| Karbon-Azot Grubu      | =C=NH VE -CH=N                 |
| Kükürt Grubu           | =C=S ve ≡C-S-S-C≡              |

Sentetik boyalar gelişen teknolojiyle birlikte birçok alanda üretilip kullanılmaktadır. Bu alanların başında tekstil endüstrisi, deri endüstrisi, kağıt sanayi, gıda teknolojileri, kozmetik sanayi gelmektedir (Esther vd., 2004).

Günümüzde birçok alanda kullanılan boyalar, yüksek molekül ağırlığına sahip, organik, karmaşık moleküler yapıları, ısıya ve suya gösterdikleri dirençli özelliklerinden dolayı bu maddelerin bulunduğu çözeltilerden renk giderimi oldukça zordur. Bu yapıdaki boyaların kullanıldığı tesislerdeki atıkların canlılar için kanserojen etki yapabildiği ve zehirli oldukları kanıtlanmıştır (Fu vd., 2001 (b)).

Boyar maddeler ateşe ve suya dayanıklı, toksik ve biyolojik arıtmaya dirençli maddelerdir. Bu maddeler bozunmaya maruz kalmalarına rağmen oluşturdıkları aromatik halka yapısı sebebiyle ekosistemde ciddi tehlikeler oluşturmak için yüksek potansiyele sahiptir. Bu sebeple bu tür maddeleri içeren tekstil atıksularının alıcı ortama deşarjından önce arıtılması gerekmektedir (Sumathi ve Manju, 2000).

## **2.1. Boyar Madde Tarihçesi**

İnsanlar ilk çağdan beri süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyar madde temin etmiştir. Bunun izlerini Taş Devri zamanlarında bile görmek mümkündür. Hz. İsa'dan yüzyıllarca yıl öncesine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)'da yer alan mağara duvarlarındaki eşyalar ve resimler bunların kanıtıdır. Bu mağaralarda bulunan ölü kemiklerinin kırmızı renkli olması oldukça ilgi çekicidir. Kemiklerin üzerindeki kırmızı rengin dini bir gelenek olarak cesedin üzerine sürülen demiroksitten geldiği düşünülmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ise organik özelliktedir. Boyar maddeler genellikle sentetiktir. Yeryüzünde yeni yerlerin keşfinden sonra boyar madde çeşitlerine birçok yeni renk eklenmiştir. Doğal boyarmaddelerin eldesi oldukça zor ve pahalıydı. Ancak 19. yy'ın başlarında anilin esaslı boyar maddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle ucuz ve yeni birçok boyar maddeye kavuşulmuştur (Başer ve İnanıcı, 1990).

Sentetik boyar maddelerin tarihsel gelişim sürecinde bazı önemli tarihler ve keşifçileri aşağıda verilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990):

1856 yılında W. H. Perkin henüz 17 yaşında üniversite öğrencisi olduğu zamanlarda kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin içeren anilinden mauveini (anilin moru) elde etmiştir. Bu madde ilk sentetik boyar madde olarak kabul edilir.

1856-1859 yıllarında J. Natanson, A. W. Hoffmann, E. Verguin fuksin üzerinde çalışmalar yaptılar. Daha sonraki yıllarda bu çalışmalar başka araştırmacılar tarafından pratiğe uygulandı.

1862 yılı P. Griess'in azo boyar maddelerinin sentezinin başlangıç yılıdır.

Organik boyar madde kimyasının başlangıç yıllarında azo boyar maddelerin önemli temsilcileri de keşfedildi. İlk azo boyar maddelerden biri olan ve bugün de kullanılan Bismarc braun C. Matius tarafından aynı yıl sentez edildi.

1868'de C. Graebe ve C. Liebermann 1, 2 dibromoantrakinondan sentetik alizarini elde ettiler. Bu madde, yapısı hakkında belirli bir bilgiye ulaşılan ilk organik boyar maddedir.

1873 yılında kükürtlü boyar maddeler de elde edildi.

1876'da O. N. Witt gözlemleri sonucunda, kromofor ve oksokrom gruplara ait ilk renk teorisini ileri sürdü.

1956 reaktif boyar maddelerin keşfedildiği yıldır.

Daha sonraki yıllarda boyar madde endüstrisi hızlı bir gelişme göstererek sayısız boyar madde sentez edildi. Başlangıçta boyar madde fabrikaları olarak kurulan kimya fabrikaları 20. yüzyılın başında kurulmaya başlanmıştır. II. Dünya Savaşından sonra başta A.B.D. olmak üzere, boyar madde endüstrisi bugün sınırları aşan bir gelişmişlik seviyesindedir (Başer ve İnancı 1990).

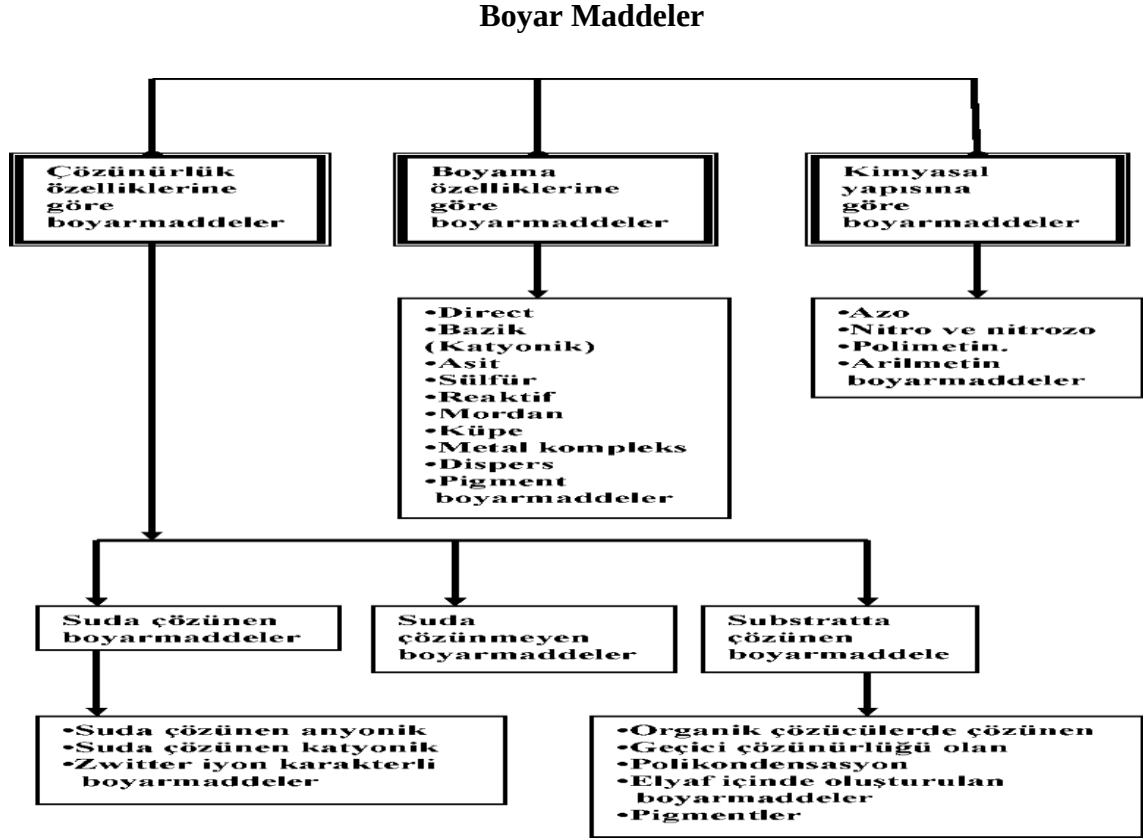
## **2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

Boyar maddeleri genel olarak; doğal kaynaklardan elde edilen, özellikle bitkisel kaynaklı doğal boyar maddeler ve 19.yy'ın başlarında üretimi başlayan sentetik boyar maddeler şeklinde sınıflandırılabilir. Bugün tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin hemen hepsi sentetik boyar maddedir.

Boyarlar temel olarak iki bileşenden meydana gelir. Bu bileşenlerden ilki boyar maddeler ve ikincisi boyanın kumaşa tutunmasını sağlayan bağlayıcılardır. Boyar madde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler, buna karşılık bağlayıcılar (reçine veya polimerler) boya taneciklerini birarada tutar ve bunların yüzeye bağlamasını sağlarlar

(Achkar, 1989). Boyar maddelerin sınıflandırılması; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanılış yerleri gibi çeşitli özellikleri göz önüne alınarak yapılır (Özcan ve Ulusoy, 1984):

Genel olarak boyar maddeleri Şekil 2.1’deki gibi sıralamak mümkündür.



Şekil 2.1. Boyar madde sınıflandırması (Özcan, 1978)

## 2.2.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

### 2.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Bu tür boyar maddeler moleküllerinde en az bir tane tuz oluşturabilen grup barındırırlar. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup bulundurmuyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan ilave etmek mümkündür. Ancak tercih edilen, başlangıç maddelerinin boyar madde içermesidir. Suda çözünen boyar maddeler tuz içerebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

**a. Anyonik suda çözünen boyar maddeler;** moleküllerinde sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. Asit ve direct boyalar bunlara örnektir.

**b.Katyonik suda çözünen boyar maddeler;** moleküllerindeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur.

**c. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler:** bu tür boyar maddeler moleküllerinde hem asidik hemde bazik grup bulundurlar (Başer ve İnancı 1990).

#### 2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

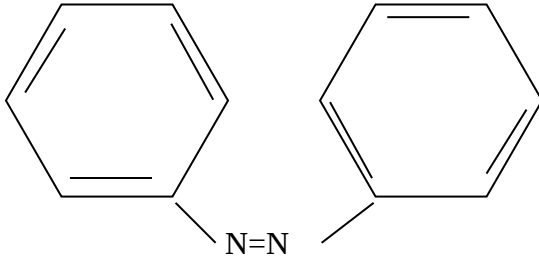
Suda çözünmeyen boyar maddeleri kendi arasında şu şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- a) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- b) Substratta çözünen boyar maddeler
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- d) Pigmentler
- e) Polikondenzasyon boyar maddeleri
- f) Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler (Ustabaş, 2016).

#### 2.2.2. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

##### 2.2.2.1. Azo Boyar Maddeler

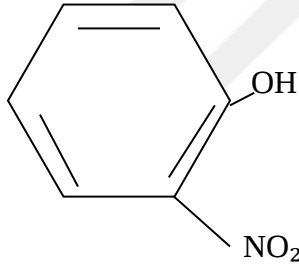
Azo grubu boyalar sayısı oldukça fazla olan ve boyar maddelerin en önemli sınıfıdır. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında diğer tüm boyar maddelerin yapısında azo grubunu görmek mümkündür. Bu boyar maddeler, yapılarındaki kromofor grup olan ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) grubu ile tanınırlar. Azo boyar maddelerinin genel formülü;  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ 'dir. Burada Ar aromatik halkayı, R ise aril veya enolleşebilen alkili temsil etmektedir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo gruba rastlanmaz. Bu sınıftaki boyar maddelerin hepsi sentetiktir. Azo boyar maddelerinin sentezleri sırasındaki başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi bu maddelerin eldesini arttırmaktadır (Başer ve İnancı, 1990). Azo boyar maddelerin genel gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Azo boyar maddelerin genel gösterimi (Cebecioğlu, 2010).

#### 2.2.2.2. Nitro Ve Nitrozo Boyar Maddeler

Nitro ve nitrozo grubunda yer alan boyar maddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grup ile birlikte, orto konumunda bir elektron verici grup bulundurlar. Bu grupta yer alan boyar maddelerin ihtiva ettiği nitrozo bileşikler diğer boyar maddelerin sentezinde de kullanılır (Başer ve İnancı, 1990). Nitro ve nitrozo boyar maddelerin genel gösterimi Şekil 2.3’de görülmektedir.



**Şekil 2.3.** Nitro ve nitrozo boyar maddelerin genel gösterimi (Cebecioğlu, 2010).

#### 2.2.2.3. Polimetin Boyar Maddeler

Polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir alana sahiptir. Polimetin boyar maddeler yapısal farklılıkları ve optik özellikleri sebebiyle çok değişiklik gösterir. Bu tür boyar maddelerin en önemli kullanım alanları, elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık (duyarlayıcısı) olarak kullanılmalarıdır (Başer ve İnancı, 1990).

#### 2.2.2.4. Arilmetin Boyar Maddeler

Arilmetin boyar maddelerin genel formülü  $Ar-X=Ar$  şeklindedir. Bu formüldeki X, -CH= veya -N= şeklinde olabilir. Bütün arilmetin boyar maddelerinde X ile ifade edilen

grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu gruptaki boyar maddeler elektrofilik özelliğe sahiptir (Başer vd.,1990, Taner, 2006).

#### **2.2.2.5. Aza (18) Annulan Boyar Maddeler**

Aza boyar maddelerin kromofor kısmı  $18\pi$  elektron ve konjuge durumda çift bağlar ihtiva eder. Bu tip boyar maddelere örnek olarak ftolasiyanin verilebilir (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.2.2.6. Karbonil Boyar Maddeler**

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyar maddeleri adı verilir. Yapısal olarak indigo ve antrakinin olarak 2 alt sınıfa ayrılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.2.2.7. Kükürt Boyar Maddeler**

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromoleküler yapı, renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak isimlendirilir (Başer ve İnancı, 1990).

### **2.2.3. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması**

#### **2.2.3.1. Asit Boyar Maddeler**

Moleküllerinde bir veya birden fazla  $-SO_3H$  (sülfonik asit) grubu veya karboksilik asit ( $-COOH$ ) grubu içeren boyar maddelerdir. Bu tür boyar maddeler yün, ipek poliamid, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bu boyar maddelerin ismi, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve asidik boyar maddelerin hemen hemen hepsinin organik asit tuzu oluşturmalarından ileri gelmektedir. Bu gruptaki boyalar anyonik boyar madde grubuna girer (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.2.3.2. Bazik Boyar Maddeler**

Bazik boyar maddeler organik bazların hidroklorürleri şeklindedir ve katyonik grubu kromofor kısmında taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Poliakrilonitril boyanmasında, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında tercih edilirler (Başer ve İnancı, 1990).

Bugün pamuk boyamacılığında reaktif boyar maddeler ile oldukça parlak renkler elde edilebildiğinden bazik boyar maddelerin pamuk boyamacılığındaki etkinliği azalmıştır (Bozdoğan, 1984).

#### **2.2.3.3. Küpe Boyar Maddeler**

Bu boyar maddeler suda çözünmezler fakat alkali sodyum ditiyonitte çözünerek yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenebilirler. Çözünür özellik kazanan ve indirgenen bu bileşikler genelde beyaz ve renksiz olduklarından ‘löko’ bileşikler olarak isimlendirilirler. Bu boyalar, özellikle pamuk boyamacılığında kullanılırlar (Taner, 2006).

#### **2.2.3.4. Reaktif Boyar Maddeler**

Reaktif boyar maddeler suda çözünürler. Bütün boya türleri içerisinde reaktif boyar maddeler, kumaş ile kovalent bağ oluşturmak üzere tasarlanmış tek renklendiricidir. Reaktif boyar maddeler, kromofor grup, çözünürlüğü sağlayan bir grup ve birde reaktif grup içerirler. Bu boyalar pamuk boyamacılığında tekstil boyaları içerisinde önemli bir paya sahiptir. Reaktif boyar maddelerin %80’i azo kromojen bazlıdır (Zollinger, 1991). Azo reaktif boyalar en fazla renk ve yapı türüne sahip olan sentetik boya grubudur (Sumathi, vd., 2000).

#### **2.2.3.5. Dispers Boyar Maddeler**

Düşük molekül ağırlıklı amino ve hidroksil grupları içeren boyar maddelerdir (Bozdoğan, 1984). Suda eser miktarda çözünebilirler. Bu sebeple sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen bileşiklerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir.

Boyama olayı boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi biçiminde gerçekleşir. Dispersiyon boyar maddeleri, başlıca polyester, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır (Başer ve İnancı, 1990).

#### **2.2.3.6. Direct Boyar Maddeler**

Direct boyar maddeler genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bu gruptaki boyar maddelerin çoğu yapı bakımından azo boyar maddeleri grubuna girer. Selülozik elyafa önceden bir işlem yapılmaksızın doğrudan bağlanabilirler. Boyama işlemlerinin oldukça basit oluşu, boyama esnasında elyafın zarar

görmemesi ve ucuz olması bu boyar maddelerin kullanılmasında avantaj sağlamaktadır. Direct boyar maddeler genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılır. Bunun yanında kağıt, deri, yün, ipek ve naylon boyanmasında da kullanılırlar (Taner, 2006; Bozdoğan, 1984).

Tablo 2.2’de bazı boya çeşitlerinin kısaca tanımları, hangi kumaşlarda kullanıldıkları ve atıksudaki tipik kirleticileri verilmiştir (EPA, 1997).

**Tablo 2.2.** Boya çeşitleri ve atık suda bulunan tipik kirleticileri (EPA,1997)

| Boya Sınıfı | Tanım                                                                                          | Uygulanan kumaşlar                                  | Atık suda bulunan tipik kirleticiler                                                                             |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Asit        | Suda çözünür anyonik bileşenler                                                                | Yün, naylon                                         | Renk, organik asitler, boya kalıntıları                                                                          |
| Bazik       | Suda çözünür, zayıf asit boya banyosunda uygulanır, çok parlak boyalardır                      | Akrilik ve bazı polyesterler                        | Yok                                                                                                              |
| Direkt      | Suda çözünür, selülozik yapıda kumaşlara mordantlar (krom, bakır) olmadan direkt uygulanabilir | Pamuk, ipekli kumaşlar ve selüloz yapıdaki kumaşlar | Renk, tuz, boya kalıntıları, katyonik ajanlar, sürfaktanlar, köpük kesiciler, geciktirici ajanlar, seyrelticiler |
| Dispers     | Suda çözünmez                                                                                  | Polyester, asetat, diğer sentetik kumaşlar          | Renk, organik asitler, fosfat, köpükkesici, seyrelticiler, yağ                                                   |
| Reaktif     | Suda çözünür, anyonik bileşenlerdir, en geniş renk çeşitliliği bulunur                         | Selüloz yapıdaki kumaşlar, pamuk, yün               | Renk, tuz, pH, Boya kalıntıları, sürfaktanlar, köpük kesiciler                                                   |
| Sülfür      | Sülfür veya sodyum sülfid içeren organik bileşendir                                            | Pamuk, selüloz yapıdaki kumaşlar                    | Renk, pH, okside edici ajanlar                                                                                   |

### 2.3. Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Günümüzde yılda yaklaşık  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde ve 100000 farklı türde boyar madde üretimi yapılmaktadır. Bu boyalar bazik, asidik, reaktif, azo vb. türde olabilir. Bu boyaların birbirlerine göre yapısal farklılıkları vardır. Yapılarındaki bu farklılığa rağmen hepsinin ortak özelliği görünür bölgede ışığı absorplayabilmeleridir (Savcı, 2005). Renk indeksinde listelenen organik boyaların en büyük sınıfı %60-70 ile azo boyalar, ikinci en büyük sınıf antrakinin boyalar (Renk 6 indeksinin %15) olup bunları, triarilmetan (%3) ve patalokianin (%2) oranları ile takip etmektedir (Carliell vd., 1995).

Boyaların çoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile su içinde bulunabilirler. Tekstil proses atıksularında boya miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir (O'Neill vd., 1999). Bu nedenle genellikle yüksek derecede renkli ve açık olarak tahliye edilen sularda estetik problemlere neden olmaktadır. Kimyasal ve fotolitik kararlılıkta tasarlanan boyalar, doğal çevrelerde uzun süre dayanıklılık göstermektedir. Boya maddelerinin akut toksikliği genellikle düşüktür. Benzidin boyaların ve trifenilmetan tip katyonik boyaların harici ticari boyaları genellikle tehlikesiz kimyasallardır. Trifenilmetan boyaların, tatlı su balığına zehirli olduğu bulunmuştur (Meyer, 1981). Katyonik temel boyalar algler için çok kuvvetli toksik boyalardır (Little ve Chillingworth, 1974, Greene ve Baughman, 1996). Benzidin ve bazı türevlerinin memeli hayvanlara kanserojen olduğu bulunmuştur (Cerniglia vd., 1982). Azo boyaların büyük çoğunluğunun giderimi sonucunda, benzidin ve benzidin türevleri oluşmaktadır (Chung ve Stevens, 1993). Ölüm testi farelerde, 4461 ticari boya maddelerinin testinde LD<sub>50</sub> değeri 250 mg/L altında yalnızca %1 çıkmıştır (Clarke ve Anliker, 1980). Bu yüzden, akut boya madde toksiditelerinin insan ölüm oranı, muhtemelen yoktur. Yine de, boya maddelerine karşı, insanlarda duyarlı reaksiyonlar meydana gelmiştir. Özellikle bazı yaygın boya maddelerinin alerjik reaksiyonlara (egzama veya temas ile bazı deri rahatsızlığı gibi) neden olduğu görülmüştür (Specht ve Platzek, 1995). Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyalar hariç arıtılmış formdaki azo boyalar, direkt olarak çok az kanserojendir. Ancak, azo boyaların gideriminde azo boyanın zincirlerinin kopması ile aromatik aminlerin oluşmasına sebep olmakta ve çeşitli aromatik aminlerde kanserojen olarak bilinmektedir. Özellikle mesane kanserine yol açmaktadır (Brown ve DeVito, 1993). Sucul ortamdaki boyaların, mikrobiyal popülasyon ve onların aktivitelerini etkilediği rapor edilmiştir. Azo boyalar hem aktif çamur hem de nehir içindeki mikrobiyal oksidasyon proseslerini engellemektedir. Yüksek azo boya konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi ve aktivitesi üzerine engelleyici etki yaptığı rapor edilmektedir (Chung ve Stevens, 1993).

Atıksuyun alıcı ortama deşarjından önce giderilmesi gereken birincil kirletici renktir. Suda bulunan boyalar çok küçük miktarlarda bile (bazı boyar maddeler için 1 mg/L'den az) nehirlerin, göllerin ışık geçirgenliğini azaltır ve estetik açıdan hoş olmayan görüntü oluşturur (Banat vd.,1996). Özellikle tekstil endüstrisi atıksularında BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM, pH değerleri yüksek ve sular oldukça renklidir. Bu tür atıksular ortamdaki canlı yaşamını etkileyecek biçimde ışık geçirgenliğini engeller. Bu sebeple ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir (Choi ve Cho, 1996; Asfour vd.,1985; Daniş vd., 1998). Bununla beraber

boyar madde ihtiva eden atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarjı, kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-kanserojenik aromatik aminleri oluşturmaşı gibi etkilere sahiptir (Kapdan vd., 2000).

Sentetik boyar maddelerin gerekli şartlar sağlanmadığı taktirde insan ve çevre sağlığına birçok olumsuz etkileri vardır. Bu olumsuz etkenlerin önüne geçebilmek amacıyla çeşitli direktifler ve yönetmelikler oluşturulmuştur. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin atıksu kirlilik yükünde sebep olduğu artış düşünüldüğünde bu tür maddeleri içeren atıksuların belirlenen yönetmelik ve standartlara uygunlukları sağlanmalıdır.

#### **2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Ana Kaynakları**

Tekstil endüstrisinde, hammaddenin prosese girişinden ürün eldesine kadar geçen bütün aşamalarda uygulanan kimyasal işlemlerde çok miktarda su kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde ana atıksu kaynakları haşıl sökme, pişirme, ağartma, mersevizasyon, boyama ve apre (bitirme) işlemleridir. Bütün bu işlemlerden sonra oluşan atıksular hem hammaddeden gelen kirliliği hemde kimyasal işlemlerden sonra kalan kimyasalları içerir. Oldukça fazla miktarda oluşan bu atıksuyun kimyasal bileşimi ve kirlilik yükü de değişkenlik gösterir (Savcı, 2005).

Tipik bir tekstil boyama işleminde, yaklaşık 1000 mg/L boya kullanılmakta ve boyanan kumaşın kilosu başına yaklaşık 40 ila 65 litre arasında atıksu oluşmaktadır. Kullanılan boyanın yaklaşık %40'ı boyama işleminde sonunda atıksuda bulunmaktadır (Cebecioğlu, 2010).

Tekstil endüstrisinde kumaşa renk vermek için boyama işleminde yapılır. Boya içeren atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapılarındaki farklılıklardan ve uygulanan boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Tablo 2.3'te farklı boya türleri ve farklı elyafların kullanıldığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir (Correia vd.,1994).

**Tablo 2.3.** Boyama atıksuyu karakteristikleri (Correia vd., 1994)

| Boya türü               | Elyaf çeşidi | Renk<br>ADMI | BOİ,<br>mg/L | TOK,<br>mg/L | AKM,<br>mg/L | ÇKM,<br>mg/L | pH    |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Asit                    | Poliamid     | 4000         | 240          | 315          | 14           | 2028         | 5.1   |
| 1:2 Metal Kompleks      | Poliamid     | 370          | 570          | 400          | 5            | 3945         | 6.8   |
| Bazik                   | Akrilik      | 5600         | 210          | 255          | 13           | 1469         | 4.5   |
| Direkt                  | Viskoz       | 12500        | 15           | 140          | 26           | 2669         | 6.6   |
| Reaktif, kesikli        | Pamuklu      | 3890         | 0            | 150          | 32           | 12500        | 11, 2 |
| Reaktif, sürekli        | Pamuklu      | 1390         | 102          | 230          | 9            | 691          | 9.1   |
| Dispers, yüksek sıc.'ta | Polyester    | 1245         | 198          | 360          | 76           | 1700         | 10.2  |

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi, BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı, TOK: Toplam Organik Karbon, AKM: Askıda Katı Madde, ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Tekstil atıksuları yüksek konsantrasyonlarda boyar madde, BOİ<sub>5</sub>, KOİ ve AKM içerir. Aynı zamanda bu atıksular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir. Tekstil atıksularında tek önemli kirletici boyar maddeler değildir. Bu tür atıksular biyolojik olarak zor ayrılan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler ve tuzlarında içerir (Mercimek, 2007).

Tekstil atıksularının alıcı ortama deşarjından önce uygun yöntemlerle içerdikleri kirleticilerin gideriminin yapılması gerekmektedir. Bu tür atıksuların alıcı ortamlara deşarjlarında uymaları gereken çeşitli standartlar mevcuttur. 31.12.2004 resmi gazete tarihli, 25687 sayılı “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”ne göre bazı tekstil sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.4’te ve Tablo 2.5’te verilmiştir (SKKY, 2004):

**Tablo 2.4.** Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) alıcı ortam deşarj standartları

| Parametre                                  | Birim   | Kompozit numune 2 saatlik | Kompozit Numune 24 saatlik |
|--------------------------------------------|---------|---------------------------|----------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)            | (mg/L)  | 400                       | 300                        |
| Askıda Katı Madde (AKM)                    | (mg/L)  | 140                       | 100                        |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N)         | (mg/L)  | 5                         | -                          |
| Serbest Klor                               | (mg/L)  | 0.3                       | -                          |
| Toplam Krom                                | (mg/L)  | 2                         | 1                          |
| Sülfür (S <sup>-2</sup> )                  | (mg/L)  | 0.1                       | -                          |
| Sülfid                                     | (mg/L)  | 1                         | -                          |
| Fenol                                      | (mg/L)  | 1                         | 0.5                        |
| Balık Biyodeneyi (ZSF)                     | -       | 4                         | 3                          |
| pH                                         | -       | 6-9                       | 6-9                        |
| <b>(Ek satır: RG-24/4/2011-27914) Renk</b> | (Pt-Co) | 280                       | 260                        |

**Tablo 2.5.** Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) alıcı ortam deşarj standartları

| PARAMETRE                                 | Birim   | Kompozit numune 2 saatlik | Kompozit Numune 24 saatlik |
|-------------------------------------------|---------|---------------------------|----------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)           | (mg/L)  | 250                       | 200                        |
| Askıda Katı Madde (AKM)                   | (mg/L)  | 160                       | 120                        |
| Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N)        | (mg/L)  | 5                         | -                          |
| Serbest Klor                              | (mg/L)  | 0.3                       | -                          |
| Toplam Krom                               | (mg/L)  | 2                         | 1                          |
| Sülfür (S <sup>-2</sup> )                 | (mg/L)  | 0.1                       | -                          |
| Sülfid                                    | (mg/L)  | 1                         | -                          |
| Fenol                                     | (mg/L)  | 10                        | -                          |
| Balık Biyodeneyi (ZSF)                    | -       | 4                         | 3                          |
| pH                                        | -       | 6-9                       | 6-9                        |
| <b>(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk</b> | (Pt-Co) | 280                       | 26                         |

### **3. BOYAR MADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ**

Geçmişe bakıldığında tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için belediyelere ait arıtma sistemlerinin kullanıldığı görülmektedir. Bu sistemler zamanla boya giderimi için geliştirilmiştir. Bununla beraber birçok etkili metot, daha az hassas sentetik boya gideriminde yetersiz kalmıştır. Bu metotlar, fiziksel ve kimyasal arıtmaya dayalıdır ve gerekli görüldüğü taktirde biyolojik arıtma ile birlikte de kullanılabilir (Banat vd.,1996). Bu yöntemler çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Aksu, 2005; Pearce vd., 2003; McMullan vd., 2001; Fu ve Viraraghavan, 2001 (a); Naim ve Abd, 2002).

Tekstil endüstrisi atıksuları çok fazla çeşitliliğe sahip kimyasal madde ve boya madde içeriğine sahiptir. Buna bağlı olarak yüksek hacimlerde ve oldukça renkli atıksu açığa çıkmaktadır (Cırık, 2010). Tekstil endüstrisi atıksularının pH'ı genellikle 2-12 arasında değişmektedir. Bu değişim kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerini negatif açıdan etkilemektedir. Bu sebeple proseslerden önceden pH ayarı yapılmalıdır (Gür, 2008).

Tekstil atıksularının deşarj standartlarını sağlayarak arıtılmasında genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek duyulur. Bu süreçlerin seçiminde, atıksu özelliklerindeki değişkenlere karşın arzu edilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması, arazi gereksinimleri, tesis ve işletme masrafları gibi hususlar dikkate alınır (Seyidoğlu, 2009).

#### **3.1. Fiziksel Yöntemler**

##### **3.1.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon yöntemiyle atıksulardan pestisit, boya madde, fenol, ağır metal vb. gibi çeşitli çözünebilir maddelerin giderimi yapılabilir. Ayrıca içme suyundan renk, koku, tat gibi istenmeyen durumların giderimi içinde adsorpsiyon yöntemi kullanılabilir (Yeh vd., 1998). Adsorpsiyonun renk ve boya madde gideriminde ve BOİ kontrolünde etkili ve maliyet açısından incelendiğinde de ucuz bir proses olduğu belirlenmiştir (Danış vd., 1998).

Adsorpsiyon prosesi alışlagelmiş metotlar içinde kararlılığı yüksek kirleticilerin giderimindeki verimliliğinden dolayı son yıllarda oldukça önemli bir noktadadır. Adsorpsiyon prosesi pH, sıcaklık, adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu, temas süresi,

boya/solvent etkileşimi gibi pek çok faktörle etkileşim halindedir. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun kullanıldığı prosesler özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, direct ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002; Mahramanlıoğlu vd., 2006).

Tekstil endüstrisi atıksularında istenmeyen durumların başında gelen renk giderimi için alternatif birçok adsorban geçmişten günümüze kadar kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle adsorban olarak doğal yollardan elde edilebilir ve düşük maliyetli maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır. Tekstil atıksularında renk giderimi amacıyla adsorban olarak genellikle silika, kil, şeker kamışı posası, pirinç, uçucu kül, kitin ve bataklık kömürü kullanılmaktadır. Bunun yanında çok çeşitli diğer adsorbanlarda kullanılmıştır (Korhan vd.,2012; Uslu vd., 2015; Kayacan, 2007; Fakı, 2007; Mahramanlıoğlu vd., 2002; Aksoy, 2012; Ustabaş, 2016; Bozkan, 2012; Dağdelen, 2012; Uçar, 2009; Özsin vd., 2012; Abak, 2008; Uzunoğlu, 2014; Arslan, 2009).Bu tip adsorbanlar yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve düşük maliyetli arıtım sağlanabilir. Bunun yanında kullanılmış adsorban miktarı yüksek olacak, sudan uzaklaştırılmaları pahalı ve zahmetli olacaktır (Başbüyük vd.,1998).

### **3.1.2. Membran Filtrasyonu**

Membran filtrasyon yöntemi oldukça ümit verici metotlardandır. Başlıca membran prosesleri ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz, nanofiltrasyon ve elektrodiyalizdir. Basınca dayalı olarak gerçekleşen bu proseslerde sıvıyı membrana doğru taşımak için basınç farkından yararlanılır. Partiküller ve çözünmüş bileşikler boyutları, biçimleri ve yükleri arasındaki farklılıklarla membranda tutulurlar. Bu yöntem diğer yöntemlerle kıyaslandığında sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal ortama ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması diğer yöntemlere nazaran en önemli üstünlükleridir (Cebecioğlu, 2010).

Ters osmoz membranları birçok iyonik tür için %90'nın üzerinde verim sağlar ve yüksek kalitede bir süzüntü eldesini mümkün kılar. Bu yöntem ile düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde, suyun tesise geri kazandırılması mümkün olabilmektedir. Ancak membran teknolojileri, ayırma işleminden sonra ortamda kalan konsantre atığın bertarafı problemi, sermaye giderinin yüksek olması, membranın tıkanma ihtimali ve yenilenme ihtiyacı gibi dezavantajlara sahiptir (Pilatin, 2004).

### 3.1.3. İyon Değişimi

Boya ihtiva eden atıksuların arıtımında iyon değişimi yöntemi henüz yeterince yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun sebebi, iyon değişimi metodunda olumlu sonuç veren boya sınıfının kısıtlı olduğu fikridir. Yöntemde mevcut değişim bölgeleri doygunluğa varana kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde atıksudaki hem anyonik hemde katyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, çözünabilir boyaların etkin biçimde giderilmesi, çözücünün kullanımından sonra iyileştirilebilmesi ve rejenerasyon ile birlikte adsorban kaybının olmamasıdır. Dezavantajları ise, maliyetli oluşu organik çözücülerin pahalılığı ve metodun dispers boyalar için pek etkili olmamasıdır (Robinson vd.,2001).

Tablo 3.1’de atıksuda renk gideriminde kullanılan bazı proseslerin tanımı, avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

**Tablo. 3.1.** Tekstil atık suyundan renk gideriminde kullanılan bazı proseslerin avantajları ve dezavantajları (Cebecioğlu, 2010).

| Fiziksel/Kimyasal Yöntem  | Proses Tanımı                                                             | Avantajları                                          | Dezavantajları                        |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Fenton Reaktifleri        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (II) kullanılarak oksidasyon reaksiyonu | Çözülebilir ve çözülmeyen boyaların verimli giderimi | Çamur oluşumu                         |
| Ozonlama                  | Ozon gazı kullanılarak oksidasyon reaksiyonu                              | Gaz halinde uygulama: hacimde değişme olmaz          | Kısa yarı ömür (20 Dakika)            |
| Fotokimyasal Oksidasyon   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV kullanılarak reaksiyon                  | Çamur üretimi olmaz                                  | Yan ürün oluşumu                      |
| Aktif Karbon              | Adsorpsiyonla boya giderimi                                               | Geniş çeşitlikte boyaların gideriminde başarılı      | Çok pahalı                            |
| Membran Filtrasyonu       | Fiziksel ayırma                                                           | Her boya çeşidinin giderimi                          | Konsantre çamur oluşumu               |
| İyon değişimi             | Reçine ile iyon değişimi                                                  | Rejenerasyon:adsorbent kaybı olmaz                   | Her boya çeşidi için verimli değildir |
| Elektrokinetik yumaklaşma | Ferrosülfat ve ferroklorid eklemesi                                       | Ekonomik açıdan fizibil                              | Yüksek miktarda çamur oluşumu         |

## **3.2. Kimyasal Yöntemler**

### **3.2.1. Oksidasyon**

Oksidasyon yöntemi kimyasal yöntemler içerisinde uygulamasının basitliğinden dolayı en çok kullanılan yöntemdir. Yöntem kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halkanın kırılması ve böylece giderimin sağlanması esasına dayanır. Oksidasyon; ozon, fotokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem,  $H_2O_2$ -Fe (II) tuzları (Fenton ayırıcı) gibi yöntemlerle uygulanabilir (Ustabas, 2016; Kocaer, 2002). Boya içeren atıksuların oksidasyonu için klor, klordioksit, hidrojen peroksit ve azot kullanılır (Mercimek, 2007).

Ozonlama ve klorlama yöntemleri rengin tamamen giderilmesini mümkün kılmaktadır. Ancak ozon üretiminin pahalılığı, çıkış suyunda ozon miktarını arttırması, klorlama yöntemi sonucunda da kanserojen etkiye sahip klorlu organik bileşiklerin meydana gelmesi bu metotların dezavantajlarıdır (Daniş vd.,1998).

### **3.2.2. Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon**

Bu metotta floklaşma ve çökelme olayı kimyasal maddeler yardımıyla gerçekleşir. Bu amaçla kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ , ve kireç vardır. Atıksuya karıştırılan kimyasal maddeler aracılığıyla meydana gelen floklaşma ile su içerisinde çözünmüş maddeler ve kolloidlerin giderimi sağlanır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Bu yöntem özellikle dispers boyalar için verim sağlamaktadır. Katyonik boyalar kimyasal yapıları sebebiyle son derece az veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direct ve reaktif boyalarda ise oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup, çökelme verimi azdır (Robinson vd., 2001).

### **3.2.3. Cucurbituril İle Arıtım**

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Görüntüsünün, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu isim verilmiştir. İsmindeki uril, bu bileşiğin üre monomeri içerdiğini göstermektedir. Yapılan çalışmalarla bu bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu yöntemin en büyük dezavantajı maliyetidir (Kocaer ve Alkan., 2002).

### **3.3. Biyolojik Yöntemler**

#### **3.3.1. Aerobik Arıtma**

Aerobik yöntem boyar madde içeren atıksuların arıtımında yalnız başına kullanıldığında suda; iyi çözünen bazik, direct ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekte ve boyanın bir kısmını emerek atıksuyun rengini almaktadır. Bu nedenlerden dolayı tekstil atıksularının renk gideriminde aerobik ve anaerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Aerobik yöntemler azo boyalarının giderimi için tek başına yeterli değildir. Azo boyalarının parçalanmasının ilk basamağı; boyanın rengini oluşturan elektrofilik azo bağının indirgen koşulların oluşturulduğu anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Azo boyalar anaerobik koşullarda parçalandıktan sonra kolaylıkla aromatik aminlere dönüşebilirler. Oluşan bu aromatik aminlerin aerobik kademeye giderimi ile boyar madde uzaklaştırılması tamamlanmış olur (Mercimek, 2007).

#### **3.3.2. Anaerobik Arıtma**

Anaerobik arıtma yöntemi özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddeler üzerinde etkilidir. Anaerobik yöntemde renk giderimi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç duyulur. İlave karbonun metan ve karbondioksit'e dönüşmesi sonucunda elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlemin gerçekleşebilmesi için ortamda oksijen olmamalıdır. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlar oluşturulmalı ve azo bağlarının kırılması sağlanmalıdır (Robinson vd., 2001).

Anaerobik arıtım aerobik sistemlerde kıyaslandığında, sistemin oksijene ihtiyaç duyulmadan çalışması, sistemin metan gazı üretmesi ve düşük miktarlarda çamur oluşumu gibi avantajlara sahiptirler. Ayrıca anaerobik üniteden sonra aerobik ünite ile daha iyi KOİ, toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimi sağlanabilir (Savcı, 2005).

#### **3.3.3. Biyosorpsiyon**

Biyosorpsiyon çeşitli bileşenlerin mikrobiyal kütle tarafından (biyolojik kökenli malzemeler) adsorpsiyonu veya küttele birikimi şeklinde tanımlanır. Biyosorpsiyonla atıksuların renginin gideriminde ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılabilir.

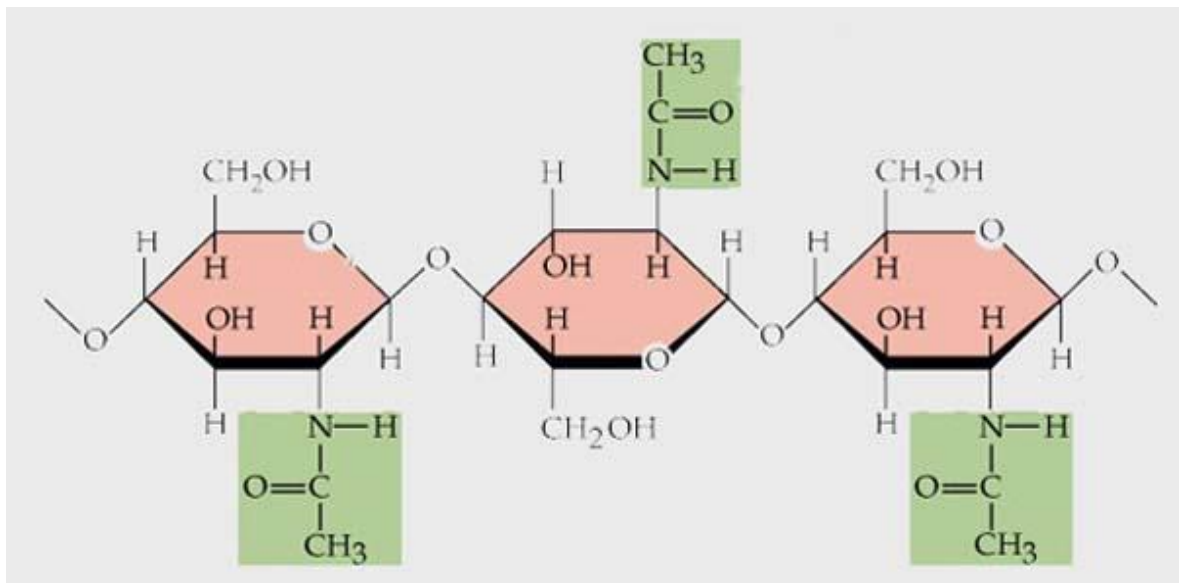
Mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına bağlıdır. Bu sebeple kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyanın yapısına bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksuyun çok toksik olduğu durumlarda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson vd., 2001).

### 3.4. Kitin İle İlgili Genel Bilgiler

Kitin dünyada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan beyaz renkte, sert yapıda, azot içeren bir polisakkarit olup; yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşenidir ve ayrıca böceklerin iskeletlerinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında bulunmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009; Üçgül vd., 2016).

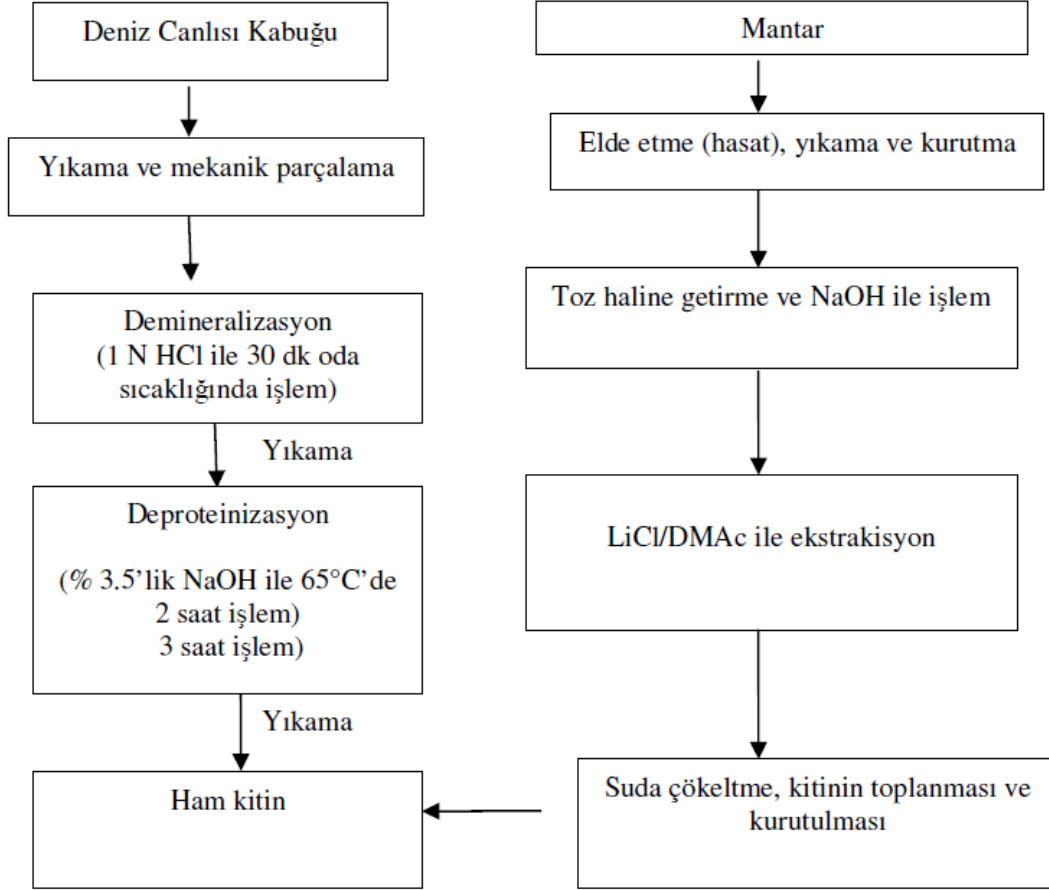
Dünyada yıllık kitin üretimi yaklaşık olarak  $150 \times 10^3$  ton civarındadır. Bu üretimin  $56 \times 10^3$  tonu karideslerden,  $39 \times 10^3$  tonu çeşitli deniz kabuklularından,  $32 \times 10^3$  tonu mantarlardan ve  $23 \times 10^3$  tonu istiridyelerden sağlanmaktadır (Guang, 2002). Böceklerin kabuklarında yaklaşık olarak %23,5 oranında kitin bulunurken, yengeç ve karideste sırasıyla bu oran %17 ile % 32 civarındadır (Demir ve Seventekin, 2009).

Bir biyopolimer olan kitin, esas olarak poli- $[\beta-(1,4)\text{-2-asetamid-2-deoksi-}\beta\text{-Dglukopiranoz}]$  (Şekil 3.1) yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- $\beta\text{-glukopiranoz}$  monomerlerini de içermektedir (Belli, 2012; Demir ve Seventekin, 2009).



Şekil 3.1. Kitinin kimyasal gösterimi (<http://www.biyolojisesiti.netuniteleryasam-bilimikitin.html>)

Aşağıda Şekil 3.2’de deniz canlısı kabukları ve mantarlardan kitin eldesi aşamaları verilmiştir:



Şekil 3.2. Deniz canlısı kabukları ve mantarlardan kitin eldesi (Demir ve Seventekin, 2009)

Tekstil endüstrisinde terbiye işlemleri sırasında çok miktarda su ve enerji tüketimi meydana gelmektedir. Bunun yanında atıksu içerisinde kalan boyar maddeler, suyun rengini gidermede kullanılan kimyasal maddeler de ilave bir kirliliğe sebep olmaktadır. Tüm bu etmenler çevre için tehdit edici unsurlar oluşturmaktadır. Bu sebeple tekstil endüstrisinde toksik olmayan ve atıksu yükü oluşturmeyen yeni madde arayışları devam etmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

1970’li yıllardan sonra kitin ve türevleri suların arıtılmasında (boya, protein, metal iyonlarının uzaklaştırılması) ve gıda sanayinde (kilo kontrolü, besin takviyesi ve antioksidan amaçlı) kullanılırken günümüzde medikal, kozmetik, kağıt ve tekstil sanayi gibi endüstriyel alanlarda da kullanılmaktadır (Tablo 3.2) (Khor, 2001).

**Tablo 3.2.** Kitin ve türevlerinin uygulama alanları (İmamoğlu,2011)

| Uygulama Alanları | Kullanımları                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GIDA              | Doğal kıvamlaştırıcı<br>Gıda koruyucu<br>Hayvan yemlerini de içeren yiyecek katkı maddesi<br>Yiyecek işlemede (örneğin şeker işleme)<br>Filtreleme ve temizleme<br>Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi)<br>Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi                                                                                                                                                 |
| ZİRAAT            | Bitki katkı maddesi<br>Antimikrobiyal ve antifungal madde<br>Bitki tohumu kaplanması<br>Gübre yapımı<br>İnsektisid ve nematositlerde                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| MEDİKAL           | Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında<br>Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini %30 oranında hızlandırmaktadır.)<br>Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi<br>Kanı pıhtılaştırıcı madde<br>Hidrojel yapımı<br>Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak)<br>Hemostatik madde<br>Kontakt lens yapımı<br>İlaç salımı |
| KOZMETİK          | Saç şekillendirici yapımı<br>Cilt nemlendirmede (nemlendirici kremlerde)<br>Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi<br>Aftershave, deodorantlarda koku giderici madde                                                                                                                                                                                                                |
| BİYOTEKNOLOJİ     | Kromatografik yöntemlerde<br>Enzim immobilizasyonunda                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| SU ARITIMI        | Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon<br>Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı                                                                                                                                                                                                                                                                              |

Kitin ve türevleri kısmi olarak insan enzimleri tarafından emilebilir ve toksik değildir. Ayrıca kitin parçalandığında glikoza dönüşebilen sakkarit makro molekülleri oluşturduğundan insan vücudu için yararlıdır. Kitin yaralı dokuda kullanıldığında yarayla aktif hale gelir, alerjik ve istenmeyen reaksiyonlar göstermez (Özdemir, 2006). Ayrıca kabuklu su ürünleri artıklarının kitin gibi ürünlere dönüştürülerek kullanılması ekonomik açıdan kazanç sağlar (Belli, 2012). Kitin günümüzde başta medikal, su arıtımı, gıda gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Bu kullanım alanları içerisinde kitinin atıksu arıtımında adsorban madde olarak kullanılması son zamanlarda yaygınlaşmıştır. Kitinin doğal yollarla eldesi ve adsorban olarak kullanılmasında düşük maliyet sağlaması bu maddenin adsorban madde olarak istenmeyen faktörlerin giderimde kullanılmasını sağlamaktadır.

#### 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin bir yüzey veya ara kesit üzerinde birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işlemi iki farklı fazda oluşur. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelir (Kayacan, 2007).

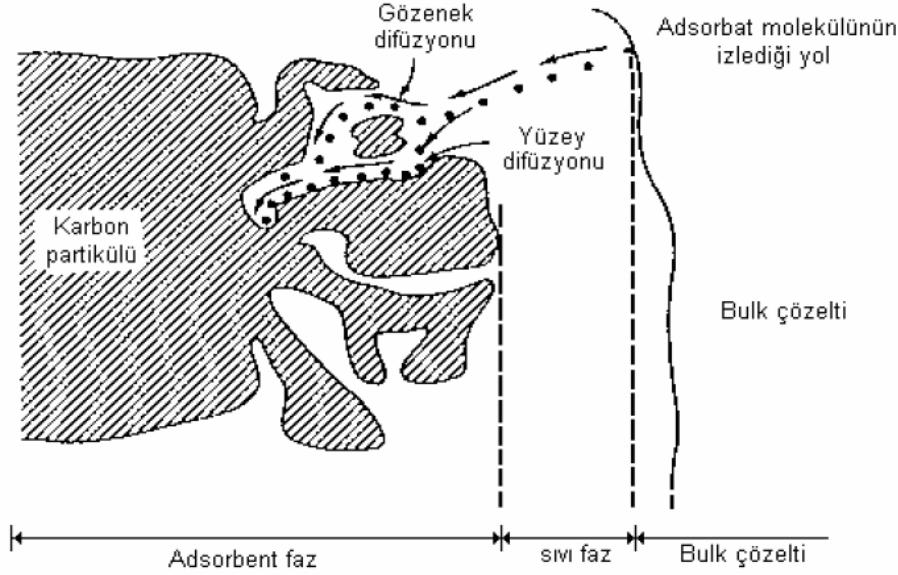
Adsorpsiyonda maddeleri yüzeyinde tutan maddeye **adsorplayıcı veya adsorban**, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise **adsorplanan veya adsorbat** denir. Adsorpsiyonla tutulan maddelerin yüzeyden ayrılması olayına ise **desorpsiyon** adı verilir. Yüzeyde tutulan maddelerin katı içerisine yayılmasına ise **absorpsiyon** denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyonun aynı anda meydana geldiği durumlarda sistemin adı **sorpsiyon** olmaktadır. Adsorpsiyon yüzeyde tutulma olarak tanımlanırken, absorpsiyon moleküllerin katı içinde homojen çözünmesi olarak tanımlanır (Aksoy, 2012).

Sulu çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyonda katı-sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı olan katı, hem çözüneni hemde çözücüyü adsorplayabilir. Sadece çözünenin adsorplandığı durumlara **pozitif adsorpsiyon**, hem çözünen hemde çözücünün adsorplandığı durumlara ise **negatif adsorpsiyon** denir. Negatif adsorpsiyonda çözeltilinin derişimi artar (Kipling, 1965).

Adsorpsiyon olayında birbirini izleyen 4 aşama önem taşımaktadır. Bu aşamalar şu şekildedir:

1. Kirlетici madde, çözeltili içerisinden adsorban molekülünü çevreleyen su tabakası sınırına doğru taşınır.
2. Kirlетici madde, çözeltili içerisinden katı yüzeyine (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya ‘film difüzyonu’ adı verilir.
3. Daha sonra kirlетici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeyindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro polarlarındaki) bağlama noktalarına bağlanır. Meydana gelen bu olaya da ‘gözenek difüzyonu’ adı verilir.
4. Son aşamada ise adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelir. Adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirlетici maddenin bulunduğu çözeltili uygun bir şekilde karıştırılarak adsorban-çözeltili sınır tabaka

kalınlığı en aza indirgenir ve difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olur. Fakat karıştırma işlemi, adsorbanın gözeneklerindeki difüzyon hızına etki etmemektedir. (Awwa, 1999). Adsorban içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen gözenek ve film difüzyonu Şekil 4.1’de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Adsorban içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen gözenek ve film difüzyonu (Bozkan, 2012).

#### 4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon olayında iki etkili kuvvet vardır. Bunlardan ilki, çözülmüş maddenin çözünürlük derecesidir. Madde çözücü içerisinde çözünürse yani hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilir. Eğer suyu sevmeyen bir madde yani hidrofobik ise çözücü içerisinde çözünmez ve iyi adsorbe edilir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Adsorpsiyon tiplerinin belirlenmesinde, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapı gibi faktörler göz önünde bulundurulur (Fakı, 2007).

##### 4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayında katı yüzey ile adsorplanan madde arasında Van Der Waals kuvvetleri etkinse bu olay fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonun genel özellikleri:

- ❖ Adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır yalnızca yüzey üzerinde hareketli durumdadır.
- ❖ Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızı azalır.
- ❖ Ayırma işlemi hızlıdır.
- ❖ Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
- ❖ Adsorpsiyon dengesi termodinamik olarak tersinirdir. Yani adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu mümkündür.
- ❖ Düşük adsorpsiyon ısıyla karakterize edilirler. (5-10 kcal/gmol)
- ❖ Özellikle düşük derişim aralıklarında yapılması planlanan adsorpsiyon olaylarında tercih edilir (Uzunoğlu, 2014; Kayacan, 2007).

#### 4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağlanmanın meydana geldiği adsorpsiyondur (Fakı, 2007). Katı yüzey ile tanecikler arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun genel özellikleri:

- ❖ Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bağ oluşumu gerçekleşir.
- ❖ Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızı da artar.
- ❖ Adsorpsiyon ısısı yüksektir (10-100 kcal/gmol).
- ❖ Kimyasal adsorpsiyon hızını aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
- ❖ Tersinmezdir, desorpsiyonu zordur (Uzunoğlu, 2014).

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması Tablo 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun kıyaslanması (Ustabaş, 2016).

| PARAMETRE         | FİZİKSEL ADSORPSİYON                                            | KİMYASAL ADSORPSİYON                                              |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Adsorban          | Tüm katı maddeler                                               | Bazı katı maddeler                                                |
| Adsorbat          | Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar | Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar                  |
| Sıcaklık Sınırı   | Düşük sıcaklık                                                  | Yüksek sıcaklık                                                   |
| Adsorpsiyon Isısı | Düşük                                                           | Yüksek                                                            |
| Hız               | Çok hızlı                                                       | Sıcaklığa bağlı değişim                                           |
| Desorpsiyon       | Yüksek dönüşüm                                                  | dönüşümsüz                                                        |
| Bağ Kuvvetleri    | Moleküller arasında (Van der Waals)                             | Moleküller içinde (kimyasal bağlar)                               |
| Entalpi Etkisi    | Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde                         | Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde               |
| Önem              | Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini                         | Yüzey-reaksiyon ifadelerinin derecesi ve aktif merkez alan tayini |

#### 4.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonunda adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi vardır. Negatif yüklü adsorban ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim adsorpsiyon verimini artırır. Elektriksel yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Kayacan, 2007). Değişim adsorpsiyonu kapasite bakımından adsorpsiyona en yakın rakip olarak gösterilir. Her ikisinin ortak noktası, çözünen iyonların katı tarafından tutulmasıdır. Aralarındaki fark ise; adsorpsiyonun aksine iyon değişiminin stokiometrik oluşudur (Uzunoglu, 2014).

#### 4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon olayına etki eden birçok faktör vardır. pH, sıcaklık, adsorban özellikleri, adsorbat ve çözücü özellikleri, temas süresi bunların başlıcalarıdır.

- i. **pH:** pH adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Genel olarak pH değerinin nötr olduğu durumlarda adsorpsiyon hızı artar. Bunun sebebi  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının adsorplama yeteneklerinin oldukça yüksek olmasıdır. Ortamda fazla miktarda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonu bulunduğu taktirde, bu iyonlar giderimi yapılması istenen maddenin iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına girecektir ve dolayısıyla adsorpsiyon azalacaktır (Kayacan, 2007). Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik kirleticilerin adsorplanması, pH azaldıkça artmaktadır (Ustabaş, 2016).
- ii. **Sıcaklık:** Sıcaklık adsorpsiyon hızı üzerine etki etmektedir. Adsorpsiyon olayı genellikle ısı veren yani ekzotermik tepkime şeklindedir. Bu sebeple azalan sıcaklık ile adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyon olayının endotermik olduğu durumlarda ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar artar (Aksoy, 2012).
- iii. **Adsorban Özellikleri:** Adsorpsiyon olayında giderimin yapılacağı yüzeye sahip adsorbanın çeşitli özelliklere sahip olması istenir. Bu özellikler:
  - ❖ Geniş yüzey alanına ve gözenek büyüklüğüne sahip olmalı
  - ❖ Toksik olmamalı
  - ❖ Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı
  - ❖ Adsorbatlarla reaksiyona girebilmeli ve fonksiyonel gruplar bulundurmali
  - ❖ Adsorpsiyonda kullanılabilirliği bilimsel açıdan ispatlanabilir olmalıdır (Ustabaş, 2016).

- iv. **Adsorbat ve çözücü özellikleri:** Adsorpsiyonda giderimi yapılacak maddenin yani adsorbatın sahip olması gereken en önemli özellikler; tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olmasıdır. Bu özellikler mevcut olduğu takdirde adsorpsiyon artışı sağlanır. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir bağlantı vardır. Çözünürlüğün artması çözücü-çözünen bağıını kuvvetlendirir ve adsorpsiyon azalır (Uzunoğlu, 2014).
- v. **Temas Süresi:** Adsorpsiyon çalışmalarında, başlangıçta adsorbanın sahip olduğu geniş yüzey alanı sebebiyle adsorplama miktarı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalan yüzey alanı nedeniyle azalma meydana gelir. Doygunluk değerine ulaşıncaya, adsorplama dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açar. Optimum temas süresine gözeneksiz adsorbanlarda kısa sürede, gözenekli adsorbanlarda ise daha geç sürelerde ulaşılmaktadır (Göze, 2013).

#### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayı bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli miktardaki bir adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu, adsorplanan maddenin yüzeyindeki derişimle dengeye ulaşınca kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi oluşunca, tutulan maddenin çözeltideki derişimi sabit kalır. Bu noktada adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Denge durumundan sonra çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonuna karşı, birim adsorban ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilir (Bozkan, 2012 ).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında büyük önem taşır. Genel olarak izotermi adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca adsorbanın atıksu arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbanın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarının, adsorplayıcı içindeki adsorbanın ömrünün belirlenmesinde de kullanılır (Bozkan, 2012; Kayacan, 2007).

Geçmişten günümüze birçok adsorpsiyon izotermi üzerinden çalışılmış ve bu izotermi formüllerle ifade edilmiştir. Bu izotermi arasında en yaygın kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi'dir. Adsorpsiyon olayının hangi izoterm ile

daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanır ve grafiğe geçirilir. Elde edilen veriler sonucunda oluşan grafiklerin korelasyon katsayılarına bakılır. Korelasyon katsayısının  $R^2=0,95$ 'den büyük olduğu ve doğrusal bir grafiğin olduğu izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Fakat bir veya birden fazla izoterm uygunluğu da saptanabilir (Kayacan, 2007).

#### 4.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli izotermelerden biridir. 1932 yılında yaptığı yüzey kimyası çalışmalarından dolayı Nobel ödülüne layık görülen Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında Langmuir izotermi keşfedilmiştir (Abak, 2008).

Langmuir izotermi denkleminin temelinde, denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu varsayımı vardır. Bu izoterm çeşitli varsayımlar içerir.

Bu varsayımlar:

- ❖ Katı yüzeyindeki bütün noktalarda aynı adsorpsiyon aktivitesi görülür. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı sisteme göre gerçekleşir. Yani yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- ❖ Adsorpsiyon dinamik bir denge halindedir, bir 'dt' zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir (Adsorpsiyon=Desorpsiyon).
- ❖ Adsorban tarafından adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu sebeple birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına etkisi yoktur.
- ❖ Adsorpsiyon işlemi tek tabaka halinde gerçekleşir ve adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon maksimum adsorpsiyondur.
- ❖ Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Arslan, 2009; Savcı, 2005).

Langmuir izoterm eşitliği eşitlik 4.1'de gösterildiği gibidir (Çalık vd.,1998):

$$q_{eq} = \frac{Q^0 K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (4.1)$$

$C_{eq}$ : Denge halinde çözeltide kalan çözünmüş derişimi (mg/L)

$q_{eq}$ : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K$ : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)

$Q^0$ : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan çözünmüş miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin lineer bir şekli;

$$1/q_d = 1/Q^0 + (1/K \cdot Q^0) \cdot 1/C_d \quad (4.2)$$

şeklindedir. Bu denklemden yola çıkılarak  $1/C_d$ 'ye karşılık  $1/q_d$  değerleri grafiğe geçirilir. Bu grafik yardımıyla Langmuir sabiti  $K$  ve  $Q^0$  değerleri hesaplanabilir.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu bu izoterm net olarak açıklayamaz. Langmuir izoterminin uygunluk derecesini tam olarak anlamak için  $R_L$  sabitine de bakılır. Langmuir izoterminin önemli özelliklerini boyutsuz sabit ayırma faktörü ( $R_L$ ) belirler ve bu sabitin 0-1 arasındaki değerleri adsorpsiyonda elverişlilik sağlandığını gösterir. Tablo 4.2'de  $R_L$  değerleri için izoterm tipleri verilmiştir (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (4.3)$$

Burada;

$R_L$ : Lagmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü

$C_0$ : Başlangıç çözünmüş derişimi (mg/L)

$b$  (K): Langmuir izoterm sabiti (l/mg)

**Tablo 4.2.**  $R_L$  (Dağılma) Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

| <b><math>R_L</math> (Dağılma Sabiti)</b> | <b>İzoterm Tipi</b> |
|------------------------------------------|---------------------|
| $R_L > 1$                                | Uygun Olmayan       |
| $R_L = 1$                                | Lineer              |
| $0 < R_L < 1$                            | Uygun               |
| $R_L = 0$                                | Tersinmez           |

#### 4.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon için tanımlanan en eski modellerden biri olan ve tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan modeldir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türde adsorplama alanları bulunmaktadır. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich eşitliği aşağıdaki formülle açıklanır (Dağdelen, 2012; Uzunoğlu, 2014):

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (4.4)$$

burada;

$K_f$ : adsorbanın adsorplama kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>

$n$ : adsorpsiyon yoğunluğu,  $1/n$  ise adsorpsiyon kuvvetidir.

Freundlich izotermi sabitlerini bulabilmek için eşitlik 4.5'den yararlanılır:

$$\ln(q_d) = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_d \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'den yola çıkılarak  $\ln C_d$ 'ye karşılık  $\ln q_d$  grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğimi ve kayma noktasından  $K_f$  ve  $n$  sabitleri elde edilir.

Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  değerleri sıcaklığa, adsorban ve adsorplanan maddeye bağlıdır.  $n$  sabiti değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ( $n > 1$ ) gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu gösterir (Arslan, 2009).  $K_f$  değeri, adsorpsiyon kuvveti ile bağlantılıdır.  $C_d$  ve  $1/n$  değerlerinin sabit olması halinde  $K_f$  değerinin yüksek olması ile adsorplanan

miktar ( $q_{den}$ ) yüksek olmaktadır. Bu izotermde elde edilen sonuçlar, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Uzunoğlu, 2014).

#### 4.3.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini ifade eder ve çeşitli varsayımlar içerir. Bu varsayımlar:

- ❖ Adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler adsorplanan madde ile doygunluğa ulaştıkça, adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalmaktadır.
- ❖ Adsorpsiyon yüzeyi birbirleriyle etkileşim halinde olan birçok parçadan oluşur ve her bir parça kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşır. Fakat, adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilir.

Bu izotermde adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmadığı, doğrusal olduğu kabulü yapılmaktadır (Kayserili, 2011).

Temkin izotermi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Bozkan, 2012):

$$q_d = \frac{RT}{b} \ln(a_t \cdot C_d) \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte  $RT/b = K_T$  şeklinde tanımlanır ve eşitlik doğrusallaştırılırsa (4.7)'deki eşitlik elde edilir;

$$q_d = K_T \ln a_t + K_T \ln C_d \quad (4.7)$$

Burada;

$C_d$ : Denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

R: Gaz sabiti (J/molK)

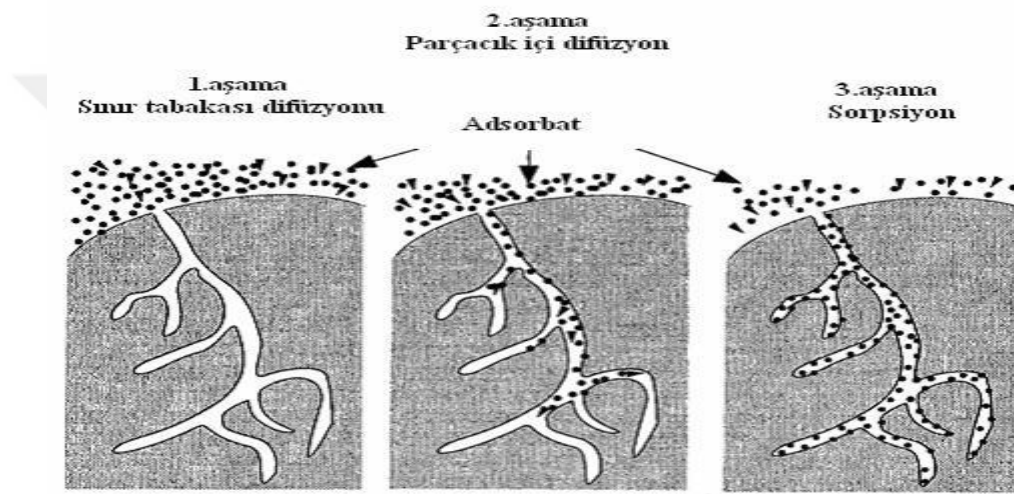
T: Mutlak Sıcaklık (K)

$a_t$ : Toth sabiti (L/g)

Bu eşitlikten yola çıkılarak  $q_d$ 'ye karşılık  $\ln C_d$  grafiğe geçirilir ve oluşan doğrunun eğim ve kayma değerlerinden  $a_t$  ve  $K_T$  sabitleri bulunur.

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorban-adsorbat temas süresinin bulunması için adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi adsorpsiyon olayının hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir (Savcı, 2005). Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından tutulması işleminde dört temel basamak olduğu ve bu dört basamağın nasıl gerçekleştiği çalışmanın önceki bölümlerinde anlatılmıştı. Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla aşağıdaki Şekil 4.2 incelenmiştir.



Şekil 4.2. Adsorpsiyon mekanizması (Aerosol & Particulate Research Lab, 2006).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu sebeple eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakası kalınlığı hareketlilikle beraber azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamağında iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmadığı, bu sebeple 2. ve 3. basamağın hız belirleyici basamaklar olduğu sonucuna varılır (Keskinan vd., 2003; Başbüyük ve Forster, 2003).

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında gerçekleşir; tanecik içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde gerçekleşir. Bu sebeple adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) olduğu söylenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında (ilk 5-10 dk'lık kısım) sınır tabakası difüzyonunun etkisini anlamak için zamana (t) karşılık,  $-\log (C_t - C_0)$  değerleri grafiğe geçirilir. Grafikte oluşan eğrinin doğrusallığı 1'e ne kadar yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisi o kadar önemlidir (Savcı, 2005).

Weber- Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyonun etkisinin bulunması için ise; zamanın kareköküne ( $t^{0.5}$ ) karşılık  $q_t$  değerleri grafiğe geçirilir. Bu grafikten elde edilen eğim hız sabitini verir (Waranusantigu vd., 2003).

$$-k_t = 2.303 \log C_t/C_0 \text{ (Sınır Tabakası Difüzyonu Denklemi)} \quad (4.8)$$

$C_t$ : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L).

$C_0$ : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

$k_t$ : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

$$k_p = q_t/t^{0.5} \text{ (Tanecik İçi Difüzyon Denklemi)} \quad (4.9)$$

$q_t$ : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

$k_p$ : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika<sup>0.5</sup>)

#### 4.4.1. Yalancı (Pseudo) I.derece Kinetik Model

1898 yılında Lagergren tarafından, sıvı-katı sisteminin adsorpsiyonu için Yalancı I.dereceden bir eşitlik önerilmiştir. Bu eşitlik;

$$dq_t/dt = k_1 (q_d - q_t) \quad (4.10)$$

$$\log (q_d - q_t) = \log (q_d) - k_1 \cdot t / 2.303 \quad (4.11)$$

şeklindedir. Burada;

$q_d$  : Denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$q_t$  : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$k_1$  : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk<sup>-1</sup>),

t : zaman (dakika)

Eşitlik 4.11'den yola çıkılarak  $t$ 'ye karşılık  $\log (q_d - q_t)$  grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik  $q_d$  ve  $k_1$  hız sabiti belirlenir (Ho ve McKay, 1998; Uzunoğlu, 2014).

#### 4.4.2. Yalancı (Pseudo) II.derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik model diğer modelin aksine, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin etmektedir. Yalancı (Pseudo) II.derece kinetik model eşitliği;

$$dq_t/dt = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (4.12)$$

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_d^2 + t/q_d \quad (4.13)$$

Burada;

$k_2$  : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.min)

$t$  : zaman

Eşitlik 4.13'den yola çıkılarak  $t$ 'ye karşılık  $t/q_t$  grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik  $q_d$  ve  $k_2$  hız sabiti belirlenir (Ho ve McKay, 1998; Uzunoğlu, 2014).

#### 4.5.Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^0$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^0$ ) değerlerinin bulunması için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Uçar, 2009; Şener, 2008):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.14)$$

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (4.15)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (4.16)$$

Burada;

K: Denge sabiti (Langmuir denkleminde)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

$\Delta G^0$ : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

Denklem 4.15'den yola çıkılarak  $1/T$  değerlerine karşılık  $\ln K$  değerleri grafiğe geçirilir. Oluşan doğrunun eğim ve kayması yardımıyla  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplanır.

Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), sabit basınç altında gerçekleştirilen bir prosesin adsorpladığı ısıya denir. Entalpi değişiminin pozitif değeri prosesin ısı alan (endotermik), negatif değeri prosesin ısı veren (ekzotermik) bir proses olduğunu gösterir.

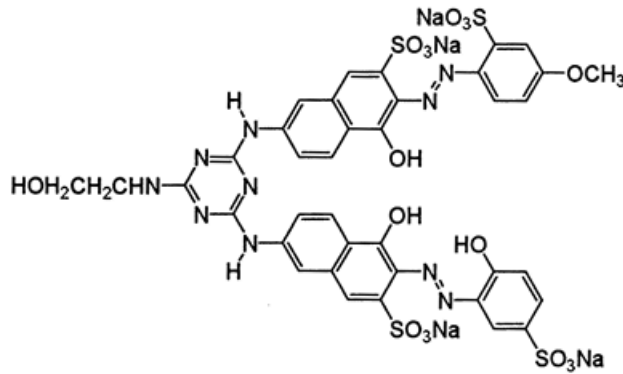
Adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ); prosesin kendiliğinden (spontane) gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemede kullanılır.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değeri ne kadar fazla ise prosesin kendiliğinden gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır ve buna bağlı olarak prosesin uygulanabilirliği artmaktadır.

Entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ); adsorplanacak olan maddenin adsorbana olan ilgisi hakkında bilgi verir. Negatif  $\Delta S^\circ$  değeri; adsorpsiyonun stabil olduğunu ve katı-sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmadığını, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri ise katı-sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği gösterir (Uzunoğlu, 2014).

## 5. MATERYAL ve METOT

### 5.1. Kullanılan Boyar Madde

Bu çalışmada Malatya İlinde faaliyet gösteren bir tekstil firmasından temin edilen Everdirect Supra Red Bws (Direct Red 243-DR•243) boyar maddesi kullanılmıştır. Everdirect Supra Red Bws'ye ait kimyasal formül Şekil 5.1 'de gösterilmiştir. DR• 243'ün kapalı formülü:  $C_{38}H_{28}N_{10}Na_4O_{17}S_4$ , moleküler ağırlığı ise 1116.91 g/mol'dür.



Şekil 5.1. Everdirect Supra Red Bws boyasının kimyasal yapısı (<http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/07/Direct-Red-243.gif>)

### 5.2. Kitin

Bu çalışmada adsorban madde olarak kullanılan kitin, yengeç kabuğundan elde edilmiş olup, Sigma'dan temin edilmiştir. Kitinin tane büyüklüğü farklılık gösterdiğinden, boyutlandırma işlemi yapılmış ve yapılan ön denemeler sonucunda 50 mesh ( $\approx 0,3$  mm) tane boyutu adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir.

### 5.3. Kullanılan Cihazlar

DR•243 boyasının sulu çözeltiden adsorbsiyonu çalışmalarında PerkinElmer marka Lambda 365 model UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.2). Ayrıca çalışmalarda pH metre ve manyetik karıştırıcı da kullanılmıştır.



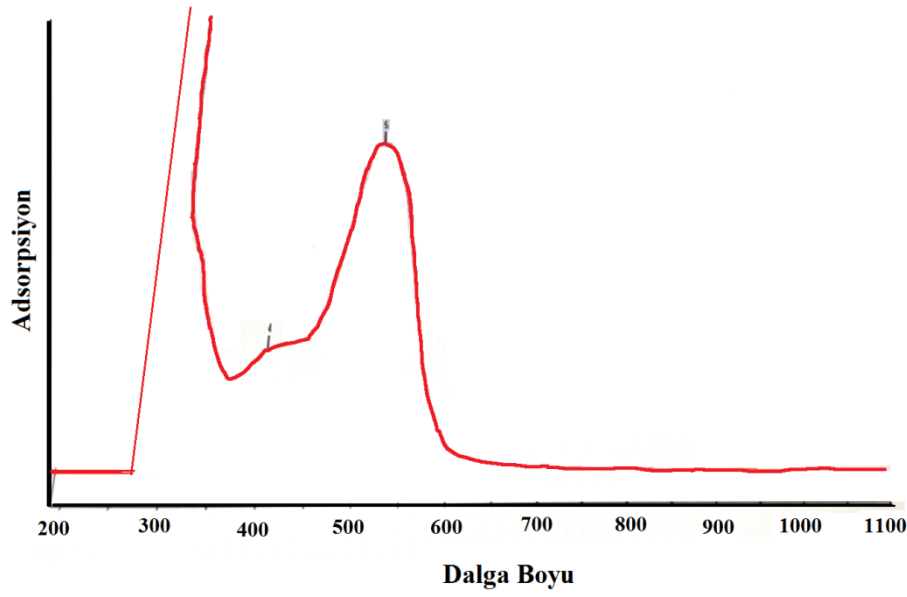
Şekil 5.2. Deneylerde kullanılan UV-VIS spektrofotometresi

#### 5.4. DR •243 Çözeltilisinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Stok DR•243 çözeltisi, 1000 mg/L derişiminde olacak analitik saflıktaki kimyasalından tartılıp, üzeri saf suyla tamamlanarak hazırlanmıştır. Çalışmalarda istenen derişimler için, hazırlanan bu stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

#### 5.5. DR• 243 Boyasının Analizi

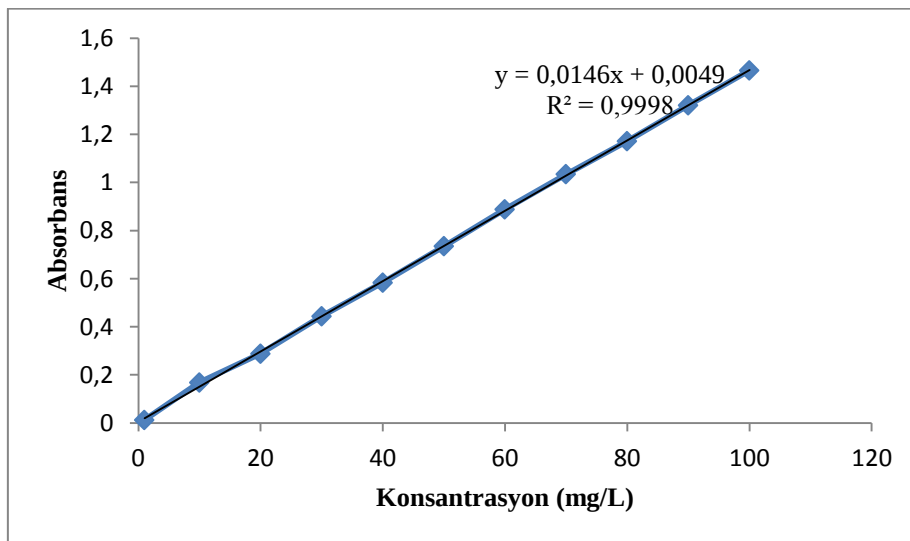
Adsorpsiyon deneylerinde giderilen DR•243 derişimini bulabilmek için daha önceden hazırlanan stok boyar madde çözeltisi kullanılmış ve PerkinElmer marka Lambda 365 model UV-VIS Spektrofotometrede yapılan ölçümlerle maksimum tutunmanın sağlandığı dalga boyu 519 nm olarak belirlenmiştir. Direct Red 243' e ait dalga boyu taraması Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Direct Red 243 tekstil boyasının spektrofometrik olarak dalga boyu taramasından elde edilen absorpsiyon eğrisi

#### 5.6. DR •243'ün Standart Grafiğinin Çıkarılması

DR•243'ün stok çözeltisinden 1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L, 70 mg/L, 80 mg/L, 90 mg/L ve 100 mg/L standart çözeltileri hazırlanacak şekilde numuneler alınmış ve bu derişimlerde seyreltik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Spektrofotometrede 519 nm dalga boyunda okumalar yapılmış ve DR•243 çözeltisinin standart grafiğı elde edilmiştir. 519 nm dalga boyunda oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. DR• 243 için kalibrasyon eğrisi (519 Nm)

## 5.7. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması için; hazırlanan stok DR•243 çözeltisinden 150 mL'lik çalışma hacmindeki 250 mL'lik erlenler ve sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen inkübatörler kullanılmıştır. İnkübatörlere yerleştirilen erlenlerin ağzı buharlaşma olmaması amacıyla pamuk tıkaçla kapatılmıştır.

Yapılan deneylerin ilk aşamasında optimum pH'ın belirlenmesi amacıyla 1000 mg/L stok DR•243 çözeltisinden 150 mg/L'lik 4 adet çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan DR•243 çözeltilerine adsorban konsantrasyonu 3,33 g/L olacak şekilde kitin ilave edilmiştir. Hazırlanan her bir çözelti için pH= 3, 5, 7 ve 9 aralıklarında 150 rpm karıştırma hızındaki inkübatörde çalışılmış ve elde edilen sonuçlara göre en uygun (optimum) pH değeri belirlenmiştir.

Optimum pH belirlendikten sonraki aşamada ise stok DR•243 çözeltisinden 150 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilere 0,67-6,67 g/L'lik kitin ilave edilmiş, optimum pH ve sıcaklık değerinde çalışılarak optimum adsorban dozu belirlenmiştir.

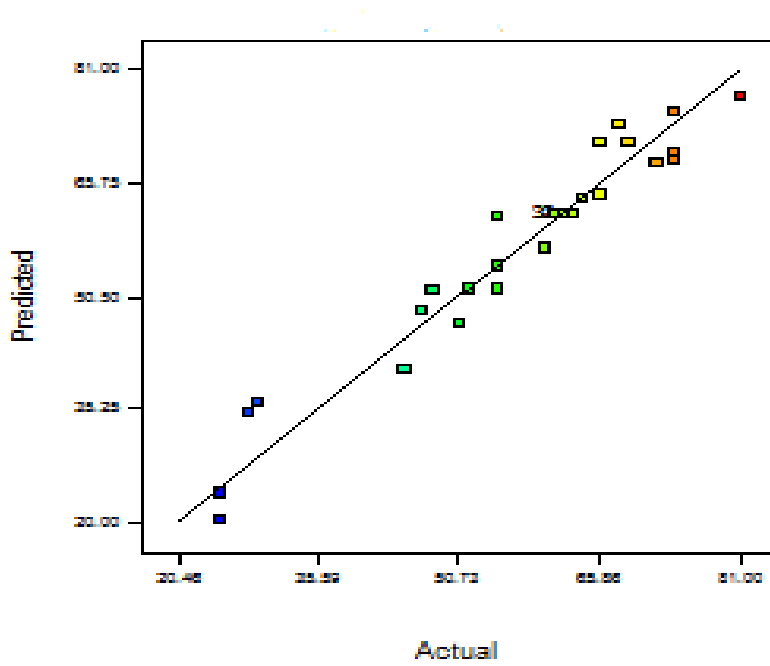
Son aşamada ise stok DR•243 çözeltisinden seyreltilerek 5, 40, 75, 100, 150 mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Optimum pH ve optimum kitin dozunda 25-45 °C aralıklarında 150 rpm karıştırma hızında optimum sıcaklık belirlenmiştir.

Başlangıç DR•243 derişimi deney başlamadan önce belirlenmiştir. Adsorbanın çözeltiye eklendiği an,  $t=0$  anı olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 0,5, 1, 2, 5, 15,..., 120 dakika) örnekler alınarak süzölmüş ve geriye kalan sıvı kısımdan çözeltide kalan DR•243 derişimi UV spektrofotometrede 519 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

## 5.8. Tepki Yüzey Metodu (RSM)

Bu tez çalışması bir deneysel tasarım yöntemi olan tepki yüzey yöntemi (RSM)'ne göre tasarlanmıştır. Tepki Yüzey Yöntemi karmaşık proseslerin incelenmesi, geliştirilmesi ve işlem koşullarının optimize edilmesinde matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan tepki yüzey yönteminde en çok kullanılan deney tasarımlarından biri olan merkezi kompozit tasarım (Central composite design, CCD), iki veya daha fazla faktörün tepki

üzerindeki etkilerini aynı anda araştırılabilmekte ve en az sayıdaki deneyden en düşük maliyetle çok sayıda anlamlı veri elde edilebilmekte; ayrıca kritik olduğu düşünülen herhangi bir değişken üzerinde yapılan değişikliklerin etkilerini önceden tahmin etmeye imkan sağlamaktadır. Bu çalışmada gerçek ve predict değerler Şekil 5.5'te verilmiştir.



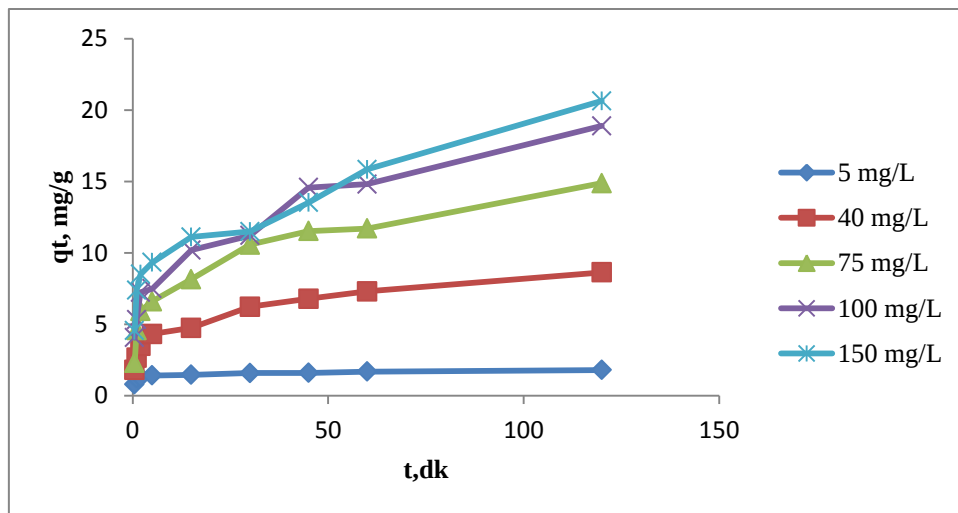
Şekil 5.5. Merkezi kompozit dizayna göre deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimi

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Kitin ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Direct Red 243 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde; başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç DR•243 konsantrasyonu ve başlangıç adsorban dozunun adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Kinetik sabitlerin hesabı için I. ve II. derece kinetik modeller hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması amacıyla sınır tabaka ve tanecik içi difüzyon modeli sabitleri belirlenmiş ve adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini anlamak için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Deneylerde kullanılan DR•243 hidrofilik özellikte olduğu için belli aralıklardaki konsantrasyonlarda çalışılmıştır (5 -150 mg/L). Zaman (t)'a karşılık, herhangi bir zamanda adsorplayıcı başına adsorplanan DR•243 miktarı ( $q_t$ , mg/g) grafiğe geçirildiğinde, sulu çözelti ortamda birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boya miktarının, zamana bağlı olarak arttığı Şekil 6. 1'de görülmektedir. Buda bize DR•243 konsantrasyonunun artışıyla birlikte adsorban olarak kullanılan kitinin adsorplama miktarının arttığını ve belli bir süreden sonra adsorplama miktarının dengeye ulaştığını göstermektedir (Ek-1).

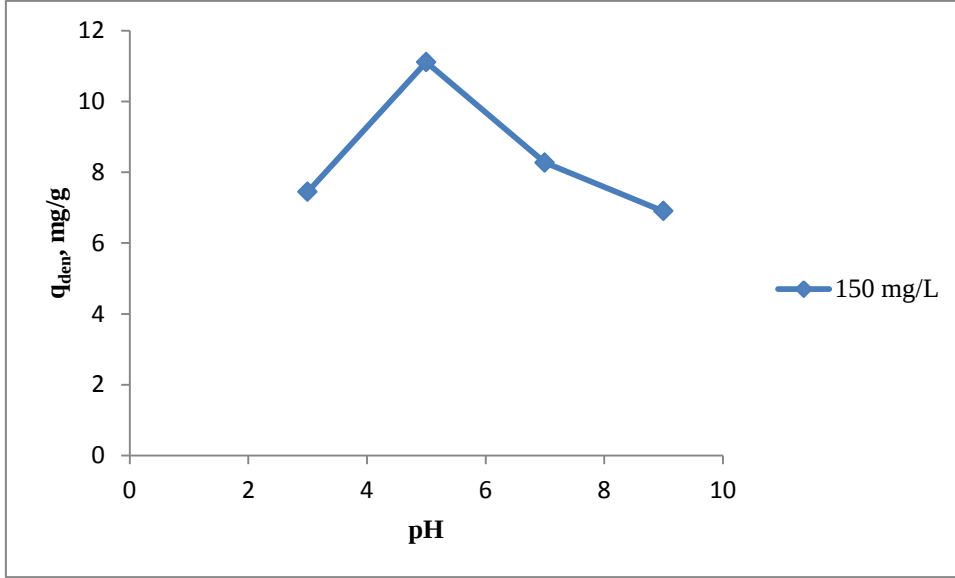


Şekil 6.1. Farklı başlangıç DR•243 konsantrasyonlarında adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı değişim grafiği ( pH=5; T= 45 °C;  $X_0$ =3.33 g/L; KH=150 rpm)

### 6.1.1. DR•243 Adsorpsiyonu Üzerine Başlangıç pH'ının Etkisi

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'sıdır. Başlangıç pH' ının DR•243 adsorpsiyon hızına etkisi, 150 mg/L başlangıç boya derişiminde, pH= 3, 5, 7 ve 9'da incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH= 5.0 değerinde elde edildiğı, daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 6.2).150 mL'lik erlenlerde hazırlanan çözeltilerin pH ayarı için 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

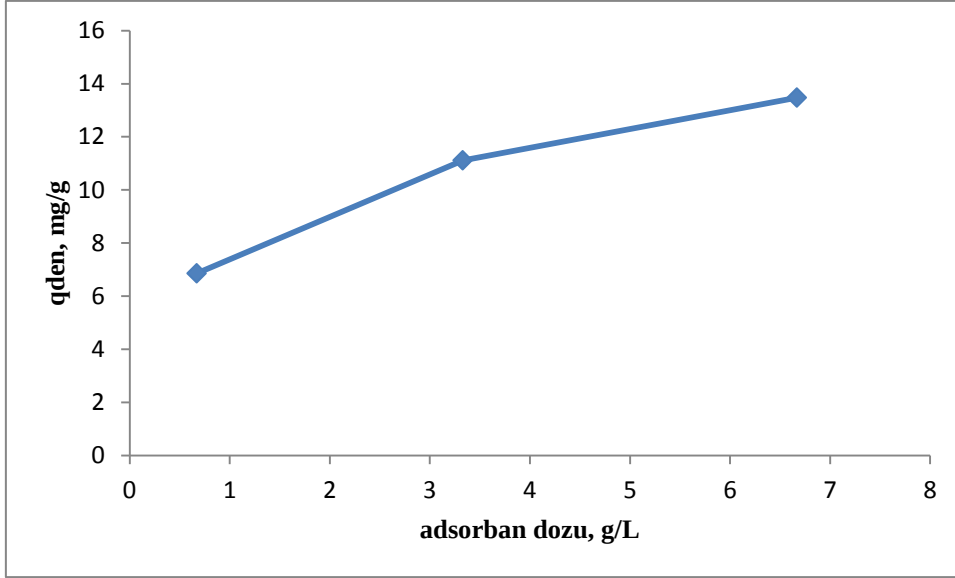
Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi 150 mg/L başlangıç DR•243 konsantrasyonunda, dengede birim adsorplayıcı başına adsorplanan DR•243 miktarı ( $q_{den}$ ) sırasıyla pH=3 için 7.45 mg/g, pH=5 için 11.11 mg/g, pH=7 için 8.27 mg/g ve pH=9 için 6.9 mg/g'dir. Sıvı fazda gerçekleştirilen giderme proseslerinde pH' a bağılı olarak ortamın iyonik yükü ve kullanılan adsorbanın yüzey özellikleri de değişmektedir. Zayıf asidik maddeler, çözeltide kısmen iyonize olurlar ve bu iyonlar negatif yükleneceğinden, pozitif yüklenmiş yüzeylerdeki elektrostatik kuvvetlerin etkisinden dolayı, kolayca çekilebilirler. Kitin yüzeyi, ortam pH' sına bağılı olarak düşük pH değerlerinde pozitif yüklü, yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklü hale geçer. Ortam pH' sı yükseldikçe, adsorban yüzeyi negatif yüklenir ve adsorpsiyon hızının azalması beklenir. Ancak kitinin DR•243 adsorpsiyonunda optimum pH değeri 5.0 olarak bulunmuştur. Bu durum; ortam pH' sına göre DR•243 adsorpsiyonunda farklı mekanizmaların baskın olmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon hızındaki düşüş ise, ortamdaki OH<sup>-</sup> iyonları ile DR•243'ün yarışmalı adsorpsiyonu ile açıklanabilir.



**Şekil 6.2.** Kitin üzerine DR•243 adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi ( $T= 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0= 150\text{ mg/L}$ ;  $X_0=3.33\text{ g/L}$ ;  $KH=150\text{ rpm}$ )

#### 6.1.2. Adsorban Dozunun Etkisi

DR•243 gideriminde adsorban madde dozunun etkisi; 150 mg/L başlangıç DR•243 konsantrasyonunda pH=5.0 değerinde ve  $T=45^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 6.3'te verilmistir. Kitin dozu 0.67 g/L, 3.33 g/L ve 6.67 g/L olarak ayarlanmış, elde edilen veriler ışığında adsorban dozuna bağlı olarak denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı ve adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Şekil 6.3'te de görüldüğü gibi, adsorban dozu 0.67 g/L'den 6.67 g/L'ye çıkarıldığında dengede adsorplanan madde miktarı artmış ve kitinin adsorplama kapasitesi doygunluğa ulaşmıştır. Ancak bu artış arasındaki fark çok büyük olmadığı için maliyet düşünülerek adsorban dozu optimum 3.33 g/L olarak belirlenmiştir. 0.67, 3.33 ve 6.67 g/L'de 150 mg/L başlangıç DR•243 boyar madde konsantrasyonunda, dengede birim adsorplayıcı başına adsorplanan DR•243 miktarı ( $q_{den}$ ) sırasıyla 6.86, 11.11, 13.47 mg/g'dır.



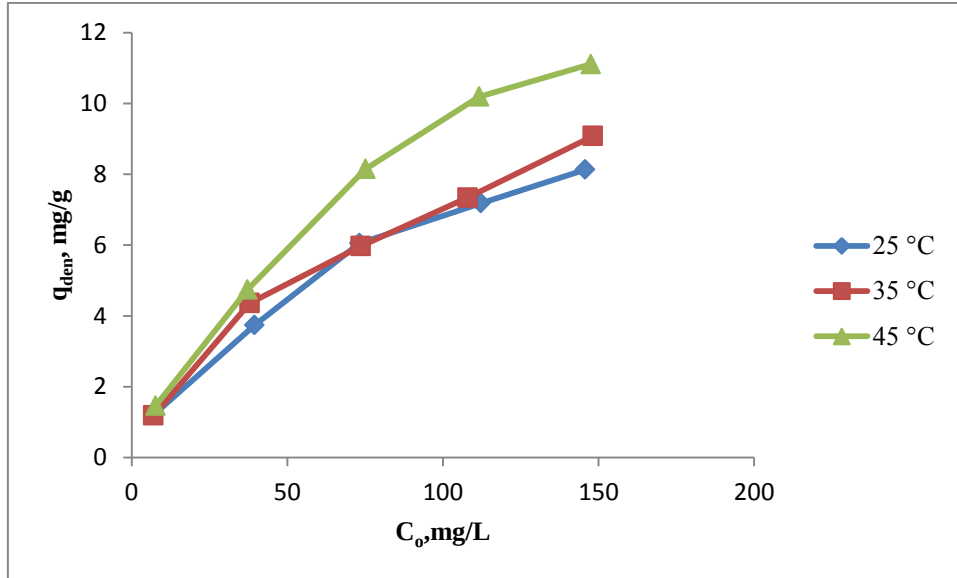
**Şekil 6.3.** Kitin üzerine DR•243 adsorpsiyonunda, adsorban dozunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi(  $C_0=150$  mg/L; pH=5.0; T=45°C; KH=150 rpm)

### 6.1.3. Sıcaklığın DR•243 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Başlangıç DR•243 konsantrasyonu 5-150 mg/L arasında değişen DR•243 çözeltileri, 3.33 g/L kitin ile 25, 35 ve 45°C sabit sıcaklıkta ve optimum sürede temas ettirilerek hem sıcaklığın hem de başlangıç DR•243 derişiminin etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç DR•243 derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 6.4'te verilmistir. Tablo 6.1' de ise farklı sıcaklıklarda, farklı boya derişimleri için, denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan boya miktarları ve % adsorpsiyon verimleri verilmiştir.

Şekil 6.4 ve Tablo 6.1'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi ve denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. En yüksek  $q_{den}$  ve adsorpsiyon verimleri tüm konsantrasyonlar için 45 °C'de elde edilmiş ve optimum sıcaklık 45 °C olarak belirlenmiştir. En yüksek  $q_{den}$  değerlerinin 45 °C'de elde edilmesi sistemin endotermik olduğunu göstermektedir.

Literatürde, yapılan bazı çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Örneğin; Abak ve Ustabaş farklı adsorbanlarla yaptıkları çalışmalarda metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığını gözlemlemişlerdir (Ustabaş, 2016; Abak, 2008).



**Şekil 6.4.** Farklı sıcaklıklarda başlangıç DR•243 derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH=5;  $X_0=3.33$  g/L; KH=150 rpm)

**Tablo 6.1.** Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç DR•243 derişimlerinde elde edilen denge anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve % adsorpsiyon verimleri (pH=5;  $X_0=3.33$ g/L; KH=150 rpm)

| $C_0$<br>(mg/L) | 25 °C            |         | 35 °C            |         | 45 °C            |         |
|-----------------|------------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|
|                 | $q_{den}$ , mg/g | % Verim | $q_{den}$ , mg/g | % Verim | $q_{den}$ , mg/g | % Verim |
| 5               | 1,23             | 55,9    | 1,19             | 56,59   | 1,46             | 63,5    |
| 40              | 3,74             | 31,63   | 4,36             | 40,99   | 4,74             | 42,5    |
| 75              | 6,05             | 27,53   | 5,97             | 27,02   | 8,15             | 30,39   |
| 100             | 7,18             | 21,3    | 7,34             | 22,64   | 10,19            | 29,26   |
| 150             | 8,13             | 18,6    | 9,08             | 20,4    | 11,11            | 21,06   |

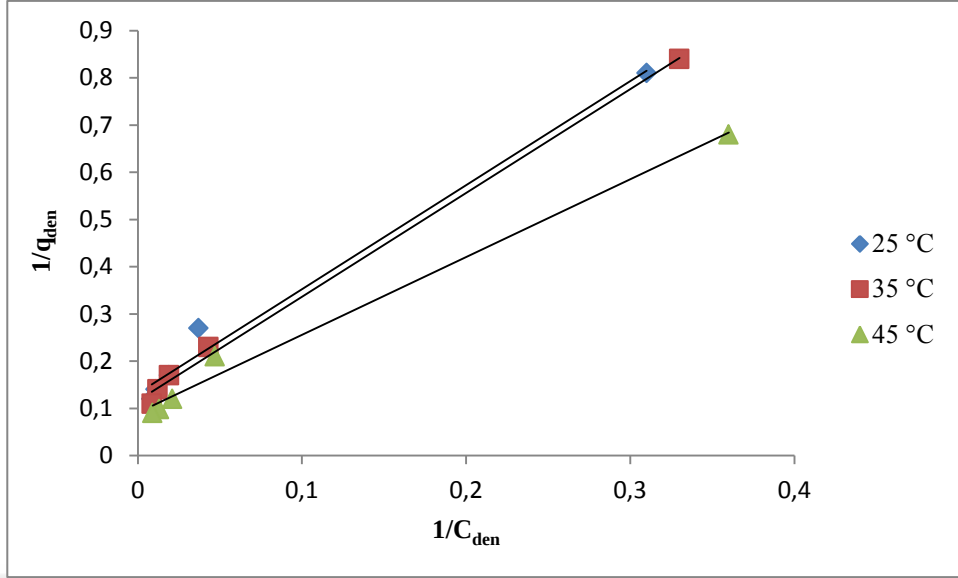
#### 6.1.3.1. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermeleri

Kitin yüzeyi ile DR•243 arasındaki etkileşimin ve kitinin adsorban olarak kullanımının uygunluğunun anlaşılması amacıyla elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluk durumu korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile belirlenmektedir. Korelasyon katsayısının 0-1 arasında olması ve özellikle 1'e yakınlığı kullanılan adsorbanın uygunluk derecesini göstermektedir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chiou ve Li, 2002). Çalışmanın bu

bölümünde Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi incelenmiş ve bu izotermilere ilişkin denge sabitleri belirlenmiş ve yorumlanmıştır.

#### **a) Langmuir Adsorpsiyon İzotermi**

Langmuir izotermi farklı DR•243 derişimlerinde, 3 farklı sıcaklıkta ve pH=5.0'de çalışılmıştır.  $1/C_{den}$ 'ye karşılık  $1/q_{den}$  grafiğe geçirilmiş ve her bir sıcaklık için doğru denklemi elde edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, Şekil 6.5'te, Langmuir sabitleri  $Q^0$  ve  $b$  ise Tablo 6.2'de verilmiştir. Kitin ile gerçekleştirilen deneylerde  $Q^0$  değeri sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermiş, en yüksek  $Q^0$  değeri 45 °C'de gözlemlenmiştir. Benzer sonuç bir diğer Langmuir izoterm sabiti olan  $b$ 'de de görülmüştür. En yüksek  $Q^0$  değeri 45 °C'de 10,99 mg/g olarak, en yüksek  $b$  değeri de yine 45 °C'de 0,06 l/mg olarak bulunmuştur (Ek-2). Bu da prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.  $Q^0$  ve  $b$  katsayılarının yüksek çıkması kitinin Direct Red 243 boyasının gideriminde etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir. Regrasyon katsayılarının da oldukça yüksek olması çalışmanın Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Hem  $Q^0$ 'ın hem de  $b$  değerlerinin sıcaklıkla artması, sıcaklık artışı ile dengenin adsorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir.  $Q^0$  adsorbent yüzeyinin tam bir tek tabaka halinde kaplanması durumunda birim adsorban kütlesinde adsorplananın miktarını,  $b$  ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti gösterir. Ayrıca Langmuir izotermi sabiti  $Q^0$  değerinin  $q_{den}$  değerlerinden büyük olması DR•243'un kitine tek tabaka halinde bağlandığının bir göstergesidir. Mastral vd.'nin 2002 yılında yaptıkları çalışmada adsorbat olarak naftalin kullanılmış ve Langmuir izoterm sabitleri olan  $Q^0$  ve  $b$  katsayılarının sıcaklıkla değişkenlik göstermesi naftalinin uçucu özelliği ile açıklanmıştır (Mastral vd., 2002).



**Şekil 6.5.** Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi ( $X_0=3.33$  g/L; pH=5.0; KH=150rpm)

**Tablo 6.2.** Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

| Sıcaklık (°C) | Langmuir Sabitleri |          |                |
|---------------|--------------------|----------|----------------|
|               | Q ° (mg/g)         | b (L/mg) | R <sup>2</sup> |
| 25 °C         | 7,58               | 0,04     | 0,99           |
| 35 °C         | 8,55               | 0,05     | 0,99           |
| 45 °C         | 10,99              | 0,06     | 0,99           |

Kitin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Langmuir izotermine uygunluğunun daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla  $R_L$  (dağılma sabiti) tüm sıcaklıklar için ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.3'te gösterilmiştir.

**Tablo 6.3.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonunda çalışılan tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için  $R_L$  uyumluluk değerleri

| C <sub>0</sub> ,mg/L | R <sub>L</sub> |       |       |
|----------------------|----------------|-------|-------|
|                      | 25 °C          | 35 °C | 45 °C |
| 5                    | 0,77           | 0,72  | 0,70  |
| 40                   | 0,39           | 0,35  | 0,31  |
| 75                   | 0,25           | 0,21  | 0,18  |
| 100                  | 0,18           | 0,15  | 0,13  |
| 150                  | 0,15           | 0,12  | 0,10  |

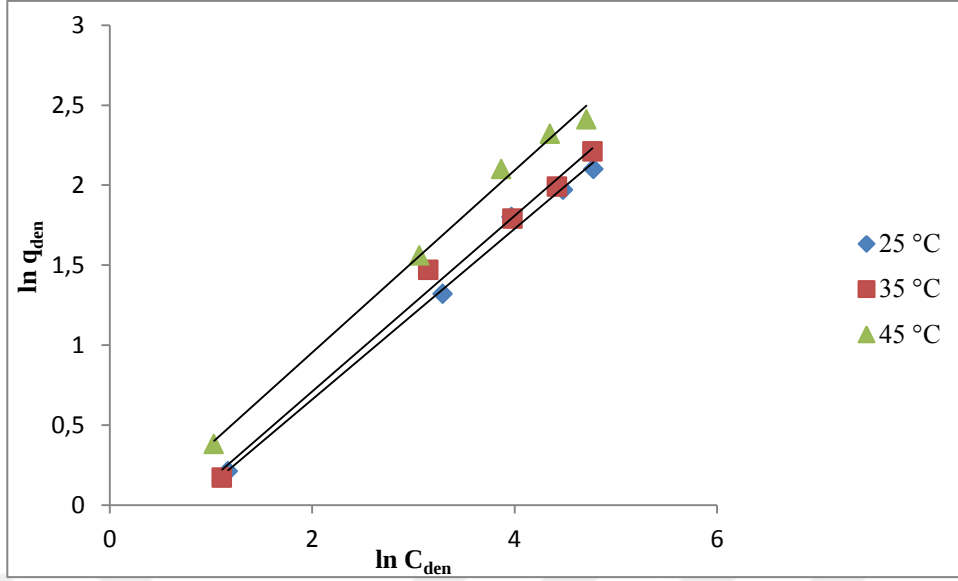
Tablo 6.3'te de görüldüğü gibi  $R_L$  dağılma sabiti değerlerinin tümü 0-1 arasındadır.  $R_L$  değerlerinin 0'dan büyük 1'den küçük olması DR•243 ve kitin arasında gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu değerler DR•243'ün kitin üzerine olan adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yüksek korelasyon ve hesaplanan  $R_L$  değerleri Langmuir izotermi için elverişliliğini ve prosesin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

### **b) Freundlich Adsorpsiyon İzotermi**

pH=5 ve üç farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi, Şekil 6.6'da, Freundlich sabitleri  $K_f$  ve  $n$  ise Tablo 6.4'te verilmiştir. İzoterm hesabı için  $\ln C_{den}$ 'ye karşılık  $\ln q_{den}$  grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğim ve kayma noktalarından Freundlich sabitleri ve regrasyon katsayıları hesaplanmıştır (Ek-3).  $K_f$  adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür,  $n$  ise adsorpsiyon şiddetinin göstergesidir. Tablo 6.4'de görüldüğü gibi  $K_f$  değerleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. Ayrıca çalışmaların gerçekleştiği bütün şartlarda  $n$ 'nin değerleri 1' den büyüktür ve sıcaklıkla değişim göstermiştir. Değişen sıcaklıkların hepsinde  $n$  değerlerinin 1'den büyük olması DR•243 ile kitin arasında etkileşim olduğunu ifade etmektedir.

Freundlich izoterm sabitleri olan  $K_f$  ve  $n$ ' nin büyüklüğü atık sulardaki boyanın aktif karbonla kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir.  $n$ ' nin 1' den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetler birbirini çekerler. 1' den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini iterler. Deneysel  $n$  değerinin 1' den büyük olması DR•243'ün kitine adsorpsiyonla bağlandığını göstermektedir.

Literatürde adsorpsiyon prosesinin elverişliliği  $0 < 1/n < 1$  olarak kabul edilmiştir (Rauf vd., 2008; Aksoy, 2012). Tablo 6.4'deki  $n$  değerleri dikkate alındığında  $1/n$  değerlerinin 0-1 aralığında olduğu ve adsorpsiyon prosesinin elverişliliği görülmektedir. Oluşan doğrulardan elde edilen Regrasyon katsayılarının bu izoterm için de yüksek değerlerde olması kitin ile DR•243'e adsorpsiyonunun Freundlich izotermine de uygun olduğunu göstermektedir. Çalışmanın Langmuir ve Freundlich izotermi her ikisine de uygunluğu saptanmıştır. Fakat  $R_L$  değerleri göz önünde bulundurulduğunda sistemin Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.



**Şekil 6.6.** Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi ( $X_0=3.33\text{g/L}$ ;  $\text{pH}=5.0$ ;  $\text{KH}=150\text{rpm}$ )

**Tablo 6.4.** Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich sabitleri

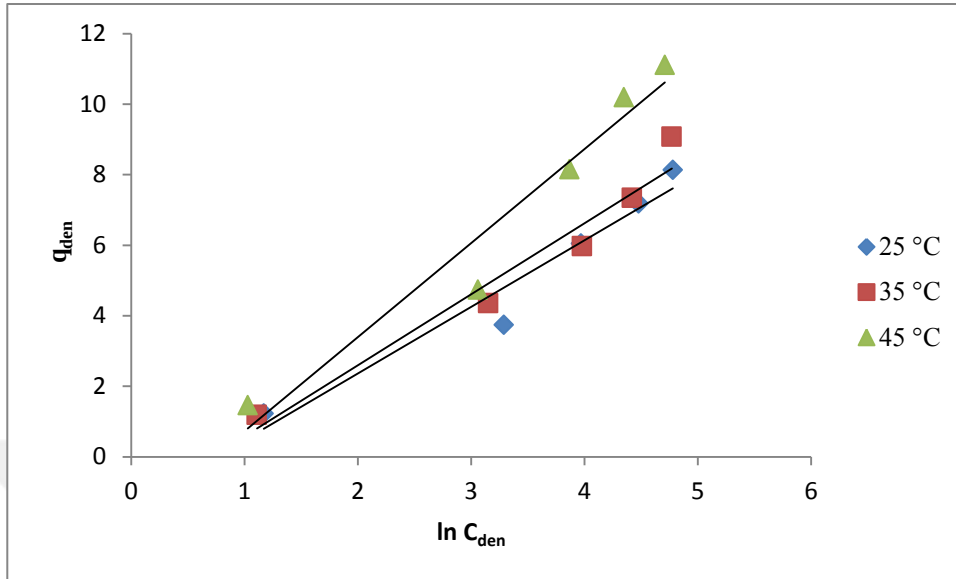
| Sıcaklık (°C) | Freundlich Sabitleri |      |       |
|---------------|----------------------|------|-------|
|               | $K_f$                | $n$  | $R^2$ |
| 25 °C         | 0,67                 | 1,88 | 0,995 |
| 35 °C         | 0,68                 | 1,82 | 0,991 |
| 45 °C         | 0,83                 | 1,76 | 0,994 |

### c) Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi için  $\text{pH}=5.0$  ve üç farklı sıcaklıkta çalışılmış,  $\ln C_{\text{den}}$ 'ye karşılık  $q_{\text{den}}$  değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrulardan Temkin sabitleri hesaplanmıştır (Ek-4). Farklı sıcaklıklardaki temkin izotermi Şekil 6.7'de, izotermi elde edilen  $K_t$  ve  $a_t$  adsorpsiyon sabitleri ve regresyon katsayıları ise Tablo 6.5'te verilmiştir. Tablo 6.5 incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte  $K_T$  ve  $a_t$  değerleri kısmen artış ve azalışlar göstermiş olup 45°C'de  $K_T$  sabiti 2.67,  $a_t$  sabiti ise  $0.48 \text{ dm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur. En yüksek  $K_t$  değeri 45 °C'de tespit edilmiştir.

Sistemde sıcaklık artışıyla birlikte azalan  $a_t$  değerleri maksimum bağlanma enerjisinin azalması ve adsorban-adsorbat arasındaki ilişkinin zayıflaması şeklinde yorumlanabilir.  $K_T$  değerleri ise bağ enerjisini yansıtan değerlerdir (Zafar vd., 2007; Aksoy, 2012). Regresyon katsayıları incelendiğinde bulunan değerler her ne kadar yüksek

olsa da Langmuir izoterminde elde edilen regresyon katsayılarının daha yüksek oluşu sistemin Temkin izotermine uygun olmadığını göstermektedir.



**Şekil 6.7.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izotermi ( $X_0=3.33\text{g/L}$ ;  $\text{pH}=5.0$ ;  $\text{KH}=150\text{rpm}$ )

**Tablo 6.5.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Temkin sabitleri

| Sıcaklık (°C) | Temkin Sabitleri |       |       |
|---------------|------------------|-------|-------|
|               | $K_T$            | $a_t$ | $R^2$ |
| 25 °C         | 1,89             | 0,47  | 0,948 |
| 35 °C         | 2,01             | 0,49  | 0,954 |
| 45 °C         | 2,67             | 0,48  | 0,950 |

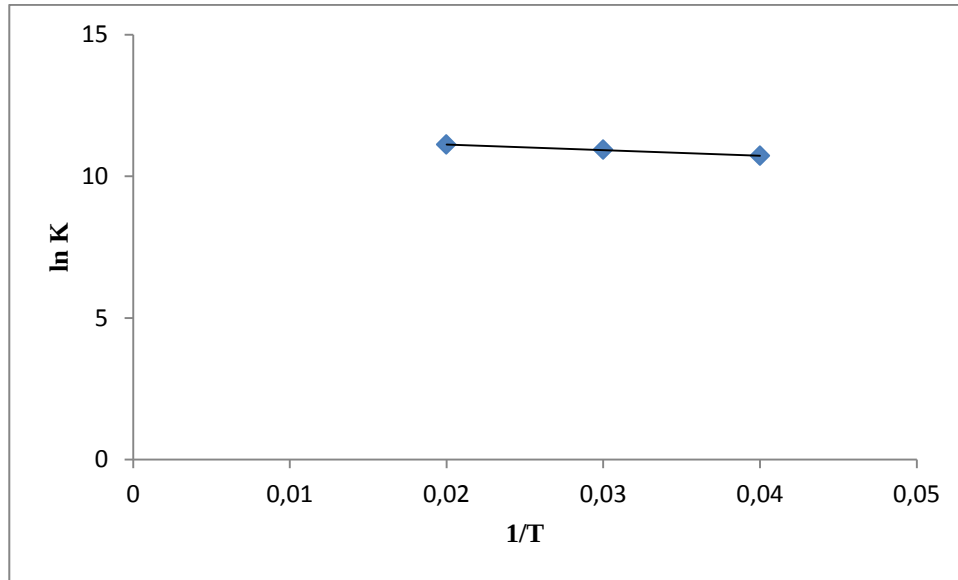
#### 6.1.4. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve DR•243'ün kitine adsorpsiyonu deneylerinde sistemin entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve Gibbs serbest enerji değişimini ( $\Delta G^\circ$ ) hesaplamak için Tablo 6.2' de verilen Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri L/mg birimi ile verildiğinden, DR•243'un atom ağırlığı ile çarpılıp L/mol'e dönüştürülerek b değerleri elde edilmiştir. Kitin için, b değerlerinin logaritması alınıp,  $1/T'$  ye karşı  $\ln K$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.8) (Ek-5). Elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda  $\Delta H^\circ$  değeri 162.123 j/molK olarak bulunmuştur. Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) pozitif işaretlidir. Bu durum adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sıcaklıklarda prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^\circ$  değerleri bütün sıcaklıklar için negatif olarak ve  $\Delta S^\circ$  değerleri de bütün sıcaklıklar için pozitif olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.6).

Gibbs serbest enerji değişimi( $\Delta G^\circ$ )'nin negatif oluşu tepkimenin kendiliğinden gerçekleştiğini, dışarıdan hiçbir enerjiye ihtiyaç duyulmadığını ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ )'nin pozitif oluşu da sistemin stabil olmadığını, katı-sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği göstermektedir. Daha önceden yapılan çalışmalarda adsorpsiyon olaylarının spontane gerçekleşebildiğini gösteren birçok çalışma vardır (Chieng et al. 2015; Foo and Hameed, 2012; Bhatnagar et al. 2010).

Wu, 2006 yılında yaptığı çalışmada ( $\Delta H^\circ$ ) değerinin 40 kJ/mol'den daha az olduğu durumlarda olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu belirtmiştir. Wu'nun yaptığı çalışmadan yola çıkarak kitin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon olayının fiziksel adsorpsiyon olmadığı, kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir (Wu, 2006).



**Şekil 6.8.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonu için hesaplanan Lnk değerlerinin sıcaklıkla değişimi

**Tablo 6.6.** DR•243'ün kitin ile adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler

| Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ | $\Delta S^\circ$ |
|---------------|------------------|------------------|
| 25            | -26,53           | 0,63             |
| 35            | -27,99           | 0,62             |
| 45            | -29,37           | 0,60             |

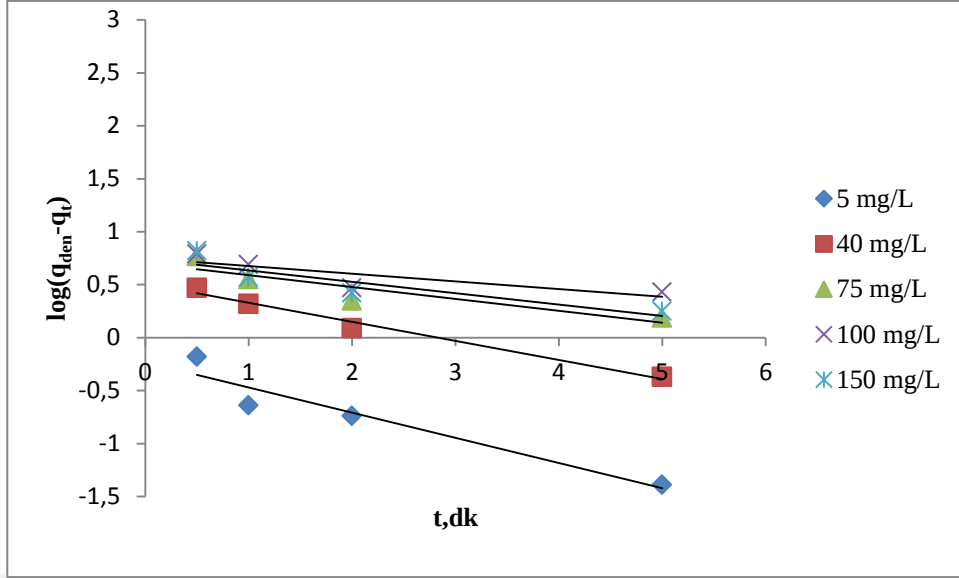
#### 6.1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

DR•243'ün kitin üzerine adsorpsiyonu için I. Derece Yalancı (Pseudo I. Derece) Kinetik Model, II. Derece Yalancı (Pseudo II. Derece) Kinetik Model, Sınır Tabaka Difüzyonu ve Tanecik İçi Difüzyon Modeli incelenmiştir.

Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model için Şekil 6.9'da  $t$ 'ye karşılık  $\log(q_{den}-q_t)$  grafiğe geçirilmiş ve bu grafikten elde edilen denklemden yola çıkarak hesaplanan sabitler Tablo 6.7'de verilmiştir (Ek-6). Bununla birlikte Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model için Şekil 6.10'da görüleceği üzere  $t$ 'ye karşılık  $t/q_t$  grafiğe geçirilmiş ve aynı şekilde elde edilen sabitler ve korelasyon katsayıları Tablo 6.8'de verilmiştir (Ek-6).

Tablo 6.7 ve 6.8 incelendiğinde  $R^2$  değerleri Pseudo II. Mertebe Kinetik Model için daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Bu da DR•243'ün kitin ile adsorpsiyonunun Pseudo II. Mertebeden kinetik modele uygunluğunun göstergesidir.

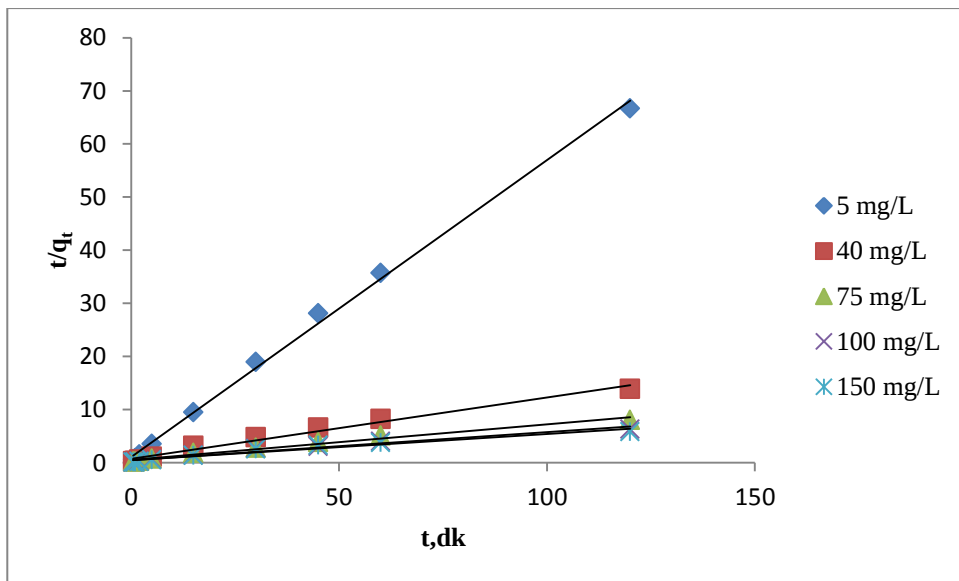
Pseudo II.mertebeden kinetik modelin uyumluluğunu gösteren birçok çalışma yapılmıştır. Savcı'nın 2005, Aksoy'un 2012, Ustabas'ın 2016, Bozkan'ın 2012 ve Abak'ın 2008 yılında yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarının Pseudo II.mertebe kinetik modele uygunluğu gözlemlenmiştir (Savcı, 2005; Aksoy, 2012; Ustabas, 2016; Bozkan, 2012; Abak, 2008).



Şekil 6.9. Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I.mertebeden kinetik model ( $X_0=3.33g/L$ ;  $pH=5.0$ ;  $KH=150\text{ rpm}$   $T=45^\circ C$  )

Tablo 6.7.Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo I. mertebeden kinetik model sabitleri

| Konsantrasyon,<br>mg/L | Pseudo I. Mertebeden Kinetik Model |       |                     |                  |
|------------------------|------------------------------------|-------|---------------------|------------------|
|                        | $k_{ad} (dk^{-1})$                 | $R^2$ | $q_{den}, h (mg/g)$ | $q_{den} (mg/g)$ |
| 5                      | 0,54                               | 0,92  | 0,58                | 1,46             |
| 40                     | 0,41                               | 0,99  | 3,24                | 4,74             |
| 75                     | 0,26                               | 0,81  | 5,05                | 8,15             |
| 100                    | 0,16                               | 0,71  | 5,61                | 10,19            |
| 150                    | 0,25                               | 0,80  | 5,53                | 11,11            |



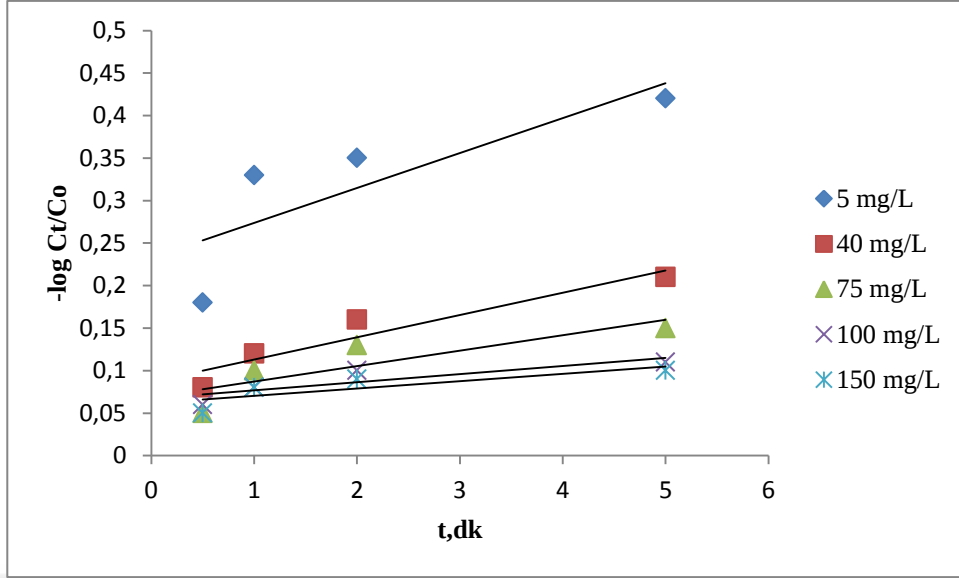
Şekil 6.10. Kitin ile DR•243'ün adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model ( $X_0=3.33g/L$ ;  $pH=5.0$ ;  $KH=150rpm$   $T=45^\circ C$  )

**Tablo 6.8.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo II. mertebeden kinetik model sabitleri

| Konsantrasyon<br>mg/L | Pseudo II. Mertebeden Kinetik Model |       |                     |                  |
|-----------------------|-------------------------------------|-------|---------------------|------------------|
|                       | $K_{2,ad}$ (mg/g d)                 | $R^2$ | $q_{den}, h$ (mg/g) | $q_{den}$ (mg/g) |
| 5                     | 0,29                                | 0,997 | 1,79                | 1,46             |
| 40                    | 0,017                               | 0,983 | 8,67                | 4,74             |
| 75                    | 0,008                               | 0,978 | 14,92               | 8,15             |
| 100                   | 0,006                               | 0,962 | 18,87               | 10,19            |
| 150                   | 0,005                               | 0,946 | 20,16               | 11,11            |

DR•243'un kitin üzerine adsorpsiyonunun kinetik aşamasının ilk basamağı olan film difüzyonu etkisini incelemek için ilk 5-10 dakikalık zamana karşılık  $-\log (C_t/C_0)$  grafiğe geçirilmiştir. Adsorpsiyon olayının daha ilerleyen zamanlarda gerçekleşip gerçekleşmediğinin tayini için de  $t^{0.5}$ 'e karşılık  $q_t$  değerleri grafiğe geçirilip tanecik içi difüzyon grafiği çizilmiş ve oluşan doğrular yardımıyla sabitler ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Sınır tabaka ve tanecik içi difüzyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 6.9 ve 6.10'da verilmiştir.

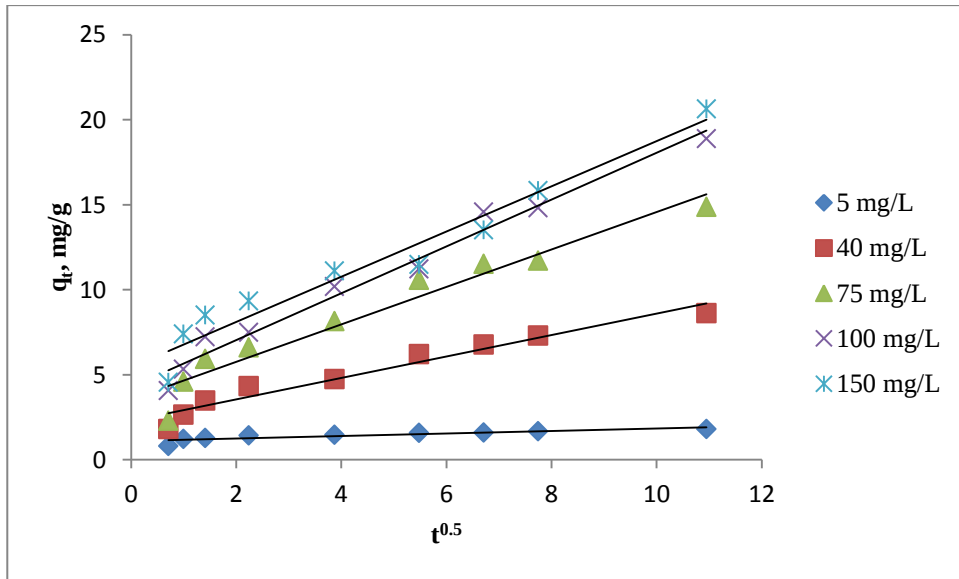
Elde edilen denklem sabitleri ve korelasyon katsayıları incelendiğinde korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimde DR•243 boyasının kitin yüzeyine tutunduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olduğu görülmektedir. Fakat Şekil 6.11 ve 6.12 incelendiğinde çizimlerin doğrusal olması ve Şekil 6.12' deki doğrunun orjinden geçmemesi hız belirleyici basamağın yalnız tanecik içi difüzyon değil sınır tabakası difüzyonun da hız belirleyici basamak olabileceğini göstermektedir. Benzer sonuçlar 2005 yılında Erdoğan ve 2009 yılında Arslan'ın yaptıkları çalışmalarda da görülmektedir (Erdoğan, 2005; Arslan,2009).



Şekil 6.11. Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyonu ( $X_0=3.33$  g/L; pH=5.0; KH=150 rpm T=45°C )

Tablo 6.9. Kitin ile DR•243 Adsorpsiyonuna ilişkin Sınır tabakası difüzyon model sabitleri

| Konsantrasyon (mg/L) | $k_t$ (g/mgd) | $R^2$ | $q_{den}$ (mg/g) |
|----------------------|---------------|-------|------------------|
| 5                    | 0,094         | 0,670 | 1,46             |
| 40                   | 0,06          | 0,898 | 4,74             |
| 75                   | 0,041         | 0,707 | 8,15             |
| 100                  | 0,021         | 0,751 | 10,19            |
| 150                  | 0,018         | 0,646 | 11,11            |



Şekil 6.12. Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin Tanecik içi difüzyonu ( $X_0=3.33$  g/L; pH= 5.0; KH= 150 rpm T= 45°C )

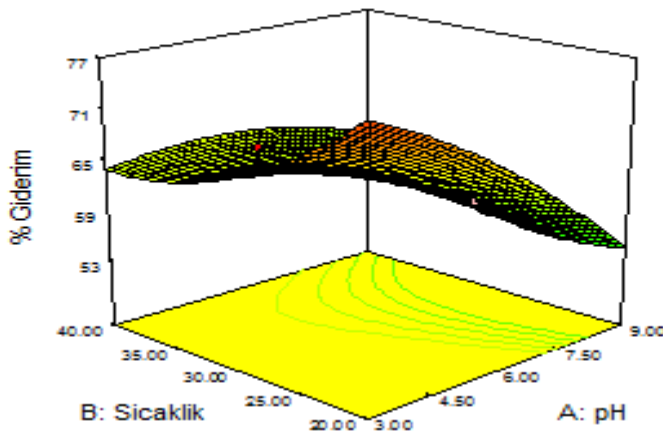
**Tablo 6.10.** Kitin ile DR•243 adsorpsiyonuna ilişkin tanecik içi difüzyon model sabitleri

| Konsantrasyon (mg/L) | $K_p$ (g/mgd <sup>0,5</sup> ) | $R^2$ | $q_{den}$ (mg/g) |
|----------------------|-------------------------------|-------|------------------|
| 5                    | 0,073                         | 0,747 | 1,46             |
| 40                   | 0,629                         | 0,95  | 4,74             |
| 75                   | 1,102                         | 0,943 | 8,15             |
| 100                  | 1,379                         | 0,976 | 10,19            |
| 150                  | 1,329                         | 0,952 | 11,11            |

## 6.2. RSM Metodu Kullanılarak DR•243'ün Adsorpsiyon Kapasitesinin İstatistiksel Analizi

Everdirect Supra Red BWS tekstil boyasının sulu çözeltiden adsorpsiyonu kapasitesinin istatistiksel analizi için RSM metodu kullanılmıştır. Everdirect Supra Red BWS adsorpsiyonu işleminde sıcaklık ve pH etkisi incelenmiştir. Bu faktörler RSM metodu yardımıyla üç boyutlu yüzey ile gösterilmiş ve bu etkilerin adsorpsiyon giderim yüzdesi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu faktörlerin üç boyutlu yüzey şekliyle gösterilmesi faktörlerin birleşik etkilerinin saptanmasına da imkan sağlamıştır.

Şekil 6.13'te sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine birleşik etkisi verilmiştir. Verilen şekil incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte giderim yüzdesinin arttığı görülmektedir. pH etkisi incelendiğinde giderim yüzdesinin pH=5'e kadar attığı bu değerden sonraki değerlerde ise daha düşük bir giderim yüzdesi olduğu görülmüştür.



**Şekil 6.13.** Sabit kitin dozağı ve DR•243 konsantrasyonunda sıcaklık ve pH'ın DR•243 adsorpsiyonu üzerine birleşik etkisi

Merkezi kompozit dizayna göre deneysel ve tahmini adsorpsiyon verimleri incelendiğinde yaklaşık olarak aynı veriler elde edilmiştir.  $R^2$  değeri 0,94 olarak bulunmuş ve elde edilen veriler ışığında adsorpsiyon verimi aşağıdaki formülle ifade edilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{Adsorpsiyon Verimi (Y)} = & +96.66 - 1.945X_1 - 3.555X_2 + 87.348X_3 - 0.064X_4 + 6.163X_1X_2 \\ & + 7.50X_1X_3 - 0.078X_1X_4 - 1.833X_2X_3 + 0.018X_1X_4 + 6.56X_3X_4 - 6.26X_1^2 + 0.035X_2^2 - 54.523X_3^2 - \\ & 2.671 \times 10^{-3}X_4^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Burada;

Y=Adsorpsiyon verimi

$X_1$ =pH

$X_2$ =Sıcaklık

$X_3$ =Adsorban dozu,mg/L

$X_4$ =Başlangıç boya konsantrasyonu, mg/L

## 7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Everdirect Supra Red Bws tekstil boyasının kitin ile adsorpsiyonu işlemi kesikli karıştırılmalı kapta ve sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, 120 dk boyunca devam ettirilmiştir.

Adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında, DR•243 adsorpsiyonu üzerine pH'in etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 150 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda boya çözeltileri hazırlanmış, deneyler 120 dk boyunca devam ettirilmiştir. pH 3-9 aralığında dört farklı pH değerinde çalışılmış ve okunan absorbans değerleri yardımıyla hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildiğinde en yüksek verimin pH=5 değerinde % 21.06 olduğu görülmüştür. İkinci aşamada en uygun adsorban dozunun belirlenmesi amacıyla pH=5 ve T=45 °C'de çalışılmıştır. 150 mg/L'lik boyar madde çözeltisi hazırlanmış ve belirlenen sıcaklık ve pH değerinde 120 dk boyunca adsorpsiyon işlemi sürdürülmüştür. Kitin dozu 0.67-6.67 g/L aralığında üç farklı dozda denenmiştir. Elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde en yüksek verimin 3.33 g/L kitin dozunda % 21.06 olduğu görülmüştür. Üçüncü aşamada ise sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için 5-150 mg/L arasında değişen DR•243 çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltiler daha önceden belirlenen optimum pH ve optimum adsorban dozunda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildiğinde sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon verimi artış göstermiş ve en yüksek verimin 45 °C'de gerçekleştiği görülmüştür.

Çalışmanın sonraki aşamasında adsorpsiyon izotermi, termodinamik parametreler ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Kitinin Direct Red 243 tekstil boyasının sulu çözeltiden gideriminde kullanımının uygunluğunun anlaşılması sebebiyle Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün izotermi pH=5'te, 3.33 g/L kitin dozunda ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm izotermi denge sabitleri ve regresyon hesaplanmış ve grafikler yardımıyla yorumlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon olayının Langmuir izotermine uygunluğunun daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla  $R_L$  (dağılma sabiti) hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen regresyon katsayıları dikkate alındığında adsorpsiyon işleminin Langmuir ve

Freundlich izotermelerinin her ikisine de uyduğu görülmüştür. Fakat  $R_L$  değerlerinin tüm sıcaklıklar için 0-1 arasındaki değerleri Direct Red 243 boyasının kitin ile adsorpsiyonu işleminin Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir.

Termodinamik parametreler olan sistem entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerin hesabı için 25-45 °C arasında üç farklı sıcaklıkta hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda  $\Delta H^\circ=162.123$  j/mol K olarak bulunmuştur. Sistem entalpisinin pozitif değeri Direct Red 243 tekstil boyasının sulu çözeltiden kitin yardımıyla adsorpsiyonu işleminin endotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca tüm sıcaklıklar için  $\Delta G^\circ$  değerleri negatif,  $\Delta S^\circ$  değerleri tüm sıcaklıklar için pozitif bulunmuştur. Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değeri sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini,  $\Delta S^\circ$  entropi değişiminin pozitif değeri ise sistemin stabil olmadığını, kitin ile boya çözeltisi arasındaki düzensizliği göstermiştir.

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla I. Derece ve II. Derece yalancı kinetik model, sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon modeli incelenmiştir. Bu kinetiklerin en uygun olanı regresyon katsayısı değerleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. I.Derece ve II. Derece yalancı kinetik model kıyaslandığında regresyon katsayısının daha yüksek değerlerde olması sebebiyle adsorpsiyon prosesinin Pseudo II. Mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür.

DR•243'ün kitin üzerine adsorpsiyonunun hız basamağının belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon olayının ilk 5-10 dk'sında gerçekleşen sınır tabaka difüzyonu ve daha ilerleyen zamanlarda gerçekleşen tanecik içi difüzyonu incelenmiştir. Oluşan grafikler yardımıyla regresyon katsayıları belirlenmiş ve bu katsayılar dikkate alındığında gerçekleştirilen adsorpsiyon olayında hız belirleyici basamağın tanecik içi difüzyon olduğu görülmüştür. Fakat oluşan grafiklerin doğrusal olması ve tanecik içi difüzyon modelinde oluşan doğrunun orjinden geçmemesi hız belirleyici basamağın sadece tanecik içi difüzyon değil sınır tabaka difüzyon olabileceğini göstermiştir.

Deneyisel çalışmaların son aşamasında RSM metodu ile istatistiksel analiz yapılmıştır. RSM metodu; gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin ve adsorpsiyon olayına etki eden etmenlerin aynı anda incelenmesini sağlamıştır. Bu amaçla üç boyutlu tepki yüzey metodu ile elde edilen grafikler yorumlandığında en uygun

başlangıç DR•243 derişimi 77,50 mg/L , en uygun pH=5, en uygun sıcaklık 45 °C ve en uygun kitin dozajı maliyet artışı da dikkate alınarak 3.33 g/L olarak belirlenmiştir.

Yapılan araştırmalar ışığında; boyar madde içeren atıksuların insan ve çevre sağlığı açısından oluşturabileceği tehlikeler göz önünde bulundurulmalı, en uygun yöntem yada yöntemlerle giderimi yapılmalı ve belirlenen standartlara uygunlukları sağlanmalıdır. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon; kararlılığı yüksek kirleticilerin giderimindeki verimliliği, boyar madde giderimindeki ekonomikliliği gibi birçok özelliği sebebiyle tercih edilmelidir. Kitin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin yapılan deneyler sonucunda uygulanabilirliği görölmüştür. Kitinin adsorplama kapasitesinin yüksek oluşu ve doğal elde edilebilir bir biyopolimer oluşu boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abak, H.**, 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Aerosol & Particulate Research Lab.** 2006. Adsorption  
Reading:Chap12.www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/ENV4121/adsorption.ppt.
- Aksoy, Ö.**, 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar maddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Aksu, Z., Tezer, S.**, 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. Proc. Biochem. 40, 1347-1361.
- Aksu, Z., Yener, J.**, 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. Waste Management, 21:695-702.
- Arslan, H.**, 2009. Yerfıstığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Asfour, H. M., Nassar, M. M., Fadali, O. A. El-Geundi, M. S.**, 1985. Color Removal From Textile Effluents Using Hardwood Sawdust as an Adsorbent, J. Chem. Tech. Biotechnol., 35a: 28-35.
- Awwa.**, 1999. American Water Works Association, Water Quality and Treatment, a Hand Book of Community Water Supplies, fifth edition, Mc Graw-Hill, Inc.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R.**, 1996. Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, Biosource Technology, 58 (3): 217-227.
- Başbüyük, M. and Forster, C. F.**, 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) onto Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.
- Başer, İ., İnanıcı, Y.**, 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Yayını, 216 s., İstanbul.
- Başbüyük, M., Yüceer, A. and YILMAZ, T.**, 1998. Tekstil Atık Sularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 82-87.
- Belli, A.**, 2012. Biyopolimerik Kitosan ve Kullanım Alanları, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Biyoteknoloji Anabilim Dalı Bitirme Ödevi, Kayseri.
- Bhatnagar, A. and Minocha, A.K.**, (2010). Assessment of the Biosorption Characteristics of Lychee (*Litchi chinensis*) Peel Waste for the Removal of Acid Blue 25 dye from Water, Environmental Technology 31(1), 97-105.
- Bozdoğan, A.**, 1984. Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant ile Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 15-20.
- Bozkan, H.**, 2012. Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Brown, M.A. and Devito, S.C.**, (1993). Predicting Azo Dye Toxicity Crit. Rev.Environ.Sci.Technolo. 23: 249-324.
- Cebecioğlu, F.**, 2010. Reaktif Orange 14 ve Reaktif Blue 2 Tekstil Boyalarının Beyaz Çürükçül Fungus *Lentinus concinnus* ile Giderimi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Cerniglia C. E., Freeman J. P., and Mitchum R. K.**, (1982). Glucuronide and sulfate conjugation in the fungal metabolism of aromatic hydrocarbons, Appl. Environ. Microbiol. 43, 1070 – 1075.
- Chiou, M.S., Li, H.Y.**, 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. Chemosphere, 50: 1095-1105.

- Chieng, H.I., Lim, L.B. and Priyantha, N.,** (2015). Enhancing Adsorption Capacity of Toxic Malachite Green Dye Through Chemically Modified Breadnut Peel: Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics and Regeneration Studies, *Environmental Technology* 36(1), 86-97.
- Chung, K, Stevens, Jr SE.,** (1993). Decolourization of azo dyes by environmental microorganisms and helminths, *Environ Toxicol Chem*, 12: 2121-2132.
- Churhley, J.H.,** 1994. Removal of dyewaste colour from sewage effluent-the use of a full scale ozone plant, *Water Science Technology*, 30/3, 275-284.
- Cırık, K.,** 2010. Farklı Elektron Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 20-21.
- Clarke, E.A., Anliker, R.,** (1980). Organic dyes and pigments, *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag.
- Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J.,** 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Çalık, A., Dursun, A., Aksu, Z.,** 1998. Biyosorpsiyonun atık sulardaki demir (III)-siyanür kompleks iyonlarının giderimine uygulanması, UKMK-3 Bildiri Kitabı, Cilt 2, Atatürk Üniversitesi, 1335-1340.
- Dağdelen, S.,** 2012, Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Daniş, Ü., Gürses, A., Canpolat, N.,** 1998. Removal of Some Azo Dyes From Wastewater Using PAC as Adsorbent, 1st International Workshop on Environmental Quality And Environmental Engineering In The Middle East Region, 559-569.
- Demir, A., Seventekin, N.,** 2009. Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat, R.,** 2005. The Removal of Textile Dyes by Diatomite Earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 282: 314-319.
- Erdoğan, A.,Y.,** 2005. Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erkurt, F. E.,** 2006. Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Esther F., Tibor, C., Gyula, O.,** 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30; 953– 971.
- Fakı, A.,** 2007. Reaktif Tekstil Boyar maddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H.,** (2012). Factors Affecting the Carbon Yield and Adsorption Capability of the Mangosteen Peel Activated Carbon Prepared by Microwave Assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Activation, *Chemical Engineering Journal* 180, 66-74.
- Fu, L., Wen, X., Xu, L., Qian, Y.,** 2001. Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater biosorption acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions, *Process Biochemistry*, 37; 151-156.
- Fu, Y., Viraraghavan, T.,** 2001. Fungal Decolorization Of Dye Wastewaters: A Review, *Bioresour. Technol.* 9, 251-262.
- Göze, B.,** 2013. Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Hacettepe Uni, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Greene, J.C. and Baughman, G.I.,** 1996. Effects of 46 Dyes on Population Growth of Freshwater Green Alga *Selenastrum capricornutum*. *Text Chem Color* 28(4):23–30.

- Guang, W.Y.**, 2002. The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University.
- Gür, N.**, 2008. B. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
- Ho Y. S. and McKay G.**, 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Safety and Environmental Protection, 76: 183 – 191.
- İmamoğlu, Ö.**, (2011). Biyokontrolde Doğal Ürünlerin Kullanılması, Kitosan, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 68 (4), 215-22.
- Kapdan, I.K., Kargı, F., Mc Mullan, G., Marchant, R.**, 2000. Decolorization of Textile Dyestuffs by a Mixed Bacterial Consortium, Biotechnology Letters, 22 (14):1179-1181.
- Kayacan, S.**, 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Kayserili Z.**, 2011. Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Keskinkan, O., Oksu, M. Z., Yuceer, A., Başıbuyuk, M. and Forster, C. F.**, 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39: 179-183.
- Khor, E.**, 2001. Chitin, Fulfilling a Biomaterials Promise, Dept. Of Chemistry, National University of Singapore, Rep. of Singapore.
- Kipling, J.J.**, 1965. Adsorption From Solutions of Non-Electrolytes, New York London: Academic Press.
- Kocaer, O.F. ve Alkan, U.**, 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7; 11.
- Korhan, H., Halipçi, H., Kertmen M., DıĖrak M.**, 2012. *Saccharomyces cerevisiae* Biyokütlesi ile Remazol Navy Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu, KSÜ DoĖa Bil. Derg., 15 (3), 2012
- Little, L.W. and Chillingworth, M.A.**, 1974. Reports on Selected Dyes And Their Effect, A.D.M. Institute. Editor. American Dye Manufacturers Institute, New York.
- MahramanlioĖlu, M., Arkan, B.**, 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Uzaklaştırılması, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak, Türkiye.
- MahramanlioĖlu, M., Kızılcıklı İ., Çınarlı, A.**, 2006, Bazik Boyar Maddelerin AĞaçlı Kömürlerinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonu, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-İstanbul, S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., 21 (3-4).
- Mastral, A.M., T., R Murillo., R Callen, M.S., Lopez, J.M., Navarro, M.V.**, 2002. Phenanthrene Adsorption on A Carbonaceous Material: Moisture and CO<sub>2</sub> Influence, Characterization of Porous Solids VI, 283-290.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T.**, 2001. Microbial Decolorization and Degradation of Textile Dyes, Appl. Microbiol. Biotechnol. 56, 81-87.
- Mercimek, H. A.**, 2007. Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Meyer, U.**, (1981). Biodegradation of Synthetic Organic Colorants., FEMS Symp.,12: 371-385.
- Naim, M.M. and El Abd Y.M.**, 2002. Removal of Recovery of Dyestuffs from Dyeing Wastewaters. 31 (1). Separation and Purification Methods. 171-228.
- Özcan, Y.**, 1978. Tekstil Elyaf Boyama TekniĖi, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.
- Özdemir, D.**, 2006. Kemiksi Dokuların Polimer Yöntemi ile Üretilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

- Özsin, G., Kılıç, M., Pütün A., Pütün E.,** 2012. Orman Atıklarının Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Gideriminde Kullanılması, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J. T.,** 2003. The Removal of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review. *Dyes And Pigments* 58, 179-196.
- Pilatin, S.,** 2004. Beyaz Çürükçül Funguslar İle Tekstil Boyar maddelerin Renginin Giderimi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 17-19 (2004).
- Rauf, M. A., Bukallah, S. B., Hamour, F. A., Nasir, A. S.,** 2008. Adsorption of Dyes From aqueous Solutions Onto Sand and Their Kinetic Behavior, *Chem. Eng. J.* 137: 238 – 243.
- Resmi Gazete Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği,** Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687, <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P.,** 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Savcı, S.,** 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- Seyidoğlu, G.,** 2009. Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 15-16.
- K. Specht and T. Platzek.,** 1995. Textile Dyes And Finishes - Remarks to Xicological and Analytical Aspects, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 91(11), 352-359.
- Sumathi, S., Manju, B.S.,** 2000. Uptake of Reactive Textile Dyes Accumulations *Aspergillus foetidus*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27; 347-355.
- Şener, S.,** 2008. Use of Solid Wastes of the Soda Ash Plant as an Adsorbent For The Removal of Anionic Dyes: Equilibrium and Kinetic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 138; 207-214.
- Taner, T.,** 2006. Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 4-11 .
- Uçar, B.,** 2009. Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- URL:** Environmental Protection Agency “Profile of the Textile Industry: Sectoral Notebook” <http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/textilsn.pdf>, (1997), 8 Temmuz 2017.
- URL\_1:** <http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/07/Direct-Red-243.gif>, 5 Temmuz 2017.
- URL\_2:** <http://www.biyolojisisitesi.net/uniteleryasam-bilimikitin.html>, 29 Haziran 2017.
- Uslu, A., Elbağlı, O., Şen, Y., Uzunoğlu, D., Özer, A.,** 2015. Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Muz Kabuğuna Kesikli Sistemde Adsorpsiyonunun Araştırılması, Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik (16, 2), 293 – 302.
- Ustabaş, E.,** 2016. İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Uzunoğlu, D.,** 2014. Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Üçgöl, İ., Aras, S., Küçükçapraz, Ö. D.,** 2016. Farklı Hammadde Kaynaklarından Kitinin Saflaştırılması ve Tekstil Uygulamaları, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(1), 46-56, Derleme Makalesi.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S.,** 2003. Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), Environmental Pollution, 125:385-392.
- Wu, C.H.** 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, Journal of Hazardous Materials, 144: 1–2, 93-100.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z.,** 1993. T.K.A.M. Tekstil Ansiklopedisi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, İstanbul, cilt 5-6, 2158s., 1998,
- Yeh, R. YL., Thomas, A.,** 1995. Color Removal From Dye Wastewaters By Adsorptions Using Powdered Activated Carbon: Mass Transfer Studies. J. Chem. Tech. Biotechnol., 63: 48-54.
- Zafar, M.N., Nadeem, R., Hanif, M.A.** 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran, Journal of Hazardous Materials, 143: 478-485.
- Zollinger, H.,** 1991. Color Chemistry, **VCH**, Weinheim, Germany, 496.

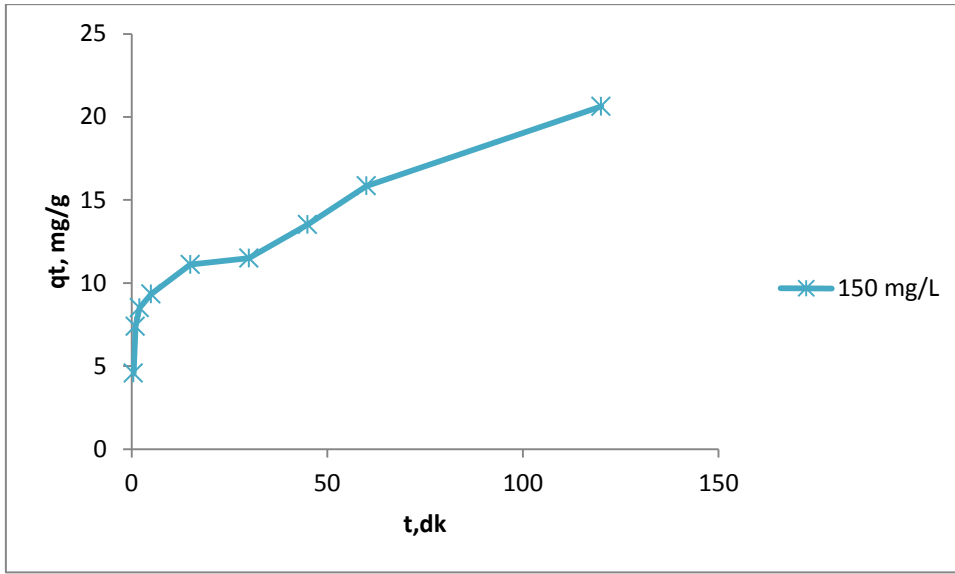
## EKLER

### EK-1

qt hesabı :

$q_t = C_o - C/X_o$  formülünden yola çıkılarak

$q_t = 147,58 - 110,58/3,33 = 11,11 \text{ mg/g}$  ( $C_o = 150 \text{ mg/L}$ ) olarak hesaplanmıştır.



Ek-1. Zamana karşılık qt grafiği örneği

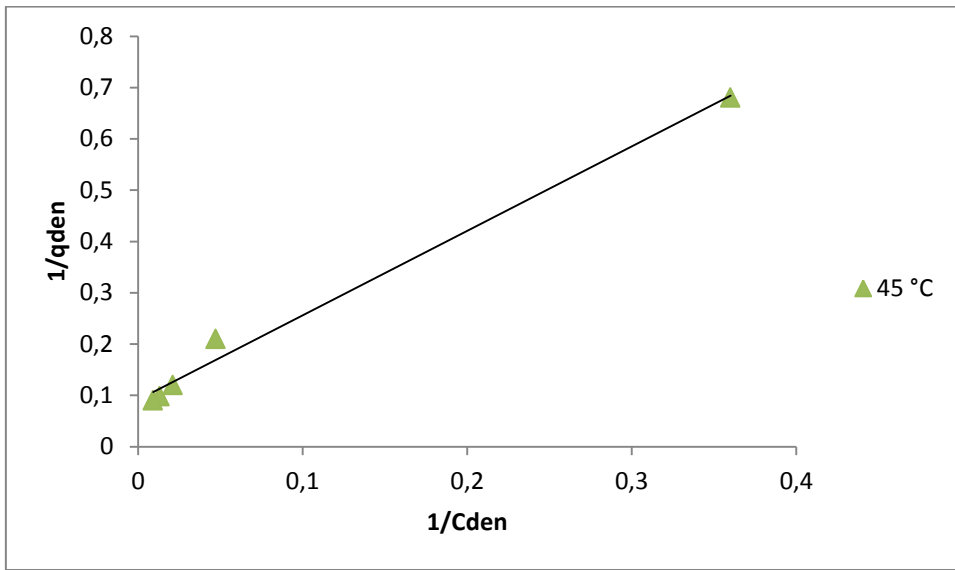
## EK-2

Langmuir İzoterminde  $Q^0$  ve K katsayısının hesabı örneği:

$$45^{\circ}\text{C için } y = 1,6462x + 0,0914$$

$$\text{Kayma} = 1/Q^0 \rightarrow 0,091 = \frac{1}{Q^0} \rightarrow Q^0 = 10,99 \text{ mg/g}$$

$$\text{Eğim} = 1/Q^0 \cdot K \rightarrow 1,646 = 1/10,99 \cdot K \rightarrow K = 0,06 \text{ l/mg}$$



Ek-2. Langmuir izotermi grafiği örneği

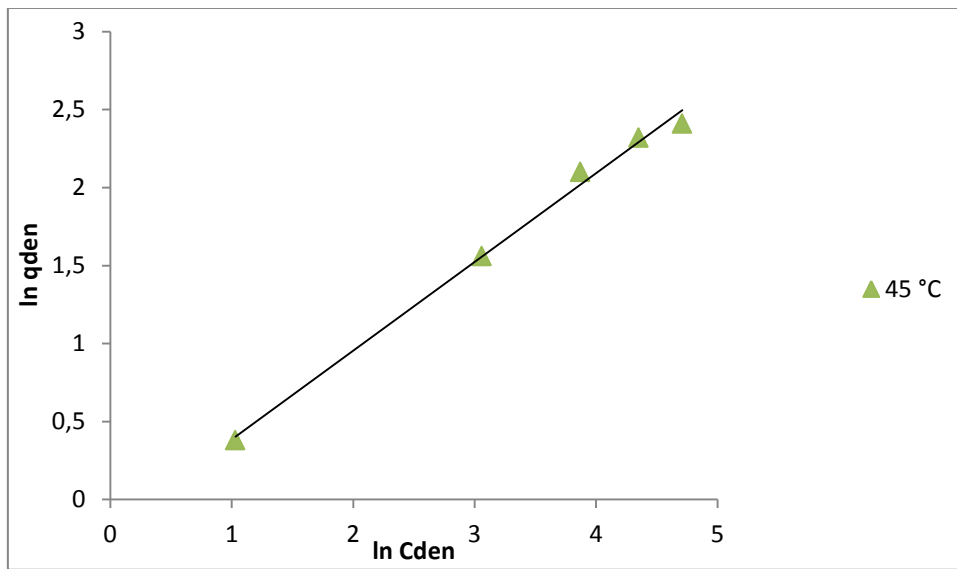
### EK-3

Freundlich izoterminde  $K_f$  ve  $n$  hesabı örneği:

$$45\text{ }^{\circ}\text{C için } y = 0,5695x - 0,1847$$

$$\text{Kayma} = \ln K_f \rightarrow -0,1847 = \ln K_f \rightarrow K_f = 0,83$$

$$\text{Eğim} = 1/n \rightarrow 0,5695 = 1/n \rightarrow n = 1,76$$



Ek-3. Freundlich grafiği örneği

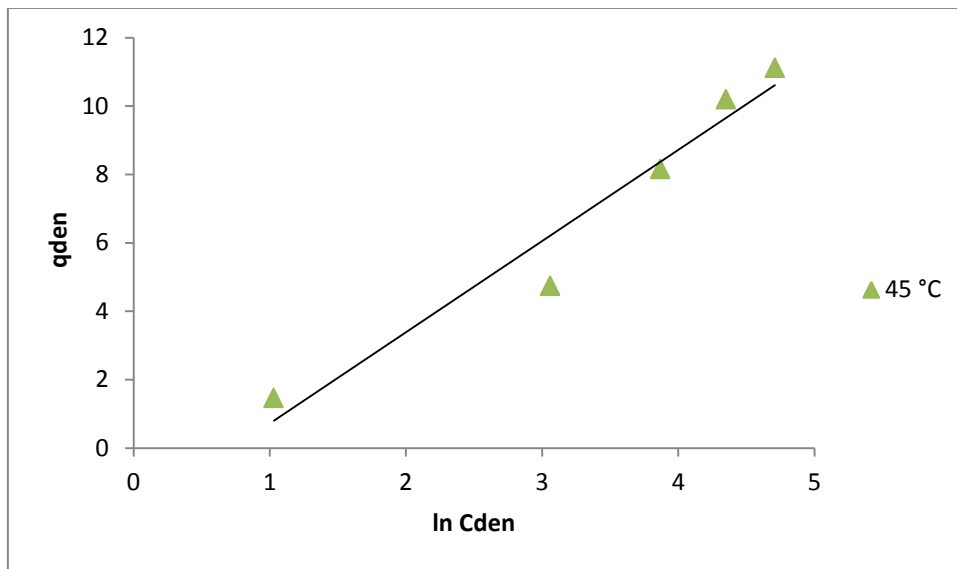
#### EK-4

Temkin izoterminde  $K_T$  ve  $a_t$  hesabı örneği:

$$45\text{ }^{\circ}\text{C için } y = 2,6658x - 1,9443$$

$$\text{Eğim} = K_T \rightarrow K_T = 2,6658$$

$$\text{Kayma} = K_T \ln a_t \rightarrow -1,9443 = 2,6658 \cdot \ln a_t \rightarrow a_t = 0,48$$



Ek-4. Temkin izotermi grafiği örneği

## EK-5

Termodinamik parametrelerde  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  hesabı örneği:

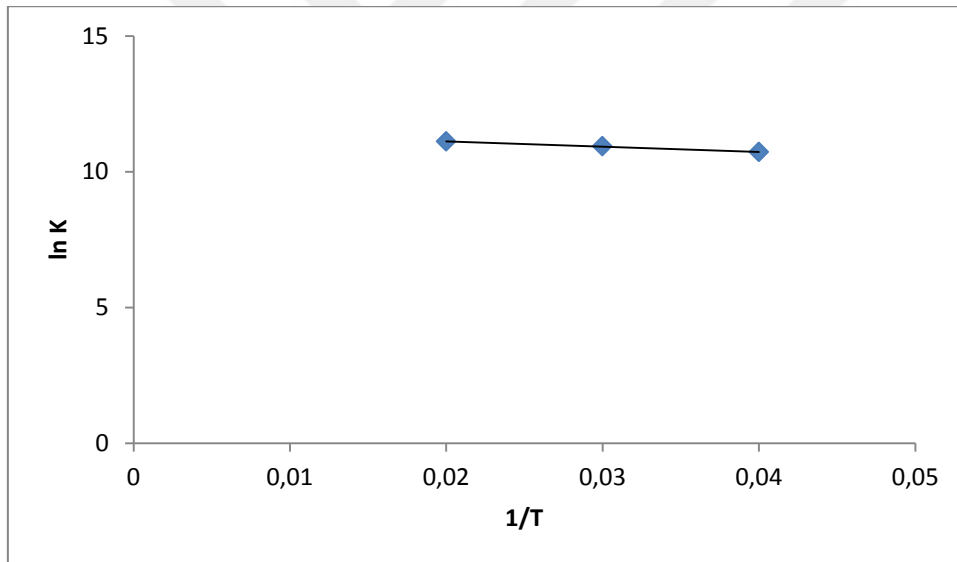
$$y = -19,5x + 11,505$$

$$\text{Eğim} = -\Delta H / 8,314 \rightarrow -19,5 = -\Delta H / 8,314 \rightarrow \Delta H = 162.123 \text{ j/mol K}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \rightarrow -8,314 \text{ j/molK} \cdot (45+273) \text{ K} \cdot 11,11 \text{ L/mol} \cdot 10^{-3} \text{ j} \rightarrow \Delta G = 29,37 \text{ (45 }^\circ\text{C)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H$$

$$-29,37 = 162,123 - (45+273) \cdot \Delta S \rightarrow \Delta S = 0,60$$



Ek-5. Ln k değerlerinin sıcaklıkla değişimi

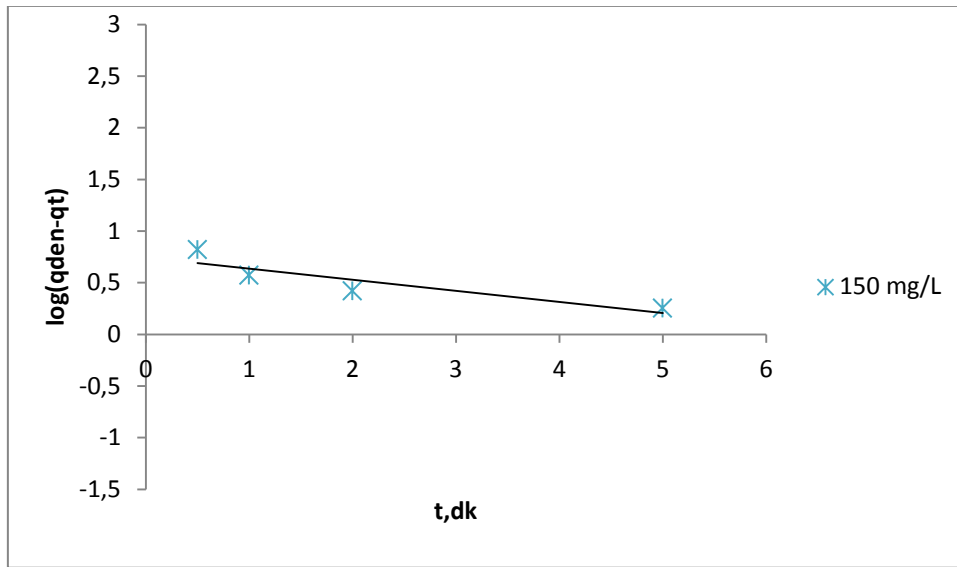
## EK-6

Pseudo I.derece kinetik modelde  $k_{1,ad}$  ve  $q_{den}$  hesabı örneği:

$$150 \text{ mg/L için } y = -0,1073 + 0,743$$

$$\text{Eğim} = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow -0,1073 = -k_{1,ad}/2,303 \rightarrow k_{1,ad} = 0,25 \text{ dk}^{-1}$$

$$\text{Kayma} = \log(q_{den}) \rightarrow 0,743 = \log(q_{den}) \rightarrow q_{den} = 5,53$$



EK-6. Pseudo I.derece kinetik model grafiği örneği

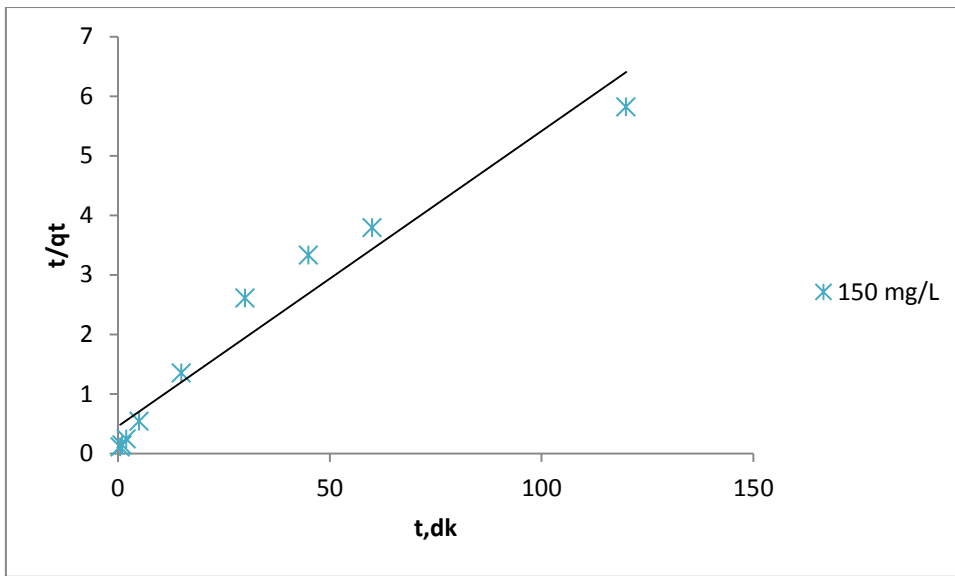
## EK-7

Pseudo II.derece kinetik modelde  $q_{den}$  ve  $k_{2,ad}$  hesabı örneği:

$$150 \text{ mg/L için } y = 0,0496x + 0,4582$$

$$\text{Eğim} = 1/q_{den} \rightarrow 0,0496 = 1/q_{den} \rightarrow q_{den} = 20,16 \text{ mg/g}$$

$$\text{Kayma} = 1/k_2 \cdot q_{den}^2 \rightarrow 0,4582 = 1/k_2 \cdot 20,16^2 \rightarrow k_{2,ad} = 0,005 \text{ mg/gd}$$



Ek-7. Pseudo II.derece kinetik model grafiği örneği

## ÖZGEÇMİŞ

28.12.1991 yılında Elazığ'da doğan Duygu Bozkuş, ilk ve orta öğretimini Elazığ'da tamamlamıştır. 2010-2011 öğretim yılında Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başlamış, 2013-2014 öğretim yılında ise Çevre Mühendisi ünvanını alarak mezun olmuştur. 2014-2015 öğretim yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

